



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HATAY BÖLGESİNDE YETİŞEN ÇEŞİTLİ BİTKİLERDEKİ**  
**KROM TÜRLERİNİN İNCELENMESİ**

**YUSUF KILBOZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Antakya/HATAY**

**HAZİRAN - 2009**

**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HATAY BÖLGESİNDE YETİŞEN ÇEŞİTLİ BİTKİLERDEKİ  
KROM TÜRLERİNİN İNCELENMEMSİ**

**YUSUF KILBOZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Doç. Dr. Şana SUNGUR danışmanlığında hazırlanan bu tez 23 / 06 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Şana SUNGUR Başkan Yrd. Doç. Dr. M. Kemal SANGÜN Üye Yrd. Doç. Dr. Muhsin EZER Üye

Bu tez Enstitü mü zKimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

Prof. Dr. Bünyamin YILDIZ  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 08 M 0503

**Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki hükümlere tabidir.**

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET .....	I
ABSTRACT .....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Krom ile İlgili Genel Bilgiler .....	1
1.2. Kromun Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	2
1.3. Kromun Reaksiyonları .....	5
1.3.1. Krom Metalinin Reaksiyonları.....	5
1.3.2. Krom(III) İyonunu İçeren Bileşiklerin Reaksiyonları.....	5
1.3.3. Krom(VI) İyonunu İçeren Bileşiklerin Reaksiyonları.....	7
1.4. Kromun Canlılar Üzerine Etkileri.....	7
1.5. Elementel Tümlendirme.....	10
1.6. Tıbbi Bitkiler Hakkında Genel Bilgiler .....	12
1.6.1. Adaçayı (Salvia officinalis) .....	13
1.6.2. Anason (Pimpinella anisum) .....	14
1.6.3. At Kuyruğu (Equisetum arvense).....	15
1.6.4. Biberiye (Rosmarinus officinalis).....	16
1.6.5. Civan Perçemi (Achillea millefolium).....	17
1.6.6. Çakşır Otu (Ferula communis).....	18
1.6.7. Defne (Laurus nobilis).....	18
1.6.8. Hint Yerelması (Dioscorea alata).....	19

1.6.9. Ihlamur ( <i>Tilia</i> ).....	20
1.6.10. Isırgan Otu ( <i>Urtica</i> ).....	21
1.6.11. Kantaron ( <i>Gentiana lutea</i> ).....	22
1.6.12. Kenevir Tohumu ( <i>Cannabis</i> ).....	23
1.6.13. Keten Tohumu ( <i>Linum</i> ).....	24
1.6.14. Kızıl Yonca ( <i>Trifolium pratense</i> ).....	25
1.6.15. Kuşburnu ( <i>Rosa canina</i> ).....	26
1.6.16. Meyan Kökü ( <i>Glycyrrhiza glabra</i> ).....	26
1.6.17. Oğul Otu ( <i>Melissa officinalis</i> ).....	27
1.6.18. Papatya ( <i>Matricaria chamomilla</i> ).....	28
1.6.19. Rezene ( <i>Foeniculum vulgare</i> ).....	29
1.6.20. Sinameki ( <i>Cassia</i> ).....	30
1.6.21. Yeşil Çay ( <i>Cammellia Sinensis</i> ).....	31
1.6.22. Yulaf Sapı ( <i>Avena sativa</i> ).....	32
1.7. İyon Değiştirici Reçineler .....	33
1.8. İyon Değişimi İşlemleriyle İlgili Genel Bilgiler .....	35
1.9. Bölünme Oranları .....	37
1.10. Metal İyonu İle Ligand Arasındaki İlişkiler .....	38
1.11. Atomik Emisyon Spektrofotometresi İle İlgili Genel Bilgiler .....	38
1.11.1 Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi .....	39
1.11.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP).....	40
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	44
3. MATERYAL VE METOT.....	51
3.1. Materyal.....	51
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	51
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	52

3.2. Metot.....	52
3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	52
3.2.2. Örneklerin Alınması.....	53
3.2.3. Tıbbi Bitki Örneklerinin İçerdiği Toplam Krom Konsantrasyonlarının Belirlenmesi.....	53
3.2.4. Tıbbi Bitki Örneklerinin Tümlendirmeye Uygun Olarak Çözünürleştirilmesi.....	53
3.2.5. Standart Referans Maddedeki Toplam Krom Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	54
3.2.6. Dowex 1 - X4 Kuvvetli Bazik Anyon Değişirici Reçinenin Hazırlanması.....	54
3.2.7. Nem Tayini.....	55
3.2.8. Bölünme Oranlarının Belirlenmesi .....	55
3.2.9. Cr (III) – EDTA Kompleksinin Oluşturulması .....	56
3.2.10. Hazırlanan Sentetik Çözeltideki Krom Türlerinin Tayini .....	56
3.2.11. Tıbbi Bitkilerdeki Krom Türlerinin Tayini .....	57
3.2.12. Tıbbi Bitkilerdeki Suda Çözünür Cr(VI) Miktarının Belirlenmesi.....	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	59
4.1. Standart Referans Maddedeki Toplam Krom Konsantrasyonunun Belirlenmesi İle İlgili Tartışmalar.....	59
4.2. Tıbbi Bitki Örneklerinin İçerdiği Toplam Krom Konsantrasyonlarının Belirlenmesi İle İlgili Tartışmalar.....	60
4.3. Bölünme Oranlarının Belirlenmesi İle İlgili Tartışmalar.....	61
4.4. Cr (III) – EDTA Kompleksinin Oluşturulması İle İlgili Tartışmalar.....	61
4.5. Hazırlanan Sentetik Çözeltideki Krom Türlerinin Tayini İle İlgili Tartışmalar.....	63
4.6. Tıbbi Bitkilerdeki Krom Türlerinin Tayini İle	

İlgili Tartışmalar.....	65
4.7. Tıbbi Bitkilerdeki Suda Çözünür Cr(VI) Miktarının Belirlenmesi İle	
İlgili Tartışmalar.....	70
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	72
KAYNAKLAR.....	75
TEŞEKKÜR .....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	81

# I ÖZET

## HATAY BÖLGESİNDE YETİŞEN ÇEŞİTLİ BİTKİLERDEKİ KROM TÜRLERİNİN İNCELENMESİ

Dünya Sağlık Örgütü tarafından gerçekleştirilen son araştırmalar, dünya nüfusunun yaklaşık % 70 – 80' ninin sağlıklarını korumak için tıbbi bitkilerden yararlandıklarını göstermiştir. Bununla birlikte, birçok tıbbi bitki içerdikleri Cr, Pb, Cd, Al, Hg gibi toksik elementlerden dolayı sağlık açısından bir risk oluşturmaktadır. Bitkilerin toksititeleri içerdikleri bu elementlerin konsantrasyonlarına ve oksidasyon kademelerine bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, tıbbi bitkilerde bulunan krom türlerinin incelenmesi son derece önemlidir.

Bu çalışmada, 22 çeşit tıbbi bitki Hatay' daki 5 farklı aktardan alınmıştır. Etilendiamintetraasetik asit ile şelatlaştırıldıktan sonra, Cr (III) ve Cr (VI) türleri anyon değişim kromatografisi ile birbirlerinden ayrılmıştır. Krom konsantrasyonları ICP – AES aracılığıyla belirlenmiştir. En fazla krom; papatyada, meyan kökünde, oğul otunda, at kuyruğunda ve anasonda bulunmuştur.

2009, 81 sayfa

Anahtar Kelimeler: Cr (III), Cr (VI), türlendirme, tıbbi bitki, ICP – AES, iyon değişimi kromatografisi.

## II

### ABSTRACT

#### INVESTIGATION OF CHROMIUM SPECIES IN VARIOUS PLANTS CONSUMED IN HATAY REGION

A recent survey by the World Health Organization indicated that about 70 – 80 % of the world population relies on herbal sources for their primary healthcare. However, many medicinal herbs can present a health risk due to the presence of toxic elements such as Cr, Pb, Cd, Al, Hg which are hazardous to humans, depending on their oxidation states and present at high concentrations. For this reason, determination of chromium species in various medicinal plants was very important.

In this study, 22 species of medicinal plants were taken from five different local herbalists in Hatay. After chelation with ethylenediaminetetraacetic acid, Cr (III) and Cr (VI) were separated by anion exchange chromatography. Chromium concentrations were determined by ICP – AES. High concentrations of chromium were found in chamomile, licorice, melissa, marestail and aniseed.

2009, 81 pages

**Key Words:** Cr (III), Cr (VI), speciation, medicinal plant, ICP – AES, ion Exchange chromatography.



### III

#### SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

UV	Ultraviyole Cihazı
GC	Gaz Kromatografisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
SFC	Süper Kritik Akışkan Kromatografisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ETAAS	Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP- AES	İndüktif Eşlemeli Plazma Kaynaklı Atom Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşlemeli Plazma Kaynaklı Kütle Spektrometresi
DCP	Doğru Akım Plazması
MIP	Mikrodalga Plazma
PMT	Fotoçoğaltıcı Tüpler
CTD	Yük Transfer Cihazlar
CID	Yük Enjeksiyon Cihazlar
CCD	Yük Eşleşmiş Cihazlar
NIST	National Institute of Standards and Technology
EDTA-2NH <sub>4</sub>	Etilendiamintetraasetik Asit Diamonyum Tuzu
SRM 1573 a	Standart Referans Madde ( Domates Yaprağı )
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

## IV

### ÇİZELGELER DİZİNİ

#### Sayfa

Çizelge 1.1. Kromun Atomik Yapısı.....	2
Çizelge 1.2. Kromun Kimyasal Özellikleri.....	2
Çizelge 1.3. Kromun Fiziksel Özellikleri.....	3
Çizelge 4.1. Standart Referans Maddedeki Toplam Krom Konsantrasyonuna Ait Sonuçlar.....	59
Çizelge 4.2. Tıbbi Bitkilerdeki Toplam Krom Konsantrasyonuna Ait Sonuçlar.....	60
Çizelge 4.3. Farklı Konsantrasyonlardaki EDTA-2NH <sub>4</sub> Ve EDTA-2NH <sub>4</sub> – Okzalik Asit Çözeltilerinin Dowex 1-X4 Reçinesine Ait Bölünme Oranları.....	61
Çizelge 4.4. Cr(III)-EDTA Kompleks Oluşum Koşulları.....	62
Çizelge 4.5. Dowex 1 - X4 Reçinesi Üzerinde Elüve Edilen Krom Tümlerinin Ayrılma Yüzdeleri.....	65
Çizelge 4.6. Tıbbi Bitkilerde Bulunan Cr(VI) Miktarları İle Suda Çözünen Cr(VI) Miktarlarının Karşılaştırılması.....	71

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## Sayfa

Şekil 1.1	Atomik Emisyon Spektrofotometresinin Çalışma Prensipleri.....	39
Şekil 1.2.	Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopi Cihazı.....	40
Şekil 1.3.	İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP).....	41
Şekil 1.4.	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı.....	42
Şekil 4.1.	Cr(III)-EDTA Kompleksine Ait UV Spektrumu.....	63
Şekil 4.2.	Elüsyon Eğrileri.....	64
Şekil 4.3.	Her Bir Tıbbi Bitki Örneğinde Bulunan Krom Tümlerinin Miktarları Ve Yüzdeleri.....	66
Şekil 4.4.	Tıbbi Bitki Örneklerindeki Toplam Krom Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması.....	70

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Krom ile İlgili Genel Bilgiler

Krom, mavimsi gri renkli, havada kolayca kararmayan, sert bir metaldir. Periyodik sistemin VI B grubunda bulunan kromun, kimyasal simgesi Cr, atom numarası 24 ve atom ağırlığı  $51.996 \text{ g mol}^{-1}$  'dür. Krom elementinin adı, eski Yunanca'da renk anlamına gelen "chrōma" sözcüğünden gelmektedir. Bu elementin keşfi, 1761 yılında Johann Gottlob Lehmann'ın Ural dağlarında portakal-kırmızı renkli bir mineral olan kurşun kromata rastlaması ile gerçekleşmiştir. Elementin kütle numarası  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$  ve  $^{54}\text{Cr}$  olan dört doğal izotopu vardır. Bunlardan en bol bulunanı  $^{52}\text{Cr}$ 'dir. Kimyasal reaksiyonlara katılan 3d ve 4s seviyelerinde elektronları bulunduğu için, kromun yükseltgenme basamakları 0'dan +6'ya kadar değişmektedir. Bununla beraber, en çok kullanılan yükseltgenme basamakları +2, +3 ve +6'dır. Aktif bir metal olduğundan, doğada hiçbir zaman tek başına bulunamayan krom metali, kromit cevherinden ya da demir kromit cevherinden elde edilmektedir. Çeşitli tipteki topraklarda, bu elementin ortalama derişimi  $0.02\text{-}58 \mu\text{mol g}^{-1}$  arasında değişmektedir. Doğal sulardaki krom, Cr(III) ve Cr(VI) şeklinde iki kararlı oksidasyon basamağında bulunmaktadır. Bu iki tür arasındaki bulunuş ve oran, kimyasal ve fotokimyasal redoks oluşumu, çöktürme, çözünme, adsorpsiyon, desorpsiyon reaksiyonlarını içeren çeşitli işlemlere bağlıdır. Krom sanayide çok değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bunların içinde en yaygın olanı, başka metallerin yüzeyinin çok ince bir krom tabakasıyla kaplanması sonucunda sert, ısıya dayanıklı ve paslanmaz çeliklerin elde edilmesidir. Krom kaplamalarının mavimsi pırıltılı bir parlaklığı vardır. Krom çeliğe yalnızca paslanmazlık özelliği kazandırmakla kalmaz, aynı zamanda sertlik ve dayanıklılık da kazandırır. Çok sert olması ve erime noktasının da  $1857 \text{ }^\circ\text{C}$  olması nedeniyle, metallere sertlik sağlamakta ve zırhlı araç yapımında kullanılmaktadır. Yine yüksek erime

sıcaklığı, yeterli ısıl genişleme ve kararlı bir kristal yapıya sahip olduğundan tuğla yapımında da kullanılmaktadır (Nriagu ve Nieboer, 1988).

## 1.2. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kromun atomik yapısı, kimyasal özellikleri ve fiziksel özellikleri sırasıyla Çizelge 1.1, 1.2 ve 1.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Kromun Atomik Yapısı

Atomik Çapı	1.85 Å
Atomik Hacmi	7.23 cm <sup>3</sup> /mol
Kristal yapısı	Kü bk Merkezli
İyonik Çapı	0.52 Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	24
Nötron Sayısı	28
Proton sayısı	24
Valens Elektronları	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>

Çizelge 1.2. Kromun Kimyasal Özellikleri

Elektronegativite (Pauling)	1.66
Füzyon Isısı	50.2 kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli	1.66
- Birinci	6.766
- İkinci	16.5
- Üçüncü	30.96
Valens elektron potansiyeli (-eV)	170

Çizelge 1.3. Kromun Fiziksel Özellikleri

Atomik Kütle	51.9961
Kaynama Noktası	2945 K, 2672 °C, 4842 °F
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000062cm/cm/°C (0°C)
Kondüktivite - Elektriksel - Termal	0.0774 10 <sup>6</sup> /cm Ω 0.937 W/cmK
Yoğunluk	7.140 g/mL (300K)
Görünüş	Sert kırılğan gri renkli geçiş metali
Elastik Modülü - Bulk	160/Gpa
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mol (25°C)
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mol
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Sertlik - Mohs - Vickers	8.5 1060MN m <sup>-2</sup>
Buharlaşma Isısı	339 kJ mol <sup>-1</sup>
Ergime Noktası	2130 K, 1857 °C, 3375 °F
Molar Hacmi	7.78 cm <sup>3</sup> /mol
Fiziksel Durumu	(20°C & 1atm) Katı
Spesifik Isısı	0.45 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinden biri olan krom, metalurji ve kimya sanayisinin temel elementlerinden birisidir. Krom cevherinin kimyasal bileşimi cevherin sanayideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Kimyasal analizlerde  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yüzdeleri ve Cr/Fe oranı son derece belirleyici olmaktadır. Krom metalinin ekonomik olarak üretilbildiği tek mineral kromittir. Kromit mineralinin doğada bilinen en yüksek  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  içeriği % 68'dir. Teorik formülü  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü  $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$  olarak verilmektedir. Kromit minerali ve krom yatakları kökensel olarak ilişkili oldukları ultra bazik kayalar içerisinde bulunmaktadır. Ultra bazik kayanın (dunit, serpantinit) oluşturduğu hamura (gang) gömülü kromit kristalleri krom cevherini oluşturmaktadır. Mg, Cr, Fe, Al elementleri kromit mineralini oluşturan elementler olmakla birlikte, gang minerallerinden kaynaklanan silis de krom cevheri analizlerinin ayrılmaz bir parçasıdır.

Krom hava ve suya karşı çok dirençlidir. Bütün krom bileşikleri renklidir. Bunların en önemlileri sodyum ve potasyumun kromat ve dikromatlarıdır. Dikromatlar yükseltgen olarak kullanılmaktadırlar. Tüm krom bileşikleri zehirlidir. Bu yüzden kromla çalışırken gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.

Normal olarak krom, sulu hidroklorik asit ve sülfürik asitte çözünmektedir. Bununla beraber ilk önce derişik nitrik asit, hidrojen peroksit veya kuvvetli oksitleyici bir madde ile muamele edilirse, sulu asitlerde çözünür hale gelir. Metalin bu haline pasif hali denir. Bunun sebebi ise metal yüzeyinde meydana gelen oksit tabakasının metali iyi bir şekilde kaplamasından, yani metale çok iyi tutunmasındandır. Pasif hali geçici olup, metal ısıtıldığında, mekanik darbeye maruz kaldığında veya aktif bir metal ile temasa getirildiğinde kaybolur. Krom, diğer metallere göre daha büyük pasiflik göstermektedir. Düşük sıcaklıkta kırılabilir olduğu halde korozyona dayanıklıdır. 325°C civarında kolaylıkla işlenebilmektedir ([http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/Element; Sully ve Brandes, 1967](http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/Element;Sully%20ve%20Brandes,%201967)).

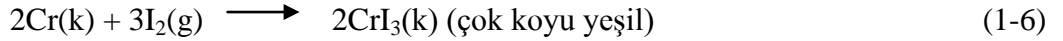
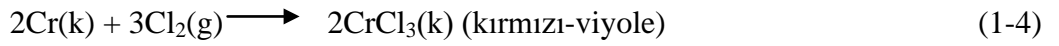
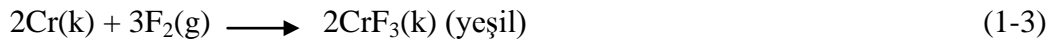
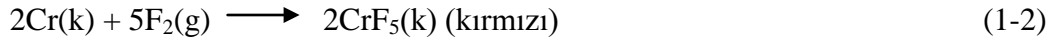
### 1.3. Kromun Reaksiyonları

#### 1.3.1. Krom Metalinin Reaksiyonları

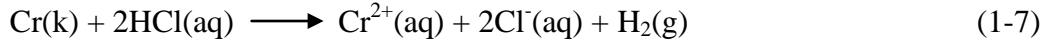
Krom 400°C de ve 200-300 atm basınçta flor ile reaksiyona girerek krom (VI) florü üü oluşturur.



Normal koşullar altında halojenlerle aşağıdaki reaksiyonları verir:

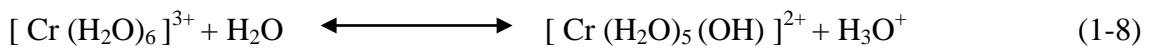


Krom metalinin seyreltik hidroklorik asit ile reaksiyonu sonucunda Cr(II) sulu çözeltisi ve hidrojen gazı oluşur. Pratikte Cr(II) iyonu  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  kompleksi halinde bulunmaktadır. Sü fü ik asit ile benzer reaksiyon verir. Nitrik asit ile reaksiyon vermez.



#### 1.3.2. Krom(III) İyonunu İçeren Bileşiklerin Reaksiyonları

Krom (III) iyonu en basit hali ile hekzaaquakrom (III) bileşiğinde bulunmaktadır  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Hekza aqua krom (III) kompleksinin su ile reaksiyonunda, hekza aqua krom(III) asidik olduğu için donör görevini üstlenerek bir protonunu baz gibi davranan su molekü li nevermektedir.



