

**ÇÖL TOPRAKLARININ İNDİRGENMİŞ DEMİR ÜRETME
KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ VE GELİŞTİRİLEN YARI
OTOMATİK SİSTEMİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**THE EXAMINATION OF REDUCED IRON PRODUCTION
CAPABILITIES OF DESERT SOIL AND THE
INVESTIGATION OF THE USE OF DEVELOPED SEMI
AUTOMATIC SYSTEM**

AYŞE SEVİLAY SOLMAZ

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2010

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Rukiye TIPIRDAMAZ

Üye (Danışman) :.....
Dr. Tür kay ONACAK

Üye (Eş Danışman) :.....
Prof. Dr. A.Cemal SAYDAM

Üye :.....
Prof. Dr. Ayş enur UĞURLU

Üye :.....
Yrd. Doç Dr. Ayş egül LATİFOĞLU

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil DENİZLİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÇÖL TOPRAKLARININ İNDİRGENMİŞ DEMİR ÜRETME KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ VE GELİŞTİRİLEN YARI OTOMATİK SİSTEMİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Ayşe Sevilay SOLMAZ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, özellikle Sahra ve Zabol öl topraklarının indirgenmiş demir üretim kapasitesi incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı, yapay olarak bulut ortamının koőulları sağlanmaya çalıőılarak değişik Şartlarda öl tozlarının Fe^{+2} üretim kapasitesinin incelenmesidir. Ayrıca demir(II) ölçmek için yarı otomatik bir düzenek oluşturulmaya çalışılmıştır. Hazırlanan numunelerin analizi ferrozin yöntemi kullanılarak spektrofotometrede ve geliştirilen bu sistemde yapılmıştır.

Sahra tozlarının ve diğer örneklerin asidik ortamda, farklı koşullarda su ile temas etmesi ile Fe^{+3} ün Fe^{+2} ye indirgenmiőtüğü görülmüştür. Bu sonuçlara göre Sahra, İran ve Zabol öl tozlarının kullanılabilir demir üretim kapasitesinin diğer örneklere göre daha fazla olduğu ortaya konulmuőtür.

Anahtar kelimeler: Sahra ve Zabol öl tozu, indirgenmiőtü demir

Danışman: Dr. Türkay ONACAK, Hacettepe Üniversitesi, evre Mühendisliği Bölümü, evre Mühendisliği Anabilim Dalı

Eş Danışman: Prof. Dr. A. Cemal SAYDAM, Hacettepe Üniversitesi, evre Mühendisliği Bölümü, evre Mühendisliği Anabilim Dalı

THE EXAMINATION OF REDUCED IRON PRODUCTION CAPABILITIES OF DESERT SOIL AND THE INVESTIGATION OF THE USE OF DEVELOPED SEMI AUTOMATIC SYSTEM

Ayşe Sevilay SOLMAZ

ABSTRACT

In this thesis study, reduced (degraded) iron production capacity of the soil specifically from the Sahara and Zabol deserts are analyzed.

The aim of this thesis study is to investigate the Fe +2 production capacity of desert dust under various conditions by the way of providing cloud structure artificially. Furthermore, it has been tried to establish a form of semi automatic mechanism to measure iron II. The analysis of the samples have been accomplished by using the ferrous method and spectrophotometer.

It has been observed that when dust from the Sahara desert and other samples under acidic environment interact with water under various conditions, it gets degraded to Fe+3 and Fe+2. According to these results, desert dust from the Sahara, Iran and Zabol has a higher capacity for iron production compared with other samples.

Key words: Sahara and Zabol desert dust, reduced iron

Advisor: Dr. Türkay ONACAK Hacettepe University, Department of Environmental Engineering, Environmental Engineering Section

Co-advisor: Prof. Dr. A. Cemal SAYDAM, Hacettepe University, Department of Environmental Engineering, Environmental Engineering Section

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın başından bu yana benden hoşgörülerini, anlayışlarını, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen, değerli zamanlarını bana ayıran danışmanlarım Sn. Dr. Türkay Onacak ve Sn. Prof. Dr. Cemal Saydam'a,

Çalışmama zaman ayırdıkları için Sn. Prof. Dr. Rukiye Tıpırdamaz'a, Sn. Prof. Dr. Ayşenur Uğurlu'ya ve Sn. Yrd. Doç. Dr. Ayşegül Latifoğlu'na,

Tez çalışmam sırasında her türlü yardımı ve desteği sağlayan Çevre Mühendisliği Bölümü'nden arkadaşlarım; Amir Hadjialighandi'ye, Beyhan Oktar'a ve Ayla Bilgin'e

Varlıklarıyla bana güç veren, desteklerini bir an bile esirgemeyen, hep yanımda olan, bana sonsuz sevgi ve anlayış gösteren aileme.

Tez süresince bana her tür desteği sağlayan komşularıma,

Her konuda benden desteğini, yardımını ve sevgisini esirgemeyen canım eşim Özgür Solmaz'a ve oğlum Yiğit Solmaz'a sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER ve ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
2.1. Çöl Tozları Üzerinde Yapılan Çalışmalar	7
2.2. Atmosferik Toz Taşınımı	11
2.3. Tozun Bulut İçindeki Reaksiyonu	12
2.4. Demir Elementi ve Canlılarda Demir	14
2.5. Spektrofotometrik Analiz	16
3. DENEYSEL METOD ve ÇALIŞMALAR	19
3.1. Fe ⁺² Analiz Yöntemi	19
3.1.1. Fe ⁺² analizinde kullanılan çözeltiler	20
3.1.2. Spektrofotometrede Fe ⁺² kalibrasyon çalışmaları	20
3.2. Otomatik Analiz Sistemi	22
3.2.1. Otomatik analiz sistemi bileşenleri	23
3.2.2. Elektronik kontrol kartı	25
3.2.3. Mikro denetleyici programı ve analiz süreci	28
3.2.4. Otomatik analiz sisteminin kalibrasyonu	30
3.3. Deneysel Çalışmalar	32
4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	35
4.1. Sahra Tozu Üzerinde Yapılan Çalışmalar	35
4.1.1. Fiziksel şartlardaki değişimin Fe ⁺² üretim kapasitesi üzerine etkisi.	35
4.1.2. Katı/sıvı oranı 1/50 olan karışımların deneysel sonuçları.	37
4.1.3. Katı sıvı oranı 1/25 olan karışımların deneysel sonuçları.	40
4.2. Zabol Çöl Toprağı Üzerinde Yapılan Deneyler.	42
4.2.1. Fiziksel şartlardaki değişimin Zabol çöl topraklarında Fe ⁺² üretim kapasitesi üzerine etkisi.	43
4.2.2. Katı sıvı oranları değiştirilerek yapılan deneysel çalışmalar.	47
4.3. Diğer Toprak Örnekleri Üzerinde Yapılan Deneysel Çalışmalar.	51
4.3.1. İran ve Afganistan toprak örnekleri üzerinde yapılan deneysel çalışmalar.	52
4.3.2. Türkiye toprak örnekleri üzerinde yapılan deneysel çalışmalar.	53
5. SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Sahra Çölü uydu görüntüsü	7
Şekil 2.2. Uydu tarafından tespit edilmiş bir <i>Emiliania huxleyi</i> patlaması.	9
Şekil 2.3. Uydu fotoğraflarıyla toz taşınımına bir örnek.	11
Şekil 2.4. Hemoglobinin yapısı.	15
Şekil 2.5. Işık şiddeti bir çözeltiden geçerken azalır.	17
Şekil 3.1. Spektrofotometrede elde edilen kalibrasyon grafiği	21
Şekil 3.2. Otomatik analiz sisteminin şematik gösterimi.	23
Şekil 3.3. Otomatik analiz sisteminin fotoğrafı	24
Şekil 3.4. Otomatik analiz sistemi elektronik kartının şematik gösterimi	26
Şekil 3.5. Elektronik kontrol kartının fotoğrafı	27
Şekil 3.6. Otomatik analiz sistemi mikro denetleyici programı iş-akış şeması.	28
Şekil 3.7. Analiz sistemindeki kalibrasyon grafiği.	31
Şekil 3.8. 500 ve 1000 Watt'lık Tungsten ampulle ışık verilen çöl tozu karışımı. ..	33
Şekil 3.9. Derin dondurucudan geçirilerek soğutulan çöl tozu karışımı.	34
Şekil 4.1. Sahra tozunda fiziksel şartlardaki değişimin kullanılabilir demir üretim kapasitesi üzerine etkisi.	36
Şekil 4.2. 1/50 karışım oranında 5 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.	37
Şekil 4.3. 1/50 karışım oranında 10 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.	38
Şekil 4.4. 1/50 karışım oranında 20 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.	39
Şekil 4.5. Fe ⁺² konsantrasyonu – pH ilişki grafiği.	40
Şekil 4.6. 1/25 karışım oranında 10 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.	41
Şekil 4.7. 1/25 karışım oranında 20 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.	42
Şekil 4.8. Katı sıvı oranı 1/50 olan çözeltilerin fiziksel şartları değiştirilerek elde edilen veriler.	44
Şekil 4.9. Zabol çöl toprağında fiziksel şartlardaki değişimin kullanılabilir demir üretim kapasitesi üzerine etkisi.	45
Şekil 4.10. 1/50 karışım oranında 8 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.	46
Şekil 4.11. 1 /25 karışım oranında 20 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.	47
Şekil 4.12. 1/50 karışım oranında 8 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.	49

Şekil 4.13. 1/25 karışım oranında 8 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.....	50
Şekil 4.14. 1/25 karışım oranında 20 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.....	51
Şekil 4.15. İran toprak örneğinin 500 ve 1000 Watt'lık ışık kaynağındaki deney sonuçları.....	52
Şekil 4.16. Afganistan toprak örneğinin 500 ve 1000 Watt'lık ışık kaynağındaki deney sonuçları.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Geliştirilen cihazdan kalibrasyon için alınan sonuçlar.	31
Çizelge 4.1. Otomatik analiz sistemi sonuçları.	48
Çizelge 5.1. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaların toplu sonuçları (ppb).	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Absorbans
DMSP	Dimetilsülfanopropiyonik asit
HNLC	High Nutrient Low Chlorophyl
I	Çözeltiyi terk eden ışın demeti şiddeti
I_0	Çözeltiye giren ışın demeti şiddeti

1. GİRİŞ

Küresel ısınmanın güncel başlıklara sık sık konu olduğu son yıllarda, atmosferdeki toz taşınimleri da doğal olarak sıcaklık ve kuraklıkla ilişkilendirilmektedir. Küresel ısınmanın yağışlarda doğal olarak meydana getireceği azalmalar ve bunun sonucunda oluşacak kurak alanlar rüzgar erezyonu ile toprak taşınımına da yol açacaktır. Bunlar doğal beklentilerdir. Ancak yerkürede rüzgar erezyonuna açık çöl alanları mevcuttur ve bu alanlar rüzgar taşınımı ile yerkürenin pek çok bölgesine taşınan tozların kaynağıdır. Yerküredeki çöl bölgeleri ve çevresindeki kurak alanlardan doğal koşullarda meteorolojik olaylar sonucu büyük miktarlarda toz havalanmaktadır. Ancak bu tozların büyük bir kesimi o anda etkili olan sistemdeki rüzgarlara bağlı olarak ilk birkaç kilometre veya birkaç yüz kilometre içerisinde büyük oranda tekrar yerkabuğuna dönmektedir. Yerden kalkan tozlardan sadece 10 mikron ve daha küçük parçacıklar uzun mesafeler kat edebilmekte ve bu toz kaynakları günümüzde uydular tarafından gerçeğe yakın bir zaman dilimi içerisinde kolaylıkla izlenebilmektedir.

Atmosfere çıkan toz miktarı endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıklardan da kaynaklanmaktadır. Buna ilave olarak evrensel ısınmadan dolayı da atmosfere yayılan kirleticiler mevcuttur. Ancak bunların etkileri mineral toz şeklinde olmayıp kirletici kimyasallar veya yanmış atıklar olarak doğal kaynaklardan belirgin farklılıklar içermektedir. Bu kirleticilerin dağılımında da atmosferik faktörler önemli rol oynamaktadırlar. Ancak evsel veya endüstriyel atıkların atmosferde kirletici seviyelere yükselmesi genellikle hava akımlarının daha kısıtlı olduğu, atmosferik terslenmelerin olduğu veya sisli havanın hakim olduğu yüksek basınç dönemlerinde gerçekleşmektedir. Doğal toz taşınimleri ise sinoptik ölçekli alçak basınç sistemleri sürecinde oluşmakta ve sistemin gücüne bağlı olarak kaynaktan binlerce kilometre uzaklara dahi doğal parçacıkların taşınmasına olanak sağlayabilmektedir (Prospero, 1999).

Toz taşınımı bilim dünyasına ilk kez Darwin'in HMS Beagle gemisi ile 1831 yılında başlayan seyahat sürecinde girmiştir. Geminin Afrika kıyılarına yakın seyahati sürecinde geminin üzerini kaplayan kırmızı sarımsı renkli tozun kaynağı Sahra çölleri olarak kayda geçmiştir. Daha sonra bilim dünyası bu tozların dağılımına etki

eden nedenleri, tozların her türlü fiziksel kimyasal ve mineralojik özelliklerini çok detaylı olarak izlemiş ve incelemişlerdir (Caquineau, 2002).

Uydu teknolojisinin gelişmesi ile birlikte toz taşınımının sanılandan çok daha büyük boyutlarda olabildiği ve çok daha uzun mesafelere taşınabildiği gösterilmiştir. Yerkürede çöllerden başka volkanlar da püskürme dönemlerinde toz kaynağı olmaktadır ancak bunlar anlık olaylardır. Halbuki çöller her zaman atmosfere toz atma kapasitesine sahip çok geniş alanlardır.

Sahra çölünün her sene atmosfere çıkardığı toz miktarı 1,5-2 milyar toz olarak hesaplanmaktadır (Goudie, 2001). Bu Sahra geneli için milimetre kalınlık dahi değildir ancak uydular tarafından gösterildiği kadar ile tüm dünya denizlerini ve kıtalarını etkileyecek boyuttadır. Kuzey yarıküredeki çöl kaynakları güney yarıküredekilerden çok daha geniş alanları kapsamaktadır ancak önemli olan olgu her iki yarı kürede de toz kaynaklarının varlığının bilinmesidir.

Antartika kıtası ve Grönland adasında buzullarda yapılan araştırmalar geçmiş iklim değişikliği dönemlerinde kutuplardaki toz miktarlarında bile çok büyük değişimler olduğunu net bir şekilde ortaya koymuştur (Lambert, 2008).

Buzul örnekleri geçmişte yaşanan buzul çağlarında atmosferdeki toz yüklerinin olağanüstü miktarlarda artmış olduğunu kanıtlamaktadır. Bu güncel beklentilere göre ters bir durumdur çünkü buzul çağında yerkürenin çok daha soğuk, karla buzla kaplı olduğu varsayımı genellikle hakimdir. Ancak buzul örnekleri buzul çağının en üst dönemlerinde yani yerkürenin sıcaklığının en düşük olduğu dönemde kutup atmosferindeki toz miktarının da en üst seviyede olduğunu kanıtlamaktadır. Halbuki doğal olarak atmosferdeki toz yükünün yerkürenin soğuma dönemlerinde değil de küresel ısınmanın en fazla olduğu dönemlerde olması beklenir.

Bilimsel bulgular ile beklentiler arasındaki bu ters orantı halen bilim çevrelerinin cevap veremediği ve üzerinde araştırmalar yapılan bir konudur.

Atmosferdeki toz yükünün uydu verileri ile izlenmesi toz taşınım sürecinde toz yükü altında kalan ülkelerdeki diğer bazı sorunların da toz taşınımı ile etkileşip etkileşmediği sorularını gündeme getirmiştir. Afrika'dan kalkan tozların ticari rüzgarlar ile Atlantik üzerinden batıya taşınımı sürecinde Karayip'lerde sağlık sorunlarına neden olduğu ve bu dönemlerde hastanelere başvuran hasta sayılarında artışlar olduğu izlenmiştir. Tozun hangi fraksiyonunun bu rahatsızlıklara neden olduğu araştırılınca da önümüze "Aerobiology" olarak tanımlanan yeni bir bilim dalı çıkmıştır. Bu kapsamda, Barbados'ta yapılan bir çalışmaya göre, atmosferde bulunan bakteri ve mantar sporlarının, toz taşınımı olduğu dönemde normalden 2-3 kat daha fazla miktarlarda ölçülebildiği bildirilmiştir (Griffin ve ark., 2001).

Yapılan araştırmalar toz taşınımı sürecinde yerden sadece kil minerallerinin kalkmadığını bunların içerisinde önemli miktarlarda bakteri ve mantarların da olduğunu kanıtlamıştır. Çalışmalar İngiltere'de salgına neden olan şarbon hastalığının Afrika kökenli tozlardan ileri tetiklenmiş olabileceğini dahi göstermiştir (<http://www.purefood.org/madcow/dust9901.cfm>).

Toz taşınımının ilk defa fark edildiği 18 yüzyılın başlarından günümüze kadar toz taşınımı taşınan tozların her türlü fiziksel ve kimyasal özellikleri, içerdikleri metaller, organik bileşenleri mineralojik özellikleri ve son senelerde de içerdikleri bakteri ve mantarlar ile bunların toplum sağlığına etkileri detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Kuzey Afrika bölgesinden kalkan Sahra tozu ($g.m^{-2}$) kompozisyonunda ortalama % 0.41 Na, % 2 K, % 5.7 Ca, % 1.69 Mg, % 0.0051 S ve % 0.00626 P makro elementleri ve % 3.40 Fe, 540 ppm Mn, 39,3 ppm Cu ve 142 ppm Zn mikro elementleri sahra tozu içeren yağmurda kuzey-batı İspanya' da belirlenmiştir (Avila et. al., 1998). Sahra toprağının bu değerleri içerdiği metaller açısından diğer topraklardan herhangi bir farkı olmadığını gösteren tipik bir örnektir.

Sahra tozunun mineralojik yapısı; quartz, kalsit, dolomit, feldispalt ve jips olarak belirlenmiştir. Bu mineralojik yapı sonuçları, Suudi Arabistan, Libya, Mısır ve Necef kaynaklı çöl toprağı ile ortaktır (Ganor et al., 1996). Yine bu mineralojik özellikler diğer topraklardan farklı bir yapı içermemektedir.

Sahra tozunun ve toprağının yapısı bu kadar detaylı incelenmesine karşın toz taşınımı sürecinde tozun kaynaktan ayrıldıktan sonra taşınım esnasında bulut içerisinde geçirebileceği etkileşimler her nedense ihmal edilmiş veya ilgi çekmemiştir.

1994 yılında ODTÜ Erdemli Deniz Bilimleri Enstitüsünde kurulan gerçek zamanlı uydu verisi alıcısı Sahra kaynaklı bir toz geçişini 6-7 Nisan 1994 tarihlerinde tespit etmiştir. Bu toz taşınım sürecinden bir hafta sonra Akdeniz Karadeniz ve Marmara denizinden aynı anda yüksek yansımalar alınmıştır. Literatür araştırmaları bu parlak alanların *Emiliana huxleyi* olarak adlandırılan bir alg türüne ait olduğunu göstermiştir. Türk denizlerinde yapılan araştırmalar ise etrafımızı çevreleyen üç denizimizin çok ayrı oşinografik özelliklere sahip olduğunu ve bu üç denizden aynı anda aynı tür algden yansıma alınamayacağını göstermiştir. Uydu verileri bu üç denizi etkileyen yegane ortak olayın 6-7 Nisan 1994 tarihli toz taşınımı hadisesi olduğunu göstermiştir. 14-15 Nisan tarihlerinde elde edilen yüksek parlaklıklar ise sadece toz değil toz bulut karışımının olduğu bölgelerin izdüşümünde izlenmiştir. Bu ön verilerden hareket ile toz bulut etkileşiminin o dönemde henüz bilinmeyen bazı reaksiyonlara neden olabileceği öne sürülmüş ve bundan sonra bu çalışmanın da amaçlarından birisi olan bulut içerisinde kullanılabilir demirin oluşmasının anlaşılması ile süren bir dizi araştırmaya temel teşkil eden hipotez ortaya atılmıştır (Saydam, 2002).

Hipoteze göre Sahra tozu bulut etkileşimi sonucunda atmosferdeki güneş ışığı seviyesi yeterli bir eşik değer üzerinde ise oluşan bileşiklerin parçalanmasına ve ortama kullanılabilir veya indirgenmiş demirin çıkmasına neden olmaktadır. Bu şekilde yağın yağmurlar ise deniz ortamında alıcı ortam koşullarına bağlı olmaksızın alg patlamasına yol açmakta olduğu düşünülmektedir.

Öne sürülen bu hipotezin bilimsel temeli bilim dünyasında ilk kez (Saydam ve Şenyuva, 2002) de gösterilen ve çöl kökenli tozların bulut içerisindeki reaksiyonu sonrasında kullanılabilir demir kaynağı olabileceğini ve bunun en önemli göstergesinin çöl kökenli toprakların içerdikleri bakteri ve mantarlar (Griffin ve ark., 2001) olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmadan önce yapılan bazı araştırmalarda örneğin, Barbados'dan toplanan Sahra tozu (mineral aerosol) içerisinde Fe^{+2} konsantrasyonunun, gün boyunca değiştiğini ve geceye göre konsantrasyonun iki kat arttığı ve bunun atmosferik su ve aerosoldeki Fe^{+3} n Fe^{+2} ye fotoredksiyonun önemli bir sonucu olduğu bildirilmiştir (Zuo and Hoigne, 1992). Ancak indirgenmiş demirin nasıl oluşacağı hakkında herhangi bir mekanizma henüz önerilmemiştir.

Sulzberger and Laubscher, 1995 yılında yaptıkları çalışmada bu fotoredksiyon hızını belirleyen faktörlerin; işığın dalga boyu ve intensitesi, sıvı fazda bulunan indirgeyicinin tipi ve konsantrasyonu, ortamda bulunan Fe^{+3} içeren partikülün yüzey alanı ve miktarı, sıvı ortamın iyonik gücü ve pH'sı ve demir (III) hidroksit kristalinin tipi (lepidokrosit, geotit ve hematit) olabileceğini laboratuvar çalışmaları ile belirlemiştir.

Saydam ve şenyuva (2002) tarafından ortaya atılan yaklaşıma göre, atmosferik toz üretme kapasitesine sahip olan bölgelerden çıkan tozların içerdikleri bakteri ve mantarların atmosferik taşınım sürecinde bulut içerisinde su ile teması sonucunda ortaya hücresel aktiviteler sonucunda çıkan okzalit, atmosferik taşınım sürecinde aynı ortamda bulunan kil mineraline yapışmakta ve demir okzalit meydana getirmektedir. Tozun bulunduğu enlem ve boylamda güneş enerjisi yeterli ise dekarboksilasyon reaksiyonu sonucunda ortama kullanılabilir demir çıkmakta organizmalar tarafından kullanılan +2 değerlikli demir doğal ortamda yaşamı ve canlılardaki gelişimi tetiklemektedir. Örneğin alıcı ortam deniz ise sonuçları iklim değişikliğiyle ilintili olan özel bir alg olan *Emiliania huxleyii* oluşumuna yol açabilmekte veya alıcı ortamın canlılarına bağlı olarak gelişimi olumlu yönde etkilemektedir. Bu çalışmaya da esas teşkil eden reaksiyon ise dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Sulzberger and Laubscher, 1995).

Sulzberger and Laubscher (1995), yeterli işık şiddetinin olması halinde meydana gelen demir okzalitin dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu parçalandığını ve ortama indirgenmiş demir çıkarabildiğini göstermiştir.

Saydam ve şenyuva (2002), yaptıkları deneyler sonucunda yukarıda anılan reaksiyonun sadece Sahra l toprağında gerçekleşebildiğini Riyad ve

Anadolu'nun çeşitli yerlerinden alınan toprak örneklerinin kullanılabilir demir üretmediklerini göstermişlerdir.

Saydam ve Şenyuva (2002) tarafından yapılan deneyler sonucunda oluşan kullanılabilir demirin kararlı olmadığı ve karanlık ortamda okside olduğu ancak kullanılabilir demirin oluşumu sürecinde ortama çinko mangan gibi bitki gelişimi için gerekli olan diğer bazı mikro elementlerin de çıktığı gösterilmiştir.

Çalışmanın amacı; tüm bu verilerin değerlendirilmesi sonucunda Sahra tozunun bulut içindeki koşullarda indirgenmiş demir üretimine etki eden nedenlerin detaylı bir şekilde incelenmesi gereği ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmanın temel amacı da Çöl kökenli toprakların indirgenmiş demir üretimini detaylı bir şekilde araştırmak ve elde edilen verilerin ışığında tam otomatik bir demir ölçüm sisteminin de geliştirilmesini sağlamak ve doğal koşullarda yağmur suyunda demir analizlerini gerçekleştirebilmektir.

