

T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GAZİANTEP’TE ATIK SULARDAN ETKİLENEN TOPRAK VE
BİTKİLERDE ESER ELEMENT (Cu, Co, Mn ve Zn) VE Fe
KONSANTRASYONLARININ ICP-MS İLE TAYİNİ

TUĞRUL DEVECİ

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Halim AVCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

OCAK 2012
KİLİS

T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GAZİANTEP’TE ATIK SULARDAN ETKİLENEN TOPRAK VE
BİTKİLERDE ESER ELEMENT (Cu, Co, Mn ve Zn) VE Fe
KONSANTRASYONLARININ ICP-MS İLE TAYİNİ

TUĞRUL DEVECİ

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Halim AVCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

OCAK 2012
KİLİS

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Yrd. Doç. Dr. Halim AVCI danışmalığında, Tuğrul DEVECİ tarafından hazırlanan “Gaziantep’te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS ile Tayini” adlı tez çalışması/...../..... Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

| Jüri Üyeleri | Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu) | İmza |
|---------------------|--|-------------|
| Başkan | Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD) | |
| Üye | Yrd. Doç. Dr. Halim AVCI (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD) | |
| Üye | Yrd. Doç. Dr. Ali ÖZKAN (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Biyoloji ABD) | |

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../201... tarih ve /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Bu çalışma Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 2010/20

Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GAZİANTEP’TE ATIK SULARDAN ETKİLENEN TOPRAK VE BİTKİLERDE ESER ELEMENT (Cu, Co, Mn ve Zn) VE Fe KONSANTRASYONLARININ ICP-MS İLE TAYİNİ

Tuğrul DEVECİ

Kilis 7 Aralık Üniversitesi
Fen bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Halim AVCI

Yıl: 2012

Sayfa: 60

Şehir evsel ve sanayi atık sularından etkilenen topraklardaki eser element seviyeleri gittikçe yükselir. Buna bağlı olarak bu alanlarda yetiştirilen bitkilerdeki metal konsantrasyonların artması insan sağlığı için risk oluşturur. Atık sularla yetiştirilen bitkilerin insanlar için oluşturduğu riskleri tespit etmek, kontrol etmek ve en aza indirmek için bu tür bitkilerde toksik türlerin tayini önemlidir. Bu çalışma, atık sulardan etkilenen toprak ve bu topraklarda yetişen patlıcan, biber ve domates sebzelerinin yenen kısımlarında Cu, Co, Mn, Zn eser elementleri ve Fe’in konsantrasyonlarını tayin etmek ve potansiyel sağlık risklerini yorumlamak amacıyla yapılmıştır. Toprak örnekleri atık sularla sulanan 13 noktadan toplandı. Toprak örneklerinde ortalama Cu, Co, Mn, Zn ve Fe seviyeleri sırasıyla, 79.78, 13.57, 40.52, 506.31 mg kg⁻¹ ve % 2.06 olarak tayin edildi. Yine bu alanlarda atık sularla yetiştirilen sebze örnekleri 17 köy/nokta’dan toplandı. Patlıcan, biber ve domates sebzelerinin yenen kısımlarında ortalama Cu, Co, Mn, Zn ve Fe konsantrasyonları sırasıyla, 15.98, 0.33, 19.53, 29.84 ve 154.51 mg kg⁻¹ olarak tayin edildi. Metal konsantrasyonları Türk Gıda Kodeksi ve WHO/FAO’nun gıda bitkileri için izin verdiği sınır konsantrasyonları ile karşılaştırıldı, birçok örnekteki en azından bir metal seviyesinin sınır değerleri aştığı tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Eser element, Atık sularla sulama, Sebze, Gaziantep

ABSTRACT

MSc. Thesis

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS (Cu, Co, Mn and Zn) AND IRON CONCENTRATIONS IN SOIL AND VEGETABLES IRRIGATED WITH DOMESTIC AND INDUSTRIAL WASTEWATERS OF GAZIANTEP CITY, TURKEY

Tuğrul DEVECİ

Kilis 7 Aralık University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Halim AVCI

Year: 2012

Page: 60

By inducing elevated concentrations of certain trace elements in soil, irrigation with domestic and industrial wastewater creates a potential risk to human health. Monitoring of wastewater-irrigated crops may be essential to reducing or eliminating unnecessary risk from affected foods. The present study was conducted to assess some trace element (Cu, Co, Mn, Zn) and Fe concentrations in soils and food crops (eggplant, pepper and tomato) irrigated with wastewater from different sources and estimate the potential health risks of metals to humans via consumption of those foods. Soil samples from wastewater-irrigated areas were collected from 13 points around. The mean concentrations of Cu, Co, Mn, Zn and Fe in soils were 79.78, 13.57, 40.52, 506.31 mg kg⁻¹ and 2.06 %, respectively. Vegetable samples from wastewater-irrigated fields were collected from 17 villages or locations. Cu, Co, Mn, Zn and Fe in edible portions of eggplant, pepper and tomato vegetables were 15.98, 0.33, 19.53, 29.84 and 154.51 mg kg⁻¹, respectively. Metal concentrations in several samples were in excess of FAO/WHO and Turkish Regulations, indicating that consumption of these irrigated foods may represent an important exposure pathway to humans.

Keywords: Trace elements, Wastewater irrigation, Vegetables, Gaziantep

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının konusunun belirlenmesinde, deneysel ve teorik aŐamalarda ve yazımı esnasında yardım, öneri ve desteğini gördüğüm saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Halim AVCI'ya,

Bitki ve toprak örneklerinin toplanması aşamasında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ali ÖZKAN'a,

Tezin yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen Yüksek Ziraat Mühendisi Dr. Nevzat ASLAN'a,

Tezin yazım aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Mustafa BOZGEYİK'e,

Yüksek Lisans çalıŐmamı finansal olarak destekleyen Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Komisyonu Başkanlığına,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen Kilis 7 Aralık Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına,

Ayrıca tüm eğitim hayatım boyunca benimle beraber olan, desteklerini esirgemeyen AİLEME teşekkür ederim.

Tuğrul DEVECİ

Kilis, Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 1.1.Eser Element..... | 2 |
| 1.1.1.Eser Elementlerin Çevreye Etkisi | 2 |
| 1.1.2.Eser Elementlerin İnsan ve Hayvan Sağlığına Etkisi..... | 3 |
| 1.1.3.Tayin Edilen Metallerin Özellikleri ve Toksik Etkileri..... | 3 |
| 1.1.3.1.Bakır (Cu)..... | 4 |
| 1.1.3.2.Çinko (Zn) | 4 |
| 1.1.3.3.Mangan (Mn) | 5 |
| 1.1.3.4.Demir (Fe)..... | 5 |
| 1.1.3.5.Kobalt (Co)..... | 5 |
| 1.1.4.Topraklarda Co, Cu, Mn, Zn ve Fe'nin Bazı Özellikleri | 6 |
| 1.1.5.Toprak ve Bitkideki Element Seviyesinin pH'a Bağlılığı..... | 7 |
| 1.1.5.1.Demir (Fe)..... | 8 |
| 1.1.5.2.Çinko (Zn) | 8 |
| 1.1.5.3.Mangan (Mn) | 9 |
| 1.1.5.4.Bakır (Cu)..... | 10 |
| 1.1.5.5.Kobalt (Co)..... | 10 |
| 1.1.6.Bitki Element Konsantrasyonu ile Toprağın CaCO ₃ Miktarları İlişkisi | 11 |

| | |
|--|----|
| 1.1.6.1.Bakır (Cu)..... | 11 |
| 1.1.6.2.Demir (Fe)..... | 12 |
| 1.1.6.3. Çinko (Zn)..... | 12 |
| 1.1.6.4. Mangan (Mn) | 11 |
| 1.1.6.5.Kobalt (Co) | 12 |
| 1.2.Atomik Spektroskopik Yöntemler | 13 |
| 1.2.1.Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)..... | 13 |
| 1.2.2.Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) | 13 |
| 1.2.3.İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) | 14 |
| 1.2.3.1.Kaynak..... | 14 |
| 1.2.3.2.İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)..... | 15 |
| 1.2.3.3.Optik Kısım..... | 16 |
| 1.2.4.Atomik Spektroskopik Yöntemlerinin Karşılaştırılması..... | 16 |
| 1.2.5.İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) | 17 |
| 1.2.5.1.Örnek Girişi | 18 |
| 1.2.5.2.Argon Plazma..... | 18 |
| 1.2.5.3.ICP-MS İnterfaz | 19 |
| 1.2.5.4.MS Spektrometre | 20 |
| 1.2.5.5.Dedektör | 21 |
| 1.2.5.6.Gözlenebilme Sınırları (Limit of Detection, LOD)..... | 22 |
| 1.2.6.Atomik Kütle Spektroskopisinde Girişimler | 24 |
| 1.2.7.ICP-MS Analitik Uygulamaları | 24 |
| 1.2.7.1.Kalitatif ve Yarı-Kantitatif Uygulamalar | 24 |
| 1.2.7.2.Kantitatif Analizler..... | 25 |
| 1.2.8.Atomik Spektroskopik Yöntemlerin Karşılaştırılması..... | 26 |
| 1.3.Analitik Yöntemlerin Geçerliliği | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 1.3.1.Gözlenebilme Sınırları (Limit of Detection, LOD)..... | 27 |
| 1.3.2.Çalışma Aralığı | 27 |
| 1.3.3.Tayin Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ)..... | 27 |
| 1.4.Eser Elementler için Çözünürleştirme Yöntemleri..... | 28 |
| 1.4.1.Yaş Yakma Yöntemi | 28 |
| 1.4.2.Kuru Yakma Yöntemi | 28 |
| 1.4.3.Mikrodalga Yöntemi | 29 |
| 2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... | 31 |
| 3.MATERYAL VE METOT | 36 |
| 3.1.Kullanılan Cihazlar | 36 |
| 3.1.1.ICP-MS Cihazı..... | 36 |
| 3.1.2.ScheiblerKalsimetre ve pH Metre Cihazı..... | 37 |
| 3.2.Analitik Performans | 38 |
| 3.3.Çalışma Alanı Haritası | 39 |
| 3.4.Toprak ve Bitki Örneklerinin Hazırlanması..... | 41 |
| 4.BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 43 |
| 4.1.Toprak Örneklerinde CaCO ₃ ve pH Tayini..... | 43 |
| 4.2.Toprak Örneklerinde Metal Konsantrasyonları | 45 |
| 4.3.Bitki Örneklerinde Metal Konsantrasyonları | 47 |
| 5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 53 |
| 6.KAYNAKLAR | 55 |
| ÖZGEÇMİŞ | 60 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

1.Simgeler

| | |
|-----------------|--|
| V_o | : Normal şartlara dönüştürülmüş gaz hacmi (cm^3) |
| V_t | : Kalsimetrede okunan gaz hacmi (cm^3) |
| b | : Düzeltilmiş barometre basıncı (mmHg) |
| e | : t °C deki suyun buhar basıncı (mmHg) |
| A | : Analiz edilen toprak örneğinin ağırlığı (gr) |
| mm | : Milimetre |
| Δm | : Piklerin Kütleleri Arasındaki Farktır |
| mg kg^{-1} | : Miligram / Kilogram |
| $\mu g ml^{-1}$ | : Mikrogram / Mililitre |

2.Kısaltmalar

| | |
|---------|--|
| WHO | : Dünya Sağlık Örgütü |
| FAO | : Birleşmiş Milletler Dünya Gıda Örgütü |
| AAS | : Atomik Absorpsiyon Spektroskopi |
| AES | : Atomik Emisyon Spektroskopi |
| GF-AAS | : Grafit Fırınlı Atomik Emisyon Spektroskopi |
| ICP-AES | : İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi |
| MS | : Kütle Spektroskopi |
| ICP-MS | : İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopi |
| DC ark | : Doğru Akım Arkı |
| AC | : Alternatif Akım |
| EBK | : Et Balık Kurumu |
| BBS | : Bağlı Standart Sapma |
| DW | : Kuru ağırlık esasına göre |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1.Toprak ve bitkideki element seviyelerinin pH ile ilişkisi | 7 |
| Şekil 1.2.Manganın toprakta indirgenme yükseltgenme döngüsü | 9 |
| Şekil 1.3.Plazma kaynağı | 15 |
| Şekil 1.4.ICP-MS cihazı | 17 |
| Şekil 1.5.Nebulizer ile örnek verme | 18 |
| Şekil 1.6.ICP meşalesi | 19 |
| Şekil 1.7.MS spektrometre | 20 |
| Şekil 1.8.Temizleme için MS spektrometresinden çıkan bir quadropole | 21 |
| Şekil 1.9.ICP-MS dedektörü | 22 |
| Şekil 1.10. ICP-MS’de elementlerin gözlenebilme sınır değerleri | 23 |
| Şekil 3.1.Sebze ve toprak örneklerinin toplandığı noktaları gösteren çalışma alanı haritası | 39 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 1.1.Toprak kireç içeriğinin sınıflandırılması..... | 11 |
| Çizelge 1.2.Cu, Fe, Zn, Co ve Mn için gözlenebilme sınırları | 16 |
| Çizelge 1.3.Bazı elementler için gözlenebilme sınırı..... | 22 |
| Çizelge 2.1.Atık sularla sulanan yerlerde yetiştirilen sebzelerdeki ortalama Cu ve Zn konsantrasyonları..... | 32 |
| Çizelge 2.2.Atık sularla sulanan alanlarda yetiştirilen sebzelerde Cu, Co ve Zn konsantrasyonları..... | 32 |
| Çizelge 2.3.Atık sulara maruz kalmış topraklarda yetiştirilen sebze örneklerinde bakır konsantrasyonları..... | 33 |
| Çizelge 2.4.Evsel ve sanayi atık sularıyla sulanmış olan topraklarda yetişen bazı bitkilerde eser element konsantrasyonları..... | 33 |
| Çizelge 2.5.Avrupa birliği ülkelerinde atık çamurdan etkilenen topraklarda metaller için izin verilen maksimum konsantrasyon limitleri | 33 |
| Çizelge 2.6.Topraktaki izin verilen Cu ve Zn metalleri için sınır değerler | 34 |
| Çizelge 2.7.Toprak örnekleri için rapor edilen ortalama metal konsantrasyonu ve aralık değerleri..... | 34 |
| Çizelge 2.8.Patlıcan, biber ve domates bitkilerinde Cu, Zn, Mn ve Fe konsantrasyonları değerlendirilmesinde yeterlilik gruplarına ait sınır değerler | 34 |
| Çizelge 2.9.Ulusal ve Uluslararası bazı otorite kurum ya da kişilere göre gıdalarda müsaade edilebilen bazı elementlerin üst konsantrasyon değerleri ile bazı sınırlamalar | 35 |
| Çizelge 2.10.Çeşitli bitki türlerinin yapılarındaki normal, toksit ve tolere edilebilen eser element konsantrasyonları..... | 35 |
| Çizelge 3.1.Kullanılan cihazlar | 36 |
| Çizelge 3.2.ICP-MS cihazı için çalışma parametreleri..... | 36 |
| Çizelge 3.3.ICP-MS ile yapılan tayinin kalite kontrol parametreleri..... | 38 |
| Çizelge 3.4.Örneklerin toplandığı noktalar ile ilgili bazı detaylar | 41 |
| Çizelge 4.1.Atık sulara maruz kalmış toprak örneklerinde % CaCO ₃ ve pH değerleri .. | 44 |
| Çizelge 4.2.Atık sulardan etkilenmiş toprak örneklerinde Zn, Co, Cu, Mn ve Fe elementlerinin konsantrasyonları..... | 45 |

| | |
|---|----|
| Çizelge 4.3. Toprak örneklerinde tespit edilen Cu, Mn, Co ve Zn ve Fe elementlerinin konsantrasyon aralıkları | 46 |
| Çizelge 4.4. Evsel ve sanayi atık sularıyla yetiştirilen bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen elementlerin konsantrasyonları..... | 48 |
| Çizelge 4.5. Patlıcan, domates ve biberde tespit edilen Fe, Cu, Mn, Co ve Zn elementlerinin maksimum, minimum ve ortalama değerleri | 49 |
| Çizelge 4.6. Bitki - Toprak Örneklerinde Tayin Edilen Metal Konsantrasyonları, pH miktarları ve Kireç Oranları | 51 |

1. GİRİŞ

Ülkemizde hızla artan kent nüfusu ve kent merkezlerinde yoğunlaşan ekonomik aktiviteler, önlenemez seviyelerde su, hava, toprak ve bitki kirliliğine neden olmaktadır. Hızlı kentleşme, modern teknoloji ve artan enerji ihtiyacı sonucunda çevreye yayılan eser elementler, canlı organizmalar için önemli olan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmaktadır.

Ülkemizde evsel ve endüstriyel atık sular çoğunlukla hiçbir arıtma yapılmaksızın tarımsal alanlarda sulama suyu olarak kullanılmaktadır. Kirli su kaynakları ile yapılan tarımsal sulamalar nedeniyle toprak verimliliği ve bitki kalitesi olumsuz yönde etkilenmektedir.

Canlı bünyesine alınan toksik metallerin büyük kısmının besinlerden alındığı dikkate alınırca, tükettiğimiz bitkilerin metal içeriklerinin tespiti koruyucu sağlık açısından önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Evsel ve endüstriyel atıklar sadece su ortamlarına değil, yakın ve uzak çevreyle birlikte, ekosisteme zarar veren kirleticilerdir. Bu atıkların çevresel etkileri yüzyıllarca devam edebilecek ağır metal kirlenmelerine neden olmaktadır. Yapılan araştırmalar, evsel ve sanayi atık sularına maruz kalmış topraklarda yetişen birçok bitkide ağır metal seviyeleri izin verilebilen değerlerin üzerinde olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmanın temel amacı, “Gaziantep’in evsel ve sanayi atık sularından uzun yıllar etkilenmiş ya da hala etkilenmekte olan zirai alanlardan toplanan patlıcan, domates ve biber bitkilerinin (Solanaceae familyası) yenilen kısımlarından Co, Cu, Mn ve Zn eser elementleri ve Fe’nin ICP-MS ile tayini” ve ulusal ve uluslararası kalite kontrol kriterleriyle karşılaştırılmasıdır.

1.1. Eser Element

Bir analiz işleminde, tayin edilen analit derişimi çok geniş bir aralığa yayılabilir. Bu bileşenler numunenin % 1-100'ünü oluşturan maddelerdir. Numunenin % 0.01-1'i aralığındaki bileşenler, tali bileşenler; $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ - 100 mg kg^{-1} (% 0,01) aralığındakiler ise eser bileşenlerdir. Numunede $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ den daha düşük düzeyde bulunan bileşenler ise ultraeser bileşenlerdir [1].

Bir analizi sınıflandırmak için kullanılan numune miktarı esas alınır. Numune miktarı 0.1 g'ı aşıyorsa makro analiz, 0.01-0.1 g aralığında ise yarı mikro analiz, 10^{-4} - 10^{-2} g aralığına mikro analiz 10^{-4} g'dan daha az numuneler ile çalışılan yöntemlere ultramikro analiz olarak adlandırılır [1].