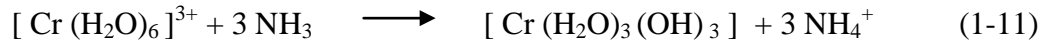
Hekza aqua krom (III) bileşiğinin hidronyum ( $\text{OH}^-$ ) iyonu ile reaksiyonu sonucunda çözeltinin renginde değişim meydana gelmektedir. NaOH ile reaksiyona



sokulan komplekste 3 su molekülü yapıdan ayrılarak yerine 3 tane OH molekü li girer ve yüksüz bir bileşik elde edilir. Bu bileşik çöker. Ortama NaOH'in fazlası eklenirse oluşan bu çökelek çözülür ve OH iyonun fazlası ile  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  kompleksini oluşturur.



Hekza aqua krom(III) bileşiğinin diğ er bir renk değişim reaksiyonu ise amonyak ile verdiği kompleks reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucunda nötr bir çökelek elde edilir.



Daha sonra amonyak çözeltisinin aşırısı eklenirse, bileşikteki su molekü leri amonyak ile yer değiştirir ve hekzaaminkromat(III) kompleksi oluşur.

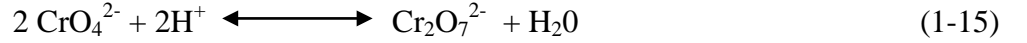


Hekza aqua krom(III) çözeltisine NaOH çözeltisinin fazlasının eklenmesi sonucunda oluşan  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  kompleksine hidrojen peroksit eklenerek çözelti ısıtılırsa, Cr(III) Cr(VI)'ya yükseltgenir.

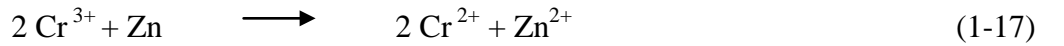
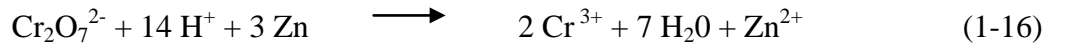


### 1.3.3. Krom(VI) İyonunu İçeren Bileşiklerin Reaksiyonları

$\text{CrO}_4^{2-}$  çözeltisine seyreltik sülfürik asit eklenmesi ile  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  elde edilebilir. Bu reaksiyonun terside geçerlidir. Yani dikromat(VI) çözeltisine sodyum hidroksit eklenmesi ile kromat(VI) elde edilebilir.



Dikromat(VI) iyonu (örneğin potasyum dikromat(VI) çözeltisi), krom (III) iyonuna, çinko ve seyreltik hidroklorik veya sülfürik asit kullanılarak indirgenebilir (<http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya=530000505>).



### 1.4.Kromun Canlılar Üzerine Etkileri

+6 değerlikli krom bileşikleri insan, hayvan ve bitkiler açısından toksik etki yaparken, +3 değerlikli olanlarda bu durum gözlenmemektedir (Bersin,1963). Cr (VI), bitkilerde kök indirgenmesine neden olmakta, büyümeyi inhibe etmekte ve sonuçta da bitkinin ölümüne neden olmaktadır (Tripathi ve Smith, 1996; Gaur ve ark., 1994; Sharma ve ark., 1995). Bitki büyümesi ve gelişmesi türlerin yaşaması ve üremesini devam ettirmesi için gerekli proseslerdir. Cr stresi, enzim aktivitelerini etkileyerek fotosenteze zarar veren önemli faktörlerden birisidir (Clijters ve Van Assche, 1985). Enzimlerin inaktivasyonu da Cr stresinde bitkilerdeki klorofil miktarının azalmasına neden olmaktadır (Shanker ve ark., 2005).

Hayvanların beslenmesinde kullanılan krom bileşikleri inorganik ve organik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.  $Cr_2O_3$  ve  $CrCl_3$ , kromun inorganik kaynaklı bileşikler iken, kromun niyasin ile birleşmesinden oluşan krom nikotinat (CrNic), pikolinik asit ile birleşmesinden oluşan krom pikolinat (CrPic) ve krom mayası ise organik kaynaklı bileşikleridir. Uygun krom ilavesi insülin etkileşimini ve biyoyararlanımını sağlamaktadır. Krom, başlıca ince bağırsaklardan emilmektedir.  $Cr^{+6}$ 'nın emiliminin,  $Cr^{+3}$ 'e göre 5 kez daha iyi olduğu bilinmektedir. Kan glikoz seviyesinin artışına neden olan etkenler (özellikle yaşın ilerlemesi, hastalık, gebelik, travma ve stres durumları) vüttaki krom depolarının hızla mobilize olmasına ve idrarla atılmasına, dolayısıyla organizmada krom yetersizliğine yol açmaktadır. Krom yetersizliğinde hayvanlarda, normal karbonhidrat ve protein metabolizmasında bozulma, çevresel dokuların insüline karşı hassasiyetinde azalma, büyüme oranında azalma, yaşam süresinde kısalma, serum kolesterol seviyesinde yükselme, sperm sayısı ve döllenme gücü ile gerileme meydana gelmektedir.

İnsanlar kroma, solunum yoluyla, yeme veya içme yoluyla ya da krom ve krom bileşikler i ile deri teması sonucunda maruz kalmaktadırlar. Krom miktarı hava ve suda genellikle düşüktür. Krom(III) birçok sebze, meyve, ette, mayada ve tahılda doğal olarak bulunmaktadır. Gıdaların hazırlanma ve depolanma yolları, gıdalardaki krom içeriklerini değiştirebilmektedir. Örneğin, çelik kutularda depolanan gıdalarda, krom konsantrasyonu artmaktadır. Krom(III) insanlar için elzem bir besin öğesidir ve eksikliğinde kalp sorunları, metabolizma aksaklıkları ve diyabete sebep olabilmektedir. Fakat çok fazla krom(III) alımı da sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir. Krom(VI) özellikle çelik ve tekstil endüstrisinde çalışan insanların sağlığı için bir tehlikedir. Ayrıca sigara içen kişilerde de kroma maruz kalma ihtimali daha da artmaktadır. Krom(VI)'nın çeşitli sağlık sorunlarına neden olduğu bilinmektedir. Deri ürünlerinde bulunan bir bileşense, deri dökülmesi gibi alerjik reaksiyonlara neden olabilir. Eğer krom(VI) solunursa, burun tahrişlerine ve burun kanamalarına neden

olabilir. Krom(VI)'nın neden olduğu diğer sağlık problemleri: Deri dökümleri, mide sorunları ve ülser, solunum problemleri, zayıflamış bağışıklık sistemi, böbrek ve karaciğer hasarları, genetik değişiklikler, akciğer kanseri ve hatta ölümdür.

Krom vücudumuzda sentezlenemediği için, dışarıdan besinlerle alınması gereken bir elementtir. Vücuttaki basit şekerin parçalanmasını ve kullanımını düzenler. Karbonhidrat, yağ ve proteinin metabolize olmasıyla açığa çıkan glikozun hücre içine alınıp enerjiye çevrilmesini sağlayan, pankreastan salgılanan insülin hormonunun oluşumuna yardım eder. Çalışmalar krom yetersizliğinin insanlarda glukoz ve yağ metabolizmasında bozukluklara neden olduğunu göstermiştir. Araştırmalar krom verilen şeker hastalarında, şeker hastalığının belirleyicisi olan glukoz toleransı testinin düzenlediğini göstermektedir. Kan şeker düzeyi yüksek veya düşük olan bireylerde diyetle eklenen kromun bu düzensizliği iyileştirici yönde etki yaptığı bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda krom yetersizliğinde kanda kolesterol miktarında artış ve damar sertliği gözlenmiştir. Krom, yağ profilini geliştirerek iyi huylu HDL kolesterol düzeyinin yükselmesine katkıda bulunurken ortalama kolesterol düzeyini düşürür ve vücuttaki enzim ve hormonlar için de çok önemlidir. İnsan vücudunda ise kromun en çok bulunduğu organ karaciğerdir. Krom yetersizliğinde huzursuzluk, yorgunluk, şekerle karşı tolerans bozukluğu, damar sertliği riskinde artış, fazla kilo alımı görülebilir. Yüksek şeker tüketimi, akut egzersiz, hamilelik, fiziksel travma gibi stres durumlarında da vücuttaki krom miktarlarında azalma olduğu gözlenmiştir. Kromun osteoporozla savaşta ve yaşlanmayı geciktirmede etkili olduğu bilinmektedir. Yaşlanma ile birlikte insülin salınımı ve duyarlılığı zayıflamaktadır. 40 bin kişi üzerinde yapılan bir çalışmada saç, ter ve vücuttaki krom konsantrasyonunun yaş ile azaldığı gözlemlenmiştir. Hamilelik krom gereksiniminin artış gösterdiği bir dönemdir. Hamilelikte günlük krom gereksinimi 200 mikrogram/güne kadar çıkabilir. Araştırmalar gebe kadınların günlük krom gereksinimlerinin sadece %50'sini besinler yolu ile aldıklarını göstermektedir. Bu nedenle hamilelikte krom takviyesi gereklidir.

Hamilelikte krom hem kişinin kan şekeri ve lipid düzeylerini ayarlar hem de gelişmekte olan bebeğin protein sentezi için gereklidir. Ancak diyabetik kadınlarda dikkatli kullanılması gerekir. Kromun aynı zamanda gebeliğe bağlı diyabeti önlemede de etkili olabileceği ileri sürülmektedir. Bebek gebeliğin 34. haftasından itibaren vücudunda krom depolamaya başlar. Krom için, Avrupa Birliği ve ABD tarafından belirlenmiş olan günlük kalım miktarı 30-50 µg/gündeğerleri arasındadır. Kan dolaşımıyla krom vücudun tüm bölümlerine dağılır. Daha sonra krom böbreklerden geçerek idrar ile birkaç gün içinde tasfiye edilir. % 0.4 – 2.1 kadar olan çok az bir kısmı bağırsak zarından geçerek kan dolaşımına girer. Gıdalarda bulunmakta olan krom (III) diğer maddelere tutunabilir ve böylece kromun karın ve bağırsaklardan kan dolaşımına geçişi daha da kolaylaşır (Ursel, 2001; <http://www.lenntech.com/periodic-chart.htm>).

### **1.5.Elementel Türlendirme**

Günümüzde, herhangi bir elementin toksik etkisi değerlendirilirken söz konusu elementin toplam derişimi değil, örnekteki farklı türlerinin ayrı ayrı tayini önem kazanmıştır. Elementel türlendirme, bir metal veya ametalin örnek içerisindeki kimyasal şeklinin tanımlanması ve miktarının tayin edilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Kimyasal şekil, bir inorganik türün yükseltgenme basamağı veya bir organometalik bileşiğin sahip olduğu substitüentlerin türü ve sayısıdır. Kurşun (Pb), arsenik (As), civa (Hg), kalay (Sn), krom (Cr) gibi birçok metalin zehirliliği, örnekte bulunduğu kimyasal şekle bağlıdır. Örneğin, As (III), As (V)'den daha zehirlidir. Civa ve kurşun çevresel örneklerde inorganik veya metil ve etil bileşikleri halinde bulunurlar. Zehirlilik açısından metil civa ve dimetil civa bileşiklerde en zehirli türlerdir. Benzer şekilde alkil kurşun türlerinin inorganik kurşundan daha zehirli olduğu bilinmektedir. Cr (III) vücutta normal glikoz tolerans faktörü açısından biyolojik olarak gerekli elementler arasında yer alırken, Cr (VI) zehirlidir ve kanserojen etkisi olduğu belirtilmektedir. Selenyum da

(Se) insan sağlığı için gerekli elementler arasında sayılmakta hatta anti- kanserojen etkisi olduğu savunulmaktadır. Ancak belirli bir derişimden sonra ciddi bir şekilde toksik etki gösterdiği bilinmektedir.

Elementlerin zehirliliklerinin kimyasal şekilleri ile yakından ilişkili olduğunun anlaşılmış olmasından dolayı, son 15 - 20 yıldır kimyasal türlendirme analizlerine gösterilen ilgi oldukça artmıştır. Ayrıca metallerin çevrede taşınması, bitkiler ve hayvanlar tarafından alınması ve depolanması bunların kimyasal türlerine bağlı olarak değişmektedir. Farklı yükseltgenme basamağına sahip metal iyonlarının zehirlilikleri oldukça farklı olabilmektedir. Bazı eser metallerin en büyük yükseltgenme basamakları daha zehirlidir, örneğin  $Cr^{+3}$ ,  $Cr^{+6}$  göre daha az zararlıdır. Bazı metallerin de organik türleri inorganik türlerine oranla daha toksiktir. Örneğin, metil civa, civa tuzlarından daha toksiktir. Elementlerin gerçek koşullarda nasıl davrandığı hakkında her zaman yeterli bilgi sağlanamadığı için türlendirme analizlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Eser elementlerin çevresel, biyolojik sistemler üzerinde ve birçok endüstriyel prosesteki etkisini değerlendirmek için yalnızca toplam element konsantrasyonunu belirlemek yeterli değildir. Bir element, zehirlilik, biyoalınabilirlik ve reaktivite farkı ile birçok farklı tür oluşturabilir. Bu, her bir türün konsantrasyonunu belirlemek açısından gereklidir. Birçok örnek çevresel ve biyolojik alanlardan toplanabilir. Kimyasal türlendirme endüstriyel proseste büyük öneme sahiptir.

Türlendirme;

- Oksidasyon sayısına göre,
- Fraksiyonlarına göre,
- Organo türlerine göre üç şekilde olmaktadır.

Katı örneklerden krom türlerinin çözelti ortamına alınması için özütleme yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Krom özütlemede kuvvetli asitler ve asit karışımları,

bazılar, şelatlayıcı reaktifler ile  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gibi elektrolitler kullanılmaktadır. Elementel türlendirme amacıyla kullanılan teknikler, gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), süper kritik akışkan kromatografisidir (SFC). Ayrılan türlerin analizinde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS), indüktif eşlemeli plazma kaynaklı atom emisyon spektrometresi (ICP- AES) ve indüktif eşlemeli plazma kaynaklı kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılmaktadır (Nielsen ve Hansen, 1998).

## 1.6. Tıbbi Bitkiler Hakkında Genel Bilgiler

1900'lü yılların başlarından itibaren, modern tedavi yöntemlerinin gelişmesiyle gündemden düşen tıbbi bitkiler, 1990'lı yıllardan itibaren tekrar ilgi çekmeye başlamıştır. Günümüzde bitkisel tedavi eskiye göre çok uzun yol kat etmiştir. Bugün tıbbi bitkiler üzerine yapılan çalışmalar bilimsel bir konudur. Tıbbi bitkiler ve bunlardan elde edilen aktif maddeler üzerindeki çalışmalar ile bunlara karşı artan ilginin başlıca sebepleri şöyle sıralanmaktadır:

- Yeterli düzeyde bir kimya endüstrisine sahip bulunmayan kalkınma yolundaki ülkelerin, memleketlerindeki bitkilerden yararlanarak kolay ve ucuz bir tedavi olanağı elde etmek istemeleri.
- Tedavi alanına sokulan yeni sentetik bileşiklerin bazılarında görülen tehlikeli yan etkiler.
- Bazı ilaç ilkel maddelerinin, bitkisel droglardan, sentetik olanlardan daha ucuza ve daha kolaylıkla elde edilebilmeleri.
- Bitkisel drogların birkaç etkiye birden sahip olmalarıdır. Sentetik bileşikler genellikle bir tek etkiye sahiptirler.

Tıbbi bitkiler ile ilgili olarak “alternatif tıp” diye yoğunlaşılırsa da, artık, bitkilerden yararlanmanın alternatif tıp olmadığı, tamamlayıcı ve hatta koruyucu tıp olduğuna yaygın kanaat getirilmiştir. Artık doktorlar tarafından hastalara, tıbbi bitkiler de tavsiye edilmektedir. Dünya sağlık örgütünün verilerine göre dünya genelinde insanların yüzde 80’i bitkilerden yararlanmaktadır. Yeryüzünde 750 bin ile 1 milyon arasında bitki türünün bulunduğu tahmin edilmektedir. Bunların 500 bin kadar tanımlanıp isimlendirilmiştir ve her yıl bu rakam artmaktadır. Ülkemiz, 10 binin üzerindeki bitki çeşidiyle ılıman iklim kuşağındaki en zengin floraya sahiptir. Bunlardan yüzde 34’ü endemik (başka hiçbir yerde doğal olarak yetişmeyen) özelliktedir (Baytop, 1999).

**1.6.1. Adaçayı (*Salvia officinalis*) :** Ballıbabagiller familyasındandır. Dünyada sıcak ve ılıman bölgelerde yetişen 450 kadar adaçayı türü vardır. Ülkemizin Batı ve Güneybatı bölgelerinde bunlardan bazıları yetişmektedir.





Tıbbi etkileri;

- Sindirimi kolaylaştırır. Hazımsızlık durumunda çok etkili bir gaz söktürücüdür.
- Gece terlemelerini en aza indirir.
- İdrar söktürücüdür.
- Kadınlarda dölyatağı kaslarını uyarır. Aybaşı düzensizliklerini ve aşırı sancıları giderir.
- Östrojen hormonu içerdiği için menopoz dönemi sıkıntılarını azaltır.
- Adaçayının içerdiği uçucu yağ, mukoza zarlarını iyileştirdiği için ağız, dişeti ve dildeki şikayetlerle boğaz ve bademcik enfeksiyonlarına karşı iyileştiricidir.
- Yaraların iyileşmesini hızlandırır.
- Dişleri beyazlatır ve sağlamlaştırır.

**1.6.2. Anason (Pimpinella anisum) :** Maydanozgiller familyasındandır. Anayurdu Doğu Akdeniz havzası ülkeleriyle, Mısır olup, Türkiye’de Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetiştirilmektedir.



Sağlığa yararlı etkileri Eski Mısırlılarla Romalılar döneminden beri bilinen ve bolca kullanılan anasonun tıbbi etkileri şöyle sıralanabilir:

- Tohumunun bileşiminde bulunan uçucu yağ sayesinde mide ve bağırsaklardaki gazı söktürür.
- İştahi açar ve sindirimi kolaylaştırır.
- Yatıştırıcı, rahatlatıcı ve spazm gidericidir.
- Soğuk algınlığı, öksürük, soluk borusu enfeksiyonları, boğmaca ve bronşitte rahatlatıcı etkiler sağlar.Göğsü yumuşatır.
- Emzikli annelerde süt gelişini arttırır.

**1.6.3. At Kuyruğu (Equisetum arvense) :** At kuyruğuğiller familyasındandır. Nemli topraklarda, tarla aralarında, dere kıyılarında ve eğimli arazilerde yetişir. Türkiye’de 7 kadar türü yetişmektedir.



Tıbbi etkileri;

- Sıkıştırıcı ve sağlamlaştırıcı etkiye sahiptir.
- İdrar söktürücüdür.

- Bacak ödemelerini çözücü ve yara iyileştirici özelliği vardır.
- Kronik öksürükleri yatıştırıcı ve akciğeri güçlendirici etkiye sahiptir.
- Kanı temizler.

**1.6.4. Biberiye (*Rosmarinus officinalis*)** : Ballıbabagiller familyasındandır. Anayurdu Akdeniz havzası olup ülkemizde Batı ve Güney Anadolu kıyı şeridinde yetişen, çok yıllık çalı görünüşlü bir bitkidir.



Tıbbi etkileri;

- Kan dolaşımını hızlandırır.
- Sinirleri uyarır ve güçlendirir.
- Mide ve bağırsakları uyarır. Böylece sindirime (özellikle yağlı yiyecek yendiğinde) yardımcı olur. Hazımsızlıktan oluşan gazları söktürür. Safra salgısını artırır.
- İdrar söktürücüdür.
- Kadınlarda aybaşını düzene sokar. Gecikmeleri önler, iyi bir adet söktürücüdür.

- Etkili bir toniktir.
- Kas ağrılarını, siyatik ve nevraljiyi hafifletir. Romatizma ağrılarını azaltır.
- Burkulma ve eziklerde iyileştiricidir.
- Saç diplerindeki bezleri uyarır. Böylece erken saç dökülmelerini önler.

**1.6.5. Civan Perçemi (Achillea millefolium) :** Papatyagiller familyasındandır.

Bitki kuzey kutbuna kadar tüm Avrupa'da ve Anadolu'da yaygın olarak yetişmektedir.



Tıbbi etkileri;

- En etkili terletici şifalı otlardan birisidir.
- Soğuk algınlığının iyileştirilmesinde kullanılır.
- Kılcal damarların genişlemesiyle oluşan yüksek tansiyonu düşürür.
- Sindirimi kolaylaştırır.
- Sistit enfeksiyonlarında antiseptik etkisi yapar.
- Aknelerin iyileştirilmesine yardımcı olur.
- Ayrıca iyi bir yara iyileştiricidir.