Bu amaca yönelik olarak çöl kökenli ve/veya diğer bazı toprak örneklerinin, yağmur suyunun ve kontrol amacı ile de uçucu küllerin indirgenmiş demir üretme kapasiteleri incelenmiş ve en uygun demir oluşum koşullarının belirlenmesine ve tüm bu ölçümleri tam otomasyon ile yapabilecek özgün bir demir ölçüm sisteminin imal edilmesine çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Çöl Tozları Üzerine Yapılan Çalışmalar

Çöl tozları ile ilgili olarak pek çok yayın bulunmaktadır. Bu çalışmada çöl tozlarının indirgenmiş demir üretme kapasitesi incelendiğinden Fe^{+2} ye kaynak oluşturan, dönüşüm sürecine etki eden coğrafi bölgeler, çöl tozlarının taşınımı ve bu taşınım sonucu canlılarda gözlenen değişiklikler hakkında kısa bilgi verilecektir.

Çöller, dünya yüzeyinin yaklaşık beşte birini kaplamaktadır. Kuzey Afrika'da Sahra ve Namibya, Asya'da Gobi, Amerika Kıtası'nın kuzeyinde Meksika, güneyinde Arjantin çölleri ve Avustralyada Simpson gibi çöller çöl tozlarına kaynak oluştururlar.

Çöl kökenli tozların atmosferik taşınımına girdiği ve 10 mikrondan ufak parçacıkların binlerce kilometre uzaklara taşındığı bilinen bir olgudur. Sahra Çölü dünyadaki diğer çöllerden çok daha fazla uçucu toz üretir. Sahra Çölü, iklimsel prosesler, besin zincirleri, toprak oluşumu ve sediman döngülerinde önemli rol oynar (Goudie and Middleton, 2001). Sahra Çölü, atmosfer için en verimli toz üreticisi ve dağıtıcısıdır (Coude and Gaussen, 1991). <http://www.thewallpapers.us/r-col-794-sahra-colu-5957.htm>



Şekil 2.1. Sahra Çölü uydu görüntüsü

Sahra ölü, gemiŖte ve Ŗu anda olduğu gibi, muhtemelen gelecekte de en önemli toz sağlayıcı olacaktır (Yaloon, 1997). Bölgedeki topraklar da tozdan önemli oranda etkilenmektedir (Simonson, 1995).

AĞustos 1991 ve Aralık 1992 tarihleri arasında Doğu Akdeniz'in Türiye kıyısındaki kırsal bölgeye (Erdemli) ulaşan hava kütlelerinden 339 adet aerosol örnekleri toplanmıştır (Kubilay ve Saydam, 1995). Örnekler yüksek debili hava pompalanması kullanılarak toplanmış ve elemental analizleri (Al, Fe, Mn, Co, Cr, Ni, V, Zn, Pb, Cd, Mg, Ca, Na) yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, Erdemli' de toplanan aerosollerde ölçülen elementlerin derişimlerdeki mevsimsel değişimlerin yağışlarla yakından ilgili olduğunu göstermiştir. Bu dönemde toplanan bulgulara göre Sahra ölünden Anadolu' ya yılda 20 milyon ton toz taşındığını göstermiştir. Bu miktarın % 80' e ulaşan kesimi ise özellikle Mart ve Nisan aylarında Anadolu' ya ulaşmaktadır (Kubilay, 1996).

Anadolu'nun bulunduğu enlem ve boylamda bu dönemde yeterli güneş enerjisinin olması bu tozların yağışla gündüz vakti kullanılabilir demir ve diğer besin elementleri açısından zenginleşmiş bir şekilde toprağa ineceğini ve bitkiler tarafından hemen kullanılabilceği anlamına gelmektedir (Saydam, 2009, sözlü görüşme).

öllerden kalkan mineral tozların önemi uzun senelerden bu yana bilinmektedir. Çöl tozlarının küresel dağılımı ile ilgili binlerce yayın bulmak mümkündür. Geçen 20 sene içerisinde ise çöl tozlarının karalardan uzak okyanuslara ulaşamaması nedeni ile demir eksikliği çektiği ve bu nedenle alg patlamaları olmadığı yönünde Martin et al., (1994) tarafından ortaya atılan bir yaklaşım ilgi çekmiştir. Yapılan deneyler okyanuslara ilave edilen demirin alg patlamalarına neden olduğunu kesin bir şekilde ortaya koymuştur (Martin et al., 1994).

Mantarlar varlıklarını toprakta, kuru halde, uzun zaman koruyabilme özelliğine sahiptirler. Tozlarla birlikte yeryüzünden kalkan mantarlar atmosferde bulut içindeki suyla temas haline geçtiklerinde kısa sürede aktif hale gelebilmektedirler.

Toza yapışık demir okzalit yapan mantarlar, yeterli güneş ışığında tozun içerisindeki demir +3'ü demir +2'ye indirirler. Bu da, kullanılabilir demirin ortaya çıkması demektir. Bulut içerisinde demir (II) ile zenginleşen ortam, yağmurla yeryüzüne inmektedir. Gündüz inen bu yağmur deniz yüzeyinde *Emiliana huxleyi* oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan bu algler, 15 günlük yaşam sürelerinin ilk yarısında, hücre etkinlikleri sonucunda ortama DMSP yaymaktadırlar. Dış kabukları kalsiyum karbonattan oluşan bu algler, yaşam sürelerinin sonlarına doğru ortama fazla miktarda DMSP salgırlar. Yaşam süreleri denizin dibine batmalarıyla son bulur (Saydam, 1999). Şekil 2.2.'de bir alg patlaması görülmektedir.

Okyanuslardaki *Emiliana huxleyi* miktarının dönem dönem fazlalaşmasıyla ilgili, Cemal Saydam tarafından yapılan çeşitli araştırmalar, bu patlamaların Sahra tozlarıyla ilişkili olduğunu göstermektedir (Saydam, 1996). Sahra tozları, atmosferde ilerlerken bulutla birleşip güneş ışığı varlığında yağışla çökeceği okyanus yüzeylerinde *Emiliana huxleyi* patlamaları oluşmaktadır (Saydam, sözlü görüşme, 2009).



Şekil 2.2. Uydu tarafından tespit edilmiş bir *Emiliana huxleyi* patlaması.

Emiliania huxleyi'nin yaşamı 2 hafta sürmektedir. 1 haftadan sonra kokolitoforlar parçalanarak kokkolitlerini atarlar. Bu dönemde, gözlem yapan uydular gündüz, bulutsuz bir havada o bölgeden geçerse bu patlamaları tespit edebilirler (Saydam, 2000).

Yoğun toz taşınımının deniz ortamındaki etkilerinin incelenmesi de ayrı bir konu olmuştur. Çöllere komşu olan deniz ortamlarının bu tozlardan çok etkilenmesi kadar çöl kaynaklarından çok uzaklarda olan okyanus alanlarındaki alg patlamalarının oluşmamasına da bu tozların eksikliğinin neden olabileceği öne sürülmüştür. Bu olguyu ilk defa ortaya atan Martin ve Fitzwater (1988), Pasifik Okyanusu'nun açıklarında "High Nutrient Low Chlorophyll" (HNLC) olarak adlandırılan ve ortamda alg patlaması için gerekli olan besin tuzları ve bol ışık varken beklenen alg patlamasının oluşmamasını bu alanların karalardan uzak olmasına ve yeterli demir almamasına bağlamıştır. Ancak burada altı çizilmesi gereken konu demir analizlerinin özellikle demir (III)'e yoğunlaşmış olması, halbuki tabiattaki kullanılabilir demirin ise demir (II) oksidasyon halindeki demir olduğu olgusudur (Bennama, 2005).

Yukarıda bahsedilen ve okyanuslarda son senelerde yapı lan deneylerde demir eksikliği nedeni ile alg patlamalarının oluşmamasını denerken denize +3 oksidasyon halindeki demir değil de indirgenmiş demir katılması ile sınıanmıştır. Bu gayet doğal bir olgudur; çünkü, demir tabiatta + 3 oksidasyon halinde bulunmasına rağmen kullanılabilir demir +2 oksidasyon halindeki demirdir (Bennama, 2005).

Günümüze kadar gerçekleştirilen deneylerde, denizlerdeki alg patlamalarının, denize yapay olarak eklenen demir ile tetiklenebildiğini ve alg patlamaları ile atmosferdeki karbondioksitin azaltılabileceğini göstermiştir. Burada dikkat edilmesi gereken konu, denize ilave edilen demirin demir (II) formunda olması gerçeğidir. Saydam ve Şenyuva (2002) da çöl kökenli tozların hangi şartlarda demir (II) üretebildiklerini göstermiştir.

2.2. Atmosferik Toz Taşınımı

Bu dönemde atmosferik toz taşınımını görüntüleyebilen pek çok uydu mevcuttur. Bunlardan en önemlileri ERS, ENVISAT, MODIS ve TERRA uydularıdır. Bu uydular, küresel toz taşınımının net bir şekilde takibini sağlayan verileri internet aracılığı ile uydu geçişinden çok kısa bir zaman sonra yayınlamaktadırlar (<http://modis-land.gsfc.nasa.gov.tr>).

Böylelikle küresel anlamda artık çöl tozlarının nereye, ne zaman ve nasıl taşındığı hakkında kesin ve detaylı bilgilere anında ulaşmak mümkün olmaktadır.

Toz taşınımı gösteren bir uydu fotoğrafı Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Uydu fotoğraflarıyla toz taşınımına bir örnek.

Taşınma olayında etkili olan iki etken, hava ve su bilinir. Su ve rüzgar ile fiziksel taşınma gerçekleşir. Rüzgarlar özellikle çapı ≤ 0.015 mm olan partikülleri (özellikle ince kum - silt - kil) taşıyarak engebeli bölgelerde birikmesini, dolayısıyla çökmesini sağlar. Kara üzerinde hareket eden rüzgarlar ile hızın bir fonksiyonu olarak 0.015 mm civarında çapa sahip partikül çöklerler. Rüzgarla taşınan

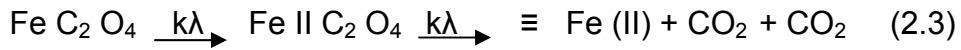
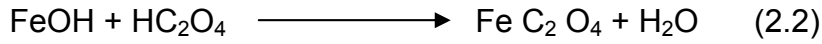
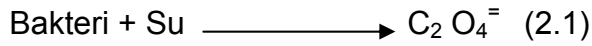
partiküller çaplarına, rüzgarın şiddetine bağlı olarak uzak ve yakın mesafelere, denizlere ve okyanuslara taşınırlar (Üşenmez, 1985).

2.3. Tozun Bulut İçindeki Reaksiyonu

Çöl tozlarının atmosferde taşınım sürecinde kuru olarak değil de bulut içerisine girdikten sonraki taşınımı sürecinde uğrayabileceği değişiklikler A.C. Saydam'ın 1994 senesinden bu yana üzerinde uğraştığı konu ile ilgili olarak aşağıda detayları verilen temel yayını bilim dünyasına tanıtmıştır (Saydam, 2009, sözlü görüşme).

Çöl kökenli tozların bulut içerisinde kullanılabilir demir üretebilmesi için gerekli olan mekanizmanın tabiat tarafından nasıl gerçekleştirildiğini bilim dünyasında ilk kez Saydam and Şenyuva (2002) göstermiştir. Daha önce Sulzberger and Laubscher, (1995) tarafından gösterilen reaksiyon mekanizmasında demir oksitlerden Hematit, Geotit ve Lepidokrosit kullanılmış ve indirgeyici olarak da atmosferde bol bulunan Okzalat seçilmişti. Okzalatın atmosferde varlığı bilinmekte ve kaynağı da endüstriyel kirlilik olarak verilmektedir. Saydam and Şenyuva (2002) ise okzalatın çöl kökenli tozlar tarafından üretildiğini ve bunun nedenin de çöl kökenli tozların içeriğinde bulunan bakteri ve mantarlardan ileri geldiğini göstermişlerdir. Çöllerin toz taşınım sürecinde atmosfere çok miktarda bakteri ve mantar çıkardığı Griffin et al., (2001) tarafından gösterilmişti. Araştırmacılar tarafından yapılan çalışmada, Atlantik Okyanusu'nun batı tarafında yer alan Barbados adasında toplanan örneklerde çöl kökenli havalarda kuzeyden gelen tozsuz havaya göreceli olarak birkaç log misli fazla bakteri ve mantar sporlarına rastlandığı bildirilmiştir. Saydam ve Şenyuva (2002) ise Sahra çölünün kendi okzalatını dolaylı yoldan üretebildiğini göstererek bu alanda önemli bir buluşa imza atmışlardır. Çöl ortamında gerektiğinde binlerce sene kendi kimliklerini kuru olarak saklayabilen bakteri ve mantarlar bulut içerisinde bir damla su ile temas etmeleri halinde aktif hale gelmekte ve 15 dakika gibi kısa bir süreçte ortama okzalat çıkarmaktadırlar. A.C. Saydam (2009, sözlü görüşme) bu olayın bakteri ve mantarlar tarafından bilinçli bir şekilde yapıldığını çünkü çöl ortamında kil minerali ile kalkıp atmosferik taşınımına giren bakteri ve mantarları atmosferi kuru olan kaynak noktasından uzaklaştıkça bulutla buluşabilme ihtimallerinin artmakta olduğunu varsaymaktadır. Saydam ve Şenyuva (2002) bunu deneylerle kanıtlamışlar ve çöl tozunun ıslatılmasından 15

dakika gibi kısa bir zaman sonra okzalatinı üretebildiğini göstermişlerdir. Okzalatinı üretmiş olan bakteri ve mantar atmosferik taşınım sürecinde aynı ortamda bulunan kil minarelinin yüzeyine bu nedenle yapışabilmekte ve kil minarelinin kristal yapısına girebilmektedir. Kil mineralinin yapı taşında bulunan demir ile demir okzalat yapmakta ve bundan sonraki taşınımına bu şekilde devam edebilmektedir. Aradan geçen bu süreçte, örneğin Sahra çölü için, o dönemdeki meteorolojik olayın yönüne bağlı olarak kaynak noktasından daha kuzeye veya batıya bulut içerisinde taşınmış olan demir okzalat eğer yeterli güneş enerjisi ile buluşursa ligandan metale yük transferi yapmakta ve dekarboksilasyon reaksiyonu ile parçalanmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda oluşan karbonil radikali bir başka geri kazanım mekanizmasını daha tetikleyebilmekte ve yeni bir yüzeyle veya oksijen ile veya yeni bir Fe(III)'ü çözebilmektedir (Zhuang et al., 1992). Bu radikal demir üretme potansiyeli açısından çok önemlidir.



Bulut içerisinde bu mekanizma ile yeterli güneş enerjisi olması halinde gündüz vaktinde indirgenmiş demir üretilmektedir. Saydam ve Şenyuva (2002) yaptıkları deneylerde dekarboksilasyon reaksiyonun sürücüsü olan ışığı ortadan kaldırdıklarında indirgenmiş demirin zaman içerisinde azaldığını yani Fe(III) e okside olduğunu göstermişlerdir Tabiatta güneş enerjisi deneylerde olduğu gibi ışığın kaplanması ile bir anda yok olmamakta ve zaman içerisinde azalan bir grafik çizmektedir. Bu nedenle tabiatta gündüz vakti oluşan kullanılabilir demirin güneş enerjisinin belirli bir seviyenin altına inmesi ile bir anda azalması yerine çok daha uzun bir zaman içerisinde azalması beklenir.

Saydam ve Şenyuva (2002) yaptıkları deneylerde çöl tozunu Co-60 gama radyasyonu ile ışınlamışlar ve ortamda bulunan bakteri ve mantarın sterilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sterilizasyon işleminin kil mineraline zarar vermeden gerçekleştirilebilmesi için çeşitli ıslak sterilizasyon yöntemleri yerine Co

60 gama radyasyon kaynağı özellikle seçilmiştir. Yapılan deneylerde bu şekilde ışınlandırılan toprak örneklerinin indirgenmiş demir üretmediği gösterilmiştir. Bu sonuçlar bize toprak örneklerinde bulunan bakteri ve mantarların indirgenmiş demir oluşumunda hayati önem taşıdığını göstermektedir.

2.4. Demir Elementi ve Canlılarda Demir

Demir, nükleer füzyon sonucu oluşan en kararlı element olduğu için, evrende ve tabii ki yerkürede bol bulunur. Yerkürenin tümü düşünüldüğünde en çok, sadece yerküre kabuğu düşünüldüğünde ise dördüncü bol elementtir. Yerküre kabuğunun ortalama % 5,09 unun demir ve ortalama Fe^{+3}/Fe^{+2} oranının 0,53 olduğu düşünülür. Çok düşük pH değerlerinde çok yüksek demir bulunabilir. Çünkü pH düştükçe Fe^{+3} 'ün çözünürlüğü artar (Çıngı, 2003).

Çıngı (2003)'ya göre(<http://www.akvaryumkulubu.org/makale.php?makaleid=28>) demir oksitler, topraktaki metal oksitler arasında en çok bulunanıdır. Her türlü iklim koşulunda değişik yoğunluklarda bulunurlar. Bir kere oluştuktan sonra toprak koşullarındaki değişikliklere bağlı olarak, mineral yapıları, içerikleri ve dağılımları sürekli değişebilir. Mikroskobik ölçekteki demir oksit parçacıklarının kimyasal yapısı ve geniş yüzey alanı, bu parçacıkları etkili birer emici madde yapar. Bu sayede, silikat, fosfat, molibdat gibi inorganik anyonları, sitrat, fulvik ve humik asit gibi organik anyonları, ve bitki gelişiminde gerekli olan Al, Cu, Pb, V, Zn, Co, Cr ve Ni gibi katyonları yapılarına alabilirler.

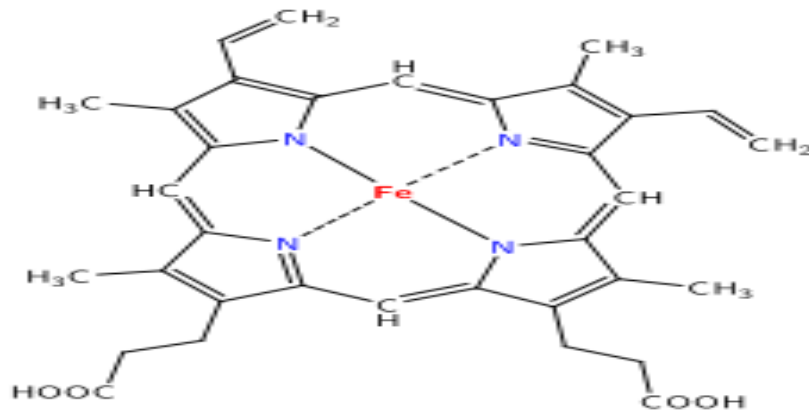
Çıngı (2003), demirin dünya kabuğunda en çok bulunan dördüncü element olduğunu söylemekle beraber, çoğu zaman bitkilerde demir eksikliği görüldüğünü de belirtmektedir. Demirin, Fe^{+3} (Ar $3d^5$); yani, ferrik ve Fe^{+2} (Ar $3d^6$); yani, ferrous olarak doğada iki farklı halde bulunduğunu söyleyen Çıngı (2003), oksijenin varlığında Fe^{+2} hızla suda çok az çözünen Fe^{+3} e dönüştüğünü de belirtmektedir. Yani, atmosferimizde kimyasal olarak en kararlı formu, bitkiler için kullanılması en zor olanıdır.

Demir insan ve diğer pek çok canlı türü için gerekli olan elementlerden biridir kanın en önemli fonksiyonel komponentini oluşturur. Dokulara Oksijen taşınması ve

dokulardaki oksidasyon olaylarının sürdürülmesi için gereklidir. İnsan vücudundaki total demir (Fe^{+2}) miktarı ortalama 4 – 5 gramdır. Bunun yaklaşık %65'i hemoglobinde, %4 ü miyoglobinde, %1' i de intrasellüler oksidasyonu kolaylaştıran çeşitli hem bileşiklerinde ve %0,1' i de kan plazmasında transferin proteini ile birleşir geri kalan %15 – 30 kadarı da esas olarak ferritin halinde retiküloendotelial hücrelerde ve karaciğer parankim hücrelerinde depolanır. Demir; hemoglobin, miyoglobin, sitokrom oksidaz ve peroksidaz gibi çeşitli maddelerin ve katalaz'ın oluşumunda önemlidir. Besinlerle alınan demirin çoğu ferri (Fe^{+3}) şeklindedir. Demir, ferro (Fe^{+2}) halinde kolaylıkla emilir (<http://www.duzen.com.tr/index.aspx?ISLEM=MAKALEGOSTER&ID=11>).

Beyin bazı kimyasalları demirin varlığında ya da yokluğunda kontrol edebilir. Bunun yanında demirin varlığı sindirim sistemine ve bağışıklık sistemine de etkier. Demir bağışıklık sistemini güçlendirir. Bunların yanında demir çoğu enzim ve proteinin yapısında bulunur. Örneğin kas hücrelerinin oluşmasında rol alan enzimler demir içeriklidir. Bekli de en önemli özelliği olarak hemoglobin sentezinde rol oynar. Hemoglobin, kandaki alyuvarlarda bulunur ve tüm dokuların yaşaması için gerekli olan oksijeni taşıma işlemini gerçekleştirir (Akçalı, kişisel görüşme, 2004).

Hemoglobinin yapısında demir, oksijenin tutulmasında görev alır (Bkz. Şekil 2.4.). Bu açıdan demir hemoglobin için önemlidir. Anemi, kansızlık (kırmızı kan hücrelerinin kanda yeteriz oluşu), hastalığının sebebi demir eksikliğidir (Akçalı, kişisel görüşme, 2004).



Şekil 2.4. Hemoglobinin yapısı. (kaynak: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Hemoglobin>)

Oksijen, insan hayatı için ne kadar önemli ise oksijenin kullanılabilmesi içinde demir o kadar önemlidir. Demir dokuya oksijen taşınması ve böylece dokudaki oksidasyon olaylarının sürdürülmesi için gereklidir (<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>).

Genler, tabiattaki demiri yalnızca demir (II) oksidasyon halinde kullanmak için programlanmıştır. Doğadaki demir ise tümüyle demir (III) oksidasyon halindedir. Bu indirgenme olayını normal şartlar altında bakteriler birtakım enzimler aracılığıyla yapmaktadır. Ancak bu işlem enerji gereksinimi nedeniyle yavaş ama sürekli bir biçimde gerçekleşmektedir (<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>).

İndirgenme reaksiyonu sonucu ortaya çıkan demir (II), demir (III)'den daha iyi çözünür. Demir (II) demir (III)'den çok daha iyi absorplanır. Bu sayede organizmalar kullanılabilir demirden faydalanır. İnsan sağlığı açısından oldukça önemli olan kullanılabilir demir yokluğu, hayatı olumsuz yönde etkiler (<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>).

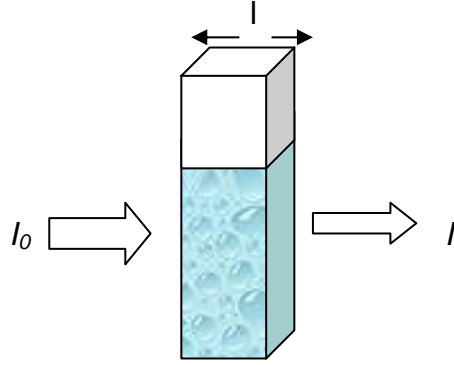
2.5. Spektrofotometrik Analiz

Bir örnek içerisindeki pek çok parametrenin miktarının belirlenmesi için spektrofotometrik analiz yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerin tamamında, doğru ölçümler yapılabilmesi için ilk gereksinim doğru dalga boyu seçimidir. Görünür dalga boyunda yapılan spektrofotometrik analizlerde, renkli bileşik tarafından absorblanan ışık direk ölçülebilmektedir. Fakat analizi yapılmak istenen çoğu bileşik renksiz veya az renklidir, bu nedenle renk oluşumuna neden olan reaktifler bu analizlerde kullanılmaktadır. Kantitatif ölçümlerde spektrofotometrik olarak yapılan analizler Beer-Lambert kanunu ile açıklanmaktadır (Usanmaz,1991).

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, saydam veya şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna ışının absorplanması denir. Absorpsiyonla ışın enerjisi, maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Böylece ışın enerjisini absorplamış olan iyon, atom veya

moleküller uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış bir atom veya molekül kısa sürede ışın enerjisini geri verip temel haline döner (Gündüz, 2004).

Şekil 2.5.'de gösterildiği üzere, bir maddenin çözeltisinden bir ışın demeti geçirilirse, demette bulunan bazı ışınlar madde tarafından absorplanır ve demet çözeltiden, şiddetinden bir miktar kaybederek çıkar (Gündüz, 2004).



Şekil 2.5. Işık şiddeti bir çözeltiden geçerken azalır.

Çözeltiye, I_0 şiddetinde giren ışın demeti çözeltiyi I şiddetinde terk eder. Bir başka deyişle, ışın demetinin şiddeti, I_0 'dan I 'ya düşmüş olur. Buna göre ışın demetinin çözeltiden geçme oranı I/I_0 olur. Bu orana geçirgenlik (T) denir.

$$T = I/I_0 \quad (2.3)$$

Ancak geçirgenlik daha çok yüzde geçirgenlik olarak ifade edilir.

$$\%T = (I/I_0) * 100 \quad (2.4)$$

Bir maddenin absorpsansı ise A ile gösterilir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$A = \log (I_0/I) \quad (2.5)$$

Bu eşitlikler birleştirildiğinde ise aşağıdaki ifadeye ulaşılır:

$$A = -\log T = \log (I_0/I) \quad (2.6)$$

Bir molekülün kimyasal ve fiziksel özellikleri o moleküldeki atomlara, bağların çeşidine ve kuvvetine bağlıdır. Kimyasal reaksiyonların çok büyük bir bölümü çözelti içerisinde gerçekleşir (Tekin, 2003).