1.1.1. Eser Elementlerin Çevreye Etkisi

Gıda ve çevre kirliliği diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de gün geçtikçe artan boyutlarıyla önem kazanmaktadır. Kirliliğe neden olan etkenlerin başında ise evsel ve sanayi atıklarındaki toksik metaller gelmektedir. Bitkilerin maruz kaldığı ağır metal kirliliği gittikçe yayılmakta ve daha geniş alanları etkilemektedir.

Gelişmiş ülkeler, tarım alanlarındaki toksik kirlenmenin önüne geçebilmek ve bu alanları yeniden rehabilite edilebilmek için bütçelerinden önemli kaynaklar ayırmaktadır. Doğaya atık sularla bırakılan ağır metaller, toksik özellikleri sebebiyle çevreye ve canlılara geri dönüşü ve telafisi mümkün olmayan zararlar vermektedir. Çağımızdaki en önemli kirlilik alanlarının başında gelen sanayi ve evsel atıkların meydana getirdiği kirliliği, bitki ve çevreye vermiş olduğu zararları bilmeden bunları önlememiz mümkün değildir.

1.1.2. Eser Elementlerin İnsan ve Hayvan Sağlığına Etkisi

Doğal ve yapay nedenlerle, metallerin birikimi ve bunların nedenleri önemli çevresel sorunlar arasında yer almaktadır. Metallerin büyük bir bölümü biyolojik ortamda birikim göstermektedir. Bu birikim bir tek metal için besin zincirinin değişik kademelerinde farklı zenginleştirme faktörüyle kendini gösterir. Kirlenme açısından düşünüldüğünde ise ortamlarda ve oradan geçtikleri canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu elementler etkili dozlarda bulduklarında ciddi hastalık hatta ölümlere yol açabilen zehirli maddelerdir [2]. Toprağın, hava ve suya göre tamponlanma kapasitesi daha yüksektir. Bu nedenle kirli su kaynakları ile yapılan tarımsal sulamalar sonucunda toprakta metal konsantrasyonu artmakta ve gıda zinciri ile hayvan ve insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmaktadır. Bu çalışmada Gaziantep'in evsel ve sanayi atık sularından uzun yıllar etkilenmiş ve hala etkilenmekte olan alanlardan alınan toprak ve sebze (patlıcan, domates ve biber) Co, Cu, Mn ve Zn gibi eser elementleri ve Fe'nin ICP-MS ile tayini yapılmıştır.

1.1.3. Tayin Edilen Metallerin Özellikleri ve Toksik Etkileri

Demir, mangan, bakır ve çinko bitkiler tarafından çok az miktarlarda kullanılan besin elementleridir. Bu nedenle bunlara mikro, minor veya eser elementler adı verilir. Bu elementlerin çok az miktarda kullanılmaları, daha az önemli oldukları şeklinde yorumlanmamalıdır. Mikro elementlerde, makro elementler kadar gerekli ve önemlidir.

Demir ve mangan hariç, çoğu topraklar yeterli miktarda mikro element içerirler. Ancak bunların bitkilere olan elverişliliği genellikle çok düşüktür. Az miktarda alınsa dahi, uzun yıllar yapılan yoğun tarım faaliyeti sonunda, bu elementlerin topraktaki miktarlarında önemli bir azalma olabilir. Bu gibi mikro element noksanlığının sorun olduğu üç tür toprak mevcuttur. Bunlar; kumlu topraklar, organik topraklar ve kuvvetli alkalın topraklardır. Bunun sebebi, kumlu topraklar ile organik topraklarda az miktarda mikro element bulunması ve kuvvetli alkalın koşullarda ise, bu elementlerin çoğunun elverişliliğinin düşük olmasıdır [3]. Toksik metallerin canlı yaşamına etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir.

1.1.3.1.Bakır (Cu)

İnsanlar için vücut fonksiyonları açısından önemli olan bakır özellikle saç, derinin esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşeni konumundadır. Erişkin insanlarda ortalama 50-120 mg civarında bulunan bakır, aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının temel öğesidir. Bakır birçok enzim ve proteinin yapısında da bulunur. Bütün bunların yanında demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi de üstlenir. Bakır eksikliğinde insanlarda ve hayvanlarda büyümede gecikme, solunum sistemi enfeksiyonları, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi ciddi sağlık problemleri oluşur. Bunun yanında bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesi ve romatizma tedavisinde kullanılırlar [4].

1.1.3.2.Çinko (Zn)

Çinko hava, su ve toprakta doğal olarak bulunan bir maddedir. Birçok yiyecek maddesi ve içilen su belirli konsantrasyonlarda çinko içermekte ve bu konsantrasyon insan faaliyetleri sonucu giderek artmaktadır. Çinko yüklemesi daha çok madencilik, kömür ve atık madde yakılması, demir-çelik işleme sanayiden kaynaklanmaktadır. Çinkonun kullanım alanları: Metalik çinkonun %50'sinden fazlası demir veya çeliği galvanizlemede kullanılmaktadır. Çinko oksit boya maddesi olarak plastiklerde, kozmetiklerde, fotokopi ve duvar kağıtlarında, yazıcı mürekkeplerinde, seramiklerde, kauçuk sanayinde, gübrelerde kullanılmaktadır. Çinko oksit ayrıca tıbbi ilaçlarda deri ve kas yaşlanmasını önlemek amacıyla da kullanılmaktadır [5]. Çinko insan vücuduna yetersiz miktarda alındığı takdirde iştah kaybı, tat ve koku duyularında azalma, yara iyileşmesinde gecikme, bağışıklık sisteminde zayıflama, gençlerde büyüme sorunları, deri sorunları ve en önemlisi doğan bebeklerde doğum esnasında ve sonrasında sağlık sorunları meydana getirmektedir. Çinkonun gerekenden fazla alınması durumunda iştah ve bağışıklık sistem aktivitesinin azalması, yaraların geç iyileşmesi, derideki aşırı hassasiyetler, kolesterolün yükselmesi, karın ağrısı, ishal, sindirim sisteminde rahatsızlıklarına neden olur [4].

1.1.3.3.Mangan (Mn)

Mangan yaşam için gerekli olup tahıl ve çay gibi pek çok gıdalarda bulunan esansiyel bir iz elementtir. Demir-çelik fabrikaları, güç santralleri, yakma fırınları ve maden yataklarının tozlarından havaya karışabilir. Suyu ve toprağa karışımı doğal kaynaklardan, atıkların deşarjıyla ve atmosferik taşınımına olur. Nehir, göl ve yer altı sularında doğal olarak bulunur ve sudaki bitkiler tarafından bir miktar alınarak birikebilir. Genellikle karaciğer, böbrek ve pankreasta birikim gösterir [6].

1.1.3.4.Demir (Fe)

Demir doğada diğere metallere göre yüksek oranlarda bulunurken element halinde bulunmaz. Element halindeki demire sadece meteorların yapısında rastlanır. Buna karşın bileşikleri doğada bol ve yaygındır. Tabiatında oksit, sülfür ve karbonat bileşikleri şeklinde bulunur. Doğal olarak toprakta bulunan demir akarsular ile deniz ve göllere taşınmaktadır. Ayrıca endüstriyel atıklarda kirletici kaynakları oluşturmaktadır [7]. Demir, insan organizmasında özellikle kırmızı kan hücrelerinin yapısında bulunan hemoglobinin fonksiyonel bir parçası olması bakımından önemlidir [8].

1.1.3.5.Kobalt (Co)

Doğada mineral olarak her yerde bulunur, ancak insanlar genellikle B₁₂ kaynaklarıyla beraber alırlar. Bundan dolayı da en iyi kaynakların hayvansal yiyecekler olduğu söylenebilir. Hayvanlarda intestinal florada bakteriler tarafından da sentez edilir [9]. Kobalt havadan solumun yoluyla, içme sularıyla ve diyet yoluyla organizma tarafından alınır. Fazla miktarda alınması; soluk alıp verme mekanizmasında bozulmaya, kalp büyümesi ve genişlemesine, böbrek ve karaciğer rahatsızlıklarına, sinüs taşikardiye ve bağışıklık sistemine olumsuz yönde etki ederek astım krizlerine sebep olacağı belirtilmiştir [10].

1.1.4. Topraklarda Co, Cu, Mn, Zn ve Fe'nin Bazı Özellikleri

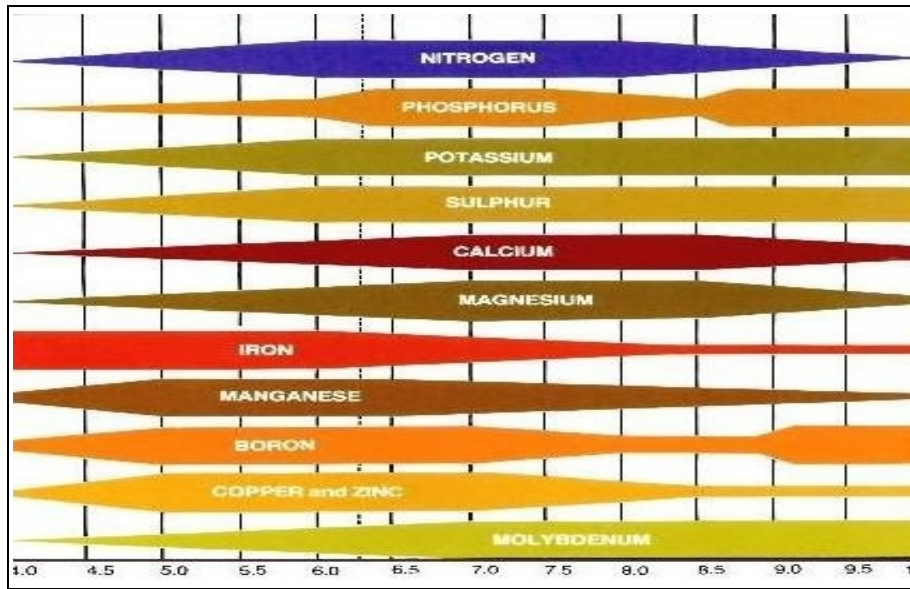
Çoğu topraklarda eser metaller karbonat, oksit, sülfid ve tuzları şeklinde bulunur. Mineraller topraklar arasında farklılık gösterebilir. Toprakta Cu içeren mineraller $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, Cu_2O , CuO , Cu_2S , CuS , CuFeS , Cu_3FeS_4 , Cu_9S_5 , Cu_3AsS_4 ve $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ dir.

Toprak çözeltisinde Cu konsantrasyonunu, bu minerallerin hiçbiri tek başına kontrol edemez. Toprakta Fe mineralleri FeCO_3 , Fe_2O_3 , FeOOH , Fe_3O_4 , FeS_2 ve $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_4$ dir. Mn mineralleri MnCO_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , MnOOH , $(\text{Mn, Si})_2\text{O}_3$ ve MnSiO_3 şeklindedir. Toprak çözeltisindeki Mn konsantrasyonunun mineral tarafından kontrolü toprağın oksidasyon-redüksiyon şartlarına bağlıdır. Zn-içeren mineraller üç çeşittir: ZnCO_3 , ZnS ve $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Toprakta Ni ve Co mineral şekilleri çok karmaşıktır. Ni-içeren mineraller $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$, Ni_3Fe , $(\text{Fe, Ni})_3\text{C}$, $(\text{Fe, Ni})_{23}\text{C}_6$ dir. Co içeren mineraller ise CoAsS , $\text{CoAsS}_{2,3}$ ve $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dir.

Topraklarda eser elementlerin özellikleri komşu materyallerin kimyasına ve zamana bağlıdır. Topraklar organik ve orgono-mineral maddelerin karışımı, kil mineralleri Fe ve Mn oksitleri, diğer katı bileşenleri ve aynı zamanda çözünebilir maddeleri içeren heterojen karışımlardır.

1.1.5. Toprak ve Bitkideki Element Seviyesinin pH'a Bağlılığı

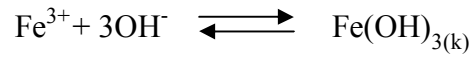
Elementlerinin bitkiler tarafından alınabilmesi için toprak pH değeri önemlidir. Genellikle nemli iklimlerde topraklar asitli, kuru iklimlerde ise alkali olma eğilimindedirler. Bu nedenle Türkiye genelinde toprağın pH'ı ve kireç miktarı yüksektir [11]. Besin elementlerinin en rahat alınabileceği toprak pH'sı 6.5-7 arasında. Her bir elementin toprak çözeltisinin pH değerine bağlılığı farklı dereceldedir. Toprakların pH'sı 7.5'in altında olduğunda H_3O^+ iyonu konsantrasyonunu, 7.5'in üzerinde olduğunda da OH^- ve HCO_3^- ün konsantrasyonları etkindir. pH 7.5'in üzerinde bor, bakır ve çinko eksikliği de ortaya çıkmaya başlar. Bu durum Şekil 1.1'de besin elementlerinin alınabilirliği ile toprak pH değerleri arasındaki ilişki görülmektedir [12].



Şekil 1.1. Toprak ve bitkideki element seviyelerinin pH ile ilişkisi [13]

1.1.5.1.Demir (Fe)

Toprakların çözünebilir Fe içerikleri çok düşüktür. Çözünebilir inorganik Fe biçimleri, Fe^{3+} , $Fe(OH)_2^+$, $FeOH^{2+}$ ve Fe^{2+} iyonları içerir. Demirin topraklardaki çözünürlüğünü büyük ölçüde Fe(III) hitrat oksitlerin çözünürlüğü tarafından denetlenir. Üç değerlikli demirin hitrat oksitleri aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi, Fe^{3+} ve onun hidroliz ürünlerinin artmasına neden olur [14].



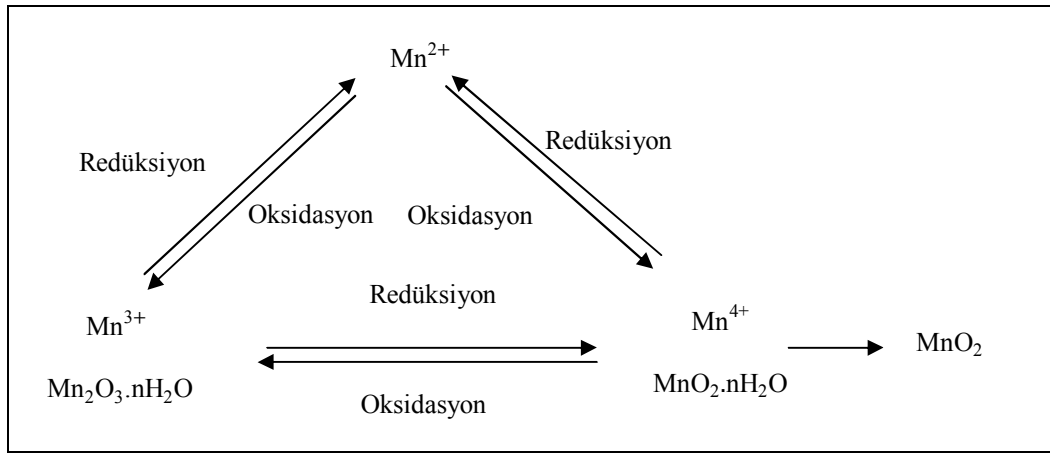
Bu eşitlikte denge, büyük ölçüde $Fe(OH)_3$ çökmesi lehindedir ve pH'ya bağımlılığı yüksektir. Bir başka değişle Fe^{3+} iyonu aktivitesi, pH'taki artış ile düşme gösterir. Yüksek pH düzeylerinde çözültideki Fe^{3+} aktivitesi, her birim pH yükselmesinde 1000 kat düşme gösterir. Çözünebilir demir düzeyi, pH 6.5-8.0 sınırları arasında en düşük düzeye ulaşır [14]. Bu nedenle, asitli topraklar inorganik Fe yönünden oransal olarak zengindir [15].

1.1.5.2.Çinko (Zn)

Çinko toprakta yalnızca Zn^{2+} halinde bulunur. Çinko minerallerden başka katı yüzeylerde adsorbe halde bulunabilir. Çinko adsorbsiyonu Zn^{2+} , $ZnOH^+$ veya $ZnCl$ şeklinde olabilir. Toprakta bitkiye yararlı Zn miktarı, pH'ya bağlı kation değişimi yapan yüklerin artması nedeniyle pH 5-7 arasında her bir birim pH artışına bağlı olarak 30 kat (veya 100 kat) azalmaktadır. Toprak pH'ı 6.5'ten büyük olan topraklarda çinkonun büyük bir kısmı (%60) çözünebilir organik maddelerle kompleks oluşturur. Toprak çözültisindeki kompleks Zn miktarı, pH 7.5'in üzerinde organik maddenin çözünürlüğünü azaltmaları nedeniyle diğer kationların miktarına bağlıdır. Bitkiler çinkoyu temelde Zn^{2+} şeklinde alırken yüksek pH'larda tek değerli kation ($ZnOH^+$) şeklinde alırlar [16].

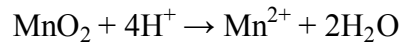
1.1.5.3.Mangan (Mn)

Topraklarda Mn üç ayrı değerlikte bulunur. Bunlar bitkiler tarafından alınabilen Mn^{2+} ile bitkiler tarafından alınamayan Mn-oksitlerde bulunan Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarıdır. Topraktaki Mn^{2+} miktarını oksidasyon-redüksiyon koşulları belirler. Bu nedenle oksidasyon ve redüksiyonu etkileyen tüm faktörler aynı zamanda Mn yarayışılığında etkiler. Bu faktörler arasında toprak pH miktarı, organik madde miktarı ve toprak nemi sayılabilir [16].



Şekil 1.2. Manganın toprakta indirgenme yükseltgenme döngüsü [17]

Düşük pH'larda Mn bileşiklerinin çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle asitli topraklarda Mn yarayışılığı yüksek olup kimi zaman toksik etki bile yapmaktadır. Toprak pH'ı arttıkça çözünebilir Mn miktarı da artmaktadır. Aşağıda verilen denklemde bu durum açıkça görülmektedir. Burada Mn miktarının artışında redoks potansiyeli de önemli rol oynar.



Yüksek pH'lı topraklarda manganın alınabilirliği düşüktür [15]. Her birim pH artışı için çözünebilir Mn^{2+} iyonu konsantrasyonunun 100 kat azalmaktadır [14].

1.1.5.4.Bakır (Cu)

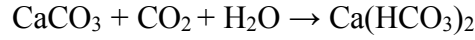
Bakır topraklarda genellikle Cu^{2+} iyonu şeklinde bulunur [13]. Toprak çözeltisinde Cu düzeyi, bakırın daha kuvvetle adsorbe edilmesi nedeniyle, pH artışı ile düşme gösterir. Toprak çözeltisindeki bakırın %98'inden fazlası organik maddelerle kompleks oluşturmuş şekildedir. Bakır diğer mikro elementlere (Zn^{2+} ve Mn^{2+} gibi) göre organik maddeye daha sıkı bir şekilde bağlanmıştır. Bu nedenle bakırın toprakta hareketini ve alınımını önemli ölçüde Cu-organik kompleksler düzenler. Organik topraklarda Cu yarayırlılığı sadece toprak çözeltisindeki konsantrasyonuna değil aynı zamanda bakırın hangi formda bulunduğuyla bağlıdır. Toprak çözeltisinde bulunan ve molekül ağırlıkları 1000'den küçük olan Cu komplekslerinin bitkiler tarafından alınımı molekül ağırlıkları 5000'den büyük olanlardan daha yüksektir [17].