**1.6.6. Çakşır Otu (*Ferula communis*)** : Maydanozgiller familyasından, sarı renkte çiçekler açan otsu bir bitkidir. İran, Pakistan, Afganistan, Hindistan ve Türkiye’de ise Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yetişmektedir.



Tıbbi etkileri;

- Cinsel gücü ve isteği artırıcı, etkili bir afrodisyaktır.
- Sperm sayısını ve hareketliliğini de artırıcı etkilere sahiptir.
- Kasları kuvvetlendirir ve kas ağrılarını gidermeye yardımcı olur.
- Sinirleri rahatlatır. Astım ve bronşitte faydalıdır.

**1.6.7. Defne (*Laurus nobilis*)** : Defnegiller familyasının örnek bitkisidir. Anayurdu Akdeniz havzası olan ve günümüzde ılıman yerlerde yaygın olarak yetişen, kışın yaprağını dökmeyen ağaç ya da ağaççıktır.



Tıbbi etkileri;

- Sindirimi kolaylaştırıcıdır. İştah açıcıdır.
- İdrar söktürücüdür.
- Bitkinin meyvelerinden elde edilmiş olan defne yağı, bedende romatizma yangılı yerlere sürülerek rahatlama sağlanır.

**1.6.8. Hint Yerelması (Dioscorea alata) :** Afrika'da, Batı Hint Adalarında ve Asya'da yetişmektedir. Büyüme şekli kuyruk yam olmak üzere iki türü vardır. Tırmanıcı özelliğe sahip bir bitkidir ve yumruları yenmektedir.





Tıbbi etkileri;

- Spazm çözücü
- Terletici
- İdrar söktürücü
- Balgam söktürücü

**1.6.9. İhlamur (Tilia) :** İhlamurgiller familyasındaki Tilia cinsini oluşturan ve kışın yaprağını döken 30 kadar ağaç ya da ağaççık türünün ortak adı ihlamurdur. Ülkemizi de içermek üzere Kuzey Yarıkürenin tüm ılıman bölgelerinin killi ya da kalkerli, serin ve nemli topraklarında yetişmektedir.



Tıbbi etkileri;

- Öksürüğü kesmede etkilidir.
- Sinir sistemindeki gerginlikleri azaltır. Rahatlatıcı, yatıştırıcı ve uyku vericidir.
- Kadınlarda aybaşı öncesi gerginlikleri giderir, aybaşı sancılarını azaltır.
- Ayrıca, ıhlamur terleticidir.
- İdrar söktürücüdür.
- Bedeni güçlendirici bir toniktir.

**1.6.10. Isırgan Otu (Urtica) :** Isırganıller familyasının örnek bitkisidir. Dünyanın tüm ılıman bölgelerine yayılmış Urtica cinsi 50 kadar bitki türünü ortak adı ısırgandır. Bunlardan 5 türü ülkemizde toprağı nemli olan kırlarda, yol ve tarla kenarlarında, bahçelerde ve duvar diplerinde yetişmektedir.





Tıbbi etkileri;

- Bedeni güçlendirici ve destekleyici bir toniktir.
- Burun kanamaları ve kadınlarda dölyatağı kanamalarında doku ve damar bü zî di özellikleriyle kanamayı kesici etki yapar.
- İdrar söktürücüdür.
- İştah açıcıdır.
- Romatizma ve siyatik ağrılarına karşı etkilidir.
- Saç ve tırnakların ana maddesi olan keratini güçlendirerek saç dökü mlelerini ve tırnak kırılmalarını önler.
- Çocuklarda oluşan egzamada ya da sinirsel kökenli cilt rahatsızlıklarında etkilidir.

**1.6.11. Kantaron (*Gentiana lutea*) :** Kantarongiller familyasındandır. Anayurdu bilinmeyen, Kuzey Yarıkürenin ılıman iklim bölgelerindeki dağlık yerlerde ve güneşli bayırlarda ağır ağır gelişerek yetişen, çok yıllık dayanıklı otsu bir bitkidir.



Bitkinin tıbbi etkileri;

- Sinir uçlarını uyarıp sindirim salgılarını artırarak iştahı açar.
- Aynı nedenle sindirimi kolaylaştırır.
- Bedeni güçlendirici bir toniktir.

Alyuvarları artırıcı etkisi kanıtlanmıştır. Bu nedenle kansızlık durumunda olumlu sonuçlar vermektedir.

**1.6.12. Kenevir Tohumu (Cannabis) :** Kenevirgiller familyasındandır. Anavatanı Orta Asya'dır. Ilıman ve tropik bölgelerde yetişir.



Tıbbi etkileri;

- Uyarıcıdır.
- Romatizma ağrılarını hafifletir.
- Balgam söktürücüdür
- Mide ve bağırsak hastalıkları ile idrar yolu iltihaplarını tedavi edicidir.

**1.6.13. Keten Tohumu (Linum) :** Ketengiller familyasının örnek bitkileridir.

Anayurdu Akdeniz havzasıdır. 100 kadar keten türü olup bu türlerden bazıları ülkemizde yetişmektedir.



Eski Mısırlılar döneminden beri bedene yararlı özellikleri bilinen ve kullanılan ketenin tıbbi etkileri;

- Müshil olarak kullanılır.
- Sindirim sisteminde, mide ve bağırsaklardaki enfeksiyon ve tahrişlere karşı koruyucu etkileri vardır.
- Karaciğer ve safra kesesinin ani sancılanmalarına karşı yararlı etkileri görülmüştür

- Yatıştırıcıdır.
- Keten tohumları ayrıca çıbanların olgunlaştırılmasında, yara ve yanıkların iyileştirilmesinde kullanılmaktadır.
- Şirpençe, zona ve sedef hastalıklarında rahatlatıcı ve iyileştirici etkileri vardır.

**1.6.14. Kızıl Yonca (*Trifolium pratense*) :** Bezelyegiller familyasındandır.

Avrupa'da, batı Asya'da ve kuzey Afrika'da yetişmektedir.



Tıbbi etkileri;

- Vücuttaki östrojen hormonunu aktif hale getirir.
- Terlemeyi azaltır.
- Kandaki trombositleri azaltır.
- Öksürük ve bronşite iyi gelir.
- İltihabı azaltır. Yaraların tedavisinde kullanılır.

**1.6.15. Kuşburnu (Rosa canina) :** Gülgiller familyasındandır. Anadolu'da orman açıklıkları, kayalık kırsal yöreler ve yol kenarlarında kendi kendine yetişen gövdesi ve dalları dikenli olan bir ağaçtır.



Başlıca tıbbi etkileri;

- En iyi doğal C vitamini kaynaklarından birisidir. Enfeksiyonlara ve soğuk algınlıklarına karşı bedenin direncini artırır.
- Hafif müshil ve idrar söktürücü etkiye sahiptir.
- Bedendeki güçsüzlük ve bitkinlik durumlarına karşı en iyi doğal ilaçtır.
- Safra kesesi, böbrek ve mesane sorunlarında bedeni destekler.

**1.6.16. Meyan Kökü (Glycyrrhiza glabra) :** Baklagiller familyasındandır. Anayurdu Avrupa'nın güneyi olan, dayanıklı çok yıllık otsu bir bitkidir. Ülkemizde Ege, Akdeniz, Güneydoğu ve Doğu Anadolu bölgelerinde yaygın olarak, özellikle de akarsu kıyılarında yetişmektedir.



Tıbbi etkileri;

- Göğüs hastalıklarında etkilidir. Göğsü yumuşatır, balgamı söktürür, ateşi düşürür, öksürüğü keser, nezle ve bronşitte iyileştiricidir. Solunum yollarında mukozayı korur, boğaz ağrılarına iyi gelir.
- Yatıştırıcı ve rahatlatıcıdır.
- Özellikle çocuklar için hafif mü şhil etkisi vardır.
- Bedeni gü çendirici bir toniktir.
- Mide yanmaları, gastrit ve mide ülserlerinde iyileştirici etkiler yapar.
- Karın ağrılarını geçirir.
- İdrar söktürücüdür.

**1.6.17. Oğul Otu (*Melissa officinalis*)** : Ballıbabagiller familyasındandır. Akdeniz havzasının bitkisi olup Güney Avrupa'da yaygın biçimde tarımı yapılmaktadır. Ülkemizde de Marmara, Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetişmektedir.





Tıbbi etkileri;

- Yatıştırıcıdır. Endişe ve depresyonla oluşan gerginlikleri giderir.
- Gaz söktürücüdür. Sindirimi kolaylaştırır, sindirim sistemindeki spazmları yok eder.
- Terletici özelliğe sahiptir. Ateşli soğuk algınlıkları, nezle ve bronşitte etkili olur.
- Kalp ve kan dolaşımı sistemi üzerinde tonik etkisi vardır. Tansiyonu düşürür.

**1.6.18. Papatya (*Matricaria chamomilla*)** : Anthemis ve Matricaria cinsi papatya türleri, ortada sarı tüpsü çiçekleri ile bunların çevresinde beyaz ya da sarı renkli dilsel çiçeklerinden oluşan bileşik çiçekleri ve çok parçalı yaprakları ile dikkati çekmektedir. Anthemis cinsi papatyaların tür sayısı 100 kadar olup bunların anayurdu Avrasya'dır. Ülkemizde 50 kadar Anthemis türü papatya yetişmektedir.



Tıbbi etkileri;

- Yatıştırıcı, tonik ya da boğaz ağrıları antiseptiği olarak kullanılır.
- Uykusuzluğa karşı etkilidir.
- Akne durumunda cildi temizler.
- Romatizma ağrılarına karşı etkilidir.
- İştah artırıcı, yatıştırıcı, mide ve bağırsak gazları ile safrayı söktürücü özelliğe sahiptir.

**1.6.19. Rezene (Foeniculum vulgare) :** Maydanogiller familyasındandır. Anayurdu Güney Avrupa olan, dayanıklı çok yıllık otsu bir bitkidir. Ülkemizde fakir topraklarda doğal olarak yetiştiği gibi, Ege ve Akdeniz bölgelerinin ılıman yerlerinde de yetişmektedir.





Tıbbi etkileri;

- Mide ve bağırsak hastalıklarında rahatlatıcıdır. Sindirime yardımcı olur. Mide ve bağırsak gazlarını söktürür.
- İştah açıcıdır.
- Emziren annelerde, sütü artırıcıdır.
- Bronşitte ve öksürük nöbetlerinde rahatlatıcı etkisi vardır. Öksürük ilaçlarına tat vermekte de kullanılır.
- Ağız kokusunu gidermek üzere, tohumları çiğnenir.
- Ezilmiş tohumları yüz maskelerinin formülüne katılır.
- Bedeni iyice temizlemek üzere, ezilmiş tohumları sıcak banyo suyuna eklenir.

**1.6.20. Sinameki (Cassia) :** Baklagiller familyasındandır. Dünyanın sıcak bölgelerinde ve çok çeşitli yerlerde 400'ü aşkın sinameki türü yetişmektedir. Ülkemizde de güney Ege ve Akdeniz bölgelerinde bazı sinameki türleri yetiştirilmektedir.



Tıbbi etkileri;

- Müshil olarak kullanılmaktadır.
- Tansiyonu düşürür.
- Saç dökülmelerini önler.
- Soğuk ve sıcaktan dolayı ciltte meydana gelen çatlakları giderir.
- Kalbi kuvvetlendirir.
- Safrayı ve balgamı söktürür.

**1.6.21. Yeşil Çay (Cammellia Sinensis) :** Yeşil ve siyah çaylar aynı bitkiden elde edilmelerine rağmen, siyah çay için yapraklar yavaş yavaş kurutulurken, yeşil çayın yaprakları toplanır toplanmaz kavrularak hızla kurutulur.



Tıbbi etkileri;

- Antioksidan özelliğinden dolayı kanser riskini azaltır.
- Kolesterolü düşürür.
- Tansiyonu ve kan şekerini ayarlar.
- İçerdiği C vitamini sayesinde stresi azaltır, gribi önler.
- Kan damarlarını güçlendirir.
- Diş çürümelerine neden olan bakterileri öldürerek diş çürümelerini önler.
- Alzheimeri önler ve yaşlanmayı geciktirir.

**1.6.22. Yulaf Sapı (Avena sativa) :** Buğdaygiller familyasındandır. Sıcak ülkelerde yetişmektedir.



Tıbbi etkileri;

- Sağlıklı bir cilt oluşumuna yardımcı olur.
- Saçları nemlendirici ve güçlendirici etkisi eski zamanlardan beri bilinmektedir.
- Kemikleri ve tırnakları güçlendirir.
- Şekeri düşürür

([www.hekimce.com.tr](http://www.hekimce.com.tr); Baytop, 1999, Baytop, 1984; Abacıoğlu ve ark., 1998; Kıran, 2006).

### **1.7. İyon Değiştirici Reçineler**

İyon değiştirici reçineler, matriks ve fonksiyonel gruplar olmak üzere, başlıca iki kısımdan ibarettir. Yalnızca bir tip fonksiyonel grup içerenlere mono fonksiyonel, birden fazla içerenlere ise poli fonksiyonel reçine adı verilir. Analitik kimyada, özellikle

ayırma işlemlerinde mono fonksiyonel reçineler tercih edilmektedir. İyon değiştirici reçineler, fonksiyonel gruplarının cinsine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır.

- **Kasyon değiştiriciler:**  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  gibi asidik fonksiyonel grup içerirler.
- **Anyon değiştiriciler:**  $-\text{N}^+\text{R}_3\text{OH}^-$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$  gibi bazik fonksiyonel grup içerirler.
- **Amfoterik değiştiriciler:** Asidik ve bazik fonksiyonel grup içerirler.
- **Şelat yapıcı reçineler:**  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  gibi şelat yapıcı fonksiyonel gruplar içerirler. İyon değiştirici reçineler, fonksiyonel gruplarının dissosiasyon kabiliyetine bağlı olarak zayıf, orta, kuvvetli asidik veya bazik reçineler olarak sınıflandırılırlar.

**Kuvvetli asidik kasyon değiştiriciler:**  $-\text{SO}_3\text{H}$  içeren, stiren - DVB reçineler ve  $\text{SO}_3\text{H}$  ve fenolik OH içeren fenolik polikondanse reçineler olmak üzere başlıca iki tipi vardır. Stiren-DVB reçineleri mono fonksiyoneldir.  $-\text{SO}_3\text{H}$  grubu benzene ya direkt olarak ya da bir metilen köprüsü ile bağlanır. Benzene direkt olarak bağlı olan sülfonik asit grubunun dissosiasyonu  $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  grubundakine kıyasla daha kolaydır. Reçinenin kimyasal reaksiyonları sülfürik asidinkine benzer. Değişim kapasitesi çözeltinin pH'ına bağlı değildir. Asidik, nötral veya alkali çözeltilerde kullanılabilir. Sülfonik asit grubunun seçiciliği, değiştirilen elementin atom numarası, değeri ve iyonizasyon derecesi ile artar.

**Orta asidik kasyon değiştiriciler:**  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  veya  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$  gruplarını içerirler. Bu reçinelerin kimyasal özellikleri  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'e benzer. Değişim kapasitesi dış çözeltinin pH'ına bağlıdır. Fonksiyonel grupların seçicilikleri, çözeltinin pH'ına ve absorblanan iyonun tipine bağlıdır.

**Zayıf asidik katyon değiştiriciler:** DVB ile metakrilik veya akrilik asidin kopolimerizasyonuyla hazırlanan mono fonksiyonel reçineler (-COOH gruplu) veya rezorsiklik asidin fenolik polikondansasyonuyla oluşan reçineler (-COOH ve -OH gruplu) olmak üzere başlıca 2 tipi vardır. İyonizasyon derecesi asetik asidinkine benzer. Değişim kapasitesi dış çözeltilinin pH'ına bağlıdır. H<sup>+</sup> iyonlarına karşı yüksek seğicilik gösterir.

**Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler:** Stiren - DVB kopolimerleridir. Fonksiyonel gruplar -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> (1. tip) veya -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>HCl<sup>-</sup> (2. tip)'dir. Fonksiyonel grupların iyonizasyon derecesi alkali metal hidroksitlerinkine benzer. 1.tip reçinenin bazikliği 2. tipten daha yüksektir. Değişim kapasitesi çözeltilinin pH' ına bağlı değildir. Kuvvetli asitlere, bazlara ve oksitleyici maddelere karşı dirençlidirler.

**Orta bazik anyon değiştiriciler:** Bu reçinelerin kimyasal özellikleri kuvvetli ve zayıf bazik anyon değiştiricilerin arasındadır. Reçine zayıf ve kuvvetli bazik fonksiyonel gruplar içerir.

**Zayıf bazik anyon değiştirici reçineler:** Bu tip reçinelerde, stiren-DVB, poliaminepiklorhidrin ve fenolformaldehit iskeletleri kullanılmaktadır. -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplar içerirler. Değişim kapasitesi çözeltilinin pH'ına ve absorblanan iyonun değerliğine bağlıdır. Asit ve bazların seyreltik çözeltilerinde kararlıdır. Bu reçinelerin amin grupları çeşitli iyonlarla kuvvetli kompleksler oluşturur (Korkisch, 1989).

## 1.8. İyon Değişimi İşlemleriyle İlgili Genel Bilgiler

Bir iyon değiştirici reçinede, matrikse kimyasal olarak bağlanan iyonlar sabit iyonlar, zıt yüklü iyonlar da karşı veya değiştirilebilir iyonlar olarak isimlendirilir.

Çözünmeyen matriks anorganik veya organik yapıda olabilir. Değiştirilebilir iyonlar, matriks içerisinde ya difüzyon ya da elektriksel alanın etkisiyle hareket ederler ve dış çözeltideki aynı yüklü iyonlarla yer değiştirirler. İyon değiştirici reçineler, (-) yüklü sabit iyonlara sahip katyon değiştiriciler ve (+) yüklü sabit iyonlara sahip anyon değiştiriciler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılırlar.

Bir anyon değiştirici üzerinde, iyon değişimi işlemi aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Anyon değiştirici reçine  $M^+E^-$  ile, değiştirilebilir iyonlar  $E^-$  ile ve (+) yüklü sabit iyonları içeren matriks ise  $M^+$  ile gösterilecek olursa,  $A^-$  anyonunu içeren bir çözelti ile reçine temas ettiği zaman, aşağıda gösterildiği gibi hareketli  $E^-$  ve  $A^-$  iyonları arasında bir denge kurulur.



İyon değişimi işlemi sırasında çözeltinin elektronötrallitesi korunacağı için, değişim stokiometrik olarak gerçekleşir.  $A^{x-}$ 'in y molü ile  $E^{y-}$ 'nin x molü yer değiştirirse;



şeklinde gösterilebilir. Burada m hareketli fazı, r ise sabit reçine fazını göstermektedir. Bir katyon değiştirici üzerindeki iyon değişimi işlemi de benzer şekilde gösterilebilir.



İyon değiştiricilerin önemli bir özelliği, çeşitli iyonlar arasında farklılandırma yeteneğine yani adsorpsiyonda bir iyonu diğerine tercih etme yeteneğine sahip olmalarıdır. Genel olarak, bir iyon değiştiricinin bir iyon için ilgisi onun yükü ile artar. Aynı değerlikli iyonlar için ilgi artan atom ağırlığı ile veya hidratize olmayan iyonun hacminin artması ile veya hidratize iyonun çapı ile artar (Haddad ve Jackson, 1990).

## 1.9. Bölünme Oranları

Bölünme oranı, belirli bir ortamda reçine ile temasta olan iyonun, dengenin oluşmasından sonra, reçine üzerinde bulunan miktarı ile, çözeltide kalan miktarı arasındaki oranı göstermektedir. İncelenen maddelerin reçineye olan ilgileri ve elüsyonda geliş sıraları hakkında bilgi vermektedir.