Molekülde ışığın absorpsiyonu ortamdaki etkileşimde bulunan türlere bağlıdır. Absorpsiyon şiddeti üzerine iki empirik formül geliştirilmiştir: Lambert yasası, absorplanan ışığın oranının kaynaktan bağımsız olduğunu göstermektedir. Beer yasası ise absorpsiyonun, molekül sayısı ile orantılı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu iki yasadan aşağıdaki formül elde edilmiştir (Tekin, 2003).

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon * C * l \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte I_0 ve I sırasıyla, düşen ve gönderilen ışık şiddetini göstermektedir. l , çözeltinin geçtiği ışık yolunu, c ise çözeltinin konsantrasyonunu göstermektedir. $\text{Log}_{10}(I_0/I)$; A , absorbans, ϵ ise sabit katsayıdır (Tekin, 2003).

Beer – Lambert kanunu seyreltik çözeltiler için geçerlidir. Sabit katsayı ϵ , verilen dalga boyu için sadece seyreltik çözeltilerde sabit kalmaktadır. Derişik çözeltiler için katsayı sabit kalmamakta, kırılma indeksine bağlı olarak değişmektedir (Tekin, 2003).

Konsantrasyonla absorbans arasındaki lineer bağlantıyı veren Beer – Lambert kanunu bazı temeller üzerine kurulmuştur: Kullanılan ışığın monokromatik olması gerekmektedir. Çözelti saydam ve homojen olmalıdır. Ayrıca çözeltide bulunan taneciklerin elektriksel olarak birbirlerini etkilememeleri gerekmektedir (Gündüz, 2004).

Beer – Lambert kanununa göre sıcaklık ve dalga boyu sabit kalmaktadır. Sıcaklığın değişmesi halinde, konsantrasyon, hacim ve kırılma indeksi de değişecektir (Tekin, 2003). Çözeltinin konsantrasyonunun değişmesi halinde ise absorpsiyon eğrisinde de değişiklikler gözlemlenecektir. Bu, çözücü ve çözünen arasındaki etkileşimin değişmesiyle gerçekleşecektir (Skoog, 1996).

3. DENEYSEL METOD ve ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasında, Sahra tozunda ve Zabol (İran) çöl toprağında değişik koşullarda (sıcaklık, pH, katı/sıvı oranı ve zaman) indirgenmiş demir (Fe^{+2}) üretim kapasitesi belirlenmiştir. Bu iki örneğin yanında Minab (İran) yüzey toprağı, Tunçbilek termik santral uçucu külü ve Afganistan Zabul-Kalat Bölgesinden alınmış toprak örneklerinde de aynı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 2009 bahar yağmurları toplanmış ve içerisindeki kullanılabilir demir ölçülmüştür.

3.1. Fe^{+2} Analiz Yöntemi

Tez kapsamında deneysel çalışmalardan elde edilen çözeltiler içindeki Fe^{+2} miktarını belirlemek için spektrofotometrede karışımların analiz edilebilmesi amacı ile ferrozin yöntemi kullanılmıştır.

Stookey tarafından 1970 yılında, iki değerlikli demir ile menekşe mor renkte kararlı kompleksler oluşturan ferrozin analizlerde kullanılmıştır.

Demir konsantrasyonunun ölçülmesinde voltametri (Croot and Johansson, 2000), 'flow – injection' analiz yöntemi (Weeks and Bruland, 2002) ve kromatografi (Rijkenberg et al., 2005) gibi metotlar da bulunmaktadır.

Ball ve Nordstorm tarafından 1993 yılında yapılan bir çalışmada çözülmüş demir konsantrasyonunun, ferrozin ajanı kullanılarak tespit edilmesinin daha güvenilir, hassas ve kullanışlı olacağı görülmüştür (Ball et al., 1999).

Lin ve Kester (1992), demir (II)'nin ferrozinle ölçülebileceğini, fazla miktarda ferrozinin demir (II) ile kompleksler oluşturacağını belirtmişlerdir. Demir (II) ölçümünde ferrozin yöntemi Fischer ve arkadaşları (2007) tarafından, deniz suyunda demir (II) analizinde kullanılmıştır.

Ferrozin, demir (II) tayinlerinde, nanomolar konsantrasyonlarda bile doğru ve hassas sonuçlar vermektedir (King et al., 1991).

Demir (II) ölçümleri için kullanılması uygun görülen ferrozin 562 nm dalga boyundaki ışıkta maksimum absorpsiyon değeri vermektedir. İki değerlikli demir ile ferrozin kompleks oluşturduğunda menekşe mor renkli bir çözelti elde edilir (Viollier et al., 2000).

İndirgeyici bir kimyasal kullanılmasıyla çözeltideki toplam demir miktarının da bulunmasına katkısı olmaktadır (Sarradin et al., 2005). Bu yöntem tatlı sularda (Gibbs, 1979), deniz suyunda (Blain and Tréguer, 1995) ve hidrotermal çevrelerde (Chin et al., 1994; Coale et al., 1991; Chapin et al., 2002) demirin tesbitinde kullanılmıştır. Bakır, kobalt ve nikel ile olası girişimlerinin de bulunduğu tesbit edilmiştir (Kundra et al., 1974).

3.1.1. Fe⁺² analizinde kullanılan çözeltiler

Tez çalışmasında indirgenmiş demir analizinde kullanılmış olan çözeltiler aşağıda verilmiştir:

1. Ferrozin çözeltisi (4,9 mM) : 0,12065 g ferrozin 50 ml suda çözülmüştür.
2. Amonyum asetat çözeltisi: 150 ml suda 250 g amonyum asetat çözülüp 700 ml konsantre asetik asit ilave edilmiştir.
3. Fe (II) stok çözeltisi: 25 ml su ve 10 ml konsantre H₂SO₄ içeren bir çözelti içinde 1,755 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ çözülerek su ile 250 ml'ye tamamlanmıştır. Böylece 500 mg/l'lik Fe (II) çözeltisi hazırlanmıştır.

3.1.2. Spektrofotometrede Fe⁺² kalibrasyon çalışmaları

Analizlerde iki model spektrofotometre (Dr Large Cadas 200 spektrofotometre ve Beckman DU-530) kullanılmıştır.

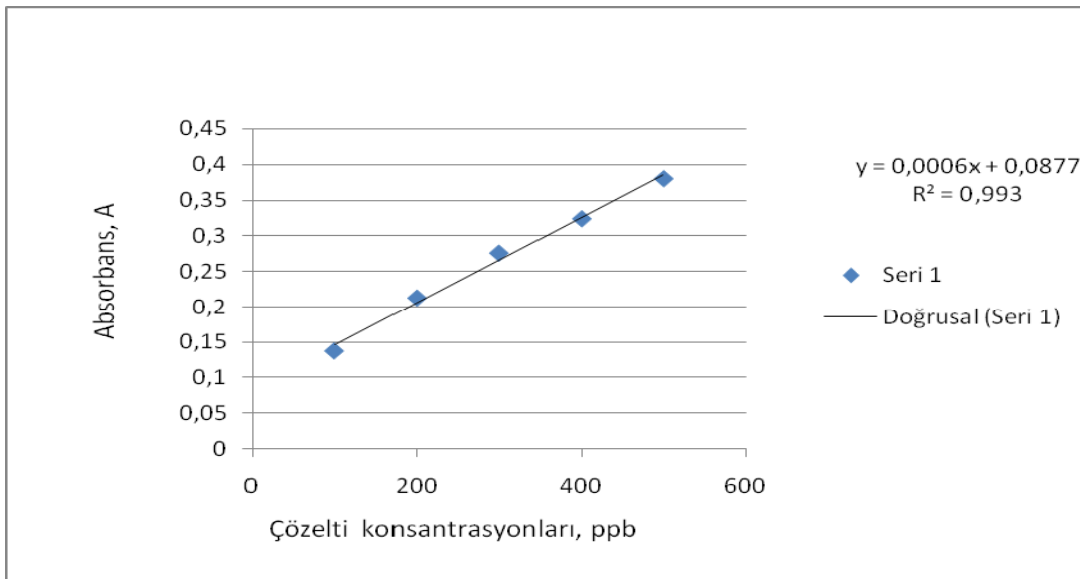
Çöl topraklarındaki demir(II) miktarını belirlemek için, önceden bilinen miktarlarda demir(II) içeren çözeltiler hazırlanarak ölçümler yapılmış, bunlara karşılık okunan absorbanlar bir grafiğe geçirilmiştir. Bunun için ilk olarak çözeltilerin hazırlanması gerekmektedir. Demir(II)'nin kararsız bir yapı olduğu bilindiğinden öncelikle ölçümde kullanılacak kimyasallar hazırlanmıştır. Ferrozin ve amonyum asetat

çözeltileri hazırlandıktan sonra 500 ppm demir(II) içeren stok çözelti hazırlanıp bu çözeltilerden 5 ppm'lik ara çözelti elde edilmiştir. Bu ara çözelti kullanılarak kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için 100, 200, 300, 400, 500 ppb'lik demir(II) çözeltileri hazırlanmıştır.

Demir(II) ölçümleri için kullanılan ferrozin 562 nm dalga boyundaki ışıkta maksimum absorpsiyon değeri vermektedir bu nedenle spektrofotometre 562 nm dalga boyuna ayarlanmıştır. Çözeltilerden önce kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için bir de kör çözelti (blank) hazırlanmıştır analize blank çözeltinin ölçümüyle başlanmıştır. Sonra 1 ml ferrozin ve 10 ml amonyum asetat çözeltisi, demir(II) konsantrasyonu bilinen 50 ml'lik örneğe ilave edilerek, her örnek için aynı sürede (60 sn) spektrofotometrede absorbans değerleri okutulmuştur.

Şartları değiştirilerek hazırlanmış örneklerin spektrofotometrede ölçümleri yapılırken ferrozin çözeltisi konulduğunda sabit bir süre de (60 sn gibi) ölçümünü gerçekleştirmek gerekmektedir, çünkü ferrozinin tepkime sırasında iyon değişimini hemen sabitlemediği bilinmektedir.

Daha sonra yapılan ölçümler sonucu elde edilen absorbans değerleri grafiğe geçirildiğinde spektrofotometredeki ölçümlerin korelasyon katsayısı 0,993 olarak bulunmuştur (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Spektrofotometrede elde edilen kalibrasyon grafiği

Önce ki çalışmalarda ise Beckman DU-530 spektrofotometresinde kalibrasyon grafiği otomatik olarak çizdirilmiş ve korelasyon katsayısı 0,997 bulunmuştur. Böylelikle hazırlanmış olan numunelerin demir (II) içeriği ppb olarak okutulmuştur.

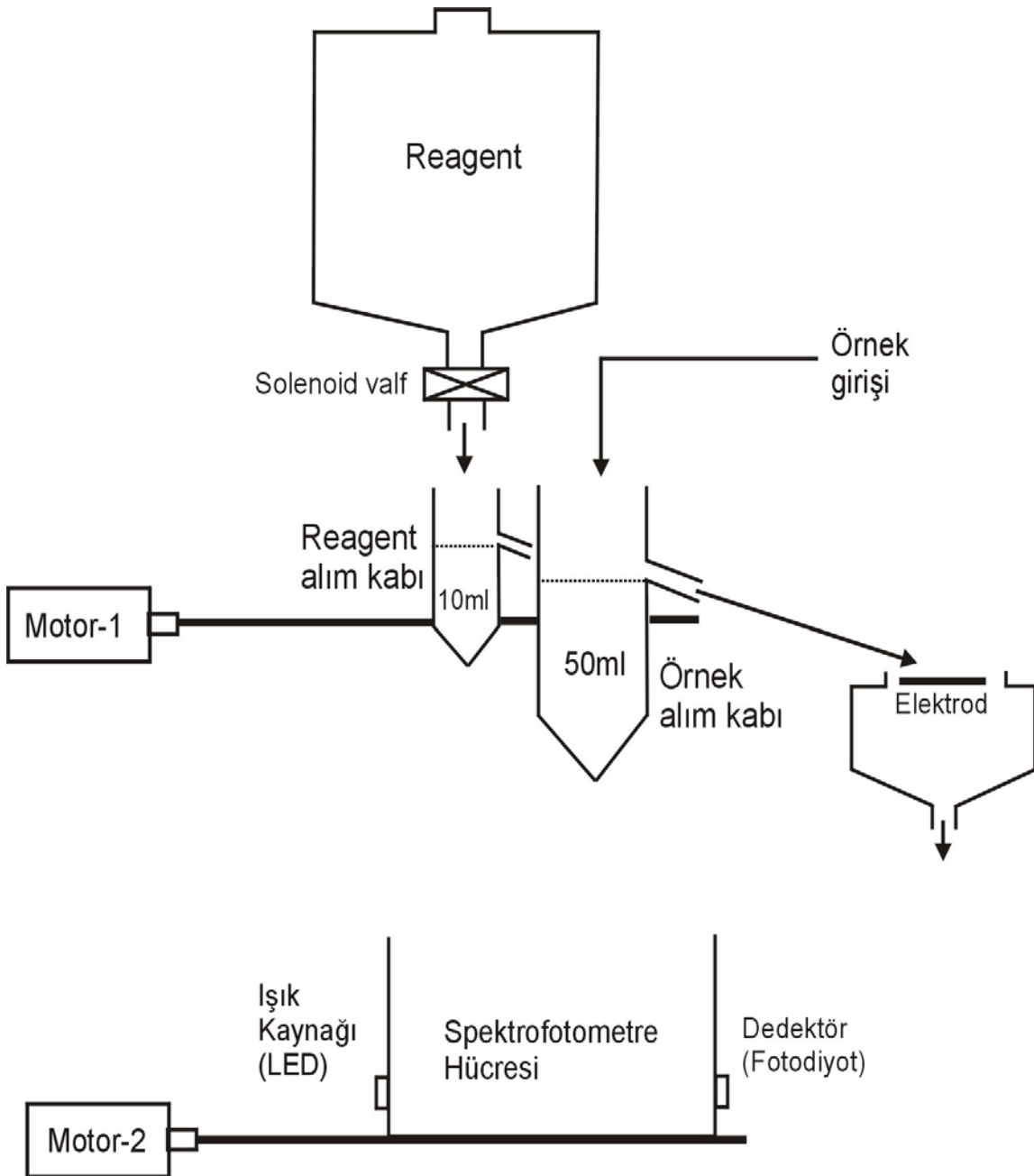
3.2. Otomatik Analiz Sistemi

Tez çalışması kapsamında Fe^{+2} analizlerini gerçekleştirmek amacı ile ayrıca otomatik analiz sistemi de geliştirilmiştir. Geliştirilen analiz sistemi Durukan (2007), Gözet (2007) ve Onacak ve Sarı (2009) çalışmalarında kullanılan otomatik analiz sistemlerinin geliştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sisteminin esasını spektrofotometrik analiz yöntemi oluşturmaktadır.

Otomatik analiz sistemlerinde karşılaşılan en büyük zorluk analizlerin tekrarlanılabilirliğini sağlamak amacıyla her analiz sürecinde aynı miktarlarda analiz edilecek örnek ve renk verici kimyasalların (reagent) alınmasındaki zorluk olmaktadır. Bunu sağlamak amacıyla ticari otomatik analiz sistemlerinde hassas peristaltik ve enjeksiyon pompaları ile değişik şekillerde bulunabilen örnek ve reagentlara alımını sağlamak amacıyla seçimli bilgisayar kontrollü valfler kullanılmaktadır. Bu düzenekler oldukça maliyetli olduğu için otomatik analiz sistemlerinin de maliyetleri yükselmektedir. Tez kapsamında geliştirilen otomatik analiz sisteminde ise Tez danışmanlarından T. Onacak tarafından tasarlanan taşma kontrollü sıvı örnekleme sistemi kullanılmıştır. Bu sıvı örnekleme sistemi otomatik analiz cihazını oldukça basitleştirmiş ve maliyetini de düşürmüştür. Spektrofotometrik ölçüm hücresinde ise ışık kaynağı ve dedektör olarak, piyasada yaygın olarak bulunabilen, LED (light emitting diode) ve fotodiyotlar kullanılmıştır. Geliştirilen otomatik analiz sisteminde sıvı akışlarının kontrolü ve karıştırma işlemleri 1 adet solenoid valf ve 2 adet adım motor ile kontrol edilmektedir. Sistem kontrolü ise tasarlanan elektronik devre ile sağlanmıştır. Elektronik kontrol devresinin mikrodenetleyicisi Microchip firması tarafından üretilen PIC (Peripheral Interpace Controller) ailesinden, 16F877 kullanılmıştır.

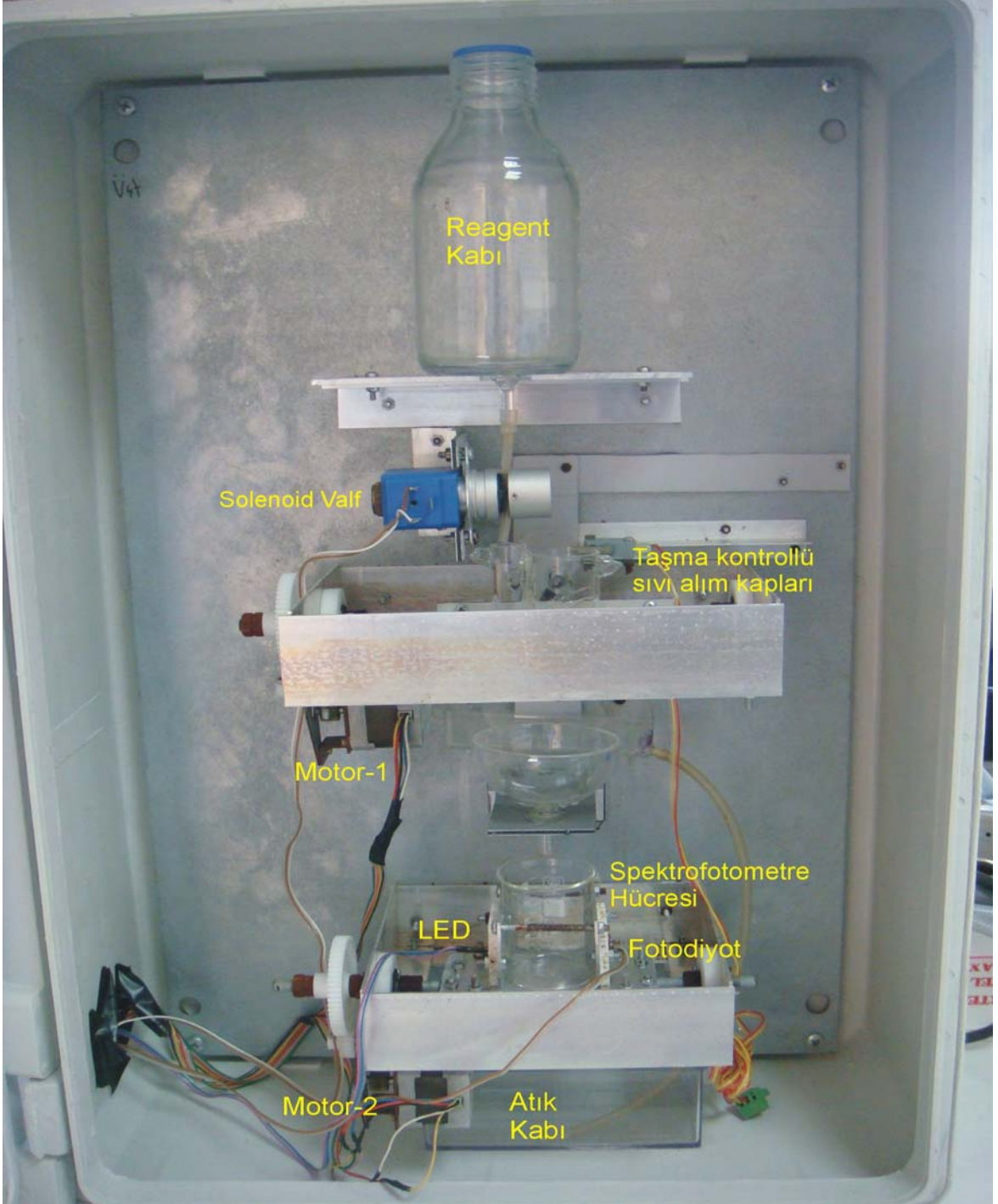
3.2.1. Otomatik analiz sistemi bileşenleri

Tez kapsamında geliştirilen otomatik analiz sisteminin şematik görünümü Şekil 3.2.'de, fotoğrafı ise Şekil 3.3.'de verilmiştir. Şekil 3.2.'den de izlenebileceği gibi otomatik analiz sistemi yapısal olarak üç ana bölümden oluşmaktadır. En üst kısımda analizin gerçekleştirilmesi için kullanılan renk verici kimyasal çözeltinin konulduğu reagent kabı bulunmaktadır. Reagent kabından sıvı akışını kontrol etmek amacı ile bir adet solenoid valf kabın hemen altına yerleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Otomatik analiz sisteminin şematik gösterimi.

Reagent kabının hemen altında analiz yapılacak örnek ve reagent alımının sabit miktarlarda gerçekleştirilmesi amacı ile taşma kontrollü sıvı alım kapları bulunmaktadır. Sıvı alım kapları sabit hacimde sıvı örneklemesini sağlamak amacı ile Fe^{+2} analizi için 50 ve 10 ml hacimlerinde camdan yaptırılmıştır. Taşma kontrollü sıvı alım kaplarının hemen altında taşmanın belirlenmesi amacıyla bakır tellerden yapılmış elektrodun bulunduğu taşma kontrol kabı bulunmaktadır.



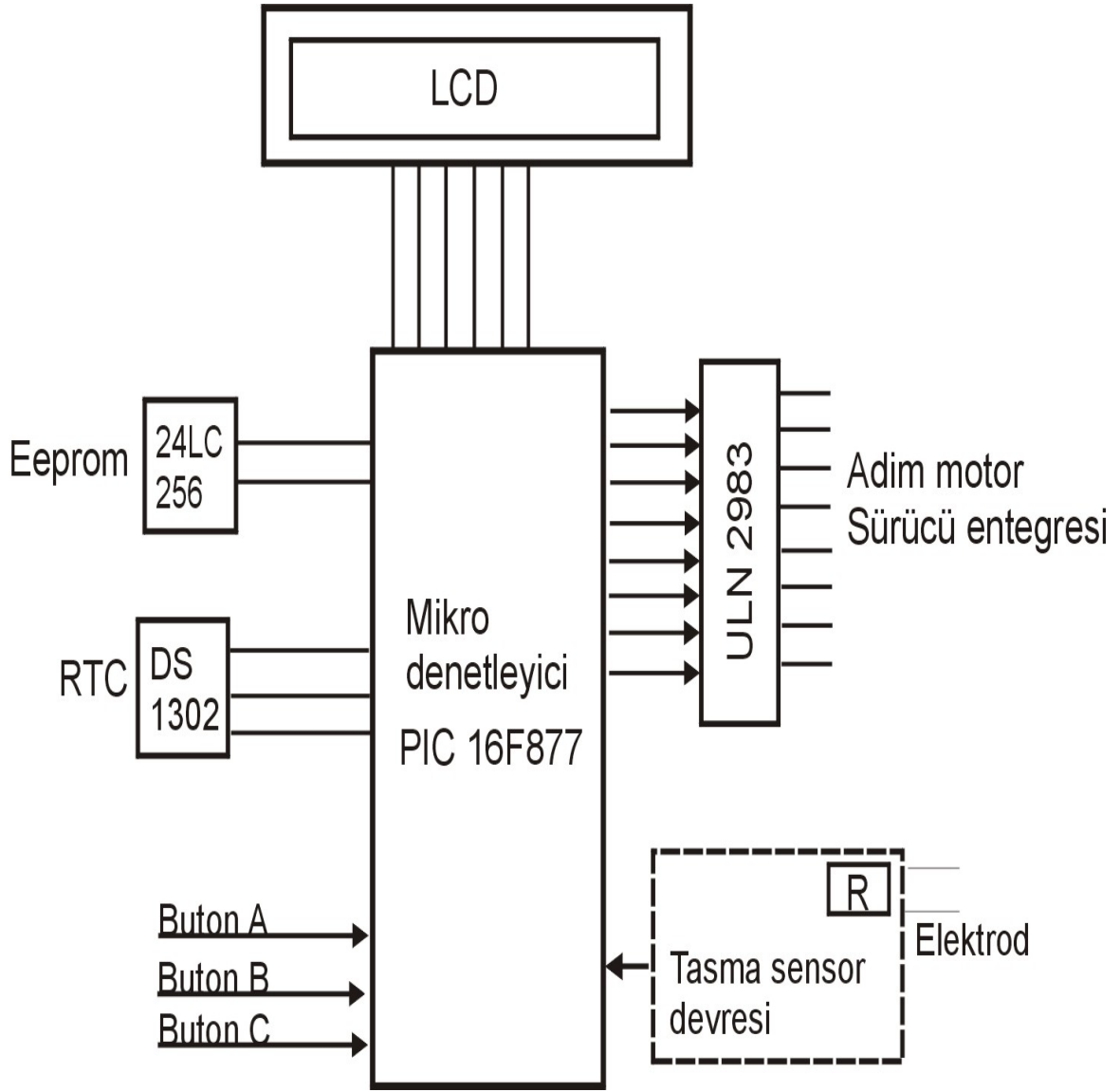
Şekil 3.3. Otomatik analiz sisteminin fotoğrafı

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde Fe^{+2} analizlerinin spektrofotometrik olarak yapılabilmesi için gerekli olan spektrofotometre ölçüm hücresi de, bu çalışma kapsamında tasarlanmış ve yapımı laboratuarda gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometre hücresinin için 4.5 cm çapında 100 ml hacminde beher kullanılmıştır. Ölçüm hücresinde 562 nm dalga boyunda ışık kaynağı (Light Emmiting Diode) ve ışık kaynağının tam karşısına gelecek şekilde konumlandırılmış dedektör olarak kullanılan fotodiyot bulunmaktadır.

