

**ÇEVRESEL METAL KİRLİLİĞİNİN
BELİRLENMESİNDE
BİYO-İNDİKATÖR OLARAK
BİYO-KOLLEKTÖRLERİN
ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**MURAT GÜNEY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2007**

**ÇEVRESEL METAL KİRLİLİĞİNİN BELİRLENMESİNDE
BİYO-İNDİKATÖR OLARAK BİYO-KOLLEKTÖRLERİN
ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**MURAT GÜNEY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2007**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. ADİL ELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Adil ELİK

Üye: Yrd. Doç. Dr. Fehiman ÇİNER

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

-----/-----/ 2007

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. H. Hüseyin BAŞIBÜYÜK

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'nce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Bu tez çalışması CÜBAP komisyonunun F-182 no'lu projesi kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Partiküler Maddeler ve Etkileri.....	2
1.2. Hava Kirliliği ve Çevre.....	4
1.2.1. Hava kirliliğinin bitkiler üzerine etkileri.....	5
1.2.1.1. Hava kirliliğinin bitkiler üzerine doğrudan etkileri.....	5
1.2.1.2. Hava kirliliğinin yaprak yüzeyine teması ile oluşan zararlı etkileri.....	6
1.2.1.3. Hava kirliliğinin bitkiler üzerine dolaylı etkileri.....	6
1.3. Metal Kirliliği ve Çevre.....	7
1.4. Bitkiler ve Ağır Metaller.....	11
1.4.1. Bitkilerdeki ağır metallerin seviyeleri.....	12
1.4.2. Bitkilerdeki ağır metallerin toksik etkileri.....	12
1.4.3. Bitki dokuları.....	12
1.4.4. Mevsimlik etkiler.....	13
1.5. Önemli Metal Kirleticiler.....	14
1.6. Çevresel Örneklerin Ağır Metal Analizine Hazırlanması.....	24
1.6.1. Örneğin ve incelenen analitin sınıflandırılması.....	24
1.6.2. Temel hata kaynakları.....	25
1.6.3. Örnekleme hataları.....	26
1.6.4. Toplama ve Saklama Sırasında Bulaşmalar.....	26
1.6.5. Analize hazırlık basamağında oluşan bulaşmalar.....	27
1.6.6. Spektroskopik ölçümlerde meydana gelebilecek bulaşmalar ve hatalar.....	28
1.7. Çevresel Biyo-kollektörlerin Analize Hazırlanması.....	29
1.8. Biyo-kollektörlerle İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	30
1.9. Ultrasonik: Liçing İçin Güçlü Bir Araç	35
1.9.1. Ultrasonik dalga.....	35
1.9.2. Kavitasyon oluşumu.....	36
1.9.3. Ultrasonik destekli liçing.....	38
1.9.3.1. Ultrasonikasyonun uygulandığı üniteler.....	40
1.9.4. Günümüzde ultrasound destekli liçing uygulamaları.....	41
1.10. Amaç.....	44

2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	45
2.1. Örnekleme Siteleri.....	46
2.2. İncelenen Materyaller.....	46
2.2.1. Yerel örnekler.....	46
2.2.2. Standart Referans Materyal.....	49
2.3. Kullanılan Reaktif ve Aygıtlar.....	50
2.4. İncelenen Materyallerin Liçinge Hazırlığı.....	50
2.4.1. Standart referans materyal, NIES CRM-7.....	50
2.4.2. Biyo-kollektörler.....	50
2.4.2.1. Öğütülmemiş örnekler.....	50
2.4.2.2. Öğütülmüş örnekler.....	50
2.5. Biyo-kollektörlerin Analize Hazırlığı.....	51
2.5.1. Ultrasonik problu liçing.....	51
2.5.2. Ultrasonik banyolu liçing.....	51
2.5.3. Kuru küllendirme.....	51
2.6. Element Belirleme.....	52
3. BULGULAR.....	53
3.1. Yaş Biyo-kollektörlerin Ağır Metal İçerikleri.....	53
3.2. Metallerin Liçing Verimine Ultrasonik Yöntemlerin ve Öğütmenin Etkisi.....	55
3.3. Kuru Biyo-kollektörlerin Ultrasonik Liçing ve Kuru Küllendirme Verilerinin Karşılaştırılması.....	56
3.4. Ultrasonik Problu Liç Artıklarının Ağır Metal İçerikleri.....	57
3.5. Standart Referans Örnekte Geri Kazanım.....	58
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	60
5. KAYNAKLAR.....	65
6. ÖZGEÇMİŞ.....	74

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**ÇEVRESEL METAL KİRLİLİĞİNİN BELİRLENMESİNDE
BİYO-İNDİKATÖR OLARAK BİYO-KOLLEKTÖRLERİN
ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Murat GÜNEY

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Adil ELİK

2007, 74 sayfa

Bu çalışmada, problu ve banyolu ultrasonik liçing tekniği kullanılarak, çevresel metal kirliliğinin izlenmesi ve kirletici kaynakların belirlenmesi için bir izleme modeli olarak *Pinus sylvertris* L. (Sarı Çam), *Picea orientalis* L. (Doğu Ladini)(Pinaceae), *Robinia pseudoacacia* L. (Yalancı Akasya)(Fabaceae), *Morus rubra* L. (Sarkık Dut) (Moraceae), *Thuja orientalis* L. (Doğu Mazısı)(Cupressaceae), *Aesculus hippocastanum* L. (At Kestanesi)(Hippocastaneaceae), *Lolium perenne* (Çimen)(Poaceae), *Acer negundo* L. (Dişbudak yapraklı Akçaağaç)(Aceraceae) ve *Juniperus sabina* (Sabin Ardıcı)(Cupressaceae) gibi biyo-kollektörlerin etkinliğinin araştırılması ve biyo-kollektörlerin birbiri arasındaki istatistiksel ilişkilerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca biyo-kollektörlerin kuru-yaş ve öğütülmüş-öğütülmemiş pozisyonlardaki etkinlikleri incelenmiştir. Genel olarak Dişbudak Yapraklı Akçaağaç, At Kestanesi, Doğu Ladini, Yalancı Akasya ve Çimen' in daha etkin biyo-indikatör olduğu bulunmuştur. Biyo-kollektörlerin ultrasonik problu yöntemle analize hazırlığında yaş biyo-kollektör kullanımı ve öğütmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal Kirliliği, Biyo-indikatör, Biyo-kollektör, Ultrasonik liçing, AAS

SUMMARY

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY OF BIO-COLLECTORS AS
BIO-INDICATORS FOR THE DETERMINATION OF ENVIRONMENTAL METAL
POLLUTION

by

Murat GÜNEY

Cumhuriyet University, Science Institution Chemistry Department

Supervisor: Assistant Prof. Adil ELİK

2007, 74 pages

This study was aimed to investigate the efficiencies of bio-collectors such as *Pinus sylvertris* L., *Picea orientalis* L.(Pinaceae), *Robinia pseudoacacia* L.(Fabaceae), *Morus rubra* L. (Moraceae), *Thuja orientalis* L.(Cupressaceae), *Aesculus hippocastanum* L. (Hippocastaneceae), *Lolium perenne* (Poaceae), *Acer negundo* L.(Aceraceae) and *Juniperus sabina* (Cupressaceae) as a tracing model for determining pollutant sources and monitoring environmental metal pollution by using an ultrasonic leaching technique with probe and bath cleaner as well as to determine the statistical relationship between bio-collectors. Besides, efficiencies of bio-collectors conditioned as dry and wet (fresh) and also grinding and non-grinding condition of bio-collectors were studied. Generally, *A. negundo*, *A. hippocastanum*, *P. orientalis*, *R. pseudoacacia* and *L. perenne* have been determined as more effective bio-indicators. When bio-collectors were prepared for analysis by using ultrasonic probe technique, fresh bio-collectors and grinding were proven to be more effective.

Keywords: Metal pollution, Bio-indicator, Bio-collector, Ultrasound leaching , AAS

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, bilgi, hoşgörü, anlayış ve deneyimlerinden yararlandığım tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Adil ELİK' e,

tez çalışmamda kullanmış olduğum bitki türlerinin adlandırılması ve temel özellikleri gibi bilgilerin sağlanmasında yardımlarını esirgemeyen, engin bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü öğretim üyesi ve Eğitim Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Necati ÇELİK hocama ve yine bitki türleri ile ilgili literatür araştırmalarımnda benden desteklerini eksik etmeyen Yrd. Doç. Dr. H. Aşkın AKPULAT, Arş. Gör. Ergün KASAKA ve Arş. Gör. Salih GÖRGÜN' e,

Atomik Absorpsiyon analizleri sırasında cihazda meydana gelen arıza nedeniyle ölçümlerin tamamlanması için desteklerini esirgemeyerek Kimya Mühendisliği' nin kapılarını sonuna kadar açan bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Hülya GÜLER' e ve Yrd. Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA' ya ve Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarları (KİMAL)' nda beraber analizleri tamamladığımız Uzman Hasan PINAR' a,

ayrıca katkılarından dolayı Kimya bölümünün değerli hocalarına, çalışma arkadaşlarıma ve deneysel çalışmalarda gece-gündüz demeden bana yardımcı olan Kimya Bölümü öğrencilerine,

deneysel çalışmalar süresince kullanmış olduğum çift distile su için BİGMA GRUP BİO-VET Veteriner İlaçları Ltd. Şti.' ne, Sivas iline ait QUICKBIRD uydu görüntüsü için Sivas Belediyesi SİBESKİ Müdürlüğü' nde görevli Çevre Mühendisi Can Bülent KARAKUŞ' a,

kişisel kütüphanemi oluşturmamda ve tezle ilgili kitap, makale, derleme, program v.s. kaynakların sağlanmasında paylaşım desteklerinden dolayı www.forumakademi.org yöneticilerine, teşekkürlerimi sunarım...

Murat GÜNEY

Bugüne kadar bana her anlamda destek veren, elde ettiğim başarılarıdaki en büyük paya sahip, daima yanımda olacaklarına inandığım aileme de en içten dileklerle teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım...

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Metallerin çevrede küresel devri.....	8
Şekil 1.2. Trafik yoğunluğu ve bitkilerdeki Pb arasındaki ilişki.....	16
Şekil 1.3. Gerçek örneklerin çözünürleştirme yöntemleri.....	30
Şekil 1.4. Ultra ses spektrumu.....	36
Şekil 1.5. Katı-sıvı ara yüzeyinde kavitasyon etkisi.....	37
Şekil 1.6. Bir kabarcığın maksimum boyuta büyüyerek çökmesi.....	38
Şekil 1.7. Ultra ses destekli analitiksel işlem basamakları.....	39
Şekil 1.8. Ultrasonik banyo ünitesi.....	40
Şekil 1.9. Ultrasonik prob ünitesi.....	40
Şekil 2.1. Örnekleme Siteleri.....	47
Şekil 2.2. İncelenen biyo-kollektör materyallerinin resimleri.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Partiküler kirletici yayımları.....	2
Çizelge 1.2. Hava kirliliğinin sebep olduğu bitki hasarları.....	6
Çizelge 1.3. Endüstri tipine bağlı olarak çeşitli endüstrilerde bulunan ağır metaller.....	10
Çizelge 1.4. İnsan tarafından alınan metaller.....	11
Çizelge 1.5. Bitkilerin değişik dokularındaki Pb derişimleri, ppm.....	13
Çizelge 1.6. Egzoz gazları için tespit edilen kurşun bileşikleri, bu bileşiklerin yüzdeleri ve bu yüzdelerin zamanla değişimleri.....	17
Çizelge 1.7. Bitkilere göre ağır metal ve mikro-elementlerin toksik değerleri.....	31
Çizelge 1.8. Farklı ülkelerden toplanan yıkanmamış <i>Nerium oleander</i> L. yapraklarının metal derişimleri, ppm.....	32
Çizelge 1.9. Uygulamada çözünürleştirme tekniklerinin karşılaştırılması.....	43
Çizelge 2.1. Sivas ili 2006 yılı meteorolojik verileri.....	45
Çizelge 2.2. FAAS analizleri çalışma parametreleri.....	52
Çizelge 3.1. Site 1' de yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri.....	54
Çizelge 3.2. Site 2' de yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri.....	54
Çizelge 3.3. Site 3' te yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri.....	54
Çizelge 3.4. Site 4' te yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri.....	55
Çizelge 3.5. Site 5' te yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri.....	55
Çizelge 3.6. Site 3'teki bazı biyo-kolektörlerin öğütölmüş-öğütölmemiş ve ultrasonik banyo-prob etkinliği verileri.....	56
Çizelge 3.7. Site 3' ten alınan kurutulmuş Çam, Doğu Ladini ve Doğu Mazısı örneklerinin ultrasonik liçing ve kuru küllendirme verileri.....	57
Çizelge 3.8. Site 1' deki biyo-kollektörlerin ve liç artıklarının ağır metal içerikleri.....	58
Çizelge 3.9. NIES CRM-7 Standart Referans çay örneğinde ultrasonik liçing yöntemleri ile geri kazanım verileri.....	59
Çizelge 4.1. Tüm sitelerde biyo-kollektör metal derişimlerinin Yalancı Akasya metal derişimlerine oranı verileri.....	61

1. GİRİŞ

Günümüzde sürekli değişim gösteren dünyamız koşulları içerisinde değişmeyen en önemli gerçek olan çevre olgusu, mevcut tüm değerleri ile korunması ve gelecek kuşaklara devredilmesi gereken bir bütündür.

Hızlı nüfus artışı ile düzensiz ve çarpık kentleşmenin yanı sıra bilim ve teknoloji alanındaki gelişmeler ile de insanlar, doğa üzerindeki egemenliğini artırırken, sınırlı olan temel çevre kaynaklarının tükenmesine, doğanın giderek bir çöplüğe dönüşmesine ve sonuç olarak yaşamsal önemi olan doğal dengelerin bozulmasına neden olmaktadır. Önceleri sadece kirlenme olarak algılanan ve gün geçtikçe toplumsal hayatın bütün alanlarını kapsayan çevre sorunları üzerinde tartışma ve araştırmalar gittikçe yoğunlaşmaktadır.

Yeryüzünü saran ve kalınlığı 120 km' ye yaklaşan gazlar karışımına atmosfer (hava) denir. Hava kirlenmesi havanın gerek insan gerekse tabiata zarar verecek hale gelmesidir. Troposfer insani (antropojenik) ve yeryüzü kökenli doğal etkinliklerin içinde gerçekleştiği atmosferin en küçük hacimli ve toprağı saran tabakasıdır. İnsansal ve doğal etkinlikler sonucu, havada yabancı maddelerin, canlı hayatına ve ekolojik dengeye ölçülebilir bir değişiklik meydana getirecek düzeye ulaşmasına atmosfer kirliliği (hava kirlenmesi) denir (Elik, 1995).

Canlı varlıkların hayati bağlarla bağlı oldukları, etkiledikleri ve etkilendikleri mekan birimlerine *ortam*, bir canlının ya da canlılar toplumunun yaşamını sağlayan ve onu devamlı olarak etkisi altında bulduran süreçler, enerjiler ve maddesel varlıkların bütünlüğüne *çevre* denir (Kocataş, 2006). Enerji dağılımı, radyasyon düzeyi, kimyasal ve fiziksel bileşim ve mikroorganizma bolluğu açısından çevrenin olumsuz değişmesine çevresel kirlenme denir. Bu değişimler doğrudan insanlar tarafından yapıldığı gibi, su, tarımsal faaliyetler ve biyolojik ürünlerden de kaynaklanabilir.

Başlıca çevre kirleticileri; partiküller ve taşıdığı ağır metaller, kükürtlü maddeler (SO_x ve H_2S), hidrokarbonlar (HC), azot oksitler (NO_x), karbon oksitler (CO ve CO_2), halokarbonlar (XC), radyoaktif maddeler, plastik maddeler, deterjanlar, pestisitler ve mikroorganizmalardır.

Değişik kaynaklardan atmosfere yayılan bu kirlenici maddeler çevre kirliliği yaratmaktadır. Günümüzde insan kaynaklı atıkların çevrede hızla artmaları bazı önemli çevresel problemlere neden olmaktadır. Kirlenici maddelerin en önemlileri ortamda uzun süre kalan toksik etkiye sahip kimyasal maddeler ve bunların türevleridir.

Çevresel kirleticilerin başında gelen partikül kirliliği önemli sorun oluşturmaktadır. Kirlilik partiküllerden (çok küçük katı ve sıvı parçacıkları) ve gazlardan veya bunların karışımlarından oluşur (Hodges, 1977). Özellikle partikül kirleticilerinin en önemli yönü ağır metal taşıyıcılığıdır.

1.1. Partiküler Maddeler ve Etkileri

Ortalama gaz molekülü çapından (0.0002 μm) büyük olan ve havada askıda kalabilen katı veya sıvı her türlü madde partikül olarak değerlendirilir. Maddenin yoğunluğuna bağlı olmakla birlikte en büyük partikülün 500 μm çapta olması beklenir. Partikül şeklindeki kirletici yayımları iriliklerine, yoğunluklarına ve kimyasal yapılarına göre tanımlanırlar. Çizelge 1.1'de partikül şeklindeki kirletici yayımları tanımlanmıştır.

Çizelge 1.1. Partiküler kirletici yayımları (Stern, 1976; Kuschner W.G. ve Ark., 2004; Günay O., 2006)

Kirletici Adı	Açıklamalar
Tanecik (Partikül)	Boyutları 0.001-500 μm arasında değişen katı ve sıvı kütleleridir. 10 μm ' nin altında olanlar havada asılı kalabilirlerken, büyük tanecikler zamanla çökerler.
Aerosol (Mist-fog)	Gaz ortamında koloidal büyüklükte dağılmış yüklü veya yüksüz katı veya sıvı taneciklerdir.
Duman (Füme)	Tam olmayan yanma sonucu oluşan, çoğunlukla karbon ve diğer yanabilen parçaları içeren parçacıklar olup, boyutları 1 μm ' den küçüktür.
İslilik (Smoke)	Karbonlu bileşiklerin tam yanmaması sonucu katran ile yapışarak yığılan ve havada dağılan 0.5 μm ' den küçük karbon tanecikleridir.
Toz (Dust)	Gaz ortamında geçici olarak asılı halde bulunan ve boyutları 1-10 μm arasında değişen katı taneciklerdir.
Uçucu kül (Fly ash)	Katı yakıtların yakılmasında oluşan 1-200 μ boyutlarında bulunan ve bünyesinde yakıtın da yer aldığı yanma gazlarındaki küllerdir.

Atmosferde tanımlanan cansız partiküllerin dışında bakteriler, mantarlar, mayalar ve yosunlar gibi canlı partiküller de vardır (Gündüz, 2004).

19. yüzyılın sonlarında sanayi devrimi ile birlikte artan enerji gereksinimine bağlı olarak kömür kullanımı önemli ölçüde artmıştır. Bunun sonucunda CO₂, SO₂ ve partikül gibi kirleticilerin atmosferdeki derişimleri giderek artmıştır.

Doğal kaynaklardan (orman yangınları, toz fırtınaları, volkanik patlamalar ve denizlerden) ileri gelen hava kirleticilerin (insansal kirleticilerden çok daha fazla olmasına rağmen) dispersiyon (dağılma), atmosferde oluşan bir takım doğal temizleme (Scavenging) işlemleriyle (yağış, oksidasyon, okyanuslar ve toprak tarafından emilme) derişimleri düşer. Oysa insan kaynaklı kirleticiler dar bölgelerde (şehir ve sanayi bölgeleri) yığılırlar (Tırıs ve Ark., 1993).

Partikül şeklindeki kirletici yayından, aerosol, duman, islilik, toz, uçucu küldür. Motorlu taşıtlar, termik santraller, ısınma tesisleri, orman yangınları, çimento ve inşaat sanayi önemli partikül madde kaynağıdır. Çapları 10 µm' nin altında olan partikül maddeler rüzgarla kilometrelerce taşınmaktadır (Öztürk, 2007).

Doğal yada insani (antropojenik) kaynaklardan oluşan partikül kirliliği görüş uzaklığını kısaltırken, yeryüzüne ulaşan güneş ışınlarının dalga boyunu değiştirerek insan, hayvan ve bitki sağlığına olumsuz etki yaparlar. Partikülleri oluşturan maddelerin kendisi kimyasal bakımdan aktif olabildiği ve çeşitli şekillerde insan sağlığını etkileyebildiği gibi, taşıdığı diğer kirletici gazları da havada bulunan derişimlerden çok daha yoğun olarak hassas canlı dokulara taşıyarak yüksek derecede tahribat yapmasına yol açar.

Genel olarak yerleşim bölgelerinde 7-14 g m⁻².ay 14-35 g m⁻².ay ve >35 g m⁻².ay arasındaki toz birikme hızları sırasıyla orta, ağır ve çok ağır kirlilik olarak değerlendirilmektedir (Stern, 1976; Arslan ve Boyabat, 1990). Dünya sağlık teşkilatı (W.H.O.) tarafından standart sınır değerlerin uzun dönem ortalaması 90 µg parçacık m⁻³ olarak verilmiştir (Wark ve Warner. 1981; Benneth ve Ark., 1985).

Çeşitli çaplardaki partiküller hava ortamını etkileyen kirleticiler arasındadır. Daha çok endüstriyel kuruluşlardan kaynaklanan tozlar toprakta birikerek verimin azalmasına ve bitkilerde fotosentezin yavaşlamasına yol açarlar. Sonuç olarak bitkilerde sararma ve çürüme görülmektedir (A.S.T.M, 1979; Borke, 1980; Velicangil, 1984; Benneth ve Ark., 1985; Ghandour ve Ark,1985; Gündüz, 2004). Partiküllerin otlar üzerinde toplanması, bu otlarla beslenen hayvanların vücudunda bazı toksik metallerin birikmesine yol açmaktadır. Bitkiler sadece yararlanabileceği maddeleri değil, toprak ve atmosferde bulunan birçok ağır metalleri, bunların fiziksel, kimyasal özelliklerine ve kendi genetik faktörlerine bağlı olarak almaktadır (El Bassam, 1982).

10 µm' den küçük boyutlu partikül maddelerin sağlık üzerine olumsuz etkisi çok büyüktür. Bu tür partikül maddeler akciğere kadar ulaşır. Bazıları kana dahi karışabilir. Partikül maddelerin fiziksel yapısı ve kimyasal kompozisyonu sağlık açısından oldukça önemlidir. Kanser yapıcı organik kimyasallar (PAH, dioksin, furan gibi) ve ağır metalleri içeren partikül maddeler sağlık açısından çok tehlikelidir. Birçok farklı bileşenden oluşmuş olan partikül maddeler akciğerdeki nemle birleşerek aside dönüşmektedir. Duman bileşenlerinde bulunan çinko amonyum sülfat, akciğerde sülfürik aside dönüşmektedir. Kurum, uçucu kül, benzin ve dizel egzoz partikülleri benzopyrene gibi kanser yapıcı maddeler içerdiklerinden bunların uzun süre solunması durumunda kanser yaptığı bilinmektedir (Hodges, 1977; Gündüz, 2004).

Partiküllerin çeşitli yollarla çevreye atılmasıyla tüm canlılarda olumsuz etki gözlenmektedir. Partiküler kirleticilerin en olumsuz yönü, ağır metal (Pb, Cd, Cr, Hg, Be, Ag vb.) taşıyıcılığı olduğu için çevresel partiküler ve toksik metal kirliliğinin boyutlarının belirlenmesi çok önemlidir.

1.2. Hava Kirliliği ve Çevre

Ülkemizde özellikle son yıllardaki hızlı nüfus artışı, şehirleşme ve sanayileşmeye paralel olarak çevre kirliliği sorunları önem kazanmıştır ve bunun yanında hava kirliliği de özellikle büyük şehirlerde kendini yoğun bir şekilde hissettirmeye başlamıştır. Konutlar ve endüstri gibi emisyon kaynaklarından ileri gelen hava kirliliğinin yanı sıra motorlu taşıtlardan kaynaklanan egzoz kirliliği de aynı derecede önemli bir sorundur. Benzin ve dizel taşıtlarının çıkarttığı egzoz gazlarında bulunan bazı zararlı maddelerin özellikle nüfus ve trafiğin yoğun olarak yaşandığı büyük kent merkezlerinde çevreye ve insan sağlığına verdiği ve vereceği zararlar oldukça fazladır (Onar ve Temizer, 1987; Tong, 1990; Elik ve Akçay, 2000).

Egzoz ve baca gazlarının canlılara ve maddelere olan olumsuz tesirleri incelenmiştir. Araçların çıkarmış oldukları egzoz gazlarındaki CO, HC, NO_x partiküller ve toksik metallerin emisyon miktarları, bina ve endüstrilere nazaran, özellikle trafiğin yoğun olduğu ve hava hareketinin yetersiz olduğu bölgelerde insan sağlığını tehlikeye sokan değerlere ulaşmaktadır (Uslu ve Ark., 1985; Çınar ve Elik, 2002).

Genellikle kent merkezindeki karbonmonoksit (CO) emisyonlarının % 70-90'dan, azot oksit (NO) % 40-70' in den, hidrokarbon (HC) emisyonlarının % 50 'sinden ve şehir bazında kurşun emisyonlarının % 98' den özellikle motorlu taşıtlar sorumludur.

Karbonmonoksitin yaklaşık % 95' i topraktaki mikroorganizmalar tarafından havadan uzaklaştırılabilir. Fakat kurşun canlı organizmalar tarafından metabolik olarak bozulmaya uğratılamaz (Stoker ve Seager, 1972). Trafikteki taşıtlar sadece yakıtların yanması sonucu çevreye zarar vermezler. Bunun yanında taşıtların yapımında kullanılan metalik aksamın zamanla aşınmaları, sonucu çevreye metalik partiküller atmaktadırlar. Bunlar; kaporta yapımında kullanılan demir ve bakır, lastiklere katılan kadmiyum ve çinko ayrıca motor yağlarına katılan nikel gibi ağır metaller çevreye atılarak zamanla birikmekte ve çevreyi kirletmektedirler.

1.2.1. Hava kirliliğinin bitkiler üzerine etkileri

Katı tanecikler, gazlar, buharlar ile bunlardan oluşan fotokimyasal pus (smog-duman), asit yağışları (yağmur, sis, kırağı, kar) ve fotooksidasyon ürünleri (PAN, "Peroksiasetilnitrat", ozon "O₃") vb. maddeler havayı kirletmektedirler. Bu maddeler bitki yapraklarına ya doğrudan (temas yolu ile) zarar vermekte ya yapraktaki solunum gözeneklerinin kapakçıklarının açılıp kapanmasını önlemekte (devamlı terleme ile su kaybı) ya da solunum boşluklarına girerek CO₂' in özümlemesi olayına karışmakta ve asit sentezine sebep olmaktadır. Bu nedenle bitki yaprakları zarar görmekte, kurumakta ve bitki ölmektedir. Yağışlarla toprağa ulaşan hava kirliticileri, toprağın katyonlarının yıkanmasına ve toprağın asitleşmesine sebep olmaktadır. Toprak mikroflorası ve mikrofaunası bu kirli hava ile asitleşmiş ve kirlenmiş yağışlardan olumsuz olarak etkilenmektedir. Bitkilerin kökleri de asitleşmiş, ağır metallerle ve zehirli iyonlarla (Al³⁺) zenginleşmiş toprak suyundan olumsuz olarak etkilenmektedir. Hava kirliliğinin bitkiler üzerindeki doğrudan olumsuz etkileri geniş alanlarda ve çok belirgin olarak ortaya çıkmakta ve bunun yanı sıra, toprak kirliliği ile oluşan olumsuz etkilerinin üzerinde de önemle durulması gerekmektedir (Kantarıcı, 1995).

1.2.1.1. Hava kirliliğinin bitkiler üzerine doğrudan etkileri

Hava kirliliği; bitkilerin yapraklarına, toprak ve toprak suyu vasıtası ile köklerine ve meyveleri ile gövdeyi oluşturan hücre dokularına (ağaçlarda oduna) olumsuz veya öldürücü etkiler yapmaktadır. Hava kirliliği, kök-yaprak (toprak- hava-su) ilişkilerinin yanı sıra bitkinin ürün kalitesi ve miktarı (orman ağaçlarında odun verimi ve odunun niteliği) ile de ilgilidir (Kantarıcı, 1995).

Çizelge 1,2' de metallerin bitkilere zarar verebilecekleri eşik değerleri verilmektedir (Günter, 1996).