Bölünme oranları, deneysel olarak banyo (statik) metodu ile saptanabilir. Bu metotta, bilinen bir iyonik formdaki iyon değiştirici reçinenin bilinen bir miktarı, bilinen bileşen ve hacimdeki çözeltiliye eklenir. Karıştırma veya çalkalama işlemi ile, iyon değiştirici reçinenin çözelti ile dengeye ulaşması sağlanır. Dengeye ulaştıktan sonra, gerekiyorsa reçine süzme, çöktürme veya santrifüjleme yöntemlerinin herhangi birinden yararlanılarak çözelti fazından ayrılır. Çözelti fazı analiz edilerek, katyon konsantrasyonundaki değişim saptanır. Bu metotla yapılan ölçümlerde, yaklaşık 1 g kadar reçine ve 250 ml'ye kadar çözelti hacmi alınabilir. Bölünme oranları aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanabilir:

$$K_d = \frac{\text{Reçinedeki madde miktarı}}{\text{Reçinenin ağırlığı, g}} \div \frac{\text{Çözeltideki madde miktarı}}{\text{Çözeltinin hacmi, ml}} \quad (1-21)$$

Bölünme oranı ile elüe edilen iyonun pik maksimumuna ulaşmak için gerekli olan elüent hacmi arasında önemli bir ilişki vardır.

$$V = K_d \cdot V_o + V_o \quad (1-22)$$

Burada  $V_o$  reçine tanecikleri arasındaki boşluklardaki sıvı hacmini,  $K_d$  bölünme oranını,  $V$  de incelenen elementin elüsyon sırasında geldiği pik maksimumuna karşı gelen hacmi göstermektedir. Reçine tanecikleri homojen ise,  $V_o$  değeri reçine kolonu hacminin yaklaşık % 47'sine eşit olmaktadır (Korkish, 1989; Jeffery ve ark., 1991).

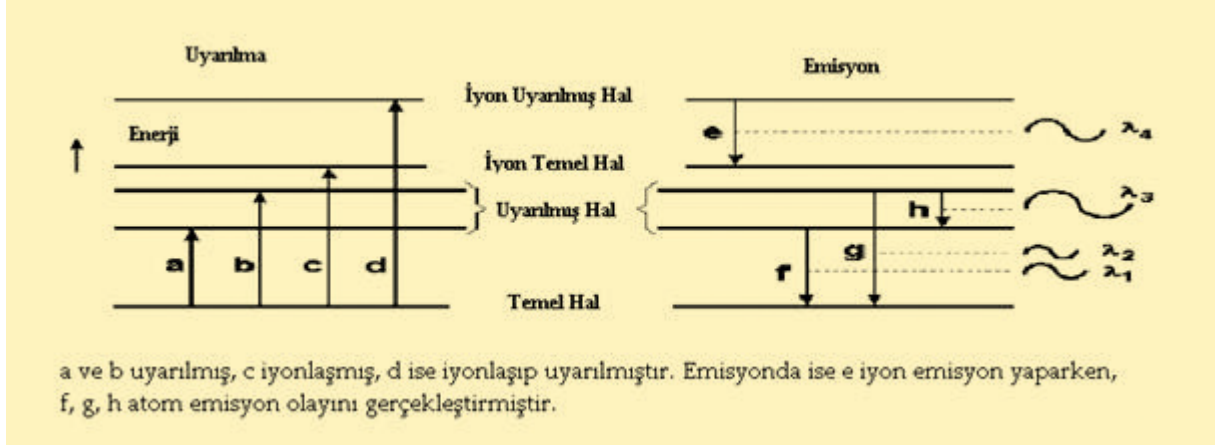


### **1.10. Metal İyonu ile Ligand Arasındaki İlişkiler**

Metal iyonunu belirli bir geometrik düzen içinde saran iyon veya moleküllerle ligand, metal iyonunun ligandlarla oluşturduğu bileşiklere ise kompleks adı verilmektedir. Bu kompleksler, metal iyonu ve onun çevresinde koordine olmuş ligandların taşıdıkları yüklere bağlı olarak anyonik, katyonik veya nötral bir molekül olabilirler. Eğer, ligand bir tane donör atoma sahipse, metal atomu ile oluşturduğu kompleks basit kompleks, birden fazla donör atoma sahipse de, oluşan kompleks şelat adını alır. Reçinedeki fonksiyonel grupların cinsine göre anyonik, katyonik veya nötral gruplar çözelti ile reçine arasında kendi denge sabitlerine göre dağılırlar (Haddad ve Jackson, 1990).

### **1.11. Atomik Emisyon Spektrofotometresi ile İlgili Genel Bilgiler**

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak, uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış hal kararsız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Emisyon spektrofotometresi, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerjili düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesi ilkesine dayanır. Tabiattaki bulunan elementleri atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu da farklıdır.



Şekil 1.1 Atomik emisyon spektrofotometresinin çalışma prensibi

Atomik emisyon spektrofotometresi, uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre isimlendirilir. Örneği atomlaştırmak ve uyarmak için alevin kullanıldığı yöntemle alev emisyon spektroskopisi, elektriksel boşalım ve plazma gibi yüksek enerji kaynağı kullanılan yöntemle ise atomik emisyon spektroskopisi veya optik emisyon spektroskopisi denir.

### 1.11.1. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

Katyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Gaz halindeki iyon akımı olarak da tanımlanabilir. Plazmanın dışarıya yükü sıfırdır. Yani negatif yüklerin toplamı yaklaşık pozitif yüklerin toplamına eşittir. Plazmadaki katyonlar farklı katyonlardan meydana gelir. Örneğin argon plazmasında, argon katyonları, elektronlar ve analiz yapılan numunedeki buharlaşan atomların katyonları bulunmaktadır. Numunedeki buharlaşan atomların katyonları miktar olarak argon katyonları ve elektronlardan azdır. Bir plazmada argon iyonları oluştuğundan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halini sürdürülmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine

sahiptir. Yani argon katyonları enerji absorplayarak ortamın sıcaklığı yaklaşık 10000 K de sabit olarak tutulur. Aşağıda plazmanın şekli gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Plazma kaynaklı emisyon spektroskopi cihazı

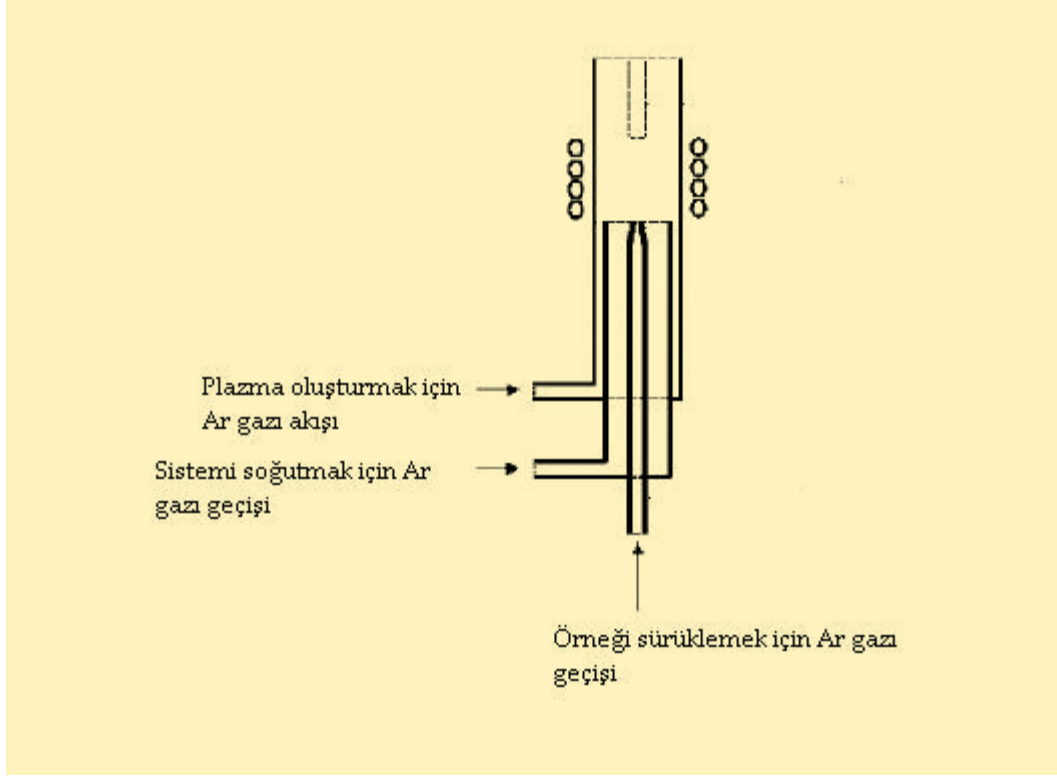
Üç tip yüksek sıcaklık plazması vardır. Bunlar:

- 1) İndüktif eşleşmiş plazma (ICP)
- 2) Doğru akım plazması (DCP)
- 3) Mikrodalga plazma (MIP)'dir.

### **1.11.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)**

İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı iç içe geçmiş üç kuvars borudan (torch) yapılmıştır. Bunların arasından dakikada 10-17 mL argon gazı geçmektedir. En geniş borunun çapı 2.5 cm'dir. Bu borunun üst kısmında suyla soğutulan radyo indüksiyon bobini bulunur. Radyo indüksiyon jeneratörünün gücü 27 veya 41 Mhz'de 0.5-2 kw'dır. Akan argonun iyonlaşması bir Tesla bobininden kıvılcım ile başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımları ile

etkileşir. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 10000 K'e kadar yükü kəlir.

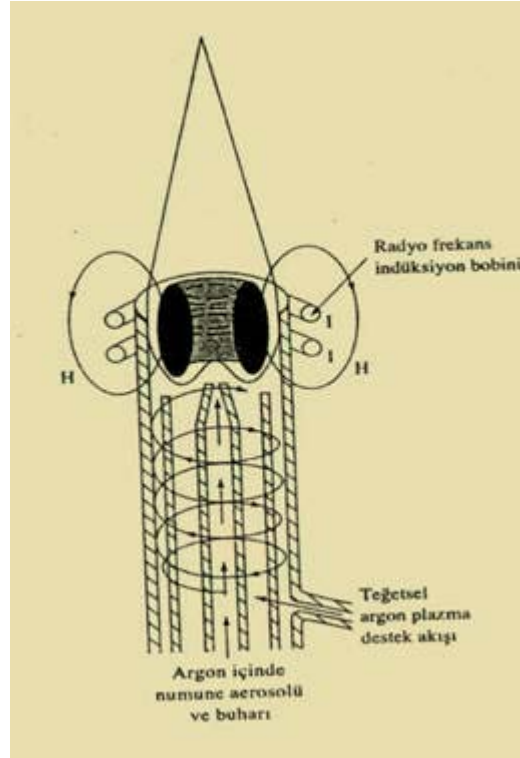


Şekil 1.3. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP)

En içteki kuvarz borudan geçen argon gazı akışıyla plazma içerisinde numune taşınır. Numune cihaza 3 şekilde ilave edilebilir.

- Aerosol halinde: Ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla oluşan çok küçük damlacıklar argon gazı yardımıyla plazmaya taşınır.
- Buhar halinde: Plazmaya sıvı ve katı numuneleri vermek için elektrotermal buharlaştırıcılar kullanılır.
- İnce toz halinde: Nebulizer yerine lazer kullanılır.

Numune atomları taşıyıcı argon gazı sayesinde 4000-8000 K sıcaklığındaki bölgeye ulaşır. Burada 2 ms kalırlar. Bu sıcaklıkta atomlaşma olur. Sıcaklığın bu kadar yüksek olması sonucunda diğer yöntemlerde karşılaşılan kimyasal girişim sorunu ile daha az karşılaşılrken iyonlaşma girişimi yok denecek kadar az olur. Plazma sıcaklığı her bölgede aynıdır ve bu nedenle self absorpsiyon ve self dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz.



Şekil 1.4. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı

Emisyon spektroskopisinde cihazlar üç temel tiptedir:

- Ardışık : Uyarma süresi uzundur, daha çok numune ve daha çok zaman gerektirir.
- Simultane çok kanallı : Çok sayıda elementin emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda ölçer, iyi analitik kesinlik sağlar.

- Fourier dönüşümlü : 170 nm-1000 nm dalgaboyu aralığında, yüksek ayırıcılık, büyük dinamik aralık, yüksek doğruluklu dalga boyu ölçümü yapar. Ayırma gücü ile ilgili sorunlar vardır.

Kullanılan Dedektörler:

- Fotoçoğaltıcı Tüpler (PMT)
- Yük Transfer Cihazlar (CTD):
  - Yük Enjeksiyon Cihazlar (CID)
  - Yük Eşleşmiş Cihazlar (CCD)

(Gü ndü z1999; <http://www.kimyaevi.org>)

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Collins ve ark. (1988), hazırladıkları sentetik karışımlardaki Cr(III) ve Cr(VI) türlerini iyon kromatografisi ile ayırmışlardır. Bu amaçla sodyum formunda katyon değiştirici reçine kullanmışlardır. Topladıkları fraksiyonlardaki Cr(III) ve Cr(VI) konsantrasyonlarını ise radyometrik yöntemle saptamışlardır. Uyguladıkları bu yöntemin, sulu çözeltilerden Cr(III) ve Cr(VI) türlendirmesinde başarıyla kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Powell ve ark.(1995), endüstriyel atıklarda bulunan Cr(III), Cr(VI) ve toplam krom miktarlarını ICP-MS ile birleştirilmiş HPLC kullanarak belirlemişlerdir. Ayrıca, örneğin pH'ı, miktarı, elüentin konsantrasyonu, akış hızı, basınç gibi kolon verimini etkileyen faktörleri incelemişlerdir. Endüstriyel atıklarda 0.01-0.4  $\mu\text{g L}^{-1}$  arasında Cr(VI) bulunduğunu, Cr(III) miktarının ise Cr(VI)'dan daha az olduğunu ancak 3 hafta bekletildiğinde Cr(VI)'nın Cr(III)'ya indirgeniğini belirtmişlerdir. Çözeltilerin pH'sının oksidasyon kademelerinin kararlılığını etkilediği ortaya koymuşlardır.

Andrle ve ark.(1997), galvanik endüstrisine ait atık sularındaki krom türlerini belirlemişlerdir. Amonyum pirolidinditiyonatın Cr(III) ve Cr(VI) ile farklı kompleksler oluşturmasından yararlanarak, öncelikle ters faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi aracılığıyla Cr(III) ve Cr(VI)'yı birbirlerinden ayırmışlardır. Krom türlerinin konsantrasyonlarını belirlemede 3 farklı yöntemden yararlanmışlardır. Bunlar UV, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi ve ICP – MS'dir. Her 3 metodun da tayin sınırlarını ve kesinliklerini hemen hemen aynı mertebeden bulduklarını ve atık sularındaki Cr(III) ve Cr(VI) konsantrasyonlarının saptanmasında bu 3 tayin yönteminin de başarıyla kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Barnowski ve ark. (1997), musluk suyunda bulunan krom türlerini iyon kromatografisi ile birleştirilmiş ICP – MS aracılığı ile belirlemişlerdir. Elüent olarak Cr(VI) için 0.3 M  $\text{HNO}_3$  (pH=0.5) ve Cr(III) için de 1.0 M  $\text{HNO}_3$  (pH=0)

kullanmışlardır. Hem Cr(VI) anyonunun hem de Cr(III) katyonunun tutunmasını sağlamak için, anyon değiştirici ve katyon değiştirici içeren karışık yataklı kolon ile çalışmışlardır. Toplam krom konsantrasyonunu  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak belirlemişler ve bunun da neredeyse tamamının Cr(VI)'ya ait olduğunu ileri sürmüşlerdir. Cr(VI) konsantrasyonunun bu kadar fazla bulunmasını, içme sularını temizlemek amacıyla kullanılan ozonun Cr(III)'leri Cr(VI)'ya yükseltmiş olabileceğine bağlamışlardır.

Collins ve ark.(1997), hazırlamış oldukları sentetik karışımdan Cr(III) ve Cr(VI)'yı hem HPLC hem de açık kolon katyon değişimi kromatografisi aracılığıyla ayırmışlardır. Ayrılan krom türlerinin konsantrasyonlarını ise radyometrik metod ile belirlemişlerdir. Ayrıca açık kolon katyon değişimi kromatografisinde elüent olarak HClO<sub>4</sub>'ün farklı konsantrasyonlardaki ( 0.01 M, 0.1 M, 1 M ) çözeltilerini ve HClO<sub>4</sub>'ün Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ve La(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile farklı oranlardaki karışımlarını kullanmak suretiyle Cr(III)'ün çeşitli polimerik komplekslerini de ayırmışlardır.

Zayed ve ark.(1998), 11 çeşit sebze örneğinde (lahana, kara lahana, kıvırcık lahana, karnabahar, kereviz, bezelye, soğan, Frenk soğanı, marul, ıspanak ve çilek ) bulunan krom türlerini (Cr<sup>+3</sup> ve CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) X ışınları absorpsiyon spektroskopisi ile belirlemişlerdir. En yüksek krom konsantrasyonları lahana, kara lahana, karnabahar gibi turpgiller familyasına ait sebzelerde bulmuşlardır. Yüksek enerjili X ışınları absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirdikleri türlendirme analizlerinin inceledikleri bütün bitki türlerindeki CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 'ların Cr<sup>+3</sup> 'lere dönüştüğünü gösterdiğini ileri sürmüşlerdir.

Coedo ve ark.(2000), çelik üretimi sırasında ortaya çıkan katı atıklarda krom türlendirmesi yapmışlardır. Bu amaçla, katı atıkları NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımı ile eritme işlemine tabi tutarak çözünürleştirdikten sonra, Dowex 1-X8 anyon değiştirici reçinede Cr(VI) iyonlarının, Dowex 50 W-X8 katyon değiştirici reçinede de Cr(III) iyonlarının tutunmasını sağlamışlardır. Cr(VI) iyonlarının elüsyonunda elüent olarak HNO<sub>3</sub> ve Cr(III) iyonlarının elüsyonunda ise elüent olarak HCl çözeltisi kullanmışlardır. Her iki



iyonun da konsantrasyonlarının belirlenmesinde ICP-MS'den yararlanılmışlar. Katı atıklarda  $1.08-4.00 \mu\text{g ml}^{-1}$  arasında Cr(VI),  $1.30-5.52 \mu\text{g ml}^{-1}$  arasında Cr(III) olduğunu belirlemişlerdir.

Dirilgen ve Doğan (2002), su mercimeği bitkisini kullanarak Cr, Cu, ve Zn arasındaki toksik etkileşimleri belirlemek amacıyla basit ve doğru bir yöntem geliştirmeye çalışmışlardır. Ayrıca, krom toksiditesini de  $\text{Cr}^{+6}$  ve  $\text{Cr}^{+3}$  türleri açısından karakterize etmişlerdir. Türlendirme analizlerini farklı aktivitedeki alüminalleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bitkideki metal iyonu konsantrasyonlarını ise FAA spektrometresi ile belirlemişlerdir. Bakır ve çinko varlığında, su mercimeği bitkisinde  $\text{Cr}^{+3}$  konsantrasyonunun  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonundan daha fazla olduğunu saptamışlar ve bu oranın ortamdaki  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  ve toplam Cr konsantrasyonunu arttırdıklarında da değişmediğini gözlemlemişlerdir.

Lopez de Ruiz ve ark.(2002), kromun tıbbi bitkilerin çoğunluğunda bulunan bir element olduğunu ve bu nedenle de eser miktarlarının tayin edilmesinin son derece önemli olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu amaçla hazırlamış oldukları sentetik örneklerde ve karahindiba bitkisinde bulunan krom miktarlarını X-ışınları floresans yöntemiyle belirlemişlerdir. Ve bu yöntemin krom elementinin eser miktarlarını bile belirlemede başarı ile kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Panichev ve ark.(2003), Güney Afrika'da krom madenlerinin bulunduğu bölgedeki toprak örneklerinin toplam krom ve Cr(VI) içeriklerini belirlemişlerdir. Toplam krom konsantrasyonlarının saptanmasında, toprak örneklerini mikro dalga fırında, asit karışımları ile çözünürleştirdikten sonra elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresinden yararlanmışlardır. Toprak örneklerinden Cr(VI)'nın ekstrakte edilmesinde su,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  olmak üzere 3 farklı madde kullanmışlardır. Daha sonra, Cr(VI) konsantrasyonları yine elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi aracılığıyla saptanmıştır. Cr(VI) için en iyi sonuçları 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile ekstraksiyon işlemini gerçekleştirdiklerinde elde ettiklerini belirtmişlerdir. Toprak örneklerindeki

toplam krom konsantrasyonunu 1020 – 1390  $\mu\text{g g}^{-1}$  arasında, krom(VI) konsantrasyonunu ise 1.9 – 2.2  $\mu\text{g g}^{-1}$  arasında bulmuşlardır.