Otomatik analiz sisteminde gerek taşıma kontrollü sıvı alım sistemi gerekse spektrofotometre ölçüm hücresinin hareketini sağlamak amacı ile 2 adet adım motor kullanılmıştır.

3.2.2. Elektronik kontrol kartı

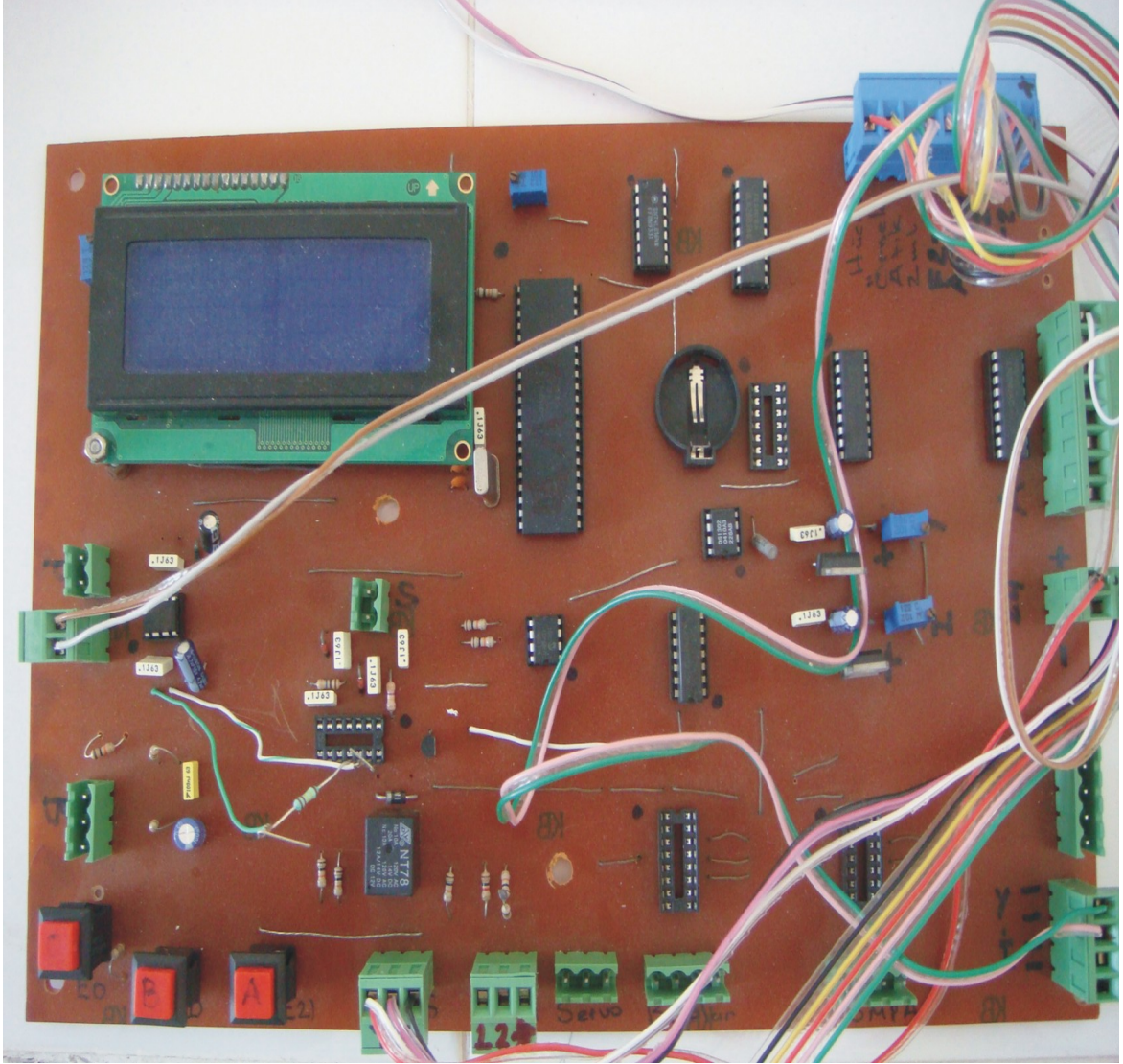
Otomatik analiz sisteminin tamamını kontrol etmek ve veri okuma işlemlerinin yürütülmesi amacıyla tasarlanan elektronik kartta Microchip firmasının ürettiği PIC (Pripheral Interpace Controller) ailesinden 16F877 mikrodenetleyicileri kullanılmıştır. Mikro denetleyiciler tek chip kullanarak elektronik çözümler üretmenin yanı sıra maliyetinin çok düşük olması tercih nedenlerinden ilkidir. İkincisi ise mikro denetleyicinin çalıştıracağı programı içerisinde depolaması ve istenildiğinde çalıştırabilmesi onun oldukça kullanışlı olmasını sağlar. Ayrıca flash rom belleğe sahip (F Serisi) mikro denetleyiciler defalarca programlanabilmektedir. Tez kapsamında yapılan otomatik analiz sistemi elektronik kartının devresinin şematik gösterimi Şekil 3.4.'de, fotoğrafı ise Şekil 3.5.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Otomatik analiz sistemi elektronik kartının şematik gösterimi

Sisteme analiz zamanını belirleyebilmek için bir Real Time Clock (RTC) entegresi yerleştirilmiştir. Bu amaçla Dallas Semiconductor firmasının ürettiği DS1302 RTC'si kullanılmıştır. Analiz sonucu elde edilen verilerin depolanabilmesi amacıyla karta, yine microchip firmasının üretimi olan 24LC512 harici bellek (EEPROM) konulmuştur.

Taşma kontrollü sıvı alım kapları ile spektrofotometre hücresinin hareketini sağlayan iki adet adım motorun kontrolü sağlamak amacı ile ULN 2983 sürücü entegresinden yararlanılmıştır. Elektronik kontrol kartında analiz işlemlerinin yürütülmesi ve sonuçların alınabilmesi amacıyla komut göndermek için üç adet buton bulunmaktadır.



Şekil 3.5. Elektronik kontrol kartının fotoğrafı

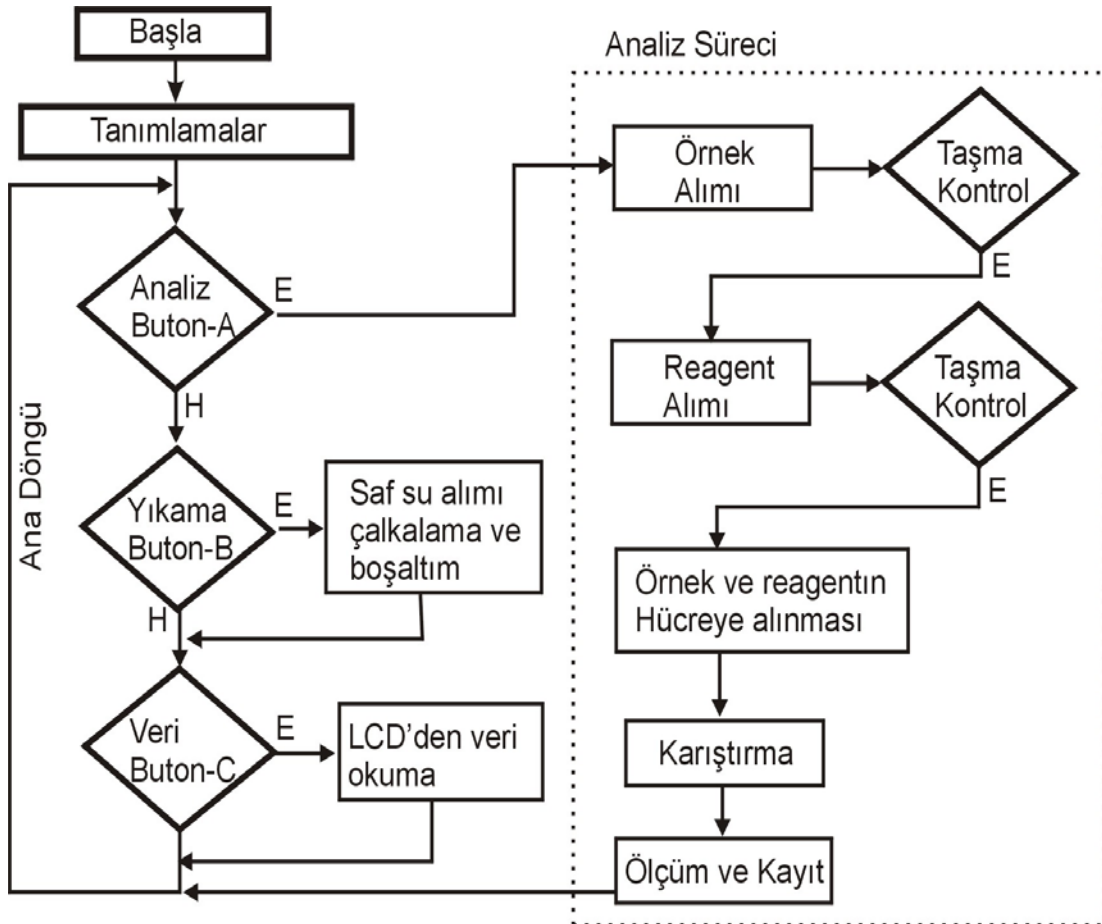
Otomatik analiz sisteminin ana mantığını oluşturan taşma kontrollü sıvı örnekleme sistemlerinden gelen taşma sıvısının tespiti amacı ile kullanılan sensor devresi <http://www.uoguelph.ca/~antton/circ/sensor3.htm> adresinden alınmıştır. Devre Tony Van Roon tarafından tasarlanmıştır. Bu sensor devresinin tercih edilmesinin temel nedeni elektrotlar üzerinde korozyona neden olmaması, ayrıca su içinde çok az çözünmüş iyon bulunması halinde bile mükemmel çalışabilmesidir. Otomatik analiz sisteminde elektrod olarak bakır tel kullanılmıştır. Gerek örnek alımı sırasında gerekse reagentların alımında taşan sıvı atık kabına geldiğinde ve elektrotların seviyesine ulaştığında bu devre sayesinde mikro denetleyiciye sinyal gönderilmekte ve sıvının taşma kabına ulaştığı belirlenerek her defasında aynı miktarda numune ve reagent alımı sağlanmaktadır.

3.2.3. Mikro denetleyici programı ve analiz süreci

Otomatik analiz sisteminin bütün kontrol, veri okuma ve verilerin elde edilmesini sağlamak amacıyla kullanılan mikro denetleyicisini (PIC 16F877) programlamak amacıyla Crownhill Associates firması tarafından PICMicro denetleyicileri için geliştirilen Proton Basic derleyicisinden yararlanılmıştır. Mikro denetleyici için yazılan programın iş akış şeması Şekil 3.6.'de verilmiştir.

Mikro denetleyici programı dolayısı ile tez kapsamında gerçekleştirilen otomatik analiz sisteminin analiz ve ölçüm süreçleri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

- 1- Sistemin elektronik kontrol kartına enerji verilmesi ile çalışmasına başlamakta ve değişkenlerin tanımları ile saat entegresi, harici eeprom, analog/dijital çevirici ve seri çıkış ve giriş için gerekli tanımlamalar yapılmaktadır.



Şekil 3.6. Otomatik analiz sistemi mikro denetleyici programı iş-akış şeması.

- 2- Bu aşamadan sonra mikro denetleyici ana döngüye girmektedir. Ana döngüde butonlardan gelecek sinyal kontrol edilmektedir. Analiz butonuna basıldığında analiz süreci için işlemlere başlanılmaktadır.
- 3- Analiz sürecinin ilk aşamasında filtrelenmiş numunenin alınması gerçekleştirilmektedir. Filtrelenmiş analiz yapılacak örneğin numune taşma kabından taşma kontrol kabına boşalması beklenmektedir. Taşma kontrol kabı üzerinde bulunan sensör elektrotlarına sıvının ulaşması ile kabın dolduğu mikro denetleyici tarafından tespit edilmekte ve numune alım işlemi bitirilmektedir. Analiz edilecek numunenin alınmasından sonra reagent alımı için de aynı süreç tekrarlanmaktadır. Bunun için mikro denetleyici tarafından reagent kabı altında bulunan solenoid valfe enerji verilerek açılması sağlanmakta, reagent, taşma kabına dolmaya başlamakta taşma noktasından elektoda ulaşmaktadır. Mikro denetleyiciye elektrottan gelen sinyal ile valf kapatılmakta ve reagent alma işlemi de tamamlanmaktadır.
- 4- Reagent ve numune alma işleminden sonra bunların spektrofotometre hücresine boşaltılması gerçekleştirilmektedir. Bunun için mikro denetleyici bu kapların bağlı bulunduğu adım motora (motor-1) enerji vererek çalıştırmakta, belirli adım sayısı kadar kaplar döndürülerek alınan sıvıların hücreye boşaltılması sağlanmaktadır.
- 5- Hücre içine alınan sıvıların karıştırılmasını sağlamak amacı ile mikro denetleyici hücre ile bağlantılı olan adım motoru (motor-2) kısa süreli aralıklarla, belli adım sayılarında saat yönünde ve ters yönde çevirmekte böylece sıvının çalkalanmasını sağlayarak karıştırılması temin edilmektedir.
- 6- Karıştırma işleminden sonra reagent ile numune arasındaki reaksiyonun gerçekleşmesi için belli süre beklenilmektedir. Bekleme süresi sonunda ışık kaynağı açılarak ölçüm işlemine geçilmektedir. Ölçüm işlemi sırasında dedektör olarak kullanılan fotodiyottan elde edilen analog sinyaller dijital sinyale çevrilerek harici eepromun belirli adreslerine geçici olarak kaydedilmektedir. Ölçüm işlemi sırasında 100 mili saniye aralıklarla 1000 ölçüm alınmaktadır. Mikro denetleyici elde ettiği 1000 ölçümün ortalamasını

olarak ölçüm sonucu olarak harici hafızasına zaman bilgileri ile birlikte kaydederek ölçüm işlemini tamamlamaktadır.

- 7- Ölçüm işleminin tamamlanmasından sonra mikro denetleyici adım motor-2'ye enerji vererek spektrofotometre hücresinini çevirmeye başlayarak, hücre içindeki sıvıların boşaltılmasını gerçekleştirir. Saf su kullanılarak bu işlem birkaç kez tekrarlanarak hücrenin yıkama işlemi gerçekleştirilerek analiz süreci tamamlanmaktadır.

3.2.4. Otomatik analiz sisteminin kalibrasyonu

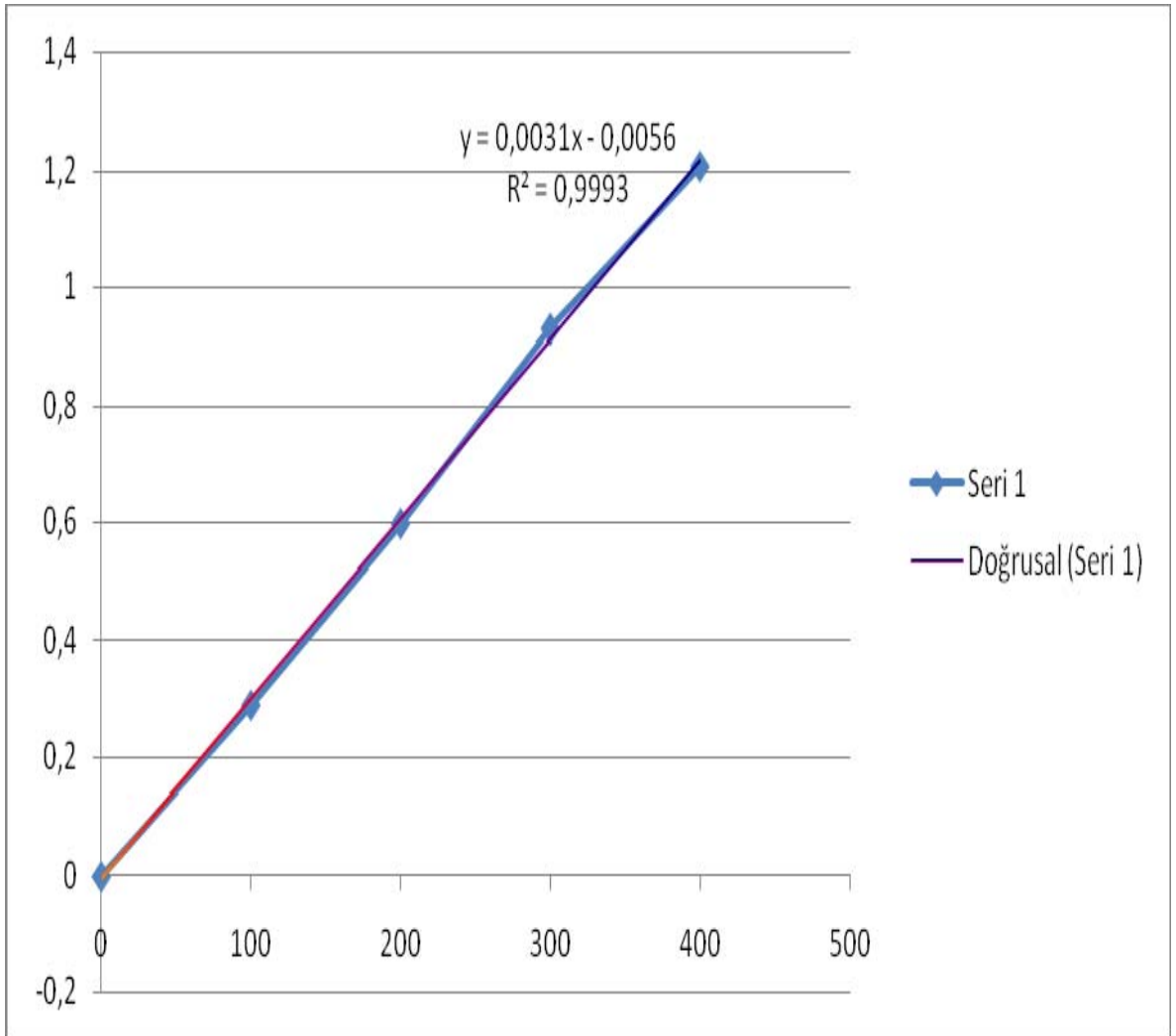
Analiz edilecek örnek içindeki demir (II) miktarına bağlı olarak karışım mor bir renk almaktadır. Karışımdan geçen ışık şiddeti demir (II) miktarına bağlı olarak düşmekte, bunun sonucunda da fotodiyottan elde edilen elektrik sinyali azalmaktadır. Standart kalibrasyon çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği üzerinde, ölçülen ışık şiddetlerinden yararlanılarak numune örneklerinde bulunan demir (II) miktarı tespit edilebilmektedir.

Bunun için cihaz ile ölçüme başlamadan önce, yukarıdaki bölümde açıklandığı gibi konsantrasyonu bilinen demir (II) çözeltileri hazırlanmıştır. İlk olarak içerisinde demir (II) olmayan blank ile ölçüm yapılmıştır. Daha sonra artan demir (II) konsantrasyonları içeren çözeltiler hazırlanıp ölçüme devam edilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiği, demir (II) açısından konsantrasyonu bilinmeyen numune örneklerinde kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

İndirgenmiş demir (Fe^{+2}) ölçümü için hazırlanmış olan sistemde kalibrasyon grafiğinin çıkarılabilmesi için 100, 200, 300 ve 400 ppb'lik demir(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Ferrozin ve amonyum asetat çözeltileri 1/10 oranında karıştırılıp ölçüm için gerekli kimyasal karışım hazırlanmıştır (Onacak, 2006). Bu çözeltilerden 50 ml alınarak manuel yolla sistem içerisine konulmuş ve reagent otomatik olarak eklenerek analog sinyal (mV) değerleri sistemde otomatik olarak kaydedilmiştir. Bulunan sonuçlar Beer - Lambert kanunundaki $A = \log(I_0 / I)$ formülü kullanılarak absorbans değerlerine dönüştürülmüştür. Bu ölçümler sonucunda elde edilen kalibrasyon grafiği Çizelge 3.1.'de verilmiş, grafiği ise Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Geliştirilen cihazdan kalibrasyon için alınan sonuçlar.

<u>Fe⁺² Konsantrasyonu</u>	<u>Okunan Değer, mV</u>	<u>Absorbans</u>
Blank	900	0
100 ppb	462	0,290
200 ppb	227	0,598
300 ppb	106	0,929
400 ppb	56	1,206



Şekil 3.7. Analiz sistemindeki kalibrasyon grafiği.

3.3. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışma yapılabilmesi için kullanılan materyaller ve düzenek aşağıda ifade edildiği şekilde hazırlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan toprak örnekleri kuru olarak 63µm (250 mesh)' lik elekten geçirilmiş ve hepsi aynı fraksiyona getirilmiştir. Homojen toprak örnekleri ağızları kapalı kaplarda muhafaza edildi. Bu örneklerden belirtilen miktarlarda alınarak numuneler hazırlanmıştır.

Gerek analizler gerekse deneysel çalışmalarda millipore filtrasyon tekniği ile elde edilen MİLLİPORE (Milli-Q) 18 mmho' luk su kullanılmıştır.

1g Zabol tozuyla 50 ml saf suyun karıştırılmasıyla oluşan numunenin pH'sı 9,4 civarındadır. pH'nın 5 in altına indirilebilmesi ve en uygun tamponun konulması için pH ayarlaması yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Aynı işlemler Sahra tozunda da yapılmıştır. Amonyum asetat tamponunun bu numuneye 0,2 ml'nin altında konulduğunda pH değeri 5'in üzerinde kalmaktadır. Bu sebepten amonyum asetat tamponu 0,4 ml veya üzeri kullanılmıştır.

Farklı miktarlarda (5 g, 10 g veya 20 g) çöl tozu alınarak 500 ml saf suyla karıştırılmış ve bu karışıma, asitik ortam yaratmak amacıyla pH değerinin ayarlanması için tampon olarak kullanılan amonyum asetat ilave edilmiştir.

Elde edilen bu çöl tozu karışımlarının Fe^{+3} den Fe^{+2} ye dönüşümünün izlenmesi ve tespiti gayesi altında bulut ortamındaki değişkenler sağlanmaya çalışıldığından ısı ve ışık ayarlaması yapılan bir dizi işlemde geçirilmiştir.

Şekil 3.8.'de görüldüğü gibi katı sıvı oranıyla amonyum asetat tamponunun farklı olduğu bir çok çözeltide, en yüksek Fe^{+2} konsantrasyonunun hangi şartlarda sağlanabileceği durumunun ortaya çıkarılabilmesi için; ışık ayarlaması yapılırken güneş ışığına ikame olarak 500 ve 1000 Watt'lık Tungsten ampul kullanılmıştır



Şekil 3.8. 500 ve 1000 Watt'lık Tungsten ampulle ışık verilen çöl tozu karışımı.

Bu çözeltilerin sıcaklıklarının farklı değerlere getirilebilmesi için derin dondurucu kullanılmıştır. Farklı hazırlanmış çözeltileri en iyi şekilde soğutabilmek için derin dondurucunun içine yerleştirilmiş 250 ml'lik büret üzerine spiral şekilde silikon boru sarılmıştır. Böylece 4x6 mm'lik silikon borudan, çapı 4 cm olan büret üzerine 6,5 m sarılmıştır. Derin dondurucu içerisinde kalan 8 metrelik silikon boru yardımıyla sıcaklık 9 °C'a kadar düşürülebilmektedir.

Pompa yardımıyla sirkülasyon sağlanarak çözeltinin tamamının halojen lamba tarafından ışıklandırılması gerçekleştirilmiş ve derin dondurucu içinde donması önlenmiştir.



Şekil 3.9. Derin dondurucudan geçirilerek soğutulan çöl tozu karışımı.

4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Sahra Tozu Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Sahra tozu üzerinde yapılan çalışmalarda güneş ışığının yerini tutması amacıyla 1000 Watt'lık tungsten ampulden yararlanılmıştır. Tozun içindeki mantarların aktif hale gelebilmesi için 500 ml'lik saf su kullanılmıştır. Saf su içerisine değişik hacimlerde tampon çözelti ve Sahra tozu oranları ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında Fe⁺² analizin yapılabilmesi için alınan 50 ml örneğin yerine benzer şekilde hazırlanmış aynı miktarda çözelti ilave edilmiştir. Bu sayede karışım miktarındaki değişim nedeni ile deney sonuçlarının etkilenmesi önlenmiştir. Bu işlem Sahra tozu ile yapılan bütün deneylerde tekrarlanmıştır.