1.1.5.5.Kobalt (Co)

Toprak çözeltisindeki Co'nun bitkiler tarafından alınabilirliği diğer besin elementlerin de olduğu gibi toprağın pH'sına bağlıdır. Toprağın pH miktarı arttıkça kobaltın bitkilerce alınımı ve taşınımı azalmaktadır. Toprakta yetiştirilen bitkilerin kuru maddesinde Co konsantrasyonu, normal olarak $0.02-0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında değişir. Kobalt toprakta; Fe, Mn, Zn ve Cu gibi kobalt da kleyt bileşikleri oluşturma eğilimindedir. Ayrıca Co, öteki iyonları fizyolojik yönden önemli bağlanma bölgelerinden değiştirerek onların yerine geçer. Böylece Co, öteki metaller alınımı azaltır ve davranış biçimlerini etkiler. Yüksek düzeyde Co beslenmesi Fe noksanlığına yol açar [18].

1.1.6.Bitki Element Konsantrasyonları ile Toprağın CaCO₃ Miktarları İlişkisi

Toprak çözeltilisinde kalsiyum karbonatlar genel olarak CaCO₃ ve CaCO₃.MgCO₃ şeklinde bulunurlar. Toprakta karbonatların ayrışması büyük çoğunlukla CO₂ oluşumuna bağlıdır. CaCO₃ çözünmeyen bir mineral olup çözünürlüğü litrede 10-15 mg Ca'dur [17].



Kireç miktarının artmasıyla birlikte toprak pH'sı da yükselir. Bu nedenle kireçli toprakların pH'ları ve Ca içerikleri yüksektir. Kireç oranı yüksek olan topraklarda, pH 8.5'e kadar Ca²⁺ katyonu başat durumdadır. Toprakta Ca²⁺ katyonu konsantrasyonu yükseldikçe ortamdaki çözünebilir metal düzeyleri azalmaktadır [17]. Topraktaki kireç miktarı bitkiler için önemlidir. Laboratuvar koşullarında, karbonat miktarı nicel olarak belirlenerek % toplam CaCO₃ miktarı cinsinden ifade edilir. Toprak kireç içeriği sınıflaması genel olarak Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Toprak kireç içeriğinin sınıflandırılması [19]

| Yorum | % CaCO ₃ |
|-------------------|---------------------|
| Az Kireçli | 0-4 |
| Orta Kireçli | 4-8 |
| Kireçli | 8-15 |
| Çok Kireçli | 15-30 |
| Çok Fazla Kireçli | 30-55 |
| Marn | 55 |

1.1.6.1.Bakır (Cu)

Karbonat ve oksit gibi çözünürlüğü yüksek bakır tuzları tarafından sağlanan denge durumundaki Cu konsantrasyonu, toprak çözeltilisindeki normal Cu düzeyinden yüksektir. Bu nedenle toprakta karbonat ve oksitlerin varlığı, bakırın bitkilere elverişliliğini sınırlamada hiçbir rol oynamaz. Toprak çözeltilisinin Cu konsantrasyonu, bakırın toprak partikülleri tarafından adsorpsiyonuna bağlıdır [17].

1.1.6.2.Demir (Fe)

Kireç yönünden zengin ve yüksek pH'lı topraklarda yetiştirilen bitkilerin demir beslenmesi olumsuz yönde etkilenmektedir. Kireç oranı yüksek olan topraklarda, pH 8.5'e kadar Ca^{2+} kasyonu başat durumdadır. Toprakta Ca^{2+} kasyonu konsantrasyonu yükseldikçe ortamdaki alınabilir demir iyonları kalsiyum ile çözünemez formda bileşikler oluşturur. Bikarbonat (HCO_3^-) iyonları, bitki pH'sını yükselterek, Fe^{3+} ün Fe^{2+} ye indirgenmesini engelleyerek demirin bitkiye elverişliliğini azaltır [19].

1.1.6.3.Çinko (Zn)

Kireçli topraklarda organik madde çözünürlüğü az olduğundan 7-8 pH aralığında çözünebilir Zn miktarı minimuma düşmektedir. Ayrıca HCO_3^- iyonların fazlalığı Zn'nin bitkilerce alınımı ve taşınımını azaltmaktadır. Toprak çözeltisinde Ca^{2+} ve HCO_3^- iyonlarının artmasının Zn üzerindeki etkisi bunların pH'ı arttırması nedeniyle oluşturdukları etkiden daha azdır [17].

1.1.6.4.Mangan Mn)

Manganın bitkilerce alınması ve taşınması sadece pH'dan etkilenmeyip aynı zamanda toprakta yüksek konsantrasyonlarda bulunan kalsiyum vb. iyonlardan etkilenmektedir [17]. Kireçli topraklarda da Mn eksikliği sık görülür [15]. Çünkü toprağın kireç oranı, Ca^{2+} iyonunun toprak çözeltisindeki doğrudan etkisiyle değil, pH artışına yol açması nedeniyle bitkilerin Mn alınımı azaltır [17].

1.1.6.5.Kobalt (Co)

Toprağın kireç oranı, Ca^{2+} iyonunun toprak çözeltisindeki doğrudan etkisiyle değil, pH artışına yol açması nedeniyle bitkilerin Co alınımı azaltır [17].

1.2.Atomik Spektroskopik Yöntemler

1.2.1.Atomik Absorpsiyon Spektroskopi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analiz elementi elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Aynı elementin ışın kaynağından (OKL) gelen ışınları absorplar. Bu şekilde 70 kadar metal/yarı metalin analizi yapılabilir.

1.2.2. Atomik Emisyon Spektroskopi (AES)

Uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların ve tek atomlu iyonların daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesi, AES'nin temelini oluşturur. Örnekler genellikle içerisinde örnek elementlerinin atomlaştırıldığı bir alev püskürtülür. Atomlaştırmada kullanılan yakıcı gaz olarak genellikle; asetilen-hava veya asetilen-N₂O-hava karışımları kullanılmaktadır.

Analiz örneğinin atomlaştırılması ve uyarılması için alev dışındaki düzeneklerin kullanıldığı cihazlarda, alev yerine elektrotların veya plazmanın yerleştirilmesinden başka bir değişiklik yoktur. Analiz edilecek örneğin atomlaştırılması ve uyarılması için yaygın olarak kullanılan yöntem, iki elektrot arasına elektrik boşalımı uygulamaktır. Bu yöntemde örnek elektrotlardan birisinin içine konulur ve örnek içermeyen bir karşıt elektrotla bu elektrotun arasına elektrik boşalımı uygulanır. Elektrot malzemesi olarak genellikle grafit kullanılır. Bunun nedeni grafitin yüksek iletkenliği ve spektral girişimlere neden olmayışıdır. Pek yaygın olmamakla birlikte bazı uygulamalarda grafit yerine bakır elektrotlar da kullanılmaktadır [20].

1.2.3.İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)

En çok kullanılan plazma türü ICP (İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma)'dir. Plazma katyon ve elektron (bu ikisinin net toplam elektrik yükü sıfır olmalıdır) içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur. Çok çeşitli yöntemlerle plazma oluşturmak mümkün olmakla beraber bu yöntemde elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. ICP-OES cihazı, ICP kaynağından oluşan serbest atom yada iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir [21].

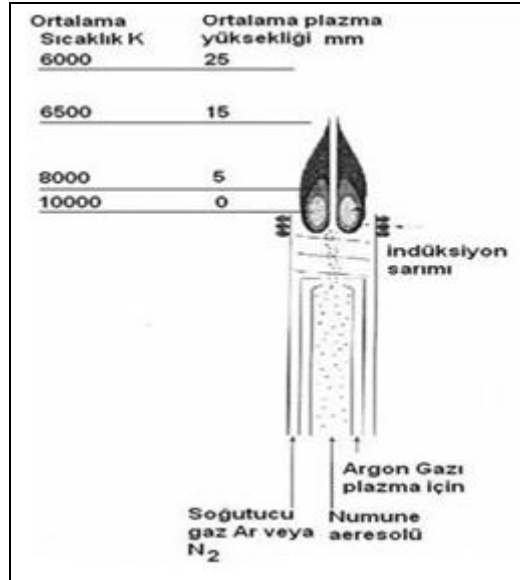
1.2.3.1.Kaynak

- Uyarılmayı sağlayacak ideal bir kaynağın özellikleri:
 1. Çalışılan elementlerin hepsinin hatlarını uyarabilmeli
 2. Numuneden numuneye geçildiğinde tekrar edilebilir uyarılma koşulları sağlayabilmeli
 3. İstenilen tayin sınırlarına ulaşabilmek için yeterli hat hassasiyetini sağlayabilmeli
 4. Spektral zemin değeri düşük olmalı
 5. Numuneyi tekrar buharlaştırmalı ve yeterli atomlaşmayı sağlayabilmelidir.

- AES için bazı uyarma kaynakları:
 1. Alev
 2. Elektriksel kıvılcım boşalımı; örnek: DC ark, yüksek voltlu kıvılcım
 3. Mikrodalga-İndüktif plazma
 4. ICP
 5. DC plazmalar [21]

1.2.3.2.İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

Plazma, içinde iyonlaşan atomların oluşturduğu iletken bir gazdır (Ar plazma Ar^+ ve e^- içerir). Plazma genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile uyarılmasıyla elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir. Plazma oluşumu, bir radyo frekansı yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için argon gaz akısı girdaplı olarak geçirilir. Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir [20].



Şekil 1.3. Plazma kaynağı

1.2.3.3.Optik Kısım

Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağ, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır. ICP’de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında birçok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir [21].

1.2.4.Atomik Spektroskopi Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Atomik absorpsiyon yönteminde spektrofotometrenin optimum koşullara ayarlanmasından sonra örnekte bulunan tek bir elementin analizi yapılabilir. Atomik emisyon yöntemi ile ise aynı anda, analizi mümkün olan tüm elementlerin birbirinin yanında nitel ve nicel tayinleri yapılabilir. Çok kanallı ve ardışık (sequential) spektrofotometrelerle, 70’e yakın elementin aynı zamanda tayini yapılabilmektedir. Bu cihazlar 70 kadar elementin emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda ölçecek şekilde tasarlanmıştır. Birden fazla elementin aynı anda tayininde uyarma süresi daha fazladır. Çizelge 1.2’de Cu, Co, Fe, Zn ve Mn için gözlenebilme sınırları verilmektedir.

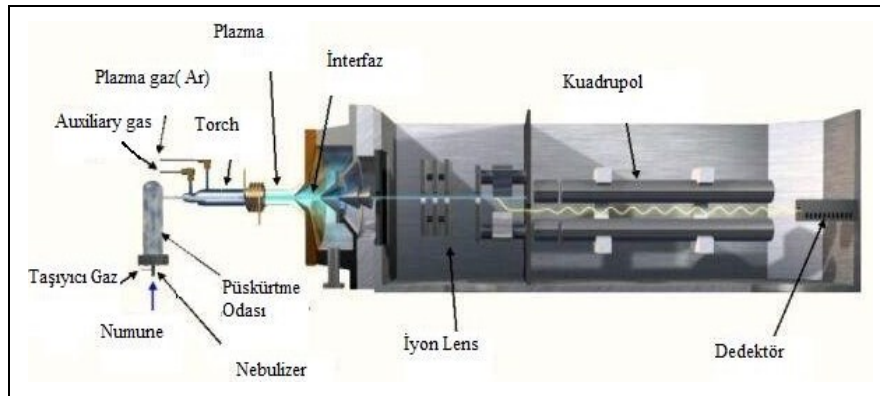
Çizelge 1.2. Cu, Fe, Zn, Co ve Mn için gözlenebilme sınırları ($\mu\text{g L}^{-1}$) [20]

| Element | Alevli AES | ICP OES | GF AAS | Alevli AAS |
|---------|------------|---------|--------|------------|
| Mn | - | 0.02 | 0.01 | 1 |
| Co | 50 | 3.00 | 0.020 | 6 |
| Cu | 10 | 3.00 | 0.020 | 1 |
| Fe | - | 0.09 | 0.020 | 5 |
| Zn | - | 0.01 | 0.001 | 1 |

1.2.5.İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS)

ICP kütle spektrometresinde (ICP-MS), termal enerji, bir kütle spektrometresinde analiz edilebilecek, tercihen elektrik yüklü partiküller üretmek için, daha yüksek sıcaklıklarda, indüktif olarak çiftleşmiş bir plazma tarafından analit elementlerine iletilir. Bu iyonlar, bir elementin her bir izotopu için bilgi elde etmeyi sağlayan, elektrik yüklerine ve kütlelerine göre ayrılırlar. Bu nedenle bu teknik bazı durumlarda, sadece elemente özgü yöntemlerden daha kesindir ve numunelerin izotop seyreltme analizinin prensibine göre incelenmesini sağlar. Bazı metal olmayan numunelerin yanı sıra, tüm metaller ve geçiş metalleri, ICP-MS ile aynı anda tayin edilebilirler. Burada tayin kapasitesi çok iyidir, yani bu teknik, elementlerin ultra eser analizleri için standart yöntem haline gelmiştir. Bununla beraber, numunedeki yüksek matriks oranları ya da tuz içerikleri, bir takım girişimlere neden olabilir [22].

ICP-MS, kütle spektroskopisinin doğru, düşük tespit limitleri ile ICP teknolojisinin kolay numune girişi ve hızlı analiz özelliği birleştirilerek geliştirilmiştir. ICP-MS silah sanayisi (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler), gıda sanayi, çevre (içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur), klinik (kan, saç, idrar), jeoloji (toprak, kaya) alanlarında kullanılmaktadır.



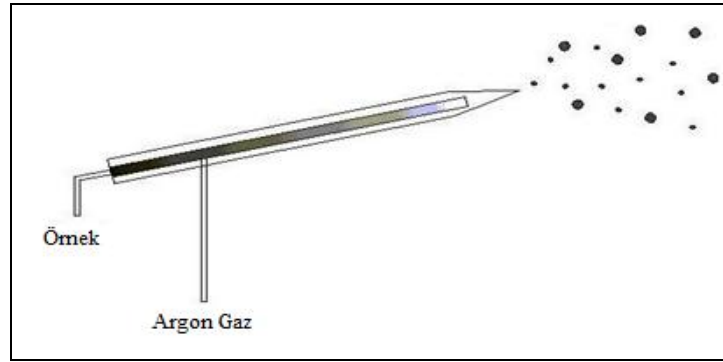
Şekil 1.4. ICP-MS cihazı

ICP-MS, atomik optik spektrometrik yöntemlere göre daha fazla sayıda üstünlük sunar:

- Gözlenebilme sınırları, birçok element için optik yöntemlere göre daha iyidir.
- Genellikle tayin edilen elemente özgü önemli ölçüde basit spektrumlar elde edilir.
- Atomların izotop oranları ölçülebilir ve bunların yorumları kolayca yapılabilir.

1.2.5.1.Örnek Girişi

Atomik emisyon spektroskopisinin aksine ICP-MS spektrofotometrelerinde örnekler cihaza katı veya sıvı olarak verilebilmektedir. Sıvı numune klasik ya da ultrasonik bir sisleştirici ile verilir. Katılar için diğer bir numune verme tekniği uygulanır. Bu bir kıvılcım, lazer veya elektrik boşalımı olabilir [23].

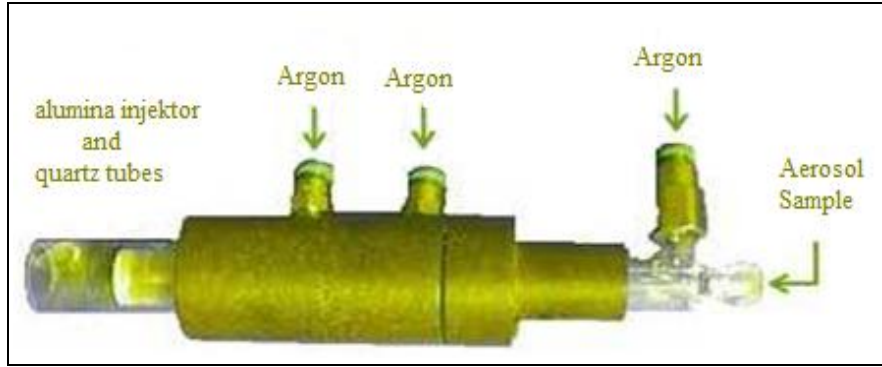


Şekil 1.5. Nebulizer ile örnek verme

1.2.5.2.Argon Plazma

Öncelikle örnek nebulizere girer ve kısmen desolve olur, aerosol meşale içerisinde doğru hareket eder ve daha fazla argon gazı ile karışır. Bağlantı bobini radyo sinyallerini ısıtılmış argon gazına iletmek amacıyla kullanılır, böylece meşale üzerinde argon plazma “alev” oluşturulmuş olur [24]. Sıcak plazma geride kalan çözücüyü uzaklaştırır ve örneğin atomlaştırılmasını ve takiben iyonlaşmasını sağlar. Örnek iyonlaşmasının yanı sıra örnek yapısında bulunan elektronlar uyarılır. Örnek plazma içerisinde 6000-7000 K e kadar ısıtıldığında değerlik elektronları uyarılır ve spesifik

dalga boyunda foton yayar. Bu yayılım ile örneğin elemental kompozisyonu belirlenir. Şekil 1.6'da ICP meşalesi görülmektedir. Aerosol meşalenin alt kısmından girer. Meşale gövdesinin sağ kısmında bulunan yeşil portlardan daha fazla argon akıma katılır. Meşale gövdesinin üst kısmında iki yüksek kalite kuartz tüp ve iç alüminyum enjektör bulunmaktadır [23].