Çizelge 1.2. Hava kirliliğinin sebep olduğu bitki hasarları

Hasar Mekanizması	Metaller	Eşik değerleri*
	Cd, Cr, Co, Ta, V	5 - 10 ppm
Sindirim fonksiyonlarını ve hücre membran yapısını bozar	Hg, Ni	25 - 40 ppm
	Cu, Pb	125 - 140 ppm
	Zn	740 ppm

*düz veya iğneli yapraklı bitkilerin küllerindeki kütle derişimleri

1.2.1.2. Hava kirliliğinin yaprak yüzeyine teması ile oluşan zararlı etkileri

Hava kirliliği oluşturan maddeler; bitki yapraklarının yüzeyine temas ile yapraktaki solunum gözeneklerinin kapakçıklarını tıkayarak, solunum gözeneklerinden içeri girip karbondioksit özümlemesine katılarak olumsuz etkiler yapmaktadırlar.

Yaprak yüzeyine temas ile oluşan zararlar, katı madde tanecikleri ve gazların kuru veya nemli-ıslak birikiminin sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Tozlar kısa mesafede çökenler (çap > 10 µm) ve daha uzak mesafelere taşınabilenler (uçucu tozlar çap < 10 µm), asit veya alkali nitelikli olanlar, ağır metaller (Cd, Cu, Ni, Hg vb.) veya radyoaktif içerikli olanlar şeklinde sınıflandırılabilirler.

Kuru durumda yaprak yüzeyinde biriken tozlar şu zararlara sebep olurlar;

- Yaprak yüzeyinde biriken tozlar güneş ışınlarını geri yansıtıkları için fotosentezi (fiziksel olarak) geriletirler.
- Tozlar, yaprak yüzeyindeki solunum gözeneklerinin kapakçıklarının çevresine yerleşerek onların çalışmasını önlerler. Hava kurduğunda (öğle vakti) kapanamayan kapakçıklardan terleme devam eder. Bitki yaprağı devamlı ve aşırı su kaybından (kuraklık etkisi) zarar görür veya kurur (Kantarci, 1995).

1.2.1.3. Hava kirliliğinin bitkiler üzerine dolaylı etkileri

Havayı kirleten katı maddelerin, gaz ve buharların yağışlarla toprağa inmeleri, toprağı ve toprak suyunu etkilemeleri, besin maddelerini ve suyu topraktan alan bitkileri de dolaylı olarak etkilemektedir.

Toprağın özellikleri, oluştuğı ana kayacın özelliklerine bağlıdır. Zamanla iklim, yeryüzü şekli ve canlılar (özellikle bitki örtüsü) gibi faktörlerin etkisi altında toprağın özelliklerinde bazı değışmeler ve gelişmeler olmaktadır. Ancak ana kayacıdan gelen mineraller, bu minerallerin içerdikleri katyonlara göre oluşan 2 veya 3 tabakalı kil mineralleri, toprağın killi (geçirimsiz) veya kumlu oluşu, kil minerallerinde tutulan katyonlar ve humusun nitelikleri ile mikrobiyolojik faaliyetin durumu toprağın önemli

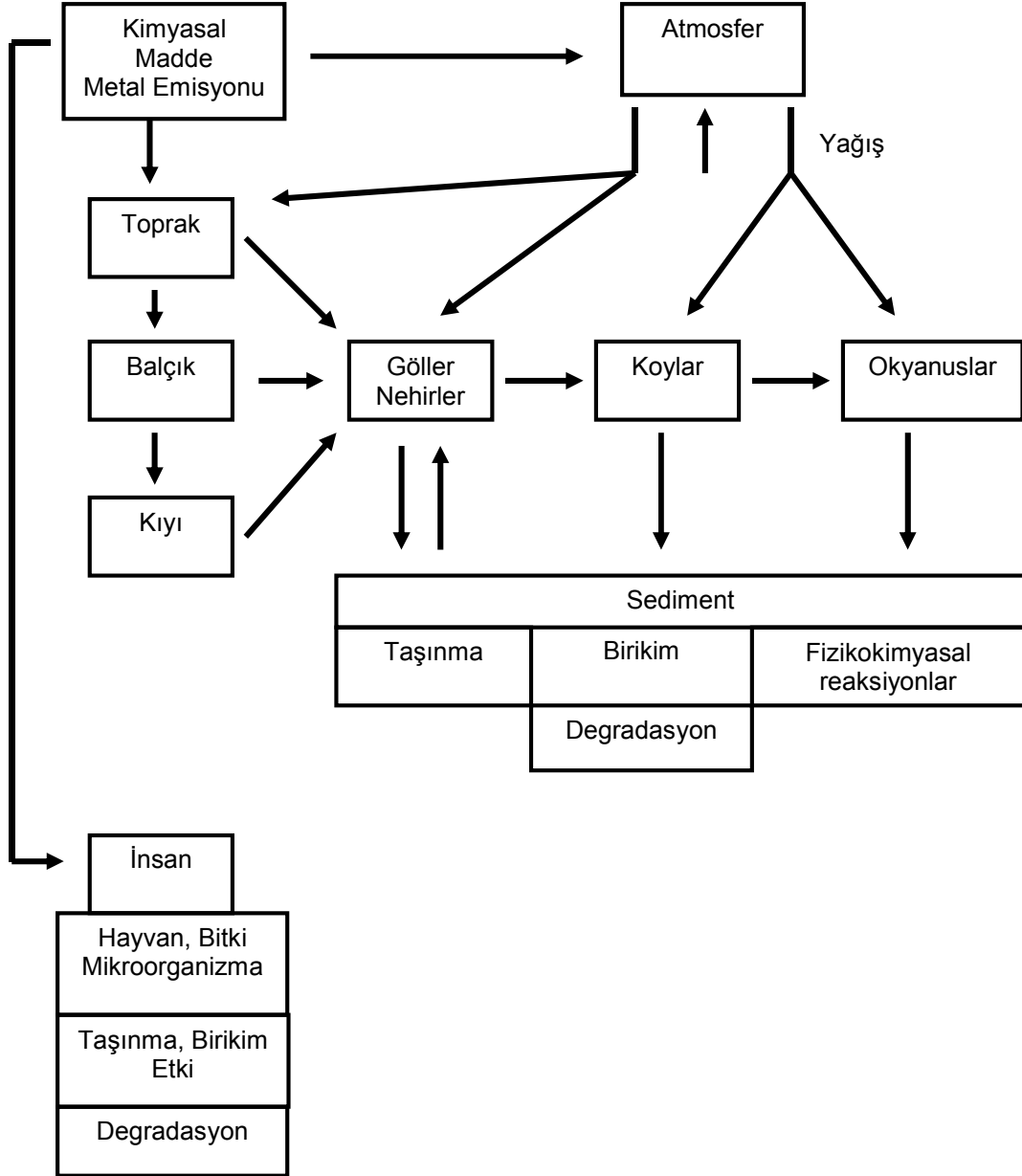
özellikleri arasındadır. Bütün bu toprak özellikleri toprak suyundaki katyonların cinsini ve miktarını etkilemektedir. Bu özelliklere dayanarak toprağın tepkimesi tampon alanlara ayrılmıştır.

Minerallerin ve organik maddelerin (humus) ayrışması ile serbest kalan katyonlar ile anyonlardan fosfatlar toprak kolloidleri tarafından tutulur. Bu iyonlar bitki kökleri tarafından su ile birlikte alınır (bitki besin maddeleri). Yaprak dökümü ile toprak yüzeyine inen organik maddeler ise toprak hayvancıkları ve mikroorganizmalar tarafından parçalanıp ayrıştırılırlar. Bu ayrışma ürünleri yağış suları ile toprağın derinliklerine sızar, kil mineralleri tarafından tutulur ve bitki besin maddesi olarak kökler tarafından yeniden alınır (Kantarıcı, 1995).

1.3. Metal Kirliliği ve Çevre

Canlı bünyesine girerek zararlı derişime ulaşan metallere *toksik metaller* denir. Toksiklik metalden metale, canlıdan canlıya değıştığı gibi derişime bağılı olarak da değışir. Toksik ağır metaller zamanımızda en zararlı çevre kirleticileri arasında yer alır. Bugün bilinen elementlerden 84 tanesi metal olup bunlardan toksik olanların sayısı, toksik olmayanların sayısından daha azdır. Ayrıca, toksik olanlardan bir kısmı yer kabuğunda eser oranda bulunur, bir kısmının da tuzları suda çok az çözünür. Böylece potansiyel toksik metallerin sayısı bir hayli azalmış olur.

Metallerin çevredeki küresel devri Şekil 1.1.' de verilmiştir. Ağır metaller biyosfere volkanik faaliyetler gibi jeojenik kaynaklardan ve insan faaliyetlerinden girmektedir. Madencilik faaliyetleri ve endüstriyel faaliyetler sonucu atmosferik kirlenme, ısıtma sistemleri, hayvan gübreleri, katı sıvı atıkların tarımda kullanımı, pestisit kullanımı gibi etkenlerle ağır metal kirliliği oluşturmaktadır. Asit yağmurları sonucunda hidrojen florid, azot oksit ve kükürt dioksit yoğunlaşması ile topraklarda meydana gelen asitleşme topraklarda ağır metal çözünmesini artırarak kirliliği artırmaktadır. Yeryüzüne inen toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü sularına (deniz, gök gölet baraj gibi) ulaştığı gibi yağmur ve kar sularıyla topraktan sızma suretiyle eser oranda da yer altı sularına da karışabilir. Bu nedenle bazı yer altı suları da çeşitli toksik metaller ihtiva edebilir. İçme suları da bu kaynaktan temin edildiğinden içlerinde çeşitli toksik metaller içerebilir. Ağır metal yükleri en çok tehlikeli olan bölgeler kaynağın 3 km civarında olan kısımlardır (Kalınbacak ve Ark., 2000).



Şekil 1.1. Metallerin çevrede küresel devri

Eser elementler veya metaller çevre kirlenmesi bakımından, bol bulunan elementlerden çok daha tehlikelidir. Canlılar eser denen bu elementlerle jeolojik devirler boyunca çok az temasa geçtikleri için, bunlarla uyum sağlama mekanizmalarını geliştirememişlerdir. Son zamanlarda antropojenik faaliyetlerin büyük ölçüde artması, canlıyı yapısının yabancı olduğu toksik metallerle karşı karşıya getirmiş ve bunların toksik etkileri canlı yapısında kendisini göstermeye başlamıştır (Gündüz, 2004).

Doğal veya yapay nedenlerle, ağır metallerin birikimi ve bunların nedenleri önemli çevresel sorunlar arasına girmiştir. Ancak metallerin genellikle eser miktarlarda bulunmaları dolayısıyla ölçümlerinde görülen hata payının büyüklüğünün yanı sıra, eser miktarlardaki bu kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik doğal mekanizmalardaki dolanım yolunun ayrıntıları ile bilinmemesi gibi nedenlerle metallerin doğadaki dolanım hızları da güçlüklerle saptanabilmektedir.

Bazı metal bileşikleri kullanılmaları gereği direkt çevreye yayılır ve çevreyi kirletir. Buna tipik örnekler bazı kurşun ve cıva bileşiklerinin kullanılmasıdır. Kurşun, tetraetil kurşun halinde kalite iyileştirici olarak benzine katılır ve motordaki yanma sonucu çeşitli bileşikler halinde egzoz gazlarıyla çevreye atılır.

Ayrıca fosil yakıtlardan da (kömür, petrol gibi) çevre indirekt olarak önemli ölçüde kirlenir. Fosil kaynaklı katı ve sıvı yakıtların içerdiği birçok metal (Arsenik, cıva, selenyum, kurşun, vanadyum gibi) yakın çevremizdeki havayı; egzoz gazlarından çıkan kurşun bileşikler trafiğin yoğun olduğu şehirlerin havasını; endüstride metal filizlerin çıkarıldığı, kavrulduğu, işlendiği yerlerde de gerek işyeri atmosferini gerekse endüstri çevresinin havasını kirletmektedir. Böylece havada bulunan bu zehirler, solunum yoluyla da insanı doğrudan etkilemektedir (Vural, 1996).

Çizelge 1.3.'ten de görüleceği gibi otomotiv sektöründen gelen ağır metal kirlilikleri diğerlerine göre oldukça fazladır. Bu kirlilik en çok otomotivin kullanımı aşamasında çevreye zarar vermektedir. Bugün günümüzde ise otomobiller yaşantımızın bir parçası olmasına karşın, çevreye bıraktığı ağır metallerin (Cr, Cu, Ni, Fe, Zn, Pb, Cd vb.) toksik özelliklerinden dolayı canlı hayatını tehdit etmektedir.

Çizelge 1.3. - Endüstri tipine bağlı olarak çeşitli endüstrilerde bulunan ağır metaller (Vural, 1996)

Endüstri	Cr	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	Cd
Otomotiv	X	X	X	X	X	X	X
Azotlu gübreler	X				X		
Fosforlu gübreler				X			
Cam	X	X		X	X		
Çimento	X				X		
Deri	X		X				
Metal	X	X		X	X	X	X
Petrol	X	X		X	X	X	
Plastik sentetik maddeler					X		
Kağıt	X						
Termik enerji	X	X		X	X		
Çelik	X			X	X		
Tekstil	X						

İnsan vücuduna ağır metaller su, hava ve besinlerden girerler. Bunlardan bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri ağır metalleri depo ederler. Böylelikle insanlar bütün yiyecekleriyle beraber belirli miktarlarda alırlar. Canlı hücreler çözümlerinden elementleri alma kabiliyetine sahiptirler. Bütün elementler, ihtiyaçtan fazla alındığında canlılar için zehir etkisi yaparlar ve bu nedenle tehlikeli olabilirler (Kılıç, 1979).

Metallerin toksik etkisi; kimyasal özelliklerine, organizmaya giriş yollarına, alıcı organizmanın yaş ve gelişme durumuna, organizmaya giren miktarına ve süresine bağlıdır.

Ağır metaller insanlar ve diğer canlılar için toksikolojik yönden kümülatif zehirdirler. Yani, organizmaya bir defada toksik dozun çok altında girmesine rağmen, dışarı atılımı çok yavaş olduğu için zamanla birikimi sonucu toksik doza ulaşırlar. Canlılar metalleri dışarı atabilirler (örneğin, insanlar için $0.3 \text{ mg Pb gün}^{-1}$) ve toksik etkisini azaltabilir veya giderebilir (detoksikasyon). Organizma dışarı attığından ve toksik etkisini giderebildiğinden daha fazlasını aldıysa, toksik etki başlar (Kılıç, 1979). Çizelge 1.4.' te de insan tarafından havadan, sudan, besinlerden aldığı metallerin günlük ve zehirleyici miktarları verilmiştir.

Çizelge 1.4. İnsan tarafından alınan metaller (Gündüz, 2004)

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

1.4. Bitkiler ve Ağır Metaller

Topraklar gibi bitkilerin de ağır metal biriktirme kapasiteleri sınırlıdır. Önemli mikro besleyicilerin aşırısı da toprakta fitotoksik etki yapabilir. Bunların bitkilerce kullanımını etkileyen çeşitli toprak etmenleri dışında, aşağıda değinilecek olan etmenler de bitkilerin biriktirme yeteneklerini etkiler.

Bitkilerin ağır metallere karşı duyarlılıkları farklıdır. Şalgam ve pancar gibi sebzeler metallere çok duyarlıdır. Diğer sebze bitkileri ile mısır, soya ve tahıllar nispeten dayanıklı olup çimleniş çok toleranslıdır. Domates, pirinç, kabak ve lahana bitkilerinde olumsuz etki ortaya çıkıncaya kadar 100 ppm' in üzerindeki Cd derişimleri tolere edilebilir. Bununla beraber, ıspanak, marul, tere ve soya fasulyesi gibi bitkiler Cd' lu topraklara çok duyarlıdır.

Genel olarak, yapraklı sebzeler topraktaki Cd' un en büyük biriktiricisidirler. Halbuki kabak, domates ve turpun yenen kısımları az miktarda Cd biriktirme eğilimindedir. Tarım ürünleri sadece iz elementlere genel duyarlılık açısından değil, aynı zamanda her bir elemente ayrı ayrı nispi duyarlılık açısından da önemli farklılık gösterirler. Genel olarak, pH 5,5 ile 6,5'de Cu, Zn' nin iki katı, Ni ise Zn' nin dört katı toksik etki gösterebilir.

Bitkilerdeki ağır metal derişimi üzerinde yaşın da etkisi vardır. İlkbahar sürgünlerinin Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb ve Zn içeriği daha sonraki mevsimlerde gelişen dokulardakinden daha yüksektir. Diğer taraftan, büyüme mevsiminde çayır otunda Cd, Cr, Cu, Mn, Pb ve Zn gibi ağır metal derişimlerinin azalma eğiliminde olduğu gösterilmiştir (Öztürk ve Ark., 1992).

1.4.1. Bitkilerdeki ağır metallerin seviyeleri

Bir bitkide bulunan bir elementin gerçek seviyesini çok sayıda faktör etkiler. Bunlar; bitkinin tipi, özel bitki dokusu, topraktaki elementin mevcudiyeti ve seviyesi, element kaynağının bitkiye uzaklığı, mevsimsel ve iklimsel koşullar ile çöken aerosollardan alımlar şeklinde sıralanabilirler. Bu faktörlerden dolayı, bitkilerdeki ağır metal derişimleri oldukça değişkendir.

Bitkilerdeki ağır metal seviyeleri genellikle $\leq 1 \mu\text{g g}^{-1}$ civarlarındadır (Fergusson, 1990).

1.4.2. Bitkilerdeki ağır metallerin toksik etkileri

Mangan, nikel, krom, kurşun, demir, çinko, bakır, cıva vb. olarak bilinen çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller genellikle toprak ve su aracılığı ile bitkilere taşınmasına rağmen bazı durumlarda havadan direkt olarak bitkilere solunum yoluyla stomalardan girerek zarar verebilmektedirler. Ağır metaller hücrelerde plazmanın sertleşmesine, şişme ve büzölmeye neden olmaktadır. Ayrıca bitki bünyesindeki proteinleri çöktürerek solunum intensitesi ve buna bağlı olarak bitkinin oksijen tüketimini azaltırlar (Kasap ve Dilbirliği, 1995).

Ağır metallerle bitkilerin bir yandan büyüme olaylarında gerileme söz konusu olurken öte yandan bitkisel kalite unsurları da olumsuz yönde etkilenmektedir. Ağır metal etkisindeki bitkilerde nişasta sentezinde protein miktarında önemli bazı besin elementlerinin alımında dikkat çekici düşüşler ortaya çıkmaktadır. Hatta kurşunla kirlenen bir toprakta aynı toprağın biyolojik aktivitesi de (mikroorganizma faaliyetleri) kötüleşmektedir (Düzenli ve Ark., 1992).

1.4.3. Bitki dokuları

Bitkilerin ağır metal alımı karşılaştırıldığında bitki dokusuna dikkat edilmelidir. Metaller genellikle bitkiye kök sistemlerinden alındıkları için ağır metal derişimleri köklerde en yüksek değerlerdedir. Ağır metalin kaynağı toprak olduğunda genellikle metal seviyeleri; kökler > sap (veya gövde) > yapraklar > meyve > tohumlar şeklinde sıralanabilir. Çizelge 1.5.' te marul, yulaf ve havuç bitkilerinin farklı kısımlarındaki kurşun derişimleri verilmiştir. Topraktaki kurşun miktarı arttıkça, bağlı olarak bitkinin

değişik kısımlarındaki kurşun derişimi de değişir. Dış kabuk ve yapraklarda daha yüksek değerlere ulaşılmaması, kurşunun diğer kaynaklarını kontrol etmek gerektiğini akla getirmektedir (Fergusson, 1990).

Çizelge 1.5. Bitkilerin değişik dokularındaki Pb derişimleri, ppm

Bitkiler	Bitki dokuları	Kontrol	200 ppm Pb içeren toprakta	1000 ppm Pb içeren toprakta
Marul	Yapraklar.	2,5	3,0	54,2
	Kökler	5,8	84,5	867,7
Yulaf	Taneler	3,2	4,4	4,9
	Kabuk	11,1	11,8	16,4
	Yapraklar	6,0	6,8	20,1
	Sap	1,6	2,5	9,2
	Kökler	4,5	82,0	396,6
	Havuç	Tepeler	2,3	8,0
	Yumru	1,9	5,3	41,0
	Kökler	8,9	241,7	561,4

Ağır metaller bitki dokularında tekdüze dağılmazlar. Genellikle, vejetatif kısımlara göre tohum veya danelerin metal içerikleri düşüktür. Özellikle dane veren tarım bitkilerinin gıdalarımıza yaptığı ağır metal katkısı, yapraksı yem ve Çayır bitkilerine göre azdır. Örneğin atık çamur uygulanmış toprakta yetişen mısırın farklı kısımlarında Cd ve Zn dağılımının yaprak < gövde < kabuk < dane şeklinde olduğu bulunmuştur. Ağaçlarda bu sıra genel olarak kökler < yaprak < dallar < gövde şeklindedir. Çeşitli vejetatif dokulardaki dağılımın ise ksilem taşınımının bir özelliği olduğu ve özgün bir dokuda (gövdeler hariç) bir elementin son derişiminin transpirasyonla su kaybına ve bu işlemin sürecine bağlı olduğu ortaya konmuştur (Öztürk ve Ark., 1992).

1.4.4. Mevsimlik etkiler

Bitkilerdeki ağır metallerin derişiminde, mevsimlik bir değişiklik gözlenir. Örneğin, bitkilerdeki kurşun seviyeleri sonbahar ve kış mevsimlerinde bir artış göstermektedir. Buna neden olarak kışın bitkisel maddelerin kaybı, yaşlı yaprakların genç yapraklardan daha kolaylıkla kurşun aerosolünü almaları aerosolların depolanması için daha elverişli durum olan rüzgar hızının azalması ve mevsim ile değişen yağışın miktarı ve şiddeti gibi bir çok sebep vardır (Fergusson, 1990).

1.5. Önemli Metal Kirleticiler

- **Kurşun (Pb):** Hava, su ve biyosferin doğal bir bileşenidir ve insanlar hava, su ve yiyeceklerle kurşunu belli bir miktarda almaktadır. Yerkabuğundaki derişimi az (eser elementler arasında) olmasına rağmen, kurşun insanoğlu tarafından eski zamanlardan beri çok iyi bilinen elementlerden (metallerden) birisidir. Bunun başlıca nedeni, kurşunun kullanılmasının çok kolay olmasıdır. Şöyle ki;

- Erime noktası düşük olduğu için kolayca sıvı hale getirilebilir ve istenilen şekilde döküm yapılabilir.
- Yumuşak ve dövülebilir olması nedeniyle birçok şekillere sokulabilir.
- Kimyasal aktivitesi dolayısıyla nemli havalarda koruyucu bir tabakayla kaplanır. Bu kaplanma çok uzun ömürlü olmasını sağlar.
- Bir çok metalle kıymetli alaşımlar verir. Bu alaşımların özellikleri kurşununkinden çok farklıdır.
- Cıva ve altından sonra yoğunluğu en büyük metaldir.

Kurşun gri renkli yumuşak bir metaldir. Kurşun (Pb) kolay işlenebilen yaygın bir metal olması ve ergime derecesinin düşüklüğü (327.5 °C) nedeniyle iş yaşamında çok yaygın olarak kullanılır. 550 °C' nin üstünde ortam havasında buharlaşır ve kondanse olmuş kurşun oksit partikülleri olarak yayılır. Metal eski Mısırlılar ve Babilliler tarafından da bilinmekteydi. Başlıca filizi galendir (PbS) ve genellikle bu filizden elde edilir. Parçacık halindeki kurşun bileşikleri, kömürlerin yakılmasından, fueloil yakılmasından, alkil kurşun sentezi fabrikalarından, pirinç imalathanelerinden ve Kurşun oksit imalathanelerinden elde edilmektedir (Vural, 1996).

Kurşun endüstride en çok kullanılan metallere birisidir. Başlıca otomobil endüstrisinde ve otomobil akümülatörlerinin yapımında kullanılır (yaklaşık %50 'si) bunun yanında; boya, seramik, porselen, vulkanize kauçuk endüstrisinde, metal alaşımlarında, kurşun boru yapımında, vurutuyu önlemek için benzin katkı maddesinde (alkil kurşun bileşikleri) ve çocuk oyuncakları yapımında kullanılır. Kurşunla çalışan bu iş yerleri aynı zamanda kurşuna maruz kalma kaynaklarıdır Kurşunla ilgili endüstriyel zehirlenmelerde solunum yolu önem arz eder. Kurşun, duman ve toz ile akciğerlerden kolayca absorbe olur ve doğrudan dolaşıma girer (Vural, 1996).

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

Suda çözünen kurşun tuzlarının letal dozları 20 g daha az çözünenlerinin ise 30 g dolayındadır. 2 g kurşun absorpsiyonu kronik zehirlenmeye neden olur. 1-2 damla TEK (tetra etil kurşun) ile ciddi semptomlar ortaya çıkar. (Morgan, 1992; Vural, 1996; W.H.O., Geneva, 1996; Gündüz, 2004).

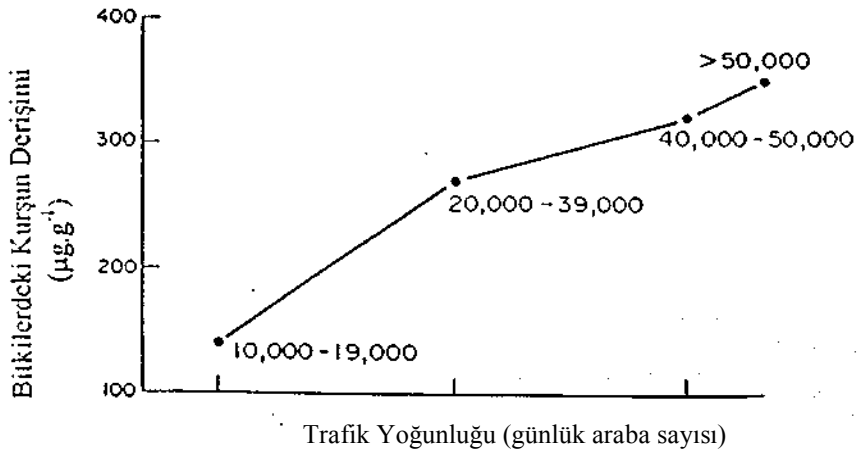
Havada bulunan kurşunun yeryüzünde birikimi çeşitli yollarla meydana gelir. Bu değişik birikimlere bağlı olarak kurşun maruziyet yolları değişim gösterir. Havadan solunum sistemi, yiyecek ve içeceklerden sindirim sistemi aracılığı ile vücuda girmesi söz konusudur. Havada bulunan kurşunun yaklaşık olarak % 15-70'i solunum sistemi, % 10'u ise gastrointestinal sistem ile vücuda alınır. Günlük olarak vücuda alınan kurşun miktarı 100-500 μg değerleri arasında değişir. Doğal olarak yiyeceklerde 0.01 ppm, suda 0.0005 ppm ve havada $5 \cdot 10^{-4} \mu g m^{-3}$ Pb bulunması ise normaldir (Hodges, 1977). Atmosferdeki kurşunun zemin derişimi $5 \cdot 10^{-5} \mu g m^{-3}$ olarak tahmin edilmektedir. Kentsel alanlarda yaklaşık olarak $0.5 \mu g m^{-3}$ dür. Kırsal alanlarda ise bu derişim $0.1-0.3 \mu g m^{-3}$ değerleri arasında değişim gösterir (Refik Saydam Hıfzıssıhha Enst., 1992).

Değişik yüzdelerde olmak üzere çeşitli bitkilerde kurşun bulunur. Bitkilerdeki doğal kurşun seviyesi 5 ppm' in altındadır. Bu doğal kurşun seviyesi bitkinin yetiştiği toprağa ve içinde bulunduğu atmosfere göre artabilir. Bitki tarafından alınan kurşunun büyük bir kısmı bitkinin köklerinde birikir. Kurşun bitkinin toprak üstündeki kısımlarında pek bulunmaz. Bitkinin kurşunu bünyesine alması veya asimile etmesi topraktaki toplam kurşundan ziyade, topraktaki çözünebilir kurşun derişimi 0,05-5 ppm seviyesindedir (Gündüz, 2004).

Kurşun madeni işletmeler ve akümülatör fabrikaları çevresinde yetişen bitkilerin 3200 ppm' e kadar kurşun tutabildikleri saptanmıştır. Otoyolların kenarındaki şeritler boyunca yetişen bitki çeşitlerinde 500 ppm dolayında kurşun varlığına rastlanmıştır (Blumenthoî, 1994). Yol kenarlarındaki bitkilerde görülen kurşun kirlenmesinin büyük bir kısmı yüzey kirlenmesi şeklindedir. Böyle kirlenmelerin büyük bir kısmı bitkinin iyi bir şekilde yıkanmasıyla giderilebilir ve kurşun düzeyi yola çok uzak yerlerden alınan bitkilerdeki kurşun düzeyine getirilebilir. Ancak, yola yakın bitkilerin yıkanması, hatta etkili bir şekilde yıkanması (kar ve yağmur bir derecede) mümkün olmadığından kurşun,

bu otları yiyen hayvanlara (koyun, keçi, inek) geçer ve vücutlarında birikir (Gündüz, 2004).