Köleli (2004), Mersin’de kromat fabrikası civarında bulunan ve tarımsal faaliyetlerin sürdürüldüğü 12 farklı tarladan toprak örnekleri almıştır. Krom türlerini ayırmak için bir dizi ekstraksiyon işlemi uygulamış ve ekstraktlardaki krom miktarlarını AAS ile belirlemiştir. Bu toprak örneklerinde kromun en yaygın formunun organik form olduğunu, kromun en düşük konsantrasyonunun ise karbonat formunda bulunduğunu ortaya koymuştur. Krom formlarının dağılımında, toprağın pH’ının organik madde ve  $\text{CaCO}_3$  içeriğinin önemli rol oynadığını belirtmiştir.

Panichev ve ark.(2005), Güney Afrika ve Rusya’da kromca zengin topraklarda yetişen çeşitli bitkilerdeki toplam krom ve Cr(VI) konsantrasyonlarını belirlemiştir. Örneklerdeki Cr(VI) miktarlarını sodyum karbonat eritişinden sonra elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresinden yararlanarak saptamışlardır. Toplam krom konsantrasyonlarının belirlenmesinde de aynı cihazı kullanmışlardır. Bitkilerin gerek yapraklarında gerekse saplarında toplam krom konsantrasyonunu 0.5 – 10  $\mu\text{g g}^{-1}$  arasında, krom(VI) konsantrasyonunu ise 0.04 – 0.7  $\mu\text{g g}^{-1}$  arasında bulmuşlardır.

Narendhirakannan ve ark.(2005), vanadyum, çinko, krom, demir, bakır, nikel, potasyum ve sodyum gibi elementlerin pankreastaki  $\beta$ -hücrelerini aktive ederek kandaki normal şeker miktarını düzenlemede önemli rol oynadıklarını ortaya koymuşlardır. Hindistan’da yetişen 4 çeşit tıbbi bitkide bulunan Cu, Ni, Cr, V, Fe, Zn, Na ve K miktarlarını AAS aracılığıyla belirlemiştir.

Başgel ve Erdemoğlu (2006), Türkiye’de tıbbi bitki olarak yaygınca kullanılan papatya, rezene, ıhlamur, ısırgan, kuşburnu, adaçayı ve sinamekide bulunan 14 elementin ( Al, Ba, Ca, Co, Cd, Cr, Cu, Mg, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn ) konsantrasyonlarını belirlemiştir. Bitki örneklerini asit karışımları ile (  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  ) mikro dalga fırında çözünürleştirildikten sonra, ICP – AES aracılığıyla içerdikleri elementlerin konsantrasyonlarını tayin etmişlerdir. Papatyada 1.22, rezenede

1.04, ihlamurda 0.34, ısırganda 1.20, kuşburnunda 0.92, adaçayında 2.12 ve sinamekide 0.34 mg kg<sup>-1</sup> krom olduğunu bulmuşlardır. Tıbbi amaçlarla tüketilen bu bitkilerde, incelemiş oldukları elementlerin hiçbirinin toksik seviyelerde olmadığını ortaya koymuşlardır.

Naga Raju ve ark.(2006), diyabete karşı etkili olan 8 çeşit tıbbi bitkide bulunan 13 elementin (Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr) konsantrasyonlarını parçacık uyarımlı X-ışınları emisyon spektroskopisi ile belirlemişlerdir. Bu bitkilerde, 15.1-68.4 µg g<sup>-1</sup> arasında krom bulunduğunu saptamışlardır. Ayrıca, başta krom olmak üzere K, Ca, Mn, Cu ve Zn' nun insülinin aktivitesini artırıcı etkiye sahip olduklarını belirtmişlerdir.

Szentmihalyi ve ark. (2006), Orta Avrupa'da halk arasında yaygınca kullanılan bitkisel ilaçlardaki Fe, Zn, Cr gibi elementlerin konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar bu ilaçlarda ortalama 355.7 mg kg<sup>-1</sup> demir, 84.73 mg kg<sup>-1</sup> çinko ve 3.82 mg kg<sup>-1</sup> krom bulunduğunu göstermiştir. Vücudun günlük metal iyonu ihtiyacını karşılamak amacıyla bu tür bitkisel çayların içilmesinin son derece önemli olduğunu ve ayrıca bu çaylarda bulunan metal iyonlarının bazı komplikasyonları önlemede iyileştirici etkiye sahip olduklarını ileri sürmüşlerdir.

Tüzen ve Soylak (2006), Tokat iline ait deniz suyu, nehir suyu ve musluk suyu örneklerinde bulunan Cr(III) ve Cr(VI) konsantrasyonlarını saptamışlardır. Cr(III)'ü Chromosorb 108 reçinesi üzerinde ditizonat şelatı şeklinde adsorblanması özelliğinden yararlanarak ayırmışlardır. Daha sonra da, Cr(VI)'yı der. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve etanol ile indirgemek suretiyle toplam krom konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Toplam krom konsantrasyonu ile Cr(III) konsantrasyonu arasındaki farktan yararlanarak da Cr(VI) konsantrasyonunu hesaplamışlardır. Ayrıca sulu çözeltinin pH'ı, dithizon miktarı, elüentin tipi, örnek hacmi, akış hızı gibi analitik parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Musluk sularında ortalama 0.0015 µg ml<sup>-1</sup> Cr(III), 0.003 µg ml<sup>-1</sup> Cr(VI), nehir suyunda

0.0021  $\mu\text{g ml}^{-1}$  Cr(III), 0.0067  $\mu\text{g ml}^{-1}$  Cr(VI) ve deniz suyunda 0.0036  $\mu\text{g ml}^{-1}$  Cr(III), 0.0092  $\mu\text{g ml}^{-1}$  Cr(VI) bulmuşlardır.

Narukawa ve ark.(2007), Avustralya'da kömürle çalışan 9 farklı elektrik santralından aldıkları uçucu kül örneklerindeki Cr(III) ve Cr(VI) konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Uçucu küllerden kromu 0,01 M NaOH ile ayırdıktan sonra, ICP – AES aracılığıyla toplam krom konsantrasyonunu tayin etmişlerdir. Cr(III) ve Cr(VI) konsantrasyonlarının belirlenmesinde ise iyon kromatografisinden yararlanmışlardır. Bu amaçla  $-\text{Et}_2\text{Me}^+$  gruplu anyon değiştirici reçine, 4.6 mm x 75 mm boyutlarında kolon ve elüent olarak da 0.05 M  $\text{HNO}_3$  / %0.5'lik  $\text{CH}_3\text{OH}$  çözeltisini kullanmışlardır. Uçucu kül örneklerinde 18 – 130  $\text{mg kg}^{-1}$  arasında toplam krom, 0.041 – 1.280  $\text{mg kg}^{-1}$  arasında krom(VI) ve 16.96 – 129.96  $\text{mg kg}^{-1}$  arasında krom(III) bulunduğunu ortaya koymuşlardır.

Juneja ve Prakash (2008), kış mahsülü olarak yetiştirilen mısırların odunsu dokusunda bulunan krom türlerini elektroforetik çalışma ile belirlemişlerdir. Kağıt elektroforezi ile türlendirme analizinin, anyonik kompleksleri oluşturmak için karboksilat gibi organik ligandlarla katyonik Cr(III)'ün reaksiyona girmesine dayandığını ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, bu hareketli ve çözünürlük komplekslerin mısırların yenilen kısımlarında ve yapraklarında depolandığını, toksik Cr(VI)'nın buralarda önce indirgenip, sonra kompleksleştiğini belirtmişlerdir.

Shtiza ve ark.(2008), öncelikle Arnavutluk'un önemli miktarlarda kromit yataklarına sahip bir ülke olduğunu ve krom üretiminde dünyada 3.sırada olduklarını belirtmişlerdir. Arnavutluk'ta bulunan göl ve denizle bağlantısı kesilmiş olan göllerden almış oldukları tortularda ve yüzey suyu örneklerinde bulunan 8 farklı metalin ( Cr, Na, Ca, K, Mg, Al, Fe, Mn ) konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Ayrıca krom için türlendirme çalışması yaparak  $\text{Cr}^{+3}$  ve  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonlarını da tayin etmişlerdir. Yüzey sularında maksimum  $\text{Cr}^{+6}$  konsantrasyonunu 168  $\text{mg L}^{-1}$  olarak bulduklarını ve bu değerın Dünya Sağlık Örgütü tarafında izin verilen maksimum konsantrasyonun

( 0.05 mg L<sup>-1</sup> ) çok üzerinde olduğunu belirtmişlerdir. Bu gibi suların sulama amacıyla dahi kullanılmaması gerektiğini ileri sürmüşlerdir.

Bartwall ve ark.(2008), Hindistan'da yetişen ve tıbbi amaçlarla kullanılan 5 çeşit bitkiyi trafiğin en yoğun olduğu, sanayinin bulunduğu ve dinlenme alanı olarak kullanılan 3 farklı çevreden toplamışlardır. Bu bitkilerde bulunan Pb, Cd, Cr ve Ni miktarlarını ICP-AES aracılığıyla belirlemişlerdir. İncelemiş oldukları metallerin konsantrasyonlarının bitkiden bitkiye değiştiğini ileri sürmüşlerdir. Aynı şehrin farklı çevrelerinden toplanan aynı cins bitkilerin ağır metal içeriklerinin farklı olduğunu, örneğin sanayin bulunduğu, trafiğin yoğun olduğu bölgelerde ağır metal konsantrasyonunun arttığını belirtmişlerdir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalar sırasında aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır. Kimyasal maddeler kullanılmadan önce herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmemiştir. Kimyasal maddelerin adı, formülü, alındıkları firma ve katalog numaraları aşağıda verilmiştir.

<b><u>Kimyasal madde adı ve formülü</u></b>	<b><u>Firma adı ve katalog numarası</u></b>
Amonyum asetat ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )	Merck 101116
1,5-Difenil karbazit ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ )	Merck 103091
Dowex 1X4-400 İyon değiştirici reçine	Sigma-Aldrich 428604
Etilen di amin tetra asetik asit di amonyum tuzu ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8$ )	Fluka 03640
Hidroklorik asit (HCl)	Merck 100314
Krom(III)nitrat ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ )	Sigma-Aldrich 239259
Nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ )	Merck 100443
Okzalik asit ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )	Sigma-Aldrich 319201
Potasyum kromat ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )	Sigma-Aldrich 216615
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck 106462
Sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	Merck 106392
SRM 1573 a	N.I.S.T.
Sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Merck 100713

### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışma süresince kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

<b><u>Cihazın adı</u></b>	<b><u>Özellikleri (Marka / Model)</u></b>
UV/ VIS spektrofotometre	UV-1208 SHIMADZU
pH metre	İnoLab. wtw serisi
Analitik terazi	Sartorius BL210S
Etü v	Nü veFN 400
ICP-AES	Varian, QEC 1401 Model
Çalkalayıcı	Heidolph, inkubator 1000

### 3.2. Metot

#### 3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

- a) HCl : Şişe üzerindeki özellikler kullanılarak (d: 1.19 g/cm<sup>3</sup> , % 37'lik) 2 M'lık HCl çözeltisi hazırlandı.
- b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Şişe üzerindeki özellikler kullanılarak (d: 1.84 g/cm<sup>3</sup>, % 98'lik) 0.01M'lık ve 1 M'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri hazırlandı.
- c) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 0.05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ın sudaki çözeltisi hazırlandı.
- d) NaOH : 2 M'lık ve 1 M'lık NaOH'in sudaki çözeltileri hazırlandı.
- e) C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> : 0.04 M C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>'in asetonadaki çözeltisi hazırlandı.
- f) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 5.10<sup>-3</sup>, 7.5.10<sup>-3</sup> ve 0.01 M'lık H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'in sudaki çözeltileri hazırlandı.
- g) Tampon çözelti : 25 g amonyum asetat, 1.5 g EDTA di sodyum tuzu, 40 ml su, 12.5 ml asetik asit eklenerek tampon çözelti hazırlandı.
- h) EDTA-2NH<sub>4</sub> : 10<sup>-3</sup>, 2.10<sup>-3</sup> ve 3.10<sup>-3</sup> M'lık sudaki çözeltileri hazırlandı.

### **3.2.2. Örneklerin Alınması**

Hatay Bölgesinde yetişen ve tıbbi amaçlarla kullanılan 22 çeşit bitki, bu bölgede satış yapan 5 farklı aktardan temin edilmiştir. Her bir bitkinin bu 5 çeşidi, iyice harmanlandıktan sonra, polietilen kaplara yerleştirilmiştir. Analize başlamadan önce, tıbbi bitki örnekleri, porselen havanda iyice ezilip, toz haline getirilmiş ve etüvde 80 °C’ de 24 saat süreyle kurutulmuştur.

### **3.2.3. Tıbbi Bitki Örneklerinin İçerdiği Toplam Krom Konsantrasyonlarının Belirlenmesi**

Kurutulmuş tıbbi bitki örneklerinden yaklaşık 0.25 g alınarak 24 saat süre ile 5 ml derişik (%65’lik) HNO<sub>3</sub>’de bekletilmişlerdir. Süzgeç kağıdından süzöldükten sonra, saf su ile 50 ml’ ye seyreltilmişlerdir. Daha sonra, ICP-AES aracılığıyla örneklerin içerdiği toplam krom konsantrasyonları belirlenmiştir.

### **3.2.4. Tıbbi Bitki Örneklerinin Türlelendirmeye Uygun Olarak Çözünürleştirilmesi**

Kurutulmuş tıbbi bitki örneklerinden yaklaşık 0.25 g alınarak üzerlerine 50’ şer ml 0,05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi eklenmiştir. İyice karıştırıldıktan sonra 100 ml’lik ağzı kapalı nuçe erlenlerine aktarılmışlardır. Nuçe erlenlerinin vakum borularından azot gazı geçirildikten sonra, vakum boruları parafilm ile hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Daha sonra, nuçe erlenleri sıcak su banyosunda 4 saat süreyle bekletilmişlerdir. Süzgeç kağıdından süzöldükten sonra, süzöntülerin bir kısmında ICP – AES aracılığıyla krom tayini yapılmıştır. Böylece bitki örneklerindeki toplam krom konsantrasyonları ikinci bir yöntemle daha belirlenmiştir. Süzöntülerin ikinci kısımları ise, krom türlelendirmesi çalışmalarında kullanılmıştır.



### **3.2.5. Standart Referans Maddedeki Toplam Krom Konsantrasyonunun Belirlenmesi**

Hem ICP-AES' nin kalibrasyonunun kabul edilebilir sınırlarda olup olmadığının belirlenmesi, hem de örneklerdeki toplam krom konsantrasyonlarının tayini için kullanılan yöntemlerin uygun olup olmadığının saptanması amacıyla, sertifikalı standart referans madde olarak SRM 1573 a domates yaprağı kullanılmıştır. Bu amaçla SRM 1573 a'dan 0.25 g' lık numuneler alınarak bölüm 3.2.3. ve 3.2.4.' de anlatılan prosesler uygulanarak, toplam krom konsantrasyonları belirlenmiştir.

### **3.2.6. Dowex 1 - X4 Kuvvetli Bazik Anyon Değişirici Reçinenin Hazırlanması**

Ticari reçinelerde, etiketin üzerinde belirtilen sınırlardan çok daha küçük tanecikler bulunmaktadır. Bu ince taneciklerin, kolonun süzgecinden geçmesini veya süzgeci tıkamasını önlemek için uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla, reçine bir beherde saf su ile karıştırılmıştır. Büyük tanecikler dibe çöktükten sonra üstte kalan bulanık sıvı dekante edilmiştir. Bu işleme yıkama suları renksiz oluncaya kadar devam edilmiştir. Sonra şişme yoluyla hacim genişlemesinin tamamlanması için reçine bir gece suda bekletilmiş ve birikim yoluyla kolona doldurulmuştur. Daha sonra reçinenin iyileştirilmesi için aşağıdaki işlemler yapılmıştır:

- Kolondan, turnosol kağıdına asidik reaksiyon verinceye kadar 2 M HCl geçirilmiştir.
- Turnosol kağıdına nötr reaksiyon verinceye kadar saf su geçirilmiştir.
- Turnosol kağıdına bazik reaksiyon verinceye kadar 2 M NaOH geçirilmiştir.
- Tekrar turnosol kağıdına nötr reaksiyon verinceye kadar saf su geçirilmiştir.
- Yine turnosol kağıdına asidik reaksiyon verinceye kadar 2 M HCl geçirilmiştir.

- Son olarak da, turnosol kağıdına nötr reaksiyon verinceye kadar saf su geçirilmiştir.

Daha sonra, reçine trompta süzülerek, geniş bir kristalizuarda üzeri gözenekli kağıtla kapatılarak, havada kurumaya bırakılmıştır.

### 3.2.7. Nem Tayini

Havada kurutulmuş olan reçineden, istenilen sayıda 0.5 g'lık hassas tartımlar alınmıştır. Birinci ve sonuncu örnek etüvde 100 °C'de 24 saat süreyle bekletilmiştir. Her iki örneğin nem miktarları ortalaması, başlangıçta alınan tartımdan çıkarılarak kuru reçine miktarı bulunmuştur.

### 3.2.8. Bölünme Oranlarının Belirlenmesi

Krom tüplerinin bölünme oranları hem EDTA'nın amonyum tuzunun 3 farklı konsantrasyonu ile ( $10^{-3}$  M ;  $2.10^{-3}$  M ve  $3.10^{-3}$  M) hem de EDTA- $2NH_4$  – okzalik asit karışımının 3 farklı konsantrasyonu ile ( $10^{-3}$  M –  $5.10^{-3}$  M ;  $10^{-3}$  M –  $7.5.10^{-3}$  M ve  $10^{-3}$  M – 0.01 M) çalışılarak belirlenmiştir. Hassas olarak tartılmış ve nem miktarları bilinen 0.5 g'lık reçineler kolonlara konularak tüplerlerinden istenilen konsantrasyonlarda EDTA- $2NH_4$  ve EDTA- $2NH_4$  – okzalik asit çözeltileri geçirilmiştir. Çözeltilerin giriş ve çıkış pH'ları aynı oluncaya kadar bu işlemlere devam edilmiştir. Dengeye ulaşıldıktan sonra, reçineler trompta süzülerek, ağzı iyice kapanabilen cam kaplara aktarılmışlardır. Üzerlerine 0.7 meq katyon içeren aynı konsantrasyondaki EDTA- $2NH_4$  ve EDTA- $2NH_4$  – okzalik asit çözeltilerinden 50'şer ml ilave edilmiştir. Literatürde, toplam katyon miktarının toplam reçine kapasitesine oranını gösteren q değeri 0.4 alındığında en iyi sonuçların elde edileceği belirtilmektedir (Parker,1968). Bu nedenle,

bölü nme oranları  $q = 0.4$  alınarak belirlenmiştir. Dowex 1- X4 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin kapasitesi  $3.5 \text{ meq g}^{-1}$  kuru reğinedir. Buradan toplam katyon miktarı  $0.7 \text{ meq}$  olarak bulunmuştur. Dolayısıyla, bölü nme oranları  $0.5 \text{ g}$  reçine ve  $0.7 \text{ meq}$  katyon içeren  $50 \text{ ml}$ 'lik çözeltiler için belirlenmiştir. Daha sonra, bu karışımlar  $15$  saat süreyle sarsıntılı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında,  $350 \text{ devir dak}^{-1}$  hızla çalkalanmaya bırakılmıştır. Denge reaksiyonunun tamamlanmasından sonra, dengeden önceki ve sonraki çözeltilerin konsantrasyonları ICP-AES aracılığıyla belirlenmiş ve bölü nme oranları (1.9.1.) eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

### **3.2.9. Cr (III) – EDTA Kompleksinin Oluşturulması**

Türlendirmeye uygun olarak çözünürleştirilen tıbbi bitki örneklerine ait süzüntülerden yaklaşık  $5$ 'er ml alınarak, üzerlerine  $5$ 'er ml  $10^{-3} \text{ M}$  EDTA- $2\text{NH}_4$  çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin pH'ları  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  aracılığıyla  $6$ 'ya ayarlanmıştır. Cr (III) – EDTA komplekslerinin oluşmasını sağlamak için  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $30$  dakika süreyle bekletilmişlerdir. Böylece  $\text{CrY}^-$  anyonik komplekslerinin oluşması sağlanmıştır.