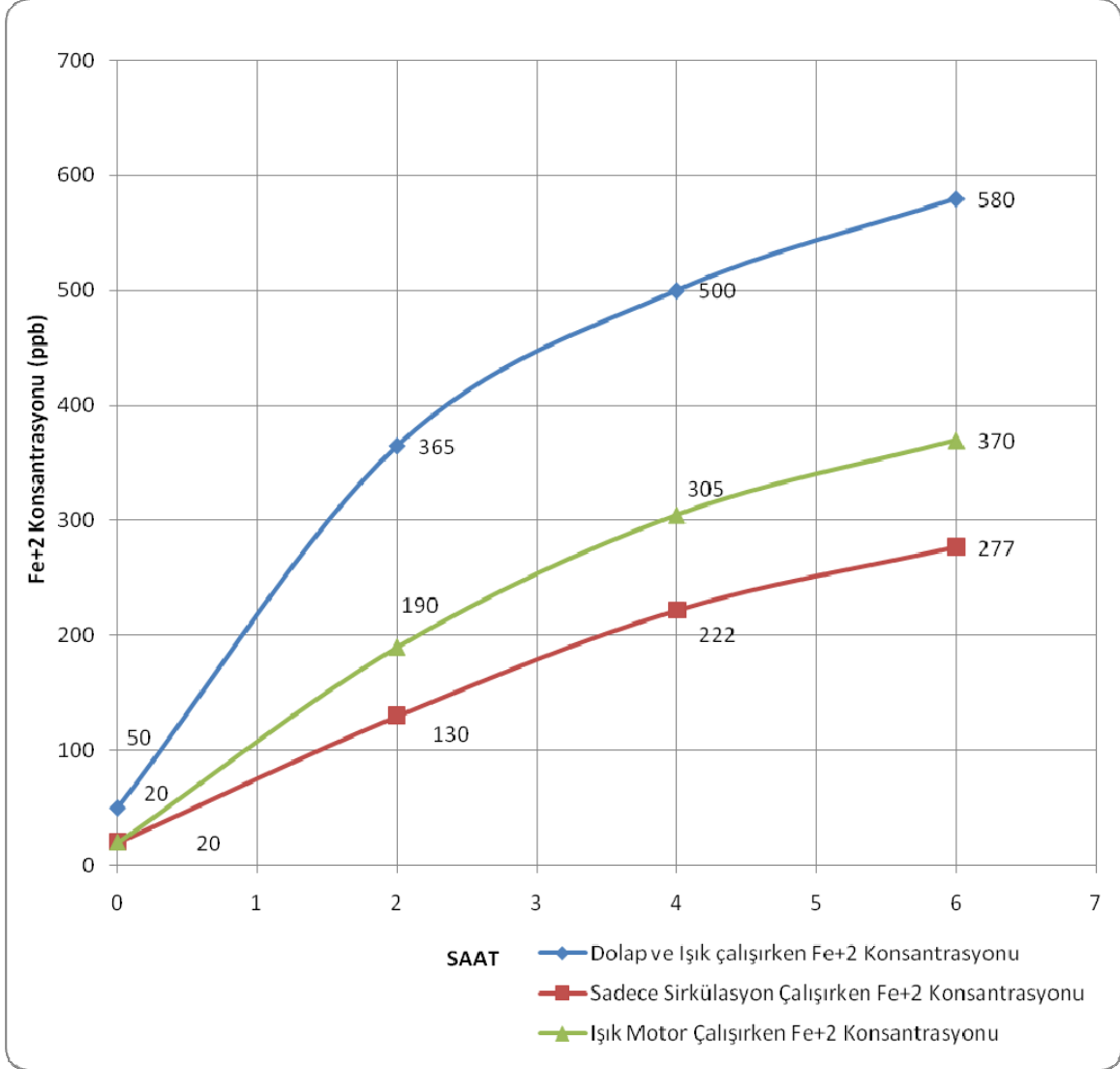
4.1.1. Fiziksel şartlardaki değişimin Fe⁺² üretim kapasitesi üzerine etkisi

Sahra tozuyla birlikte yeryüzünden kalkan mantarlar atmosferde bulut içindeki suyla temas haline geçtiklerinde kısa sürede aktif hale gelebilmektedirler. Toza yapışık demir oksalat yapan mantarlar, yeterli güneş ışığında tozun içerisindeki demir +3'ü demir +2'ye indirgerler (Saydam, 1999). Bu nedenle soğutma işlemi, bulut içerisinde ortamın sıcaklığının düşük olduğu bilindiği için bu sıcaklık şartı sağlanmaya çalışılmıştır.

Katı sıvı oranı 1/100 olan karışımın içerisine 5 ml amonyum asetat tamponu konularak ortam asidik hale getirilmiş ve bu karışımın sıcaklık ve ışık etkisinin Fe⁺² üretim kapasitesi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacı ile 3 set halinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 4.1.'de toplu olarak verilmiştir.

Şekil 4.1.'de verilen veriler ışığında güneş ışığının yerini tutması amacıyla 1000 Watt'lık tungsten ampul kullanılmış ve ortamın sıcaklığını da düşürülerek bulut ortamına en yakın koşullar sağlanmıştır. Sıcaklık ve ışık ayarlaması yapılarak ulaşılan sonuçlar değerlendirildiğinde, derin dondurucu yardımıyla sıcaklığın düşürüldüğü yani bulut içerisindeki soğuk ortamın sağlanmaya çalışıldığı ve

güneş ışınlarının yerini tutması amaçlı kullanılan 1000 Wattlık tungsten ampulün ışık verdiği deney düzeneğinde Fe^{+2} konsantrasyon miktarı diğerlerine göre daha fazladır.

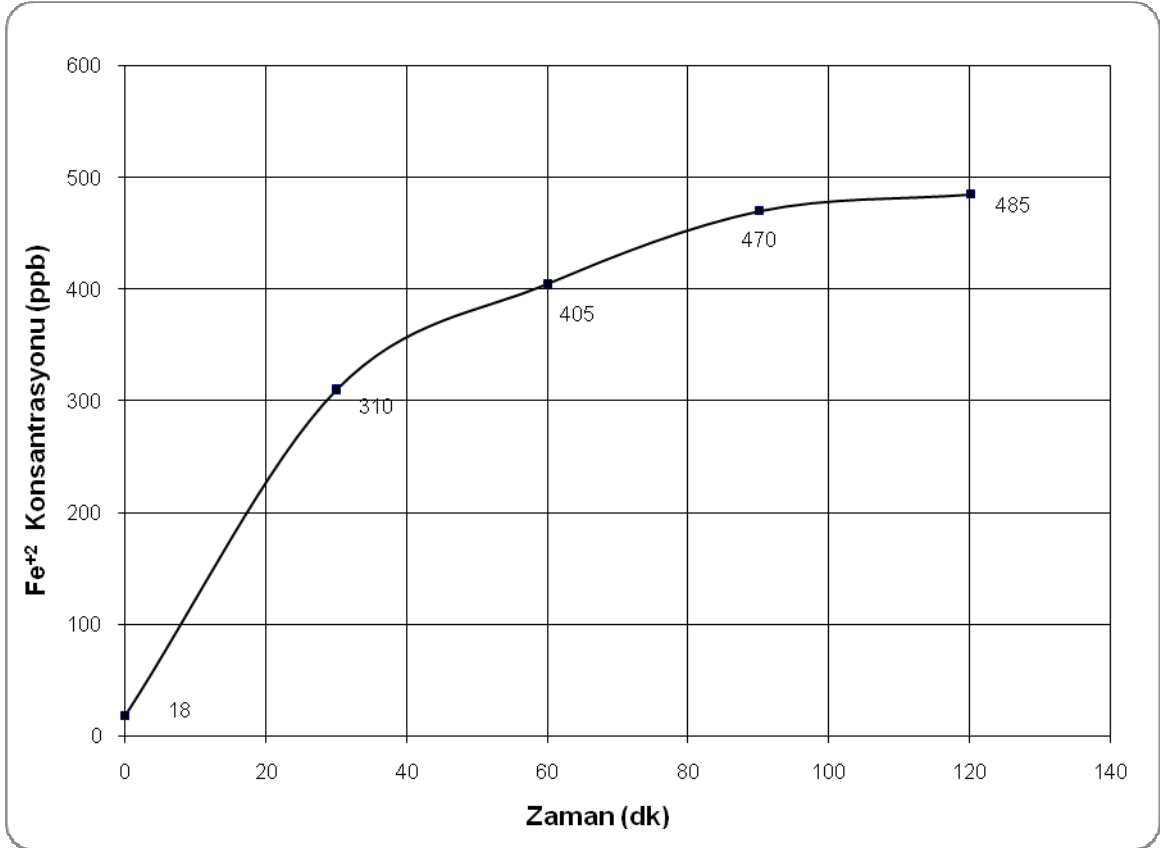


Şekil 4.1. Sahra tozunda fiziksel şartlardaki değişimin kullanılabilir demir üretim kapasitesi üzerine etkisi.

DeneySEL çalışmalarında 6 saat sonundaki analiz sonuçları incelendiğinde fiziksel iyileştirmenin yapılmadığı deneyde kullanılabilir demir üretim miktarı 277 ppb olarak tespit edilmiştir. Işık kaynağı açılarak yapılan deneySEL çalışmada Fe^{+2} oluşum miktarı 370 ppb, soğutma sistemi de deneye dahil edilmesi sonucunda da oldukça fazla bir artış değeri (580 ppb) gözlenmiştir.

4.1.2. Katı/sıvı oranı 1/50 olan karışımların deneysel sonuçları

10 g Sahra tozu kullanılarak yani katı sıvı oranı 1/50 (10 g sahra tozu / 500 ml saf su) olan karışımın içerisine 5 ml amonyum asetat tamponu konularak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 4.2.'de verilmiştir.

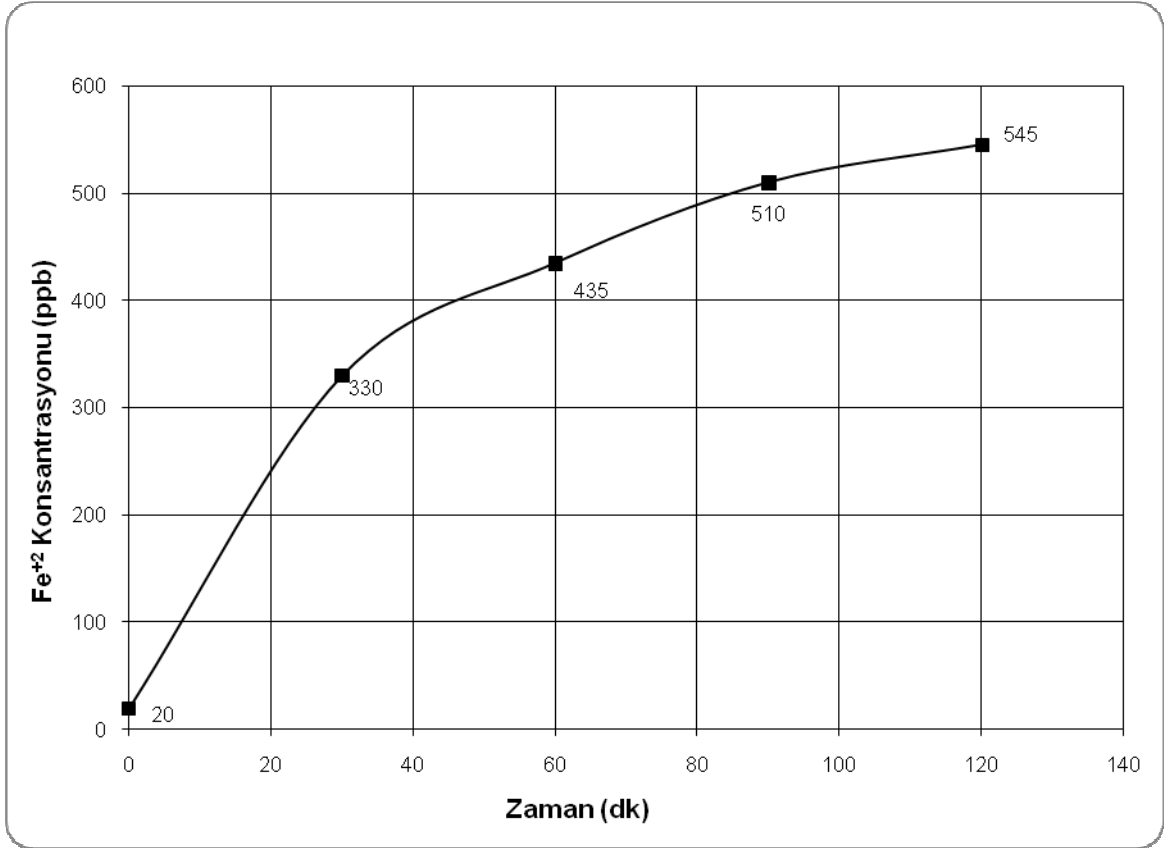


Şekil 4.2. 1/50 karışım oranında 5 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.

Şekil 4.2.'den de izlenebileceği gibi deney başlangıcından 30 dakika sonra 330 ppb'lik Fe⁺² oluşumu tespit edilmiştir. Bu ölçümü izleyen 30 dakikalık aralıklarla yapılan 2 analiz sonucunda (60 ve 90 dakikalarda) sırası ile 95 ve 65 ppb'lik birbirine nispeten yakın Fe⁺² konsantrasyon artışları gözlenmiştir. İki saatlik süre sonunda ise bir önceki ölçüme göre artış oranı önemli miktarda (15 ppb) azalarak 485 ppb olarak gerçekleşmiştir.

Bu karışım oranında pH değerinin değişimlerinin Fe⁺² üretim kapasitesine etkisini belirlemek amacı kullanılan amonyum asetat tampon miktarı artırılarak iki deney

seti ile çalışmalara devam edilmiştir. Bu amaçla aynı karışım oranına 10 ve 20 ml'lik amonyum asetat tampon çözeltisi ilave edilerek, karışımların pH değeri 5.28'den sırası ile 4.62 ve 4.50'e düşürülmüştür. 10 ve 20 ml'lik amonyum asetat ilavesi ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 ve 4.4'deki grafiklerde verilmiştir.

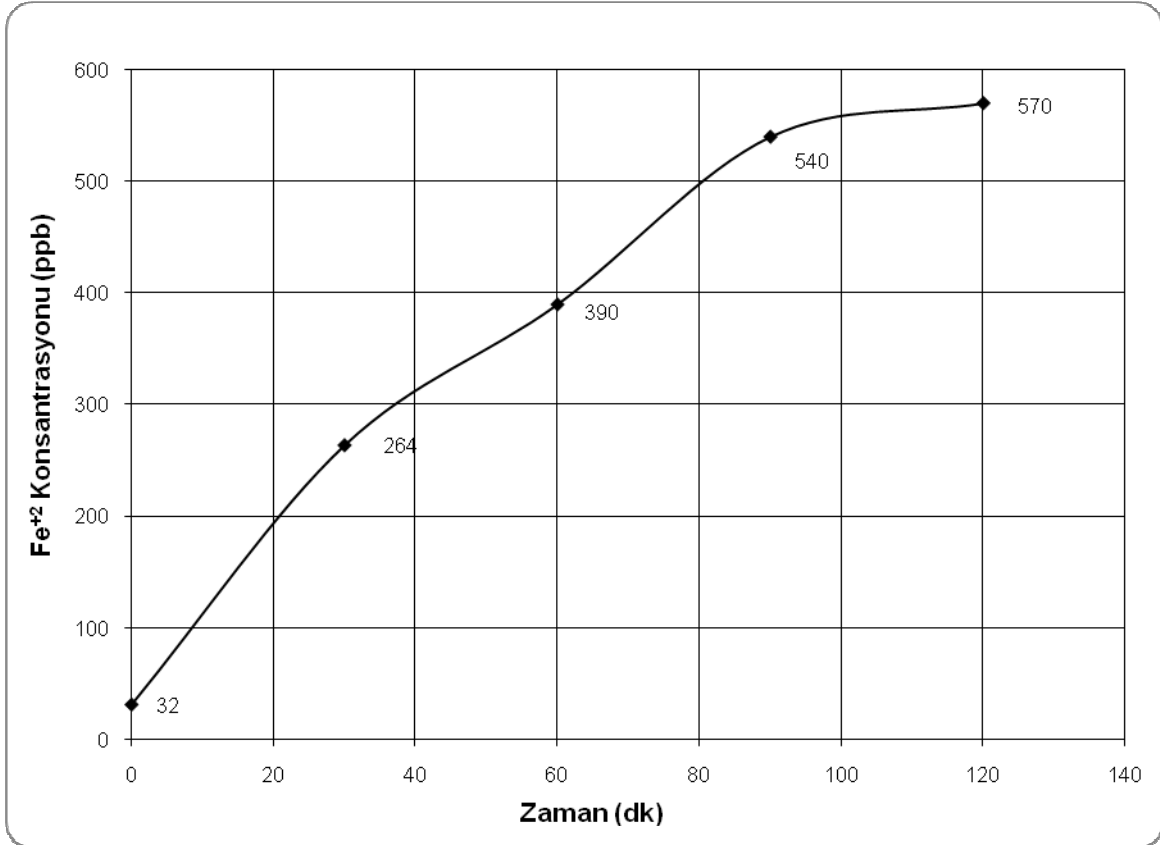


Şekil 4.3. 1/50 karışım oranında 10 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.

Şekil 4.3.'deki grafik incelendiğinde sonuçların 5 ml'lik tampon çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmadaki sonuçlar (Şekil 4.2.) ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. 10 ml'lik tampon çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmada (Şekil 4.3) 2. ve 3. ölçüm sonuçları arasındaki fark (sırası ile 105 ve 75 ppb) 40 ppb ile 5 ml tampon kullanılarak yapılan deneysel çalışmadan elde edilen sonuca benzer olarak bulunmuştur.

20 ml tampon çözeltisi kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlara bakıldığında (Şekil 4.4.) 90 ve 120 dakikalarda yapılan ölçümler

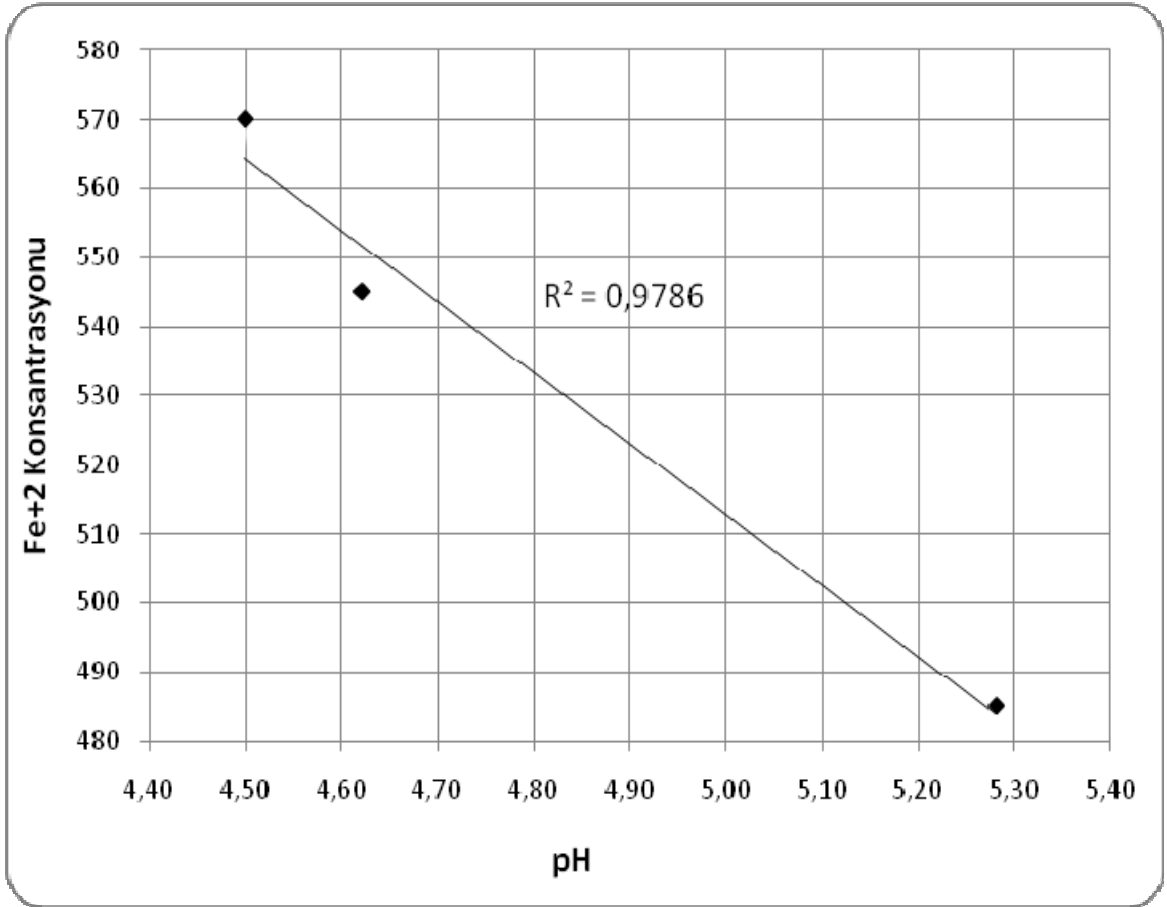
arasında artış oranı 5 ve 10 ml tampon çözeltiler kullanılarak yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara yakın olarak (30 ppb) elde edilmiştir. Ancak diğer ölçüm sonuçları arasındaki farklarda 5 ve 10 ml tampon çözelti kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen artışlar gibi düzenli olarak izlenememiştir.



Şekil 4.4. 1/50 karışım oranında 20 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.

Katı sıvı oranı 1/50 olan karışım içerisinde pH'ı düzenlemek amacı ile ilave edilen amonyum asetat tampon çözeltisinin miktarına bağlı olarak Fe⁺² üretim miktarlarında 2 saat sonundaki analiz sonuçları incelendiğinde, 5.28, 4.62 ve 4.50 pH değerleri için elde edilen konsantrasyon değerleri sırası ile 485, 545 ve 570 ppb Fe⁺² konsantrasyon sonuçları ile pH değerinin düşmesine karşılık elde edilen Fe⁺² miktarının arttığı tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen Fe⁺² konsantrasyonlarına karşı pH değerlerinin çizildiği ilişki grafiği Şekil 4.5.'de verilmiştir. Şekilden de izlenebileceği gibi pH ile üretilen Fe⁺² konsantrasyonları

arasında yüksek bir korelasyon katsayısı (0.97) ile doğrusal bir ilişki gözlenmektedir.



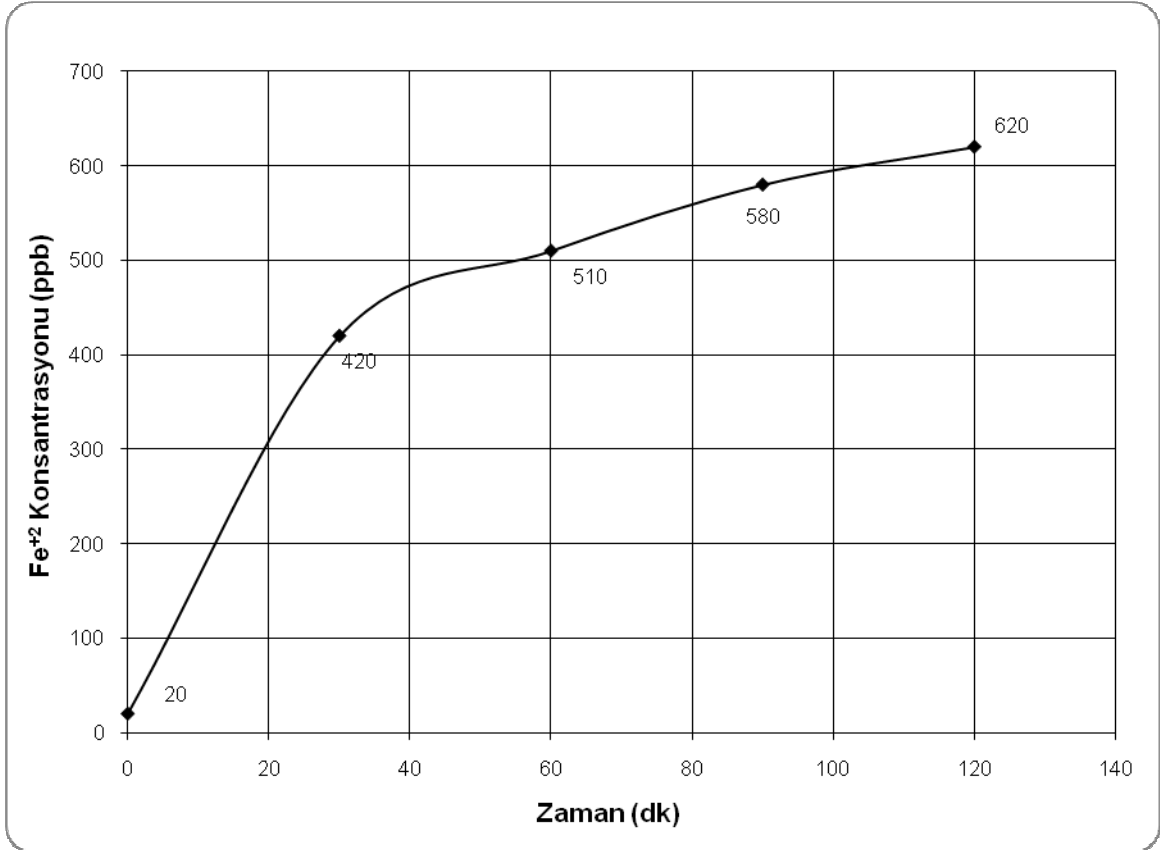
Şekil 4.5. Fe⁺² konsantrasyonu – pH ilişki grafiği

4.1.3. Katı sıvı oranı 1/25 olan karışımların deneysel sonuçları

Katı sıvı oranı 1/25 (20 g Sahra / 500 ml saf su) olarak hazırlanan karışımlar üzerine 10 ve 20 ml tampon çözelti eklenerek 2 set halinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 4.6. ve 4.7’de verilmiştir.