Yakın bir geçmişte yapılan çalışmalarda, işlek yollara yakın topraklarda ve bitkilerde kurşun kirlenmesi olduğu ortaya konmuştur. Kirlenme yola yaklaştıkça artmakta, uzaklaştıkça azalmaktadır. Ayrıca kirlenmenin söz konusu trafik hacmiyle de ilgili olduğu tespit edilmiştir. En şiddetli kirlenmenin yoldan yaklaşık 50-100 m uzaklıktaki bir şerit için de olduğu belirlenmiştir (Gündüz, 2004).



Şekil 1.2. Trafik yoğunluğu ve bitkilerdeki Pb arasındaki ilişki (Fergusson, 1990)

İzmir'de trafiğin yoğun olduğu kavşaklarda çalışan trafik polislerinde egzoz kurşununa maruziyetin incelendiği bir çalışmada, kan kurşun düzeyi ortalaması, 29 yaş ve altındaki trafik polislerinde $25.05(\pm)3.53 \mu\text{g dL}^{-1}$, 30 yaş ve üstü trafik polislerinde ise $18.26(\pm)1.33 \mu\text{g dL}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Genç kişilerin kurşundan aynı ortamda bulunan daha ileri yaştaki kişilerden daha fazla etkilendiği ileri sürülmüştür (Vural, 1996).

Benzindeki kurşun katkısı için çeşitli benzinlerde Avrupa Topluluğu'nda (AT) çeşitli sınırlamalar verilmiştir. 20 Mart 1985 tarih ve EEC 85/210 sayılı AT direktifinde tanımlanan sınır değerler;

- * Kurşunlu benzinde kurşun miktarı en çok 0.40 g Pb L^{-1} , en az 0.15 g Pb L^{-1}
- * Kurşunsuz benzinde kurşun miktarı en çok $0.013 \text{ g Pb L}^{-1}$
- * Benzen miktarı en çok hacimce % 5.0 olarak belirlenmiştir.

Ülkemizde TÜPRAŞ tarafından üretilen benzinlerdeki kurşun miktarı standart değerinden daha aşağıya çekilmiş ve normal benzinde en çok 0.15 g Pb L^{-1} , süper benzin de en çok 0.40 g Pb L^{-1} , kurşunsuz benzinde en çok $0.013 \text{ g Pb L}^{-1}$ değerleri sınır kabul

edilmiştir. Kurşunun insan ve çevre sağlığına etkisini en aza indirmek üzere kurşunsuz benzin de üretilmektedir (Çevre Koruma Vakfı Yayınları, 1995).

100 km' de 10 litre benzin yakan bir araç bu mesafede havaya 2-3 g kurşun atmaktadır. Saatte 200 araçlık bir trafik yoğunluğunda, 40-60 g km⁻¹ saat kurşun havaya atılmaktadır. Benzine katılan bu bileşikler yanma sonucu egzoz gazları ile havaya çeşitli kurşun bileşikleri atmaktadırlar (Çevre Koruma Vakfı, 1995). Yanma sonucu ortaya çıkan kurşun bileşikleri Çizelge 1.6' da verilmiştir.

Çizelge 1.6. Egzoz gazları içinde tespit edilen kurşun bileşikleri, bu bileşiklerin yüzdeleri ve bu yüzdelerin zamanla değişimleri (analizler parçacık sayımı üzerine kurulmuştur) (Gündüz, 2004)

Bileşik	Hemen (%)	18 saat sonra (%)
	(soğuk)	(sıcak)
PbBrCl	32,0	12,0
PbBrCl.2PbO	31,4	1,6
PbCl ₂	10,7	8,3
Pb(OH)Cl	7,7	7,2
PbBr ₂	5,5	0,5
PbCl ₂ .2PbO	5,2	5,6
Pb(OH)Br	2,2	0,1
PbO _x	2,2	21,2
PbCO ₃	1,2	13,8
PbBr ₂ .2PbO	1,1	0,1
PbCO ₃ .2PbO	1,0	29,6

Vücuda genellikle solunum, su ve besinler yolu ile geçerek çeşitli yollarla vücuttan atılmayacak boyutlara ulaştığında böbrek, karaciğer, kas gibi doku ve organlarda birikirler (Skaare, 1990). Kurşun çok amaçlı ve yaygın kullanımı nedeniyle çevrede (toprak su ve hava gibi) ve canlılarda (insan, hayvan ve bitki vb.) değişik düzeylerde bulunur (W.H.O., Geneva, 1977).

Absorbe olan kurşunun % 95' i mineral yapıya (kemik ve dişler) % 5' lik kısmı ise kan ve yumuşak dokuya dağılır. Kan dolaşımındaki kurşunun % 99'u eritrositlere bağlanır. Kurşunun yarılanma ömrü; kanda 20-40 yıl kemiklerde ise 10 yıldır. Absorbe olmayan kurşun dışkı ile absorbe olan kurşunun % 50-60'ı böbrek veya safra yolu ile vücuttan atılır. Kandaki kurşun derişiminin 0.2 µg mL⁻¹ sınırını aşması durumunda

olumsuz sağlık etkileri gözlenir. Kan kurşun derişimi; $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ sınırını aşması ile kan sentezinin inhibisyonu, $0.3-0.8 \mu\text{g mL}^{-1}$ limitlerinde duyu ve motor sinir iletişim hızında azalma, $1.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ sınırının aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü mümkün olmayan beyin hasarları meydana geldiği belirlenmiştir.

Havadaki kurşun derişimi ile kandaki kurşun derişimi arasında doğrusal bir ilişki vardır. Kurşunun havadaki $1 \mu\text{g m}^{-3}$ derişiminin kanda $0.01-0.02 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'lik derişimi oluşturduğu tespit edilmiştir. İnsanlarda zemin kan kurşun derişiminin $0.04-0.06 \mu\text{g mL}^{-1}$, kentsel alanlarda yaşayanlarda ise $0.1 \mu\text{g mL}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir.

Dünya Sağlık Örgütü, sağlık üzerine olumsuz etkilerin gözlenmediği $0.1 \mu\text{g mL}^{-1}$ kan kurşun derişim sınırının aşılmaması amacı ile kent havasındaki kurşun derişiminin $0.5-1 \mu\text{g m}^{-3}$ olarak hedeflenmesini önermektedir (Refik Saydam Hıfzıssıhha Enst., 1992).

- **Kadmiyum (Cd):** Kadmiyum bilinen zehirli elementlerden biridir. Kadmiyum tuzlarının çözünürlük dereceleri önemli ölçüde farklılıklar gösterir. Halojen, sülfat ve nitrat tuzları nispeten suda çözünürlükten oksit, hidroksit ve karbonat bileşikleri aynı ortamda çözünmezler. Bu metal aynı zamanda yüksek buhar basıncına sahip olması bakımından özellikle oksit bileşimi işlenen maden yataklarında ve kapalı fabrika ortamında kolayca buharlaşarak solunum yolu havası yönünden tehlikeli olduğu belirtilmiştir. Kadmiyum oksidin 1 g m^{-3} veya daha fazla yoğunluklarda buhar şeklinde alınması ile solunum yollarında tahrişe neden olabilir. Özellikle endüstriyel kirliliklerin yoğun olduğu alanlarda daha sık görülür (Dirican, 1990).

Kadmiyum doğada çinko ile birlikte bulunur. Çinkonun arıtımı sırasında yan ürün olarak elde edilir. Kadmiyum bileşikleri; metallerin kaplanmasında, bakır gibi diğer metal alaşımlarında, alkali bataryalarında, plastiklerde dengeleyici veya pigment olarak kullanılmaktadır. Kadmiyum içeren madde veya eşyaların çevreye atılması veya yakma fırınlarında yakılması ve kadmiyumun kullanımı sırasında yapılan faaliyetler atmosferik kadmiyum kirliliğini meydana getirir (Refik Saydam Hıfzıssıhha Enst., 1992).

Mesleki açıdan uzun süreli olarak kadmiyum kirliliğine maruz kalındığında akciğer ve böbrekler üzerine şiddetli etkilerinin olduğu bildirilmiştir (Alary, 1989). Böbrek üzerine yaptığı bu etkiler bu alanlarda çalışan insanlarda kronik etki şeklinde kendini gösterir (W.H.O., Geneva, 1992).

Havada normal derişim sınırları arasında bulunan kadmiyum; kuru ve yaş birikim süreçleri sonucunda toprağa, buradan da bitkiler aracılığı ile besin zincirine dahil olur. Havadaki derişiminin artması sonucunda, topraktaki kadmiyum birikiminin artacağı ve

bunun topraktaki asitleşmeyi fazlalaştırmasıyla bitkiler tarafından alınan kadmiyum miktarının artacağı belirlenmiştir.

Genelde yıllık ortalama miktar, kırsal alanlarda 1-5 $\mu\text{g m}^{-3}$, kentsel alanlarda 5-15 $\mu\text{g m}^{-3}$, endüstriyel alanlarda 15-50 $\mu\text{g m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Avrupa ülkelerinde yapılan ölçümlerde, dünyanın çeşitli ülkelerinde tespit edilen miktarlar; kırsal alanlarda 0.1-1 $\mu\text{g m}^{-3}$, kentsel alanlarda 1-50 $\mu\text{g m}^{-3}$, endüstriyel bölgelerde 1-100 $\mu\text{g m}^{-3}$ kadmiyum derişimi olarak tespit edilmiştir (Refik Saydam Hıfzıssıhha Enst., 1992). Yerleşim alanlarındaki atmosferin ortalama 0,001 g m^{-3} düzeyinde kadmiyum ile kirlendiği hesaplanmıştır. Bunun zorunlu bir sonucu olarak insanların solunum yolu ile günlük olarak 0,02-1 mg kadmiyum aldıkları saptanmıştır. Kadmiyum oksidin duman şeklinde yüksek oranda solunması akut pnömönitis, akciğer ödemi ve sonuç olarak öldürücü etkiler yaptığı açıklanmıştır (W.H.O., Geneva, 1992).

İç ortam derişiminin dış ortam derişimine eşit olduğu, dış ortam derişiminin 50 $\mu\text{g m}^{-3}$, günlük olarak solunan hava miktarının 20 m^3 olduğu varsayıldığı takdirde, havadan günlük olarak alınan kadmiyum miktarının 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ den fazla olmayacağı hesaplanabilir.

Solunan kadmiyumun % 50'si akciğerler tarafından absorbe edilir. Tütünün 0.5-3 $\mu\text{g g}^{-1}$ kadmiyum içerdiği göz önüne alınırsa, günde 20 sigara içen bir kişinin 1-6 $\mu\text{g m}^{-3}$ derişiminde kadmiyumu içine çekeceği bir gerçektir. Sigara (tütün) tüketimi nedeni ile iç ortam havasındaki kadmiyum derişimi, dış ortam derişiminden fazladır. Kadmiyuma uzun süre maruz kalındığı zaman akciğer kanseri başta olmak üzere prostat kanserine de neden olduğu anlaşılmıştır (Ferm, ve Hanlon, 1987). 50 yaş civarında bulunan insanların böbrekleri üzerinde yapılan araştırmalarda; böbrek korteksinin yaş ağırlığı üzerinden kadmiyum derişimi sigara içenlerde 100-150 mg kg^{-1} sigara içmeyenlerde 10-20 mg kg^{-1} olarak tespit edilmiştir.

Kadmiyum metali veya bileşikleri deri içi veya deri altından enjekte edildiği zaman sarkoma (yumuşak doku tümörü) ya neden olduğu görülmüştür (W.H.O., 1995).

İçme suyunda 0.1-2 $\mu\text{g L}^{-1}$ değerleri arasında değişim gösteren kadmiyum derişimi, bazı bölgelerde 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'ye kadar ulaşır. Günlük olarak 2 L su tüketimi sonucunda, sadece su ile meydana gelen kadmiyum maruziyetinin 1-10 $\mu\text{g gün}^{-1}$ olabileceği hesaplanabilir.

Beslenme alışkanlıklarına göre, besinler ile günlük olarak alınan kadmiyum miktarı 10-30 μg dır. Kadmiyumun metabolizmasına bakacak olursak, barsak ve akciğer kanalıncı çok az adsorbe olur. Sindirim sistemi ile emilmeye alınan kadmiyumun

kimyasal şekli yaş, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ve protein noksanlığı gibi çeşitli faktörler etki yaparlar. Kurşunda olduğu gibi midenin durumu da emilmeyi etkiler. Dolu midede emilme güç olurken boş bir midede emilme daha hızlı olmaktadır. İnsanlara radyoaktif kadmiyum verildiğinde % 4.7-7'si mideden adsorbe olmaktadır. Gıda içindeki demir, kalsiyum ve protein noksanlığı gibi faktörler gastrointestinal emilmeyi artırmaktadır. Özellikle noksan demir alan kadınlarda kadmiyumun % 20' den fazlası emilmektedir. Solunum sistemi ile emilme solunum derinliği ve solunum adedinde bağlı olarak Cd içeren toz zerreciklerinin büyüklük ve eriyebilirliğine bağlıdır. Kadmiyum başlıca idrarla atılır. Kadmiyum atılımı normal kişilerde litrede 0-50 μg arasında olabilir. Yaş artışıyla vücut kadmiyum yükü artmakla beraber, atılan miktarı değişmez. Kadmiyum az miktarda dışkı, ter ve saçlarla da atılır. Kadmiyum normal olarak kanda $50 \mu\text{g L}^{-1}$ dir.

Kadmiyumun başlıca etkileri; böbreklerin etkilenmesi yanında ileri derecede kemik bozuklukları, kırık ve çatlaklar, ayak miyaljisi, ördek yürüyüşü ve yüksek tansiyon şeklindedir. Bu hastalık en çok 60 yaş üstündeki kadınlarda dikkati çekmiştir.

- **Bakır (Cu):** Bakır madeni kırmızı, parlak, çok iletken, açık havada kolay oksitlenen ve diğer maddelerle alaşımlar (örneğin bronz, pirinç) yapabilen bir metaldir. Elektrik ve kurşun işletmeciliği endüstrisinde çok kullanılır. Bakır kullanışlı ve herkes tarafından bilinen bir metal olmasına rağmen yer kabuğunda % 0.0001 gibi çok küçük bir oranda bulunur, ama yatakları zengin ve işletilmesi kolaydır. %99.9 oranında saf bakırdan başka, doğada başlıca sülfür ve oksit filizleri halinde bulunur (Sienko ve Plane. 1983).

Sert sularda günde 0.1 μg ' dan az, yumuşak sularda ise bu değer 10 kat artmaktadır (Akkaya, 1995). Sudaki bakır, suyun pH' sı ve karbonat derişimi ve diğer anyonlarla ilgilidir. Musluk suyunda bulunan bakır miktarı ham su kaynağında ve artırılmış suda bulunan bakır miktarından fazla olabilir. Çünkü bakır tuzları dağıtım sistemlerindeki çamur kontrolü ve manganezin yükseltgenmesini katalizlemesi yönünden, depolardaki bakteri büyümelerinin kontrolünde kullanılır. Pirinç, bronz borular ve bağlantılarının aşınması sonucunda, suda ölçülebilecek miktarlarda bakır bulunabilir (Dumiu, 1975; W.H.O., Geneva, 1984; Parada, 1987). Suda bulunan bakır zararlı değildir. Ancak alüminyum, çinko gibi boruların aşınmasını artırır. Suda litrede 1 mg dana fazla bakır çamaşırlarda leke yapar. Bu değer 5 mg g^{-1} olması halinde bakır suya belirgin bir şekilde acı bir lezzet verir.

İnsanlarda bakırdan kaynaklanan zehirlenmeler çok nadir görülmektedir. Metalik haldeki bakırın yutulması toksik değildir. Mineral tuzları ve özellikle eriyebilir nitelikteki tuzlar zehirlenmeye yol açar. 10 g bakır sülfat ya da 15 g bakır hidrokarbonat öldürücü

olabilmektedir. Bu zehirlenmeler yiyecek, içecek ve endüstriyel faaliyetlerden gelen fazla miktarda bakır alınması sonucu oluşur. Bakır toksisitesi kronik böbrek hastalarında potansiyel bir önem gösterir. Ayrıca wilson hastalığının da başlangıcıdır (Harper, 1993). Bakır duman ya da buharlarının solunması (havadaki sınır derişimi 1 mg m^{-3}) inko işçilerinde görülene benzer bir ateşe (dökümcü ateşi) neden olmaktadır. Birkaç saatlik bir latent süre geçtikten sonra hipertermi, miyaljiler, baş ağrıları, asteni, toraks ağrıları ve solunum zorluğu ortaya çıkar. Bu belirtilere bir hiperlökositoz tablosu eşlik eder. Tüm belirtiler 12-24 saat içinde kendiliğinden kaybolur. Pirinç dökümcülerinde görülen ‘dökümcü ateşi’ çinko oksit dumanlarının solunmasıyla meydana gelmektedir. Bakır bileşikleriyle akut zehirlenmelerde ortaya çıkan kusmalarda ve ishallerde, kusmuğun ve dışkının mavi yeşil renkli olması toksikolojik tanı konmasında yardımcı olur. Serumda atomik absorpsiyon yöntemiyle bakır saptanması yapılır. (Vural, 1996).

Diğer taraftan bakırın bitki gibi canlıları da olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle fitoplanktonlar üzerinde yapılan çalışmalarda, büyüyen bu bitkisel canlıların bakır tarafından güçlü bir şekilde baskılandığı görülmüştür ki özellikle su havuzlarında veya kaynaklarında alg oluşumunu engellemek amacıyla kullanılmasının bir nedeni de budur (Güler ve obanoğlu, 1997).

- **Çinko (Zn):** Bol miktarda bulunan çinko yeryüzü kabuğunun % 0.004’ ünü oluşturur. Çevrede, havada su sistemlerinde ve bütün canlılarda çinko varlığına rastlanır (W.H.O., 1995). En çok bulunan minerali sfalerit (ZnS) dir. Bu bileşik Pb, Cu, Cd ve Fe sülfürle beraberdir. Topraktaki inko miktarı $1-300 \mu\text{g g}^{-1}$ arasında hesaplanmıştır. Gerek doğal ve gerekse bulaşmış ortamlarda olsun çinkonun daima kadmiyumla birlikte bulunması ilginç bir durum yaratır. Böyle bir ortamda kontrol altında beslenen buzağıların karaciğer gibi dokularında çinko biriktiği tespit edilmiştir (W.H.O., 1995).

Çinko demirden daha etkin olduğu için aşınmaya neden olan oksijen ve su beraberinde demirden önce oksitlenir. Çinkonun kullanım alanları, azotlu gübreler, cam, imento, petrol, metal, elik ve son zamanlarda beyaz metal alaşımında, otomobil endüstrisinde karbüratör, yakıt pompası, radyatör. kapı kolları, çinko oksit astar boya ve otomobil lastiklerinde dolgu maddesi, yaralar için merhem olarak kullanılmaktadır (Lagervverff ve Specht, 1970; Burtan ve John. 1977; Erdik ve Sarıkaya. 1985).

Atmosferdeki inko miktarı kaynak noktasına bağlı olarak değişir. Çinko sülfür, oksit ve karbonatları yüksek klorürlü suda çözünür, çinko sülfat tuzları çinko hidroksit ve çinko karbonat şeklinde hidrolize olmaya meyillidir. Doğal sularda çinko az bulunur. Adsorbsiyonla çözünmüş çinkonun miktarı düşer. Musluk suyunda çinko miktarı,

galvanizli pirinç borular ve diğer çinkolu yapılardan gelen çinko nedeniyle yüzey sularından daha fazladır. Musluk suyunda çinko miktarı $0.01-1.0 \text{ mg L}^{-1}$ arasında genel olarak değişiklik gösterir.

Çinko hem insan hem de hayvanlar için gerekli esansiyel elementlerdendir. Çinkonun vücutta çok çeşitli fonksiyonları vardır. Bazı enzim çeşitleri ve enzimatik etkinliklerle, protein sentezi ve karbonhidrat metabolizması için canlı yapıda bulunması gerekli olan bir elementtir. Çevrede, havada su sistemlerinde ve bütün canlılarda çinko varlığına rastlanır (W.H.O., 1995). Et ve süt ürünleri çinko yönünden zengindir. Baklagiller ve balık zengin çinko kaynağıdır. Bazı önemli yiyecek gruplarındaki çinko miktarları; sığır etinde $20-60 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, süt $3-5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, balık ve deniz ürünlerinde $15 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, dan fazla baklagil ve buğdayda $15-50 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, yapraklı sebze ve meyvelerde $2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ dan az olarak saptanmıştır.

Normal bir insan gıdalarla ortalama günde 12 mg çinko almaktadır. İçme suyuyla alınan miktar $400 \text{ } \mu\text{g}$ ı geçmez. Hava ise insanlar için düşük gıda kaynağıdır.

Araştırmaların sonucuna göre çocukların günlük ihtiyacı $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$, yetişkinlerde günlük $10-20 \text{ mg}$ çinko alımının pozitif sonuçları gözlenmiştir. Bu bulgulardan yola çıkarak karışık bir beslenmede günlük çinko gereksinimi yetişkinlerde $10-20 \text{ mg}$, hamile ve emzikelilerde $25-30 \text{ mg}$, 1 den 10 yaşına kadar çocuklarda $8-12 \text{ mg}$, 1 yaşından küçüklerde $3-5 \text{ mg}$ dır. Gerek insan ve gerekse hayvanlarda çinkonun absorpsiyonu, protein, vitamin ve metallerin alınması gibi birçok faktörlerden etkilenmektedir. Alınan çinkonun fazlası vücuttan atılır, dokularda birikim olmaz.

Serum ve plazmadaki çinko miktarı litrede 1 mg dır. Kandaki miktarı bunun 5 katıdır. Kırmızı kan hücrelerinde ise litrede 10 mg dır. Çinko zehirli değildir. Çinko klorürün neden olduğu böbrek yetersizliği görülmüştür (Yenson, 1984).

- **Nikel (Ni):** Nikel her yerde bulunur, başlıca alaşımları arsenid ve sülfittir. Yakın çevrede nikel fosil kaynaklı yakıtların yanması ile havada bulunabilir. Nikel bazı alaşımlarda katalizör olarak metal kaplamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca dizel yakıtı ve motor yağına katıldığı da bilinmektedir (Nriagu ve Pacnaya, 1988).

Şehir havası genelde $0.03-0.12 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ Ni içerir ve ciğerlere alınan Ni günlük $0.3-1.2 \text{ } \mu\text{g}$ civarındadır. Nikel toksik olmayan bir elementtir. Gıda ve sularda bulunan nikelin ciddi bir sağlık problemi yaratacağı düşünülmez. Ancak gıdalarıyla 1600 mg kg^{-1} olarak deney hayvanlarına verildiğinde örneğin yavru adedinde azalma gibi bazı toksik etkisi bildirilmiştir. Rat ve farelere hayatları boyunca litrede 5 mg nikel olan su içirilmiş yine de sağlığa zararlı bir etkisi görülmemiştir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Nikel tuzlarının pek çoğu suda eriyebilir, bu nedenle bulaşma kolay olur, özellikle nikel içeren bileşiklerin nehirlere atılması bu bulaşmada rol oynar. Yüzeysel sularda 1 mg L^{-1} gibi yüksek oranlar bildirilmiştir. Normalde bu sulardaki oran $5-20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ gibi düşük bir seviyededir.

Diyetle Ni alımı $300-600 \text{ } \mu\text{g Ni gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Schroeder, 1974). Ni başlıca solunum yolu ile absorbe olur. Sindirim sistemi (gastrointestinal) yolu ve deri ile absorpsyonu daha yavaştır. Plazmada serum albümini, küçük organik moleküller, aminoasitler veya polipeptidlere bağlanarak taşınır. Oral yolla alındığında, atılımı dışkıyla olur. Ni idrarla çok çabuk atılır. Biyolojik yarılanma süresi idrarda 17-39 saattir. Deri emilimi sonucunda alerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Havada bulunan nikel uzun süreli maruziyetin insan sağlığına etkileri hakkında güvenilir kanıtlar tespit edilememişse de nikel işinde çalışanlarda astım gibi olumsuz sağlık etkilerinin yanı sıra, burun ve gırtlak kanserlerine neden olduğu kanıtlanmıştır. (Refik Saydam Hıfzıssıhha Enst., 1992).

- **Mangan (Mn):** Manganın keşfi hakkında bir bilgi bulunmamaktadır. Manganın bilinen mineralleri piroluzit (MnO_2), hausmannit (Mn_3O_4), manganit ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve mangat spat (MnCO_3) tır.

Klorofil oluşumuna, demirle birlikte dolaylı olarak yardım eder. Bitkide cereyan eden solunum olaylarında ve özellikle karbonhidratların parçalanmasında olumlu etki yapar. Mangan proteinlerin ve kimi aminoasitlerin sentezi için de gereklidir. Çoğu enzimlerde manganda aktifleştirici olarak görev yapar. Bitkinin azottan daha fazla yararlanmasını sağlar. Çay yapraklarının fermentasyonunu olumlu yönde etkilemek suretiyle siyah çayın nitelikli olmasını sağlar. Fermentasyonda görev yapan peroksidaz enziminin işlevleri için mangan olağanüstü öneme sahiptir. Çay bitkisinin Mn kapsamı öteki kültür bitkilerine göre çok daha yüksektir. Yaşlı yapraklarda daha fazla bulunur (W.E.B. <http://www.biriz.biz/cay/gubreleme.htm>).

Yiyeceklerdeki mangan miktarları önemli derecede değişiklik gösterir. Süt ürünlerinde düşük derişimlerde etlerde $0-0.8 \text{ mg kg}^{-1}$, balıkta $0-0.1 \text{ mg kg}^{-1}$ bulunur. Fındıkta fazladır.

İnsan ve hayvanlarda mangan esas elementtir. Ancak alman mangan % 3' ü emilir. Kalp damar hastalıklarında ölüme mani olmak için içme sularında mangan bulunması önerilmektedir.

Mangan en az zehirli elementtir. Birkaç olay dışında sudaki mangandan dolayı bir zehirlilik görülmemiştir. 1941 yılında Japonya'da beyinle ilgili hastalık nedeni 14 mg L^{-1} manganla kirlenmiş kuyu suyuna bağlanmıştır. Bununla birlikte yalnız mangan

derişiminin bu hastalığın nedeni olduğu iddia edilemez. (Dumiu, 1975; CAIR Life Systems, 1987; Parada, 1987).

1.6. Çevresel Örneklerin Ağır Metal Analizine Hazırlanması

Tüm çevresel bileşenli örneklerde (deniz, ırmak, göl, toprak, bitki, hayvansal ve gıdasal), ağır metal kirliliğinin belirlenmesiyle ilgili pek çok yöntem geliştirilmiştir. Tüm deneyimler, eser analizlerinde analizin en kritik basamağının örnek hazırlama basamağı olduğunu göstermektedir. Çünkü örnek hazırlama basamağı, en önemli potansiyel hata kaynağıdır. Bulaşmadan (reaktifler, laboratuvar malzemeleri) kaynaklanan hatalar genellikle gerekli önlemler alınarak en aza indirilebilir. Analit kaybı farklı bir problemdir ve genellikle uygun olmayan yöntemlerin kullanılmasından kaynaklanır. Bu sorunlarla, katı örneklerin çözültüye alınmasını gerektiren yöntemlerde sık sık karşılaşılır.

Bulaşma ancak kimyasal ve fiziksel parametrelerin izlenmesiyle ve güvenilir verilerin sağlanmasıyla ortaya konabilir. Bununla birlikte kimyasal analiz belirleyici bir rol oynar ve bu da sadece uygun koşullar altında elde edilmiş güvenilir veriler sayesinde olur (Hoenig, 2001).

1.6.1. Örneğin ve incelenen analitin sınıflandırılması

Çevresel çalışmalarda analizi yapılacak örnekler katı ya da sıvı halde bulunabilirler. Sıvılar, sulu çözümler (çeşitli su örnekleri, meyve suyu, içki, süt, kan, serum, idrar vb.) ya da diğer sıvı formlar (yağ vb.) halinde bulunurlar. Bu sıvı örneklerin rutin analizi atomik spektroskopik tekniklerle yapılır. Katı örnekler, başlıca organik (bitki ve hayvan dokuları vb.) ya da inorganik (toprak, sediment vb.) doğasıdadır. Analizin başında katı örnekler genellikle uygun bir çözüldürme yöntemiyle çözüldürülürler. Bununla birlikte örnek bileşimine bağlı olarak her bir örnek için farklı bir analitik yaklaşımın yapılması gerekir. Bu seçimi yaparken, ağır metalin ve örnek ortamının birlikte olası davranışları göz önünde tutulmalıdır.