Şekil 1.6. ICP meşalesi

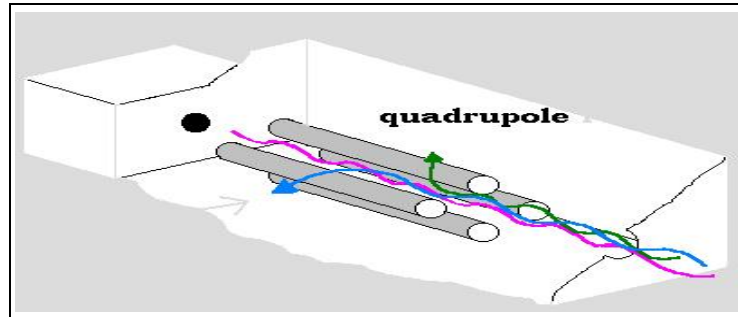
1.2.5.3. ICP-MS Interfaz

Atomlaşma ve iyonlaşma atmosferik koşullarda gerçekleştiğinden ICP ve MS parçaları arasındaki bağlantı ara yüzü, MS sisteminde vakum ortamı oluşturulması için hayati önemdedir. İyonlar aşağı yukarı 1 mm genişliğinde küçük orifisten geçerek vakum bölmesine doğru akar. Bu durumda süpersonik jet akımı oluşur ve örnek iyonları MS sistemine doğru yüksek hızda girer, vakum ortamında yayılır [24]. Tüm MS sistemi vakum altında olmak zorunda olduğundan örnek iyonları hava moleküllerine çarpmadan serbestçe hareket edebilmektedir. ICP sisteminin atmosferik basınçlarda çalışmasından dolayı, pompa sistemi sürekli olarak spektrometrenin içini vakum altına tutmak zorundadır. İyon akıları quadrupola ulaşmadan önce, basıncı verimli şekilde düşürmek için, çeşitli pompalar genellikle basıncı yavaş yavaş 10^{-5} mbar'a azaltmak amacıyla kullanılır. Eğer tek bir pompa kullanılıyor ise kapasitesi basıncı iyon akısı MS spektrometresine girdikten sonra ani şekilde düşürebilecek kapasitede olmalıdır [23].

1.2.5.4. MS Spektrometre

MS spektrometresinin ilk aşamasında, iyonlar pompalı bir ekstraksiyon sistemi ile plazmadan ayrılır. Bir ışın demeti üretilir ve bu ışın demeti asıl birime iyice odaklanır. İyon yüklerini, kütlelerine göre izotopları ayıran birçok farklı tip kütle analizörleri vardır. Qadrupole analizör kullanımı kompakt ve kolaydır fakat aynı kütleyle sahip iyon yükü oranlarında (m/z) daha düşük ayırım gücüne sahiptir. Çift odaklama sektöründe analizleri daha iyi ayırım gücüne sahiptir fakat daha pahalıdır [23].

Qadrupole kütle filtresi elmas biçiminde hizalanmış 4 adet metal çubuktan oluşmaktadır. Çubuklara, birleşik DC ve AC elektrik potansiyelleri, zıt çubukların net negatif veya pozitif potansiyele sahip olacak şekilde uygulanır. İyonlar, çubukların arasında kalan rotalara girerler. DC ve AC voltajları belirli bir değere ayarlandığında sadece belirli bir tip iyonun çubuklar arasından geçebilmektedir, aynı anda diğer iyonlar bu yoldan ayrılmaya zorlanmaktadır. Bu iyon sabit bir m/z oranına sahip olacaktır. Farklı m/z oranına sahip olan iyonların dedekte edilebilmesi için birçok voltaj kombinasyonları seçilebilir. Aşağıdaki proses de görüldüğü gibi, kütle parçacıkları quadrapole vakum boşluğuna girerler. Çubukların voltaj değerleri sabit olduğundan sadece pembe kütle parçacıkları quadrapole çubuk dizininin içinden geçer ve dedektöre gelir. Yeşil ve mavi parçacıklar bu voltaj kombinasyonunda kararsızdır, parçacıkların hızları onları eninde sonunda çubuklar ile bağlantılı hale getirecektir ve bu parçacıklar hiçbir zaman dedektöre ulaşamayacaktır [23].



Şekil 1.7. MS spektrometre

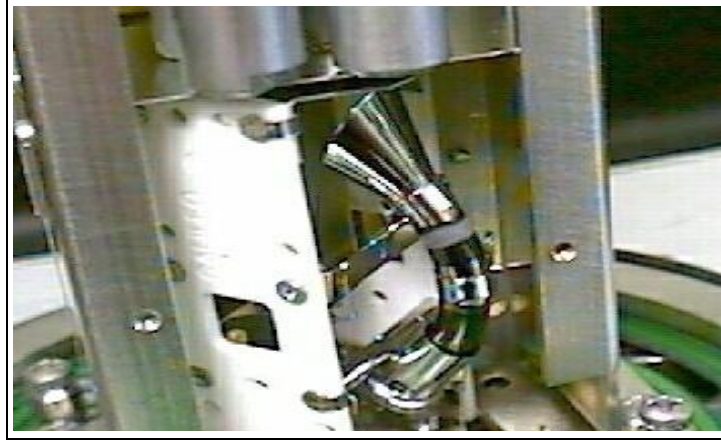
Temizleme için MS spektrometresinden çıkan bir quadropole aşağıda gösterilmektedir. Çubukların boyutları yanlarında bulunan kol saati ile orantılıdır. Çubukların uçlarında bulunan yazılar çubukların eş boyutta üretilebilmesi için fabrikada kullanılır.



Şekil 1.8. Temizleme için MS spektrometresinden çıkan bir quadropole

1.2.5.5.Dedektör

ICP-MS sisteminde en sık kullanılan detektör tipi Channeltron elektron multiplier detektörüdür. Bu koni ya da boynuz şeklindeki tüpe belirlenmek istenen iyonun zıt yüklenecek şekilde yüksek voltaj uygulanmaktadır. Quadropolu terk eden iyonlar koni şeklindeki dedektörün iç yüzeyine doğru çekilirler. Bu iyonlar yüzeye çarptığında ikincil elektronlar yayımlanır ve tüpün içine doğru ilerledikçe yayımlanan ikincil elektronların sayısı artmaya devam eder. İyonun koninin girişine çarptıktan sonra proses devam ettikçe tüpün diğer ucundan daha fazla 10^8 elektron çıkacak kadar çok elektron yayımlanmaya devam eder. Aşağıdaki şekilde koni şeklindeki dedektörün şematik olarak gösterimi ve yanında ise temizlik sırasında MS sisteminden çıkarılan gerçek bir dedektörün fotoğrafı bulunmaktadır [23].



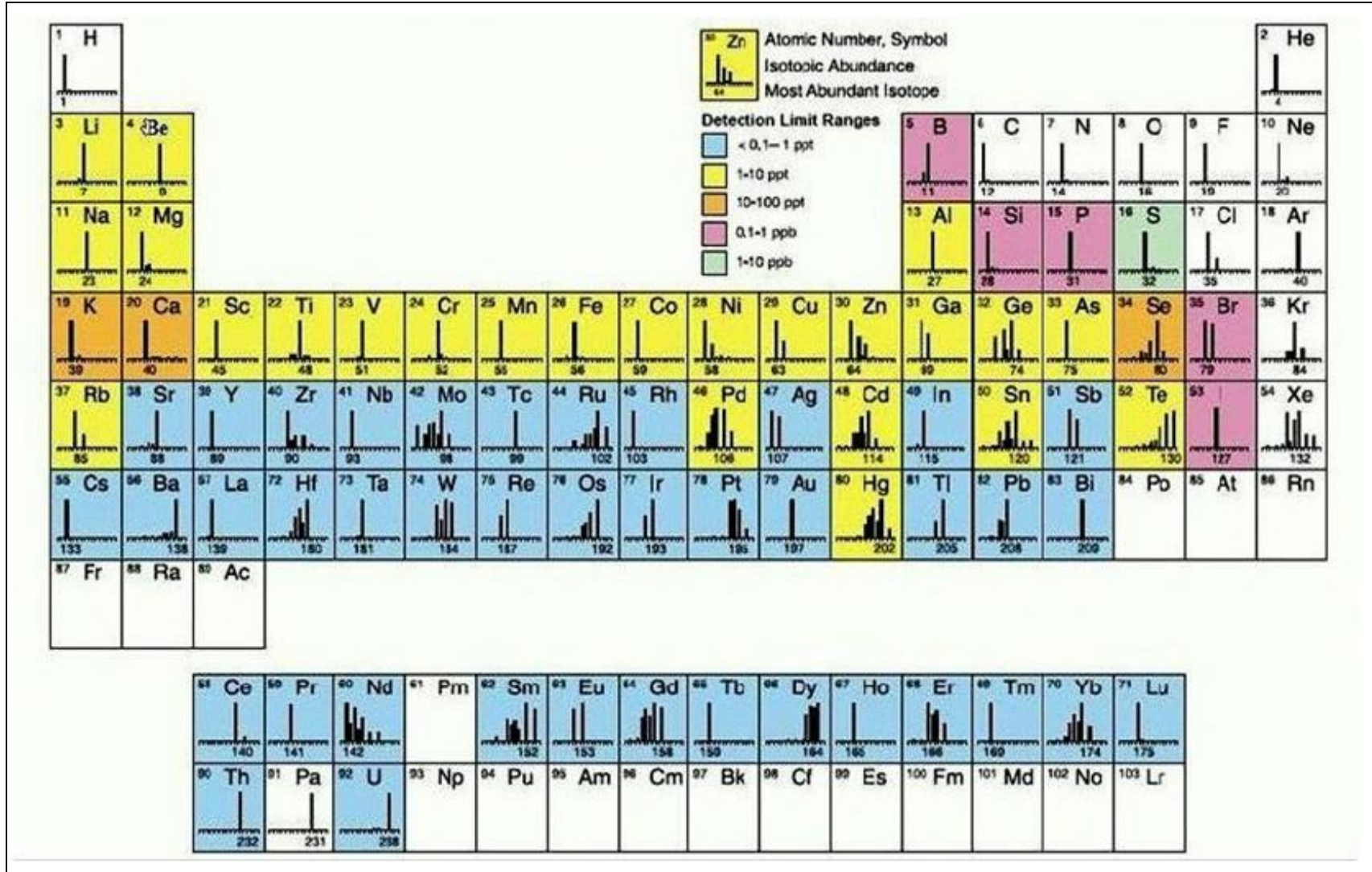
Şekil 1.9. ICP-MS dedektörü

1.2.5.6.Gözlenebilme Sınırları (Limit of Detection, LOD)

ICP-MS'in en büyük avantajı çok düşük gözlenebilme sınırlılığıdır. Çeşitli element için katrilyonda 1 ve birçok element için ise trilyonda 1'dir Aşağıdaki çizelgede bazı elementler için ölçüm aralıkları görülmektedir [23].

Çizelge 1.3.Bazı elementler için ICP-MS gözlenebilme sınırı

| Element | Gözlenebilme Sınırı (ng L⁻¹) |
|-------------------------------|--|
| U, Cs, Bi | 10 daha az |
| Ag, Be, Cd, Rb, Sn, Sb, Au | 10-50 |
| Ba, Pb, Se, Sr, Co, W, Mo, Mg | 50-100 |
| Cr, Cu, Mn | 100-200 |
| Zn, As, Ti | 400-500 |
| Li, P | 1-3 µg kg ⁻¹ |
| Ca | 20 µg kg ⁻¹ daha az |



Şekil 1.10. ICP-MS'de elementlerin gözlenebilme sınır değerleri

1.2.6. Atomik Kütle Spektroskopisinde Girişimler

Bir kütle ayırıcısının ayırıcılığı:

$$R = m / \Delta m \quad (1.1)$$

Burada m komşu iki pikin kütlelerin ortalaması, Δm ise piklerin kütleleri arasındaki farktır. Plazmalı atomik kütle spektroskopisinde plazmadaki iyonik türle (Ar^+) analit iyonu aynı m/z oranına sahipse spektral girişim gözlenir. ICP-MS'de bozucu madde derişimleri $500-1000 \mu g ml^{-1}$ den fazla ise matriks etkisi gözlenir. Bu etki genelde analit sinyalini zayıflatacak şekilde ortaya çıkar. Bu etki daha seyreltik çözeltiler kullanılarak, numune verme şekli değiştirilerek ya da ayırma ile giderilir.

1.2.7. ICP-MS Analitik Uygulamaları

1.2.7.1. Kalitatif ve Yarı-Kantitatif Uygulamalar

ICP-MS çoklu element analizlerine kolayca uyarlanabildiği için, çeşitli tipte doğal ya da sentetik karmaşık malzemelerin yarı-kantitatif analizine ve hızlı karakterizasyonuna olanak sağlar. Genel olarak ICP-MS'de gözlenebilme sınırları optik emisyon ICP'den daha iyi, elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopi ile yarışabilir niteliktedir. Genellikle atomik kütle spektrumları, optik emisyon spektrumlarından daha basittir ve değerlendirilmesi daha kolaydır. Bu özellik, nadir toprak elementleri ve demir gibi karmaşık emisyon spektrumu veren ağır elementler için önemlidir. Bir karışımın optik emisyon spektrumu o kadar karmaşıktır ki, değerlendirilmesi, sıkıcı, zaman alıcı ve belki de olanaksızdır. Bir karışımın içindeki bir veya daha fazla bileşenin yarı-kantitatif analizi, pikin iyon akımını veya aranan elementin bilinen bir derişimde çözeltilisi için pik şiddetini ölçerek yapılır. İyon akımının, derişimle orantılı olduğu varsayılarak, analit derişimi hesaplanır. Bu kaba fakat basit yöntemle hesaplanan derişimler genellikle %100 bağıl bir doğruluğa sahiptir.

1.2.7.2.Kantitatif Analizler

ICP-MS'de en çok kullanılan kantitatif yöntemde, kalibrasyon eğrisi hazırlamak üzere, bir dizi kalibrasyon standardı kullanılmaktadır. Eğer numunedeki toplam çözünmüş katı derişimi yeterince seyreltikse basit sulu standartlar genellikle uygundur. Matriks elementlerinin daha yüksek derişimlerinde numunedeki matriks elementlerinin, standartta da yer almasına dikkat edilir.

Cihazdan gelen kararsızlıkları ve matriks etkisini karşılamak üzere standartlara ve numunelere bir iç standart eklenir. İç standart, numunede bulunmayan ve analite yakın bir atomik kütle ve iyonlaşma potansiyeline sahip bir elementtir. Genellikle kullanılan iki iç standart indiyum ve rodyumdur. Her ikisi Ge elementlerin kütle aralığının ortalarında yer alırlar (115, 113 ve 103) ve doğal numunelerde nadiren bulunurlar. Genellikle, numune ve iç standartlar için iyon akımı, iyon sayımı veya şiddet oranlarının Log-Log eğrileri derişimin birkaç ondalık mertebesi aralığında doğrusaldır. Derişimin dört ondalık mertebesi boyunca pik sayımı ile derişim arasında doğrusal bir ilişki gözlenmektedir.

Pek çok kesin kantitatif analizde izotop seyreltme yöntemi uygulanabilir. Bu tekniğin temeli, bir elementin iki izotopundan biriyle zenginleştirilmiş, bir standart çözeltinin belirli miktarının katkı olarak ortama ilave edilmesiyle bu iki izotopun sinyal şiddetlerinin oranındaki derişimin ölçülmesine dayanır. Analit derişimi, ilave edilen katkı miktarı ve sinyal oranındaki derişimler arasında ilişki kuran ilkeler ve matematiksel bağıntılar, yardımıyla analiz sonuçları verilmiştir. İzotop seyreltme yönteminin avantajları, doğruluğun geliştirilmesi ve çok sayıda çeşitli kimyasal ve fiziksel girişimlerden etkilenmemesidir. Başlıca sınırlayıcı yönü ise bu tür analizi tamamlamak için gerekli olan zamandır.

1.2.8. Atomik Spektroskopik Yöntemlerin Karşılaştırılması

Atomik absorpsiyon spektrometresinin avantajları; hızlı bir teknik olması, rutin kullanımlar için basit bir yöntem olması, bütün metaller için standart reçetelerin olması, analizlerin bozucu etkilerden büyük ölçüde bağımsız olması ve kolaylıkla giderilebilmesi, sulu çevresel örneklerin bir ön hazırlık gerekmeksizin analiz edilebilmesi ve yüksek duyarlılığa sahip bir yöntem olması şeklinde özetlenebilir. Grafit fırınlı AAS ile daha düşük derişimlerini ($\mu\text{g L}^{-1}$) belirlenebilmesi, bir çözücü ekstraksiyon adımı gerektirmemesi nedeniyle analiz zamanının kısılması, çok az örnekle çalışılabilmesi gibi avantajları nedeniyle daha iyi sonuçlar alınması mümkündür.

Atomik absorpsiyon spektrometresi, çeşitli elementlerin, değişik derişimlerde yer aldığı örneklerin analizinde, bir defada ancak bir elementin analizine olanak sağlaması ve dolayısı ile çok sayıda elementin analizinin uzun zaman alması, bazı elementlerin (Sn, As, Sb, Hg) özel teknikler gerektirmesi gibi dezavantajlara sahip olduğundan bu tip durumlarda ICP tekniklerinden yararlanılır. ICP-OES ve ICP-MS tekniklerinin her ikisinde de örnek, plazma alevinde 6000-10000 K'de atomize edilir ve uyarılır. Önce ICP-OES ile emisyon spektrumu görüntülenir. Dalga boylarının belirlenmesiyle aynı anda 60 veya daha fazla element analiz edilebilir. ICP yönteminin dezavantajı yüksek bakım maliyeti ve cihaz enstrümanlarının pahalı olması nedeniyle rutin analizlerin yapılamamasıdır. ICP-AES çok düşük gözlene bilme sınırına sahiptir. Fakat yüksek metanol ya da asetonitril (>%10) içeriği kolaylıkla tolere edilemez. ICP-AES'nin avantajı metallerle birlikte sülfürlerinde takip edilebilmesidir [25].

1.3. Analitik Yöntemlerin Geçerliliği

1.3.1. Gözlenebilme Sınırları (Limit of Detection, LOD)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı derişim birimleri ile verilir. Bir analitik ölçümde derişim çok düşük ise kör (blank) ile aynı değerde cevap alınır [26].

$$LOD = \text{körün derişimi} + 3(\text{körün standart sapması}) \quad (1.2)$$

ICP-MS'in en cazip yönlerinden biri, kütle spektrometrik belirlemenin optik belirlemeye göre daha düşük gözlenebilme sınırları sağlamasıdır. Bu sınırlar, birçok durumlarda elektrotermal atomik absorpsiyonla aynı, bazen da daha düşüktür. ICP-MS işlemi, kuşkusuz hız ve çoklu element analizleri gibi avantajlar da sağlar. Genellikle kütle spektrometrik belirlemede, tayin aralığı 0.02-0.7 $\mu\text{g kg}^{-1}$, bazı elementler için 0.02-0.1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dir.

1.3.2. Çalışma Aralığı

IUPAC'a göre bir hücrenin, potansiyel değişimine karşı çizilen iyonik aktivite cevabının logaritmasının grafiğinden tayin edilen alt ve üst tayin sınırları arasında yer alan cevap aralığı bölgesi doğrusal çalışma aralığı olarak tanımlanır.

1.3.3. Tayin Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır LOD değerinin bazen 5, bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı adı verilir. Bu sınır için önemli bir ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma değeridir. Sağlıklı tayinler için tayin sınırının 3 katı kadar bir derişim gereklidir [26].

$$LOQ=3.LOD \quad (1.3)$$

1.4. Eser Elementler için Çözünürleştirme Yöntemleri

Örneklerin çözülmesinde için genellikle üç temel yöntem kullanılır: Yaş yakma, kuru yakma, mikrodalgada çözünürleştirme. Bu yöntemlerden hangisinin seçileceği gıdanın tipine, kullanılacak donanım ve analizi yapılacak olan elemente bağlıdır. Kül etme yöntemleri aynı zamanda gıdalarda bulunan çok özel minerallerin analizi için örnek hazırlamanın ilk basamağı olarak kullanılır.