Şekillerden de izlenebileceği gibi bu karışım oranında 10 ve 20 ml’lik tampon çözelti ilavesi ile yapılan deneysel çalışmaların 30 ve 60 dakika sonundaki ilk iki ölçümde 20 ppb’lik bir fark ile birbirine oldukça yakın konsantrasyon değerinde Fe⁺² analiz sonuçlar elde edilmiştir. Bu ilk iki ölçüm sonuçları arasında 10 ve 20 ml’lik tampon çözelti için aynı miktarda (90 ppb) fark olduğu gözlenmiştir.

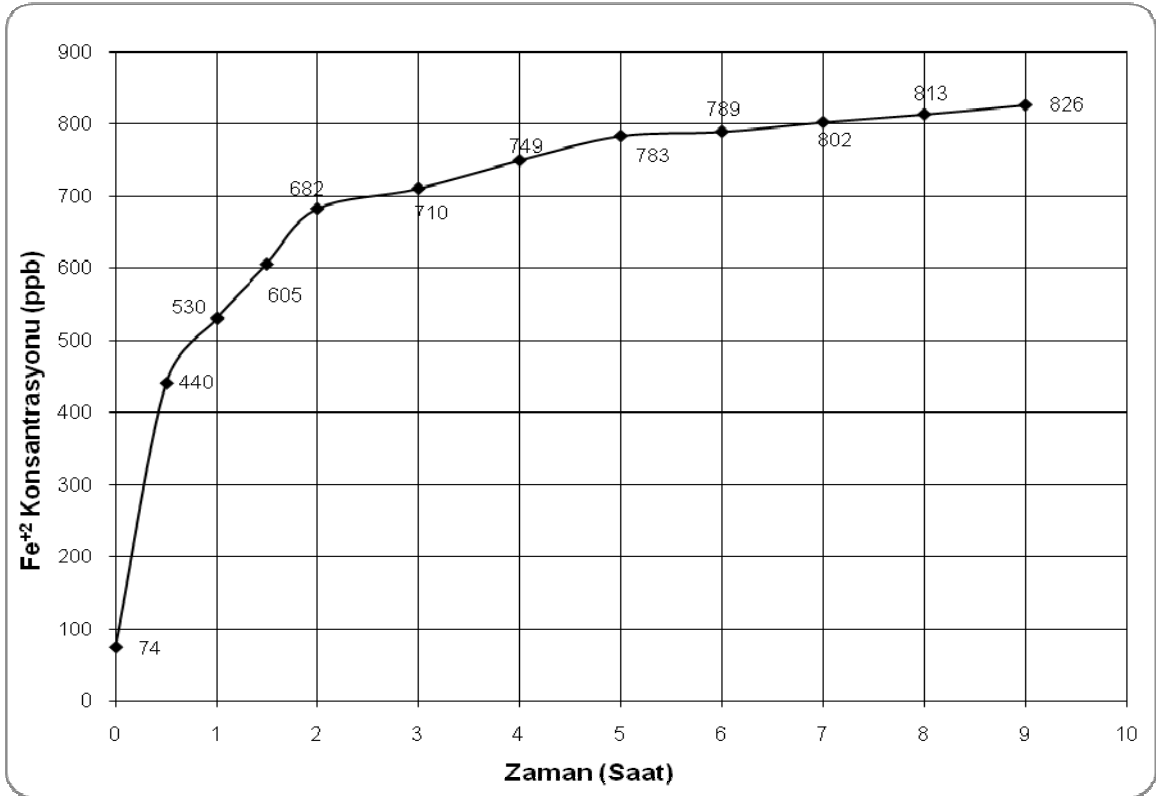
Bu karışım oranında yapılan 2 set deneysel çalışmadaki 90 dakika sonundaki üçüncü ölçümde 25 ppb'lik bir fark ile ilk iki analize benzer sonuç elde edilmiştir. 10 ml'lik tampon çözelti kullanılarak hazırlanan deneysel çalışmanın 120 dakika içindeki son ölçümünde (620 ppb) bir önceki ölçüme göre 40 ppb'lik artış gözlenmiş ve deneye son verilmiştir.



Şekil 4.6. 1/25 karışım oranında 10 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.

Diğer deney setinde (20 ml'lik tampon çözelti ilavesinde) ise 120 dakika sonundaki 4. analiz sonucu ile bir önceki ölçüm sonucu arasındaki fark 77 ppb olarak bulunmuştur. Bu nedenle bu deney setinin çalışmasına 9 saat boyunca her saat başında analiz yapılarak devam edilmiştir. 9 saat sonundaki Fe²⁺ üretim kapasitesi, 2 saat sonundaki analiz sonucuna göre 144 ppb'lik bir artış ile 826 ppb olarak ölçülmüştür. Beşinci saat ile son ölçüme kadar yapılan 5 analiz sonucu arasındaki farklara bakıldığında (sırası ile 6, 13, 11 ve 13 ppb) oldukça düşük farkların olduğu gözlenmiştir. Son ölçüm sonucuna göre Fe²⁺ üretim miktarının %82.5'lik bölümü iki saat sonunda elde edildiği tespit edilmiştir (Şekil 4.7).

Katı-sıvı oranının 1/50 olan bir önceki bölümde verilen deney setlerinde elde edilen sonuca benzer olarak ilave edilen amonyum asetat tampon çözeltinin yüksek olduğu (20 ml) deney düzeneğinde pH değerinin düşük olması (4.53) nedeni ile 10 ml'lik tampon çözelti kullanılarak yapılan çalışmaya göre 2 saat sonundaki analiz değerinde 62 ppb'lik bir artış ile 682 ppb olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.7. 1/25 karışım oranında 20 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.

4.2. Zabol Çöl Toprağı Üzerinde Yapılan Deneyler

Tezin ikinci bölümünde yapılan bu çalışmalarda ilk bölümden farklı olarak hazırlanmış olan 500 ml'lik numuler üzerinden analiz için alınan 50 ml'lik karışım, deney sonuçlarının etkilenme payını düşürmek amacı ile tekrar yerine koyulmamış, 500 ml'lik numunelerle bir kez ölçüm yapılmıştır. Ayrıca 500 Watt'lık tungsten ampul kullanılmıştır. pH ayarlaması yapılarak en uygun tamponun 8 ml olduğu bulunmuştur.

Zabol çöl topraklarıyla yapılan deney analizlerinin üç tanesinde otomatik analiz sistemi kullanılmıştır. Diğer dört deneyin numuneleri ise Dr Lange Cadas 200

model spektrofotometrede ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda sadece Şekil 4.12. de otomatik analiz sisteminin verileri ayrıntılı olarak verilmiştir. Spektrofotometre analiz sonuçlarıyla, otomatik analiz sisteminin analiz verilerinin kıyaslanabilmesi için aynı deneyin 50 ml'lik numuneleri her iki cihazda da ölçülmüştür. Sonuçların paralel çıkmasından sonra deneyler her iki cihazda yapılmıştır.

4.2.1. Fiziksel şartlardaki değişimin Zabol çöl topraklarında Fe⁺² üretim kapasitesi üzerine etkisi

Katı sıvı oranı 1/50 (10 g Zabol çöl toprağı / 500 ml saf su) olan karışım içerisinde 8 ml amonyum asetat tamponu konularak hazırlanan çözeltinin fiziksel şartları (Işık, Soğutma) değiştirilerek üç farklı deney yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.8.'de kıyas yapılabilmesi için toplu olarak verilmiştir.

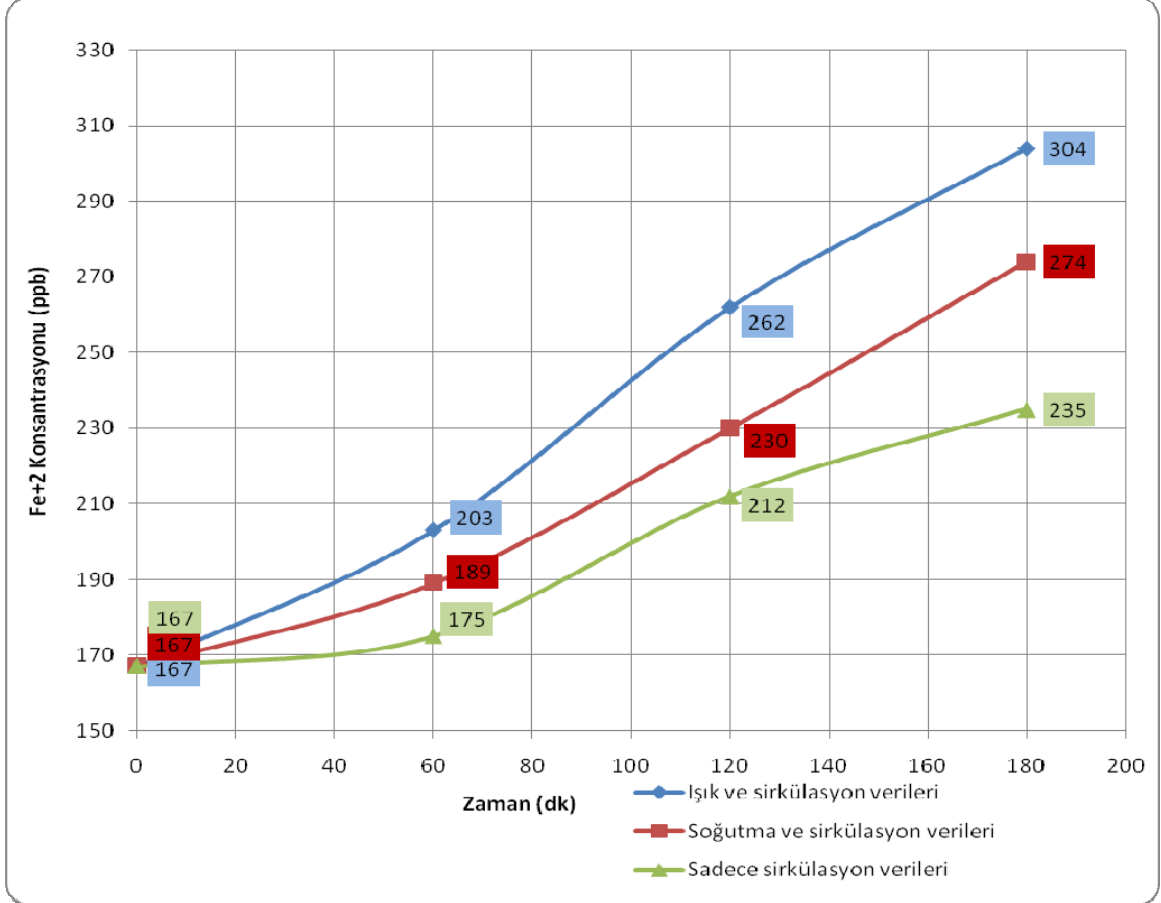
Şekil 4.8. deki grafik serilerinin ilki mavi renkle gösterilmiştir. Bu seride soğutma işlemi yapılmadan, sirkülasyon pompası çalışır halde iken güneş ışığına ikame olarak kullanılan 500 watt'lık Tungsten ampul vasıtasıyla Fe⁺² konsantrasyonunun ışığın etkisiyle nasıl değiştiğine bakılmıştır.

Kırmızı renkle gösterilen ikinci seride ise soğutmanın ne kadar etkili olduğunu görebilmek amacı ile ışık kaynağı kullanılmadan ve çözelti oranları değiştirilmeden pompa yardımıyla sirküle edilen çözeltide ki Fe⁺² konsantrasyonu ölçülmüştür.

Yine Şekil 4.8.'in yeşil renkle gösterilen üçüncü serisinde ise daha önce yapılan deneylerin etkilerinin ayrı ayrı anlaşılmasına olanak sağlaması amacıyla soğutma işlemi ile ışık kaynağı kullanılmadan sadece sirkülasyonu sağlanan çözeltinin Fe⁺² konsantrasyonu ölçülmüştür.

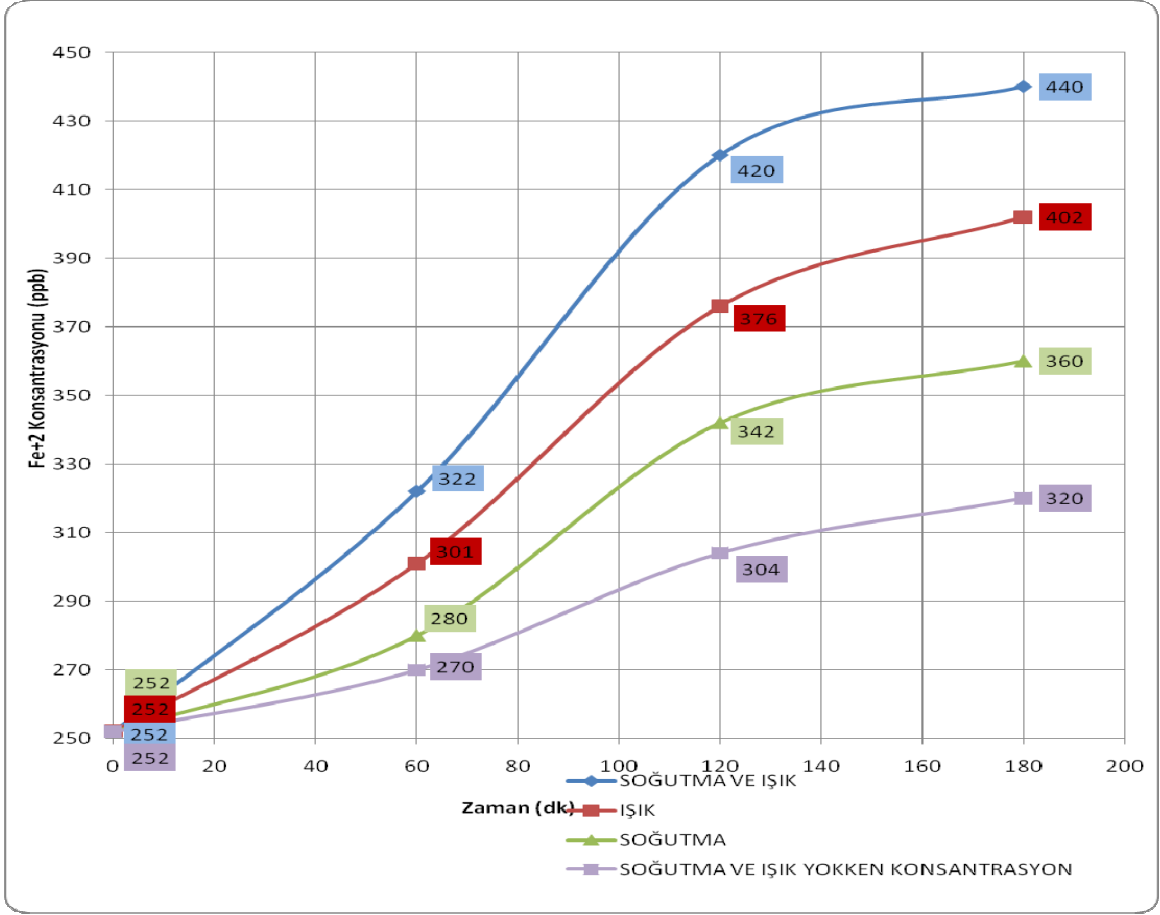
İlk ve ikinci serilerin Fe⁺² konsantrasyonu kıyaslandığında başlangıçta aynı olan veriler 60, 120 ve 180 dakikada birinci seride artarak yükselmektedir. Işıklandırmanın, katı sıvı oranı 1/50 olan karışım içerisindeki Fe⁺² konsantrasyonu üzerinde soğutmaya göre daha etkili olduğu bu veriler ışığında ortaya çıkmaktadır. Daha sonra ikinci ve üçüncü seriye bakacak olursak soğutma işlemiyle sıcaklığı üçüncü saatin sonunda 9 °C'ye kadar düşen karışımın Fe⁺² konsantrasyonu

(kırmızı renk), sıcaklığı düşürülmeyen (24 °C) sadece pompa yardımıyla sirkülasyonu sağlanan analiz verilerinden (yeşil renk) daha yüksektir. Şekil 4.8. 'deki veriler ışığında soğutma ve ışığın, dekarboksilasyon reaksiyonu sonucunda oluşan Fe^{+2} konsantrasyonu üzerinde artış şeklinde etkili olduğunu görülmüştür.



Şekil 4.8. Katı sıvı oranı 1/50 olan çözeltilerin fiziksel şartları değiştirilerek elde edilen veriler.

Şekil 4.8. yapılan deneyler ışığında, katı sıvı oranının artmasıyla Fe^{+2} konsantrasyonunda nasıl bir değişiklik olduğunu görebilmek için Şekil 4.9. da analiz sonuçları verilen deneyler yapılmıştır.



Şekil 4.9. Zabol çöl toprağında fiziksel şartlardaki değişimin kullanılabilir demir üretim kapasitesi üzerine etkisi.

Katı sıvı oranı 1/25 olan karışımın içerisine 8 ml amonyum asetat tamponu konularak ortam asitik hale getirilmiş ve bu karışımın sıcaklık ve ışık etkisinin Fe^{+2} üretim kapasitesi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacı ile 4 set halinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 4.9.'da toplu olarak verilmiştir.

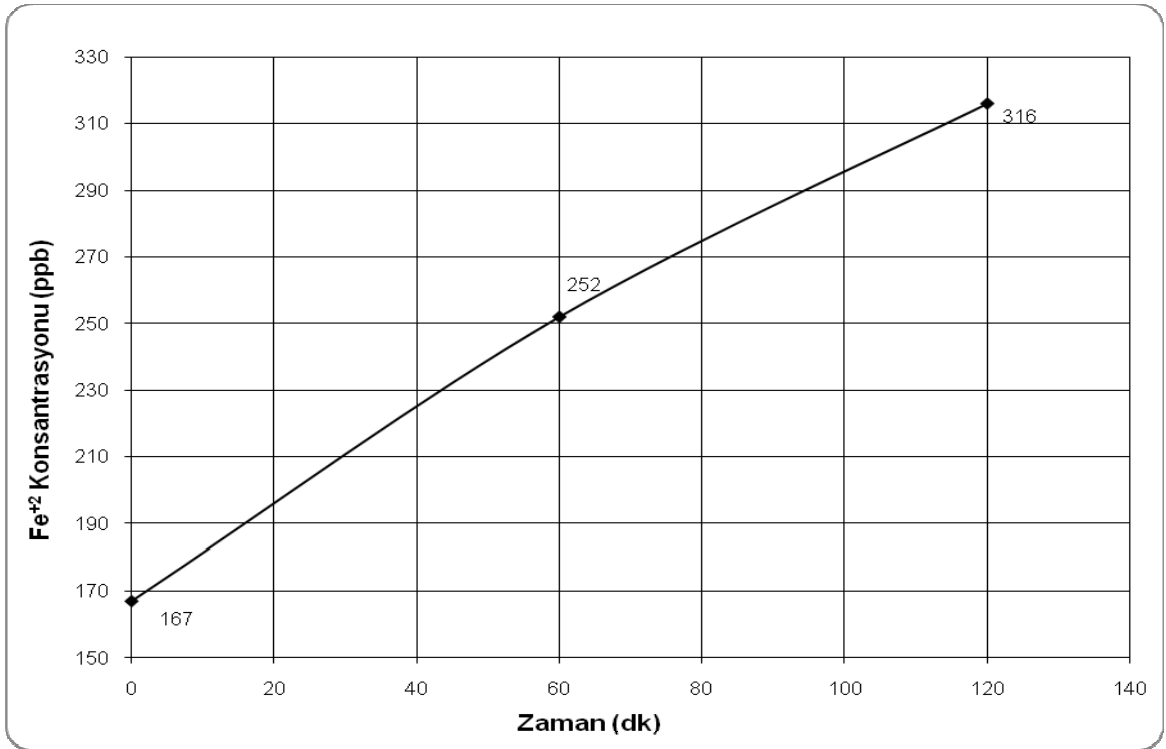
Şekil 4.9.'da ki verilerde güneş ışığının yerini tutması amacıyla 500 Watt'lık tungsten ampul kullanılmış ve ortamın sıcaklığını da düşürmeye çalışarak bulut ortamına en yakın koşulların sağlanmıştır.

Sıcaklık ve ışık ayarlaması yapılarak ulaşılan sonuçlar değerlendirildiğinde, derin dondurucu yardımıyla sıcaklığın düşürüldüğü yani bulut içerisindeki soğuk ortamın sağlanmaya çalışıldığı ve güneş ışınlarının yerini tutması amacıyla 500 Wattlık

tungsten ampulün kullanıldığı deney düzeneğinde Fe^{+2} konsantrasyon miktarı diğerlerine göre daha fazladır.

Şekil 4.8. ve Şekil 4.9. kıyaslandığında Şekil 4.9. daki katı sıvı artışının Fe^{+2} konsantrasyonundaki 3 saatlik artış miktarına bakıldığında sadece ışık kaynağı kullanılarak yapılan deneyde 98 ppb, sadece soğutma kullanılarak yapılan deneyde ise 86 ppb ve ışık kaynağı ile soğutma işlemi kullanılmadan sadece sirkülasyon sağlanan deney grafiğinde de 85 ppb lik bir artış görülmüştür. Bu artışın yanı sıra başlangıç değerlerinde oluşan 85 ppb lik fark bize katı sıvı oranının yükselimi nisbetinde ortaya çıkan analiz verilerinde de doğru oranda artış olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.10. ve Şekil 4.11. de diğer deneylerden farklı olarak ışık şiddetindeki değişimin Fe^{+2} konsantrasyonuna olan etkisi incelenmeye çalışılmıştır.



Şekil 4.10. 1/50 karışım oranında 8 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.

Şekil 4.10.'nun verilerini oluşturan deney setinde ışık şiddetinin artmasıyla sonuçlarda bir değişiklik olup olmadığı kontrol edilmek amacıyla 500 watt

Tungusten ampul yerine 1000 watt Tungusten ampul kullanılarak ışık şiddeti artırılmıştır. Şekildeki analiz verileri Şekil 4.8.'in üçüncü serisindeki verilerle kıyaslandığında sonuçların çok değişmediği görülmektedir. Verilerin değerlendirilmesi sonucunda 500 watt Tungusten ampulün yeterli ışınlandırmayı sağladığı düşünülmüştür.



Şekil 4.11. 1 /25 karışım oranında 20 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.

Katı sıvı oranı 1/25 (20 Zabol çöl toprağı / 500 ml saf su) olan çözelti içerisine 20 ml amonyum asetat tamponu konularak pH değeri 4,24 okutulmuştur. Işık şiddetini artırmak için yine 1000 watt Tungusten ampul kullanılmıştır. Şekil 4.11.'deki grafiğe bakıldığında doğrusal bir grafik çıkmasına rağmen artışların Şekil 4.14.'dekine paralel çıktığı görülmüştür.

4.2.2. Katı sıvı oranları değiştirilerek yapılan deneysel çalışmalar

500 ml saf su içerisine konulan 10 g Zabol çöl toprağının motor yardımıyla derin dondurucu içerisinde Sirkülasyonu sağlanmıştır. Karışım yapıldıktan sonra pH

ölçümü yapılmış ve pH 9,35 okunmuştur. pH değerinin düşürülebilmesi için numuneye 8 ml amonyum asetat tamponu konulmuş ve pH 4,38'e düşürülmüştür. Tampon konulmadan spektrofotometrede yapılan analizde eser miktarda demir (II) bulunmuştur.

Bu işlemler tamamlandıktan sonra 500 Watt'lık tungsten ampul ışığı altında karışımın dolapta dolaşımı sağlanmıştır. Derin donduru içerisinde bekletilen karışımın başlangıç sıcaklığı olan 24 °C'e üç saat sonra 13 °C'ye düşmüştür.