Analitin derişim düzeyleri ya da ortamın kompleks oluşu nedeniyle örnekler farklı analitik zorlukları içereceğinden farklı kategorilerde değerlendirilir.

- Sular (içme suyu, yüzey suyu, yeraltı suyu, kuyu suyu, yağmur suyu ve atık sular),
- Topraklar, sedimentler, doğal sulardaki asılı partiküller ve atmosferik tozlar,
- Bitki örnekleri (değişik miktarlarda çözünmeyen silikat bileşiklerini içerirler),
- Deniz suyu (ultra eser derişimler),
- Biyolojik sıvılar (çok kompleks matrisler: kan, süt ya da; değişken matrisler: idrar),
- Atıklar (kentsel ya da endüstriyel).

Katı örneklerin analizine eşlik eden problemleri basitleştirmek için, örnekteki organik bileşenlerin, örnek hazırlama süresince bozunduğunu ve uzaklaştığını düşünebiliriz. Geriye kalan katı, mineral bileşenlerinden oluşur, bunların içeriği çok değişik olabilir. Kuru madde derişimi, % 0.1 den fazla olan ana elementler (genellikle matrisi oluştururlar; çevresel örneklerde Ca, Mg, K, Na, P), derişimi % 0.1 den küçük olan minör elementler (Fe, Al, vb.), derişimi $\mu\text{g g}^{-1}$ düzeyinde olan ağır metaller ve derişimi $\mu\text{g g}^{-1}$ ya da daha düşük olan ultra-ağır metalleri kapsar. Bu sınıflandırma görecelidir. Aslında ana matris elementleri için % 0.1'lik hata kabul edilemez fakat ağır ve ultra-ağır metal analizinde % 10'luk ya da daha fazla hata bile genellikle kabul edilebilir.

Analize girişte, değişik reaktifler kullanarak organik bileşenler bozundurularak karbondioksite, azot oksitlere ve suya dönüşür. Genel bir kimyasal analizde, örnek hazırlama adımının amacı bütün ilgilenilen türleri mümkün olduğunca hızlı ve verimli bir şekilde belirlenebilecek duruma getirmektir:

- Uygun bir çözücüde çözündürme,
- Bozundurarak çözündürme; eritme,
- Ayırma ve zenginleştirme.

1.6.2. Temel hata kaynakları

Sonuçların doğruluğundan emin olmak genellikle zordur. Çünkü örnekleme adımlarıyla başlayan, hazırlama işlemleriyle devam eden ve belirleme adımı ile sonlanan birçok analitik basamağı kapsar. Bununla birlikte örneğin doğası ve diğer etkenler nedeniyle hatalar analizin değişik basamaklarında ortaya çıkar. Bu hatalar, analit kaybı (geri kazanımın tam olmaması) ve bulaşmalardan (aşırı kazanım) kaynaklanır. Analit kaybı örnek hazırlama süresince yapılan işlemlerden dolayı oluşan, buharlaşma, absorpsiyon, adsorpsiyon, çökme gibi nedenlerle artabilir. Bazı durumlarda örnek hazırlama adımlarında ortaya çıkar, bazen de girişimci türlerin analit sinyalinin azalmasına neden olabilir. Temel hata kaynakları, analizin örnekleme, hazırlama ve sinyal ölçümü adımlarında ortaya çıkabilen ve aşağıdaki kesimlerde ayrıntılı olarak ele alınan;

- a) Bulaşma,
- b) Analit kaybı,
- c) Girişim sorunlarıdır.

Kalibrasyon standartları ile örnek bileşimi arasındaki farklar girişim etkisine katkıda bulunabilirler. Bu durumda ölçüm tekniği gözlenen hatadan sorumludur. Bu hata, bazen örnek hazırlama adımlarından kaynaklanan hata katkısından daha büyük olabilir.

Sıkça karşılaşılan bulaşmalar, analiz adımları süresince ihmal edilemeyecek miktarda analitin sistematik ya da rastgele deney ortamına girmesinden kaynaklanır. Bulaşmalar kullanılan reaktif ya da materyallerden ya da havadan kaynaklanabilir. Eğer belirlenecek analitin derişimi düşükse bulaşma daha fazla sorun çıkarır.

Eğer reaktiften kaynaklanan bir bulaşma söz konusu ise bulaşma miktarı genellikle bir örnekten diğerine tekrarlanabilir (sistematik hata). Diğer bulaşma kaynakları daha kolay önenebilir. Bunlar rastgele ve değişkendir. Bütün bu bulaşmaların üstesinden gelebilmek için uygun boş denemeler tasarlanmalıdır ve sonuçları hesaplamalarda göz önünde bulundurulmalıdır. Diğer taraftan örnekleme ve analiz adımları süresince örneğin depolanması (saklanması) sırasında meydana gelen bulaşma riskleri de göz önünde bulundurulmalıdır.

1.6.3. Örnekleme hataları

Analizin ilk ve en önemli adımı olan örnekleme çalışılan konuyu temsil eder. Bu nedenle en çok potansiyel hata kaynaklarını içerir. Bununla birlikte örnekleme analitik protokolün bir adımı gibi düşünölmelidir. Eğer örnekleme, bilinen temel kurallara dayandırılmazsa ve özel önlemler alınmış uygun araçlar kullanılmadan yapılırsa, sistematik hatalar ortaya çıkabilir ve bu hatalar bazı durumlarda (örneğin ağır metal analizi) önemli boyutlara ulaşabilir (Markert, 1994).

1.6.4. Toplama ve saklama sırasında bulaşmalar

Analiz edilecek örneğe ve elemente göre olası bulaşma risklerini minimuma indirmek için örnekleme araçları, süzgeç kâğıtları, saklama kapları dikkatli seçilmeli ve temizlenmelidir. Tüm malzemeler (kaplar) yıkanmalı ve % 1-10' luk analitik saflıktaki nitrik asitte bir gece bekletilip tekrar yıkanmalıdır. Son olarak tüm malzemeler kullanılmadan önce damıtık su ile yıkanmalıdır.

Eğer analit türü örnekte düşük derişimdeyse, örnek toplama ve saklama sırasındaki bulaşma riskleri daha önemli ve kritik bir hal alır. Kaynak suları ile çalışma bu duruma örnek gösterilebilir. Bu tip örneklerde analit kaybını en aza indirebilmek için toplama ve saklama sırasında özel önlemler alınmalıdır.

Metal iyonlarının saklama kabının yüzeyine ya da asılı (süspanse) parçacıklara adsorpsiyonları nedeniyle oluşan analit kayıplarını minimuma indirmek için toplanan örnekler kısa süreler için buzdolabında, uzun süreler için derin dondurucularda saklanmalıdır. Aynı amaçla, sulu çözeltiler genellikle örneklemeden hemen sonra asitlendirilirler (nitrik asit ile, pH <1,5). Bu uygulama ile ağır metallerin kapların çeperlerine adsorpsiyonu görel olarak uzun süreler engellenmiş olur. Burada özellikle belirtilmelidir ki

çok kuvvetli asitlendirilmiş ve karıştırılmış olsa bile pratikte yüzeye adsorplanmış ağır metallerin tekrar çözeltilmeye çekilmesi çok zordur.

Adsorpsiyon kayıplarını önlemenin diğer bir yolu ise toplanan örneklerin hemen anında dondurulması ve ölçümden hemen önce çözülmesidir. Bu yöntem doğal suların saklanması en iyi yoldur. Çünkü asitlendirme, su içerisinde bulunan asılı parçacıkların içerdiği ağır metallerin de çözeltilmeye geçmesine neden olabilir. Eğer su örneğindeki toplam ağır metal miktarı isteniyorsa, asılı parçacıkların çözülmesi istenir, fakat sadece sulu fazdaki bileşenler isteniyorsa asılı parçacıkların çözülmesi problem yaratır. Böyle bir durumda dondurma işlemi yapılamıyorsa, örnek süzülür (genellikle 0.45 µm gözenekli membran filtrelerle) ve ardından asitlendirilir. Böyle bir işlemden geçmiş örneğin toplam eser analizi ise şöyle yapılabilir: Sulu faz ve filtre kağıdın da kalan katı (uygun bir çözündürme ile) ayrı ayrı analiz edilir ve bunların toplam derişime katkıları hesaplanır.

1.6.5. Analize hazırlık basamağında oluşan bulaşmalar

Çoğu durumda, analize hazırlık birçok adım içerir (katı örnek): kurutma (açık havada, etüvde), homojenleştirme (karıştırma vb.), öğütme (değirmende, havanda vb.), ara örnekleme, küllendirme ve örneğin çözündürülmesi. Elde edilen çözeltili sonunda belirli hacme tamamlanır. Laboratuvarında yapılan bu adımlarda bulaşmalar olabilir, özellikle kullanılan kapların tipi, kullanılan reaktifin safsızlığı, kullanılan suyun kalitesi ve hava bulaşma kaynağı olabilir. Bununla birlikte öğütme basamağında karşılaşılan havanın ya da değirmen parçacıklarının aşınmasından da bulaşmalar olabilmektedir. Reaktiflerin içerisinde bulunan safsızlıklar, özellikle bu reaktifler çok miktarda ekleniyorsa ciddi bulaşmalara (genellikle sistematik hatalara) neden olurlar. Bu nedenle, genel analitik saflıktaki reaktiflerin yanında firmalar daha pahalı olan yüksek saflıktaki (Suprapure, Ultrapure, Specpure) reaktifleri piyasaya sunmaktadırlar. Bu tip reaktiflerin kullanılması ile bu tarz bulaşmaların olması önemli ölçüde önlenmektedir. Reaktiflerin araştırmacının kendi laboratuvarında saflaştırması da mümkündür, ancak işlemin pahalı, zahmetli olduğu ve uzmanlık gerektirdiği unutulmamalıdır.

Bulaşma riski, sıcaklıkla, basınçla, çözeltilinin kapla uzun süre teması ile ve düşük analit derişimleri söz konusu olduğunda artar. Bunları en aza indirebilmek için;

- Literatürde geçen yöntemlere başvurulmalı ve uygulamada analiz esnasında karşılaşılabilecek durumlar, laboratuvar şartları göz önünde tutulmalıdır. En karmaşık işlemler, her zaman en iyisi, en uygunu demek değildir.

- Laboratuvar şartlarının (çeker ocak, etüv, fırın, mikrodalga fırın v.b) temiz olduğundan emin olunmalıdır. Bulaşmayı en aza indirmek için öğütme, homojenleştirme v.b işlemleri için uygun maddeden yapılmış malzemeler kullanılmalıdır.
- Kullanılacak kapların hacmi (çözelti ile temas yüzeyini minimuma indirmek için) örnek miktarı ile orantılı olmalıdır. Gereğinden büyük kaplar kullanılmasından kaçınılmalıdır.
- Kullanılan su ve reaktifler olabildiğince yüksek saflıkta olmalı ve olabildiğince az kullanılmalıdır.
- Bütün malzemeler temizlenmelidir (asitle yıkanıp, su ile çalkalanmalıdır).
- Eski kaplar ağır metallerin yıpranmış yüzeylere adsorplanması riskinden dolayı kullanılmamalıdır.
- Örneğe, gerçekten gerekli olmadığı durumlarda süzme, başka kaplara aktarma gibi işlemler uygulamaktan kaçınılmalıdır.
- Örnekle aynı işlemlerden geçirilmiş, aynı reaktif ve kaplarla hazırlanmış boş denemeler yapılmalı ve olası bulaşmalar hesaba katılarak sonuçlar düzeltilmelidir.
- Örnekle benzer içeriğe sahip referans materyallerle geri kazanımlar kontrol edilmelidir. Eğer geri kazanımlar tam değilse, analize hazırlık yönteminde bundan sorumlu olabilecek adımlar ve ölçüm esnasında girişim yapabilecek etkenler bulunup ortadan kaldırmaya çalışılmalıdır.

1.6.6. Spektroskopik ölçümlerde meydana gelebilecek bulaşmalar ve hatalar

Sulu örnekler ve çözülmüş katı örnekler genellikle daha fazla işleme gerek kalmadan direkt analiz edilirler. Burada ana problem, daha önceden tartıştığımız gibi doğal suların saklanmasıdır. Atomik spektroskopik analiz söz konusu olduğunda, özel önlemler alınmaz. Eğer ölçülecek derişim spektroskopik yöntemin ana kriterlerine uygunsuzsa (duyarlık, tayin sınırı, dinamik aralık) ve olası girişimler denetim altına alınır, çözeltinin analizi tüm modern spektroskopik sistemlerle otomatik olarak yapılabilir. Aynı zamanda analizcinin analit derişimini ve örnek ortamını bileşimini yaklaşık olarak bilmesi, seyrelmenin gerekli olup olmadığını tahmin etmesi için yardımcı olur. Bazı sulu çözelti örnekleri bazen özel önlemler gerektirebilir.

Spektroskopi aygıtlarında hafıza etkisi; çok derişik ve çok sayıda tayin edilen analitin, sonraki analizlerde sonuçları etkilemesi söz konusu olabilir.

Ölçüm tekniğinin kendisinden de hatalar meydana gelebilir. Örneği analize hazırlama işleminde kullanılan asitin tipi ölçüm sırasında önemli sonuçlara neden olabilir. Çok yaygın olarak atomik spektroskopinin tüm tekniklerinde kullanılan nitrik asit en uygun

asittir. Nitrik asit varlığında bazen sinyal azalması gözlenir (örneğin ICP-AES), derişimi % 10 ya da daha fazla olduğu ve örnek ile standardın derişimleri birbirine yakın olduğu durumlarda çok ciddi problemler gözlemlenmeyebilir (Thompson ve Ark.,1983; Haswell, 1991; Welz ,1999).

1.7. Çevresel Biyo-kollektörlerin Analize Hazırlanması

Analitik ölçmelerin çoğu, analit çözeltileri (genellikle sulu) üzerinde yapılır. Katının doğrudan analizi birkaç yöntem dışında yaygın değildir. Bu nedenle kimyasal analizde önemli bir adım, örneğin çözelti haline getirilmesidir (Skoog ve Ark., 1996).

İdeal olarak çözücü, örneğin tamamını (sadece analüti değil) hızlı bir şekilde ve tamamen çözmelidir. Çözme şartları, analit kaybının olmaması için yeterince uygun olmalıdır. Ne yazık ki, analiz edilmesi gereken birçok madde yaygın çözücülerde çözünmez. Bazı örnekler suda veya yaygın asit veya bazların sulu çözeltilerinde kolayca çözüldüğü halde, bazı örnekler çok güçlü reaktifler ve zor işlemler gerektirir. Silikat mineralleri, yüksek molekül kütleli polimerler veya hayvan doku türleri bunlara örnek verilebilir. Böyle maddelerde analiti çözünebilir bir şekline dönüştürmek, zor ve zaman alıcı bir iş olabilir. Bu işlem örneğin, kuvvetli asitlerin, kuvvetli bazların, yükseltgen maddelerin, indirgen maddelerin veya bu reaktiflerin bazı karışımlarının sulu çözeltileri ile ısıtılmasını, örneğin havada veya oksijen içinde yakılmasını veya çeşitli eriticilerle yüksek sıcaklıkta eritişini kapsayabilir.

Örneğin, bir organik bileşikte kükürt veya halojenler tayin edilecekse, bu elementler ile karbon arasındaki kuvvetli bağları koparmak için, örnek yüksek sıcaklıklara ve etkili reaktiflere maruz bırakılmalıdır. Benzer şekilde, bir silisyum mineralinin silikat yapısının bozundurulması ve böylece analiz amacıyla katyonların serbest hale geçirilmesi için, genellikle şiddetli şartlar gereklidir. Analizin başarısı bu bozundurma-çözündürme işlemlerinin uygunluğuna bağlıdır.

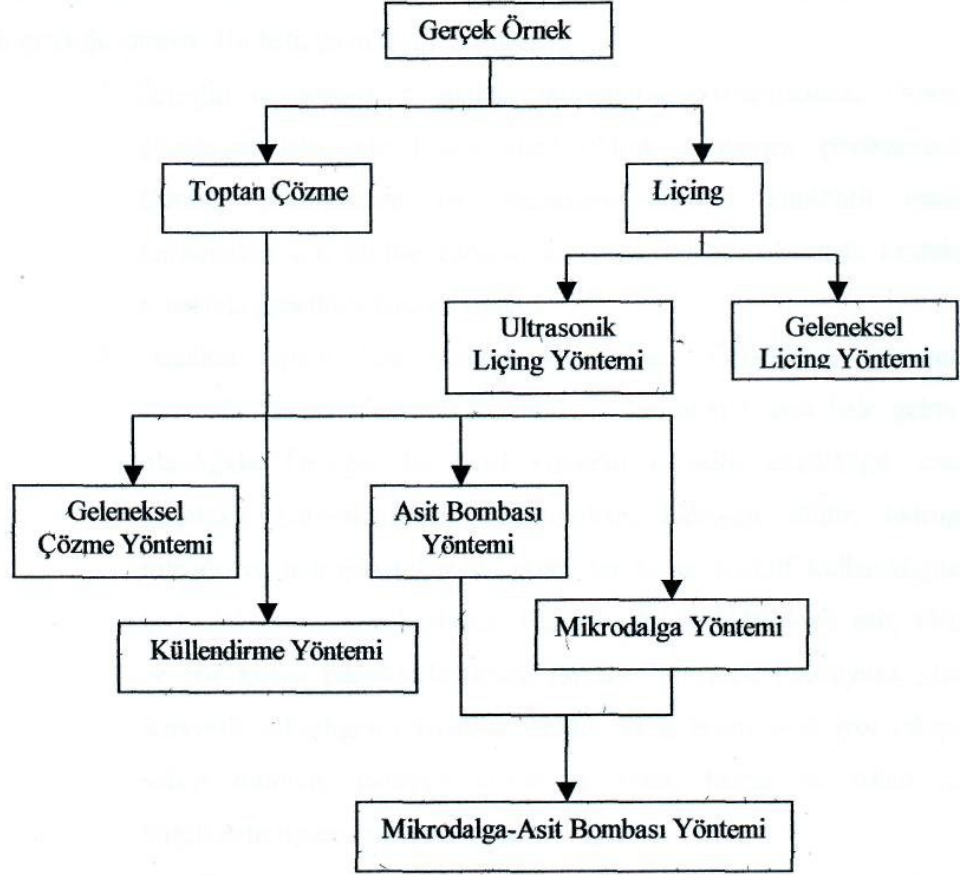
Analitin sulu çözeltilisini elde etmek amacıyla, gerçek örneklerin çözümlenmesinde genellikle iki yol izlenir;

1. Örneğin tümünün çözülmesi,
2. Örnekten istenilen analitin (belirli bir yüzdeyle) liçing ile çözeltiye alınması

Örneği çözümlenme genel yöntemleri Şekil 1.3.' te şematik olarak gösterilmiştir. Seçilen çözümlenme yönteminin, örneğin bütün bileşenlerini çözmesi ideal bir durumdur ve bu istenir. Genellikle ideali yakalama çok zor ve zaman alıcıdır. Son

yıllarda, istenilen bileşenin örnekten çözücü ortamına yüksek yüzde ile çekilmesi (liçing) yöntemi, yeni bir seçenek olarak uygulamada yerini almaktadır.

Yapılan tez çalışması kapsamında biyo-kollektör örnekleri analize ultrasonik liçing metoduyla hazırlanacaktır.



Şekil 1.3. Gerçek örneklerin çözünürleştirme yöntemleri (Güngör, 2003)

1.8. Biyo-kollektörlerle İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Ağır metaller ve mikro elementlerin bitki gelişimine etkilerinin izlenmesi ve bu elementlerin kritik derişimlerinin saptanması tarımsal verimlilik açısından önem kazanmaktadır. Bu amaçla birçok araştırmalara neden olmuş ve bazı bitkilerin toksik değerleri belirlenmiştir. Çizelge 1.7.' de küllendirme metodu kullanılarak bitkilere göre ağır metal ve mikro elementlerin toksik değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.7. Bitkilere göre ağır metal ve mikro-elementlerin toksik değerleri

Element	Bitki	Örnek alınan bitki parçası	Örnek alma zamanı	Toksik Düzey (ppm)	Literatür
Cu	Arpa	Yaprak	Hasatta	22-30	Kabata ve Pendias (1992)
	Buğday	Yaprak	Olgun	18	Şener ve Ark. (1994)
	Çim	Yaprak	3. kesim	>35	Smilde (1981)
	Kavak	Yaprak	1. yıl	9	Smilde (1981)
	Yonca	Yaprak	-	11.5	Kacar (1972)
	Çay	Yaprak	Gelişimini tamamlamış	7-12	İbrikçi ve Ark. (1994)
Zn	Arpa	Yaprak	Hasatta	200-290	Şener ve Ark. (1994)
	Çim	Yaprak	3. kesim	560	Smilde(1981)
	Kavak	Yaprak	1. yıl	800	Smilde(1981)
	Yonca	Yaprak	67 gün	200	Şener ve Ark.(1994)
	Çay	Yaprak	Gelişimini tamamlamış	30-80	İbrikçi ve Ark. (1994)
Cd	Buğday	Yaprak	2 aylık	30	Şener ve Ark. (1994)
	Çim	Yaprak	3. kesim	>9	Smilde (1981)
	Kavak	Yaprak	1. yıl	40	Smilde (1981)
	Mısır	Yaprak	Çiçeklenmede	25	Kacar (1972)
	Ş. Pancarı	Yaprak	5 haftalık	70	Şener ve Ark. (1994)
Ni	Buğday	Yaprak	Olgun	16-46	Şener ve Ark. (1994)
	Çim	Yaprak	3. kesim	220	Smilde (1981)
	Kavak	Yaprak	1. yıl	30	Smilde (1981)
	Arpa	Üst aksam	Olgun	26	Davis ve Ark. (1978)
Pb	Arpa	Ust aksam	Olgun	35	Davis ve Ark. (1978)

Garber (1974) tarafından yapılan çalışmada, motorlu taşıtlardan kaynaklanan çevredeki ağır metal kirliliğinin bir otoyol çevresindeki sebze ve meyve ağaçları gibi bir çok kültür bitkisinde ortaya çıktığı sonucuna varılmaktadır. Örneğin bir otoyola 5 metre mesafede kayısı ve armut ağaçlarındaki Pb değerleri kayısı kabuğunda 7.5 ppm, armut kabuğunda 3.9 ppm iken, bu değerler otoyola 15 ve 80 metre mesafelerde kayısı için 6,9 ppm ve 5.8 ppm'e ve armut için 2.0 ppm ve 1,1 ppm'e düşmektedir (Tuna, 2001).

Ağır metaller insan sağlığını havadan (doğrudan), yiyecek ve içeceklerden geçerek (dolaylı) etkilemektedir (Onar ve Temizer, 1987). Fakat en çok yol kenarında ve refüjlerde yetişen bitkilerde birikmekte ve onları etkilemektedir (Türkan, 1986; Yalçın ve Ark., 1989). Birikme bitkinin üzerinde ve dokularında olmaktadır (Foy ve Ark., 1978; Kovacs ve Ark., 1982; Richard ve Van Scoyoc, 1984; Gucin ve Boltepe, 1989). Düşük derişimlerde bitki etkilenmediği halde birikim arttıkça etkiler ortaya çıkmaktadır (Rappaport ve Ark., 1987; Wong ve Ark., 1984; 1986; Godbold ve Hütterman, 1986; Hertstein ve Jager, 1986).

Bitkilerde Pb ve Cd normal olarak bulunmayan elementlerdir. Bunların bitkilerde eser miktarda bulunmaları bile bir kirlenmeye işarettir (Foy ve Ark., 1978). Benzer ilişkiler çavdar (*Secale cereale*), buğday samanı, patates (*Solanum tuberosum*), kurtbağrı (*Ligustrum vulgare*) ve çam (*Pinus nigra*) bitkilerinde de gözlenmiştir (Khan ve Coello, 1974; Zimdahl ve Arvik, 1973; Wagner, 1981; Bereket ve Yücel, 1990). *Pinus nigra* yaprak örneklerinde Avrupa ağır metal sınır değerleri, mg metal/kg kuru madde cinsinden Pb için 8, Cd için 2 ve Zn için 200' dür (Bereket ve Yücel, 1990).

Nerium oleander L., Seavvard ve Mashhour (1991) tarafından Suudi Arabistan'ın endüstriyel şehri olan Yanbu'daki metal kirliliğinin biyomonitörlemede kullanılmıştır. Şehir ve endüstriyel alanlarda geniş bir yayılım gösteren türünden alınarak yıkanmış ve yıkanmamış örnekleri için Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Cr, Co, Li ve Mn derişimleri hesaplanmıştır.

Yanbu' dan ve diğer ülkelerden toplanan *Nerium oleander* L. örneklerinin otomobil emisyonlarının monitorlemede kullanılarak yapılan analiz sonuçları Çizelge 1.8.' de verilmiştir.

Çizelge 1.8. Farklı ülkelerden toplanan yıkanmamış *Nerium oleander* L. yapraklarının metal derişimleri, ppm

	Pb	Cu	Zn	Cd	Li
Yanbu	12,0 ±17,4	5,0 ±2,9	11,9 ±5,04	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2
Roma, İtalya	18,4 ±3,5	7,0 ± 0,5	27,0± 10,5	0,4 ± 0,11	*
İzmir, Türkiye	7,2 ± 0,6	5,9 ± 2,97	11,5 ±3,4	1,3 ± 0,63	*
Alexandria, Mısır	23,4 ±9,4	8,2 ± 5,7	12,9 ± 9,2	5,3 ± 4,4	1,03 ±0,4

*belirlenmemiştir

Kutbay ve Kılınç (1991)' in yaptıkları çalışmada Samsun'da trafiğin yoğun olarak bulunduğu yolların yakınlarında yetişen bazı bitki türlerinde Pb ve Zn derişimleri belirlenmiştir.

Kutbay ve Kılınç (1991) en yüksek Pb derişimlerini tüylü ve dikenli yapraklara sahip *Centauria iberica* (Deligöz dikenli), *Plantago lanceolata* (Sinirli ot) ve *Solanum nigrum* (İt üzümü)' da bulmuşlardır. Yine benzer şekilde, en yüksek Zn derişimlerini *Inula graveolens* ve *Plantago lanceolata* gibi bitkilerde bulmuşlardır.

Kutbay ve Kılınç'ın Samsun şehir merkezinden aldıkları örnekler üzerinde yapılan analiz sonuçlarına göre en yüksek Pb derişimi *Centauria iberica* (Deligöz dikenli) da. 69.9 ppm olarak ve en düşük Pb derişimi 29.9 ppm olarak *Robinia pseudoacacia* (Yalancı Akasya) da. bulunmuştur. En yüksek Zn derişimi *Malva neglecta* (Köse ebegümeci) da. 129.9 ppm olarak ve en düşük Zn derişimi 10.5 ppm olarak *Corylus maxim* (Fındık) da. bulunmuştur. Samsun-Bafra yolundan alınan örneklerde en yüksek Pb derişimi 46.6 ppm ve en düşük Pb derişimi 29.9 ppm' olarak belirlenmiştir. En yüksek ve en düşük Zn derişimleri 83.3 ve 12.0 ppm olarak belirlenmiştir.

Henden ve Ark., (1993) tarafından *Ballota acetabulosa* (L.) (Yalancı ısırgan) İzmir'in Aliğa İlçesi Yeni Foça yolu yakınında kurulu bir demir çelik fabrikasının çevresinde metal kirlenmesinin göstergesi olarak araştırılmıştır. Pb, Zn, Cd, Cr, Fe, ve Mn derişimleri fabrikaya 250-2500 m uzaklıktaki mesafelerden alınan yıkanmış ve yıkanmamış yapraklarda belirlenmiştir. Yıkanmamış ve kurutulmamış yapraklarda Pb 100-856 mg g⁻¹; Cd 1,50-15,3 mg g⁻¹; Zn 94-1700 mg g⁻¹; Fe 1000-3950 mg g⁻¹ ve Mn 75-1300 mg g⁻¹ arasında bulunmuştur. Yıkama ile farklı uzaklıklardan alınan örneklerde metallerin yapraklardan ortalama olarak % 30-60 arasında uzaklaştığı saptanmıştır. *Ballota acetabulosa'nın* yaprak yüzeyinin metalleri biriktirme yeteneği nedeniyle, endüstriyel bölgelerde kirlenmenin izlenmesinde değerli olabileceği kanısına varılmıştır.