1.4.1. Yaş Yakma Yöntemi

Bu yöntemde, katı örnekler homojenize edildikten sonra sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Bir beher içerisinde kurutulmuş örnekten belirli bir miktarda tartılarak üzerine çözünürleştirmede kullanılacak olan reaktif ilave edilir. Kullanılabilecek reaktifler genellikle inorganik asit veya karışımlarıdır. Reaktif ilavesinden sonra örneğin bulunduğu beher üzerine saat camı kapatılarak sıcak plaka üzerinde örnek çözülür. Çözünme zamanı kullanılan reaktiflere (örneğin $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ için bu süre 10 dakika) göre değişir. Çeker ocakta çözelti berraklaşmaya kadar çözünürleştirme işlemine devam edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti deiyonize su ile seyreltildikten sonra süzülür ve analiz edilir [27].

1.4.2. Kuru Yakma Yöntemi

Bu yöntemde ise homojen hale getirilen katı örnekler kroze alınır. Bazı çalışmalarda kül etme işlemini hızlandırmak için katı örnekler üzerine etil alkol eklenerek 400 °C de ön yakma işlemi yapılır. Krozeler kül fırınına yerleştirilir. Daha sonra kül fırının sıcaklığı 500-700 °C'ye ayarlanır. Krozede yanmamış madde kalmayana kadar (yaklaşık 2 saat) yakma işlemine devam edilir. Krozede elde edilen kül rengi açık gri ise yakma işlemi tamamlanmıştır. Siyah kül rengi malzemenin tamamen yakılmadığı ve halen organik kısımların olduğunu gösterir. Daha sonra krozeler oda sıcaklığına kadar soğutulur ve asit/asit karışımları ilave edilerek örnek çözülür. Son olarak çözelti deiyonize su ile seyreltildikten sonra süzülür ve analiz edilir. Kuru yakma yönteminde

sadece fırına ihtiyaç duyulması ve çok çeşitli örnekler uygulanabilir olması avantaj gibi görünmekle beraber bazı elementlerin bu işlem sırasında buharlaşması ve bazı kirlenmelerin oluşması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Kuru yakmada kullanılan krozelere de oldukça önemlidir. Kuartz krozelere özellikle asit ve halojenlere dayanıklı olup bazlara karşı dayanıklı değildir. Porselen krozelere ise kuartz'a benzer özellik gösterirler. Ancak bazı elementler bu krozelere yapışabilir. Bu nedenle kullanılmadan önce asitlerle yıkanmalıdır. Paslanmaz çelik krozelere asit ve bazlara dirençli olmalarına karşın elementlerin analizinde kullanılamaz. Platin kroze inert olmasından dolayı analizlerde tercih edilmelidir. Ancak platin krozelere diğer krozelere göre çok pahalıdır [28].

1.4.3. Mikrodalga Yöntemi

Geleneksel kullanılan yaş ve kuru örnek hazırlama yöntemlerinde büyük hacimli reaktifler kullanılır ve fazla zaman tüketilir. Ayrıca açık kaplarda ve yüksek miktarda reaktiflerle çalışıldığından örneğin kirlenme riski yüksek olur. Bu çalışmalar sırasında çıkan dumanlar aşındırıcı oldukları için, analizi yapan kişiye ve çevreye zarar verir. Bu nedenle bir diğer çözme tekniği olan mikrodalga çözünürleştiriciler temiz kimya prensibiyle bu sistemlerin yerini almaya başlamıştır. Mikro dalga ilk kez 1975 yılında yaş yakma açık sistemlerde hızlı ısıtma amacıyla kullanılmıştır. Biyolojik örneklerin erlenmeyer içinde asitle parçalandığı konvansiyonel yöntemle 1-2 saat süren parçalama süresi mikrodalga ısıtma ile 5-15 dakikaya indiği belirlendikten sonra mikrodalga ile yeni örnek hazırlama teknikleri hızla gelişmeye başladı. Başlangıçta bu işlemler cam kaplarda ve açık teflon kaplarda yapılırken şimdi bu işlem için kapalı kaplar tercih edilmektedir. Çözünürleştirme için kapalı kapların kullanılması zararlı buharların yayılmasını ve örnek kirlenmesini engellerken, kolay uçucu minerallerin de örnekten uzaklaşmasını önler. Bu sistemde basınç ve sıcaklık programı yardımıyla çözünürleştirme yapılır. Bu nedenle mikrodalga ile çözünürleştirmede basınç, sıcaklık, süre ve çözünürleştirme için kullanılan reaktif seçimi önemlidir. Çözünürleştirme için genellikle nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit, sülfürik asit, perklorik asit kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ve bunların değişik kombinasyonları da kullanılabilir. Ayrıca katı örneklerin çözülmesi için 10 ml gibi diğer yöntemlere göre

oldukça az miktarda çözücüler kullanılır. Ayrıca geleneksel ısıtma metotlarında ısı, gıda maddesine kondüksiyon, konveksiyon ve/veya radyasyon ile transfer olurken mikrodalga ısıtmada tersine ısı direkt olarak gıda maddesinin içine girer. Bu yüzden mikrodalga ısıtma geleneksel ısıtmaya göre daha hızlıdır. Bunun yanında mineral asitler, mikrodalga enerjisini aniden ısıya dönüştürdüklerinden örneğin ısınması hızlı olur ve reaksiyon kısa sürede tamamlanır. Modern analiz laboratuvarlarında mikrodalga çözünürleştirme yöntemleri eser ve ultra eser elementlerin analizinde örneğin çözünürleştirilmesinde gittikçe yaygınlaşarak kullanılmaktadır. Özellikle un, buğday, yenilen deniz ürünleri, şarap gibi farklı gıda maddelerinde ve referans maddelerde eser element analizlerinde farklı çözünürleştirme yöntemleri kullanılmış ve en iyi sonucun mikrodalga çözünürleştirmenin verdiği görülmüştür [29-30].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bitki, toprak ve su kirliliği diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de gün geçtikçe artan boyutlarıyla önem kazanmaktadır. Kirliliğe neden olan etkenlerin başında ise evsel ve sanayi atıklarındaki toksik metaller gelmektedir. Bitkilerinin maruz kaldığı ağır metal kirliliği gittikçe yayılmakta ve daha geniş alanları etkilemektedir [31-32].

Gelişmiş ülkeler, tarım alanlarındaki toksik kirlenmenin önüne geçebilmek ve bu alanları yeniden rehabilite edilebilmek için bütçelerinden önemli kaynaklar ayırmaktadır. Doğaya atık sularla bırakılan ağır metaller, toksik özellikleri sebebiyle çevreye ve canlılara geri dönüşü ve telafisi mümkün olmayan zararlar vermektedir. Çağımızdaki en önemli kirlilik alanlarının başında gelen sanayi ve evsel atıkların meydana getirdiği kirliliği, bitki ve çevreye vermiş olduğu zararları bilmeden bunları önlememiz mümkün değildir.

İnsanların maruz kaldığı ağır metallerin büyük kısmının besinlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Bitkilerde ağır metal konsantrasyonları müsaade edilebilir değerlerin üzerinde bulunduğu zaman insan sağlığı bundan doğrudan etkilenmekte ve başta kanser olmak üzere çeşitli hastalıkların türemesine neden olmaktadır.

Tarımsal toprakları etkileyen endüstriyel ve evsel atık suların dışında, diğer ağır metal kirlilik kaynakları; metal işletmeciliği, şehir ve trafik kaynakları, maden yataklarından boşalan atıklar, değişik gübre ve pestisitlerdir. Yine yerküredeki metal depozitoları da önemli bir kirlilik kaynağını oluşturmaktadır. Önceleri atık sular dünyada birçok yerde içerdikleri yüksek oranda nitrat ve diğer besleyici etkenlerden dolayı bitkiler için gübre olarak kullanılmış, ancak son çeyrek yüzyılda bunun toksik kirliliğe neden olduğu fark edilmiştir. Özellikle atık sular bitkilerde yüksek oranda metal konsantrasyonuna neden olmaktadır [31]. Bu bakımdan atık suların kimyasal anlamda etkin bir şekilde arıtılarak kullanılması önem arz etmektedir. Ağır metal kirliliğine maruz kalan topraklarda yetiştirilen bitkilerdeki toksik metal seviyelerinin normal topraklarda yetiştirilen bitkilerden daha yüksek olduğu birçok çalışmada rapor edilmiştir [33-34].

Bu durum Çizelge 2.1-2.4'te açıkça görülmektedir. Bütün bu saptamalardan anlaşılıyor ki, toprak, su ve beraberinde besin kirliliği hızlı bir şekilde artmaktadır. Gelecek ve şimdiki nesiller açısından bu konunun incelenmesi ve gereken tedbirlerin alınması büyük bir önem arz etmektedir.

Wen-hua Liu ve arkadaşları [35] Çin'de şehir atık sularıyla sulanan tarlalarda yetiştirilen sebze örneklerinden Cu ve Zn metallerini tayin etmişlerdir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Atık sularla sulanan yerlerde yetiştirilen sebzelerdeki ortalama ağır metal konsantrasyonları (mg kg^{-1} , kuru ağırlığa göre)

| Sebze | Cu | Zn |
|---------------|-------|-------|
| Ispanak | 17.79 | 69.26 |
| Kışlık lahana | 13.37 | 66.60 |
| Kasımpatı | 18.59 | 39.84 |
| Su ıspanağı | 18.10 | 41.24 |
| Yonca | 12.62 | 34.00 |
| Pirinç kökü | 3.58 | 61.79 |
| Pirinç tanesi | 4.99 | 32.01 |
| Maydanoz | 13.34 | 39.80 |
| Çin lahanası | 9.95 | 53.75 |
| Yeşil lahana | 8.95 | 61.21 |
| Marul | 12.96 | 59.07 |

Charya ve arkadaşları [36] atık sulara maruz kalmış topraklarda yetiştirilen bazı bitkilerden eser element seviyelerini tayin etmiş ve Çizelge 2.2'deki sonuçları elde etmişlerdir.

Çizelge 2.2. Atık sularla sulanan alanlarda yetiştirilen sebzelerde Cu, Co ve Zn konsantrasyonları (mg kg^{-1} , kuru ağırlığa göre)

| Sebze | Cu | Co | Zn |
|-------------------|-----|------|-----|
| Ispanak | 0.9 | 0.13 | 10 |
| Nane yaprakları | 1.1 | 0.04 | 6.5 |
| Kışniş yaprakları | 1.2 | 0.03 | 5.4 |
| Patlıcan | 0.7 | - | 4.5 |
| Bamya | 0.6 | - | 3.7 |

Arora ve arkadaşları [37] şehir atık sularına maruz kalmış olan topraklarda yetiştirilen bazı bitkilerden bakır konsantrasyonunu tayin etmişlerdir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Atık sulara maruz kalmış topraklarda yetiştirilen sebze örneklerinde bakır konsantrasyonları (mg kg^{-1} , kuru ağırlığa göre)

| Bitkiler | Cu |
|----------|-----------|
| Turp | 5.21-6.42 |
| Ispanak | 15.9-17.4 |
| Patlıcan | 7.92-11.8 |
| Nane | 11.8-14.1 |
| Kişniş | 10.9-12.7 |
| Çemen | 15.4-22.5 |
| Havuç | 12.5-21.6 |

Rattan ve arkadaşları [38] şehir ve sanayi atıklarıyla sulanmış olan topraklarda yetişen bazı bitkilerde Fe, Cu, Mn, Ni ve Zn metallerini analiz etmişlerdir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Evsel ve sanayi atıklarıyla sulanmış olan topraklarda yetişen bazı bitkilerde eser element konsantrasyonları (mg kg^{-1} , kuru ağırlığa göre)

| Sebze | Fe | Cu | Mn | Zn |
|-----------|-----|------|------|------|
| Pirinç | 122 | 51.6 | 53.3 | 49.6 |
| Buğday | 404 | 9.39 | 15.3 | 58.9 |
| Mısır | 531 | 14.9 | 26.0 | 65.3 |
| Salatalık | 932 | 19.3 | 19.9 | 79.4 |
| Turp | 166 | 10.4 | 16.7 | 58.9 |

Bazı Avrupa Birliği ülkelerinde atık sulardan etkilenen topraklar için müsaade edilen bazı eser elementler için sınır değerler Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Avrupa birliği ülkelerinde atık çamurdan etkilenen topraklarda metaller için izin verilen maksimum konsantrasyon limitleri (mg kg^{-1} , DW) [39]

| Element | İspanya | | Fransa | İtalya | Hollanda | İsviçre | UK | |
|---------|---------|------|--------|--------|----------|---------|-----------|-----|
| | pH<7 | pH>7 | | | | | 5.0< pH>7 | |
| Cr | 1 | 3 | 2 | 2 | 0.8 | 0.4 | 3 | |
| Cu | 100 | 150 | 150 | - | 100 | 30 | 400 | |
| Ni | 1 | 1.5 | 1 | 1 | 0.3 | 0.3 | 1 | |
| Zn | 30 | 112 | 50 | 75 | 35 | 30 | 50 | 100 |
| Cd | 150 | 450 | 300 | 300 | 140 | 75 | 200 | 300 |

Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığının toprak kirlilik yöneltmeliğine göre atık sulardan etkilenmiş topraklarda izin verilen Cu ve Zn metalleri için sınır değerler Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Topraktaki izin verilen Cu ve Zn metalleri için sınır değerler (mg kg⁻¹, DW) [40].

| Element | pH > 6 |
|---------|--------|
| Cu* | 140 |
| Zn* | 300 |

*pH değeri 7’den büyük ise çevre ve insan sağlığına özellikle yer altı suyuna zararlı olmadığı durumlarda Bakanlık sınır değerleri %50’ye kadar artırabilir.

Çeşitli ülkelerin topraklarında tayin edilen bazı metal konsantrasyonları Çizelge 2.7’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.7. Toprak örneklerinde tespit edilen ortalama metal konsantrasyonu ve aralık değerleri (mg kg⁻¹, DW) [39]

| Element | Bowen (1979) | | Shacklette ve Boerngen (1984) | | Alloway (1995) | Rose ve ark.(1979) | Kabata-Pendias(1992) |
|---------|--------------|----------|-------------------------------|----------|----------------|--------------------|----------------------|
| | Ort. | Aralık | Ort. | Aralık | Aralık | Ort. | Aralık |
| Co | 8 | 0.05-65 | 9.1 | < 3-70 | 1-40 | 10 | 0.1-122 |
| Cu | 30 | 2-250 | 25 | < 1-700 | 2-250 | 15 | 1-323 |
| Mn | 1000 | 20-10000 | 550 | < 2-7000 | 20-10000 | 320 | 7-8423 |
| Zn | 90 | 1-900 | 60 | < 5-2900 | 10-300 | 36 | 3-770 |

Patlıcan, biber ve domates bitkilerinin Cu, Zn, Mn ve Fe konsantrasyonları için yapılan bazı değerlendirmeler Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Patlıcan, biber ve domates bitkilerinde Cu, Zn, Mn ve Fe konsantrasyonları değerlendirilmesinde yeterlilik gruplarına ait sınır değerler (mg kg⁻¹) [43]

| Element | Patlıcan | | | Biber | | | Domates | | |
|---------|----------|---------|-------|--------|---------|-------|---------|---------|-------|
| | Noksan | Yeterli | Fazla | Noksan | Yeterli | Fazla | Noksan | Yeterli | Fazla |
| Cu | 5-7 | 8-60 | >60 | 4-5 | 6-25 | >25 | 3-4 | 5-50 | >50 |
| Fe | 40-49 | 50-300 | >300 | 50-59 | 60-300 | >300 | 50-59 | 60-300 | >300 |
| Mn | 35-39 | 40-250 | >250 | 40-49 | 50-250 | >250 | 40-49 | 50-250 | >250 |
| Zn | 18-19 | 20-250 | >250 | 18-19 | 20-200 | >200 | 18-19 | 20-250 | >250 |

Türk Gıda Kodeksi ve WHO/FAO'nun meyve/sebze ve bazı gıdalarda müsaade edilen üst konsantrasyon değerleri Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Ulusal ve Uluslararası bazı otorite kurum ya da kişilere göre gıdalarda müsaade edilebilen bazı elementlerin üst konsantrasyon değerleri ile bazı sınırlamalar (mg kg^{-1}) [41-42].

| Element | TGK Konsantrasyon değeri | Uluslararası sınır değerler | |
|---------|--------------------------|-----------------------------|---|
| | | Konsantrasyon | Kaynak /Yorum |
| Cu | 10 | 10.0 | WHO/FAO |
| Zn | 5-50 | 20.0 | WHO/FAO |
| Co | 0.2 | - | - |
| Fe | 52 | 10-200 | Bitkiler için toksik seviye 10-200; insanlar için toksik seviye ise 200 mg kg^{-1} [42] |

TGK: Türk Gıda Kodeksi

Atık sular ile sulanan topraklarda yetiştirilen bitkiler için rapor edilen normal, toksik ve tolere edilebilen değerler Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Bitkilerin yapılarındaki normal, toksik ve tolere edilebilen eser element konsantrasyon aralık değerleri (mg kg^{-1}) [44]

| Element | Normal | Toksik | Tolere edilebilen |
|---------|--------|----------|-------------------|
| Co | 0.02-1 | 15-50 | 5 |
| Cu | 5-30 | 20-100 | 5-20 |
| Mn | 30-300 | 400-1000 | 300 |
| Zn | 25-150 | 100-400 | 50-100 |

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Toprak ve bitki örneklerinin analizleri için kullanılan cihazlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar

| Cihaz | Marka | Model |
|-----------------------------|--------------|--------------|
| ICP-MS | SCIEX ELAN | 9000 |
| Kalsimetre (Scheibler Tipi) | Çalışkan | 300954 |
| Etüv | Ultralab | U-150 |
| Elektronik Terazı | Precisa | Series XB |

3.1.1. ICP-MS Cihazı

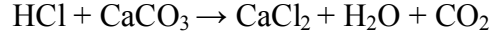
Metal analizleri için İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS) (PerkinElmer, SCIEX ELAN-9000; PerkinElmer SCIEX, Concord, ON, Canada) cihazı kullanılmıştır. ICP-MS cihazı ile ilgili bazı çalışma parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. ICP-MS cihazının çalışma parametreleri

| Nebulizer | Çapraz akış |
|------------------------|---------------------|
| Sprey odası | Ryton, Çift Geçişli |
| RF Güç | 1000 W |
| Plazma Gaz Akış Hızı | 15 L/min |
| Yardımcı Gaz Akış Hızı | 1.0 L/min |
| Taşıyıcı Gaz Akış Hızı | 0.9 L/min |
| Örnek alım Hızı | 1.0 mL/min |
| DedektörModu | Auto |

3.1.2. Scheibler Kalsimetre ve pH Metre Cihazı

Karbonat tayini (%CaCO₃) için *Scheibler Kalsimetresi* kullanıldı. Analizi yapılacak toprak örneğinden 0.5-1 g toprak örneği kavanoz tipi şişelere tartılarak konulur. Tüplerin içerisine 10-15 ml HCl çözeltisi konularak kavanoz tipi şişenin içerisine konulur. Burada dikkat edilecek nokta sistem kapatılmadan asit ile toprağın tepkimeye girmesinin önlenmesidir. Şişeler kalsimetreye uygun şekilde takıldıktan ve sıfır ayarı yapıldıktan sonra toprak örneği ile HCl çözeltisi çalkalanmak suretiyle tepkimeye sokulur ve gaz çıkışı durana kadar çalkalamaya devam edilir. Gaz çıkışı durduktan sonra kalsimetrede ortama salınan CO₂ gazının hacmi not edilir (V_t).