### **3.2.10. Hazırlanan Sentetik Çözeltideki Krom Türlerinin Tayini**

$25 \text{ cm}$  uzunluğunda ve  $1,5 \text{ cm}$  çapındaki, sıcak su geçişine izin vermek amacıyla dışında ceket ve dibinde gözenekli porselen süzgeç bulunan cam kolona, iyileştirme işlemine tabi tutulmuş olan reçine, birikim yoluyla doldurulmuştur. Reçinenin  $15 \text{ cm}$ 'den fazlası alınmıştır. Klorür formundaki bu kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine üzerinde, krom türlerinin dağılım katsayılarını arttırmak ve dolayısıyla reçine üzerinde daha iyi tutunmalarını sağlamak amacıyla, kolondan  $50 \text{ ml}$   $1 \text{ M NaOH}$  çözeltisi geçirilmiştir. Ancak reçinenin  $\text{OH}^-$  formu, yüksek pH'a sahip olmasından dolayı, metal

türlerinin adsorbsiyonuna uygun değildir. Bu nedenle 50 ml saf su geçirilerek, reçineden NaOH'ın aşırısı uzaklaştırılmıştır. Örnek çözeltileriyle, reçine yatağının pH'ını aynı değerde tutabilmek için de kolondan 30 ml 0.5 M amonyum asetat tamponu ( pH = 6 ) geçirilmiştir. Diğer taraftan, 0.5 mg L<sup>-1</sup> Cr (VI) ve 1.5 mg L<sup>-1</sup> Cr (III) içerecek şekilde 5 ml'lik sentetik bir çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımdaki Cr(III) bölüm 3.2.7.'de anlatıldığı şekilde CrY<sup>-</sup> anyonik kompleksine dönüştürülmüştür. Daha sonra, bu çözelti reçine üzerine küçük bir pipetle, dikkatli bir şekilde ilave edilmiştir. Elüsyon işlemi sırasındaki pH ile, reçine yatağının pH'ını aynı yapabilmek amacıyla, 10 ml 0.5 M amonyum asetat tampon çözeltisi ( pH = 6 ) geçirilmiştir. Elüsyon işlemi sırasında, elüent olarak 10<sup>-3</sup> M EDTA - 2NH<sub>4</sub> - 0.01 M okzalik asit ( pH = 6 ) karışımı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı, kolonun dış ceketinden sıcak su geçirmek suretiyle 40 °C'de tutulmuştur. Akış hızı, peristaltik pompa aracılığıyla 1 ml dak<sup>-1</sup> olacak şekilde ayarlanmıştır. 5'er ml'lik fraksiyonlar toplanmıştır. Toplanan fraksiyonlarda krom türlerinin kalitatif tayinleri yapılmıştır. Cr(VI)'nın difenilkarbazit ile asidik ortamlarda mor renkli kompleks oluşturma özelliğinden, Cr(III)'ün ise böyle düşük pH'larda difenilkarbazit ile reaksiyona girmemesinden ve ayrıca Cr(VI) konsantrasyonu 0.0052 mg L<sup>-1</sup> olduğunda bile difenilkarbazit ile oluşturduğu kompleksin molar absorptivitesinin 546 nm' de ölçülebilmemesinden yararlanılmıştır. Daha sonra, her bir krom türüne ait fraksiyonlar bir araya getirilerek ICP – AES aracılığıyla krom türlerinin kantitatif analizleri gerçekleştirilmiştir. Bütün ölçümler 3' er kez tekrarlanmıştır. Krom elementi için tayin sınırı 0.040 – 2000 mg L<sup>-1</sup> arasındadır.

### **3.2.11. Tıbbi Bitkilerdeki Krom Türlerinin Tayini**

3.2.10. bölümünde anlatılan prosesin aynısı uygulanmıştır. Burada, sadece reçineye örnek çözeltisi olarak, sentetik karışım yerine, türlendirmeye uygun olarak

çözülmesi için sonra, Cr(III) – EDTA kompleksinin de oluşturulduğu, tıbbi bitki örneklerine ait çözeltiler verilmiştir.

### **3.2.12. Tıbbi Bitkilerdeki Suda Çözünür Cr(VI) Miktarının Belirlenmesi**

Kurutulmuş tıbbi bitki örneklerinden yaklaşık 0.25 g alınarak üzerlerine 50'şer ml saf su eklenmiş ve 30 dakika süreyle kaynatılmışlardır. Süzgeç kağıdından süzildükten sonra, 5'er ml süzüntü alınarak, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aracılığıyla pH'ları 1-2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Difenilkarbazit eklendikten sonra, 546 nm'de absorbanları ölçülmüştür.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yapılan bütün deneysel çalışmalar, bu teze kaynak oluşturan önceki çalışmalar ve elde edilen bulgular tartışılmıştır. Araştırma bulguları ve tartışma, materyal ve metot kısmındaki alt başlıklara uygun olarak verilmiştir.

##### 4.1. Standart Referans Maddedeki Toplam Krom Konsantrasyonunun Belirlenmesi ile İlgili Tartışmalar

Standart referans madde olarak kullanılan SRM 1573 a'nın sertifikasında, içerdiği toplam krom miktarı  $1.99 \pm 0.06 \text{ mg kg}^{-1}$  olarak belirtilmiştir. Gerek  $\text{HNO}_3$ , gerekse  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aracılığıyla gerçekleştirilen çözünürleştirme işlemleri sonucunda elde edilen toplam krom konsantrasyonları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.1.'den, her iki yöntemle de elde edilen toplam krom konsantrasyonlarının, sertifika değeri ile son derece uyumlu oldukları görülmektedir. Bu da, hem ICP – AES' nin kalibrasyonunun kabul edilebilir sınırlarda olduğunu, hem de her iki çözünürleştirme yönteminin de, toplam krom konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. SRM 1573 a'daki Toplam Krom Konsantrasyonuna Ait Sonuçlar

CRM Değeri ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{HNO}_3$ ile yapılan çözünürleştirme	% Bağlı hata	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ile yapılan çözünürleştirme	% Bağlı hata
$1.99 \pm 0.06$	$1.98 \pm 0.02$	-0.4	$1.98 \pm 0.03$	-0.5

## 4.2. Tıbbi Bitki Örneklerinin İçerdiği Toplam Krom Konsantrasyonlarının Belirlenmesi ile İlgili Tartışmalar

Hem HNO<sub>3</sub> hem de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile çözünürleştirilen tıbbi bitki örneklerinin içerdiği toplam krom konsantrasyonları Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Çizelge 4.2. incelendiğinde, her iki yöntemle de belirlenen toplam krom konsantrasyonlarının hemen hemen aynı oldukları görülmektedir.

Çizelge 4.2. Tıbbi Bitkilerdeki Toplam Krom Konsantrasyonuna Ait Sonuçlar

Tıbbi Bitki	Top. [Cr], mg kg <sup>-1</sup> (HNO <sub>3</sub> )	Top. [Cr], mg kg <sup>-1</sup> (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
Papatya	4.21 ± 0.18	4.21 ± 0.17
Meyan kökü	2.80 ± 0.12	2.80 ± 0.12
Oğulotu	2.71 ± 0.10	2.70 ± 0.10
Atkuyruğu	2.66 ± 0.10	2.66 ± 0.09
Anason	1.98 ± 0.06	1.98 ± 0.06
Isırgan	1.92 ± 0.06	1.92 ± 0.06
Biberiye	1.80 ± 0.05	1.80 ± 0.05
Civan perçemi	1.57 ± 0.04	1.57 ± 0.04
Keten	1.47 ± 0.03	1.47 ± 0.03
Hint keneviri	1.39 ± 0.02	1.39 ± 0.02
Defne	1.24 ± 0.02	1.24 ± 0.02
Yeşil çay	1.22 ± 0.02	1.21 ± 0.02
Adaçayı	1.20 ± 0.02	1.18 ± 0.02
Kuşburnu	1.05 ± 0.01	1.05 ± 0.01
Yulaf sapı	0.97 ± 0.01	0.97 ± 0.01
Rezene	0.75 ± 0.01	0.75 ± 0.01
Hint yerelması	0.58 ± 0.01	0.58 ± 0.01
Ihlamur	0.50 ± 0.01	0.50 ± 0.01
Sinameki	0.49 ± 0.01	0.49 ± 0.01
Kantaron	0.43 ± 0.01	0.43 ± 0.01
Kızıl yonca	0.37 ± 0.01	0.37 ± 0.01
Çakşır	0.33 ± 0.01	0.33 ± 0.01

### 4.3. Bölünme Oranlarının Belirlenmesi ile İlgili Tartışmalar

Krom türlerinin bölünme oranları hem EDTA'nın amonyum tuzunun 3 farklı konsantrasyonu ile ( $10^{-3}$  M ;  $2.10^{-3}$  M ve  $3.10^{-3}$  M) hem de EDTA- $2NH_4$  – okzalik asit karışımının 3 farklı konsantrasyonu ile ( $10^{-3}$  M –  $5.10^{-3}$  M ;  $10^{-3}$  M –  $7.5.10^{-3}$  M ve  $10^{-3}$  M – 0.01 M) çalışılarak belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı konsantrasyonlardaki EDTA- $2NH_4$  ve EDTA- $2NH_4$  – okzalik asit çözeltilerinin Dowex 1-X4 reçinesine ait bölünme oranları

Kasyon	EDTA- $2NH_4$ – okzalik asit çözeltilerinin konsantrasyonları, M					
	$10^{-3} - 0$	$2.10^{-3} - 0$	$3.10^{-3} - 0$	$10^{-3} - 5.10^{-3}$	$10^{-3} - 7.5.10^{-3}$	$10^{-3} - 0.01$
$Cr^{+3}$	12.40	17.91	29.97	5.42	3.21	0.21
$Cr^{+6}$	18.21	23.06	36.18	8.26	5.17	1.97

Çizelge 4.3'den, Dowex 1-X4 reçinesi üzerinde bir elüsyon gerçekleştirildiğinde, kolondan önce  $Cr^{+3}$ 'ün, sonra  $Cr^{+6}$ 'nın geleceği görülmektedir.

### 4.4. Cr (III) – EDTA Kompleksinin Oluşturulması ile İlgili Tartışmalar

EDTA ile Cr(III)'ün arasındaki reaksiyon oda sıcaklığında çok yavaş yürümekte ve Cr(III)-EDTA kompleksi ancak 390 dakikada oluşmaktadır. Sıcaklık, pH, EDTA miktarı gibi çeşitli faktörlerin değiştirilmesiyle, kompleks oluşum hızı artırılabilir. Çizelge 4.4'de farklı koşullar altında kompleks oluşumu için gerekli süreler verilmiştir.

$50^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, kromat varlığında, EDTA yükseltgendiği için daha yüksek sıcaklıklar tercih edilmemektedir. EDTA konsantrasyonu çok fazla olduğunda ( $Cr^{+3}$ 'e göre 30 kat fazla), EDTA'ya ait pikte genişleme ve kuyruklanma



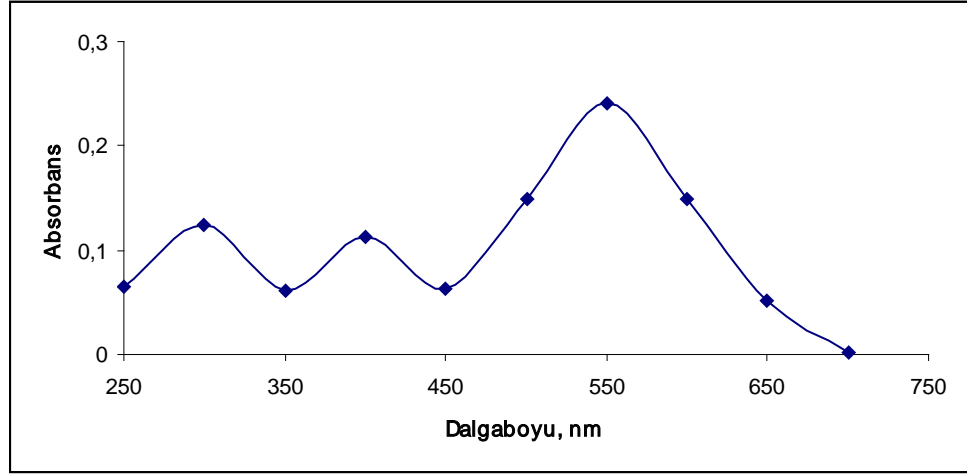
oluşmakta ve sonuçta girişimler meydana gelmektedir. 6'dan daha yüksek pH'larda Cr(III) EDTA ile daha kolay kompleks oluşturabilmektedir. Ancak, bu sefer de Cr(OH)<sub>3</sub>'in çökme olasılığı ortaya çıkmaktadır (Jen ve ark., 1993).

Bütün bu nedenlerden dolayı, Cr(III)-EDTA kompleksinin oluşturulmasında, EDTA : Cr<sup>+3</sup> molar oranı 10, pH = 6, sıcaklık 40 °C ve süre 30 dakika olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çizelge 4.4. Cr(III)-EDTA kompleks oluşum koşulları

EDTA : Cr <sup>+3</sup>	pH	Sıcaklık, °C	Süre, dak.
1	4.0	25	390
1	4.0	50	150
1	4.0	70	30
10	6.0	25	100
<b>10</b>	<b>6.0</b>	<b>40</b>	<b>30</b>
30	6.0	25	15
30	6.0	40	5
30	4.0	25	20

Cr(III)-EDTA kompleksinin oluşup oluşmadığını anlamada, UV spektrumundan yararlanılmıştır. Cr(III) - EDTA kompleksine ait UV spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Spektrum literatürde verilen orijinaline uygundur. Bu şekilde bir spektrum elde edildiğinde, CrY<sup>-</sup> kompleksinin oluşumunun tamamlandığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.1. Cr(III)-EDTA kompleksine ait UV spektrumu

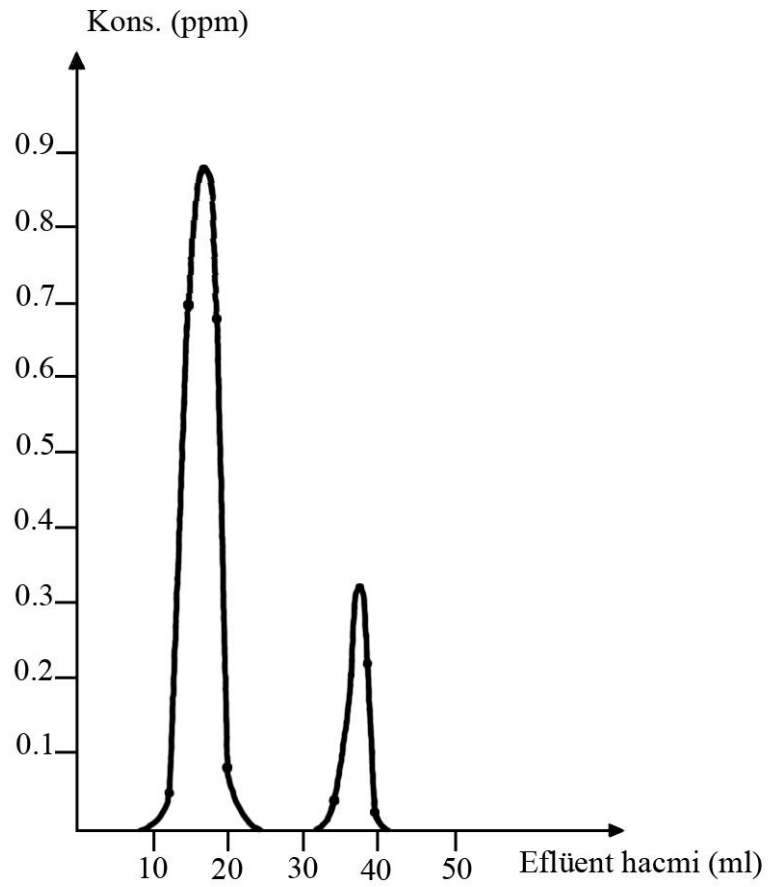
#### 4.5. Hazırlanan Sentetik Çözeltideki Krom Türlerinin Tayini ile İlgili Tartışmalar

EDTA'nın metal iyonlarıyla oluşturduğu şelatlar, metal iyonunun yükünden bağımsız olarak, daima negatif yüke sahip olmaktadır. Cr(III) EDTA ( $Y^{4-}$ ) ile  $CrY$  şeklinde anyonik bir şelat oluşturmakta ve bu koşullar altında anyon değiştirici reçine üzerinde tutunabilmektedir. Cr(VI) ise, sulu çözeltilerde, çözeltinin pH'ına bağlı olarak  $CrO_4^{2-}$  veya  $Cr_2O_7^{2-}$  şeklinde bulunmaktadır. Dolayısıyla Cr(VI) da anyon değiştirici reçine üzerinde tutunabilmektedir. Bu nedenle, Cr(III) ve Cr(VI)'nın birbirlerinden ayrılmasında Dowex 1-X4 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine kullanılmıştır.

Elüent olarak, EDTA'nın amonyum tuzu tercih edilmiştir. Çünkü, sodyum tuzu kullanıldığında, ICP-AES'nin torch'unda engelleme oluşturarak, cihazın hassasiyetini azaltmaktadır. Tek başına EDTA kullanmak yerine de, EDTA-okzalik asit karışımı kullanıldığında, krom türlerine ait daha simetrik pikler elde edilmekte ve Cr(VI)'ya ait pikin yüksekliği de daha fazla olmaktadır (Inoue ve ark., 1995).

Bu bilgiler göz önü nde bulundurulularak, Çizelge 4.3’de verilen bölünme oranları incelenmiş ve sonuçta elü ent olarak,  $10^{-3}$  M EDTA -  $2\text{NH}_4$  – 0.01 M okzalik asit ( pH = 6 ) karışımının kullanılmasına karar verilmiştir.

Elde edilen elü syon eğrileri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, Cr(III) ile Cr(VI)’nın herhangi bir girişim olmaksızın birbirlerinden ayrılması için 37 ml elü ent kullanılmıştır. Aynı zamanda, elü syon da 37 dakikada tamamlanmıştır.



Şekil 4.2. Elü syon eğrileri

Her bir krom tü rü ne ait fraksiyonlar bir araya getirilerek, ICP – AES aracılığıyla krom türlerinin kantitatif analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar hazırlanan

sentetik karışıma konulan başlangıç miktarlarıyla karşılaştırılmıştır. Hesaplanan ayrılma yüzdeleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

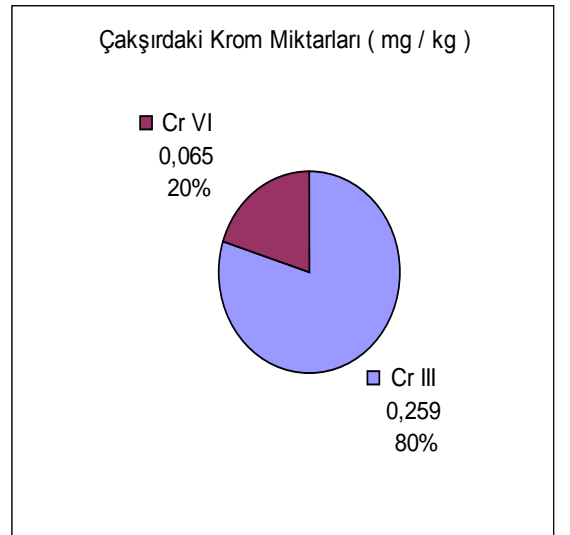
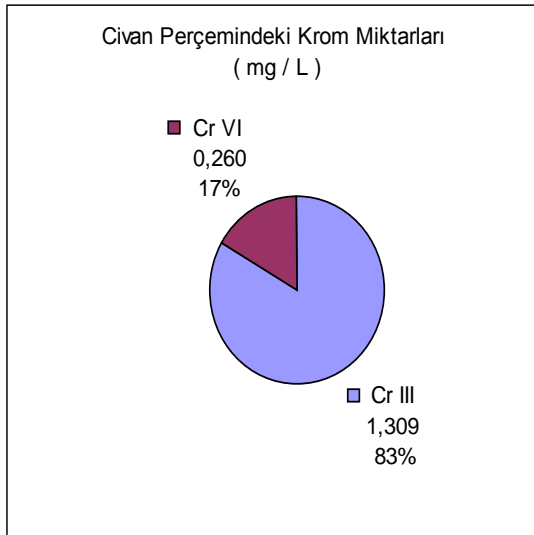
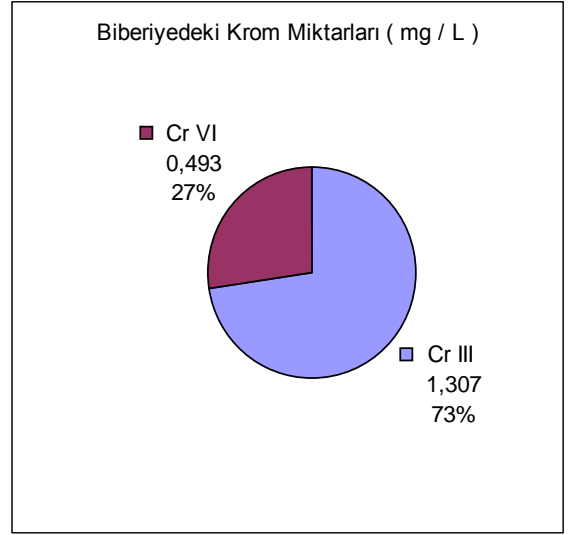
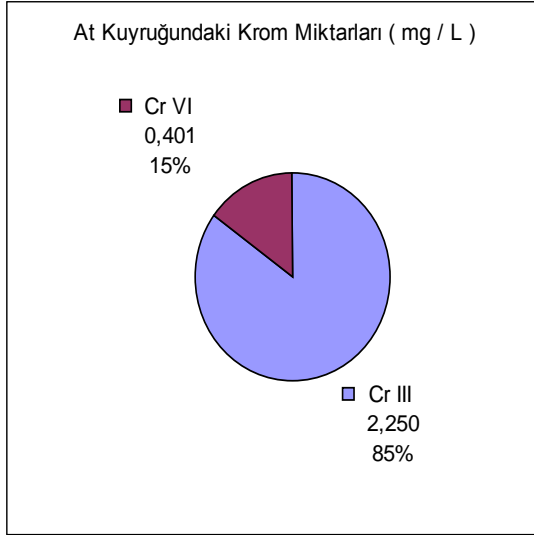
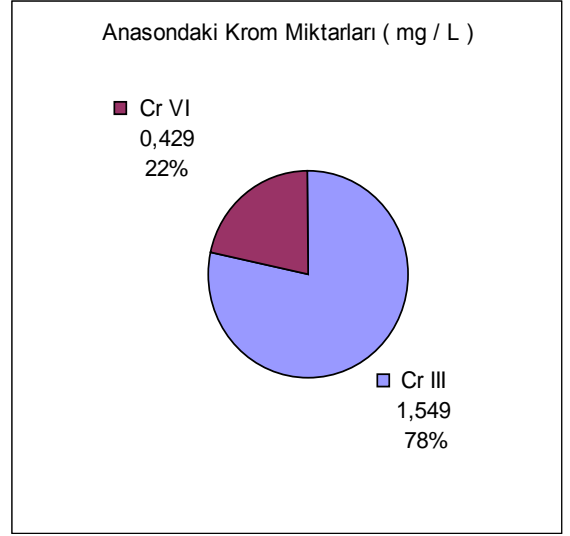
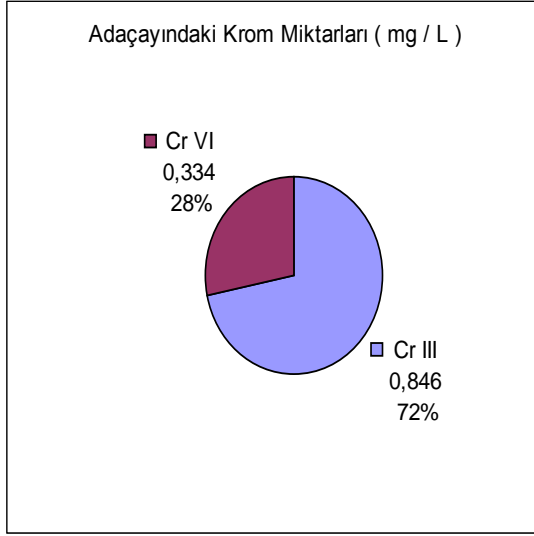
Çizelge 4.5. Dowex 1 - X4 reçinesi üzerinde elüe edilen krom türlerinin ayrılma yüzdeleri

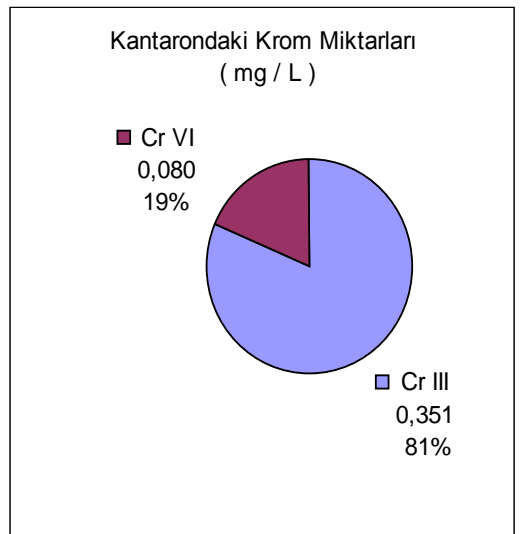
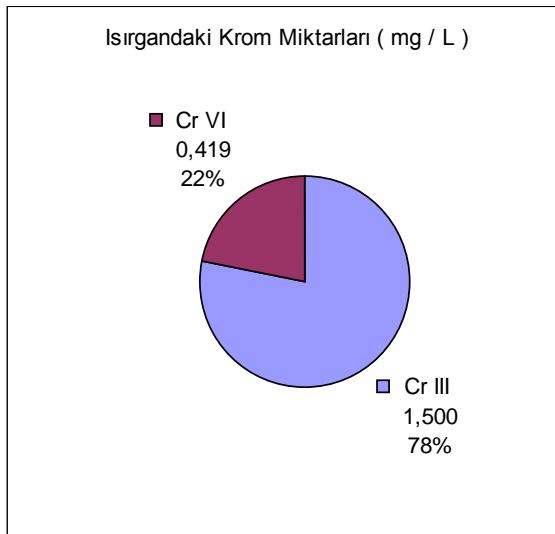
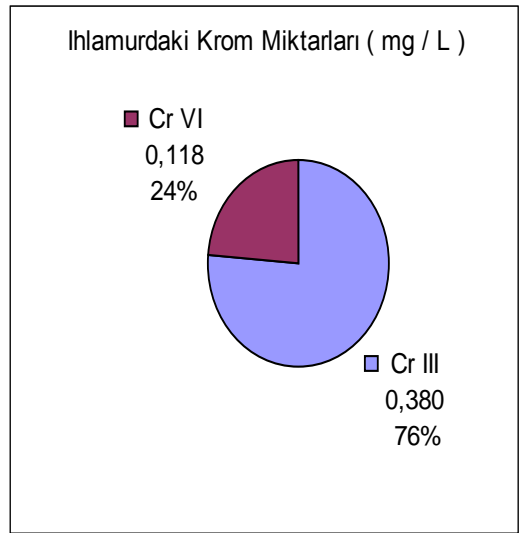
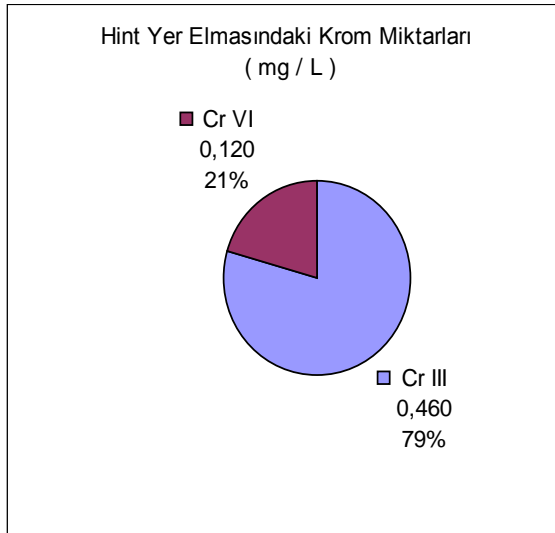
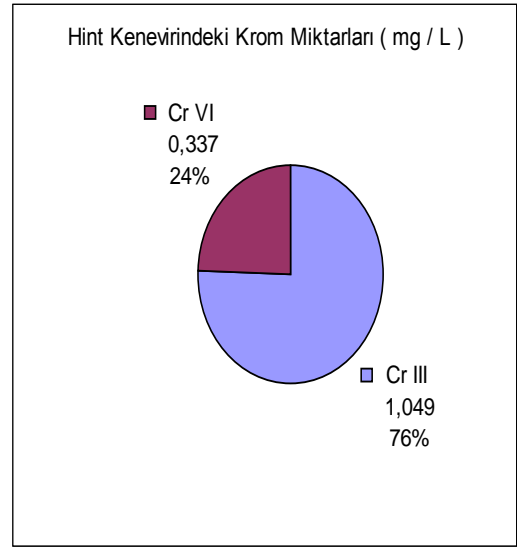
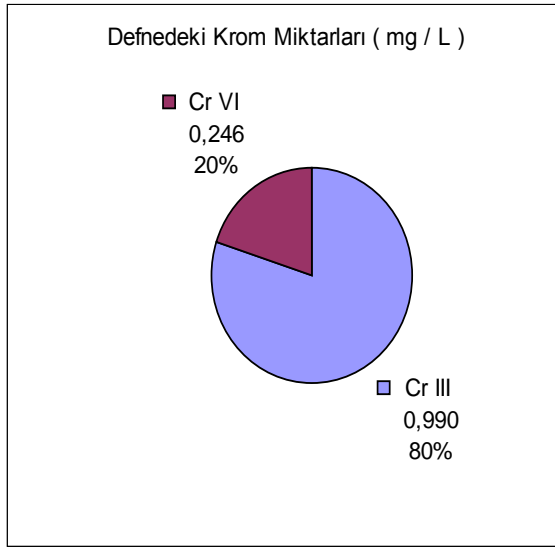
Element	Ayrılma Yüzdesi
Cr <sup>+3</sup>	99.7
Cr <sup>+6</sup>	99.6

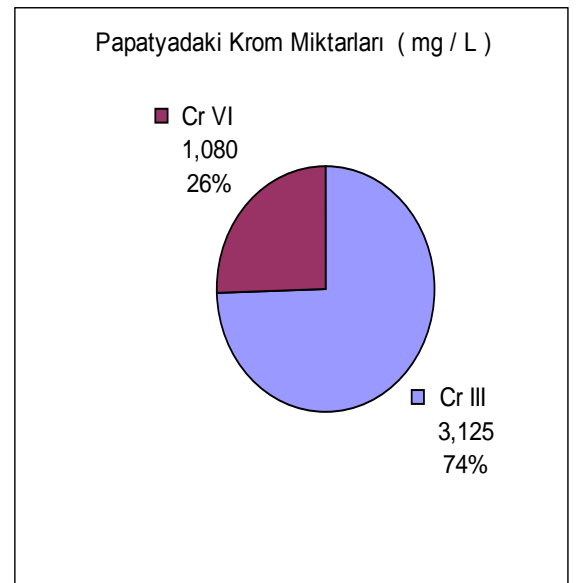
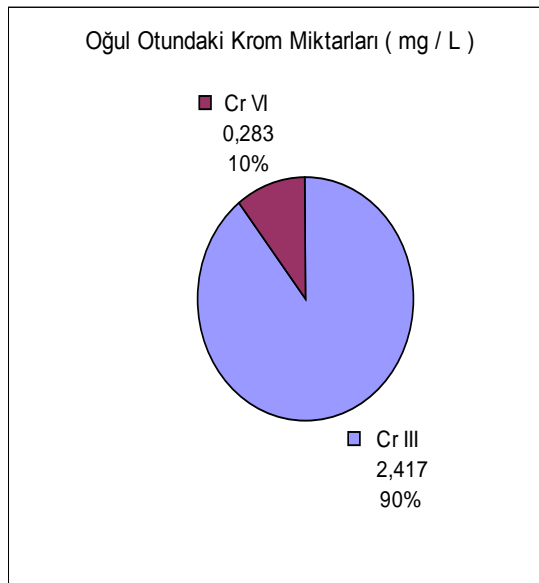
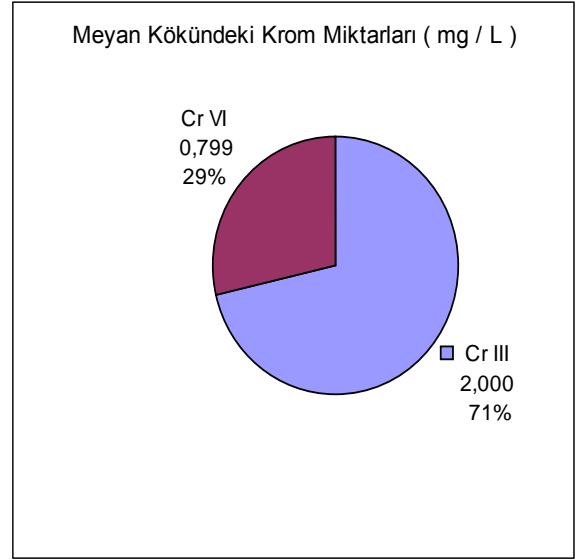
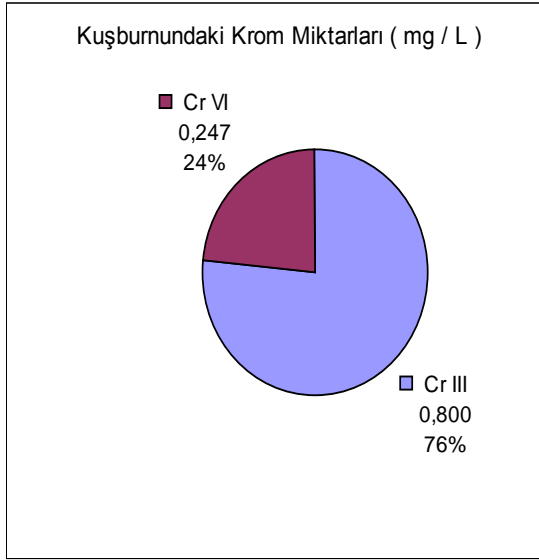
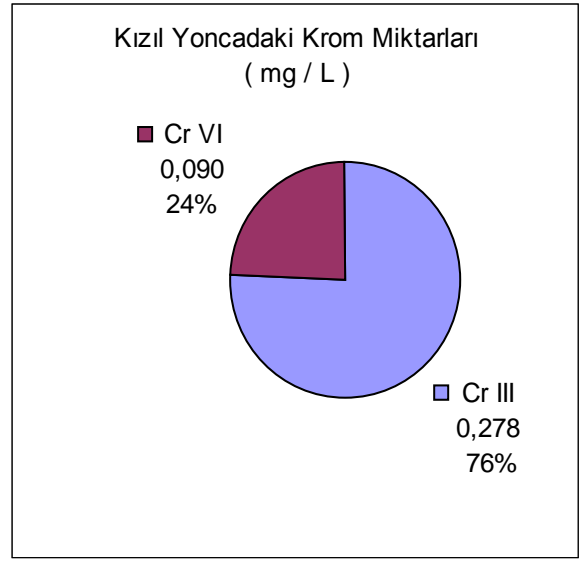
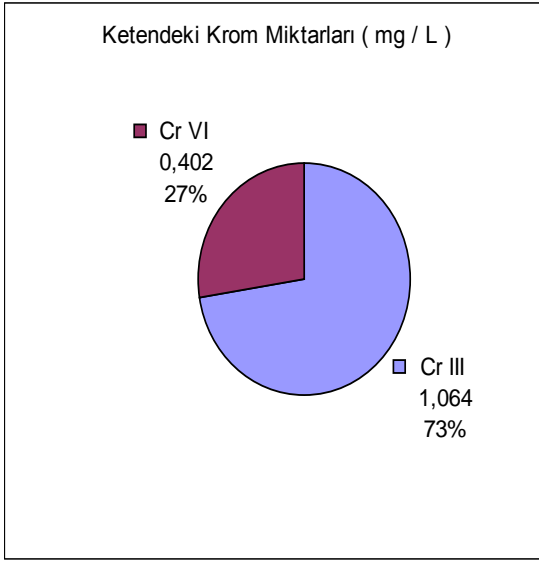
Hesaplanan ayrılma yüzdeleri, krom türleri için kantitatif bir geri kazanım ( $\geq 95$ ) elde edildiğini göstermiştir. Böylece, kullanılan metodun sulu çözeltilerde krom türlendirmesi için uygun bir metot olduğu belirlenmiştir.

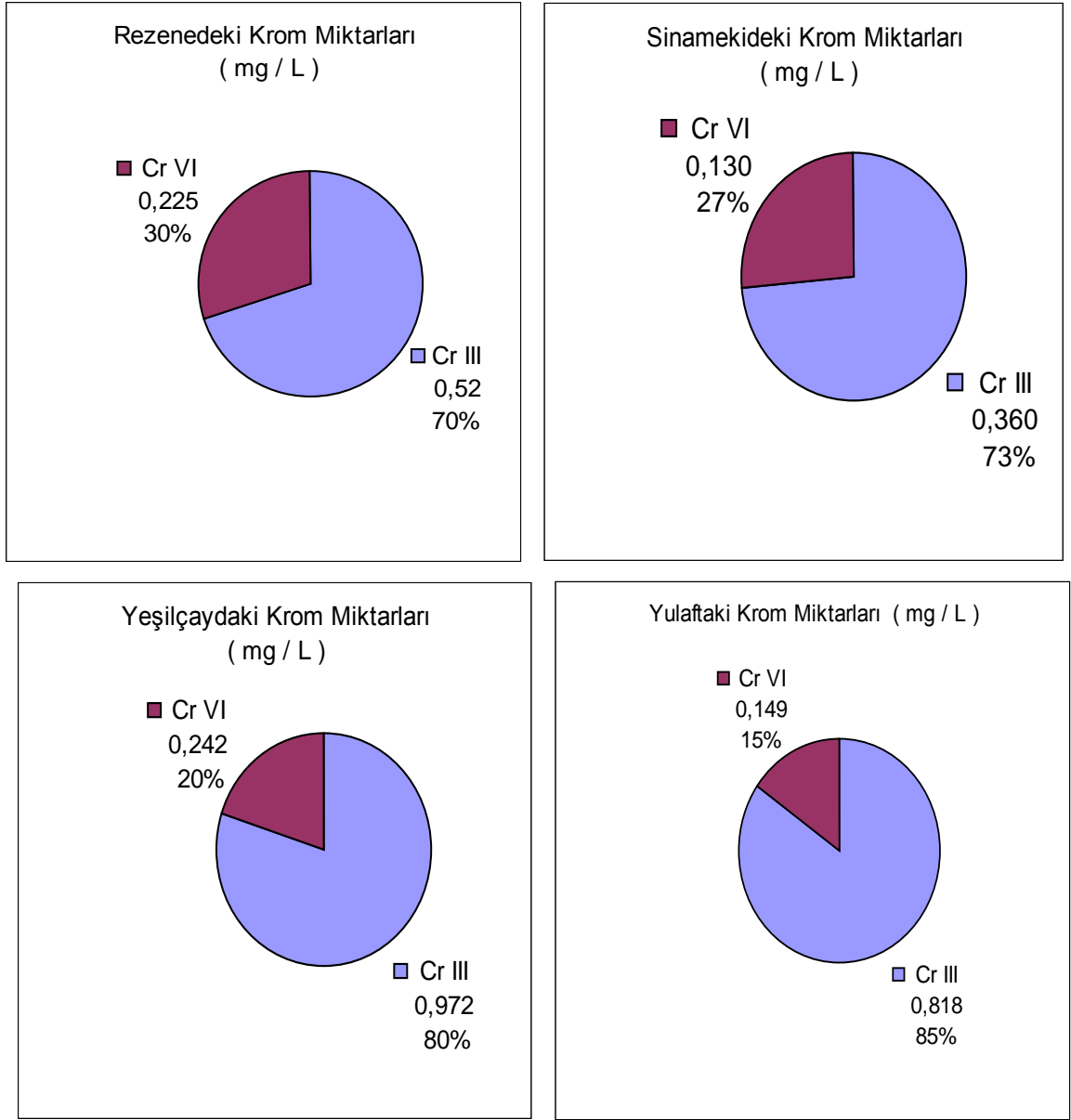
#### 4.6. Tıbbi Bitkilerdeki Krom Türlerinin Tayini ile İlgili Tartışmalar

Sentetik çözeltideki krom türlerinin tayini için uygulanan metodun, sulu çözeltilerde krom türlendirmesi için uygun bir metot olarak kullanılabilceği belirlendikten sonra, aynı metot 22 çeşit tıbbi bitki örneklerindeki krom türlerinin belirlenmesinde de kullanılmıştır. Her bir tıbbi bitki örneğinde bulunan krom türlerinin miktarları ve yüzdeleri Şekil 4.3’de pasta şeklindeki grafiklerle gösterilmiştir.





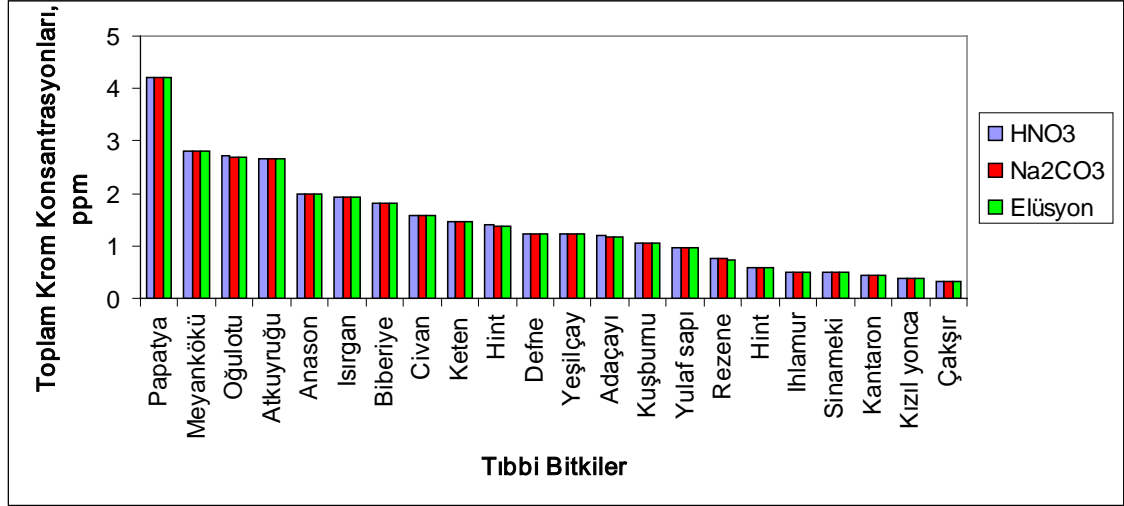




Her bir tıbbi bitki örneği için, türlendirme işlemi sonucunda elde edilen toplam krom konsantrasyonları,  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile gerçekleştirilen çözünürleştirme işlemleri sonucunda belirlenen toplam krom konsantrasyonları ile Şekil 4.5’de karşılaştırılmıştır. Şekil 4.5. incelendiğinde, tıbbi bitkilerin içerdikleri toplam krom konsantrasyonları ile türlendirme işlemi sonucunda belirlenen krom türlerinin miktarlarının toplanması



sonucunda elde edilen toplam krom konsantrasyonlarının son derece benzer oldukları görülmektedir.



Şekil 4.4. Tıbbi bitki örneklerindeki toplam krom konsantrasyonlarının karşılaştırılması

#### 4.7. Tıbbi Bitkilerdeki Suda Çözünür Cr(VI) Miktarının Belirlenmesi ile İlgili Tartışmalar

Halk arasında tıbbi bitkiler daha çok çay şeklinde tüketilmektedir. İnsan sağlığı açısından son derece zararlı olan  $Cr^{+6}$ 'nın, sıcak suya ne kadarının geçtiğini görmek amacıyla, kurutulmuş tıbbi bitki örnekleri su ile 30 dakika süreyle kaynatılmışlardır. Çizelge 4.6'da tıbbi bitkilerde bulunan Cr(VI) miktarları ile suda çözünen Cr(VI) miktarları karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.6 incelendiğinde, tıbbi bitkilerde bulunan Cr(VI)'ların yaklaşık % 95'inin suya geçtiği görülmüştür.

Çizelge 4.6. Tıbbi bitkilerde bulunan Cr(VI) miktarları ile suda çözünen Cr(VI) miktarlarının karşılaştırılması

<b>Tıbbi Bitki</b>	<b>[Cr<sup>+6</sup>], mg kg<sup>-1</sup></b>	<b>Suda çözünen [Cr<sup>+6</sup>], mg kg<sup>-1</sup></b>
Papatya	1.080	1.026
Meyankökü	0.799	0.759
Oğulotu	0.283	0.268
Atkuyruğu	0.401	0.380
Anason	0.429	0.407
Isırgan	0.419	0.398
Biberiye	0.493	0.468
Civan perçemi	0.260	0.248
Keten	0.402	0.382
Hint keneviri	0.337	0.332
Defne	0.246	0.233
Yeşilçay	0.242	0.223
Adaçayı	0.334	0.317
Kuşburnu	0.247	0.235
Yulaf sapı	0.149	0.141
Rezene	0.225	0.214
Hint yerelması	0.120	0.114
Ihlamur	0.118	0.112
Sinameki	0.130	0.123
Kantaron	0.080	0.076
Kızıl yonca	0.090	0.085
Çakşır	0.065	0.061

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tıbbi bitki kullanımı, gün geçtikçe artmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün araştırmalarına göre dünya nüfusunun yüzde 80'i bitkisel ilaçlarla tedavi olmaktadır. Tüm dünyada 70.000 kadar bitki tedavi amacıyla kullanılmaktadır. Papatya, rezene gibi bazı bitkiler gaz giderici özelliklerinden dolayı, bebeklerde dahi yaygınca kullanılmaktadır. Bununla birlikte, tıbbi bitkiler içerdikleri Cr, Pb, Cd, Al, Hg gibi toksik elementler yüzünden insan sağlığı açısından büyük bir risk de oluşturabilmektedir. Bitkilerin toksiteleri içerdikleri bu elementlerin konsantrasyonlarına ve oksidasyon kademelerine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, tıbbi bitkilerin büyük bir çoğunluğunda bulunan kromun, +3 değerlikli formu insanlar açısından glikoz ve lipit metabolizmasının kontrolünden sorumlu, son derece gerekli bir besin ögesi iken, +6 değerlikli formu kuvvetli oksidasyon potansiyeli ve hücre zarları arasından kolayca difüzyon kabiliyetinden dolayı toksik etkiye sahiptir. Cr(VI) uluslararası kanser araştırma kurumu tarafından 1. grup kanserojen madde olarak sınıflandırılmıştır. Bu nedenle tıbbi bitkilerde bulunan krom türlerinin miktarlarının belirlenmesi son derece önemlidir.

Literatürde tıbbi bitkilerde bulunan elementlerin miktarlarının belirlenmesiyle ilgili ve çeşitli bitkilerde krom türlendirmesiyle ilgili çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen, tıbbi bitkilerde krom türlendirmesi üzerine yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma dünyada gerçekleştirilen ilk çalışma olması açısından büyük önem taşımaktadır.

Toplam krom konsantrasyonlarına bakıldığında, en fazla krom içeren tıbbi bitkilerin papatya ( $4.212 \pm 0.18$ ) mg kg<sup>-1</sup>, meyan kökü ( $2.802 \pm 0.12$ ) mg kg<sup>-1</sup>, oğul otu ( $2.708 \pm 0.10$ ) mg kg<sup>-1</sup>, at kuyruğu ( $2.658 \pm 0.10$ ) mg kg<sup>-1</sup> ve anason ( $1.982 \pm 0.06$ ) mg kg<sup>-1</sup> olduğu, en az krom içerenlerin ise, çakşır otu ( $0.328 \pm 0.01$ ) mg kg<sup>-1</sup>, kızıl yonca ( $0.37 \pm 0.01$ ) mg kg<sup>-1</sup>,

kantaron ( $0.432\pm 0.01$ ) mg kg<sup>-1</sup>, sinameki ( $0.490\pm 0.01$ ) mg kg<sup>-1</sup> ve ıhlamur ( $0.500\pm 0.01$ ) mg kg<sup>-1</sup> olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan sentetik çözelti ile gerçekleştirilen elüsyonda, elde edilen elüsyon eğrilerinde kuyruk oluşumunun gözlenmemesi, elüsyonun tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bölünme oranları ile elüsyon sonucunda elde edilen piklerin maksimumlarının uyumlu olması da tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Elde edilen elüsyon eğrilerinden, krom türlerinin Dowex 1-X4 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineye gösterdikleri ilginin Cr (VI) > Cr (III) şeklinde olduğu görülmektedir. Bu sonuç, bölünme oranlarıyla da uyum içerisindedir.

Herhangi bir girişim olmaksızın krom türleri birbirlerinden ayrılmıştır. Ayrılma yüzdeleri % 99,6 – 99,7' dir.

Tıbbi bitki örneklerinde  $0.259 - 3.125$  mg kg<sup>-1</sup> arasında Cr (III),  $0.065 - 1.080$  mg kg<sup>-1</sup> arasında Cr (VI) bulunduğu belirlenmiştir.

Bütün tıbbi bitkiler için, elüsyon sonucunda belirlenen Cr (III) miktarları ile Cr (VI) miktarlarının toplanması ile elde edilen toplam krom miktarları, çözünürleştirme işlemleri sonucunda belirlenen toplam krom miktarlarına oldukça yakın bulunmuştur. Bu da, önemli bir madde kaybı olmaksızın türlendirme işleminin gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Tıbbi bitkilerde bulunan Cr (VI)' ların yaklaşık % 95' inin suya geçtiği belirlenmiştir. Bu durumda, çay şeklinde tüketilen tıbbi bitkilerle, içerdikleri Cr (VI)' ların büyük bir miktarı vücuda alınmaktadır.

Günde  $250\mu\text{g}'$  a kadar alınan kromun vücut sağlığına zararı bulunmamaktadır. Vücuda alınan Cr (III)' ün % 0.5 – 3' ü vücut tarafından adsorbe edilirken, Cr (VI)' nın sindirim sistemindeki adsorbsiyonu % 3 – 9 arasındadır. Adsorbe olan kromun ise, günde sadece  $0.5 - 1.5 \mu\text{g}'$  ı üre bileşiği şeklinde vücuttan atılabilmektedir. Bu değerler göz önüne alındığında, bir günde tüketilen tıbbi bitkiler insan sağlığına zarar verebilecek

düzeyde görünmemektedir. Ancak, vücut tarafından adsorblanan krom türlerinin çoğunluğu atılmayıp birikmektedir ve krom sadece tıbbi bitkilerden değil, tüketilen diğer gıdalardan da gelmektedir. Bu durum, şu an için olmasa da, zaman içerisinde bir sağlık problemi oluşturabilecektir.

Dünya nüfusunun % 80' inin tıbbi bitkilerden yararlandığı düşünüldüğünde, bu bitkilerin içerdiği Cr, Pb, Cd, Al, Hg gibi toksik türlere de sahip olan elementlerinin miktarlarının belirlenmesinin nedeni önemli olduğu aşikardır. Bu çalışma ile, 22 çeşit bitkinin içerdiği krom türleri belirlenmiştir. Benzer şekilde, bu bitkilerin içerdiği Pb, Cd, Al, Hg gibi diğer elementler için de türlendirme çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abacıoğlu, N., Onursal, E., Hatunoğlu, K., Abacıoğlu, H., 1998. **Türkiyede Tıbbi İlaç Rehberi**, Palme Yayıncılık, s.598-599, Ankara.
- Andrle, C.M., Jakubowski, N., Broekaert, J.A.C., 1997. Speciation of chromium using reversed phase – high performance liquid chromatography coupled to different spectrometric detection methods, **Spectrochimica Acta Part B**, 52: 189 - 200.
- Barnowski, C., Jakubowski, N., Stuewer, D., Broekaert, J.A.C., 1997. Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 12: 1155 – 1161.
- Barthwal, J., Nair, S., Kakkar, P., 2008. Heavy metal accumulation in medicinal plants collected from environmental sciences, 21: 319 - 324.
- Başgel, S., Erdemoğlu, S.B., 2006. Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey. **Science of the Total Environment**, 359: 82 – 89.
- Baytop, T., 1999. **Türkiye’de bitkiler ile tedavi**. Nobel Tıp Kitapevleri, Ankara.
- Bersin, T., 1963. Biochemie der mineral-und spurenelemente. Akad . Verlagsges. Frankfurt.
- Clijsters, H., Van Assche, F., 1985. Inhibition of photosynthesis by heavy metals. photosynth. **Res.** 70: 31 - 40.
- Coedo, A.G., Dorado, T., Padilla, I., Alguacil, F.J., 2000. Speciation of chromium in steelmaking solid wastes by selective retention on ion – exchange media and determination by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. **J.Anal.At.Spectrom.**, 15: 1564 – 1568.

- Collins, K.E., Bonato, P.S., Archundia, C., De Queiroz, M.E.L.R., Collins, C.H., 1988. column chromatographic speciation of chromium for Cr (VI) and several species of Cr (III). **Chromatographia**, 26 : 160-162.
- Collins, C.H., Pezzin, S.H., Rivera, J.F.L., Bonato, P.S., Windmüller, C.C., Archundia, C., Collins, K.E., 1997. Liquid Chromatographic Separation of aqueous species of Cr (VI) and Cr (III). **Journal of Chromatography A**, 789: 469 – 478.
- Dirilgen, N., Doğan, F., 2002. Speciation of chromium in the presence of copper and zinc and their combined toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 53: 397 – 403.
- Gaur, J.P., Noraho, N., Chauhan, Y.S., 1994. Relationship between heavy metal accumulation and toxicity in *spirodela polyrrhiza* Schleid, L. And *azolla pinnata* BR, R. **Aquat. Bot.** 49: 183- 192.
- Gü ndü zT., 1999. **Instrumental analiz.** Gazi Kitapevi , s.328, Ankara.
- Haddad, P.R., Jackson, P.E., 1990. Ion chromatography principles and applications. Elsevier Press, p.15
- Inoue, Y., Sakai, T., Kumagai, H., 1995. Simultaneous determination of chromium (III) and chromium (VI) by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of chromatography A**, 706: 127 – 136.
- Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J., Denney, R.C., 1991. Vogel' s textbook of quantitative chemical analysis. John Wiley and Sons. p.196
- Jen, J.F., Ou – Yang, G.L., Chen, C.S., Yang, S.M., 1993. Simultaneous determination of chromium (III) and chromium (VI) with reversed phase ion – pair high performance liquid chromatography. **Analyst**, 118: 1281 – 1284.
- Juneja, S.V.N., Prakash, S., 2008. Electrophoretic study of chromium speciation in xylen sap of maize (wintercrop). **Chemical Speciation and Bioavailabilty**, 20(2): 55 – 63.

- Kıran, Ö., 2006. Kozan Yöresi Florasındaki Tıbbi Bitkiler Ve Bunların Halk Tıbbında Kullanılışı. **Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.**
- Korkisch , J. , 1989. Handbook of ion exchange their application to inorganic analytical chemistry. Vol. 1, CRC Pres.
- Köleli, N., 2004. Speciation of chromium in 12 agricultural soils from Turkey. **Chemosphere**, 57: 1473 – 1478
- Lopez de Ruiz, R.E., Olsina, R.A., Masi, A.N., 2002. Different analytical methodologies for the chromium by XRF in medicinal herbs with effects on metabolism. **X – Ray Spectrometry**, 31: 150 – 153.
- Naga Raju, G.J., Sarita, P., Ramana Murty, G.A.V., Ravi Kumar, M., Seetharami Reddy, B., JohnCharles, M., Lakshminarayana, S., Seshi Reddy, T., Bhuloka Reddy, S., Vijayan, V., 2006. Estimation of trace elements in some anti – diabetic medicinal plants using PIXE technique. **Applied Radiation and Isotopes**, 64: 893 – 900.
- Narendhirakannan, R.T., Subramanian, S., Kandaswamy, M., 2005. Mineral content of some medicinal plants used in the treatment of diabetes mellitus. **Biological Trace Element Research**, 103: 109 – 115
- Narukawa, T., Riley, K.W., French, D. H., Chiba, K., 2007. Speciation of chromium in Australian fly Ash. *Talanta* 73: 178 – 184.
- Nielsen, S., Hansen, E.H., 1998. **Anal Chim. Acta**, 366, 163.
- Nriagu, J. O., Nieboer, N., **Chromium in the Natural and Human Environments**, Willey Series, Vol.20, New York, 1988.
- Panichev, N., Mandiwana, K., Foukaridis, G., 2003. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Cr (VI) in soil after leaching of Cr (VI) species with carbon dioxide. **Analytica Chimica Acta**, 491: 81 – 89.



- Panchev, N., Mandiwana, K., Kataeva, M., Siebert, S., 2005. Determination of Cr (VI) in plants by electrothermal atomic absorption spectrometry after leaching with sodium carbonate. **Spectrochimica Acta Part B**, 60: 699 – 703.
- Parker, C.A., 1968. Photoluminescence of solutions. Elsevier Publishing Company, s.408
- Powell, M.J., Boomer, D.W., Wiederin, D.R., 1995. Determination of chromium species in environmental samples using high – pressure liquid chromatography direct injection nebulization and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Chem.**, 67: 2474 - 2478.
- Shanker, K., Cervantes, C., Loza - Tavera, H., Avudainayagam, S., 2005. Chromium toxicity in plants. **Environmental International**, 31: 739- 753.
- Sharma, D.C., Chatterjee, C., Sharma, C. P., 1995. Chromium accumulation and its effects on wheat (*triticum aestivum*). **Plant Sci.**, 111: 145- 151.
- Shtiza, A., Swennen, R., Tashko, A., 2008. Chromium speciation and existing natural attenuation conditions in lagoonal and pond sediments in the former chemical plant of porto-Romano (Albania). **Environ. Geol.**, 53: 1107 - 1128.
- Sully, A.H., Brandes, E.A., 1967. **Chromium**. Plenum Press, New York.
- Szentmihalyi, K., Hadju, M., Fodor, J., Kotai, L., Blazovics, A., Somogyi, A., Then, M., 2006. In vitro study of elements in herbal remedies. **Biological Trace Elements Research**, 114: 143 – 150.
- Tripathi, R. D., Smith, S., 1996. Effect of Chromium (VI) on growth, pigment content, photosynthesis, nitrate reductase activity, metabolic nitrate pool and protein content in duckweed (*spirodela polyrrhiza*).
- Tüzen, M., Soylak, M., 2006. Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on chromosorb 108. **Journal of Hazardous Materials B**, 129: 266 – 273.

Ursel, A. 2001. **Natural care – vitamins & minerals handbook**, Dorling Kindersley, London.

Zayed, A., Lytle, C.M., Qian, J.H., Terry, N., 1998. Chromium accumulation, translocation and Chemical speciation in vegetable crops. **Planta**, 206: 293 – 299.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmamı Büyük Önder Mustafa Kemal Atatürk' e, Onun Değerli Silah Arkadaşlarına ve Aziz Vatanımda özgürce yaşamamız için kanlarını ve canlarını gözlerini kırpmadan feda eden Şehidlerimize ve Gazilerimize ithaf ediyorum, emin olsunlar...

Master tez konumun belirlenmesinde ve çalışmamın her aşamasında bilgi, deneyimi ve yardım severliği ile bana yol gösteren, güvenini ve manevi yönden de desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Doç. Dr. Şana Sungur'a teşekkürü bir borç bilirim.

MKÜFAM imkanlarından faydalanmamı sağladığı için Yrd. Doç. Dr. Mustafa Didin' e ve Uzman Tuğba Özdemir' e teşekkür ederim. Bu çalışmamın gerçekleşmesinde sağladıkları maddi kaynaklarından dolayı MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanması sırasındaki yardımlarından dolayı Barış Sungur'a, deneylerin yapılması sırasında, tez yazımı ve düzenlenmesi aşamasında desteklerini esirgemeyen çok değerli meslektaşlarım Ramazan Okur, Abdo Özkan ve Meriç Atan'a ve elüsyon eğrisinin çizilmesinde yardımcı olan Öğr. Gör. Ahmet Görmüş'e teşekkür ederim.

Ve yine Yüksek Lisansımı yapmama ve tamamlamama destek veren Adalet Bakanlığına, Ceza ve Tevkifevleri Genel Müdürlüğüne, Denetimli Serbestlik Hizmetlerinden Sorumlu Daire Başkanlığına, Hatay Cumhuriyet Başsavcılığı Hatay Denetimli Serbestlik ve Yardım Merkezi Şube Müdürlüğü Çalışanlarına şükranlarımı arz ederim.

Son olarak bugüne kadar her zaman yanımda olan, beni bugünlere getiren, yetiştiren ve beni destekleyen Yavuz Yılmaz, Kılboz ve Uyğun Ailelerine ve Hayat Arkadaşım; Eşim Fatma Kılboz' a teşekkür ederim.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kırıkhan' da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Kırıkhan' da, lise öğrenimini ise Tarsus' da tamamladım. 1999 yılında girmiş olduğum Erzurum Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nü 2004 yılında bitirdim. 2006 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bölümü Yüksek Lisans Programına yerleştim.