Yücel ve Öztürk (1993) tarafından Eskişehir'in kent içi ve yakın çevresinde park, bahçe, yol kenarı ve yakın rekreasyon alanlarında yetişen bitkiler üzerinde kirliliğin etkileri araştırılmış, yapılan çalışmalar sonunda bitkilerde, özellikle ağaç ve çalılarda gözle görülebilir hasarlar saptanmıştır. *Pinus sylvestris* L.(Sarı Çam) ve *Pinus nigra* L. (Kara çam) yapraklarında sararma ve kuruma, erken yaprak dökümü ve yaprak azlığı, tepe tacında deformasyonlar ve ağaçlarda sürekli kurumalar belirlenmiştir. *Cedrus* spp. (Sedir) 'nin önce yapı olarak zayıfladığı, bazı fertlerde yan dallarda yumrular halinde patolojik oluşumlar geliştiği, bazı fertlerde ise tepe sürgünlerinin kuruduğu, ya da ağacın tamamen kuruduğu belirlenmiştir.

Picea orientalis L. (Doğu Ladini). ve *Abies bormülleriana* (Uludağ köknarı) yaprak azlığı ve yan dallarda düzensiz kurumalar sonucu form bozuklukları gözlenirken; *Chamaecyparis lavsoniana* (A. Murr) Parl.'da önce yer yer pul yaprakların, daha sonra 3-5 m boyundaki ağaçların tamamen kuruduğu gözlenmiştir. *Picea abies* L.'de önce aşırı yaprak dökülmesi ve ardından ağacın tepe sürgünlerinde ve yan dallarında belirgin kurumalar saptanmıştır. *Juniperus* ssp. (Ardıç) 'de sürgün uçlarındaki yapraklarda sararma, özellikle tepe ve tepeye yakın yan dallarda yaprak dökülmesi ve kurumalar görülmüştür. Yapraklı ağaçlardan; *Platanus orientalis* L.(Doğu Çınarı), *Aesculus hypocastanum* L. (At Kestanesi) ve *Acer pseudoplatanus* L.' da yaprak ucunda ve kenarlarında kıvrılmalar, kurumalar ve erken yaprak dökümü saptanmıştır.

Balkan ve Önal (1993)' in yaptıkları çalışmada inceleme ortamında artan Pb derişimlerinin *Helianthus annuus* (Ayçiçeği) 'un gelişmesi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bu araştırmada *Helianthus*'un değişik organlarındaki Pb' nin dağılımını saptamak da amaçlanmıştır. *Helianthus annuus* fideleri kum kültürlerinde yetiştirilmiş ve aşağıda sıralanan sonuçlara ulaşılmıştır:

- 1,5- 10- 20- 40- 80- 100- 250- 500 ve 1000 ppm Pb uygulanarak yapılan çimlenme deneyinde kontrole göre belirgin bir fark bulunamamıştır. Buna karşın çimlenmeden sonra kurşunun toksik etkileri köklerde ve kotiledonlarda (çeneklerinde) belirgin olduğu görülmüştür.
- Kurşun miktarı arttıkça Pb' nin alımı ve birikimi bütün bitki kısımlarında artmaktadır. Bitki organları arasında en fazla Pb köklerde bulunmuştur.
- Aynı miktarda Pb uygulanmasında, köklerdeki Pb değerleri 11 günün sonunda 35'den 160 ppm' e, gövdelerde 3.4' den 15 ppm' e, yapraklarda ise 0.6' dan 9.7 ppm' e ve 30 günün sonunda ise köklerde 155'den 455 ppm' e; gövdelerde 36' dan 196 ppm' e; yapraklarda ise 4.2' den 65,4 ppm' e kadar yükselmiştir.
- Bütün bitkinin ve tek organların biyomas üretimi yetiştirme ortamındaki farklı Pb miktarlarıyla ilişkili olarak etkilenmiştir. 500 ppm' den itibaren yaprak yüzeyi ve yaprakların kuru ağırlığı 76 günlük bitkilerde kontrol bitkilerine göre % 50 oranında azalmıştır.

Karademir ve Toker (1995)' in yaptıkları çalışmada Ankara'nın bazı kavşaklarında yetişen çim ve bitkilerde egzoz gazlarından kaynaklanan kurşun birikimi 6 ay süresince incelenmiştir. Bu bitkilerden alınan yaprak ve kök numuneleri ekstrakte edilmiş ve AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrometre) ile kurşun miktarları ölçülmüştür. Bulunan değerler kurşun kirlenmesinin Ankara'da devamlı arttığını göstermiştir.

Yücel (1996) tarafından Kütahya İli'ndeki trafikten kaynaklanan ağır metal (Pb, Cd ve Zn) kirliliğini belirlemek için *Populus usbekistanica* Özbek Kavağı) (*Kom. Subsp. Usbekistanica* cv. "Afghanica" analiz edilmiştir. Kimyasal analizler sonucu Pb, Cd ve Zn seviyelerinin dağılım aralığı sırasıyla 0-32 mg kg⁻¹, 0,722- 4,148 mg kg⁻¹ ve 34,0- 572,8 mg kg⁻¹ kuru madde olarak belirlenmiştir.

Pichtel, Kuroivva ve Sawyerr (2000) tarafından yapılan çalışmanın amacı; incelenen bölgedeki, Pb ve Cd ile oldukça kirlenmiş iki Orta ABD bölgesinde metal çeşitleri ve derişimlerinin ve bitki popülasyonları tarafından metal alımının belirlenmesi amacıyla analizler yapılmıştır. Bölgelerdeki bitkilerce (*Agrostemma githago* - Karamuk, *Plantago ruglii*, *Alliaria officinalis* filizleri) Pb alımı 1800 mg kg⁻¹ değerlerinde bulunmuştur. Cd alımı *Taraxacum officinale* (Kara hindiba)' de 15,4 mg kg⁻¹ değerinde maksimum olarak bulunmuştur. Bitkiler üzerindeki çalışmaların çoğunda köklerdeki Pb ve Cd içeriği bitki filizlerinkinden daha fazladır.

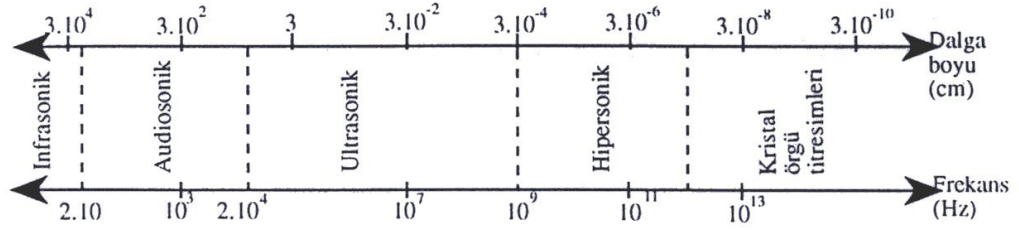
1.9. Ultrasound: Liçing İçin Güçlü Bir Araç

1.9.1. Ultrasonik dalga

Ses dalgaları katı, sıvı ya da gazların içinden geçen mekanik titreşimlerdir. Ultrasonik ses dalgaları ise insanların duyamayacağı aralıktan (1-16 kHz) daha yüksek bir frekans aralığına sahiptir. En küçük ultrasonik frekansı normalde 20 kHz civarındadır. En yüksek frekans ise sinyali oluşturabilme yeteneğiyle sınırlıdır. Bazı uygulamalarda frekanslar GHz olarak kullanılmaktadır. Ses dalgaları aslında elektromanyetik dalgalardan farklıdır. İkincisi radyo dalgaları, infrared, görünür ya da UV ışınları, X ışınları, gama ışınları vakumdan geçebilirler. Ancak ses dalgaları madde içinden hareket etmek durumundadır. Genleşme ve sıkıştırma hareketleriyle ortamdan geçerler. Genleşme ve sıkıştırma hareketleri molekülleri farklı taraflara yönlendirir (Luque-Garcia ve Castro, 2003).

Yüksek şiddetli ultrases etkisi birçok değişkene bağlıdır. Çok önemli değişkenler arasında; tepkime ortamı karakteristikleri (viskozite, buhar basıncı, yüzey gerilimi, çözülmüş gazın doğası ve derişimi, katı partiküllerin varlığı vb.), işlem parametreleri (basınç ve sıcaklık), ultra ses jeneratör performansı (frekans ve çıkış gücü), işlem kaplarının büyüklüğü ve geometrisi bulunmaktadır (Berlan ve Mason 1992).

Ultrasonik şiddet, sıvıda birbirine bağlı çeşitli güçlerin rolüyle sıvıdaki moleküller tarafından sürekli zayıflatılır (Majumdar ve Ark., 1998).



Şekil 1.4. Ultra ses spektrumu (Alp, İ., 1998)

Yeterince yüksek şiddetli ultra ses, yayılma ortamlarında bazı fiziksel, kimyasal ve biyolojik olaylara sebep olmaktadır (Güner, 1984). Bunların en önemlileri : tepkimenin hızlanması, oksitlenme, bileşimin bozulması, kristallenme, KN sıcaklığı değişmesi olarak sayılabilir.

Ayrıca kimyasal bağlar ve moleküller arası bağlar ultra ses tarafından etkilenir. Molekül zincirleri ultra seste parçalanabilir. Fiziksel etkilere, sıvılarda kabarcıklarına, ısıtma, sis teşekkülü, gazdan arınma olarak örnek verebiliriz. Biyolojik etkilere ise, ısı, mikromasaj, elektriklenme ve ivme örnek verilebilir.

1.9.2. Kaviteasyon oluşumu

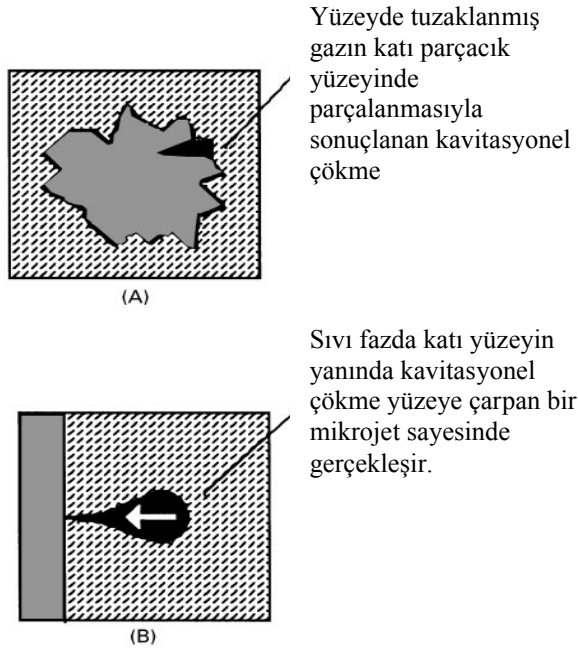
Sıvı içinde genişleme döngüsü negatif basınç meydana getirmektedir. Eğer ultrasonik yeterince güçlüyse, genişleme döngüsü sıvıda kabarcık veya oyuklar oluşturabilmektedir. Bu durum ancak sıvının doğası ve saflığına bağlı olarak değişen bölgesel gerilim kuvvetini negatif basınç aştığı zaman olur. Buhar kabarcıklarının oluştuğu, büyüyerek içe doğru patlamasıyla oluşan proses *kaviteasyon* olarak bilinir. Tüm proses yaklaşık 400 μ s' de gerçekleşmekte ve etkin yerel basınç ve enerjiler ise sırasıyla yaklaşık 10^5 atm ve 1 ev' tur (Ashley ve Ark., 2001). Normalde kaviteasyon, asılı madde tanecikleri içinde veya eski kaviteasyon anlarından kalan geçici mikro kabarcıklardaki gaz dolu oyuklar gibi sıvının önceden var olan zayıf noktalarında oluşan çekirdek yapıları bir prosesdir (Şekil 1.5.ve Şekil 1.6.).

Araştırmalara göre oyuklanma kabarcıkları; ani olarak çöken geçici oyuklar ve titreşerek duyarlı olarak kalan kalıcı oyuklar olarak ikiye ayırmak mümkündür. Blake tarafından yapılan çalışmada 60 kHz ses ortamında oluşan kaviteasyon kabarcıkları 3 farklı türe ayrılmıştır. İlki çok düşük basınçlarda büyük kabarcıkların köpürmesi ile oluşan kabarcıklanmadır. Bu kabarcıklar ses üretmemişlerdir. Daha yüksek basınçlarda oluşan uzun süre dayanıklı olarak kalabilen kabarcıklar ise ikinci türü oluşturmaktadır. Bu kabarcıklar kızarma sesi veya yumuşak bir ışıqla birlikte gelişir. Ses ortamının merkezinde küçük kabarcıkların bir akışı olarak gözlenmiştir. Kabarcıkların oluşum hızı

ses basınç genliğindeki değişimlere hassas olduğundan bu tipin başlangıç eşiği kolaylıkla bulunabilmektedir. Bu tip oyuklanma, fazla miktarda çözünmüş gaz içeren sıvılarda olduğundan gazlı kavitasyon adını da alır. Üçüncü tip ise gazsızlaştırılmış sıvı içinde açıkça duyulabilen vurma sesi üreterek büyüme ve çökme evrelerinin doruğuna ulaşan, çok kısa ömürlü oyuklanma kabarcıklarının oluşumudur. Bu tip kavitasyona ise *buharlı kavitasyon* adı verilmektedir. Eşik değerindeki genliğinin % 15 değişimi ya hiç kavitasyonun olmamasına ya da 5 katı daha fazla kavitasyon oluşmasına neden olmuştur (Richardson, 1962; Cracknell, 1980; Mason, 1990; Alp, 1998; Tezeren, 2003).

Yeterince düşük negatif basınçlarda çoğu sıvılar kavitasyonun kolayca başlatılabilmesi için kâfi derecede büyük miktardaki küçük partiküllerle kirletilmektedir.

Özetle kabarcıklaşma geçici yüksek enerji ortamı oluşturmaktadır ve ultrasonik kimyasal etkinin birincil nedeni bu kuvvetlerdir. Ultrasonik uyarıyla kimyasal etkiler yaratabilmek için sıvı faza kabarcıklarına yaratacak ölçüde enerji aktarma gereği, bu konudaki araştırmaların anlaşma noktalarından birisi ve en önemlisidir (Nascentes ve Ark., 2001).

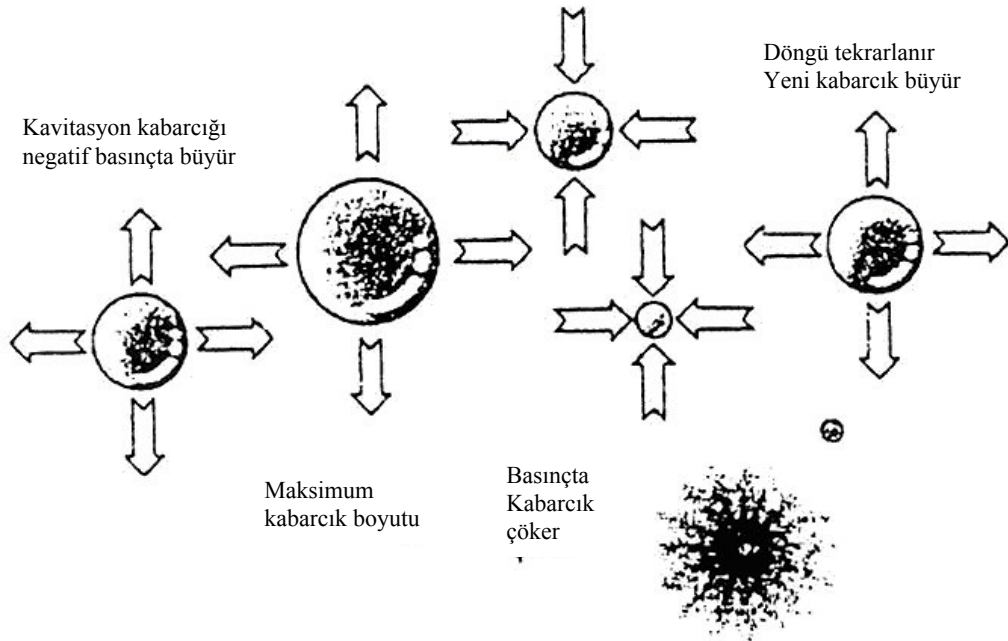


Şekil 1.5. Katı-sıvı ara yüzeyinde kavitasyon etkisi (Wilson ve Ark., 2000)

Bu kabarcıkların yüksek basınç bölgelerince söndürülmesi, dağılma, katı erozyonu ve temizleme gibi çok iyi bilinen ultrasonik etkilerden sorumlu, çok güçlü şoklar üretir. Ultrasonik dalgaların keşfedilen kimyasal etkilerinin çeşitliliğine karşın, bu konudaki araştırmalar sistematik değildir. Bu nedenle bu araştırmalardan yapılan

çıkarmalarda etkinin mekanizmasına ilişkin genel uyuşma noktaları sınırlıdır. Şekil 1.6.’da bir kabarcığın maksimum boyuta büyüyerek çökmesi görülmektedir.

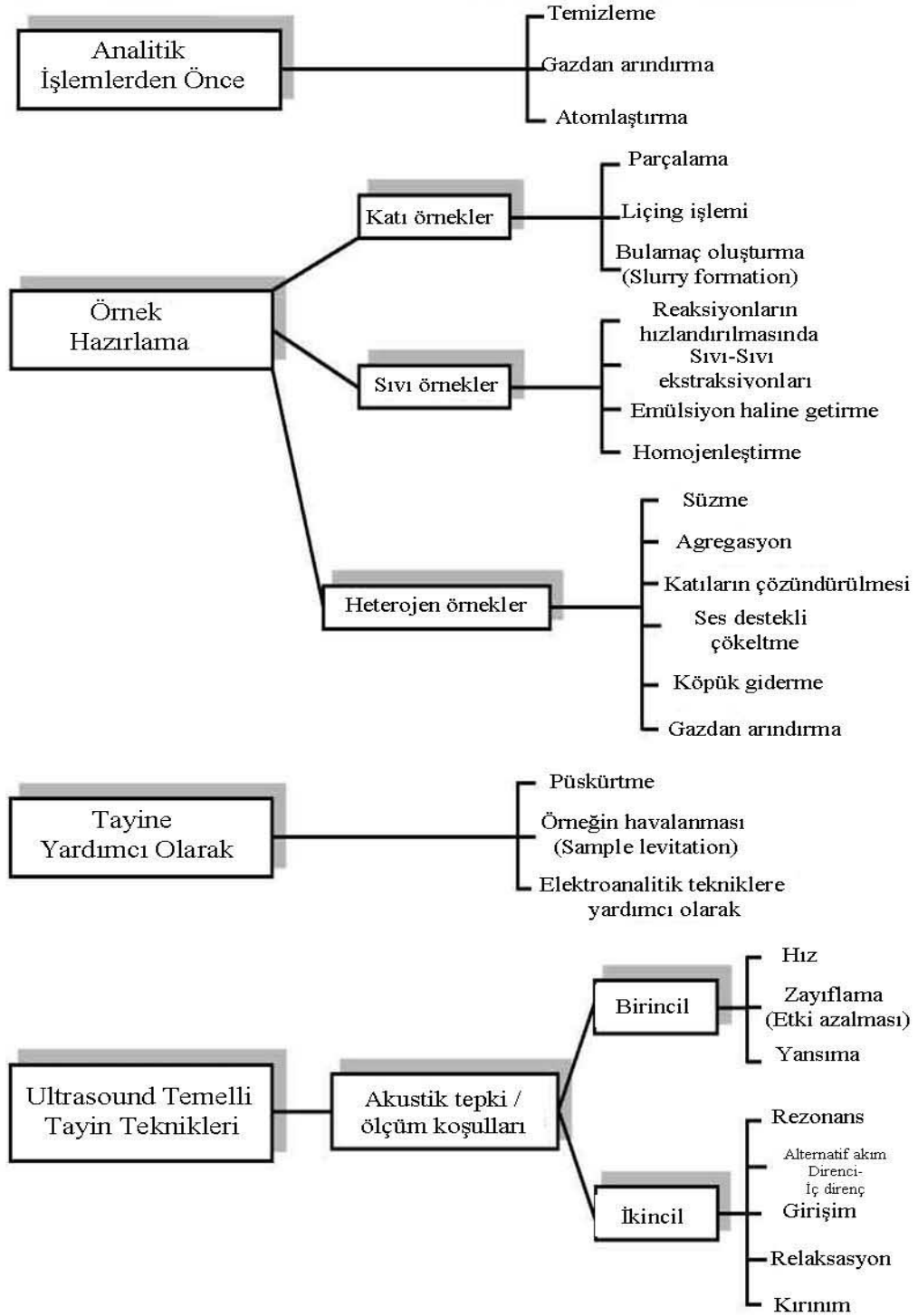
G. W. Willard, 2.5 MHz’lik bir ses ortamında yaptığı incelemelerde, çekirdeğin onu çok büyük titreşimlere başlatan bir ses basınç bölgesi içinde elde edildiğini ve bu titreşim içinde maksimum boyutuna genişleyip ve sonra ani olarak çöktüğünü bulmuştur. Çökme boyunca kabarcık bir şok dalgası yayınlamıştır ve bu dalga çevredeki daha küçük hacimli çekirdekleri sıkıştırmak için yeterli olmuştur. Şok dalgasının geçişinden sonra bu küçük çekirdekler infilak etmiştir. Bu yüzden titreşerek çöken kabarcık sonrasında küçük çekirdekler patlatılırken relatif olarak büyük çekirdeklerin de tekrarlanmasını sağlar. Blake’nin kısa ömürlü kabarcıkları yani yalnızca bir kere büyüyen ve çöken kabarcıklarla zıt olarak büyüme ve çökme işlemleri birbirini izleyebilmektedir (Alp, 1998).



Şekil 1.6. Bir kabarcığın maksimum boyuta büyüyerek çökmesi

1.9.3. Ultrasonik destekli liçing

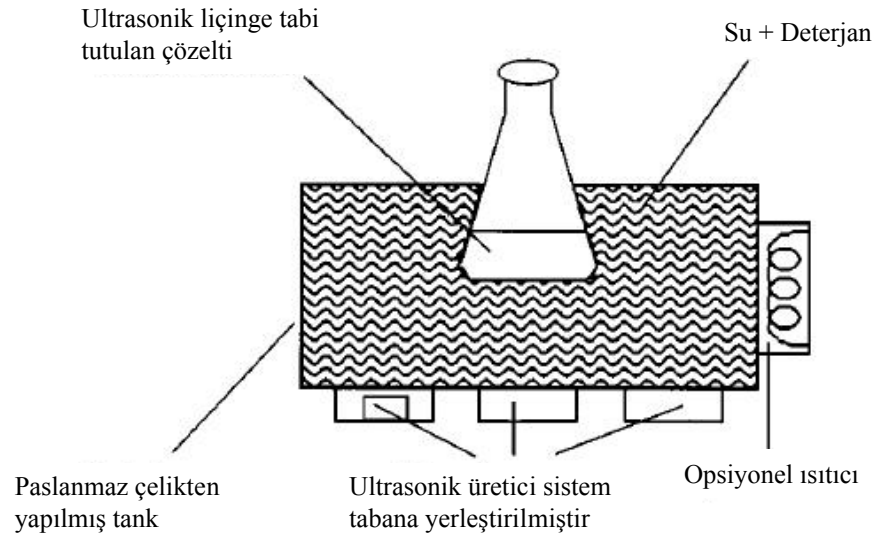
Elementel analiz için örnek hazırlama prosedürü, tüm analiz aşamaları içinde örnek toplama dışında en çok zaman alan basamaktır. Bu yüzden bu basamağın işlem sürecini kısaltmak için diğer stratejiler denemeye başlanmıştır. Örneklerin işlenmesini hızlandırmak ve basitleştirmek için umut veren tekniklerden biri Ultrasonik liçingdir (Ashley ve Ark., 2001). Ultra ses destekli analitiksel işlemler Şekil 1.7.’de özetlenmiştir.



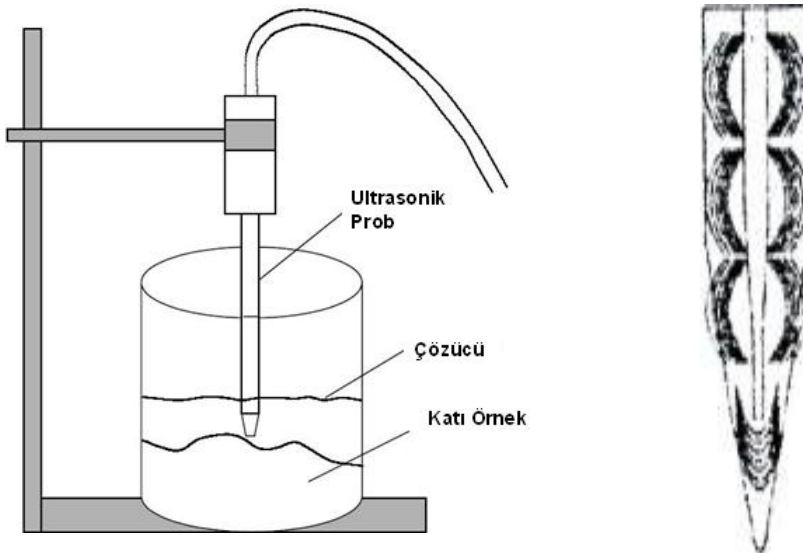
Şekil 1.7. Ultra ses destekli analitiksel işlem basamakları (Priego-Capote and Luque de Castro, 2007)

1.9.3.1. Ultrasonikasyonun uygulandığı üniteler

Ultrasonik uygulamalar için banyolu ve problu üniteler olmak üzere iki tip bilinen yaygın alet vardır. Ultrasonik banyolar liçing sistemlerinde yüksek derişimli çözücü kullanımına olanak vermektedir. Banyolarda ultrasonik şiddet profili tamamen iletme sisteminin yerleşimi ve dizaynına bağlıdır (Şekil 1.8. Ultrasonik Banyo ünitesi, Şekil 1.9. Ultrasonik Prob ünitesi).



Şekil 1.8. Ultrasonik Banyo Ünitesi



Şekil 1.9. Ultrasonik Prob Ünitesi(Wilson ve Ark., 2000)

Ultrasonik banyoların daha geniş kullanımına rağmen aslında deneysel tekrarlanabilirlik ve yenilenebilirliği düşüren iki önemli dezavantaja sahiptir.

- Ultrasonik enerjinin dağılımındaki düzensizlik (toplam sıvı hacminin sadece küçük bir fraksiyonunda ultrasonik kaynağa yakın bir çevrede kavitasyon meydana gelmektedir)
- Zamanla gücün düşmesi yüzünden banyolara sağlanan enerji israf olmaktadır.

Örnek veya tepkime karışımının direkt olarak ultrasonik kaynakla temas halinde olmadığından tercihen titreşimsel karışıklığı aktarmak için gerekli bir akıcı ortama ihtiyaç duyan basit sonikatörlerdir (Montana ve Grima, 2000).

Ultrasonik problar enerjiyi yerel örnek bölgesi üzerine odaklayarak sıvı içinde daha etkin kavitasyonu sağladıklarından ultrasonik banyolara göre daha avantajlıdır (Priego-Capote, and Luque de Castro, 2004). Ultrasonik prob çözücü yüzeyinin hemen altı ve örnek yüzeyinin hemen üstüne gelecek şekilde yerleştirilerek örnek ile çözücü arasında çok aktif karışmanın gözlenmesi sağlanır (Mitra, 2003). Böylece ses kesicilerden kaynaklanan enerji kayıpları da minimize edilerek sisteme aktarılan enerji takriben 100 W cm^{-2} den fazla olacaktır (Montana ve Grima, 2000). Liçing işleminden sonra elde edilen özüt filtrelenir veya santrifüjlenir ve analizden önce bazı yıkama işlemlerine ihtiyaç duyulur (Mitra, 2003).

1.9.4. Günümüzde ultrasound destekli liçing uygulamaları

Birçok analitik durumlarda Ultrasonik destekli liçing geleneksel özütleme tekniklerine ve bazı durumlarda süper kritik akışkan ve mikrodalga destekli liçing yöntemlerine göre süratli, ucuz ve etkindir. Çoğu elle yürütülen geniş bir örnek çeşitliliği içinde organik ve inorganik analitlerin her ikisi için de geçerli olan birkaç uygulama vardır. Otomatik özütlemeler ile sürekli sistemlerin uygulamaları hala nadir olup gelecek araştırmalar için olası bir hedef olarak görülmektedir (Griest ve Ark., 1980; Grimalt ve Ark., 1984; Alben ve Kaczmarczyk, 1986).