Okunan bu gaz hacminin normal şartlara dönüştürülmesi gerekmektedir. Bunun için ortamın basıncı ve sıcaklık değerleri barometre ve termometreden okunarak not edilir. Gerçek gaz hacmi 0 °C ve 760 mm cıva basıncına göre Boyle-Mariotto formülünden hesaplanır (Eşitlik 3.1). Elde edilen gerçek gaz hacmi değerinden toprağın %CaCO₃ (kireç) kapsamı eşitlik 3.2 ile hesaplanır [45].

$$V_0 = \frac{V_t \times (b-e) \times 273}{760 \times (273+t)} \quad (3.1)$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{V_0 \times 0.4464}{A} \quad (3.2)$$

0.4464 = dönüşüm faktörü (1 mol CO₂ gazına karşılık gelen CaCO₃ miktarının hesaplanmasında)

pH tayini: Toprağın pH değerleri, kütlece 1/2.5 toprak-su karışımı 1 gece bekletildikten sonra pH metre ile tayin edildi.

3.2. Analitik Performans

Toprak ve bitki için Standart Referans Maddeleri (SRM) aynı yöntemle çözdürülmüş ve tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. ICP-MS ile yapılan tayinin kalite kontrol parametreleri

| Bitki Referans Maddeleri (mg kg⁻¹, kuru ağırlık esasına göre, n=3) | | | | | | |
|--|-------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------|
| Element | STD V14 Tayin edilen | STD V14 Beklenen | Verim ^a (%) | STD V16 Tayin edilen | STD V16 Beklenen | Verim ^a (%) |
| Zn | 13.5 | 14.5 | 93 | 34.7 | 39.2 | 89 |
| Cu | 4.90 | 4.95 | 98 | 6.89 | 7.32 | 94 |
| Mn | 1968 | 2094 | 94 | 655 | 732 | 89 |
| Co | 0.69 | 0.93 | 74 | 0.75 | 1.17 | 64 |
| Fe (%) | 0.013 | 0.016 | 81 | 0.380 | 0.4367 | 87 |

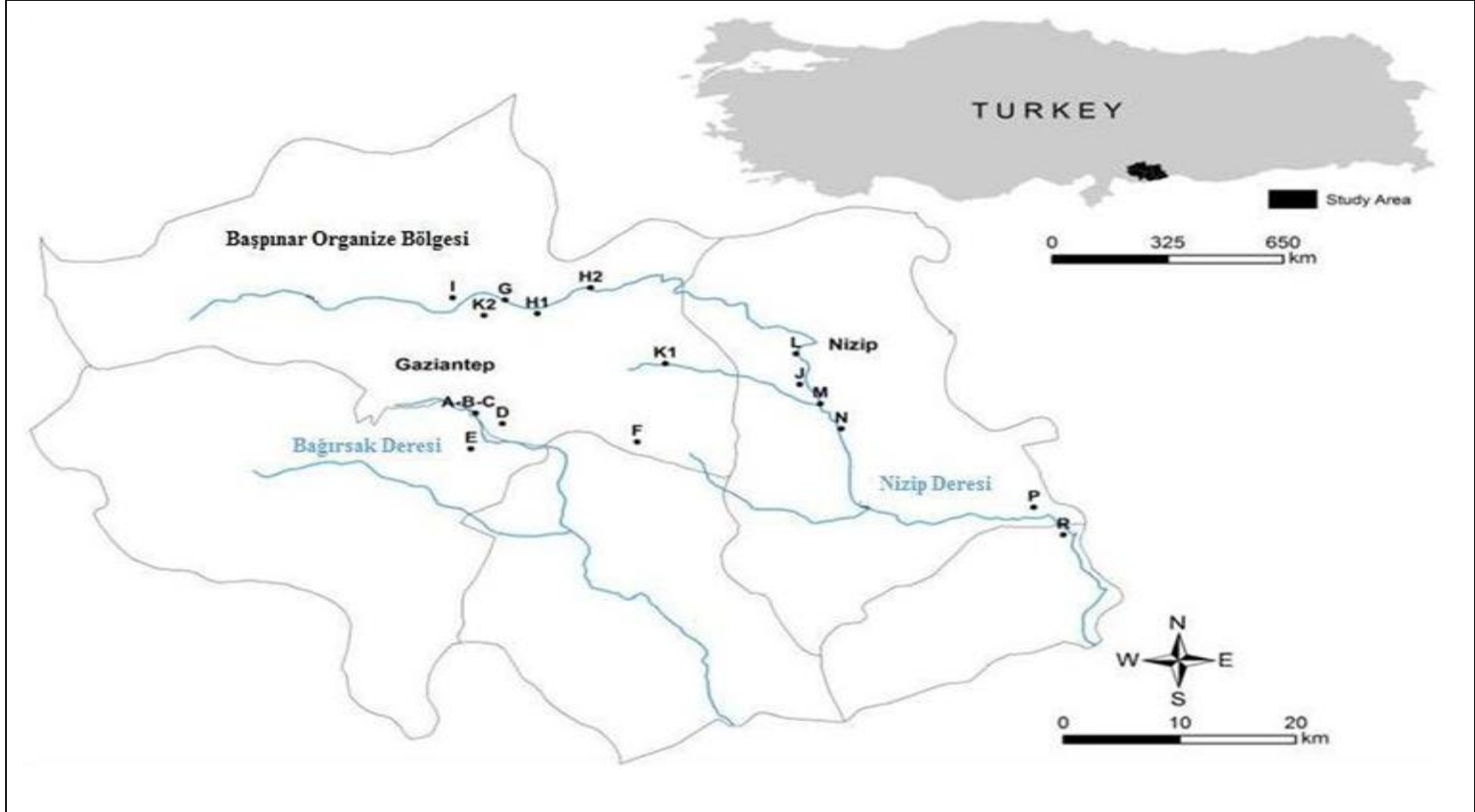
| Toprak Referans Maddeleri (mg kg⁻¹, kuru ağırlık esasına göre, n=3) | | | | | | |
|---|-------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Element | STD DS8 Tayin edilen | STD DS8 Beklenen | Verim ^a (%) | STD OREAS45CA Tayin edilen | STD OREAS45C A Beklenen | Verim ^a (%) |
| Zn | 323.7 | 312 | 104 | 61.6 | 60 | 103 |
| Cu | 103.8 | 110 | 94 | 542.5 | 494 | 110 |
| Mn | 596 | 615 | 97 | 941 | 943 | 99 |
| Co | 596 | 615 | 97 | 941 | 943 | 99 |
| Fe (%) | 2.48 | 2.46 | 100 | 16.32 | 15.69 | 104 |

^aKuru ağırlık esasına göre; Verim(%) = (ortalama tayin edilen değer / ortalama beklenen değer)×100%

Toprak örnekleri kral suyunda çözdürüldükten ve gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Cu, Co, Zn, Mn ve Fe konsantrasyonları ICP-MS ile analiz edilmiştir. Toprak örneklerinin tayininde metodun beş element için gözlenebilme sınırları (detection of limit) sırasıyla 0.01, 0.1, 0.1, 1.0 mg kg⁻¹ ve % 0.01 olarak tayin edilmiştir.

Bitki örnekleri önce nitrik asitte daha sonra kral suyunda çözünürleştirerek sıvı kısım buharlaştırıldıktan sonra uygun seyreltmeler yapılmıştır. Bu örneklerde Cu, Co, Zn, Mn ve Fe elementleri için ICP-MS ile yapılan tayinin gözlenebilme sınırları sırasıyla 0.01, 0.01, 0.1, 1.0 mg kg⁻¹ ve % 0.001 olarak tayin edilmiştir. Aynı yöntemle hem bitki hem de toprak örnekleri için kör analizleri de yapılmıştır.

3.3. Çalışma Alanı Haritası



Şekil 3.1. Sebze ve toprak örneklerinin toplandığı noktaları gösteren çalışma alanı haritası

Çalışma alanı Akdeniz Bölgesi ile Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin birleşme noktasında yer alan Gaziantep ilinin 36°43' E ve 37°59'E doğu boylamları ile 37°11'N ve 36°56'N kuzey enlemleri arasında, deniz seviyesinden 350-850 m yükseklikte yer almaktadır.

Gaziantep, coğrafi konumu itibariyle Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin sanayi ve kalkınma alanında öncü olan, her geçen gün göç alarak nüfusu hızla artan bir metropol haline gelmektedir. Gaziantep Sanayi Odasına bağlı (2009) 27 tekstil, 17 kimya, 6 çimento-yapı, 3 enerji, 3 makine imalatı ve 6 tane diğer sanayi dallarından olmak üzere toplam 62 büyük ölçekli sanayi kuruluşu vardır. Sanayi odasına kayıtlı olmayan başta deri üretimi olmak üzere tekstil, kimya, gıda gibi çok sayıda orta ve küçük ölçekli üretim tesisi de vardır. Şehrin atık suları, son yıllarda Gaziantep Büyükşehir Belediyesi tarafından kurulan bir arıtma tesisinde biyolojik olarak arıtılmaktadır. Ancak bu tür arıtma tesislerinin kimyasal arıtma için yeterli değildir.

Gaziantep şehir atık suları iki farklı koldan akmaktadır. İlk kol Nizip Deresi'nin geçtiği güzergah; Gaziantep Başpınar Organize Sanayi Bölgesi (OSB)'ndeki fabrikalardan deşarj olan atık sular, Gaziantep merkez köyleri, Nizip ve Kargamış'a kadar yaklaşık 65 bin tarımsal arazi etkilenmektedir. İkinci kol Bağırsak Deresi'nin geçtiği güzergah; küçük ölçekli sanayi kuruluşlarından deşarj olan atık sular, Suriye sınırına kadar uzanan 85 bin dönümlük arazisinde sulama suyu olarak kullanılmaktadır.

Evsel ve endüstriyel atıklar sadece su ortamlarına değil, yakın ve uzak çevreyle birlikte, ekosisteme zarar veren kirleticilerdir. Bu atıkların çevresel etkileri yüzyıllarca devam edebilecek metal kirlenmelerine neden olmaktadır. Ülkemizde atık sular ya direkt olarak sulama amaçlı kullanılmakta ya da bir kısmı barajlara boşaltılmaktadır. Daha sonra bu barajlardan sulama amaçlı kullanılmaktadır. Yaklaşık 1.5 milyon nüfusa sahip olan Gaziantep ilinin sebze ihtiyacının önemli bir kısmı, şehrin evsel ve sanayi atık sularından uzun yıllar etkilenmiş olan alanlarından karşılanmaktadır. Örnek toplama işlemi 2010 yılı Ekim ve Kasım ayları arasında gerçekleştirilmiştir.

Bitki ve toprak örneklerinin toplandığı alanlar ile ilgili bazı detaylar Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Bitki ve toprak örneklerinin toplandığı noktalar ile ilgili bazı detaylar

| Köy/Nokta | Örneklerin Toplandığı Noktalar | Kirletici Nehir (kaynak) | Şehir Merkezine Yakınlığı (±2) |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| EBK1 | A | Bağırsak Deresi | 10 km |
| EBK2 | B | Bağırsak Deresi | 10 km |
| EBK3 | C | Bağırsak Deresi | 12 km |
| Prefabrik | D | Bağırsak Deresi | 13 km |
| Yeşilkent | E | Bağırsak Deresi | 16 km |
| Sinan | F | Bağırsak Deresi | 21 km |
| Bedir | G | Nizip Deresi | 14 km |
| Subogazı | H1 | Nizip Deresi | 15 km |
| Tuğlu | H2 | Nizip Deresi | 23 km |
| Karahöyük | I | Nizip Deresi | 14 km |
| Kıratlı | J | Nizip Deresi | 46 km |
| Arıl | K1 | Nizip Deresi | 25 km |
| Bedir | K2 | Nizip Deresi | 14 km |
| Çanakçı | L | Nizip Deresi | 48 km |
| Turlu | M | Nizip Deresi | 49 km |
| Kızılcakent | N | Nizip Deresi | 47 km |
| Gülkaya | P | Nizip Deresi | 58 km |
| Elifoğlu | R | Nizip Deresi | 60 km |

Yapılan çalışmada, Bağırsak Deresinin geçtiği güzergahtan 6 noktadan, Nizip Deresi'nin geçtiği güzergahtan ise 12 noktadan, toprak ve bitki örnekleri (domates, biber ve patlıcan) örnekleri toplandı.

3.4. Toprak ve Bitki Örneklerinin Hazırlanması

Toprak örneklerinin toplanması ve hazırlanması: Aynı tarlanın 5 değişik noktasından toprak 10 cm kazıldı ve bu alanlardan 1'er kg toprak örnekleri alındı. Birleştirilip homojen hale getirilen toprak örneğinden yaklaşık 1 kg laboratuvara taşındı. 70 °C'de 24 saat etüvde kurutulan toprak örnekleri havanda dövüldükten sonra 1 mm'lik (100 mesh) elek ile elendi. Bu şekilde hazırlanan toprak örnekleri, metal analizleri için Kanada ACME laboratuvarına gönderildi. Burada 0.5 g'lık toprak örnekleri kral suyunda (3:1 HCl/HNO₃) çözdürülmüş ve metal analizleri ICP-MS ile yapılmıştır.

Bitki örneklerinin toplanması ve hazırlanması: Atık sulardan uzun yıllar etkilenmiş ya da hala etkilenmekte olan alanlarda yetiştirilen bitki örnekleri toplandı. Örnekler önce çeşme suyu ile yıkandıktan sonra, saf su ile durulandı ve süzgeç kağıdı üzerinde kurutuldu. Daha sonra 70 °C'de yaklaşık 24 saat etüvde kurutuldu ve plastik poşetlerde saklandı. Sabit tartıma getirilen örnekler çelik öğütücüde öğütülerek 1 mm'lik (100 mesh) elekte elendi. Bu şekilde hazırlanan bitki örnekleri, metal analizleri için Kanada ACME laboratuvarına gönderildi. Orada, bu örneklerden 0.5 g'lık miktarlar önce derişik HNO₃'te çözdürölüp sıvı kısım buharlaştırıldıktan sonra geriye kalan kısım kral suyunda çözdürölümüştür. ICP-MS cihazı ile metal analizleri yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Gaziantep evsel ve sanayi atık sularıyla sulanan alanlardan toplanan bitki ve toprak örneklerinden Fe, Co, Cu, Mn ve Zn konsantrasyonları ICP-MS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Türk Gıda Kodeksi ve WHO/FAO gibi ulusal ve uluslararası kalite kontrol kriterleri ile karşılaştırılmıştır.

4.1. Toprak Örneklerinde CaCO₃ ve pH Tayini

Toprak örneklerinde kireç miktarını tayin etmek için, karbonat miktarı nicel olarak hesaplanır ve % toplam CaCO₃ miktarı cinsinden ifade edilir. Toprak kireç içeriği sınıflaması Çizelge 1.1’de verilmiştir. Kireç miktarının artmasıyla birlikte toprak pH’sı da yükselir. Kireç oranı yüksek olan topraklarda, pH 8.5’e kadar Ca²⁺ kasyonu başat durumdadır. Toprakta Ca²⁺ kasyonu konsantrasyonu yükseldikçe ortamdaki alınabilir fosfor ve demir iyonları kalsiyum ile çözünemez formda bileşikler oluşturur. Kireç miktarının yüksek olması kadar, çok düşük olması da bitki beslenmesi açısından sakıncalıdır. Çünkü kalsiyum bitki hücre duvarlarının yapısında yer almaktadır. Ayrıca topraktaki kalsiyum karbonat, biyolojik aktiviteyi arttır ve toprak profilinin yıkanmasını güçleştirir. Toprak pH’sı doğrudan veya dolaylı olarak toprakta meydana gelen birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayı etkiler. pH değeri, toprakta mevcut bitki besin maddelerinin bitki için yararlılığında önemli rol oynamaktadır. 6.0’dan düşük değerlerde topraktaki Fe, bitkilere geçme oranları yükselir. pH<5.0 değerlerinde, Mn bitkiler için toksik etki yapmaktadır. 7.5’ten büyük değerlerde ise; Fe, Mn ve kısmen de olsa Zn, Cu gibi bazı elementler hidroksitleri halinde çöker ve suda az çözünen formlara dönüşür. Bu nedenle elementlerin bitkiler için yararlılık da buna bağlı olarak azalmaktadır [19].

Atık sulara maruz kalmış toprak örneklerinde %CaCO₃ ve pH değerleri çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Atık sulara maruz kalmış toprak örneklerinde %CaCO₃ ve pH değerleri

| KÖY /Nokta | Konum | (%)CaCO ₃ | pH |
|-------------|-------|----------------------|------|
| EBK1 | A | 52.68 | 7.64 |
| EBK2 | B | 46.27 | 7.50 |
| EBK3 | C | 50.75 | 7.65 |
| Prefabrik | D | 51.55 | 7.60 |
| Yeşilkent | E | 10.79 | 7.51 |
| Sinan | F | 57.82 | 7.10 |
| Bedir | G | 48.18 | 7.32 |
| Subogazı | H1 | 42.40 | 8.97 |
| Bedir | K2 | 1.54 | 7.85 |
| Turlu | M | 57.82 | 7.75 |
| Kızılcakent | N | 57.82 | 7.62 |
| Gülkaya | P | 50.37 | 7.59 |
| Elifoğlu | R | 24.03 | 7.73 |

Çizelge 1.1’de verilen değerlere göre K2 noktası az kireçli; E noktası kireçli ve R noktası çok kireçli; M, N ve F noktaları marn düzeyinde kireçli, diğer noktalar ise çok fazla kireçlidir. K2 ve E noktalarının kireç oranı diğer noktalardan düşük olmasına rağmen pH değerleri 7.5’ten yüksektir. Toprak pH’ı 7.5’ten yüksek olduğunda Fe, Cu, Zn, Mn gibi eser elementler çözünemez forma geçtiğinden, bitkiler için yararlılığı (her element için farklı olmak üzere) azalır. Sinan, Turlu ve Kızılcakent noktalarının kireç oranı aynı değerlere sahip iken pH değerleri farklıdır. Yine aynı noktaların toprak örneklerindeki Fe, Cu, Zn, Mn ve Co konsantrasyonu diğer noktalara göre daha düşüktür. Subogazı noktasının pH değeri (8.97) belirgin bir şekilde diğer noktalardan yüksektir. Subogazı noktasındaki bütün elementlerin konsantrasyonları, bu elementlerin 17 nokta için ortalama konsantrasyonlarından yüksektir (Çizelge 4.2).