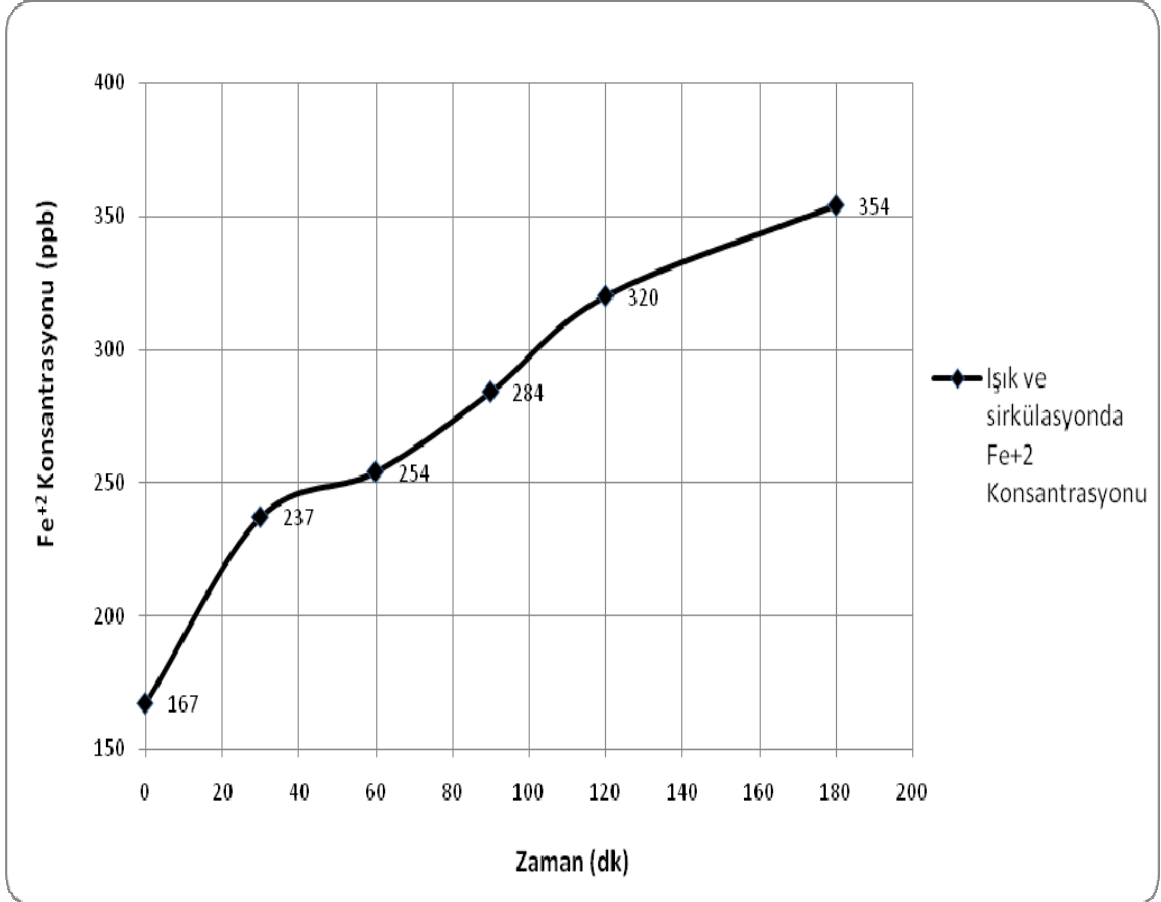
Şekil 4.12.'deki otomatik analiz sistemindeki analiz sonuçları verilmiştir. Bu analizler için deney sonunda alınan 50 ml'lik numuneler 0,45 µm'lik filtreden geçirilmiştir. Önce saf su ile hazırlanan çözeltinin değeri ölçülmüş (900 mV), daha sonra filtreden geçirilmiş olan 50 ml'lik numune manuel olarak cihazın taşıma kontrollü sıvı alım kabına konularak analiz gerçekleştirilmiştir.

Otomatik sistem analizi bitirdiğinde numunelerin mV değerleri otomatik olarak okunmuş ve kaydedilmiştir. Okutulan bu mV değerleri $A = \log(I_0 / I)$ formülünden faydalanılarak absorbansa çevirilmiştir. Şekil 3.7.'deki kalibrasyon grafiği kullanılarak bu absorbans değerleri Fe^{+2} konsantrasyonuna çevrilmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 4.1.' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Otomatik analiz sistemi sonuçları.

Zaman (dk)	mV	Absorbans (A)	Fe^{+2} konsantrasyonu (ppb)
0	276	0,513	167
30	167	0,730	237
60	148	0,782	254
90	118	0,881	284
120	93	0,987	320
180	73	1,092	354

Bu veriler ışığında yapılan deneyin analiz sonuçları Şekil 4.12.'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında sıfırıncı dakikada 167 ppb olan Fe^{+2} konsantrasyonu üç saatin sonunda 354 ppb'ye kadar çıkmıştır. 180 dk'dan sonra yapılan analiz sonuçlarında çok değişiklik olmadığından bu veriler grafikte verilmemiştir.



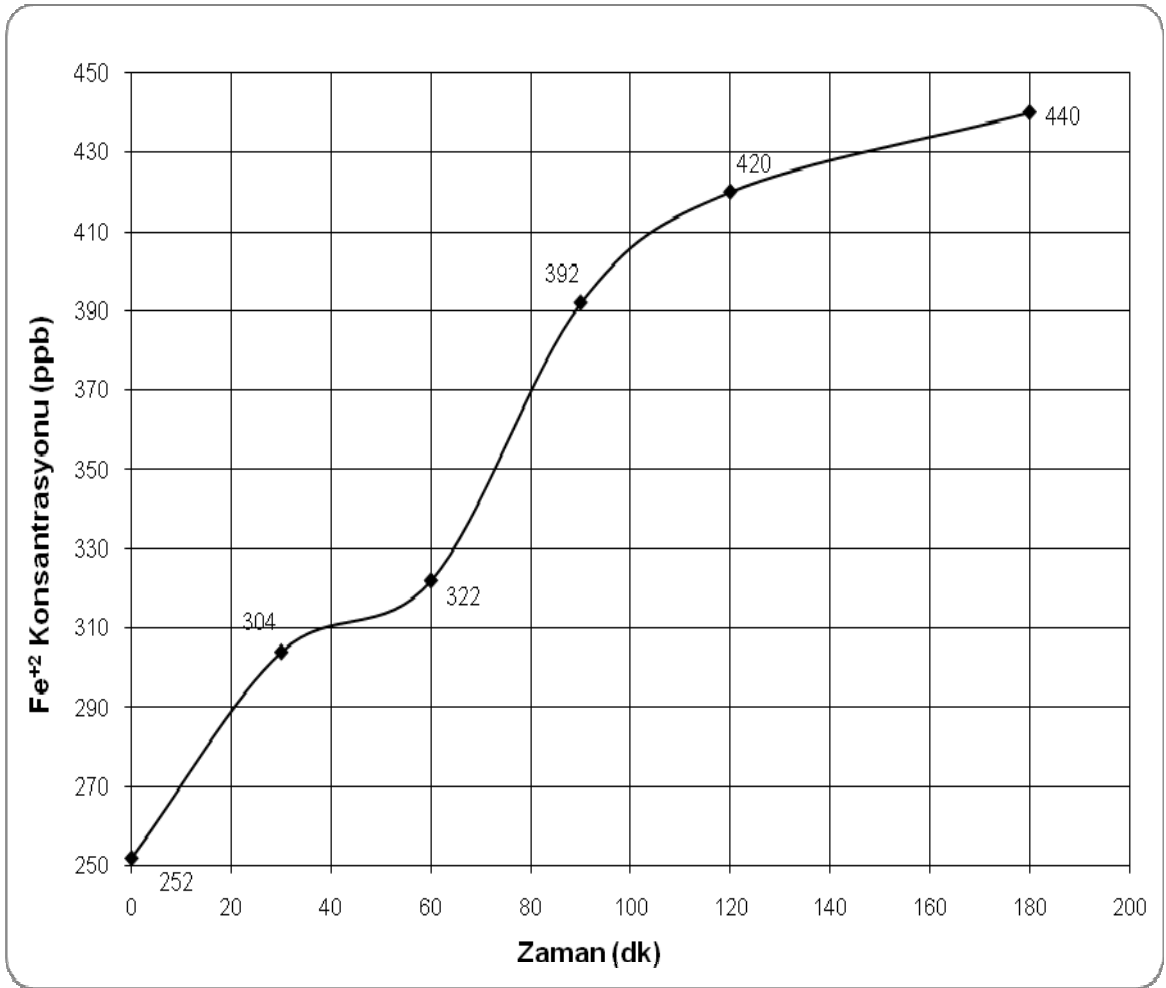
Şekil 4.12. 1/50 karışım oranında 8 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.

Katı sıvı oranı 1/25 (20 g Zabol çöl toprağı / 500 ml saf su) olan deneyin analiz sonuçları Şekil 4.13. de görüldüğü gibidir. 1/50 katı sıvı oranına sahip olan Şekil 4.12. deki verilerin iki saatlik ölçümüne bakıldığında 320 ppb çıkan Fe^{+2} konsantrasyonu Şekil 4.13.'de 420 ppb ölçülmüştür. Aralarındaki 100 ppb'lik farkın, kıyas yapılan diğer sonuçlardan da anlaşılacağı üzere katı sıvı oranındaki değişime bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir.

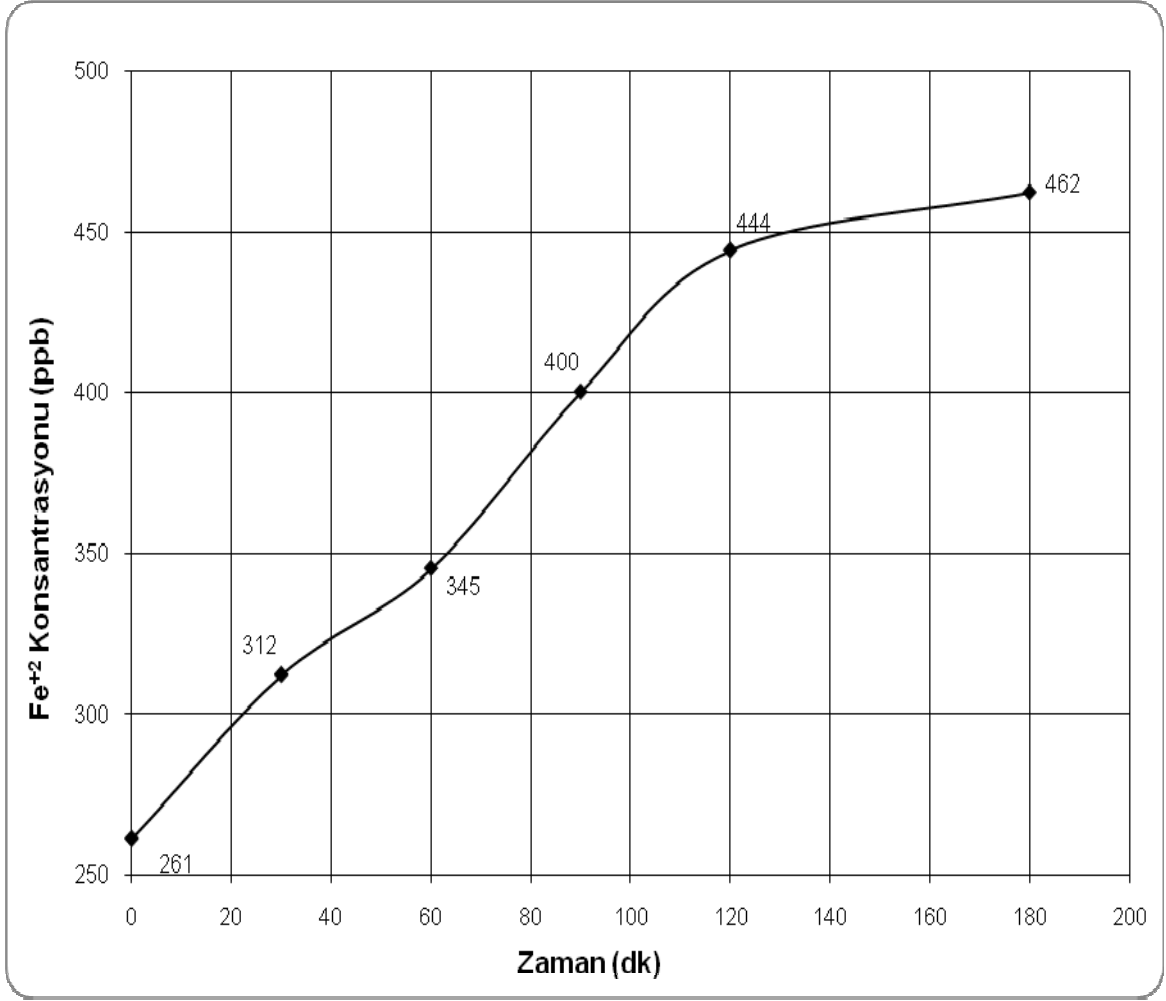
Bu sonuç farklılığına etki edebilecek diğer faktörler incelendiğinde pH dan da sözü edilebileceğinden Şekil 4.12.'de 4.38 olan pH değerinin Şekil 4.13.'de 4.46'ya

yükselmesine rağmen; diğer bir deyişle 0,08 lik bir pH değeri artışına rağmen 100 ppb'lik bir fark oluşması, katı sıvı oran değişiminin deney verilerini değiştirdiği sonucuna ulaşmamızı sağlamıştır.

Şekil 4.12. ve 4.13.'de, 30. ve 60. dakikaları ile 90. ve 120. dakikaları analiz verilerinde Fe^{+2} değerlerinin aralarındaki fark kıyaslandığında 30. dk verileri arasında 67, 60. dk verileri arasında ise 68 ppb' lik bir fark olduğu gözlenmiştir, yine aynı mantıkla 90. dk verileri arasında 108, 120. dk verileri arasında ise 100 ppb' lik fark oluşmuştur, 180. dk verilerine bakıldığında ise yine 0. dk'dakine benzer bir şekilde 86 ppb'lik fark oluşmuştur. Katı sıvı oranının 1/50'den 1/25'e çıkarılmış olması Fe^{+2} değerlerini yükseltmiş ama yükseliş oranları değişmemiş aynı dakikalarda benzer oranlarda arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.13. 1/25 karışım oranında 8 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.



Şekil 4.14. 1/25 karışım oranında 20 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ile elde edilen sonuçlar.

Zabol çöl topraklarının analiz verileri pH değerlerinin değişimi açısından incelendiğinde 5'in altında seyreden pH değer değişimlerinin, analiz verilerini düşük oranda arttırdığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.14.).

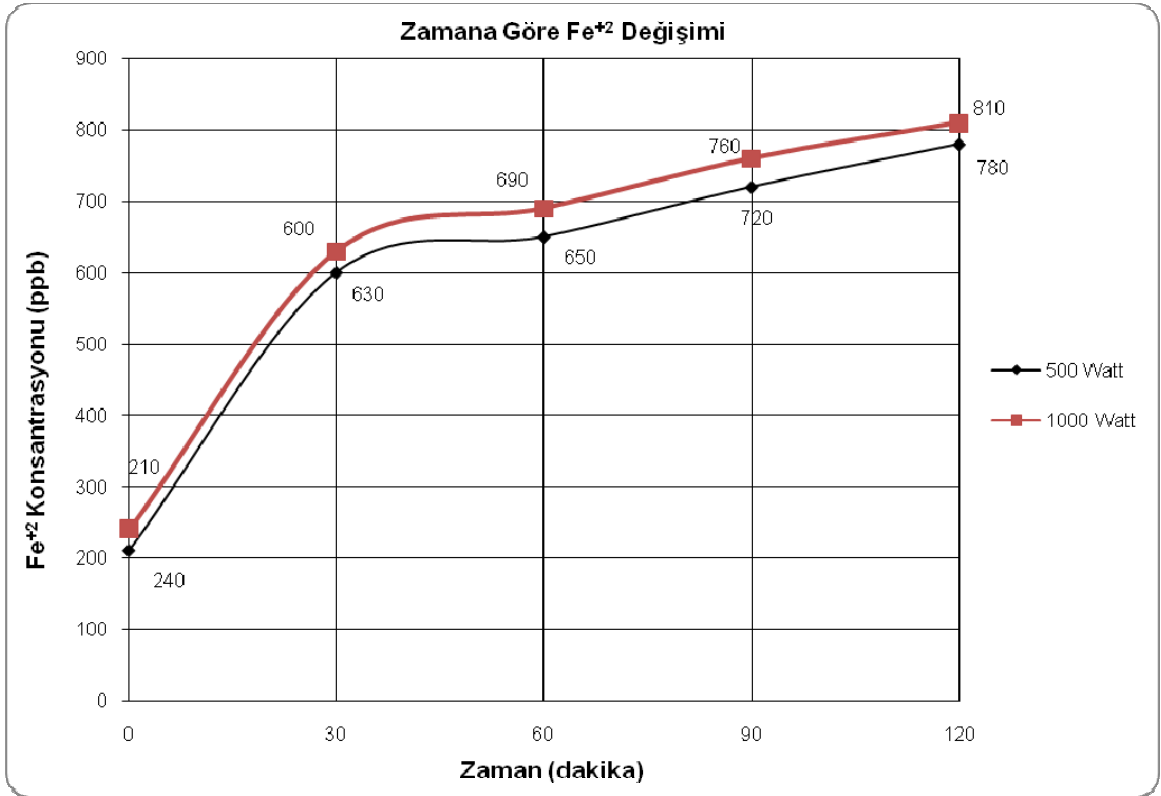
4.3. Diğer Toprak Örnekleri Üzerinde Yapılan Deneysel Çalışmalar

Tez çalışmasının bu bölümünde daha önceki çalışmalar için alınmış olan İran ve Afganistan toprak örnekleri ile Ülkemiz topraklarından Ankara (Beytepe) ve Tunçbilek Termik Santrali uçucu külü (Kütahya) örnekleri üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar 1/50 katı-sıvı oranına (10 g toprak/500 ml su) 10 ml amonyum asetat tamponu ilavesi ve soğutma sistemi kullanılarak yürütülmüştür.

4.3.1. İnan ve Afganistan toprak 6rnekleri 6zerinde yapılan deneysel 7alışmalar

İnan ve Afgan toprak 6rnekleri 6zerinde ışık şiddetinin etkisini belirlemek i7in iki ayrı ışık kaynağı (500 ve 1000 wattlık tungsten lamba) kullanılarak 2 set halinde deneyler ger7ekleştirilmiştir. Elde edilen sonu7lar şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.

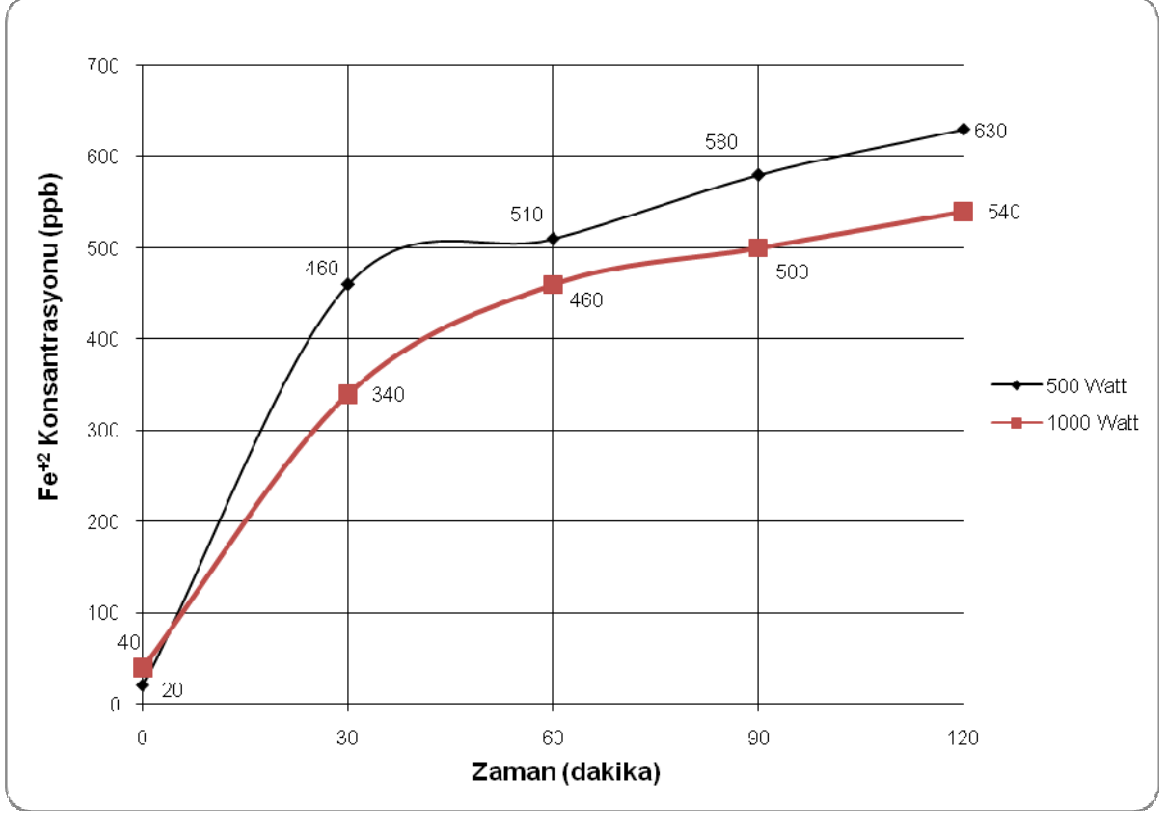
şekil 4.15'den de izlenebileceği gibi ışık şiddetinin değişmesi İnan toprağının Fe⁺² 6retim kapasitesi 6zerine 6nemli bir etkisi g6r6lmemiştir. Deney sonunda analiz miktarına bakıldığında sadece 30 ppb'lik bir farkın oluştuğu tespit edilmiştir. İki saatlik analiz sonu7ları karşılaştırdığında tez kapsamında 7alışılan toprak 6rnekleri i7inde 780 ppb'lik Fe⁺² konsantrasyon miktarı en y6ksek sonu7 olarak g6zlenmiştir.



şekil 4.15. İnan toprak 6rneğinin 500 ve 1000 Watt'lık ışık kaynağındaki deney sonu7ları.

Afgan toprak 6rneğinde yapılan deneysel 7alışmalar sonucunda ışık şiddetinin Fe⁺² oluşturma kapasitesi 6zerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. 500 watt'lık ışık

kaynağı kullanılarak yapılan çalışma sonunda 540 ppb kullanılabilir demir konsantrasyonu, 1000 wattlık ışık kaynağında 90 ppb'lik artış ile 630 ppb olarak bulunmuştur.



Şekil 4.16. Afganistan toprak örneğinin 500 ve 1000 Watt'lık ışık kaynağındaki deney sonuçları.

4.3.2. Türkiye toprak örnekleri üzerinde yapılan deneysel çalışmalar

Bu bölümde Ankara (Beytepe) toprağının Fe^{+2} konsantrasyonuna bakılmıştır. Katı sıvı oranı 1/50 (10 g Ankara toprağı / 500 ml saf su) olan karışıma 8 ml amonyum asetat tamponu ilave edilerek pH 5 değerinin altına düşürülmüştür. 500 Watt'lık tungsten ampul ile ışıklandırılan çözelti derin dondurucu ile soğutulmuş iki saat sonunda ölçüm yapılmıştır. Hazırlanmış olan bu numunenin Fe^{+2} konsantrasyonu spektrofotometrede ölçülerek 2 ppb bulunmuştur.

Ayrıca, Tunçbilek Termik Santralı uçucu külü içerisinde kullanılabilir demir üretim kapasitesi de incelenmiştir. Deneysel koşullar Beytepe toprak örneğinde olduğu

gibi uygulanmış benzer şekilde çok az Fe^{+2} konsantrasyonu (4 ppb) tespit edilmiştir.

Bunlara ek olarak bahar yağmurları toplanarak Fe^{+2} miktarı da ölçülmüş ve 07/05/2009 tarihinde 100 ppb ve 21/05/2009 tarihinde 20 ppb Fe^{+2} bulunmuştur. Fe^{+2} bulunamayan yağmur sularında ise o tarihlerdeki uydu fotoğraflarına bakılarak Sahra tozlarının gelmediği görülmüş veya güneş ışığının yetersiz geldiği düşünülmüştür.

5. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen tez çalışmasında çöl topraklarından değişik koşullar altında (katı-sıvı oranı, sıcaklık ve ışık) kullanılabilir demir (Fe^{+2}) üretim kapasitesi incelenmiştir. Bu amaçla Sahra tozu ile Zabol (İran) çöl toprakları üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sırasında ayrıca İran (Minab), Afganistan (Zabul-Kalat) ve Ülkemizden de Beytepe-Ankara ve Tunçbilek-Kütahya termik santral uçucu külü üzerinde de Fe^{+2} üretim kapasitesini incelemek amacı ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Sahra tozu örneği üzerinde 1/25 katı-sıvı oranında (20 g toz/500 ml su) ve 20 ml amonyum asetat tampon ilavesi ile yapılan çalışmada deney süresi 9 saate kadar uzatılmış, 2 saat sonundaki ölçümden sonra her saat başında analizler yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre üretilen Fe^{+2} miktarının %82.5'lik kısmı 2 saat sonunda gerçekleşmiştir. Bu nedenle deneysel çalışmaların büyük bölümünde 2 saatlik çalışma süresi yeterli görülmüştür. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların 2 saatlik süre sonundaki analiz sonuçları Çizelge 5.1.'de toplu olarak verilmiştir.

Sahra tozu örneği üzerinde sıcaklık ve ışık etkisinin Fe^{+2} üretimi üzerine etkisini incelemek amacı ile 1/100 katı sıvı oranında ve 5 ml amonyum asetat tampon ilavesi ile 3 set olarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Işık ve soğutma kullanılmadan yapılan deneysel çalışmada 2 saat sonunda 130 ppb Fe^{+2} oluşumu gözlenirken, ışık kaynağı açılarak yapılan ikinci deneyde ise 60 ppb'lik konsantrasyon artışı ile 190 ppb Fe^{+2} üretimi gerçekleşmiştir. Bu bölümde yapılan son çalışmada ise deney düzeneğinde soğutma sistemi de deneye katılarak yaklaşık 2 kat konsantrasyon artışı ile 365 ppb Fe^{+2} üretimi tespit edilmiştir (Çizelge 5.1). Bu sonuçlar Saydam ve Şenyuva'nın (2002) sahra tozu ile yaptıkları çalışmalar ile uyumluluk göstermektedir.

Çizelge 5.1. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaların toplu sonuçları (ppb).

DENEYSEL ÇALIŞMALARLA AİT TOPLU SONUÇLAR											
Deney Değişkenleri						Deney Süresi (dk)					1g Çöl Toprağında, Fe+2 miktarı (µg)
Toprak Cinsi	Katı Sıvı Oranı (g/ml) (Toprak / Saf Su)	Kullanılan Amonyum Asetat Miktarı (ml)	Uygulanan Nicel Değişkenler			0	30	60	90	120	
			Tungsten Ampül		Soğutma						
			500 Watt	1000 Watt							
Sahra Tozu	1/100	5 ml		X	X	50				365	36,50
						20				130	13
				X		20				190	19
	1/50	5 ml		X	X	18	310	405	470	485	24,25
		10 ml		X	X	20	330	435	510	545	27,25
		20 ml		X	X	32	264	390	540	570	28,50
	1/25	10 ml		X	X	20	420	510	580	620	15,50
		20 ml		X	X	74	440	530	605	682	17,05
Zabol Çöl Toprağı	1/50	8 ml	X		X	167	237	254	284	320	16
				X	X	167		252		316	15,80
					X	167		189		230	11,50
			X			167		203		262	13,10
						167		175		212	10,60
	1/25	8 ml	X		X	252	304	322	392	420	10,50
					X	252		280		342	8,55
			X			252		301		376	9,40
			X	X	252		270		304	7,60	
		20 ml		X	X	264		350		445	11,125
	X		X	261	312	345	400	444	11,10		
	İran Toprağı	1/50	10 ml	X		X	210	600	650	720	780
				X	X	240	630	690	760	810	40,50
X				X	40	340	460	500	540	27	
	X			X	20	460	510	580	630	31,50	

Işık ve soğutma etkisinin sahra tozu üzerinde Fe⁺² üretiminde olumlu etkilerinin belirlenmesinden sonra bundan sonraki deneysel çalışmalarda 1000 watt'lık ışık kaynağı ve soğutma sistemi ile çalışmalara devam edilmiştir. Katı-sıvı karışımlarının pH düzeyinin Fe⁺² oluşturma kapasitesi üzerine etkisinin

incelenmesi amacı ile 1/50 katı-sıvı oranında (10 gram sahra tozu/500 ml saf su) 5, 10 ve 20 ml miktarların amonyum asetat tampon çözeltisi ilaveleri ile 3 set deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu karışım oranlarında deney başlangıcında sırası ile 5.28, 4.62 ve 4.50 pH değerleri ölçülmüştür. İlave edilen amonyum asetat tampon miktarına dolayısı ile pH değerindeki düşme değerine göre üretilen Fe^{+2} miktarında belirgin artışlar her analiz seviyesinde (2 saat sonundaki ölçümler: 485, 545 ve 570 ppb) belirgin olarak tespit edilmiştir. 2 saat sonunda elde edilen Fe^{+2} konsantrasyonlarına karşı pH değerleri konularak çizilen ilişki grafiğinde de 0.97 korelasyon değeri tespit edilmesi bu durumu kanıtlamıştır (Bkz. Şekil 4.5.).

Aynı gözlem 1/25 katı-sıvı oranında hazırlanan karışım için yapılan 10 ve 20 ml tampon çözelti ilavesinde de izlenmiştir. 10 ml tampon ilavesi yapılan karışımda 620 ppb Fe^{+2} konsantrasyonu tespit edilirken, 20 ml amonyum asetat tampon çözelti ilave edilen karışımda bu değer 682 ppb'ye (Çizelge 5.1) yükselmiştir.

Çizelge 5.1'de sahra tozu için 1/50 ve 1/25 katı sıvı oranlarında, 10 ve 20 ml tampon çözelti ilavesi ile yapılan 4 set deneysel çalışma sonuçlarına bakıldığında katı madde miktarının fazla olduğu setlerde beklenildiği gibi Fe^{+2} üretim miktarı fazla olarak tespit edilmiştir. Bu iki karışım oranının 20 ml'lik tampon çözelti ilavelerinde 1/50 oranında 570 ppb Fe^{+2} konsantrasyon değeri bulunmuş iken 1/25 karışım oranında bu değer 682 ppb'ye yükselmiştir. Aynı durum 1/50 ve 1/100 karışım oranlarında 5 ml amonyum asetat ilavesi ile yapılan deneysel çalışmalarda sırası ile 485 ppb ve 365 ppb Fe^{+2} konsantrasyon değerleri ile gözlenmektedir.

Zabol (İran) çöl toprağının kullanılabilir demir üretim kapasitesi belirlemek amacı ile yapılan deneysel çalışmalardan belirlenen ilk önemli sonuç deney başlangıcında tespit edilen yüksek Fe^{+2} konsantrasyonu olmuştur (Çizelge 5.1). Deney başlangıcında 1/50 katı-sıvı oranında 167 ppb olan Fe^{+2} üretim kapasitesi 1/25 katı-sıvı oranında 252 ppb'ye yükselmiştir. Sahra tozunda yapılan deneysel çalışmalarda ise başlangıç konsantrasyonu genellikle 18-32 ppb arasında değişirken en yüksek değer 1/25 katı-sıvı oranında 20 ml amonyum asetat tampon çözelti kullanılarak yapılan deneysel çalışmada 74 ppb olarak tespit edilmiştir.

Zabol öl toprağının Fe^{+2} üretim miktarı üzerinde ışık ve sıcaklık etkisini belirlemek amacı ile 8 ml amonyum asetat tampon çözelti kullanarak, 1/50 ve 1/25 katı-sıvı oranlarında iki set halinde deneysel çalışmalar yürütölmüştür. Işık kaynağı kullanılmadan ve soğutma işlemi yapılmadan gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 1/50 katı-sıvı oranı için 2 saat sonunda 212 ppb Fe^{+2} konsantrasyonu tespit edilirken, 1/25 oranında beklenildiği ve sahra tozunda da olduğu gibi belirgin bir artış ile 304 ppb olarak ölçölmüştür. Her iki katı-sıvı oranına ışık ve sıcaklığın etkisini belirlemek için bu parametreler ayrı olarak uygulanarak yapılan çalışmalar sonucunda 2 saat sonundaki üretim miktarlarında artış tespit edilmiştir. Ancak ışık etkisinin soğutmaya göre Fe^{+2} üretiminde daha etkili olduğu gözlenmiştir. Işık kaynağı olarak Zabol öl topraklarında 500 watt'lık tungsten lamba kullanılmıştır. Işık şiddetinin kullanılabilir demir üretim kapasitesi üzerindeki etkisini belirlemek için ışık şiddeti 1000 watta çıkarılarak 1/50 karışım oranında 8 ml tampon ve 1/25 oranında 20 ml amonyum asetat tamponu kullanılarak iki adet deney gerçekleştirilmiş, 2 saat sonunda sırası ile 316 ve 445 ppb'lik Fe^{+2} konsantrasyonu tespit edilmiştir. Bu sonuç ışık şiddetindeki artışın Zabol öl toprakları üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir.

Zabol öl topraklarında her iki şartın (ışık ve soğuk ortam) kullanılması ile yapılan deneysel çalışmalarda daha verimli Fe^{+2} üretim sonuçları alınmıştır. Katı-sıvı oranları 1/50 ve 1/25 olan karışımlara 8 ml tampon çözelti ilavesi ile yapılan deneysel çalışmalarda 2 saat sonunda sırası ile 320 ve 420 ppb Fe^{+2} oluşumu tespit edilmiştir.

Karışımların pH değerinin Zabol öl toprağında Fe^{+2} üretimi üzerine etkisini belirlemek için 1/25 katı-sıvı oranında 8 ve 20 ml olarak ilave edilen amonyum asetat tampon çözelti ile yapılan deneysel çalışmalarda 2 saat sonundaki analizlere göre 24 ppb'lik bir artış tespit edilmiştir.

Tez alışması kapsamında değişik toprakların da Fe^{+2} üretim kapasitesini belirlemek amacı ile deneysel çalışmalar yürütölmüştür. Bu alışmalar 1/50 katı-sıvı oranında ve 10 ml amonyum asetat ilavesi ve ışık-soğutma şartlarında gerçekleştirilmiştir.

İran toprağı, Zabol (İran) çöl toprağında olduğu gibi başlangıç Fe^{+2} konsantrasyonu yüksek (210 ve 240 ppb) tespit edilmiştir. Bu toprak örneğinin 2 saat sonundaki Fe^{+2} üretim miktarı da oldukça yüksek bulunmuştur (Çizelge 5.1). İki değışik ışık şiddetinde (500 ve 1000 watt) yapılan deneysel çalışmalarda sonuç üretim miktarları arasında Zabol çöl toprağında olduğu gibi önemli bir fark (30 ppb) oluşmadığı gözlenmiştir.

İran toprağından farklı olarak, Afgan toprak örneğinde ışık şiddetinin önemli bir etken olduğu tespit edilmiştir. 500 watt'lık ışık kaynağı kullanılarak 2 saat sonunda 540 ppb Fe^{+2} üretimi oluşur iken, 1000 watt kullanılan deneysel düzenekte bu değer 630 ppb olarak tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda çöl topraklarından kullanılabilen demir üretim kapasitesi katı-sıvı oranı, pH ve sıcaklığın düşmesi ile arttığı tespit edilmiştir. Kısaca ortam ne kadar asittik ise Fe (II) miktarı o kadar çok çıkmaktadır. Aynı şekilde sıcaklığın düşmesi de Fe^{+2} miktarını arttırmıştır.

Ölçülen Fe^{+2} konsantrasyonlarına bağlı olarak 1 g çöl toprağındaki μg cinsinden Fe^{+2} değerleri hesaplanarak Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Hesaplanan değerlere göre en düşük katı sıvı oranında Fe^{+2} miktarı en yüksek bulunmuştur.

Bilinen bir olgu neticesinde sıcaklığın artmasıyla tepkimenin hızı artar, endotermik veya ekzotermik oluşuna bağlı olarak iyon derişimi değışir. Fe^{+2} 'nin iyon değışiminin soğukta arttığı, yapılan deneyler sonucu da belirlenmiştir. Saydam ve Şenyuva (2002), sahra tozları üzerinde gerçekleştirdikleri deneylerde, reaksiyonun bulut içerisinde yani soğuk ortamda gerçekleştiği laboratuvar ortamının da doğrulanmıştır.

Otomatik analiz sistemindeki sonuçlarla, laboratuvardaki spektrofotometrede ölçülen numunelerin analiz verileri paralel çıkmıştır.

Sonuç olarak çöl kökenli tozların bulut içerisinde gösterdiği davranış şekilleri detaylı incelemeye değer olduklarını bir kez daha kanıtlamıştır. Geline bu aşamada çöl kökenli tozların bulut içerisindeki reaksiyon zincirini başlatabilmesi

için öncelikle tozun bulut içerisindeki su ile ıslanması ve içerdiği bakteri ve mantarların aktif hale geçmesi gerekmektedir.

Aktif hale geçen bakteri ve mantarlar okzalat üretmekte ve ortamda bulunan kil mineralleri ile demir okzalat oluşturmaktadır. Meydana gelen demir okzalat ise yeterli güneş ışığı mevcut ise dekarboksilasyon reaksiyonu sonucunda indirgenmiş demir üretmektedir. Buraya kadar anlatılan konular daha önce yapılan çalışmalarda gösterilmiştir. Bu çalışmada da çeşitli çöl topraklarının miktara bağımlı olarak ürettikleri indirgenmiş demir seviyeleri tespit edilmiştir. Beklendiği gibi kullanılan çöl tozunun artması ile birlikte doğal olarak indirgenmiş demir seviyelerinde yükselmeler izlenmiştir.

Bu tez çalışmasında ilk kez indirgenmiş demir üretimi sürecine bulut içerisindeki koşulların nasıl etki edebileceği denenmiş ve çarpıcı sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyon kinetiğinin ortamın soğuması ile birlikte daha da verimli olduğu ve daha fazla indirgenmiş demir ürettiği izlenmiştir.

Bu genelde beklenmeyen bir süreçtir çünkü bulut içerisindeki reaksiyon sürecinin başlangıcı bakteri ve mantarların su ile teması ile oluşmaktadır. Mace ve arkadaşları (2003) tarafından da gösterildiği gibi sahradan kaynaklanan yağmur örneklerinde varlığı tespit edilen amino asitlerin basit mikroorganizmalar tarafından üretildiği düşünülürse ortaya bakterilerin ıslanma sürecinden sonra yok olmadıkları ve bulut içerisindeki varlıklarını sürdürdükleri anlaşılmaktadır.

Bakteri ve mantarların okzalat çıkarmaları ve yeterli güneş ışığı altında kullanılabilir demir ve kil mineralinin kristal yapısının parçalanması sonucunda ortaya çıkan diğer bazı elementleri de kullanması sonucunda amino asitleri üretebildikleri ileri sürülebilir.

Ancak sonuç olarak bakteri ve mantarların faaliyetleri sürecinde oluşan bir dizi reaksiyon mekanizmasının daha soğuk bir ortamda daha verimli demir üretmesi detaylı incelenmesi gereken bir olgudur.

Bakteri ve mantarların uygun nem ve sıcaklık koşullarında çoğalmaları bilinen bir konudur. Örneğin *E.Coli* kültürleri dahi 37 derecenin üzerinde ve sabit sıcaklık ve nem koşullarında gerçekleştirilmektedir. Bakteri ve mantarların çoğalmalarında sıcaklığın rolü o kadar önemlidir ki kültür ortamları yeterli sabit sıcaklıkta tutulmazlar ise yetişen türlerde dahi değişimlerin olduğu bilinmektedir (Gaudet, 1996).

Bir başka değişle bakteri ve mantarların sıcaklık ile olan pozitif ilişkileri bu kadar detaylı şekilde bilinirken aynı bakteri ve mantarların bulut içerisindeki davranış şekillerinin değişmesinin incelemesi gereklidir.

Dekarboksilasyon reaksiyonu sonucunda oluşan karbondioksitin mikro düzeyde de olsa sera gazı davranışını bulut içerisinde de sürdürmesi ve ışık kaynağından gelen enerjiyi ısı kaynağı olarak aktarması ve reaksiyon sürecini hızlandırması akla gelebilecek en bilimsel davranış şekli olmaktadır, ancak bu çalışmanın sonuçları tüm bunları daha detaylı araştırılması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Yağmur suyunda beklenen değerlerin ölçülememesi de enteresan bir konudur. Akla iki olasılık gelmektedir. Birincisi yağmur suyunda izlenen seyrelmenin veya meydana gelen indirgenmiş demirin bakteri ve mantarlar tarafından kullanılması ile ortamdan giderilmesi bu iki alternatifini oluşturmaktadır.

Bunun izlenebilmesi için belirli bir meteorolojik sistemin hareketi boyunca oluşturduğu yağmur örneklerinin izlenmesi gerekmektedir. Yurdumuzda genelde güneybatı kuzeydoğu istikametinde gözlenen böyle sistemlerden koordineli bir şekilde örnekler alınmalı ve indirgenmiş demir ve diğer metabolik ürünlerin analizi yapılmalıdır.

Metabolik ürünlerin izlenmesi bize kullanılabilir demirin bulut içerisindeki sonlanması hakkında da bilgi verecektir. Eğer amino asitler artarken kullanılabilir demirin azalması izlenebilir ise bu bize yukarıda önerilen mekanizmanın gerçekleştirdiğini gösterecektir.

Bu ve benzeri deneylerin hem laboratuvar ölçeğinde hem de gerçek örneklerde izlenmesinin yapılması ile tabiatın davranışları hakkında çok değerli bilgilere ulaşılmış olacaktır.

Geliştirilen sistemin de kullanılabilir demir ölçümleri için yeterli olduğu gösterilmiştir.

Geliştirilen otomatik demir ölçüm sistemi de bu şekilde yapılacak koordineli izleme programları için değişik yerlerde aynı yöntemlerin kullanılabilmesine ve insan kaynaklı hataların en aza indirilmesini de sağlayacağı için önemlidir.

KAYNAKLAR

Akçalı, A., Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı, Cemal Gürsel Cad., No: 18, Ankara.

Avila A., Alorcon M. and Queralt I., 1998, The chemical composition of dust transported in red rains-its contribution to the biochemical cycle of a holm oak forest in catalonia (Spain), *Atmospheric Environment* 32, No.2 179-191.

Ball, J. W., Nordstorm, D., K., McCleskey, R., B., Bangthanh, T., 1999, A new Method for the Direct Determination of Dissolved Fe(III) Concentration in Acid Mine Waters, U. S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 99 – 4018A, Volume 1, 297 – 305.

Bennama, M. M., 2005, Libya Toprak Örneklerinin Bazı Özelliklerinin Saptanması, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Blain, S., Tréguer, P., 1995, Iron (II) and iron (III) determination in sea water at the nanomolar level with selective on – line preconcentration and spectrophotometric determination, *Anal. Chim. Acta*, 308, 425.

Caquineau, S., A. Gaudichet, L. Gomes, and M. Legrand (2002), Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions, *J. Geophys. Res.*, 107(D15), 4251, doi:10.1029/2000JD000247.

Chapin, T. P., Jannasch, H. W., Johnson, K. S., 2002, In situ osmotic analyzer for the year - long continuous determination of Fe in hydrothermal systems, *Anal. Chim. Acta*, 463, 265.

- Chin, C. S., Coale, K. H., Elrod, V. A., Johnson, K. S., Massoth, G. J., Baker, E. T., 1994, *In situ* observations of dissolved iron and manganese in hydrothermal vent plumes, Juan de Fuca Ridge, J. Geophys. Res., B3, 4969.
- Coale, K. H., Chin, C. S., Massoth, G. J., Johnson, K. S., Baker, E. T., 1991, *In situ* chemical mapping of dissolved iron and manganese in hydrothermal plumes. Nature, 352, 325.
- Coude – Gausson, G., 1991, Les Poussières Sahariennes, John Libbey Eurotext, 485 pp.
- Croot, P.L., Johansson, M., 2000, Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC), Electroanalysis, 8, 565.
- Çingir, F., 2003, Topraktaki Demir Mineralleri ve Demirin Bitki Tarafından Emilmesi, http://www.akvaryumkulubu.org/makale.php?makale_id=28.
- Fischer, A.C., Verburg, T.G. Wolterbeek, H., Th 2007 Off – line chromatographic assessment of Fe (II) in seawater, Talanta, 72, 54 – 59.
- Ganor, E., Mamane, Y., Transport of Saharan Dust Across the Eastern Mediterranean, Atmospheric Environment, 15, 57-64, 1982.
- Gaudet, I.D., Florence I.Z. and Coleman R.N., 1996, Evaluation of Test Media for Routine Monitoring of Escherichia coli in Nonpotable Waters applied and environmental microbiology, nov, p.p. 4032–4035
- Gibbs, M. M., 1979, A simple method for the rapid determination of iron in natural waters, Water Res., 13, 295.
- Goudie, A. S., Middleton, N. J., Saharan dust storms: nature and consequences, Earth – Science, 56, 179 – 204.

- Griffin, D.W., Garrison, V.H., Herman, J.R and Shinn, E.A., 2001, African desert dust in the Caribbean atmosphere: Microbiology and public health, *Aerobiologia*. 17, pp. 203–213.
- Gündüz, T., 2004, *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitapevi, 74 – 123 s.
- King, D. W., Lin, J., Kester, D. R., 1991, Determination of Fe(II) in seawater at nanomolar concentrations, *Anal. Chim. Acta*, 247:125 – 132.
- Kubilay, N. ve Saydam, A.C., 1995 Trace elements in atmospheric particulates over the Eastern Mediterranean; Concentrations, sources, and temporal variability. *Atmos.Env.*, 29: 2289-2300.
- Kubilay, N. N., 1996, The Composition Of Atmospheric Aerosol Over The Eastern Mediterian: The Coupling Of Geochemical And Meteorological Parameters. P.D., in Marine Sciences, Middle East Technical University.
- Kundra, S. K., Katyal, M., Singh, R. P., 1974, Spectrophotometric determination of copper (I) and cobalt (II) with ferrozine, *Anal. Chem.*, 46, 11, 1605.
- Lambert, F., B. Delmonte, J.R. Petit, M. Bigler, P.R. Kaufmann, M.A. Hutterli, T.F. Stocker, U. Ruth, J.P. Steffensen and V. Maggi. 2008. Dust-climate couplings over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core. *Nature*, Vol. 452, pp. 616-619.
- Lin, J., Kester, D. R., 1992, The kinetics of Fe(II) complexation by ferrozine in seawater, *Mar. Chem.*, 38, 283-301.
- Martin, J.H., Coale, K.H., Johnson, K.S., 1994, Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean., *Nature*, 371, pp: 123-129
- Prospero, J.M., 1999 Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States, *PNAS* vol. 96 no. 7 3396-3403

- Rijkenberg, M.J.A., Fischer, A.C., Kroon, J.J., Gerringa, L.J.A., Timmermans, K.R., Wolterbeek, H.Th. and de Baar, H.J.W., 2005, The influence of UV irradiation on the photoreduction of iron in the Southern Ocean, *Mar. Chem.*, 119.
- Saydam, A.C. and Polat, İ., 1999, The impact of Saharan dust on the occurrence of algal blooms. In Borrell, P.M. & Borrell, P. [Eds.] *Proceedings of the EUROTRAC Symposium*, WITpress, Ashurst, Southampton, pp:656-63
- Saydam, A. C., Ağustos 2000, Türkiye'nin Bilinmeyen Kaynağı, Çöl Tozundan Kar, *Bilim ve Teknik*, 68-72.
- Saydam, A.C. and Senyuva, H.Z., 2002, Deserts: Can they be the potential suppliers of bioavailable iron? *Geophys. Res. Lett.*, 29 (11), 10.1029/2001GL013562.
- Saydam, A.C., 1996, Can we predict harmful algae blooms IOC. HAN. No:15 pp 7 ISSN 0020-7918
- Sarradin, P. M., Le Bris, N., Le Gall C., Rodier, P., 2005, Fe Analysis by the ferrozine method: Adaptation to FIA towards in situ analysis in hydrothermal environment, *Talanta*, 66, 1131 – 1138.
- Stookey, L. L., 1970 Ferrozine: a new spectrophotometric reagent for iron, *Anal. Chem.*, 42,779 – 781.
- Skoog, D. A., Donald, M. W., Holler, F. J., 1996, *Analitik Kimya Temelleri*, (çev: Prof. Dr. O. Yavuz Ataman, Prof Dr. M. Tevfik Orbey, Prof. Dr. Esmâ Kılıç, Prof. Dr. A. Osman Solak, Doç. Dr. Ziya Kılıç, Prof. Dr. A. Rehber Türker, Prof. Dr. Fitnat Köseoğlu, Doç. Dr. Hazma Yılmaz), Bilim Yayıncılık, 303 – 305 s.
- Sulzberger, B. and Laubscher, H., 1995, Reactivity of various types of iron(III)

(hydr)oxides towards light-induced dissolution, *Marine Chemistry*.50, pp:103-115

Tekin, N., 2003, Measurement of the Spectroscopic Properties of Benzoic Acid – Solvent Systems by UV – Spectrophotometry, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5,2, 55 – 64.

Üşenmez, Ş., 1985, Mühendisler için jeoloji, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Viollier, E., Inglett, P. W., Hunter, K., Roychoudhury, A. N., Van Cappellen, P., The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters, *Applied Chemistry*, 15, 785 – 790.

Weeks, D. A., Bruland, K. W., 2002, Improved method for shipboard determination of iron in seawater by flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, 1, 21.

Yaloon, D. H., 1997, Soils in the Mediterranean region: what makes them different?, *Catena*, 157 – 169.

Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R.A. and Brown, P.R., 1992, Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols, *Nature*,355, pp. 537-539.

Zuo, Y., and Hoigne, J., 1992, Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes, *Environ. Sci. Technol.*, *Marine Chemistry*, 26: 1014-1022

İnternet (www/ftp) kaynakları:

<http://www.uoguelph.ca/~antton/circ/sensor3.htm>

<http://modis-land.gsfc.nasa.gov.tr>

<http://www.akvaryumkulubu.org/makale.php?makaleid=28>

<http://www.duzen.com.tr/index.aspx?ISLEM=MAKALEGOSTER&ID=11>

<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>

<http://www.uoguelph.ca/~antton/circ/sensor3.htm>

<http://www.purefood.org/madcow/dust9901.cfm>

Sözlü Görüşme

A.C.Saydam, 2009, Sözlü görüşme, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği
Bölümü, Beytepe 06532, Ankara

ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI : Ayşe Sevilay SOLMAZ

DOĞUM YERİ : Beypazarı

DOĞUM YILI : 1978

MEDENİ HALİ : Evli

EĞİTİM VE AKADEMİK DURUMU:

LİSE 1991 – 1994 Ankara Başkent Lisesi.

LİSANS 1996 – 2000 Cumhuriyet Üniversitesi Müh. Fak. Çevre Müh. Bölümü

YABANCI DİL : İngilizce

İŞ TECRÜBESİ : --