Çözme konusunda ultrasonik uyarmadan da geleneksel çözme yöntemleri, asit bombası yöntemi ve mikrodalga yöntemi gibi etkiler beklemeyi gerektiren bulgular vardır. Ultrasonik enerjinin inorganik ve organik bileşiklerin özütlenmesi (Kunina ve Ark., 1985; Elik ve Ark., 1991; Gomez-Ariza ve Ark., 1995; Elik ve Ark., 2000; Güngör ve Elik, 2007), homojenleştirme (Henglein, 1987), gaz giderme ve diğer uygulamalar (Nascentes ve Ark., 2001) gibi analitik kimyanın birçok farklı uygulamalarında performans geliştirici etkili bir yol oluşturduğu bulunmuştur. Ultrasonik uyan ile alifatik ve aromatik bileşiklerin bozundurulmasında da başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

1990' lardan beri suda bulunan organik kirleticileri parçalamada ultrasonik etkinin kullanımında büyük artış olmuştur (Petrier ve Ark., 1998). Ayrıca üzüm tartarik ve malik asitlerin özütlenmesinde de ultrasonik uyarının zaman ve verim açısından geleneksel özütlemeye göre avantajlı olduğu gözlenmiştir (Palma ve Banoso, 2002). Sedimentlerden stronsiyumun ardışık ultrasonik özütlemesinden elde edilen Verilerin geleneksel Tessier ardışık yönteminden elde edilen verilerle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu ve aynı zamanda ardışık ultrasonik özütleme zamanını 21 s' den 1.7 s' e düşürdüğü bulunmuştur (Elik ve Akçay, 2001). Atmosfer kirliliğinin indikatörü olarak bilmen kar örneklerinin analize hazırlanmasında da ultrasonik uyarının olumlu katkıları belirlenmiştir (Elik, 2002).

Biyolojik materyallerden (sebzeler, akasya, çam, meşe, midye ve liken) (Matejovic ve Durackova, 1994; Lavilla ve Ark., 1999; Borkowska-Burnecka, 2000; Filgueiras ve Ark., 2000; Elik ve Ark., 2000; Nascentes ve Ark., 2001; Çınar ve Elik, 2002; Palma ve Barroso, 2002), atmosferik partiküllerden (Harper ve Ark., 1983), cadde toz örneklerinden (Elik, 2005), sedimentlerden (Güngör ve Elik, 2007), pH' ın fonksiyonu olarak sedimentlerden (Elik, 2007) , uçucu küllerden (Griest ve Ark., 1980) ve magmatik kayalardan (Özkan ve Akçay, 2002) değişik çözücüler kullanılarak metallerin liçingine ultrasonik uyarının zaman ve verim açısından önemli katkılarda bulunduğu rapor edilmiştir.

Çevre kirliliğinin izlenmesi amacıyla ağır metallerin analizi için geliştirilen biyo-kollektör - ultrasonik liçing metodu sonuçlarının küllendirme metodu sonuçlarıyla karşılaştırılabilir düzeyde olduğu ve bu metodun zaman-verim-analizci sağlığı ve ekonomi açısından daha avantajlı olduğu bulunmuştur (Elik ve Ark., 2000),

Ultrasonik banyolar ve katı prob sistemleri, farklı örneklere (toprak sediment, bitki, gıda, organik, vb) uygulanarak eser metal analizinde geleneksel özütleme verimlerinden daha yüksek verimlerin kazanıldığını göstermişlerdir (Lavilla ve Ark., 1999). Kantitatif özütleme genellikle yüksek şiddetli prob sonikasyonu gerektirmektedir. Buna rağmen çevresel örneklerde olduğu gibi tüm metaller aynı şekilde davranmamaktadır. Bu yüzden liç ürününü artırmak için her bir spesifik konuma göre optimize edilmiş değişken proses gerektirmektedir. Buna göre liç etkinliği özellikle asit derişimi, partikül boyutu, sonikasyon zamanı ve sonikasyon şiddeti olmak üzere 4 değişkenden etkilenmektedir. Örneğin midyelerden kadmiyum ve kurşunun liçinginde, kadmiyum (Cd) minimum sonikasyon zaman ve şiddetini içeren sonikasyon şartlarının kullanımına izin verirken kurşun daha fazla zorlu şartlara ihtiyaç duymaktadır

(maksimum şiddet, sonikasyon zamanı ve asit konsantrasyonu ile birlikte minimum partikül boyutu).

1 saat ile 4 saatte ulaşılan verime, ultrasonik uyarı ile 3-6 dk arasında ulaşılmıştır. Geliştirilen ultrasonik özütleme yönteminin tekrarlanabilirliği, geleneksel yönteminkine göre daha iyi olduğu, referans yöntemden 6 kez hızlı, verimin % 17- % 140 daha fazla olduğu ve % 11.8 BSS ile bu alanda kabul edilebilir bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğu bulunmuştur. Kalıntı metal özütlenmesinde de ultrasonik özütleme yönteminin geleneksel yöntemden 24 kez hızlı olduğu bulunmuştur.

Esasen enerji dağılımının homojen olmadığı ve ultrasonik enerjinin israf olduğu banyoların kullanımından elde edilen sonuçlar düşük kesinlikte olup buna rağmen bu tür aksaklıklar bir ultrasonik prob cihazının kullanılmasıyla kolaylıkla engellenebilir.

Aşağıdaki çizelgede ise ultrasonik banyo ve ultrasonik prob ünitelerinin de içinde bulunduğu çözünürleştirme tekniklerinin performans değerlendirmesi yapılmıştır.

Çizelge 1.9. Uygulamada çözünürleştirme tekniklerinin karşılaştırılması (Güngör, 2003)

Sayısal Ölçütler	YÖNTEMLER				
	GÇY	ABY	MY	UB	UP
Toplam analize hazırlanma	6-36 s	8-12 s	10-30 dk	~ 1.0 s	20 dk
Kullanılan reaktifin hacmi, ml	100-500	15-50	10-25	25-50	5 - 10
Örnek miktarı, g	0,25 -2,00	0,10-0,50	0,10-0,50	0,25 – 1,00	0,1 – 0,3
% BSS	< 15	< 5	< 3	< 6	< 3
% Geri kazanım	90 ± 10	96 ± 4	100*	94 ± 6	98 ± 2
Nitel Ölçütler					
Analiz ekonomisi	Normal	İyi	İyi	İyi	Çok İyi
Analizci sağlığı	Kötü	iyi	En iyi	İyi	Çok İyi
Uygulama kolaylığı	Normal	Normal	En iyi	İyi	Çok İyi
Hız	Kötü	Normal	En iyi	İyi	En İyi

GÇY : Geleneksel Çözme Yöntemleri ABY : Asit Bombası Yöntemi

MY : Mikrodalga Yöntemi

UB : Ultrasonik Banyo UP : Ultrasonik Prob

1.10. Amaç

Çağımızda giderek artan nüfus ile birlikte teknolojik ilerlemeler sonucu oluşan çevre kirliliği, insan ve diğer canlıların karşılaştığı en önemli sorunlardan biridir. Özellikle kentsel alanlarda antropojenik çevre kirliliğinin oluşmasında Pb, Cd, Ni, Zn ve Cu gibi ağır metallerin etkili olduğu bilinmektedir (Hodges, 1977; Mitler ve ark., 1983). Bunlar endüstriyel faaliyetler sonucu ve motorlu taşıtlardan çevreye atılmaktadır (Elik ve Ark., 2000; Elik, 2003). Toksik etkiye sahip bu metaller insan sağlığı, bitkiler ve eşyalar için tehlike oluştururlar (Hodges, 1977; Foy ve Ark., 1978). Bu toksik özellik gösteren ağır metallerden en fazla etkilenenler taşıtlarla iç içe bulunan insanlar ve yol kenarındaki bitkilerdir. Normal olarak bu metaller bitkilerde bulunmazlar. Bitkilerde bu ağır metallerin eser miktarda bulunmaları bile bir kirlenme işaretidir (Lagerwerff ve Speck, 1970).

Çevresel ağır metal kirliliğinin izlenmesinde yerel kirletici yığılmasının ve kirliliğin zamansal değişiminin belirlenmesi önemlidir. Bu olası kirliliğin ve kirletici kaynakların önceden tahminine yarayan kirlilik izleme modellerinin kullanımını gerektirmektedir.

Çevre kirliliği izlenmesinde indikatör olarak sediment, cadde tozu, partikül, hava, su, kar vb. kullanılmaktadır (Elik, 2003; Elik, 2005). Son zamanlarda biyo-indikatör olarak biyo-kollektörlerin kullanımında önemli bir artış gözlenmektedir.

Kirlilik miktarı ve kirletici kaynakların belirlenmesi için farklı biyo-kollektörlerin kullanılması ve bu biyo-kollektörlerin etkinliğinin araştırılması önemlidir. Çünkü aynı örnekleme noktasında her biyo-kollektör aynı etkinliği göstermez. Bu nedenle çevre kirliliğini belirlemede biyo-kollektörler arasındaki birimsel ilişkilerin belirlenmesi gerekir.

Bu çalışmada, çevresel metal kirliliğinin izlenmesi ve kirletici kaynakların belirlenmesi için bir kirlilik izleme modeli olarak biyo-kollektörlerin (Çam, Doğu Ladini, Akasya, Sarkık Dut, Doğu Mazısı,, At Kestanesi, Çimen) etkinliğinin araştırılması ve biyo-kollektörlerin birbiri arasındaki istatistiksel ilişkilerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca biyo-kollektörlerin kuru – yaş ve öğütülmüş – öğütülmemiş pozisyonlardaki etkinlikleri banyolu ve problu ultrasonik uyarılı çekme (ultrasonik liçing) tekniği uygulanarak incelenecektir.

Analitik sonuçlar geleneksel yöntem sonuçlarıyla karşılaştırılarak yöntem verimliliği, işlemci sağlığı, analiz ekonomisi ve uygulama kolaylığı yönlerinden avantajları değerlendirilecektir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

Sivas ili, Anadolu yarımadasının ortasında İç Anadolu Bölgesi' nin Yukarı Kızılırmak bölümünde yer almaktadır. 36⁰ ve 39⁰ doğu boylamları ile 38⁰ ve 41⁰ kuzey enlemleri arasında kalan ve 28.488 km²' lik yüzölçümü ile Türkiye' nin toprak bakımından Konya' dan sonra ikinci büyük ilidir. Kışları soğuk ve kar yağışlı, yazları sıcak ve kurak geçen karasal iklime sahip denizden yüksekliği 1250 m olup 794 881 (2000 yılı nüfus sayımına göre) nüfuslu bir küçük sanayi ve tarım kentidir (Sivas 2005 yılı Çevre Durum Raporu). Çalışmaların yapıldığı süreçteki meteorolojik veriler Çizelge 2.1.' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Sivas ili 2006 yılı meteorolojik verileri (Sivas Bölge Müdürlüğü, 2006)

Aylar	Ortalama Sıcaklık (°C)	*Nisbi Nem	Toplam Yağış (kg/m ²)	Maksimum Rüzgar Hızı (m/sn)	**SO ₂ (µg /m ³)	***PM (µg /m ³)
<i>Ocak</i>	-3,8	78,8	2,8	5,1	64	42
<i>Şubat</i>	-0,7	76,0	2,5	6,1	63	40
<i>Mart</i>	5,7	69,9	3,1	8,5	44	30
<i>Nisan</i>	10,2	64,2	7,9	8,9	34	23
<i>Mayıs</i>	13,6	66,3	2,9	7,9	23	17
<i>Haziran</i>	20,1	57,4	0,3	7,6	13	12
<i>Temmuz</i>	19,3	62,8	0,6	8,7	12	12
<i>Ağustos</i>	24,8	50,1	0,0	7,9	11	12
<i>Eylül</i>	16,2	65,7	3,0	7,2	13	12
<i>Ekim</i>	11,9	73,3	6,1	5,1	20	16
<i>Kasım</i>	3,7	72,2	0,8	5,2	70	44
<i>Aralık</i>	-2,4	69,4	0,2	4,4	96	59
Yıllık Ortalama	9,9	67,2	2,5	6,9	39	27

*Nem % 96 üzerinden hesaplanmıştır (doygun hava).

**SO₂ kış sezonu ortalaması sınır değeri : 250 (µg /m³)

*** Partiküler Madde kış sezonu ortalaması sınır değeri : 200 (µg /m³)

2.1. Örnekleme Siteleri

Sivas kent merkezi ve çevresinde belirli niteliklere göre seçilen ana cadde üzerindeki sitelerde örnekleme yapılmıştır (Şekil 2.1.). Trafik yoğunluğunun sınıflandırılması çok yoğun 700 ± 100 taşıt /saat, yoğun 500 ± 100 taşıt/saat, orta düzey 300 ± 100 taşıt/saat ve hafif düzey 100 ± 50 taşıt/saat şeklindedir. Şekil 2.1.' de belirtilen örnekleme siteleri ve özellikleri kısaca;

- Site 1: (Otobüs Terminali): Kentin kenarında yerleşim merkezine nispeten uzak ve orta düzey trafik yoğunluğuna sahip şehirler arası yoldur.
- Site 2: (Dört İşletme): Şehir merkezine çok yakın trafiğin yoğun olduğu bir bölgedir.
- Site 3: (Hükümet Meydanı): Şehir merkezinde trafiğin çok yoğun olduğu bir bölgedir.
- Site 4: (Ethem Bey Parkı): Hafif trafik yoğunluğuna sahip yerleşim alanıdır.
- Site 5: (Eski sanayi sitesi): Trafiğin ve küçük sanayinin yoğun olduğu bir bölgedir.

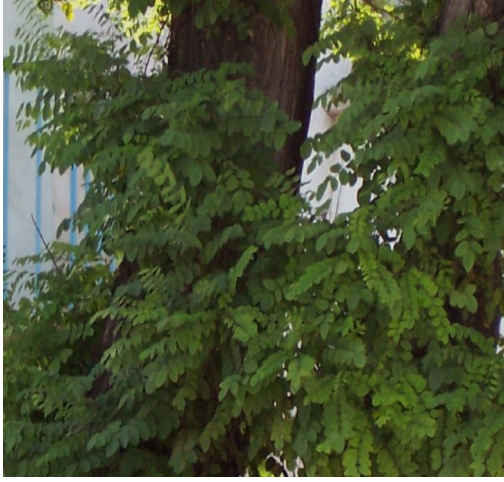
2.2. İncelenen Materyaller

2.2.1. Yerel örnekler

Çevresel metal kirliliğinin izlenmesi ve kirlenici kaynakların belirlenmesi için biyoidikatör olarak *Pinus sylvertris* L. (Sarı Çam), *Picea orientalis* L. (Doğu Ladini)(Pinaceae), *Robinia pseudoacacia* L. (Yalancı Akasya)(Fabaceae), *Morus rubra* L. (Sarkık Dut) (Moraceae), *Thuja orientalis* L. (Doğu Mazısı)(Cupressaceae), *Aesculus hippocastanum* L. (At Kestanesi)(Hippocastaneaceae), *Lolium perenne* (Çimen)(Poaceae), *Acer negundo* L. (Dişbudak yapraklı Akçaağaç)(Aceraceae) ve *Juniperus sabina* (Sabin Ardıcı)(Cupressaceae) gibi [Sivas ilindeki ekolojik bollukları, gelişme süreçlerinin hızlı ve büyük yüzey alanına sahip olan (yalancı akasya, sarkık dut, at kestanesi, dişbudak yapraklı Akçaağaç), ve kollu asimilasyon parankima hücreleriyle fotosentez etkinliği ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları nedeniyle, (Çam, Doğu Ladini, Sabin Ardıcı)] biyo-kollektör örnekler 2006 yılı eylül ayı sonunda, 1 cm – 3 m yüksekliklerden 10.00 ± 2.00 g ağırlıkta, partiküllerin dökülmemesine gerekli özen gösterilerek toplanmış ve yaş ağırlıkları aynı gün belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik testi için her bir siteden alınan her bir biyo-kollektör için üçer örnek alınmıştır. İncelenen biyo-kollektör materyalleri Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Sivas şehir merkezi QUICKBIRD uydusu görüntüsü (2005) - Örneklem sitelerinin yerleşimi



Yalancı Akasya



Dişbudak yapraklı Akçağaç



At Kestanesi



Çam



Doğu Ladini



Doğu Mazısı



Çimen



Sarkık Dut



Sabin Ardıcı

Şekil 2.2. İncelenen biyo-kollektör materyallerinin resimleri

2.2.2. Standart Referans Materyal

Bu araştırmada kullanılan, NIES CRM-7 (Çay yaprağı) standart referans materyali Japon Ulusal Çevre Enstitüsü'nden (NIES, National Institute for Environmental Studies, Japan) sağlanmıştır.

2.3. Kullanılan reaktif ve aygıtlar

Kullanılan tüm reaktif ve standartlar (Merck, Darmstadt Germany) analitik safliktadır. Tüm çalışmada, örnek ve standart çözeltilerin hazırlanmasında % 2' lik HNO₃ (küllendirme işlemleri için 6 M HCl ve % 2' lik HCl çözeltileri) kullanılmıştır. Stok standart çözeltiler 1000 µg mL⁻¹ olarak Pb, Zn, Cu, Ni ve Mn iyon çözeltileri, ilgili elementlerin nitrat tuzları kullanılarak hazırlanmıştır. AAS standart stok çözeltileri ise bu çözeltilerden uygun oranda seyreltilerek hazırlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan aygıtlar aşağıda sunulmuştur.

- Analitik terazi: Sortarius Basic
- NEY 350 marka 50-60 kHz nominal frekanslı Ultrasonik Banyo
- Cole-Palmer marka 750 Watt Ultrasonik Prob homojenleştirici
- Philips marka 600 Watt el blenderi
- Isıtıcı tabla
- AAS: UNICAM 929 Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
- GBC Avanta Σ Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (KİMAL)

2.4. İncelenen Materyallerin Liçinge Hazırlığı

2.4.1. Standart referans materyal, NIES CRM-7

NIES önerileri doğrultusunda, çay yaprağı örnekleri (80 mesh veya 177 µm) etüvde 85 °C' de 4 saat kurutulup, 300.0 ± 0.1 mg duyarlıkta tartılıp liçinge hazırlanmıştır.

2.4.2. Biyo-kollektörler

2.4.2.1. Öğütülmemiş örnekler

- *Yaş örnekler* : Bütün sitelerden elde edilen filizler 10.00 ± 2.00 g duyarlıkta tartılarak liçinge hazırlanmıştır.
- *Kuru örnekler* : Site 3' ten alınan Doğu Mazısı, Çam ve Doğu Ladini örnekleri etüvde 12 saat 65 °C' de kurutulup liçinge hazırlanmıştır.

2.4.2.2. Öğütülmüş örnekler

- *Yaş örnekler* : Site 3' ten elde edilen Yalancı Akasya, Çam ve Çimen filizleri 10,00 ± 2.00 g duyarlıkta tartıldıktan sonra el blenderinde öğütülerek liçinge hazırlanmıştır.

- *Kuru örnekler* : Site 3' ten alınan Doğu Mazısı, Çam ve Doğu Ladini örnekleri etüvde 12 saat 65 °C' de kurutulup kuru ağırlıkları belirlendikten sonra el blenderinde öğütülerek liçinge hazırlanmıştır.

2.5. Biyo-kollektörlerin Analize Hazırlığı

2.5.1. Ultrasonik problu liçing

Liçinge hazırlanan biyo-kollektör örnekler ve Standart referans materyal (CRM-7), 400 mL' lik beherlere konulmuş ve üzerine % 2' lik 200 mL HNO₃ ilave edilerek ultrasonik probta 10 dk ultrasonik etkiye tabi tutulduktan sonra kalın gözenekli plastik elekten süzölmüştür. Filizlerden temiz bir süzöntü elde edinceye kadar % 2' lik HNO₃ ile yıkanmış ve süzöntüler birleştirilmiştir. Bu süzöntüler tekrar 10 dk ultrasonik etkiye tabi tutularak liçing tamamlanmıştır. Toplam hacim ~20 mL oluncaya dek buharlaştırıldıktan sonra Whatman 42 kağıt filtrelerden süzölmüştür. Özüt alınarak toplam hacim % 2' lik HNO₃ ile 25 mL' ye tamamlanmış ve kapaklı plastik örnek kaplarda analiz için saklanmıştır. Aynı yolla kör örnekler de hazırlanmıştır.

Ultrasonik prob' ta liç işlemi % 20 şiddette gerçekleştirilmiştir (Filgueiras ve Ark., 2000).

2.5.2. Ultrasonik banyolu liçing

Liçinge hazırlanan biyo-kollektör örnekler ve Standart referans materyal (CRM-7), 400 mL' lik beherlere konulmuş ve üzerine % 2' lik 200 mL HNO₃ ilave edildikten sonra ultrasonik banyo kullanılarak birinci ultrasonik etkileştirmede 20 dk süre, ikinci etkileştirmede 10 dk süre kullanımı farkıyla 2.5.1.' deki işlemlerin aynısı uygulanmıştır. Ayrıca kör örnekler de hazırlanmıştır.

2.5.3. Kuru küllendirme

Site 3' ten alınan ve kurutulan Doğu Mazısı, Doğu Ladini ve Çam örnekleri kapaklı porselen krozelere konularak fırına yerleştirilmiştir. Fırın 900 °C' ye ayarlanıp ısıtmaya başlanmıştır ve 900 °C' de 4 saat bekletilmiştir. Fırından alınan biyo-kollektör örnekleri (kül halinde) 250 mL' lik beherlere alınarak üzerine 25 mL 6M HCl eklenmiş ve 1 saat 160 °C' de sindirilmiştir. Bu işlemden sonra beherlere % 2' lik HCl' den toplam hacim 25 mL oluncaya dek eklenmiş ve sonra Whatman 42 kağıt filtrelerden süzölmüştür. Özütün hacmi % 2' lik HCl ile 25 mL' ye tamamlanarak kapaklı plastik örnek kaplarda analiz için saklanmıştır.

Ayrıca Site 1' deki tüm örneklerin (öğütölmüş ve öğütölmemiş) liç artıklarına kuru küllendirme yöntemi uygulanmıştır.

2.6. Element Belirleme

Örnek çözeltilerin ağır metal (Pb, Cu, Mn, Ni ve Zn) analizleri döteryum zemin düzeltmeli UNICAM Model 929 ve GBC Avanta Σ Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS) kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin FAAS analizleri aygıtların el kitabı önerileri doğrultusunda gerçekleştirilmiş ve derişimler kalibrasyon grafiğinden elde edilmiştir. Sonuçlar üç okumanın ortalamasıdır. FAAS analizlerine ilişkin çalışma parametreleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. FAAS analizleri çalışma parametreleri

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarı Genişliği (nm)	Kaynak	Alev Tipi
Pb	217.0	0.50	Oyuk-katot	Hava-asetilen
Cu	324.8	0.50	"	"
Ni	232.0	0.20	"	"
Zn	213.9	0.50	"	"
Mn	279.5	0.20	"	"

Analizlerde analitik derişimler Pb, Cu, Ni, Zn ve Mn için 0.5-5.0 mg L⁻¹ aralığına ayarlanmıştır. Ağır metal derişimlerinin dinamik aralığı için gerektiğinde analizlerden önce örnekler seyreltilmiştir. Liç artığı küllendirme deneyinde tüm metaller limit değerlerde bulunmuştur. Örnek sonuçları kör deneme değerlerine göre düzeltilmiştir. Çoğu durumda kör değerler örnek derişimlerinin çok küçük kesrini (< % 0.5) oluşturmuştur.

3. BULGULAR

Sunulan her bir sonuç alevli AAS ile üç okumanın ortalamasıdır. Ayrıca tüm sitelerde her bir biyo-kollektör örneğin üç eşdeğer örneği analitik belirlemeler için kullanılmış ve sonuçlar ortalama değer olarak verilmiştir.

Yaş ve kuru biyo-kollektör örnekler arasında birimsel dönüşüm için; aynı site ve her bir biyo-kollektörlerden alınan üçer örnek üzerinde yapılan çalışmada (etüvde 48 saat 60 °C' de bekletilerek); Yalancı Akasya, Dişbudak yapraklı Akçaağaç (Akçaağaç), At Kestanesi, Çam, Doğu Ladini, Doğu Mazısı, Çimen, Sabin Ardıcı ve Sarkık Dut için sırasıyla 0.47, 0.37, 0.40, 0.50, 0.43, 0.44, 0.26, 0.44 ve 0.39 dönüşüm faktörleri (DF) belirlenmiştir. Bu birimsel dönüşümler aşağıdaki eşitlikle yapılmıştır.

$$z \text{ g metal} / (y \text{ g yaş örnek}) = DF \times z \text{ g metal} / (y \text{ g kuru örnek})$$

3.1. Yaş Biyo-kollektörlerin Ağır Metal İçerikleri

Bütün sitelerdeki her bir yaş biyo-kollektörlerin metal içerikleri Çizelge 3.1. – 5.' te verilmiştir. Çizelge 3.1.- 5.' e bakıldığında; bütün metaller için Site 3 (Hükümet Meydan) ve Site 5 (Eski Sanayi Sitesi) en yüksek derişime sahip, Site 4 (Ethem Bey Parkı) ise en düşük derişime sahiptir.

Pb derişimi Yalancı Akasya, Akçaağaç ve At Kestanesi' nde en yüksek, Çimen ve Doğu Mazısı' nda en düşüktür. Cu derişimi en yüksek At Kestanesindedir ve genelde diğer biyo-kollektörler birbirlerine benzer eğilim göstermektedir. Ni derişimi Doğu Ladini ve Çimen' de en yüksek değerlerdedir. Zn derişimi Doğu Ladini' nde daha yüksektir. Mn derişimi ise Akçaağaç, Yalancı Akasya ve Çimen' de en yüksek değerdedir.

Yaş biyo-kollektörler için bütün sitelerde % BSS (Bağıl Standart Sapma) değerleri Pb, Cu, Ni, Zn ve Mn için sırasıyla, 1.67-12.64, 1.00-9.96, 1.00-10.83, 1.87-13.84 ve 1.01-6.12 arasında bulunmuştur. Ayrıca Çimen' de tüm metaller için % BSS (1.00 – 4.81 arası) en düşük değerdedir.

Çizelge 3.1. Site 1' de yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri, $\bar{x} \pm s$ (n=3)

Biyo-kollektörler	Metal derişimi, $\mu\text{g g yaş örnek}^{-1}$				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Yalancı Akasya	1,17 \pm 0,11	1,98 \pm 0,08	1,36 \pm 0,02	7,20 \pm 0,66	11,08 \pm 0,27
Akçaağaç	1,30 \pm 0,05	2,47 \pm 0,21	1,32 \pm 0,05	7,76 \pm 0,42	19,29 \pm 0,26
At Kestanesi	1,16 \pm 0,08	4,82 \pm 0,48	2,04 \pm 0,06	8,77 \pm 0,41	12,64 \pm 0,58
Çam	0,60 \pm 0,01	2,00 \pm 0,09	1,27 \pm 0,14	7,99 \pm 0,21	7,71 \pm 0,41
Doğu Ladini	0,84 \pm 0,08	2,38 \pm 0,11	2,81 \pm 0,13	11,83 \pm 0,89	8,61 \pm 0,44
Doğu Mazısı	0,58 \pm 0,02	2,19 \pm 0,07	0,98 \pm 0,02	7,09 \pm 0,53	7,01 \pm 0,40
Çimen	0,50 \pm 0,01	2,00 \pm 0,03	2,58 \pm 0,06	7,73 \pm 0,28	16,64 \pm 0,30
Sabin Ardıcı	0,81 \pm 0,02	2,04 \pm 0,13	2,88 \pm 0,22	6,75 \pm 0,26	15,20 \pm 0,93
* Sarkık Dut	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
* Sitede yoktur					

Çizelge 3.2. Site 2' de yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri, $\bar{x} \pm s$ (n=3)

Biyo-kollektörler	Metal derişimi, $\mu\text{g g yaş örnek}^{-1}$				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Yalancı Akasya	1,59 \pm 0,10	2,72 \pm 0,19	1,63 \pm 0,05	8,73 \pm 0,61	14,76 \pm 0,51
Akçaağaç	2,08 \pm 0,19	3,04 \pm 0,20	1,87 \pm 0,04	8,76 \pm 0,40	24,30 \pm 0,94
At Kestanesi	1,44 \pm 0,04	4,39 \pm 0,17	2,04 \pm 0,02	9,14 \pm 0,76	16,80 \pm 1,00
* Çam	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Doğu Ladini	1,37 \pm 0,07	3,22 \pm 0,15	2,36 \pm 0,04	12,41 \pm 1,09	10,41 \pm 0,41
Doğu Mazısı	0,67 \pm 0,02	2,34 \pm 0,05	1,89 \pm 0,11	8,09 \pm 0,47	9,94 \pm 0,12
Çimen	0,51 \pm 0,02	2,98 \pm 0,10	2,65 \pm 0,05	9,66 \pm 0,29	18,70 \pm 0,80
Sabin Ardıcı	0,73 \pm 0,02	2,50 \pm 0,08	2,70 \pm 0,10	8,44 \pm 0,29	16,25 \pm 1,04
* Sarkık Dut	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
* Sitede yoktur					

Çizelge 3.3. Site 3' te yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri, $\bar{x} \pm s$ (n=3)

Biyo-kollektörler	Metal derişimi, $\mu\text{g g yaş örnek}^{-1}$				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Yalancı Akasya	2,64 \pm 0,29	3,42 \pm 0,16	2,82 \pm 0,08	10,96 \pm 0,55	18,66 \pm 0,53
Akçaağaç	2,83 \pm 0,14	3,61 \pm 0,09	3,34 \pm 0,10	9,18 \pm 0,24	28,44 \pm 0,97
* At Kestanesi	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Çam	0,96 \pm 0,06	2,52 \pm 0,16	1,79 \pm 0,16	9,10 \pm 0,18	12,33 \pm 0,15
Doğu Ladini	0,96 \pm 0,04	3,84 \pm 0,15	3,55 \pm 0,27	14,60 \pm 0,59	9,74 \pm 0,59
Doğu Mazısı	0,65 \pm 0,03	2,25 \pm 0,08	2,98 \pm 0,03	8,55 \pm 0,16	7,12 \pm 0,41
Çimen	0,52 \pm 0,02	3,00 \pm 0,03	2,93 \pm 0,10	10,99 \pm 0,49	17,66 \pm 0,67
* Sabin Ardıcı	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Sarkık Dut	0,91 \pm 0,04	1,58 \pm 0,04	1,20 \pm 0,07	10,85 \pm 0,26	12,36 \pm 0,26
* Sitede yoktur					

Çizelge 3.4. Site 4' te yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri, $\bar{x} \pm s$ (n=3)

Biyo-kollektörler	Metal derişimi, $\mu\text{g g yaş örnek}^{-1}$				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Yalancı Akasya	0,98 \pm 0,08	1,68 \pm 0,02	0,58 \pm 0,05	4,59 \pm 0,64	5,14 \pm 0,23
Akçaağaç	1,31 \pm 0,10	1,36 \pm 0,10	0,55 \pm 0,03	4,78 \pm 0,62	10,52 \pm 0,57
* At Kestanesi	---	---	---	---	---
Çam	0,47 \pm 0,04	1,27 \pm 0,07	0,49 \pm 0,04	3,44 \pm 0,40	3,48 \pm 0,14
* Doğu Ladini	---	---	---	---	---
Doğu Mazısı	0,37 \pm 0,01	1,27 \pm 0,03	0,51 \pm 0,03	4,26 \pm 0,56	5,78 \pm 0,35
Çimen	0,31 \pm 0,01	1,78 \pm 0,02	1,06 \pm 0,04	5,22 \pm 0,14	8,42 \pm 0,16
Sabin Ardıcı	0,42 \pm 0,03	1,31 \pm 0,05	0,84 \pm 0,06	5,08 \pm 0,42	7,51 \pm 0,37
Sarkık Dut	0,71 \pm 0,08	1,17 \pm 0,04	0,46 \pm 0,02	4,45 \pm 0,40	6,35 \pm 0,38

* Sitede yoktur

Çizelge 3.5. Site 5' te yaş biyo-kollektörlerin ağır metal içerikleri, $\bar{x} \pm s$ (n=3)

Biyo-kollektörler	Metal derişimi, $\mu\text{g g yaş örnek}^{-1}$				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Yalancı Akasya	2,69 \pm 0,34	2,92 \pm 0,07	1,36 \pm 0,04	9,10 \pm 0,40	16,89 \pm 0,26
* Akçaağaç	---	---	---	---	---
At Kestanesi	2,16 \pm 0,20	4,29 \pm 0,20	2,77 \pm 0,11	10,70 \pm 0,11	20,19 \pm 1,11
Çam	0,67 \pm 0,03	2,63 \pm 0,13	1,73 \pm 0,06	10,15 \pm 0,85	10,87 \pm 0,11
* Doğu Ladini	---	---	---	---	---
* Doğu Mazısı	---	---	---	---	---
OT- Çimen	0,47 \pm 0,04	3,28 \pm 0,11	2,64 \pm 0,07	9,41 \pm 0,30	19,62 \pm 0,85
Sabin Ardıcı	1,01 \pm 0,12	2,04 \pm 0,12	2,79 \pm 0,26	8,59 \pm 0,17	18,13 \pm 1,12
Sarkık Dut	1,77 \pm 0,19	1,64 \pm 0,05	1,57 \pm 0,17	9,76 \pm 0,78	13,35 \pm 0,81

* Sitede yoktur

3.2. Metallerin Liçing Verimine Ultrasonik Yöntemlerin ve Öğütmenin Etkisi

Yalancı Akasya, Çam ve Çimen örneklerinden metallerin liçingine öğütme ve ultrasonik banyo – prob etkisi verileri Çizelge 3.6' da verilmektedir. Akasya ve Çam örneklerinde öğütmenin tüm metaller için sayısal olarak bir büyüklüğü var olmakla beraber, öğütülmüş – öğütülmemiş örnekler arasında 0.05 olasılıkla anlamlı bir fark yoktur. Çimen' de ise öğütmenin fazla bir katkısının olmadığı görülmektedir.

Prob – banyo etkinliğinde ise tüm metaller ve Yalancı Akasya, Çam ve Çimen için 0,05 olasılıkla anlamlı bir fark yoktur. Fakat prob verilerinin sayısal bir büyüklüğü vardır.

Çizelge 3.6. Site 3' teki bazı biyo-kollektörlerin öğütülmüş-öğütülmemiş ve ultrasonik banyo – prob etkinliği verileri, $\bar{x} \pm s$ (n=3)

Biyo-kollektörler	Ultrasonik Yöntem	Örnek şekli	Metal derişimi, $\mu\text{g g}$ kuru örnek ⁻¹				
			Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Yalancı Akasya	Prob	öğütülmemiş	5,62±0,62	7,28±0,34	6,00±0,17	23,32±1,17	39,70±1,13
	Prob	öğütülmüş	6,02±0,40	7,62±0,43	6,47±0,57	25,81±1,85	40,79±2,09
	Banyo	öğütülmemiş	5,55±0,74	7,94±0,47	5,72±0,57	20,32±1,57	39,57±1,53
	Banyo	öğütülmüş	5,87±0,26	8,21±0,21	6,00±0,49	23,81±1,96	40,09±1,87
Çam	Prob	öğütülmemiş	1,92±0,12	5,04±0,32	3,58±0,32	18,20±0,36	24,66±0,30
	Prob	öğütülmüş	2,10±0,08	5,28±0,30	3,96±0,14	20,46±1,88	24,80±0,40
	Banyo	öğütülmemiş	1,86±0,14	4,94±0,34	3,26±0,22	17,12±0,94	24,32±1,60
	Banyo	öğütülmüş	1,88±0,14	4,94±0,20	3,76±0,28	18,88±0,70	24,78±1,28
Çimen	Prob	öğütülmemiş	2,00±0,08	11,54±0,12	11,27±0,38	42,27±1,88	67,92±2,58
	Prob	öğütülmüş	2,04±0,12	11,65±0,38	11,04±0,50	40,12±1,08	67,35±2,54
	Banyo	öğütülmemiş	1,96±0,12	9,88±0,46	11,19±1,00	37,12±1,58	66,35±3,54
	Banyo	öğütülmüş	1,96±0,08	10,19±0,42	10,88±0,46	38,88±2,69	68,04±0,85

3.3. Kuru Biyo-kollektörlerin Ultrasonik Liçing ve Kuru Küllendirme Verilerinin Karşılaştırılması

Site 3' ten alınan kurutulmuş Çam, Doğu Ladini ve Doğu Mazısı örneklerinin ultrasonik liçing ve kuru küllendirme verileri Çizelge 3.7' de sunulmuştur. Probu liçingte, yaş ile kuru örneklerin analizinde Doğu Mazısı ve Çam' da Pb, Cu ve Ni; Doğu Ladini' nde ise Pb, Cu ve Mn için 0.05 olasılıkla anlamlı fark gözlenmezken, Doğu Mazısı ve Çam' da Mn ve Zn için yaş ile kuru örneklerin verileri arasında 0.05 olasılıkla anlamlı fark gözlenmiştir. Eğer kuru örnek öğütülürse, problu yöntemde tüm metaller için yaş ile kuru örnek sonuçları arasında 0.05 olasılıkla anlamlı fark gözlenmemektedir. Kuru örneklerin ultrasonik liçinginde prob ile banyo arasında anlamlı bir fark yoktur. Kuru örneklerde tüm metaller için problu liç sonuçları ile kuru küllendirme sonuçları arasında 0.05 olasılıkla anlamlı fark olmamasına karşın kuru küllendirme sonuçları daha düşük çıkmıştır.

Çizelge 3.7. Site 3' ten alınan kurutulmuş Çam, Doğu Ladini ve Doğu Mazısı örneklerinin ultrasonik liçing ve kuru küllendirme verileri, $\bar{X} \pm s$ (n=3)

Biyo-kollektörler	Yöntem	Metal derişimi, $\mu\text{g g}$ kuru örnek ⁻¹				
		Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Çam	#Prob	1,92 ± 0,12	5,04 ± 0,32	3,50 ± 0,32	18,20 ± 0,36	24,66 ± 0,30
	Prob	1,68 ± 0,16	4,92 ± 0,22	3,14 ± 0,16	16,24 ± 0,78	21,60 ± 1,64
	*Prob	1,82 ± 0,06	5,10 ± 0,08	3,38 ± 0,14	16,94 ± 1,30	22,68 ± 2,02
	Banyo	1,54 ± 0,08	4,88 ± 0,36	2,86 ± 0,22	15,72 ± 1,02	20,48 ± 0,74
	Kuru Küllendirme	1,64 ± 0,08	4,48 ± 0,46	3,00 ± 0,20	15,94 ± 0,56	20,58 ± 1,26
Doğu Ladini	#Prob	2,23 ± 0,09	8,93 ± 0,35	---	---	22,65 ± 1,37
	Prob	2,00 ± 0,23	8,05 ± 0,40	---	---	20,88 ± 0,56
	*Prob	2,02 ± 0,19	8,60 ± 0,28	---	---	22,16 ± 1,42
	Banyo	1,91 ± 0,16	7,91 ± 0,65	---	---	21,00 ± 0,93
	Kuru Küllendirme	1,86 ± 0,21	7,23 ± 0,23	---	---	21,33 ± 0,60
Doğu Mazısı	#Prob	1,48 ± 0,07	5,11 ± 0,18	6,77 ± 0,07	19,43 ± 0,36	16,18 ± 0,25
	Prob	1,32 ± 0,09	4,84 ± 0,23	6,34 ± 0,32	17,34 ± 0,70	14,05 ± 0,27
	*Prob	1,45 ± 0,09	5,02 ± 0,18	6,45 ± 0,45	18,68 ± 0,64	16,52 ± 0,34
	Banyo	1,16 ± 0,07	4,50 ± 0,11	5,75 ± 0,30	17,73 ± 0,75	13,52 ± 1,09
	Kuru Küllendirme	1,14 ± 0,11	4,11 ± 0,36	5,07 ± 0,39	18,39 ± 1,23	15,59 ± 0,82

: Yaş örnek

* : öğütölmüş örnek

3.4. Ultrasonik Problu Liç Artıklarının Ağır Metal İçerikleri

Çizelge 3.8.' de Site 1' deki biyo-kollektörlerin ultrasonik problu liç artıkları ile ultrasonik problu liçing sonuçları karşılaştırılmıştır. Liç artığı verileri ultrasonik problu liçing verilerinin en fazla % 2.00' si kadardır. En yüksek liç artığı değerleri Çam, Doğu Ladini, Doğu Mazısı ve At Kestanesi' nde bulunmuştur. En düşük liç artığı değerleri ise Çimen' de çıkmıştır.

Belirlenen metaller için, liç artığı değerleri ultrasonik liçing değerlerine göre % olarak Yalancı Akasya, Akçaağaç, At Kestanesi, Çam, Doğu Ladini, Doğu Mazısı, Çimen ve Sabin Ardıcı için sırasıyla; 0.47 - 0.88, 1.00 - 1.23, 1.03 - 1.90, 1.45 - 2.05, 1.14 - 1.96, 1.31 - 2.04, 0.16 - 0.31 ve 0.55 - 0.99 aralığında bulunmuştur.

Çizelge 3.8. Site 1' deki biyo-kollektörlerin ve liç artıklarının ağır metal içerikleri, $\bar{x} \pm s$ (n=3)

Biyokollektörler	Yöntem	Metal derişimi, $\mu\text{g g}$ kuru örnek ⁻¹				
		Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Yalancı Akasya	UL	2,49 ± 0,23	4,21 ± 0,17	2,89 ± 0,04	15,32 ± 1,40	23,57 ± 0,57
	ULAK	0,015 ± 0,002	0,021 ± 0,002	0,026 ± 0,009	0,072 ± 0,011	0,191 ± 0,017
Akçaağaç	UL	3,51 ± 0,14	6,68 ± 0,57	3,57 ± 0,14	20,97 ± 1,14	52,14 ± 0,70
	ULAK	0,043 ± 0,005	0,081 ± 0,008	0,038 ± 0,005	0,211 ± 0,011	0,522 ± 0,019
At Kestanesi	UL	2,90 ± 0,20	12,05 ± 1,20	5,10 ± 0,15	21,93 ± 1,03	31,60 ± 1,45
	ULAK	0,055 ± 0,005	0,208 ± 0,020	0,053 ± 0,003	0,238 ± 0,018	0,340 ± 0,030
Çam	UL	1,20 ± 0,02	4,00 ± 0,18	2,54 ± 0,28	15,98 ± 0,42	15,42 ± 0,82
	ULAK	0,018 ± 0,002	0,080 ± 0,020	0,052 ± 0,006	0,232 ± 0,012	0,262 ± 0,020
Doğu Ladini	UL	1,95 ± 0,19	5,53 ± 0,26	6,53 ± 0,30	27,51 ± 2,07	20,02 ± 1,02
	ULAK	0,030 ± 0,007	0,091 ± 0,005	0,128 ± 0,012	0,449 ± 0,019	0,228 ± 0,140
Doğu Mazısı	UL	1,32 ± 0,05	4,98 ± 0,16	2,23 ± 0,05	16,11 ± 1,20	15,93 ± 0,91
	ULAK	0,027 ± 0,005	0,086 ± 0,009	0,045 ± 0,027	0,209 ± 0,016	0,243 ± 0,114
Çimen	UL	1,92 ± 0,04	7,69 ± 0,12	9,92 ± 0,23	29,73 ± 1,08	64,00 ± 1,15
	ULAK	BSA	0,023 ± 0,004	0,031 ± 0,008	0,077 ± 0,008	0,104 ± 0,231
Sabin Ardıcı	UL	1,84 ± 0,05	4,64 ± 0,30	6,55 ± 0,50	15,34 ± 0,59	34,55 ± 2,11
	ULAK	0,018 ± 0,002	0,039 ± 0,002	0,057 ± 0,002	0,152 ± 0,005	0,189 ± 0,091

UL : Ultrasonik Liçing

ULAK : Ultrasonik Liç Artığı Küllendirme

BSA : Belirleme Sınırı Altında

3.5. Standart Referans Örnekte Geri Kazanım

NIES CRM-7 Standart Referans çay yaprağı örneğinde ultrasonik banyo ve prob sistemi için ultrasonik liçing geri kazanım verileri Çizelge 3.9.' da verilmiştir. Çay yaprağında, metallerin % geri kazanım verileri 90.9 – 103.8 arasında değişmektedir. Sertifika değeri ile ultrasonik prob ve banyo değerleri arasında 0.05 olasılıkla belirlenen tüm metaller için anlamlı farklar yoktur. Fakat aralarında anlamlı farklar olmamasına rağmen ultrasonik banyolu liçingin ultrasonik problu liçingten daha az etkin olduğu bir gerçektir. Metaller için % BSS' ler problu sistemde 3.23 – 6.67 ve banyoda 4.94 – 11.11 aralığında bulunmuştur.

Çizelge 3.9. NIES CRM-7 Standart Referans çay örneğinde ultrasonik liçing yöntemleri ile geri kazanım verileri, $\bar{x} \pm s$ (n=3)

Çay yaprağı	Metal derişimi, $\mu\text{g g kuru örnek}^{-1}$				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Sertifika değeri	0,80 \pm 0,03	7,00 \pm 0,30	6,50 \pm 0,3	33 \pm 3	700 \pm 25
Bulunan değeri- prob	0,83 \pm 0,05	6,80 \pm 0,40	6,60 \pm 0,4	30 \pm 2	681 \pm 22
Bulunan değeri- banyo	0,81 \pm 0,04	6,20 \pm 0,50	6,00 \pm 0,3	27 \pm 3	653 \pm 38
% Geri kazanım (prob)	103,8	97,1	101,5	90,9	97,3

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Çevre kirliliği, çağımızda giderek artan nüfus ile birlikte endüstriyel ve teknolojik ilerlemeler sonucu oluşan, insan ve doğanın karşılaştığı en önemli sorunlardan biridir. Özellikle toksik etkiye sahip Pb, Cu, Ni, Zn, Cd ve Mn gibi metaller insan, bitki ve eşya sağlığı için tehlike oluşturmaktadırlar (Hodges,1977; Foy ve Ark., 1978; Çınar ve Elik, 2002). Bu ağır metallerden en fazla etkilenenler taşıtlarla içi içe bulunan insanlar ve yol kenarındaki biyo-kollektörlerdir. Normalde bu metaller bitkilerde bulunmaz ve bundan dolayı eser miktarda bulunmaları bile bir kirlenme işaretidir (Lagervverff, ve Specht, 1970).

Çevresel ağır metal kirliliğinin izlenmesinde yerel kirletici yığılmasının ve kirliliğinin zamansal değişiminin belirlenmesi önemlidir. Bu olası kirliliğin ve kirletici kaynakların önceden tahminine yarayan kirlilik izleme modellerinin kullanımı gerekmektedir. Çevre kirliliği izlenmesinde indikatör olarak sediment, cadde tozu, partikül, hava, su, kar, bitkiler vb. kullanılmaktadır (Elik, 2005). Son zamanlarda biyo-indikatör olarak biyo-kollektörlerin kullanımında önemli bir artış gözlenmektedir. Bu nedenlerden dolayı kirlilik miktarı ve kirletici kaynakların belirlenmesi için farklı biyo-kollektörlerin kullanılması ve biyo-kollektörlerin etkinliğinin araştırılması önemlidir. Çünkü aynı örnekleme noktasında her biyo-kollektör aynı etkinliği göstermeyebilir. Bu tezin sonuçları değinilen nedenler kapsamında değerlendirilmelidir.

Biyo-kollektörler kullanılarak yapılan çevre kirliliği çalışmalarında genellikle veriler kuru örnek üzerinden verilmektedir. Çok az bir kısmı yaş örnek üzerinden sunulmaktadır. Bu birimsel dönüşümün sağlanabilmesi için her bir biyo-kollektörün yaş ve kuru örnekleri arasındaki kütle kayıplarından faydalanılarak birimsel dönüşüm faktörleri (DF) belirlenmiş ve bu birimsel dönüşüm aşağıdaki eşitlikle yapılmıştır.

$$z \text{ g metal}/(y \text{ g yaş örnek}) = DF \times z \text{ g metal}/(y \text{ g kuru örnek})$$

Yalancı Akasya, Dişbudak yapraklı Akçaağaç (Akçaağaç), At Kestanesi, Çam, Doğu Ladini, Doğu Mazısı, Çimen, Sabin Ardicı ve Sarkık Dut biyo-kollektörleri için DF' ler sırasıyla 0.47, 0.37, 0.40, 0.50, 0.43, 0.44, 0.26, 0.44 ve 0.39 olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.1.- 5. biyo-kollektörlerin kirletici kaynaklardan derin bir biçimde etkilendiğini göstermektedir. Ayrıca metal kirliliğinin, trafiğin yoğun olduğu Site 3 ve yoğun trafik ve sanayinin etkisi altındaki Site 5' te en yüksek, hafif trafik yoğunluğuna sahip Site 4' te en düşük olduğunu söyleyebiliriz. Tüm sitelerdeki metal kirlilik sıralaması ise Mn > Zn > Cu > Ni > Pb şeklindedir.

Çizelge 4.1. Tüm sitelerde biyo-kollektör metal derişimlerinin Yalancı Akasya metal derişimlerine oranı verileri

Siteler	Biyo-kollektörler	Biyo-kollektör derişimi Yalancı akasya Derişimi ⁻¹				
		Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Otobüs Terminali	Yalancı Akasya	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Akçaağaç	1,11	1,25	0,97	1,08	1,74
	At Kestanesi	0,99	2,43	1,50	1,22	1,14
	Çam	0,51	1,01	0,93	1,11	0,70
	Doğu Ladini	0,72	1,20	2,07	1,64	0,78
	Doğu Mazısı	0,50	1,11	0,72	0,98	0,63
	Çimen	0,43	1,01	1,90	1,07	1,50
	Sabin Ardıcı	0,69	1,03	2,12	0,94	1,37
Dört İşletme	Yalancı Akasya	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Akçaağaç	1,31	1,12	1,15	1,00	1,65
	At Kestanesi	0,91	1,61	1,25	1,05	1,14
	Doğu Ladini	0,86	1,18	1,45	1,42	0,71
	Doğu Mazısı	0,42	0,86	1,16	0,93	0,67
	Çimen	0,32	1,10	1,63	1,11	1,27
	Sabin Ardıcı	0,46	0,92	1,66	0,97	1,10
	Hükümet Meydanı	Yalancı Akasya	1,00	1,00	1,00	1,00
Akçaağaç		1,07	1,06	1,18	0,84	1,52
Çam		0,36	0,74	0,63	0,83	0,66
Doğu Ladini		0,36	1,12	1,26	1,33	0,52
Doğu Mazısı		0,25	0,66	1,06	0,78	0,38
Çimen		0,20	0,88	1,04	1,00	0,95
Sarkık Dut		0,34	0,46	0,43	0,99	0,66
Ethem Bey Parkı		Yalancı Akasya	1,00	1,00	1,00	1,00
	Akçaağaç	1,34	0,81	0,95	1,04	2,05
	Çam	0,48	0,76	0,84	0,75	0,68
	Doğu Mazısı	0,38	0,76	0,88	0,93	1,12
	Çimen	0,32	1,06	1,83	1,14	1,64
	Sabin Ardıcı	0,43	0,78	1,45	1,11	1,46
	Sarkık Dut	0,72	0,70	0,79	0,97	1,24
	Eski Sanayi sitesi	Yalancı Akasya	1,00	1,00	1,00	1,00
At Kestanesi		0,80	1,47	2,04	1,18	1,20
Çam		0,25	0,90	1,27	1,12	0,64
Çimen		0,17	1,12	1,94	1,03	1,16
Sabin Ardıcı		0,38	0,70	2,05	0,94	1,07
Sarkık Dut		0,66	0,56	1,15	1,07	0,79

Çizelge 4.1.' de, Çizelge 3.1. – 3.5. verilerden elde edilen Yalancı Akasya temelli metal kirliliği etkinlik katsayıları verilmiştir.

Etkinlik katsayılarından elde edilen biyo-kollektörlerin metal toplama etkinliği sıralaması; Pb için Akçaağaç (1.21 ± 0.014) > Yalancı Akasya (1.00) > At Kestanesi (0.90 ± 0.10) > Doğu Ladini (0.79 ± 0.10) > Sarkık Dut (0.57 ± 0.20) > Çam (0.45 ± 0.05) \approx Doğu Mazısı (0.43 ± 0.06) \approx Sabin ardıcı (0.42 ± 0.04) > Çimen (0.36 ± 0.06), Cu için At Kestanesi (1.54 ± 0.10) > Doğu Ladini (1.17 ± 0.04) \approx Akçaağaç (1.06 ± 0.18) \approx Çimen (1.03 ± 0.10) \approx Yalancı Akasya (1.00) > Çam (0.85 ± 0.13) \approx Doğu Mazısı (0.85 ± 0.19) \approx Sabin Ardıcı (0.86 ± 0.15) > Sarkık Dut (0.57 ± 0.12), Ni için Çimen (1.83 ± 0.14) > Sabin ardıcı (1.56 ± 0.15) > At Kestanesi (1.38 ± 0.18) \approx Doğu Ladini (1.36 ± 0.13) > Akçaağaç (1.06 ± 0.12) \approx Akasya (1.00) \approx Sarkık Dut (0.97 ± 0.25) \approx Doğu Mazısı (0.96 ± 0.19) > Çam (0.80 ± 0.15), Zn için Doğu Ladini (1.46 ± 0.16) > At Kestanesi (1.15 ± 0.09) > Çimen (1.01 ± 0.05) \approx Yalancı Akasya (1.00) \approx Sarkık Dut (1.01 ± 0.05) \approx Akçaağaç (0.99 ± 0.11) \approx Sabin ardıcı (0.99 ± 0.08) > Çam (0.95 ± 0.19) \approx Doğu Mazısı (0.91 ± 0.09), Mn için Akçaağaç (1.64 ± 0.11) > Çimen (1.22 ± 0.23) \approx Sabin ardıcı (1.25 ± 0.19) \approx At Kestanesi (1.16 ± 0.03) > Yalancı Akasya (1.00) > Sarkık Dut (0.73 ± 0.09) \approx Doğu Ladini (0.67 ± 0.13) \approx Çam (0.67 ± 0.03) \approx Doğu Mazısı (0.67 ± 0.03) şeklindedir (Sarkık Dut ve Doğu Ladini için n=3, diğer biyo-kollektörler için n=4' tür). Genel olarak Akçaağaç, At Kestanesi, Doğu Ladini, Yalancı Akasya ve Çimen' in biyo-indikatör olarak daha etkin olduğunu söyleyebiliriz.

Metal izlenmesinde Pb için Akçaağaç, Yalancı Akasya ve At Kestanesi, Cu için metali izlenmesinde At Kestanesi, Doğu Ladini, Akçaağaç, Yalancı akasya ve Çimen, Ni için Çimen, Sabin Ardıcı, At Kestanesi ve Doğu Ladini, Zn için Doğu Ladini, At Kestanesi ve Mn için Akçaağaç, Çimen ve Sabin Ardıcı en etkin biyo-kollektörlerdir.

Bütün sitelerde % BSS (n=3-5) değerleri; Pb, Cu, Ni, Zn ve Mn için sırasıyla Yalancı Akasya' da 6.29 – 12.64, 1.19 – 6.99, 1.47 – 8.62, 4.40 – 13.84 ve 1.54 – 4.47; Akçaağaç' ta 3.85 – 9.50, 5.59 – 8.50, 2.14 – 5.45, 2.61 – 12.97 ve 1.35 – 5.42; At Kestanesi' nde 2.78 – 9.26, 3.87 – 9.96, 1.00 – 3.46, 4.68 – 8.37 ve 4.59 – 5.85; Çam' da 1.67 – 8.51, 4.50 – 6.35, 3.46 – 8.94, 1.98 – 11.62 ve 1.01 – 5.32; Doğu Ladini' nde 4.17 – 9.52, 3.91 – 4.66, 1.69 – 7.61, 4.02 – 8.78 ve 3.94 – 6.06; Doğu Mazısı' nda 2.70 – 4.62, 2.14 – 3.56, 1.01 – 5.88, 1.87 – 13.14 ve 1.21 – 6.06; Çimen' de 2.00 – 4.26, 1.00 – 3.35, 1.89 – 3.77, 2.68 – 4.46 ve 1.90 – 4.81; Sabin Ardıcı' nda 2.47 – 7.92, 3.20 – 6.37, 3.70 – 9.32, 1.98 – 8.40 ve 4.93 – 6.12; Sarkık Dut' ta 4.40 – 11.26, 2.53 – 3.42, 4.35 – 10.83, 2.40 – 8.99 ve 2.11 – 6.07 değerleri arasındadır. Bu veriler bu tür çalışmalarda kabul edilebilir değerlerdir.

Ultrasonik prob ile ultrasonik banyo liçinglerinde, metal geri kazanım verileri arasında (Çizelge 3.6.) tüm metaller ve Yalancı Akasya, Çam ve Çimen örnekleri için 0.05 olasılıkla anlamlı fark bulunamamıştır. Fakat Yalancı Akasya' da Cu hariç ultrasonik prob verilerinin sayısal bir üstünlüğü gözlenmektedir.

Yalancı Akasya, Çam ve Çimen örneklerinin öğütülerek ultrasonik liçinge tabi tutulması verileri ile öğütülmemiş örnek verileri arasında tüm metaller için 0.05 olasılıkla anlamlı fark yoktur. Fakat öğütülmüş örnek verileri daha yüksektir. Bu sonuç kirletici metallerin taze filizlerin yüzeyinde biriktiğini açıklayabilir.

Çizelge 3.7.' de yaş örneğin problu liçingi verilerinin kurutulmuş örneğin problu liçingi verilerinden daha büyük olduğu bulunmuştur. Problu liçingte yaş ile kuru örneklerin metal geri kazanım verileri arasında, Doğu Mazısı ve Çam' da Mn ve Zn için 0.05 olasılıkla anlamlı fark gözlenirken, Doğu Mazısı ve Çam' da Pb, Cu ve Ni ayrıca Doğu Ladini' nde Pb, Cu ve Mn için anlamlı fark bulunamamıştır. Bu nedenle yaş örneklerin liçingte kullanımı tercih edilmelidir.

Yaş biyo-kollektör örneklerinin ultrasonik problu liçing sonuçları ile kuru küllendirme sonuçları arasında Çam' da Pb, Zn ve Mn için, Doğu Ladini' nde Pb ve Cu için, Doğu Mazısı' nda Pb, Cu, Ni ve Zn için 0.05 olasılıkla anlamlı farklar bulunmuştur. Kuru küllendirmedeki bu düşük sonuçlar, yüksek olasılıkla metal kaybının olduğunu göstermektedir. Kuru örneklerde, tüm metaller için ultrasonik problu liç sonuçları ile kuru küllendirme sonuçları arasında 0.05 olasılıkla anlamlı fark olmamasına karşın kuru küllendirme sonuçları daha düşüktür.

Yaş biyo-kollektörlerin ultrasonik problu liçingi sonrası liç artığı biyo-kollektörlerinin ağır metal içerikleri (Çizelge 3.8.) ultrasonik liçinglerinin \leq % 2.00' si kadardır. Liç artığı metal derişimi, ultrasonik liçing metal derişimine göre % olarak; Pb, Cu, Ni, Zn ve Mn için sırasıyla Yalancı Akasya' da 0.60, 0.51, 0.88, 0.47 ve 0.81; Akçaağaç' ta 1.23, 1.21, 1.06, 1.01 ve 1.00; At Kestanesi' nde 1.90, 1.72, 1.03, 1.08 ve 1.08; Çam' da 1.50, 2.00, 2.05, 1.45 ve 1.70; Doğu Ladini' nde 1.55, 1.93, 1.96, 1.63 ve 1.14; Doğu Mazısı' nda 2.00, 1.74, 2.04, 1.31 ve 1.53; Çimen' de Belirlenemedi, 0.30, 0.31, 0.27 ve 0.16; Sabin Ardıcı' nda 0.98, 0.85, 0.87, 0.99 ve 0.55 değerlerinde bulunmuştur. Ultrasonik liçing yöntemiyle biyo-kollektörlerden metal liçingi verimi Çimen' de % 100; Yalancı Akasya, Akçaağaç ve Sabin Ardıcı' nda % 99 ve diğer biyo-kollektörlerde ise % 98 düzeyindedir.

Ultrasonik liçing yönteminin doğruluğu, NIES CRM-7 Standardı (Çay yaprağı) üzerinde yapılan çalışmalarla kontrol edilmiştir (Çizelge 3.9.). Çizelge incelendiğinde; Pb' da % 3.8 ve Ni' de % 1.5 pozitif hata, Cu' da % 2.9, Zn' da % 9.1 ve Mn' da % 2.7 negatif hata olduğu görülmektedir. Fakat 0.05 olasılıkla anlamlı fark gözlenmemektedir.

Sonuç olarak metal kirliliğinin boyutu ve kirletici kaynaklarının belirlenmesinde biyo-kollektörlerin biyo-indikatör olarak kullanılmasının etkin bir yol olduğunu söyleyebiliriz. Özellikle Akçaağaç, Doğu Ladini, At Kestanesi, Yalancı Akasya ve Çimen' in daha iyi biyo-kollektör olduğu görülmektedir. Elde edilen % BSS değerleri (% 1.00 – 13.84) bu tür çalışmalarda kabul edilebilir sınırlar içindedir.

Ayrıca biyo-kollektörlerin ultrasonik problu yöntemle analize hazırlığı sırasında, yaş biyo-kollektör kullanımı ve öğütmenin daha etkin olduğunu söyleyebiliriz. Çalışmada kullanılan ultrasonik yöntem sonuçları geleneksel kuru küllendirme sonuçlarından daha yüksek çıkmıştır. Üstelik geleneksel yöneme göre kısa zaman kullanımı, işlemci sağlığı, uygulama kolaylığı ve analiz ekonomisi yönünden ultrasonik liçing yöntemi daha avantajlıdır.

5. KAYNAKLAR

Akkaya, A., 1995, Sivas il merkezinde tüketilen bazı balık türlerinde çeşitli ağır metallerinin derişim düzeylerinin saptanması: Yüksek Lisans Tezi, Çevre Müh. Ana Bilim Dalı, Sivas.

Alary, J, et al., 1989, Cadmium İnduced Alterations of Chlorprophom Metabolizm in Iso-lated Rat Hepatocytes. Toxicology. 59: s. 379-387.

Alben, T.K. ve Kaczmarczyk, H.J., 1986, Anal. Chem., 58, s. 1817-1822.

Alp, İ., Ekim 1998, Yüksek Frekanslı Ses Dalgalarının Cevher Zenginleştirmede Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, s. 240.

Arslan, M. ve Boyabat, M., 1990, Elazığ çimento fabrikası çevresinde düşen tozlarla ilgili bir çalışma: Doğa-Tr. Journal of Eng. and Env. Sci., 14, s. 324-331.

Ashley, K., Andrews, R.N., Cavazos, L. and Demange, M., 2001, Ultrasonic extractiion as a sample preparation technique for elemental analysis by atomic spectrometry, J. Anal. At Spectrom.,16, s. 1147-1153.

A.S.T.M., 1979, Standart definitions of terms relating to atmospheric sampling and analysis : ASTM.D. 1356-73, ASTM, Philadelphia.

Balkan, S. ve Önal, M., 1993, *Helianthus annuus* L. (Edirne-87)' un Farklı Organlarında Kurşun Birikimi ve Kurşunun Bitki Gelişimine Etkisi, I. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Ankara.

Bennett, B.G., Kretzcshmar, J.G. ve Akland, G.G., 1985, Urban air pollution worldwide: Env. Sci. Tech., 19.4, s. 298-304.

Bereket, G. ve Yücel, E., 1990, Monitoring of heavy metal pollution of traffic origin in Eskişehir: Doğa-Tr. J. of chem., 14, s. 266-271.

Berlan, J. and Mason, TJ., 1992, Ultrasonics, 30, s. 203.

Blumenthoî, S., et al., 1994, Inhibition of Na-f-Glucose Cotransport in Kidney Corticel Cells By Cadmium and Copper: Protection By Zinc. Tox. and App. Pharm. 129: s. 177-187.

Borka, G., 1980, The effect of cement dust pollution on growth and metobolism of helianthus annus: Env. Pollu., A-22, s. 75-79.

Borkowska-Burnecka, J., 2000, "Microwave assisted extraction for trace element analysis of plant materials by ICP-AES, Fresenius J. Anal. Chem., 368, s. 633-637.

Burtan, K.W. ve John, E., 1977, Water air soil pollut.,7, s. 45-68.

CAIR, Life Systems, Inc, 1987, Drinking Water Criteria Document on Nitrate/Nitrite, Final Draft, EPA, Office of Drinking Water, Washington DC.

Cracknell, A. P., 1980, Ultrasonics, Wykeham Publications, London, s. 200.

Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, 1992, Hava Kirliliğine Genel Bir Bakış, Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı, Ankara.

Çınar, T. ve Elik, A., 2002, Determination of heavy metals in bio-collectors as indicator of environmental pollution, Intern. J. Environ. Anal. Chem, 82(5), s. 321-329.

Dirican, R., 1990, Toplum Hekimliği Dersler, Hatiboğlu Yayınevi, Ankara.

Douglas, A. S., West, D.M., Holler, F.J., 1996, Fundamentals of analytical chemistry, Saunders College Publishing.

Dumiü, G., 1975, Kirlı Su El Kitabı, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.

Düzenli, A., Aldağ, D. ve Taşkın, E., 1992, Şehir ve Şehirlerarası karayollarına yakın alanlarda yetişen bitkilerde ağır metal kontaminasyonu, s. 395-401.

El Bassam, N., 1982, Kontamination van Pflanze, Böden und Grundwasser Durch Schwermetalle aus Industrie und Siedlungsabfällen.

Elik, A., Akçay M. ve Savaşçı, Ş., 1991, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik ve Manganometrik Yöntemlerle Belirlenmek Üzere Sediment ve Filizlerden Majör, Minör ve Eser Düzeydeki Bazı Metallerin Ultrasonik Etki Altında Çözeltiye Alınması, Tr. J. Chem.,15, s. 130-139.

Elik, A., 1995, Çevresel ağır metal kirliliğinin izlenmesinde yeni bir örnek hazırlama yaklaşımı: Ultrasonik Leaching, Doktora Tezi, C.Ü. Fen Bilimleri Enst.

Elik, A. ve Akçay, M., 2000, Sivas kentinde ağır metal kirliliğinin yerel ve zamansal değişimi, Tr. J. Engin. Environ. Sci.,24, s. 15-24.

Elik, A., Akçay, M. and Sökmen, M., 2000, Ultrasonic Leaching of Bio-Collectors for Heavy Metal Analysis, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 77(2), s. 133-145.

Elik, A. ve Akçay, M., 2001, Sequential Ultrasonic Leaching of Strontium from Sediment, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 80(4), s. 257-267.

Elik, A., 2002, Monitoring of Heavy Metals in Urban Snow as Indicator of Atmosphere Pollution, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 82(4), s. 37-45.

Elik, A., 2003, Heavy Metal Accumulation in Street Dust Samples in Sivas, Commun. Soil Sci. Plant Anal., 34(1-2), s. 145-156.

Elik, A., 2005, Ultrasound assisted pseudo-digestion of street dust samples prior to determination by atomic absorption spectrometry, TALANTA 66 (4): s. 882-888.

Elik, A., 2007, Ultrasound-assisted leaching of trace elements from sediments as a function of pH, *TALANTA* 71, s. 790-794.

Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., 1985, Temel Üniversite Kimyası, Hacettepe- Taş Kitapçılık Ltd. Şti., Ankara, s. 2. 820-834.

Fergusson, J., 1990, The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Reader in Chemistry, University of Canterbury, New Zeland, Pergamon Pres, 1st edition.

Ferm, V. H., Hanlon, D. P., 1987, Inhibition of Cadmium Teratogenesis by a Mecaptoacrylic Acid (MFA). *Experientia*. 43: s. 208-210,

Filgueiras, A.V., Capelo, J.V., Lavilla, I. ve Bendicho, C., 2000, Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry, *TALANTA*, 53, s. 433-441.

Foy, C.D., Chaney, R.L. ve VWhite, M.C., 1978, Physiology of metal toxicity in plants: *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 29, s. 511-566.

Ghandour, M.F.M. et. aL, 1985, Studies on air pollution from construction plants in Helwan Industrial area, 1. Total dust deposition over the area: *Atm. Env.*, 17.2, s. 305-309.

Godbold, D.I. ve Hüttermann, A., 1986, The uptake and toxicity of Hg and Pb to Sruce (piceabies karst) seedlins: *Water and Soil Pollu.*, 31, s. 509-515.

Gomez-Ariza, J.L., Morales, E., Beltran, R., Giraldez, I. and Ruiz-Benitez, M., 1995, *Analyst*, s. 120, 1171.

Griest, H.W., Yeatts, B.L.B., ve Caton, J.E., 1980, *J. Env. Anal Chem.*, 52, s. 201-203.

Grimalt, J., Morfil, C, Albages, J., 1984, *Intern. J. Env. Anal. Chem.*, 18, s. 183-194.

Gucin, F. ve Baltepe, Ş., 1989, Ağır metal aklimülatorü olarak şapkali mantarlar: *Doğa. TU. Bot. D.*,13.3, s. 585-595.

Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., 1997, Kimyasallar ve Çevre, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi: 58, Ankara, s. 27-30.

Günay, O., 2006, Kocaeli' de Bulunan Üç Kamu Hastanesinde 2004 Yılında Yatışı Yapılan Myokard Enfarktüsü Tanılı Vakalar Temelinde Kükürt Dioksit ve Partiküler Madde Düzeyleri İle İlişki: Bir Case-Crossover Analizi. Yayımlanmamış Uzmanlık Tezi, Kocaeli Ü.T.F. Halk Sağlığı A.B.D.

Gündüz, T., 2004, Çevre Sorunları, Üçüncü baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara- s. 1, 49-58, 131-147.

Güner, Z., 1984, Tıplar için Fizik I-II, 4.Baskı, s. 519.

Güngör, H., 2003, Gerçek Örneklerin Analize Hazırlanmasında Ultrasonik Liçing Tekniğinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü-Sivas.

Güngör, H. ve Elik, A., 2007, Comparison of ultrasound assisted leaching with conventional and acid bomb digestion of metals in sediment samples, *Microchemical Journal*, 86, s. 65-70.

Günter, B., 1996, *Air Quality Control*, s. 128-130, 191.

Harper, S.L., Wolling, J.F., Holland, D.M. ve Prongler, L.J., 1993, *Anal. Chem.*, 55, s. 1553.

Haswell, S. J., 1991, *Atomic Absorption Spectrometry: Theory, Design and Applications*, Elsevier, Amsterdam.

Henden, E., Türkan, İ., Çelik, Ü. ve Kıvılcım, Ş., 1993, Ağır metal kirlenmesinin bir monitörü olarak *Ballota acetabulosa (L) Bentham*, I. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Ankara.

Henglein, A., 1987, *Ultrasonics*, s. 25, 6.

Hertstein, U. ve Jager, H.J., 1986, Tolerances of different populations of three grass species to Cd and other metals: *Env. Exp. Bot.*, 26, s. 309-319.

Hodges, L., 1977, *Environmental Pollution : Holt, Rinehart and Wmston. 2 nd Ed.*, Iowa State Univ., New York s. 496.

Hoenig, M., *Talanta* 54 (2001), s. 1021–1038.

İbrikiçi, H., Külüt, K.Y. ve Güzel, N., 1994, Gübrelemede bitki analiz teknikleri: Ç.Ü. Ziraat Fak. Yayınları, 8, Adana.

Kabata, A., Pendias, H.P., 1972, *Trace elements in soil and plants. ISBN0-8493-6643-7, U.S.A.*

Kacar, B., 1972, Bitki analizleri:Ankara Üni. Zir. Fak. Yayınları 453, uygulama kılavuzu, 155, Ankara.

Kalınbacak, K., Tongarlık, Ş., Gürbüz, M.A., 2000, Mikro element ve ağır metal analizleri için bitki örnekleme ile yeterlilik ve toksik seviyeleri, s. 3-9, Ankara.

Kantarci, D., 1995, Hava Kirliliğinin Bitkiler Üzerine Doğrudan ve Dolaylı Etkileri, İ.T.Ü., II. Hava Kirlenmesi, Modellenmesi ve Kontrolü Sempozyumu, s. 234-251.

Karademir, M. ve Toker, M.C., 1995, Ankara' nın Bazı Kavşaklarında Yetişen Çim ve Bitkilerde Egzoz gazlarından gelen Kurşun Birikimi, II. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Ankara.

- Kasap, Y. ve Dilbirliği, M.**, 1995, Hava Kirliliğinin Bitkiler Üzerine Etkisi, İ.T.Ü., II. Hava Kirlenmesi, Modellenmesi ve Kontrolü Sempozyumu, s. 280-281, 283-284, 287, 290-291.
- Khan, M.A.Q. ve Coello, W.F.**, 1974, Survival in toxic environment: Academic Press, Inc. New York, s. 497-513.
- Kılıç, Z.**, 1979, Porsuk çayı ve barajının ağır metal kirlenmesi:, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kocataş, A.**, 2006, Ekoloji ve Çevre Biyolojisi Ders Kitabı (Geliştirilmiş dokuzuncu baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, ISBN 975-483-177-7.
- Kovacs, M., Opanszky, I., Klincsek, P. ve Podani, J.**, 1982, Leaves of city trees as accumulation Indicators: Tasks Veg. Sci., 7, s. 149-153.
- Kunina, D.M., Karyakis, A.V. and Gribowskaya, I.F.**, 1985, Zhur. Anal. Khim, 40, s. 1184.
- Kuschner, W.G., Blanc, P.D.**, 2004, Gases and Other Inhalants, In: LaDou J. ed.; Current Occupational and Environmental Medicine, Third edition, Lange, USA, s. 537-54.
- Kutbay, H.G. ve Kılınç, M.**, 1991, Heavy metal pollution in plants growing along motor roads, Urban Ecology, s. 62-66.
- Lagervverff, J.V. ve Specht, A.W.**, 1970, Environ. Sci. Technol. ,4, s. 583-586.
- Lavilla, L, Filgueiras, A.V. and Bendicho, C.**, 1999, Comparison of digestion methods for determination of trace and minor metals in plant samples, J. Agri. Food Chem, 47(12), s. 5072-5077.
- Luque-Garcia, Luque de Castro, M.D.**, 2003, Ultrasound: a powerful tool for leaching, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No. 1.
- Majumdar, S., Kumar, P.S. and Pandit, A.B.**, 1998, Ultrason. Sonochem., 5, s. 113.
- Markert, B.**, 1994, Environmental Sampling for Trace Analysis, VCH, Weinheim.
- Mashhour, A.M. ve Seaward, M.R.D.**, 1991, Heavy metal burden of Yanbu industrial city, Saudi Arabia, Urban Ecology, s. 88-97.
- Mason, T. J.**, 1990, Chemistry With Ultrasound, Society of Chemical Industry, London, s. 195.
- Matejovic, I. ve Durackova, A.**, 1994, "Comparison of microwave digestion wet and dry mineralization and solubilization of plant sample for determination of Ca, Mg, K, P, Na, Fe, Zn, Cu and Mn", Commun. Soü Sci. Plant Anal., 25, s. 1277-1288.
- Mitler, W. P. and McFee, W. W.**, 1983, J. Environ. Quality, s. 12, 29.

Mitra, Somenath, 2003, Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, Wiley-interscience, ISBN 0-471-32845-6.

Montana Angel, M. and Grima Pedro, M., Jun 2000, Effective, Safe and Inexpensive Microscale Ultrasonic Setup for Teaching and Research Laboratories, Journal of Chemical Education; 77, 6; ProQuest Science Journals.

Morgan, D. B. (Ed), 1992, Pesticides, Chemicals and Health, The BMA Guide, British Medical Association, Edward Arnold, A Division of Hodder & Sotughton, London.

Nascentes, C.C, Kom, M., Sousa, C.S. and Arruda, M.A.Z., 2001, A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables, Microchemical Journal, 69, s. 37-43.

Nriagu, J.O. ve Pacnaya, J.M., 1988, Quantitative assessment of worldwide contamination of air water and soils by trace metals: Nature, s. 333, 134-139.

Onar, A.N. ve Temizer,A., 1987, Çevre kirliliğine etkisinin ölçüsü olarak Cd ve Pb derişimlerinin idrarda tayini: Doğa TU. Müh. ve Çev.D.,11.2, s. 254-267.

Öztürk, M.A., ve Seçmen, Ö., 1992, Plant Ecology, Ege University, Bornova, İzmir, Turkey, s. 207-216.

Öztürk, M., 2007, Partikül Madde Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları.

Palma, M.I. and Barroso, C.G., 2002, Ultrasound-assisted extraction and determination of tartaric and malic acids from grapes and winemaking by-products, Anal. Chem. Acta, 458, s. 119-130.

Parada, R., 1987, Industrial Polution with Copper and Other Heavy Metals in a Beef Cattle Ranch. Vet. and Hum. Toxicol. 29: s. 309-324.

Petrier, C Jiang, Y. and Lamy, M.F., 1998, Env. Sci. Techn.; 2.

Pichtel, J., Kuroiwa, K. ve Sawyerr, H.T., 2000, Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites, Environmental Pollution 110; s. 171-178.

Priego-Capote, F. and Luque de Castro, M.D., 2004 , Analytical uses of ultrasound I. Sample Preparation, Trends in Analytical Chemistry Vol. 23, No. 9.

Priego-Capote, F. and Luque de Castro, M.D., 2007 , Ultrasound in analytical chemistry, Anal. Bioanal. Chem. 387, s. 249-257.

Rappaport, B.D., Matrens, D.C., Reneau, Jr. R.B. ve Simpson, T.W., 1987, Metal accumulation in corn and barley grown on a studge amended typic Ochragualf : J.Env.Qual., 16, s. 29-33.

Richard, W.H. ve Van Scoyoc, S., 1984, Trace element uptake by sagebrush leaves in Washington : Env. Exp. Bot., 24, s. 101-104.

Richardson, E. G., 1962, Ultrasonic Physics, Elsevier Publishing Company, New York, s. 313.

QUICKBIRD Uydu Görüntüsü, 2005, Sivas iline ait, Sivas Belediyesi Su ve Kanalizasyon İşleri Müdürlüğü'nden sağlanmıştır (Karakuş, C.B.).

Schroader, H.A., 1974, The poisons around US. toxic metals in food, air and water, Bloomington, Indiana Univ. Press.

Seaward, M.R.D. and Mashhour, A.M., 1991, Oleander (*Nerium Oleander L.*) as a monitor of heavy metal pollution, Urban Ecology, s. 48-61.

Sienko, M.J. ve Plane, R.A., 1983, Temel Kimya, Savaş Yayınları, Fen Bilimleri Dizisi, s. 370-400.

Sivas Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2005, Sivas İli Çevre Durum Raporu.

Sivas Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2006, Sivas İli Çevre Durum Raporu.

Stern, A.C., 1976, Air Pollution, V.I and III, Academic Press, New York.

Skaare, J. V., et al, 1990, Levels of Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Pesticides, Mercury, Cadmium, Copper, Selenium, Arsenic, and Zinc in the Harbour Seal, Phoca Vitulina in Norwegian Waters, Environ. Pollution 66: s. 309-324.

Skoog, D.A., West D.M. and Holler, F.J., 1996, "Analitik kimya Temelleri", 7. baskı, Saunders College Publishing, USA, ISBN 975 – 556 – 025 – 4.

Smilde, K.W., 1981, Heavy metal accumulation in crops grown on sewage sludge amended with metal salts, plant and soil, 62, s. 3-14.

Stoker, H.S. ve Seager, S.L., 1972, Environmental chemistry: Air and water pollution. Scott, Foresman and co., s. 111, s. 189.

Tezeren, O., 2003, Ultrasonik İşlemlerin Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, s. 3-43.

Thompson, M., Walsh, J.N., 1983, A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Blackie, Glasgow.

Tırıs, M., Kalafatoğlu, E. ve Okutan, H., 1993, Hava Kirliliği Kaynakları ve Kontrolü : TÜBİTAK-MAM, 277, Gebze.

Tong, T.Y.S., 1990, Roadside dusts and soil Contamination in Cincinnati, Ohio, U.S.A., Env. Management, 14.1, s. 107.

Tuna, H., 2001, Bozüyük Yöresinde Endüstriyel Faaliyetlerden Kaynaklanan Ağır Metallerin Bitki ve Topraktaki Birikimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim dalı.

Türkân, İ., 1986, İzmir il merkezi ve çevre yollarında yetişen bitkilerde Pb,Zn ve Cd kirlenmesinin araştırılması: Doğa TU. Bio. D.,10.1, s. 116-120.

Uslu, O., Müezzinoğlu, A. ve Türkmen, A., 1985, Çevre 85, Çevresel etki değerlendirmesi: Dokuz Eylül Üniv. Yayınları, İzmir.

Velicangil, S., 1984, Atmosfer kirlenmesi:Çevre Koruma Dergisi, s. 19, 26.

Vural, N., 1996, Toksikoloji: Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara, s. 523- 555.

Wagner, G., 1981, International conference heavy metals in the environment: Amsterdam,15-18, September.

Wark, K. ve Warner, C., 1981, Air Pollution-Its. Origion and control : Harper and Row, Publishers, New York, 2 nd ed., s. 526.

Welz, B., 1999, Atomic, Absorption Spectrometry, VCH Weinheim.

Wilson, Ian D. ve Ark., 2000, Encyclopedia of Separation Science. s. 1448-1454, 4421-4426.

Wong, M.K., Chuah, G.K., Koh, L.L., Ang, K.P. ve Hew, C.S., 1984, The uptake of Cd by brassica chinensis and Its effect on plant Zn and Fe distribution : Env. Exp. Bot. 24, s. 189-195.

Wong, M.K., Chuah, G.K., Ang, K.P. ve Koh, L.L., 1986, Interactive effects of Cu Combinations in the Uptake of metals and growth of brassica Chinensis : Env. Exp. Bot. 26, s. 331-339.

WEB : <http://www.biriz.biz/cay/gubreleme.htm>

W.H.O., 1977, Lead. Environmental Health Criteria 3, ISBN 92-4-154063X, Geneva,

W.H.O., 1984, Guidelines for Drinking-Water Quality Vol. 1. (Recommendations), Geneva.

W.H.O., 1992, Cadmium-Environmental Aspects, Environmental Health Criteria No. 135 Geneva,

W.H.O., 1995, Principles and Methods for Assesing Direct Immunotoxicity Associated with Exposure to Chemicals Criteria No. 180.

W.H.O., 1996, Guidelines for Drinking- Water Quality, Volume 2, Health Criteria and Other Supporting Information, Second ed., Geneva.

Yalçın, N., Aydın, A.O. ve Sevinç, V., 1989, Tarım alanlarında motorlu araç trafiğinin yol açtığı Pb ve Zn birikimi: Doğa TU. Müh. ve Çev. D., 13.2, s. 429-434.

Yenson, M., 1984, İnsan Biyokimyası. İst. Üni. Tıp. Fak. Biyokimya A.B.D. Sertment Matbası Yayın 18, Tıp Dizisi:4, s. 583-593.

Yücel, E. ve Öztürk, M., 1993, Kentsel alanlarda kirliliğin Bitkiler Üzerindeki Etkileri ve Eskişehir Örneği, I. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Ankara.

Yücel, E., 1996, Investigation on Pb, Cd ve Zn Pollution From Traffic Using Asian Populus (*Populus usbekistanica* Kom. Subsp. *Usbekistanica* cv. "Afghanica" in Kütahya City, Turkey), Turkish Journal of Botany, vol 20, No: 2, s. 113-116.

Zimdahl, R.L. ve Arvik, P.B., 1973, CRC: Critical Reviews in Enviromental Control ,3, s. 213-224.

6. ÖZGEÇMİŞ

01.01.1980 tarihinde Vakfikebir' de doğdu. İlk öğrenimini Mersin ve Siirt' te tamamladıktan sonra orta ve lise öğrenimini Samsun Anadolu Lisesi' nde tamamladı. 1999-2000 öğretim yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nü kazandı. 2002-2003 öğretim yılında bu bölümden birincilikle mezun oldu. 2003-2004 öğretim yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda başlamış olduğu Yüksek Lisans öğrenimine, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda "Çevresel Metal Kirliliğinin Belirlenmesinde Biyo-indikatör Olarak Biyo-kollektörlerin Etkinliğinin Araştırılması" konulu tez çalışmasına Yrd. Doç. Dr. Adil ELİK danışmanlığında devam etmektedir. Eylül 2003- Temmuz 2004 tarihleri arasında Samsun Serbest Bölgesi' nde farmasotik ampul üretimi yapan İMARETÇİOĞLU Tıbbi aletler Ltd. Şti.' nde Kalite Güvence Müdürü olarak görev yapmıştır. Ayrıca alınan eğitimler sonucu TS-EN-ISO 9001:2000 Kalite Yönetim Sistemleri temsilcisi unvanına da sahiptir. 17.08.2004 tarihinde Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı' nda Araştırma Görevlisi olarak işe başladı. Halen bu kurumdaki görevine devam etmektedir.