4.2. Toprak Örneklerinde Metal Konsantrasyonları

Topraklarda eser metaller genel olarak karbonat, oksit ve sülfid tuzları şeklinde bulunur. Çalışmamızda Zn, Co, Cu, Mn ve Fe elementlerinin ortalama konsantrasyonları sırasıyla 79.78, 13.57, 40.52, 506.31 mg kg⁻¹ ve % 2.06 olarak tayin edilmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Atık sulardan etkilenmiş toprak örneklerinde Zn, Co, Cu, Mn (mg kg⁻¹, n=3) ve Fe (%) elementlerinin konsantrasyonları (DW)

| Köy/Nokta | Konum | Zn | Co | Cu | Mn | Fe |
|----------------------|-------|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|
| EBK1 | A | 139.7 ±0.26 | 10.1 ±0.03 | 60.29 ±0.04 | 367 ±0.22 | 1.66 ±0.003 |
| EBK2 | B | 108.2 ±0.09 | 13.6 ±0.04 | 57.32 ±0.03 | 512 ±0.17 | 2.04 ±0.004 |
| EBK3 | C | 137.4 ±0.15 | 10.8 ±0.03 | 69.71±0.03 | 368 ±0.20 | 1.69 ±0.004 |
| Prefabrik | D | 104.2 ±0.12 | 10.7 ±0.03 | 51.37 ±0.04 | 390 ±0.21 | 1.62 ±0.004 |
| Yeşilkent | E | 111.3 ±0.04 | 26.9 ±0.06 | 46.30 ±0.03 | 1023 ±0.47 | 4.05 ±0.048 |
| Sinan | F | 58.40 ±0.01 | 8.30 ±0.02 | 24.01 ±0.10 | 345 ±0.261 | 1.39 ±0.007 |
| B.D. Ort. | | 109.9 ±0.09 | 13.4 ±0.01 | 51.50 ±0.03 | 500.83 ±0.15 | 2.08 ±0.02 |
| Bedir | G | 59.80 ±0.03 | 13.7 ±0.03 | 21.82 ±0.25 | 488 ±0.27 | 2.02 ±0.016 |
| Subogazı | H1 | 70.10 ±0.04 | 13.4 ±0.08 | 71.57 ±0.16 | 511 ±0.82 | 2.25 ±0.01 |
| Bedir | K2 | 97.60 ±0.10 | 28.9 ±0.02 | 21.35 ±0.03 | 1075 ±0.69 | 4.26 ±0.01 |
| Turlu | M | 33.50 ±0.17 | 5.60 ±0.17 | 10.90 ±0.81 | 220 ±0.62 | 0.74 ±0.002 |
| Kızılcakent | N | 29.70 ±0.03 | 6.90 ±0.13 | 12.37 ±0.08 | 238 ±0.167 | 1.02 ±0.006 |
| Gülkaya | P | 32.50 ±0.13 | 9.80 ±0.03 | 21.32 ±0.04 | 376 ±0.58 | 1.43 ±0.003 |
| Elifoğlu | R | 54.70 ±0.08 | 17.8 ±0.04 | 58.37 ±0.23 | 669 ±0.70 | 2.59 ±0.004 |
| N.D. Ort. | | 53.99 ±0.05 | 13.7 ±0.06 | 31.10 ± 0.3 | 511± 0.22 | 2.04 ± 0.005 |
| Ort. Değerler | | 79.78 ±0.07 | 13.57±0.05 | 40.52 ±0.21 | 506.3±0.22 | 2.06±0.005 |

B.D.: Bağrsak Deresi, N.D.: Nizip Deresi, Ort.: Ortalama

Çizelge 4.2'deki verilere göre Bağrsak Deresi güzergahından toplanan toprak örneklerinin ortalama Zn ve Cu konsantrasyonu Nizip Deresi güzergahından toplanan toprak örneklerinin ortalama Zn ve Cu konsantrasyonundan yüksektir. Bağrsak Deresi ve Nizip Deresi güzergahındaki toprak örneklerinin ortalama Co, Mn ve Fe konsantrasyonları ise birbirine yakındır.

Toprak örneklerinde tayin edilen Fe, Cu, Mn, Co ve Zn elementlerinin maksimum, minimum ve ortalama değerleri izelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Toprak örneklerinde Cu, Mn, Co ve Zn (mg kg⁻¹) ve Fe (%) konsantrasyon aralıkları (DW)

| Element | Minimum | Maksimum | Ortalama |
|---------|---------|----------|----------|
| Zn | 29.7 | 139.7 | 79.78 |
| Co | 5.6 | 28.9 | 13.57 |
| Cu | 10.90 | 71.57 | 40.02 |
| Mn | 220 | 1075 | 506.31 |
| Fe (%) | 0.74 | 4.26 | 2.06 |

Toprak örneklerinde tespit edilen pH değerleri tüm noktalar için 7'den büyüktür. Bu nedenle izelge 2.4'te verilen Avrupa Birliği ülkelerinde atık çamurdan etkilenen topraklarda metaller için izin verilen maksimum konsantrasyon seviyeleri ile toprak örneklerinde tespit edilen Fe, Cu, Mn, Co ve Zn elementlerinin ortalama konsantrasyon değerleri; Fransa, İtalya, Hollanda, İsviçre ve İngiltere ülkelerinin zirai topraklar için 'izin verilen maksimum konsantrasyon limitleri'ile karşılaştırıldı. Ortalama Zn konsantrasyonu (79.78 mg kg⁻¹) İsviçre limit değerinden yüksek iken (75 mg kg⁻¹), diğer Avrupa Birliği ülkeleri sınır değerlerinden daha düşüktür. Ortalama Cu konsantrasyonu (40.02 mg kg⁻¹) Hollanda'nın limit değerinden (36 mg kg⁻¹) yüksek, İsviçre'nin limit değerine (40 mg kg⁻¹) yakındır.

Çalışmamızda tayin edilen toprak örneklerinin ortalama Cu (40.02 mg kg⁻¹) ve Zn (79.78 mg kg⁻¹) konsantrasyonu; Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığının toprakta izin verilen maksimum Cu (140 mg kg⁻¹) ve Zn (300 mg kg⁻¹) konsantrasyonundan daha düşüktür (izelge 2.6)

Çalışmamızda toprak örneklerinde tayin edilen element konsantrasyonları (Çizelge 4.3) ile Çizelge 2.7'deki veriler karşılaştırıldı. Ortalama Zn konsantrasyonu ($79,78 \text{ mg kg}^{-1}$) Shacklette (1984) ve Rose (1979)'nin ortalama değerlerinden yüksek iken, Bowen (1979)'nin değerinden düşüktür. Ortalama Mn konsantrasyonu ($506,31 \text{ mg kg}^{-1}$) Shacklette-Boerngen (1984) ve Bowen (1979)'nin ortalama değerlerinden düşük iken, Rose (1979)'nin değerinden yüksektir. Ortalama Co konsantrasyonu ($13,57 \text{ mg kg}^{-1}$) Bowen (1979), Rose (1979) ve Shacklette-Boerngen (1984)'nin ortalama değerinden yüksektir. Ortalama Cu konsantrasyonu ($71,57 \text{ mg kg}^{-1}$) Rose (1979), Bowen (1979) ve Shacklette-Boerngen (1984)'nin ortalama değerinden yüksektir. Kabata-Pendias (1992) ve Alloway (1995)'in rapor ettiği minimum Co, Cu, Mn ve Zn konsantrasyonları, çalışmamızda tayin edilen minimum Co, Cu, Mn ve Zn konsantrasyonlarından oldukça düşüktür.

4.3. Bitki Örneklerinde Metal Konsantrasyonları

Bitkilerdeki metal konsantrasyonları, toprağın fiziksel ve kimyasal yapısına ve pek çok çevresel faktöre bağlıdır [46]. Bitkiler demiri daha çok Fe^{2+} formunda alırlar. Demir hangi formda alınırsa alınsın bitki bünyesinde Fe^{2+} formuna dönüşmeden kullanılamaz. Toprakta çinko çözünürlüğü toprak pH değeri ile ters orantılıdır [15]. Bitkiler çinkoyu suda çözünebilir formda ve aktif olarak alırlar. Çinko alımı ile bakır, demir, mangan ve kalsiyum alımı arasında rekabet mevcuttur. Fosfor ile çinko arasında antagonistik bir etki vardır [16]. Yüksek pH'lı topraklarda manganın alınabilirliği düşüktür.

Gaziantep evsel ve sanayi atık sularıyla yetiştirilen patlıcan, domates ve biber bitkilerinin yenen kısımlarından tayin edilen Zn, Co, Mn, Cu ve Fe elementlerinin konsantrasyonları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Gaziantep evsel ve sanayi atık sularıyla yetiştirilen bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin element konsantrasyonları (mg kg⁻¹, DW, n=3)

| Köy/Nokta | Konum | Bitki | Zn | Co | Mn | Cu | Fe |
|--|-------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| EBK1 | A | Patlıcan | 25.3±0.66 | 0.08±0.001 | 18±0.36 | 11.46±0.44 | 90±0.70 |
| Prefabrik | D | Patlıcan | 27.1±0.03 | 0.08±0.001 | 16±0.27 | 12.75±0.41 | 50±0.17 |
| Sinan | F | Patlıcan | 31.5±0.46 | 0.08±0.001 | 19±0.17 | 24.25±0.03 | 60±0.70 |
| Bedir | G | Patlıcan | 37.9±0.15 | 0.29±0.01 | 22±0.26 | 30.07±0.24 | 160±0.10 |
| Subogazı | H1 | Patlıcan | 53.0±0.19 | 0.18±0.03 | 27±0.36 | 34.55±0.59 | 160±0.44 |
| Tuğlu | H2 | Patlıcan | 27.4±0.53 | 0.25±0.045 | 40±0.85 | 18.97±0.11 | 130±0.26 |
| Karahöyük | I | Patlıcan | 19.0±0.55 | 0.05±0.01 | 19±0.44 | 7.83±0.44 | 30±1.75 |
| Kıratlı | J | Patlıcan | 20.3±0.23 | 0.07±0.01 | 8±0.17 | 9.07±0.44 | 100±0.70 |
| Arıl | K1 | Patlıcan | 30.2±0.19 | 0.26±0.01 | 32±0.56 | 15.50±0.27 | 500±0.44 |
| Bedir | K2 | Patlıcan | 30.9±0.50 | 0.14±0.02 | 23±0.56 | 11.57±0.01 | 140±0.36 |
| Çanakçı | L | Patlıcan | 30.0±0.28 | 0.17±0.006 | 18±0.26 | 19.65±0.12 | 230±0.06 |
| Turlu | M | Patlıcan | 27.9±0.075 | 0.25±0.05 | 16±0.46 | 14.29±0.23 | 170±0.36 |
| Gülkaya | P | Patlıcan | 61.2±0.42 | 0.14±0.03 | 17±0.26 | 60.54±0.55 | 120±0.56 |
| Elifoğlu | R | Patlıcan | 22.3±0.36 | 0.19±0.004 | 14±0.1 | 11.88±0.40 | 130±0.46 |
| | | Ort. | 31.71±0.19 | 0.16±0.016 | 20.64±0.2 | 20.17±0.19 | 147.6±0.4 |
| EBK3 | C | Biber | 45.5±0.1 | 0.44±0.006 | 28±0.36 | 16.08±0.61 | 130±0.26 |
| Prefabrik | D | Biber | 26.9±0.05 | 0.29±0.04 | 17±0.82 | 15.03±0.83 | 70±0.781 |
| Yeşilkent | E | Biber | 20.2±0.58 | 0.43±0.017 | 14±0.46 | 10.73±0.17 | 60±0.25 |
| Sinan | F | Biber | 30.2±0.29 | 0.36±0.07 | 15±0.75 | 14.59±0.84 | 90±0.36 |
| Bedir | G | Biber | 24.2±0.52 | 0.65±0.01 | 13±0.17 | 11.25±0.09 | 260±0.13 |
| Subogazı | H1 | Biber | 24.1±0.062 | 0.29±0.004 | 19±0.09 | 7.41±0.02 | 60±0.07 |
| Karahöyük | I | Biber | 19.0±0.095 | 0.53±0.01 | 12±0.03 | 8.88±0.42 | 50±0.44 |
| Kıratlı | J | Biber | 21.9±0.51 | 0.34±0.07 | 13±0.03 | 14.38±0.13 | 160±0.7 |
| Bedir | K2 | Biber | 21.9±0.16 | 0.44±0.004 | 15±0.03 | 12.04±0.08 | 80±0.36 |
| Arıl | K1 | Biber | 24.1±0.36 | 0.57±0.04 | 23±0.13 | 10.43±0.08 | 370±0.7 |
| Canakçı | L | Biber | 29.9±0.40 | 0.58±0.045 | 17±0.17 | 15.37±0.09 | 110±0.26 |
| Kızılcaakent | N | Biber | 35.9±0.18 | 0.45±0.07 | 20±0.61 | 20.54±0.20 | 620±0.35 |
| Gülkaya | P | Biber | 24.0±0.59 | 0.48±0.07 | 14±0.46 | 14.73±0.16 | 80±0.36 |
| Elifoğlu | R | Biber | 23.0±0.12 | 0.66±0.08 | 22±0.26 | 13.86±0.14 | 210±0.36 |
| | | Ort. | 26.49±0.2 | 0.47±0.029 | 17.29±0.27 | 13.24±0.28 | 167.9±0.21 |
| EBK1 | A | Domates | 40.2±0.38 | 0.30±0.03 | 28±0.17 | 19.75±0.16 | 90±0.26 |
| EBK3 | C | Domates | 43.9±0.62 | 0.39±0.07 | 23±0.26 | 17.10±0.1 | 70±0.61 |
| Prefabrik | D | Domates | 33.0±0.41 | 0.17±0.005 | 23±0.44 | 13.55±0.80 | 110±0.44 |
| Karahöyük | I | Domates | 30.5±0.22 | 0.42±0.06 | 20±0.26 | 18.38±0.09 | 80±0.44 |
| Kıratlı | J | Domates | 23.3±0.52 | 0.53±0.05 | 14±0.44 | 12.88±0.3 | 140±0.36 |
| Arıl | K1 | Domates | 34.8±0.22 | 0.52±0.05 | 34±0.36 | 17.03±0.04 | 490±0.66 |
| Bedir | K2 | Domates | 39.0±0.26 | 0.36±0.05 | 21±0.26 | 12.48±0.74 | 150±0.46 |
| Canakçı | L | Domates | 27.1±0.21 | 0.38±0.06 | 13±0.66 | 14.55±0.13 | 80±0.27 |
| Turlu | M | Domates | 23.5±0.53 | 0.44±0.08 | 19±0.82 | 9.26±0.56 | 180±0.61 |
| Gülkaya | P | Domates | 23.8±0.33 | 0.29±0.04 | 16±0.26 | 10.24±0.38 | 70±0.26 |
| | | Ort. | 31.91±0.15 | 0.38±0.021 | 21.1±0.21 | 14.52±0.28 | 146±0.15 |
| Üç bitki için ortalama değerler | | | 29.84±0.18 | 0.33±0.026 | 19.53±0.23 | 15.98±0.25 | 154.5±0.29 |

Üç bitkinin yenen kısımlarında tayin edilen Fe, Cu, Mn, Co ve Zn konsantrasyonları bölgeler arası farklılık göstermektedir. Özellikle, Kızılcakent ve Arıl bölgeleri Fe konsantrasyonu, EBK1 ve Gülkaya noktaları Fe konsantrasyonunun yaklaşık 20 katıdır.

Bakır, toprakların pH ve kireç oranına bağlı olarak değişik formlarda bitki tarafından alınır. Toprağın pH değeri 7'den küçük olduğu durumlarda Cu^{2+} iyonu toprakta etkin iken, pH değeri 7'den büyük olduğu ve de toprağın kireç oranının yüksek olduğu durumlarda, hidroliz olan CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ve $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ gibi türler toprakta Cu^{2+} daha etkindir. Bitkiler de bakırın bu formlarını alırlar [44]. 17 farklı noktadan toplanan toprak örneklerinin tümünün pH değeri 7'den büyük olup, kireç miktarı bakımından da zengindir (Çizelge 4.1).

Çalışmamızda patlıcan, biber ve domates sebzelerinin yenen kısımlarında bakır konsantrasyonlarının yüksekçe tayin edilmesinin nedeni, yüksek pH değeri ile birlikte yüksek kireç oranına bağlı olarak suda hidroliz olan CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ve $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ gibi türlerin bitki için topraktan alınabilir olmalarıdır.

Çizelge 4.5. Patlıcan, domates ve biber örneklerinin yenen kısımlarında Fe, Cu, Mn, Co ve Zn elementlerinin maksimum, minimum ve ortalama konsantrasyonları (mg kg^{-1} , DW)

| Element | Patlıcan | | | Biber | | | Domates | | | Üç bitki | |
|---------|----------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|-------|-------|----------|--|
| | Min | Maks. | Ort. | Min. | Maks. | Ort. | Min. | Maks. | Min. | Ort. | |
| Fe | 30 | 500 | 147.6 | 50 | 620 | 167.86 | 70 | 490 | 146 | 154.51 | |
| Cu | 7.83 | 60.54 | 20.17 | 7.41 | 20.54 | 13.24 | 9.26 | 19.75 | 15.52 | 15.98 | |
| Mn | 8 | 32 | 20.64 | 12 | 28 | 17.29 | 14 | 28 | 21.1 | 19.53 | |
| Co | 0.05 | 0.29 | 0.16 | 0.29 | 0.66 | 0.47 | 0.17 | 0.53 | 0.38 | 0.33 | |
| Zn | 19 | 61.2 | 31.17 | 19 | 4.5 | 26.49 | 23.3 | 43.9 | 31.91 | 29.84 | |

Min: Minimum, Maks: Maksimum, Ort: Ortalama

Çizelge 4.5'teki ortalama konsantrasyonlara göre, Fe için biber > patlıcan > domates, Cu için patlıcan > domates > biber, Mn için domates > patlıcan > biber, Zn için domates > patlıcan > biber ve Co için biber > domates > patlıcan sıralaması tespit edilmiştir. Her üç bitki için ortalama konsantrasyonlar bakımından Fe > Zn > Mn > Cu > Co sırasına göre dir.

Üç bitki için tayin edilen ortalama metal konsantrasyonları Çizelge 2.8' deki verilerle karşılaştırıldığında, Gaziantep evsel ve sanayi atık sularıyla yetiştirilen patlıcan, biber ve domates bitkileri, tüm bölgelerde Zn ve Cu konsantrasyonları 'yeterli' iken, Mn konsantrasyonu üç bitki için tüm noktalarda bitkiler için 'noksan' olarak tespit edilmiştir. Patlıcan örnekleri, Arıl köyü hariç diğer noktalarda yeterli miktarda Fe içermektedir. Arıl köyünde yetiştirilen patlıcan, biber ve domates örnekleri Fe konsantrasyonları (500, 370, 490 mg kg⁻¹) Çizelge 2.8'daki üst sınır değerlerinden oldukça fazladır.

İnsanlar, kirletici faktörlere maruz kalan bitkiler vasıtasıyla toksik elementleri alırlar. Bitkilerdeki toksik türlerin tayini ve diyetle alınan miktarlarının yaklaşık olarak tespiti önemlidir. Kirletici faktörlerden etkilenen bitkilerden ağır metallerin tayini son yıllarda ilgi konusu olmuştur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda Örgütü (FAO), yetişkinler için bu tür elementlerin alınmasına sınırlamalar koymuşlardır. Çizelge 2.9'da bazı elementler için günlük diyetle alınabilen maksimum miktarları, bitkilerde izin verilebilen maksimum element seviyeleri ve ülkemizde gıdalarda müsaade edilebilen sınır değerler verilmiştir.

Atık sularla sulanan alanlarda yetiştirilen bitkilerin metal konsantrasyonları, Türk Gıda Kodeksinin müsaade edilebilen üst sınırları ve WHO/FAO'nun bitkilerde için belirlediği limit seviyeleri ile karşılaştırıldığında çarpıcı sonuçlar karşımıza çıkmaktadır. Her üç bitki için ortalama Cu (15.98 mg kg⁻¹) ve Zn (29.84 mg kg⁻¹) konsantrasyonları, WHO/FAO'nun bitkilerde müsaade ettiği üst sınır değerinden (Çizelge 2.9) yüksektir.

Üç bitki için tayin edilen ortalama Cu, Co ve Fe (sırasıyla; 15.98, 0.303 ve 142 mg kg⁻¹) konsantrasyonları, Türk Gıda Kodeksi'nin bazı gıdalarda müsaade ettiği üst limit değerlerinden yüksektir. Ortalama Zn konsantrasyonu (29.84 mg kg⁻¹) Türk Gıda Kodeksi'nin birçok gıda bitkisi için müsaade ettiği üst limit değerinden yüksektir.

Üç bitkinin ortalama metal konsantrasyonları Çizelge 2.10'daki verilerle karşılaştırıldığında Co, Mn ve Zn konsantrasyonları normal değerler aralığındadır. Sinan, Bedir ve Subogazi köylerinde yetiştirilen patlıcan örneklerinin Cu konsantrasyonları (24.25, 30.07 ve 34.55 mg kg⁻¹) toksik sınıra yakındır. Gülkaya köyü Cu konsantrasyonu (60.54 mg kg⁻¹) ise toksik sınırı aşmıştır. Sinan, Bedir ve Subogazi köylerinde yetiştirilen patlıcan örneklerinin Cu seviyeleri tolere edilebilen seviyelerdeyken, Gülkaya köyünde kısmen yüksektir. Biber ve domates örnekleri Cu konsantrasyonları ise normal değerler aralığındadır.

Patlıcan, domates ve biber bitkilerinin yapılarındaki bazı metal konsantrasyonları toksik sınırlar içinde yer alırken, Gülkaya bölgesi Co, Cu, Mn ve Zn konsantrasyonları ise toksik sınırı aşmıştır.

Çizelge 4.6'da Başpınar Sanayi Bölgesinden uzaklığına göre örneklerin toplandığı noktalar sıralanmıştır.

Çizelge 4.6. Bitki-Toprak Örneklerinde Metal Konsantrasyonları, pH değerleri ve Kireç Oranları (DW, mg kg⁻¹)

| Konumu | Toprak | | | | | | | Biber | | | | |
|--------|-----------------------|------|-------|------|-------|------|--------|----------|------|----|-------|-----|
| | CaCO ₃ (%) | pH | Zn | Co | Cu | Mn | Fe (%) | Zn | Co | Cu | Mn | Fe |
| K2 | 1.54 | 7.85 | 97.60 | 28.9 | 21.35 | 1075 | 4.26 | 21.9 | 0.44 | 15 | 12.04 | 80 |
| G | 48.18 | 7.32 | 59.80 | 13.7 | 21.82 | 488 | 2.02 | 24.2 | 0.65 | 13 | 11.25 | 260 |
| H1 | 42.40 | 8.97 | 70.10 | 13.4 | 71.57 | 511 | 2.25 | 24.1 | 0.29 | 19 | 7.41 | 60 |
| N | 57.82 | 7.62 | 29.70 | 6.90 | 12.37 | 238 | 1.02 | 35.9 | 0.45 | 20 | 20.54 | 620 |
| P | 50.37 | 7.59 | 32.50 | 9.80 | 21.32 | 376 | 1.43 | 24.0 | 0.48 | 14 | 14.73 | 80 |
| | Toprak | | | | | | | Patlıcan | | | | |
| K2 | 1.54 | 7.85 | 97.60 | 28.9 | 21.35 | 1075 | 4.26 | 30.9 | 0.14 | 23 | 11.57 | 140 |
| G | 48.18 | 7.32 | 59.80 | 13.7 | 21.82 | 488 | 2.02 | 37.9 | 0.29 | 22 | 30.07 | 160 |
| H1 | 42.40 | 8.97 | 70.10 | 13.4 | 71.57 | 511 | 2.25 | 53.0 | 0.18 | 27 | 34.55 | 160 |
| M | 57.82 | 7.75 | 33.50 | 5.60 | 10.90 | 220 | 0.74 | 27.9 | 0.25 | 16 | 14.29 | 170 |
| P | 50.37 | 7.59 | 32.50 | 9.80 | 21.32 | 376 | 1.43 | 61.2 | 0.14 | 17 | 60.54 | 120 |
| | Toprak | | | | | | | Domates | | | | |
| K2 | 1.54 | 7.85 | 97.60 | 28.9 | 21.35 | 1075 | 4.26 | 39.0 | 0.36 | 21 | 12.48 | 150 |
| M | 57.82 | 7.75 | 33.50 | 5.60 | 10.90 | 220 | 0.74 | 23.5 | 0.44 | 19 | 9.26 | 180 |
| P | 50.37 | 7.59 | 32.50 | 9.80 | 21.32 | 376 | 1.43 | 23.8 | 0.29 | 16 | 10.24 | 70 |

Bitki ve toprak örneklerinde tayin edilen metal konsantrasyonlarının, pH değerlerinin ve kireç oranlarının kirletici kaynaktan uzaklaştıkça değişimi karşılaştırılmıştır. Buna göre Nizip deresi güzergahından toplanan toprak ve bitki örneklerinin element konsantrasyonlarının kirletici kaynaktan uzaklaştıkça azalması beklenmekteydi. Toprak örneklerinde iki veya üç nokta arasında bu sağlansa da genel olarak bu azalma gerçekleşmemiştir. Buna neden olarak bu alanların atık sularla sulanmasının yanında başka kirletici kaynaklardan da etkilendiği ve farklı oranlarda etkilenmenin olduğu düşünülmektedir. Bu kirletici kaynaklar küçük sanayi kuruluşları veya köylünün yanlış tarım uygulamaları (aşırı gübreleme vb.) olabilir. Bitki örneklerinin element konsantrasyonları da toprak örneklerinde olduğu gibi kirletici kaynaktan uzaklaştıkça bir azalma göstermemektedir. Yukarıda bahsedilen nedenlerin yanında toprak ve bitki örneklerinin yapılarındaki element konsantrasyonları toprağın pH değeri ve CaCO_3 oranlarından önemli ölçüde etkilenmektedir.

Nizip deresi güzergahından toplanan toprak örneklerinin pH değeri ve CaCO_3 oranları noktalar arası farklılık göstermektedir. Toprak örneklerin çoğunda pH değeri ve CaCO_3 oranları normal değerlerin üzerinde tayin edildiğinden Zn, Co, Cu, Mn ve Fe elementlerinin çözünürlüğü az olan hidroksit ve karbonat formlarının yanında, suda hidrolize olabilen CuOH^+ , Cu(OH)_4^{2-} , Cu(OH)_3^- ve $\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$ gibi formların da oluşması mümkündür. Özellikle Mn hidroksit ya da karbonatları formlarında çöküp, bitki tarafından bu elementin alınması engellendiği düşünülmektedir. Toprak örneklerinin Mn konsantrasyonu yüksek iken bitki örneklerinde tayin edilen Mn konsantrasyonu bitkide bulunması gereken normal değer altındaki konsantrasyonlarda tayin edilmesi bu olaya bağlanabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gaziantep atık sularıyla sulanan alanlardan toplanan bitki ve toprak örneklerinden Fe, Co, Cu, Mn, ve Zn konsantrasyonları ICP-MS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Türk Gıda Kodeksi, WHO/FAO gibi ulusal ve uluslararası kalite kontrol kriterleri ile karşılaştırılmıştır.

Şehir atık sularıyla sulanan topraklarda ve bu alanlarda yetiştirilen domates, biber ve biber bitkilerinin yapılarında Cu, Mn, Co, Fe ve Zn konsantrasyonları bitkiler için bazı noktalarda ulusal ve uluslararası sınır değerleri üzerinde tayin edilirken toprak örneklerinde sınır değerleri aşmamıştır. Fakat uzun süren atık su ile sulama uygulamaları, toprak ve bitkide metal konsantrasyonlarının artmasına neden olacaktır.

Sulama amaçlı kullanılan Gaziantep şehir atık sularının toprakta ve domates, biber ve patlıcan bitkilerinin yenen kısımlarında Türk Gıda Kodeksi ve WHO/FAO'nun sınır değerlerine göre metal konsantrasyonlarının artmasına neden olmuştur.

Toprak örneklerin neredeyse tümünün pH değeri ve CaCO₃ oranları yüksek olarak tayin edilmiştir.

Çoğu bitki örneklerinin Zn konsantrasyonlarının WHO/FAO'nun limiti ve Türk Gıda Kodeksi'nin sınır değerini aştığı saptanmıştır.

Bitki örneklerindeki Co konsantrasyonları kısmen farklılık göstermiştir. Bazı örneklerin Co konsantrasyonu sınır değerlerin altındayken, bazılarında ise aştığı tespit edilmiştir.

Üç bitkinin ortalama Cu konsantrasyonu sınır değerinin yaklaşık 1.5 katıdır ve bu değer toksik konsantrasyon aralığına çok yakındır.

İki örnek hariç diğer bitki örneklerinde Mn konsantrasyonları bitkiler için normal değerin altındadır. Bu olay, toprakların pH değerinin ve kireç oranının yüksek oluşuna bağlanmıştır.

Bitkilerde Fe seviyeleri geniş bir aralıkta olup, üç bitkinin ortalama Fe konsantrasyonları limit değerlerin üzerinde tayin edilmiştir. Bazı noktalarda Fe seviyelerinin bitkiler için toksik seviyeyi aştığı görülmüştür.

Çalışmamız sonucunda elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak şehir atık sularıyla sulanan topraklarda yetiştirilen bitki türlerinden en azından bazılarında ve yine en azından bazı metal türlerin kabul edilebilir sınırların üzerinde olabileceğini önceden söylemek mümkündür.

6. KAYNAKLAR

- [1] Skoog, D.A., Holler, F.J., West, M.D., Crouch, R.S., 2008. Analitik Kimya- Temel İlkeler. Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Yılmaz, H., ISBN: 975-556-025-4, Bilim Yayıncılık, Ankara, 175-224.
- [2] Topbaş, M.T., Brohi, A.R., Karaman, M.R., 1998. Çevre Kirliliği, T.C. Çevre Bakanlığı, Ankara.
- [3] Sağlam, T., Bahtiyar, M., Cangir C., Tok, H. A., 1993. Toprak Bilimi. Tekirdağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Tekirdağ.
- [4] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-II. Metalurji Dergisi 137, 46-51.
- [5] Çınar, Ö., 2008. Çevre Kirliliği ve Kontrolü. Nobel Yayın Dağıtımı. 1. basım, 201s. Ankara.
- [6] Çalışkan, E., “Asi Nehri’nde Su, Sediment ve Karabalık (*Clarias gariepinu Burchell*, 1822)’ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması”. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s, Hatay, 2005.
- [7] Tuncay, Y., “Kovada Gölü’nde Yaşayan Istakozlarda (*Astacus leptodactylus Eschscholtz*, 1823) Ağır Metal Birikiminin incelenmesi”. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51s, Isparta, 2007.
- [8] Alhas, E., Oymak, S.A., Karadede-Akın, H., 2009. Heavy metal concentrations in two barb, from *Barbus anthopter* and *Barbus rajanorum* my staceus from Atatürk Dam Lake, Turkey, Environmental Monitoring and Assessment 148, 11–18.
- [9] Aksoy, M., “Beslenme Biyokimyası ve İz Elementler”, Ankara, 2000.
- [10] Bethesda, MD., 1993. U.S. Department of Health and Human Services. Hazardous Substances National Toxicology Information Program, National Library of Medicine.

- [11] <http://www.tarimmarketi.com/BooltexPh.aspx> (Eylül 2011).
- [12] Fertilizer and Plant Nutrition Guide, FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 9, Rome.
- [13] Akgül, M., 2007. Meyve Ağaçlarında Gübreleme. Eğirdir Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Yayınları No:13, Isparta.
- [14] Lindsay, W.L., 1972. Zinc in Soils and Plant Nutrition. Advances in Agronomy 24, 147-186.
- [15] Aydemir, O., İnce, F., 1988. “Bitki Besleme”, Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Yayınları No:2, Diyarbakır. 653 s.
- [16] Aydemir, O., 1992. “Bitki Beslenme ve Toprak Verimliliği”. Atatürk Üniversitesi Yayınları No:734, Erzurum. 247s.
- [17] Güneş, A., Alpaslan, M., İnal, A., 2002. Bitki Besleme ve Gübreleme. ISBN: 975-482-516-5, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.
- [18] Nicholas, D., and Thomas, W.D., 1954. Some effects of heavy metals on plants grown in soil culture Part II. The effect of nickel on fertilizer and soil phosphate uptake and Fe and status of tomato. Plant and Soil 5-182.
- [19] Şişaneci R., Direnç N., 2008. pH, Tuzluluk ve Kirecin Bitkiler İçin Önemi, Batı Akdeniz Orman Araştırma Müdürlüğü (www.baoram.gov.tr).
- [20] Yılmaz, A., Genç, Ö. ve Bektaş, A., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri. ISBN: 975-491-028, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [21] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2007. Enstrümental Analiz İlkeleri. Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., ISBN : 975-556-041-6, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [22] MerckChemical-www.merckchemicals.com.tr/analitikprensip/c_K2eb.s1OFCYAAAEdye1RbT2M (Temmuz 2011).

- [23] Worley, J. and Kvech, S., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm> (Haziran 2011).
- [24] Jarvis, K. E., Gray, A. L. and Houk R. S., 1992. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Chapman and Hall, New York.
- [25] International Union of Pure and Applied Chemistry, 1999. Pure and Applied Chemistry 71, 899-918.
- [26] Harris, D.C., 1995. Quantitative Chemical Analysis 4th Edition.
- [27] Smrkolj, P., Pograjc, L., Hlastan-Ribi, C., Stibilj, V., 2005. Selenium Content in Selected Slovenian Food Stuff sand Estimated Daily Intakes of Selenium. Food Chemistry 90, 691-697.
- [28] Milacic, R. and Kralj, B., 2003. Determination of Zn, Cu, Cd, Pb, Ni and Cr in Some Slovenian Food Stuffs. European Food Research and Technology 217, 211- 214.
- [29] Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E., Marmiroli, N., 2003. Accumulation of Copper and Zinc from Liquid Manure in Agricultural Soils and Crop Plants. Plant and Soil 250, 249-257.
- [30] Valiente, L., Piccinna, M., Ale, E.R., Grillo, A., Smichowski, P., 2002. Determination of Selenium in Dietary Supplements by ETAAS and HG-AAS: A Comparative Study. Atomic Spectroscopy 23, 129-134.
- [31] Senesi, G.S., Baldassarre, G., Senesi, N. and Radina, B., 1999. Trace Element Inputs into Soils by anthropogenic Activities and implications for human health. Chemosphere 39, 343–37.
- [32] Obbard, J.B., 2001. Ecotoxicological assessment of heavy metals in sewage sludge amended soils. Applied Geochemistry 16, 1405–1411.

- [33] Arain, M.B., Kazi, T.G., 2008. Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake. *Journal of Hazardous Materials* 160, 235–239.
- [34] Yu, L., Yan-bin, W., Xin, G., Yi-bing, S., Gang, W., 2006. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China, *Journal of Environmental Sciences* 18, 1124-1134.
- [35] Wen-hua Liu, Jing-zhu Zhao, Zhi-yun Ouyang, 2005. Leif Söderlund and Guo-hua Liu, Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China, *Environment International* 31, 805 – 812.
- [36] Charya, N.S., Kamalaa, C.T., Raj, D.S.S., 2008. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 69, 513–524.
- [37] Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B., Mittal, N., 2008. Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry* 111, 811–815.
- [38] Rattan, R.K., Datta, S.P., Chhonkar, P.K., Suribabu K., Singh, A.K., 2005. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater a case study. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 109, 310–322.
- [39] Adriano, C.D., 2001. *Biogeochemistry, Bioavailability, and Risk of Metals. Trace Elements in Terrestrial Environments*. Georgia University, Georgia-USA, 800-815.
- [40] Anonim, 2001. Resmi Gazete, Toprak Kirlilik Yönelmeliği, Toprak Kirleticilerinin Sınır Değerler. 10.12.2001 tarihli, Sayı 24609.
- [41] Anonim, 2002. Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi. 23.09.2002 tarihli, Sayı 24885.

- [42] Yaman, M., 2006. Comprehensive comparison of trace metal concentrations in cancerous and non-cancerous human tissues. *Current Medicinal Chemistry* 13, 2513-2525.
- [43] Jones, J.B., Jr., Wolf B. and Mills, H.A., 1991. *Plants Analysis Handbook, Micro-Macro publishing, Athens, Georgia University, USA* 1-213.
- [44] Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*, ISBN: 3540327134, Springer, New York-USA .
- [45] SAYGIN, S. D., 2010. www.agri.ankara.edu.tr/soil_sciences/1407_toprak_uygulama.pdf (Eylül 2011).
- [46] Zurera, G., Moreno, R., Salmeron, J., Pozo, R., 1989. Heavy metal uptake from greenhouse border soils for edible vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 49, 307-314.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğrul DEVECİ
Doğum Yeri : GAZİANTEP
Doğum Tarihi : 22.02.1987
E posta : t_deveci@hotmail.com
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Okul, başlama ve mezuniyet yılı, şehir):

Lisans : Fırat Üniv. Fen-Edeb. Fak., 2005-2009, ELAZIĞ
Yüksek Lisans :

Yayın ve/veya Bildirleri:

1. Avcı, H., Deveci, T. ve Özkan, A., 2011. “25. Ulusal Kimya Kongresi, Gaziantep Evsel ve Sanayi Atıklarından Etkilenmiş Olan Bazı Alanlarda Yetiştirilen Gıda Bitkilerinden Co, Cu, Fe ve Zn Konsantrasyonlarının ICP-MS ile Tayini”, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, s. 74.

2.

Diğer:

