

29635

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

SAMSUN BÖLGESİ (BAFRA - ÇARŞAMBA) YÜZEY VE İÇME
SULARINDA F^- , NO_3^- ve NO_2^- İYONLARININ İYON SEÇİCİ
ELEKTROTLAR İLE TAYİNİ

T-29635

AYLA DEMİRCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Y.Ü. YÖNETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Danışman : Prof. Dr. Mustafa ÜZCİMDER

Samsun

Eylül - 1993

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. M. Özçimder

Başkan :

Yrd. Doç. Dr. H. Batı

Üye :

Yrd. Doç. Dr. H. Korkmaz

Üye :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait
olduğunu onaylarım 29. 11. / 1993



Prof. Dr. Veysel KARTAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

III

ÖZET

Bu çalışmada, Samsun yöresi akarsuları (Suat Ugurlu Baraj Gölü, Yeşilirmak, Abdal Deresi, Mert Irmağı, Kürtün Irmağı, Engiz Deresi, Kızılırmak) ve şehir içme suyunda altı aylık süre içinde florür, nitrat ve nitrit miktarları iyon seçici elektrotlar ile belirlenmiştir.

Altı ay süresince yapılan ölçümler sonucunda florür ve nitrat düzeylerinin normal sınırlar içinde yer aldığı dolayısıyla Samsun yöresi akarsuları ve içme suyunda önemli ölçüde florür ve nitrat kirliliği olmadığı ortaya çıkmıştır.

Dünya Sağlık Teşkilatı'nca nitritin içme sularında kesinlikle olmaması gerektiği bildirilmesine rağmen yaptığımız ölçüm sonuçları önemli boyuttadır. Akarsularda nitrit düzeyi 3.2 ppm değerinin altına hiçbir zaman düşmezken Ağustos ayında Suat Ugurlu Baraj Gölü ve Yeşilirmak'ta 258.0 ppm ve Engiz Deresi'nde 365.3 ppm gibi çok yüksek değerler ölçülmüştür. İçme suyunda bulunan değerler minimum 1.03 ppm ve maksimum 11.5 ppm olarak belirlenmiştir.

SUMMARY

In this thesis, nitrate, nitrite and fluoride concentrations of several rivers in the vicinity of Samsun (Suat Ugurlu Baraj Gölü, Yeşilirmak, Abdal Deresi, Mert Irmağı, Kürtün Irmağı, Engiz Deresi, Kızılırmak) were determined for a period of six months potentiometrically using ion selective electrodes.

It has been found out that as far as fluoride and nitrate concentrations are concerned, the limits given by Turkish Standarts (TS 266) and WHO, there is no danger. However, nitrite concentrations are extremely high. For instance, in Yeşilirmak 258 and in Engiz Deresi 365.3 ppm nitrite were measured. On the other hand as high as 11.5 ppm nitrite level was measured in drinking water of Samsun.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında değerli bilgileri ile bana destek olan, örneklerin alınmasında soğuk, kış, yağmur demeden Suat Ugurlu Barajı'ndan Bafra'ya kadar altı ay boyunca arabasıyla kilometrelerce yol kateden, çalışmamın her safhasında en küçük problemin dahi çözülmesi için üstün gayret gösteren hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZCİMDER' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yardımlarından dolayı başta hocam sayın Öğr. Gör. Ahmet DEMİR olmak üzere Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalı elemanlarına teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

1.	GİRİŞ.....	1
1.1.	Su Kirliliği Oluşumu ve Kaynakları.....	1
1.1.1.	Genel Kirleticiler.....	1
1.1.2.	Zehirli Kirleticiler.....	2
1.1.3.	Organik Maddeler.....	3
1.1.3.1.	Aerobik Bozunma.....	4
1.1.3.2.	Anaerobik Bozunma.....	5
1.1.4.	Yağlar.....	6
1.1.5.	Kirlilik Göstergesi Olarak Azot.....	7
1.2.	Flor , Nitrit ve Nitratın Sağlığa Etkileri.....	8
1.3.	Sularda Florür , Nitrat , Nitrit İyonlarının Tayin Yöntemleri.....	10
1.3.1.	Spektroskopik Yöntemler.....	10
1.3.2.	Kromatografik Yöntemler.....	13
1.3.3.	Elektroanalitik Yöntemler.....	13
1.4.	Çalışmanın Amacı.....	16
2.	MATERYAL ve METOD.....	17
2.1.	Materyal.....	17
2.2.	Metod.....	17
2.2.1.	Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	17
2.2.2.	Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi.....	18
2.2.2.1.	Florür Elektrodu İçin Kalibrasyon Eğrisinin Çizimi..	18
2.2.2.2.	Nitrat Elektrodu İçin Kalibrasyon Eğrisinin Çizimi..	19
2.2.2.3.	Nitrit Elektrodu İçin Kalibrasyon Eğrisinin Çizimi..	20
2.2.3.	Elektrotlar ile Ön Deneyler.....	21
2.2.4.	Su Örneklerinde Florür,Nitrit,Nitrat Tayinleri.....	24
3.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	36
4.	DNERİLER.....	40
5.	KAYNAKLAR.....	41
6.	DZGEÇMİŞ.....	42
7.	EK.....	43

1 . GİRİŞ

Genel olarak tabii dengeyi bozan tüm etkiler kirlilik olarak düşünülebilir. Su kirliliği denilince, suyun kullanım amacını olumsuz yönde etkileyecek şekilde bozulması anlaşılmaktadır. Su kirliliğinin başlıca nedenleri şunlardır: Hızlı nüfus artışı, kentleşme, endüstriyel atıklar, tarımda kullanılan gübre ve ilaç kalıntısı bulunduran suların arıtılmadan su kaynaklarına verilmesi. Su kaynaklarının bu şekilde kirlenmesi insan ve diğer canlılar yaşamını etkilemekte, kaynakların amaçlarına uygun olarak kullanılmalarını engellemekte ve çoğu zaman da kaynakların tamamen kullanılamaz hale gelmelerine neden olmaktadır.

Sulara karışan kirleticiler başlıca üç bölümde incelenir:

- a. Kimyasal Kirleticiler
- b. Fiziksel Kirleticiler
- c. Biyolojik Kirleticiler

Kimyasal kirleticiler inorganik ve organik kirleticiler olmak üzere iki bölümde incelenir. İnorganik kirleticilerin başında Pb, As, Sb gibi ağır metaller, NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} gibi diğer anyonlar ve katyonlar gelir. Organik kirleticiler klorlu ve fosforlu tarım ilaçları, organik asitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, kloro-benzenler, fenoller, alkil ve benzen sülfonatlar, yağlar, petrol atıkları, parafinler ve humik asitlerdir.

Fiziksel kirleticiler arasında ısı ve radyasyonun önemi büyüktür.

Biyolojik kirleticiler, mikroorganizmalar ve böceklerden kaynaklanmaktadır.

1.1. Su Kirliliği ve Oluşum Kaynakları

1.1.1. Genel Kirleticiler

Suyun kirlenmesinin ana kaynakları, evlerden gelen kullanılmış sular ile sanayi kuruluşları tarafından su kaynaklarına verilen

sıvı atıklardır. Bunların dışında tarım sahalarından taşınan A-
zot ve fosfor bileşikleri bakımından zengin sulama suyu, sızın-
tıları, erozyon toprakları taşıyan yağış suları, gemi söküm
yerleri, sahil doldurmaları ve katı atık boşaltılması gibi
kirletici kaynaklar sayılabilir.

1.1.2. Zehirli Kirleticiler

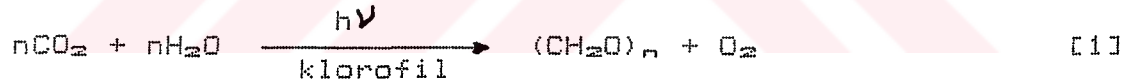
Ağır metaller veya diğer zehirli maddelerden bir yada birkaçını
içeren sular organizmalar için zehirleyici etki yapar. Kitle
halindeki balık ölümleri çoğu zaman zehirli maddelerin su kay-
naklarına verilmesi sonucu ortaya çıkmaktadır.

Bazı pestisitlerin, ağır metallerin ve radyoaktif elementlerin
su ortamındaki besin zincirinde birikerek organizmadan orga-
nizmaya artan konsantrasyonlar halinde taşındığı bilinmektedir.
Bunlara örnek olarak DDT, civa ve arsenik gösterilebilir. 0.02
ppm konsantrasyonlarında dahi miktarı mikroorganizmalarda 5 ppm
gibi yüksek miktarlarda birikmektedir. Bu mikroorganizmalarla
beslenen balıklarda ise bu değer 2000 ppm'e çıkararak depolanmak-
tadır. Bu tür balıkları yiyen deniz kuşlarının öldüğü görülmüş-
tür. Bu şekilde ölen bir kuşun cesedinde tesbit edilen maksimum
DDT konsantrasyonu 1600 ppm olarak bulunmuştur. (The Practice
of Water Pollution Biology by Kenneth M.Mackenthun, FWPCA,
1969 U.S.A) Civa ve kadmiyumun balıkların bünyesinde birik-
tiği ve böyle balıkların sürekli yenmesi halinde çeşitli has-
talıklara sebep olduğu bilinmektedir. Alglerin çevredeki arse-
nik ve kurşunu bünyelerinde biriktirdikleri tesbit edilmiştir.
Arsenik 2.10^3 , kurşun ise 4.10^4 kat konsantre edilerek depo-
lanmaktadır. Radyoaktif maddelerin ise bazı su canlıları bünye-
sinde 2.10^5 defa konsantre edilerek biriktiği belirlenmiştir.
Fenoller ve benzeri kimyasal maddelerin düşük konsantrasyonları
bile balıkların ve diğer su ürünlerinin kalite ve tadını bozar.
Ağır metaller, pestisitler, radyoaktif maddeler gibi zehirli
kirleticilerin biyolojik büyüme üzerine etkisinin yanı sıra

kronik tesiri de vardır. İstiridye gibi pek çok su canlısı zehirli bir ortam ile karşılaştıklarında daha temiz bir ortama yönelirler. Bu esnada daha önce almış oldukları zehirli maddeleri vücut dokuları arasında depo ederler. Ölüm, zehirli maddenin dolaşım sistemine geçmesi halinde meydana gelebilir. Bu durum, DDT ve endrin gibi yağ dokularında biriken pestisitlerin canlının besin bulamadığı ve vücudundaki yağı kullanma ihtiyacı duyduğu zaman ortaya çıkar. Aynı şekilde vücut yağının canlının üreme sistemine karışması sonucu normal yavru teşekkülünün meydana gelmesi de imkansızlaşır.

1.1.3. Organik Maddeler

Organik veya biyolojik olarak ayrışabilen atıklar suda bakterilerin hücumuna uğrarlar. Organik maddelerin ayrışmaları sırasında, ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu azaltılmış olur. Kirleticilerin sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu üzerindeki etkilerini aşağıdaki olaylarla kısaca görebiliriz. Bitkilerin büyümesi ve fotosentez olayı basit olarak ;



denklemleri ile ifade edilebilir.

Yukarıdaki denkleme göre bitkiler fotosentez olayı ile karbondioksidi oksijene çevirirler. Formaldehit ve oksijen reaksiyona girerler ve reaksiyon sonunda bir enerji açığa çıkar. Bu enerji formaldehitte, karbon, hidrojen ve oksijen bağlarında depo edilir.

Bitkiler genellikle besin maddesi olarak, inorganik maddeleri kullanırlar ve yüksek enerjili moleküller meydana getirirler. Hayvanlar bu yüksek enerjili molekülleri yediklerinde sindirim esnasında bu enerjinin bir kısmı açığa çıkar ve hayvan tarafından kullanılır. Son sindirim ürünleri kısmen kararlı bileşiklerdir. Bu bileşikler diğer organizmalar tarafından besin ola-

rak kullanılır ve böylece tekrar bozunurlar. Bu bozunma hızı yavaştır. Birkaç benzer basamaktan sonra oluşan çok düşük enerjili bileşikler mikroorganizmalar tarafından kullanılır. Bitkiler ise bu bileşikleri daha yüksek moleküllü hale dönüştürürler.

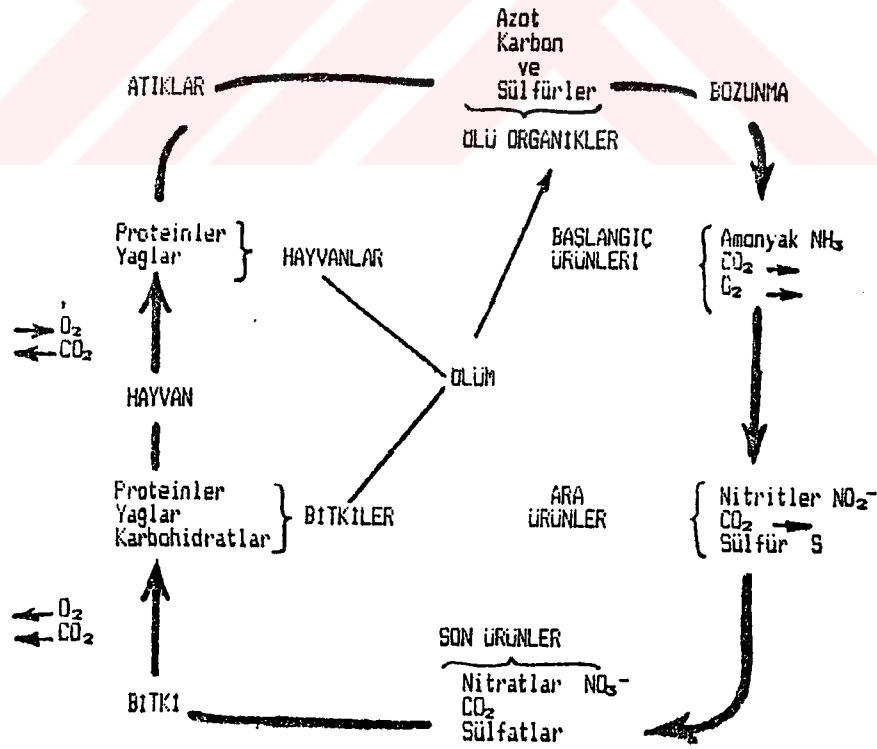
Biyolojik bozunma iki şekilde meydana gelir:

- a. Aerobik Bozunma
- b. Anaerobik Bozunma

1.1.3.1. Aerobik Bozunma

Kompleks Org.Mad. + O₂ — CO₂ + H₂O + Kararlı Madde [2]

Şekil 1.1' de karbon, kükürt ve azot bileşiklerinin aerobik bozunma halkası şematik olarak gösterilmiştir.



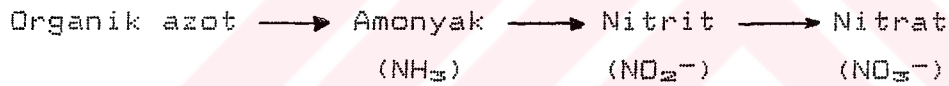
Şekil 1.1. Aerobik azot, karbon ve kükürt çevrimi

Yukarıdaki denkleme göre karbondioksit ve su aerobik bozunmanın ürünüdür. Her iki ürün de kararlıdır, düşük enerjilidir ve fotosentez olayında bitkiler tarafından kullanılır. Eger kükürt bileşikleri reaksiyonda yer alırsa, en kararlı ürün olarak SO_4^{2-} oluşur. Kükürt bileşiklerinin en önemli kaynağı jips mineralidir.

Eger fosfor bileşikleri reaksiyonda yer alırsa, en kararlı ürün olarak o-fosfat iyonu oluşur. Fosfatlar yüzey ve yeraltı sularında, minerallerden veya madenlerden tabii parçalanma sonucu meydana geldikleri gibi tarımdan dönen suların sonucu olarak da bulunabilirler.

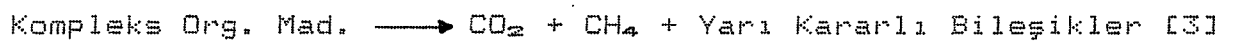
Ortamdaki toplam organik karbonlar, humik maddelerden ve sanayi atıklarından meydana gelmektedir.

Ortamdaki azot birkaç basamak sonunda Şekil 1.1' de de görüldüğü gibi son ürün olarak nitrata dönüşür.



Azot suda tabii olarak bulunan bileşiklerden meydana geldiği gibi, tarımsal amaçlarla kullanılan gübrelerin suya karışmasından da ileri gelmektedir. Ortamda çeşitli bileşikler halinde bulunan azot kirlilik belirtisidir.

1.1.3.2. Anaerobik Bozunma



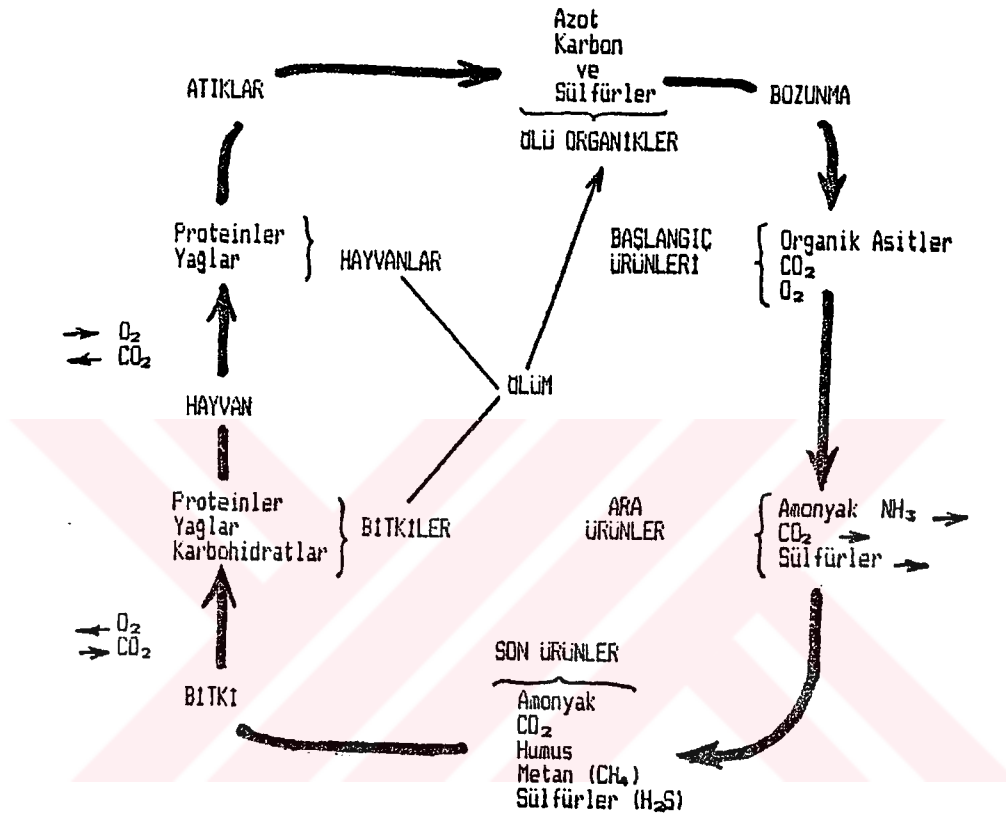
Anaerobik bozunma halkası Şekil 1.2'de şematik olarak gösterilmiştir.

Ürünlerin birçoğu kararsızdır. CO_2 , CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ gibi kalsiyum bileşiklerini etkileyerek $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ve $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ haline dönüşmesini sağlar.

Anaerobik bozunmada azot bileşikleri sadece amonyak şeklinde kararlı olabilir. Kükürt bileşikleri ise H_2S son ürünü şeklinde kararlı olabilir.

Hidrojen atomları, yüksek enerjili organik moleküllerden kopa-

rak çeşitli bileşiklere tutunabilirler. Aerobik bozunmada oksijen, hidrojen alıcısıdır ve su oluşur,



Şekil 1.2. Anaerobik azot, karbon ve kükürt çevrimi

Anaerobik bozunmada, serbest oksijen bulunmaz, hidrojen alıcı element azottur ve amonyak oluşur. Anaerobik bozunmada nitrit ve nitrat oluşmaz. Eğer ortamda azot yoksa, hidrojen alıcı element kükürt olur ve sonuçta H_2S oluşur.

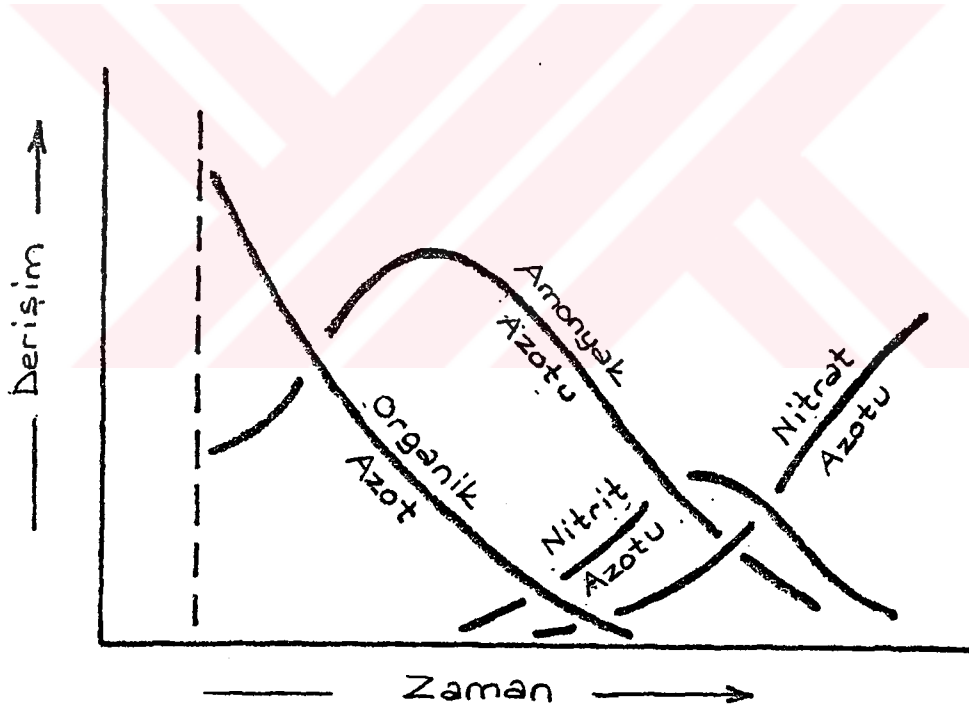
1.1.4. Yağlar

Suda kirlenme meydana getiren yağlar, ya petrokimya tesisleri ve rafinerilerinden yada deniz kazalarından ileri gelebilir. Su üzerini kaplayan yağlar, kuşların uçuş yeteneğini azaltır, vücuda giren yağ zehirli etki yaparak kuşların ölümüne neden olur

1.1.5. Kirlilik Göstergesi Olarak "Azot"

Daha önce de belirtildiği gibi azotlu bileşikler akarsu ve göllere tabii organik ve inorganik maddelerin bozunmasından sanayi ve zirai atıklarından gelmektedir. Bu ilk maddeler Şekil 1.1 ve 1.2' de gösterildiği gibi aerobik veya anaerobik bozunma ile amonyak, nitrit ve nitrat bileşiklerine dönüşmektedirler. Bu nedenle azot bileşikleri kirlilik göstergesi olarak kullanılabilirler.

Bir akarsu boyunca kirlilik noktasından itibaren oluşan azot bileşiklerinin derişimi Şekil 1.3' de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Kirlenme sonrası nehirde azot bileşikleri

Kirletici bölgenin hemen arkasından aerobik ve anaerobik bozunma ile amonyak oluşurken, organik azot azalmaktadır. Organik azot belirteci olarak Kjehldal azotu ölçülür. Daha sonra, önce nitrit artıp arkasından azalma gösterirken, son ürün olarak

nitrat oluşumu gerçekleşir.

Göllerde ise fosfatlı bileşiklerle beraber azot bileşikleri önceleri çözülmüş oksijen kullanarak alg oluşumuna neden olur. Oksijenasyonun yeteri kadar hızlı olamaması ve sıcaklığın etkisi ile gölde "ötrafikasyon" adı verilen göl ölümü meydana gelir

1.2. Florür , Nitrit ve Nitratın Sağlığa Etkileri

Vücudun diş ve kemik dokularında depolanan flor elementinin, su ve besinlerden yeterince alınmaması flor eksikliğine neden olur. Suda çözünen florun başlıca kaynağı içme suyudur. Ayrıca suda ki ve topraktaki flor miktarına bağlı olarak birçok yiyecekte az yada çok miktarda flor bulunur. Uzmanlar suda milyonda bir oranda florürün özellikle sodyum florür şeklinde diş çürüklerinin önlenmesinde ve kemik gelişiminde yararlı olduğunu öne sürmüşlerdir. Florun ayrıca bebek ve çocuklarda raşitizm olasılığını azalttığı, yetişkinlerde bazal metabolizma hızını normal düzeyde tutmak için gerekli olan tiroid salgısını etkilediği bilinmektedir. Çok az miktardaki florun ağızdaki bakterilerin asit üretimini engellediği de saptanmıştır. Florun fazla miktarda ve bir seferde ağızdan alınması hızlı ölüme yol açar. Suda çözülmüş florürlerin az miktarda (milyonda 6-8) fakat uzun süre alınması çocuklarda diş minelerinde lekelenme yapar, ancak kemikleri etkilemez. Daha fazla miktarda flor bileşiklerinin uzun süre alınmasından ileri gelen flor zehirlenmesinde ise zamanla kemiklerde kalsiyum eksikliğine yol açarak kemiklerin yumuşamasına, kolayca ufalanmasına, matlaşarak tebeşir rengine dönmesine ve (olmaması gereken yerlerde) kemik çöküntülerine neden olur. Erken evrede pek az belirti veren bu kronik zehirlenme, ileri evrelerde kas tutukluğu omurganın hareket yeteneğini yitirmesi ve omurilik sinirlerinin ezilmesinden kaynaklanan çeşitli nörolojik belirtilerle tanımlanır. Kronik flor zehirlenmesi daha çok çevre kirliliği olan bölgelerde, alüminyum madenlerinde, böcek ilaçları sanayiinde ve fosfatlı gübre fab-

rikalarında çalışan işçilerde, ayrıca doğal su kaynaklarının florürlerce zengin olduğu yörelerde yaşayan insanlarda görülür. İnsan ve hayvanlarda aşırı miktarda nitrat ve nitrit alınmasına bağlı olarak değişik derecelerde zehirlenme belirtileri gözlenmektedir. Hayvanlarda nitrat zehirlenmesinin belirtileri olarak solunum güçlüğü, damarların genişlemesi, kan basıncında düşme, süt salgısının azalması, yavru atma, A avitaminosis ve tiroid fonksiyonunda bozukluklar gözlenmiştir. Nitrat ve nitrit gerek insanlar tarafından tüketilen sebzelerde gerekse hayvansal yemlerde yüksek konsantrasyonlara ulaşabilir. Ülkemizde üretilen hayvan yemlerinde nitrat ve nitrit düzeylerinin yüksek olabildiği ve hayvanlar tarafından uzun süre fazla miktarda tüketildiklerinde zehirlenmeye yol açabileceği ileri sürülmüştür. Nitrat ve nitrit et ve süt ürünlerine ilave katkı maddesi olarak kullanılır. Nitratın nitrite dönüşmesi canlı organizmada meydana gelebileceği gibi sulu gıdalarda veya aşırı derecede mikroorganizma taşıyan organik maddeler ile kirlenmiş sularda da oluşabilir.

Sebze ve yem bitkilerinde nitratın birikmesi türler arasında önemli farklılıklar gösterir ve bu birikim çok sayıda faktörün etkisi altındadır. Bunlar arasında kuraklık, don, zararlı otla mücadele ve ışık yetersizliği sayılabilir. Bu faktörler, hem bitki köklerinin topraktan azot almalarını kolaylaştırıcı hem de bitkilerin büyümelerini sınırlayıcı bir etkiye sahiptir. Son yıllarda nitrat ve nitritin kanserojen bir etkiye sahip olduğu belirtilmektedir. Asitli ortamda nitratın indirgenme ürünü olan nitrit sekonder aminlerle ve N substitüe amidlerle reaksiyona girerek N - nitroso bileşikleri oluşturabilir. Nitrat ve nitrit N - nitroso bileşiklerinin yapı kaynağıdır ve bu bileşiklerin, birçok laboratuvar hayvanlarında kanserojen etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Nitrat ve nitritin doğumdan sonra özellikle ilk altı ay içinde bebekler tarafından alınması methemoglobinemiye yol açabilir. Sularda 45 ppm' den daha fazla miktarda nitrit bulunması bebek-

lerde akut zehirlenmeye yol açabilir. Nitrat insanlarda kalp fonksiyonunu da etkileyebilir. Ruminantlar tarafından gıdalarla birlikte alınan nitrat rumende nitrit ve amonyaka indirgenir. Yüksek miktarlarda nitrat alınmasından sonra rumende biriken nitrit daha sonra nitrat ve amonyak ile birlikte doğrudan kana geçer. Nitrit kanda bulunan oksihemoglobini methemoglobine dönüştürür. Kana geçen nitrit, nitrata okside olurken nitrat tekrar nitrite dönüşmez ve idrarla vücuttan dışarı atılır. Yemlerde yüksek miktarlarda nitrat bulunduğu zaman, nitratin nitrite indirgenme hızının nitritin amonyaka indirgenme hızından daha fazla olabileceği bildirilmektedir. Rumende bu şekilde oluşan nitrit daha sonra kana geçerek başlıca şu etkilere neden olur:

- a. Kanda hemoglobinin methemoglobine dönüşmesi sonucu anoksiya oluşması
- b. Kan basıncında aşırı düşmeye bağlı olarak hemodinamik bozuklukların meydana gelmesi
- c. Kanserojenik etkiye sahip nitrosaminlerin şekillenmesi

Nitritin başlıca etkisi hemoglobini methemoglobine dönüştürmektir. Hemoglobinin oksijen taşımaya karşılık methemoglobin oksijen taşıyamaz. Hemoglobinin methemoglobine dönüşmesi organizmada normal şartlar altında da meydana gelir. Ancak alyuvarlarda bulunan redüktaz enzimi oluşan methemoglobini sürekli olarak hemoglobine dönüştürür. Enzimin çalışmaması kalıtsal methemoglobinemiye neden olur (1).

1.3. Sularda Nitrit , Nitrat , Florür İyonlarının Tayin Yöntemleri

1.3.1. Spektroskopik Yöntemler

TS 266'da sularda florür tayini alizarin metodu ile verilmiştir. Florür iyonları renkli bir madde olan 3 -alizarin sülfonik asit sodyum tuzu ile uygun koşullarda renksiz bir kompleks olan ZrF_6^{2-} anyonunu meydana getirirler. Oluşan kompleksin 570 nm'de

absorpsiyonu ölçülür. Bu metod 0.05-1.4 mg F⁻/L aralığında florür bulunduran sulara uygulanabilir (2).

Palacios bir elektrotermal grafit fırında florür iyonlarını AlF şekline getirip 227.45 nm'de absorpsiyonu ölçmüştür(3). Bir başka spektroskopik metotta florürün Sc ile çözünebilir bir kompleks oluşumu sağlanarak miktarı belirlenmiştir (3). Metod 0.05 - 1.5 mg F⁻/L aralığında uygulanmıştır. Atmosferde florürün belirlenmesi için flow -injection spektroskopik yöntem geliştirilmiştir (3). Metod sülfokloro S ile Zr kompleksinin oluşumunda florürün katalitik etkisine dayandırılmaktadır. Doğrusal çalışma aralığı 0.02 - 2.0 mg F⁻/L bulunmuştur.

Haj-Hussein ve Al -Momani (3) Zr - SPANDS kullanarak benzer bir metod geliştirmişlerdir. Bu yöntemde spektroskopik ölçümler 590 nm'de yapılmış ve doğrusal çalışma aralığı 0.02-3.5 mg F⁻/L bulunmuştur. Chen'in flow -injection analizinde (3) üçlü bir kompleks [Zr(IV) - Calcein mavisi - florür] bir akış hücre-sinde oluşturulmuş ve 335 nm'de uyarılıp 405 nm'de florimetrik olarak detekte edilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı 1-40 mgF⁻/L olarak bulunmuştur. Manzoori ve arkadaşları plasmada florun belirlenmesi için atomik emisyon spektroskopik yöntem kullanmışlardır (4). Flor La/alizarin ile kompleks haline getirildikten sonra 333.75 nm'de absorpsiyonu ölçülmüştür.

TS 266'da sularda nitrat tayini, fenoldisülfonik asit metodu ile verilmiştir. Bu metod 0.044 mg NO₃⁻/L ve daha fazla nitrat bulunduran sulara uygulanır. Nitrat iyonu fenoldisülfonik asiti ile renkli bir kompleks meydana getirir. Oluşan bu sarı renkli kompleksin 410 nm'de absorpsiyonu ölçülerek kantitatif analiz yapılır. Mori ve Imai nitratı indirgemek için NaBH₄ kullanmışlar ve spektroskopik olarak ölçüm almışlardır. Bu metodla musluk suyunda 210-230 nm aralığında doğrudan absorpsiyon ölçümü yoluyla nitrat belirlenmiştir (3). Cherian ve Gupta amonyaklı ortamda nitratı nitrite indirgemek için çinko tozu kullanmışlardır (3). Nitrit, N (1 - naftil) etilen diamin ile mor renkli

p - amino aseto fenon kompleksine dönüştürülmüş ve 545 nm'de absorpsiyonu ölçülmüştür. Bu metotta, 0.1 mg NO_2^-/L 'den düşük miktarlara uygulanabildiği ileri sürülmüştür.

TS 266'da nitrit tayini sülfanilik asit metodu ile verilmiştir. Bu metodla en az 1 g/L nitrit azotu veya 3.3 g /L nitrit ta-in edilebilir. Nitrit iyonları pH = 2.0 - 2.5'de sülfanilik a-sidi diazolar ve diazolanmış sülfanilik asit ile naftilamin hidroklorür kırmızımsı pembe renkli bir kompleks meydana ge-tirir. 520 nm dalga boyunda absorpsiyonu ölçülerek kantitatif tayin yapılır. Tarafder ve Rathare'nin (5) geliştirdiği yöntem-de nitrit p - aminofenil merkaptasetik asit ile hidroklorik a-sitli ortamda diazonyum katyonu haline getirildikten sonra a-sitli ortamda kararlı bir azo bileşiğine dönüştürülmüş ve 565 nm'de absorpsiyonları ölçülmüştür. Nakamura ve arkadaşları (6) asidik ortamda nitritin, 5,7-dihidroksi-4-imino-2-oksokrom re-aktifi ile hızlı bir şekilde reaksiyonunu sağlamışlar ve olu-şan nitrit-5,7-hidroksi-4-imino-2-oksokroman bileşiğinin ab-sorpsiyonu ölçmüşlerdir. Bir başka spektroskopik yöntem (3), nitritin asitli ortamda salbutamol sülfat ile reaksiyona girme-si ve 410 nm'de absorpsiyonunun ölçülmesine dayanır. Yöntemde doğrusal çalışma aralığı 1.8 - 28 mg NO_2^-/L olarak bulunmuştur. Cai ve Hu kopmlekleştirici olarak Rodamin 6G kullanmışlar, ab-sorpsiyon ölçümlerini 445 nm'de yapmışlardır (3). Metodun uygu-lanabilme aralığı 0 -3.3 mg NO_2^-/L bulunmuştur . Alkali ortamda resorsinol ile nitritin birleşmesi ve p - nitro anilin ile dia-zolanmasına dayalı spektroskopik yöntemler geliştirilmiştir (7) 8 fenil amino - 1 - naftalensülfonik asit ya da N - etil -1 - naftil amin ile 4 - amino benzensülfonik asitin diazolanmasıyla diazonyum oluşturulmuştur (7). Alkali ortamda 1-hidroksi -2- naftanik asit ile p - amino benzoik asitin diazolanması sık kullanılan yöntemlerdendir (7). Bütün bu yöntemler, oluşan azo bileşiklerin absorpsiyonlarının ölçülmesi esasına dayanır. Benzer bir biçimde Sunita ve Gupta (7) hidroklorik asitli or-

tamda p-nitroanilin ile nitriti diazolanmışlar ve alkali ortamda guayakol ile oluşan turuncu-kırmızı azo bileşiminin 540 nm'de absorpsiyonunu ölçmüşlerdir. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı 0.12 - 0.8 mg NO₂⁻/L olarak bulunmuştur. Braman ve arkadaşları su numunelerindeki nitriti, vanadyum içeren asitli ortamda oda sıcaklığında, nitrik okside indirgemişler, helyum ile çözeltiden uzaklaştırılan nitrit NOx analizör ile detekte edilmiştir. Bu metodun avantajı (8) nitratın indirgenmesi için asidik ortama gerek olmayışıdır.

1.3.2. Kromatografik Yöntemler

Mitsuhashi Takao nitritin belirlenmesi için bir gaz kromatografik yöntem geliştirmiştir (9). Nitrit, etil - 3 - okso - bütanol haline getirilmiş, oluşan EHOB etil asetat ile ekstrakte edilmiş ve elektron yakalama detektörlü gaz kromatograf ile belirlenmiştir. İnsan tükürüğü ve nehir suyunda nitrit belirlenmesinde bu metod başarı ile uygulanmıştır. Yöntemin en düşük tayin sınırı 2 ng, geri alınabilirlik % 94 - 100 dolaylarındadır. Kim Hie - Joon ve Young - Kyung Kim elektrokimyasal detektör kullanarak iyon kromatografisinde içme suyu ve çevreden alınan numunelerde nitriti belirlemişlerdir (10). Rokushika (3) deniz suyundaki nitrat ve nitritin belirlenmesi için UV detektörlü iyon kromatograf kullanmıştır.

1.3.3. Elektroanalitik Yöntemler

McQuaker ve Gurney (11) eritme işleminden sonra, hidroklorik asitte toprak ve bitki numunelerini çözmüşler (pH = 5.2) ve iyon seçici elektrot ile florür iyonu ölçümleri yapmışlardır. Başka bir metotta Villa (11) bitkisel materyallerden 0.1M HClO₄ ile aldığı ekstraktta nitratı iyon seçici elektrot ile kantitatif olarak tayin etmiştir. Geri alınabilirlik % 98 -102 bulunmuştur.

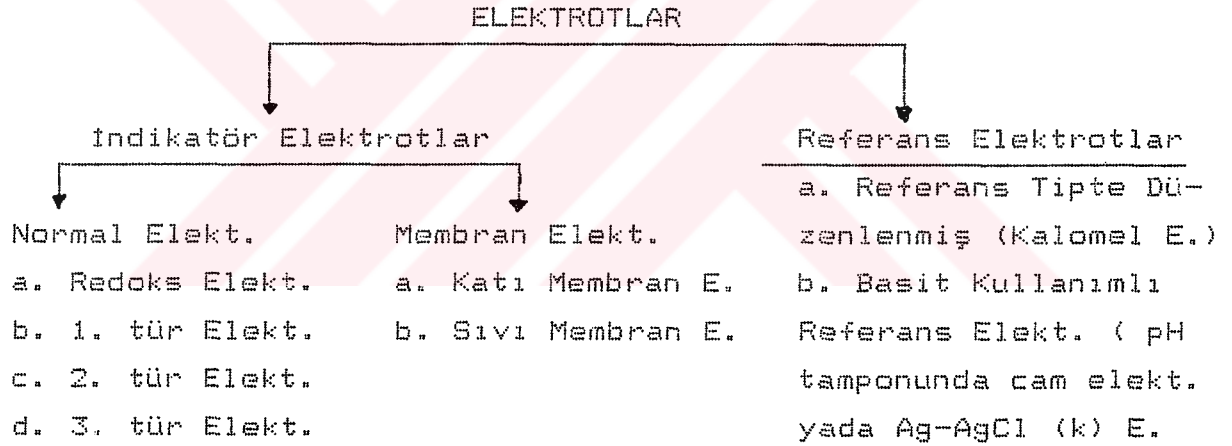
Myer ve Paul sulu toprak ekstraktlarında yine iyon seçici elektrotlar ile nitrat iyonu ölçümleri yapmışlardır (11).

Francis ve Malone (12) asitli ortamda nitriti diazonyum tuzu ile kompleks haline getirmiş ve kantitatif analiz potansiyometrik olarak gerçekleştirilmiştir.

iyon seçici elektrotların son zamanlarda sık kullanılması nedeniyle aşağıda bu konu ile ilgili ayrıntılı bilgi verilmiştir.

iyon Seçici Elektrotlar

Elektrotlar çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bir tür sınıflandırmada elektrotlar önce indikatör ve referans elektrotlar olmak üzere iki bölüme ayrılır. Daha sonra aşağıdaki şekilde olduğu gibi alt bölümlere ayrılır.



1. tür Elektrod : Metal/Metal iyon Elektrodları
2. tür Elektrod : Metal/Cözünebilen Tuzu yada Metal/ Metal Oksit Elektrodları
3. tür Elektrod : Civa(II) Şelatına Bağlı Civa Elektrodu

Bir başka sınıflandırma uygulanan yöntemine göre yapılmaktadır. Potansiyometrik yöntemlerde kullanılan membran indikatör elektrotlar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır.

- a. Cam Elektrotlar
- b. Katı-iyon Seçici Membran Elektrotlar
- c. Sıvı-Sıvı Membran Elektrotlar
- d. Enzim ve Gaz Seçici Elektrotlar

Bu çalışmada kullanılan florür ve nitrit seçici elektrotlar katı-iyon seçici membran elektrotlar sınıfına girmektedir. Katı-iyon seçici elektrotlar, iyonik bileşimde bir membran içerir. Bu tür elektrotlar homojen ve heterojen olmak üzere iki şekilde olabilir. Homojen elektrotlar tek bir kristal bileşiminde ya da preslenmiş küçük bir materyalden oluşabilir. Homojen elektrotlara örnek LaF_3 elektrodu verilebilir.

Heterojen elektrotlar silikon, kauçuk, PVC ya da diğer polimerik materyaller gibi orta kısmında birleştirilmiş bir katı materyalden oluşmuştur. Bunların hazırlanması genellikle homojen elektrotlardan daha basittir.

Homojen bir elektrot olan florür elektrodunda LaF_3 , oluşan aktif bir materyal vardır ve LaF_3 , Eu(II) ile karıştırılmıştır.

$\text{Ag/AgCl(k), Cl}^-(0.1), \text{F}^-(0.1)/\text{LaF}_3/\text{test çözeltisi //referans elek}$

Yukarıdaki hücreye Nernst kuralını uyguladığımızda,

$$E = \text{sabit} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{F}^-})_{\text{iç}}}{(a_{\text{F}^-})_{\text{dış}}} \quad [4]$$

$(a_{\text{F}^-})_{\text{iç}}$: membran içi florür aktivitesi (sabit)

$(a_{\text{F}^-})_{\text{dış}}$: çözeltideki florür aktivitesi

Sabit değerler bir araya getirilip, aktiviteler yerine derişimler alınırsa eşitlik aşağıdaki şekilde düzenlenir.

$$E = \text{sabit} - 0.0596 \log[\text{F}^-] \quad (t = 25^\circ\text{C}) \quad [5]$$

Hücre potansiyelini yalnızca florür derişimine bağlı olarak veren eşitlik 5 elde edilir.

Florür tayininde hidroksil girişim yapar. Bu nedenle pH tampon çözelti ile sabit tutulur. Tavsiye edilen tampon ; 0.25 M asetik asit, 0.75 M sodyum asetat, 1 M NaCl ve 1 mM sodyum sitrat. Çalışmamızda $\text{pH} > 6$ olduğu için tampon çözeltiye gerek duyulmamıştır.

Florür elektrot potansiyeli eşitlik 5 kullanılarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$E = \text{sabit} + S \log[F^-] \quad [6]$$

E : İyonmetrede okunan elektrod potansiyeli
S : Kalibrasyon eğrisinin sapma açısı (elektroda göre değişebilir). Tek yüklü iyonlar için genellikle 50-60 mV aralığında değişir.

[F⁻] : Test çözeltisindeki florür derişimi

Kullanılan nitrit seçici elektrot potansiyeli eşitlik 5'e göre düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = \text{sabit} + S \log[NO_2^-] \quad [7]$$

[NO₂⁻] : Test çözeltisindeki nitrit derişimi

Çalışmada kullanılan nitrat seçici elektrodu, sıvı - sıvı membran elektrodudur. Elektrot PVC bir membran ile inert florokarbon bir gövdeden oluşmaktadır. Membran Ünitesinin sonuna iyon seçici membran yapıştırılmıştır. Membran Ünitesi içindeki çözelti, membran ve gümüş/gümüş klorür elektrodu arasında bağlantı kurar. Seçici membran poli(vinil klorür) matrisi içinde sabitleştirilmiş sıvı iyon değiştirici bir materyalden oluşmuştur. Aynı şekilde elektrot potansiyeli eşitlik 5'e göre düzenlenirse nitrat elektrodu için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = \text{sabit} + S \log[NO_3^-] \quad [8]$$

[NO₃⁻] : Test çözeltisindeki nitrat derişimi

1.4. Çalışmanın Amacı

Samsun ve yöresi akarsularının kirlilik envanterini çıkarmaya yönelik geniş kapsamlı bir araştırmanın bir bölümü olan nitrit, nitrat ve florür düzeylerinin belirlenmesi bu çalışmada amaçlanmıştır. Özellikle çevredeki bazı kuruluşların neden olduğu ileri sürülen florür kirliliğinin belirlenmesi ile yıllardır süregelen bir spekülasyona da açıklık getirmek çalışmanın bir diğer amacıdır.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

KNO_3 (Merck , Analitik Saflıkta)

KF (Merck , Analitik Saflıkta)

$NaNO_2$ (Merck , Analitik Saflıkta)

Destile su

Florür İyon Seçici Elektrodu (ELIT 221)

Nitrit İyon Seçici Elektrodu (ELIT 071)

Nitrat İyon Seçici Elektrodu (MODEL EE-N)

Referans Elektrodlar

İyonmetre (JENWAY 3020)

Su örnekleri Yeşilırmak üzerindeki Suat Uğurlu Barajı (43 km), Çarşamba Köprüsü (29 km), Abdal Deresi (6.5 km), Samsun Mert Irmağı (1 km), Samsun Kürtün Irmağı (100 m), Samsun 19 Mayıs İlçesi Engiz Deresi (3.3 km) ve Kızılırmak (21 km) olmak üzere yedi örnekleme noktasından alınmıştır.

2.2. Metod

2.2.1. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Standart Florür Çözeltisi : 5.8 g KF bir miktar destile suda çözüldü ve 1000' ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı, (0.1 mol F^-/L). 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} F^- çözeltileri için 0.1 M stok çözeltisinden sırasıyla 10 , 1 , 0.1 ml alınıp 100 ml ' ye seyreltildi. 10^{-5} , 10^{-6} M F^- çözeltileri için 10^{-3} M çözeltiden sırasıyla 1, 0.1 ml alınıp 100 ml ' ye seyreltildi.

Standart Nitrat Çözeltisi : 12.625 g KNO_3 bir miktar destile suda çözümlenerek 250 ml ' ye tamamlandı (0.5 mol NO_3^-/L). 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} M NO_3^- çözeltileri için 0.5 M NO_3^- çözeltisinden sırasıyla 20 , 2 , 0.2 ml alınıp 100 ml ' ye seyreltildi. 10^{-4} , 10^{-5} M NO_3^- çözeltileri için 10^{-2} M NO_3^- çözeltisinden sırasıyla 1 , 0.1 ml alınıp 100 ml ' ye seyreltildi.

Standart Nitrit Çözeltisi : 8.625 g $NaNO_2$ bir miktar destile suda çözümlenerek 250 ml ' ye tamamlandı (0.5 mol NO_2^- / L). 10^{-1} ,

10^{-2} , 10^{-3} M NO_2^- çözeltileri için 0.5 M NO_2^- çözeltisinden sırasıyla 20,2 , 0.2 ml alınıp 100 ml 'ye seyreltildi.

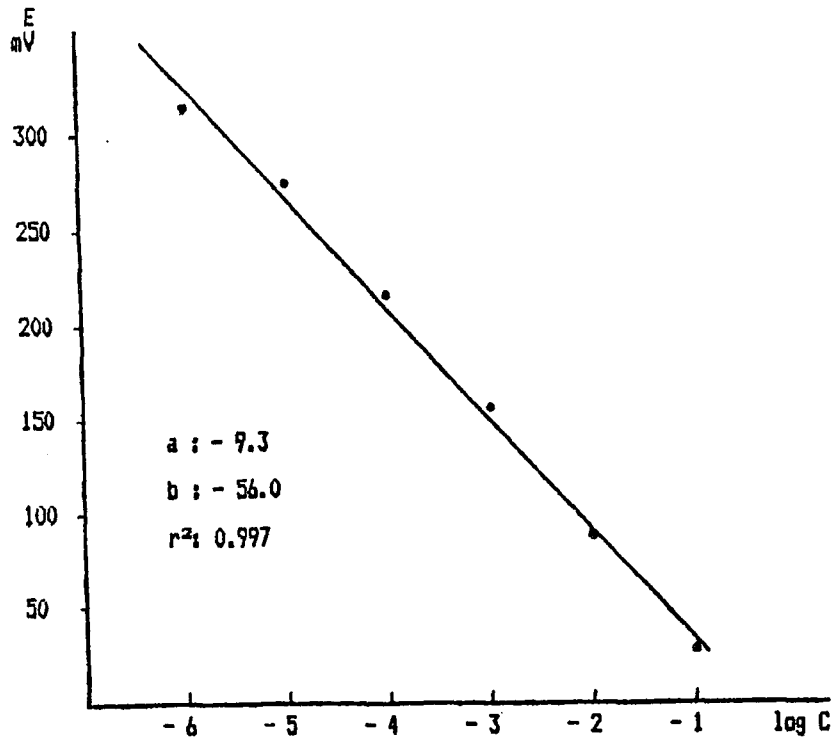
2.2.2. Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi

2.2.2.1. Florür Elektrodu İçin Kalibrasyon Eğrisinin Çizimi

Kalibrasyon eğrilerinin çizimi günlük yapıldı. Florür elektrodu ve referans elektrodu önce 0.5 M Florür çözeltisine daldırıldı. mV değeri stabil hale geldikten sonra mV REL moduna getirildi. 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} M Florür çözeltilerine daldırılarak mV değerleri okundu. Değerler Tablo 2.1 'de gösterilmiştir. Önceki bölümde verilen (δ) eşitliğine göre kalibrasyon eğrisi $\log C$ 'ye karşı E (mV) olarak çizildi.

Tablo 2.1. Florür Elektrodu Kalibrasyonunda Bulunan Değerler

C (M)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
mV	41	100	165	220	280	314



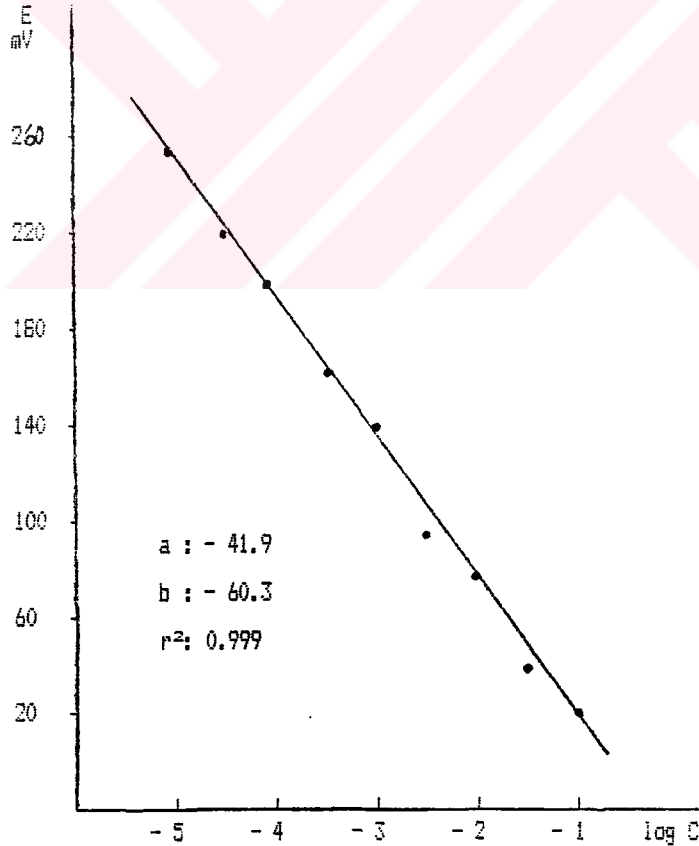
Şekil 2.1. Florür elektrodu için kalibrasyon eğrisi

2.2.2.2. Nitrat Elektrodu için Kalibrasyon Eğrisi

Kalibrasyon eğrisi çizimi günlük yapıldı. Nitrat elektrodu ve referans elektrodu 0.25 M NO_3^- çözeltisine daldırıldı. mV değeri stabil hale geldikten sonra mV REL moduna getirildi. 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} ve 10^{-5} M NO_3^- çözeltilerine daldırılarak mV değerleri okundu. Değerler Tablo 2.2 'de gösterilmiştir. Kalibrasyon eğrisi eşitlik (8)' ya göre $\log C$ 'ye karşı E(mV) olarak çizildi.

Tablo 2.2. Nitrat Elektrodu Kalibrasyonunda Bulunan Değerler

C (M)	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
mV	20	36	76	94	138	162	201	220	255



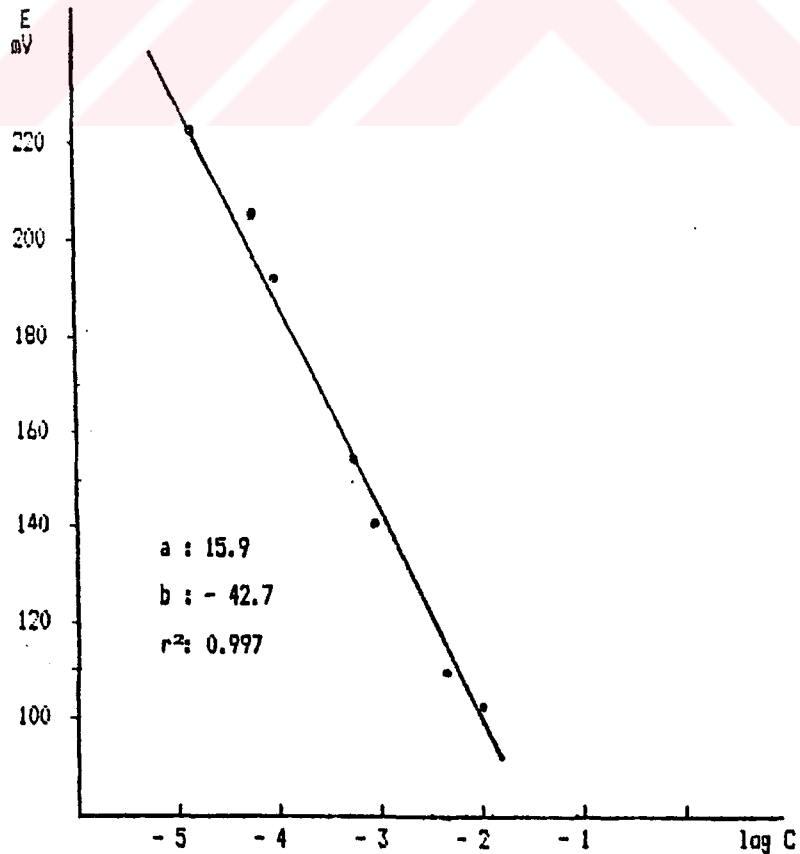
Şekil 2.2. Nitrat elektrodu için kalibrasyon eğrisi

2.2.2.3. Nitrit Elektrodu için Kalibrasyon Eğrisi

Kalibrasyon eğrisi çizimi günlük yapıldı. Nitrit elektrodu ve referans elektrodu 10^{-4} M NO_2^- çözeltisine daldırıldı. mV değeri stabil hale geldikten sonra mV REL moduna getirildi. 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} M NO_2^- çözeltisine daldırılarak mV değerleri okundu. Değerler Tablo 2.3 'de verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi (7) eşitliğine göre $\log C$ 'ye karşı çizilmiştir.

Tablo 2.3. Nitrit Elektrodu Kalibrasyonunda Bulunan Değerler

C (M)	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
mV	106	111	140	156	188	205	227



Şekil 2.3. Nitrit elektrodu için kalibrasyon eğrisi

2.2.3. Elektrotlar ile Dn Deneyler

Kullanılan ticari elektrotlarla girişim yapan iyonlar EK-1 de gösterilmiştir. Çalışılan nitrit ve nitrat klorür derişimlerinde Nitrit ve Nitrat elektrotlarına klorür, nitrit ve nitrat derişimlerinin etkisini belirlemek amacı ile bir dizi deneyler yapıldı.

2.2.3.1. Nitrit Elektrodu

Nitrit elektroduna, klorür ve nitrat iyonlarının girişimini görmek için 20 ppm nitrit çözeltisi üzerine sırası ile 50, 100, 150, 200, 250 ppm klorür çözeltisi ilave edildi. Ölçülen değerler Tablo 2.4' de verilmiştir.

Aynı şekilde 20 ppm nitrit çözeltisi üzerine sırasıyla 5, 10, 15, 20, 25 ppm nitrat çözeltisi ilave edildi. Ölçülen değerler Tablo 2.5' de verilmiştir.

2.2.3.2. Nitrat Elektrodu

Nitrat elektroduna nitrit iyonunun çalışılan koşullarda girişimini belirlemek için 10 ppm ve 2 ppm nitrat çözeltileri üzerine sırasıyla 5,10, 15, 20, 25 ppm nitrit çözeltileri ilave edildi. Ölçülen değerler Tablo 2.6 ve Tablo 2.7' de verilmiştir.

Tablo 2.4. Değişik Derişimlerde Klorür Cözeltilerinin Nitrit Elektroduna Etkileri

Cözelti	E (mV)
20 ppm NO_2^- + 0 ppm Cl^-	155
20 ppm NO_2^- + 50 ppm Cl^-	158
20 ppm NO_2^- + 100 ppm Cl^-	155
20 ppm NO_2^- + 150 ppm Cl^-	157
20 ppm NO_2^- + 200 ppm Cl^-	158
20 ppm NO_2^- + 250 ppm Cl^-	156

Tablo 2.5. Değişik Derişimlerde Nitrat Cözeltilerinin Nitrit Elektroduna Etkileri

Cözelti	E (mV)
20 ppm NO_2^- + 0 ppm NO_3^-	157
20 ppm NO_2^- + 5 ppm NO_3^-	157
20 ppm NO_2^- + 10 ppm NO_3^-	159
20 ppm NO_2^- + 15 ppm NO_3^-	158
20 ppm NO_2^- + 20 ppm NO_3^-	158
20 ppm NO_2^- + 25 ppm NO_3^-	159

Tablo 2.6. Değişik Derişimlerde Nitrit çözeltilerinin Nitrat Elektroduna Etkileri

Çözelti	E (mV)
10 ppm NO_3^- + 0 ppm NO_2^-	105
10 ppm NO_3^- + 5 ppm NO_2^-	148
10 ppm NO_3^- + 10 ppm NO_2^-	152
10 ppm NO_3^- + 15 ppm NO_2^-	156
10 ppm NO_3^- + 20 ppm NO_2^-	152
10 ppm NO_3^- + 25 ppm NO_2^-	151

Tablo 2.7. Değişik Derişimlerde Nitrit Çözeltilerinin Nitrat Elektroduna Etkileri

Çözelti	E (mV)
2 ppm NO_3^- + 0 ppm NO_2^-	194
2 ppm NO_3^- + 5 ppm NO_2^-	195
2 ppm NO_3^- + 10 ppm NO_2^-	190
2 ppm NO_3^- + 15 ppm NO_2^-	195
2 ppm NO_3^- + 20 ppm NO_2^-	194
2 ppm NO_3^- + 25 ppm NO_2^-	190

2.2.4. Sularda Florür , Nitrit , Nitrat Tayinleri

Onbeş günlük periyodik aralıklarla daha önce belirtilen yedi noktadan su örnekleri alınmıştır. Analizler yapılincaya kadar numuneler karanlıkta bekletildi ve mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü.

2.2.4.1. Florür Tayini

Onbeş günlük periyodik aralıklarla alınan numunelerde ölçülen florür miktarları Tablo 2.8' de verilmiştir.

2.2.4.2. Nitrat Tayini

Onbeş günlük periyodik aralıklarla alınan numunelerde ölçülen nitrat miktarı Tablo 2.9 ' de verilmiştir.

2.2.4.3. Nitrit Tayini

Onbeş günlük periyodik aralıklarla alınan numunelerde ölçülen nitrit miktarı Tablo 2.10 ' da verilmiştir.

Tablo 2.8. Çeşitli Su Numunelerinde Florür Miktarları (ppm)

	Suat U.	Yeşilirmak	Abdal D.	Mert Ir.	Kürtün Ir.	Engiz D.	Kızılırmak	Çeşme S.
Mart	—	—	—	—	—	—	0.674	1.068
Mart	—	—	—	—	2.684	—	—	1.068
Nisan	0.756	1.345	0.756	0.756	1.068	—	1.345	0.849
Nisan	0.952	0.849	0.601	—	0.674	0.477	0.674	0.601
Mayıs	1.509	1.345	1.199	1.068	1.345	1.345	2.131	0.849
Mayıs	1.068	2.684	0.756	1.068	0.756	0.693	1.068	0.849
Haziran	0.952	0.601	0.535	0.756	0.535	0.601	0.601	0.849
Haziran	1.509	0.268	1.068	1.068	1.693	0.268	1.693	0.601
Temmuz	0.849	0.849	1.345	0.801	0.952	0.674	0.952	0.379
Temmuz	1.068	1.199	0.535	1.068	0.535	0.535	0.849	0.338
Ağustos	1.199	1.345	0.756	1.345	1.199	1.068	1.900	0.601
Ağustos	1.345	0.601	0.674	1.900	0.849	1.199	1.068	0.601

Tablo 2.9. Çeşitli Su Numunelerinde Nitrat Miktarları (ppm)

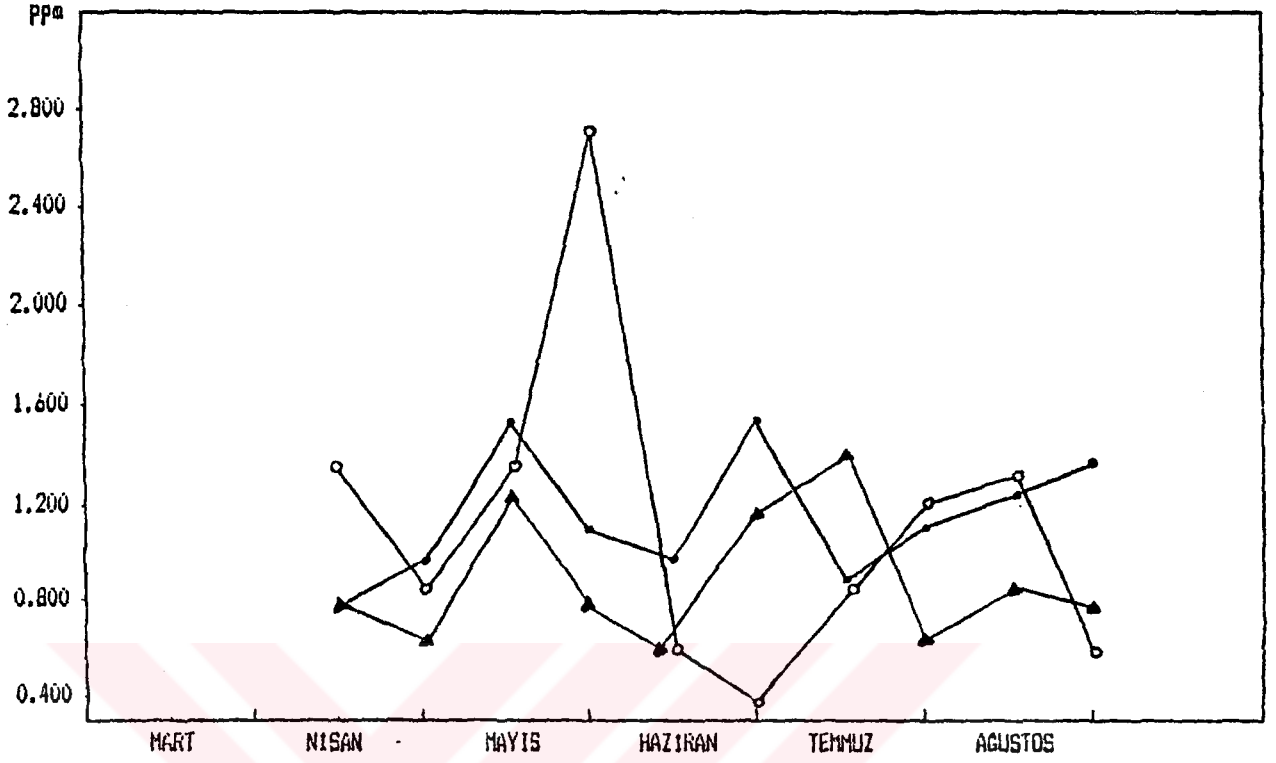
	Suat U.	Yeşilirmak	Abdal D.	Mert Ir.	Kürtün Ir.	Engiz D.	Kızılırmak	Çeşme S.
Mart	—	—	—	—	—	—	—	27.69
Mart	—	—	—	—	15.57	—	—	34.86
Nisan	6.20	6.20	2.76	4.92	—	—	—	11.03
Nisan	9.80	9.80	6.94	—	8.74	2.47	12.37	19.60
Mayıs	1.56	1.75	0.78	—	1.24	0.14	1.96	3.11
Mayıs	2.77	1.75	1.96	3.49	2.77	0.62	2.77	4.39
Haziran	4.92	2.77	2.15	4.92	6.96	0.78	4.36	6.96
Haziran	5.53	4.39	2.20	5.53	6.20	0.78	6.20	6.20
Temmuz	6.96	7.81	6.96	6.96	9.83	1.56	6.96	7.81
Temmuz	8.76	6.96	5.26	5.26	6.96	2.47	9.83	6.96
Ağustos	11.03	6.96	5.53	5.53	6.96	2.77	6.96	4.39
Ağustos	12.40	7.80	6.96	6.96	7.80	3.11	6.96	4.92

Tablo 2.10. Çeşitli Su Numunelerinde Nitrit Miktarları (ppm)

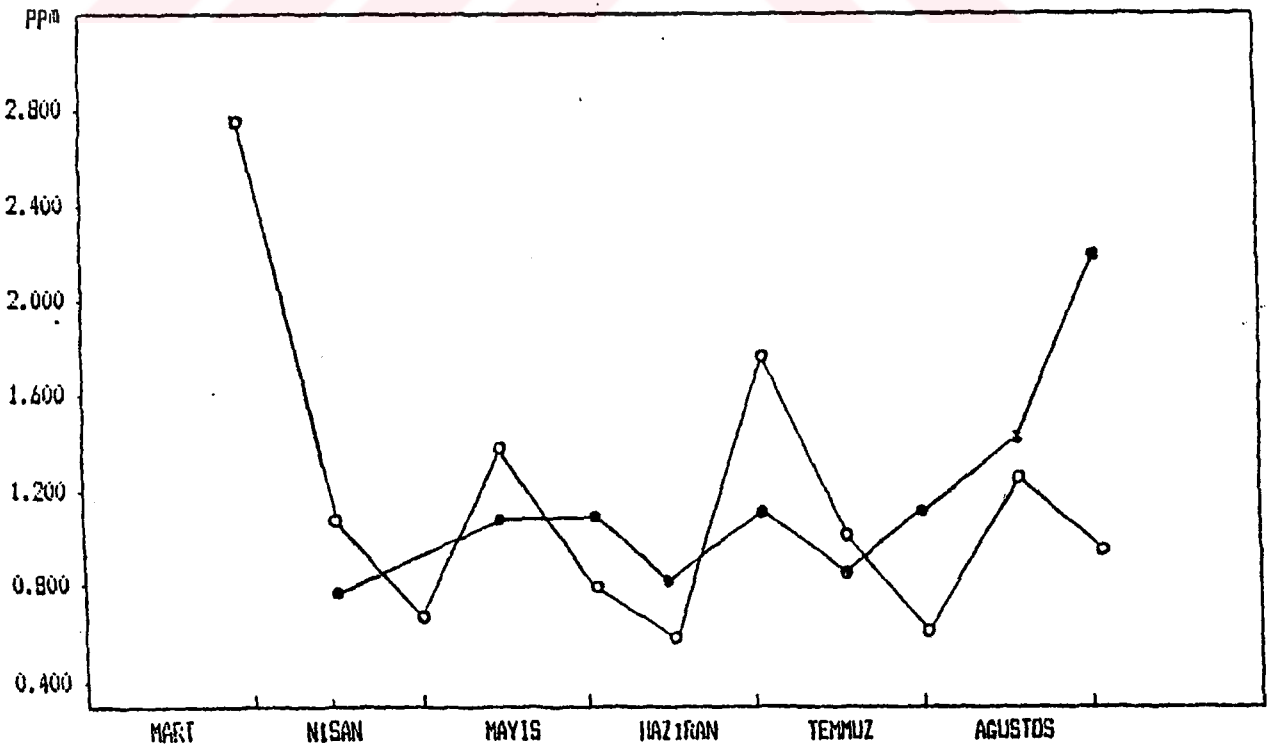
	Suat U.	Yeşilirmak	Abdal D.	Mert Ir.	Kurtun Ir.	Engiz D.	Kızıllırmak	Çeşme S.
Mart	—	—	—	—	5.89	—	3.2	1.03
Mart	—	—	—	—	9.2	—	—	1.61
Nisan	11.5	12.9	11.5	11.5	—	—	—	3.91
Nisan	14.5	16.3	19.3	—	18.3	18.4	14.5	1.29
Mayıs	25.8	20.5	20.5	18.3	29.0	51.6	18.3	1.83
Mayıs	36.5	36.5	36.5	29.0	29.0	57.9	23.0	1.60
Haziran	46.0	41.4	41.4	39.1	41.4	46.0	34.5	2.30
Haziran	69.0	46.0	43.7	39.1	46.0	69.0	39.1	2.30
Temmuz	101.3	81.8	72.9	102.3	91.8	72.9	36.5	9.10
Temmuz	183.0	129.6	91.7	183.0	81.8	102.9	81.8	7.30
Ağustos	258.0	258.0	205.0	163.2	145.5	136.2	91.7	7.30
Ağustos	81.8	91.8	57.9	51.6	81.8	365.3	46.0	11.5

Tablo 2.12. TS- 266'ya Göre İçilebilir Sularda Florür Limitleri

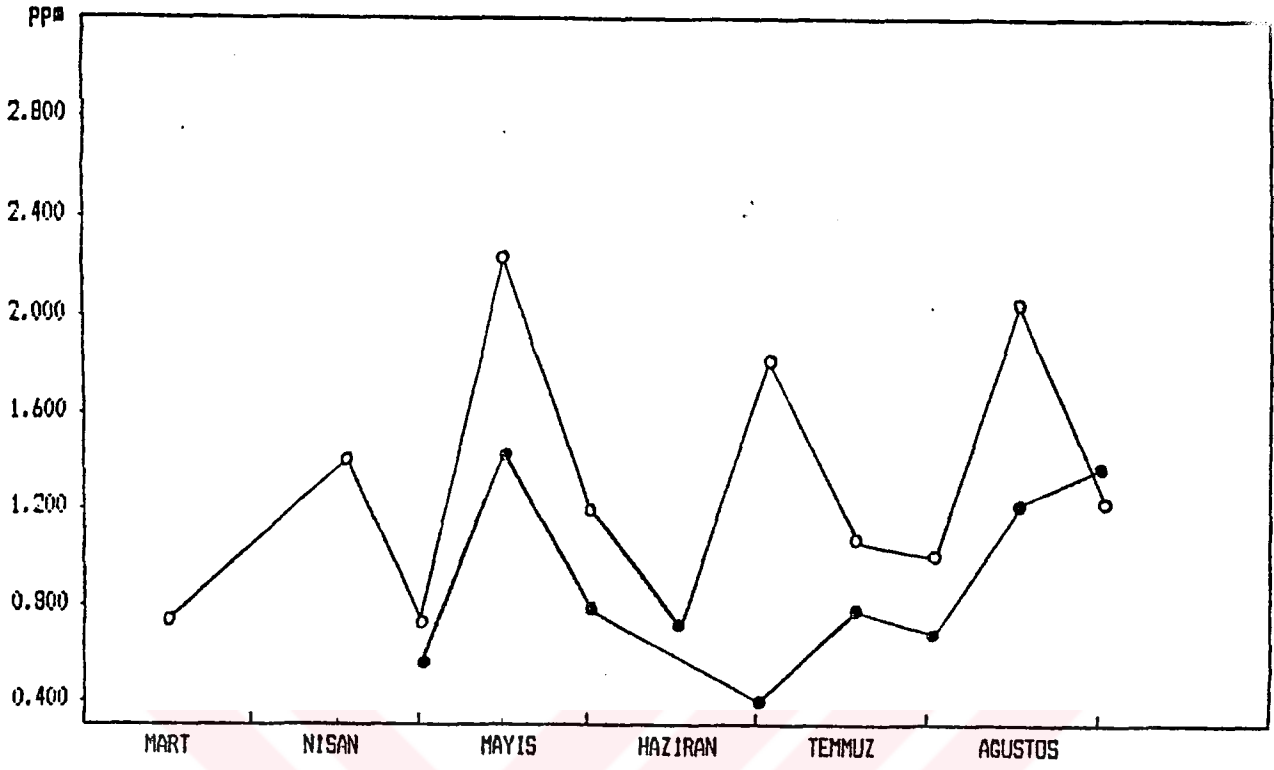
Günlük Hava Sıcaklıklarının Yıllık Ortalaması °C	Florür Derişimi (ppm)		Müsaade Edilebilen Maks. Miktar
	En Az	Uygun	
10.0 - 12.1	0.9	0.9 - 1.7	2.4
12.2 - 14.6	0.8	0.8 - 1.5	2.2
14.7 - 17.7	0.8	0.8 - 1.3	2.0
17.8 - 21.4	0.7	0.7 - 1.2	1.8
21.5 - 26.2	0.7	0.7 - 1.0	1.6
26.3 - 32.5	0.6	0.6 - 0.8	1.4



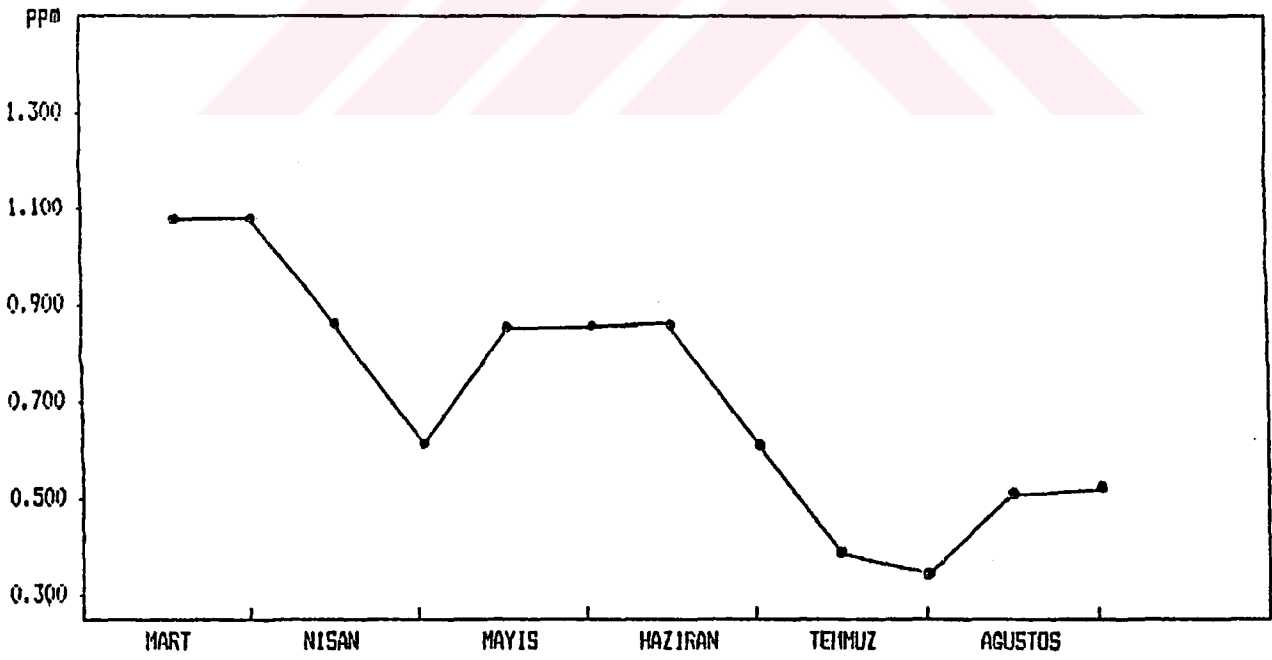
Şekil 2.4. Suat Ugurlu Baraj Gölü, Yeşilırmak ve Abdal Deresi'nde tesbit edilen florür miktarları (ppm).
●: Suat Ugurlu Baraj G. , ○: Yeşilırmak , ▲: Abdal D.



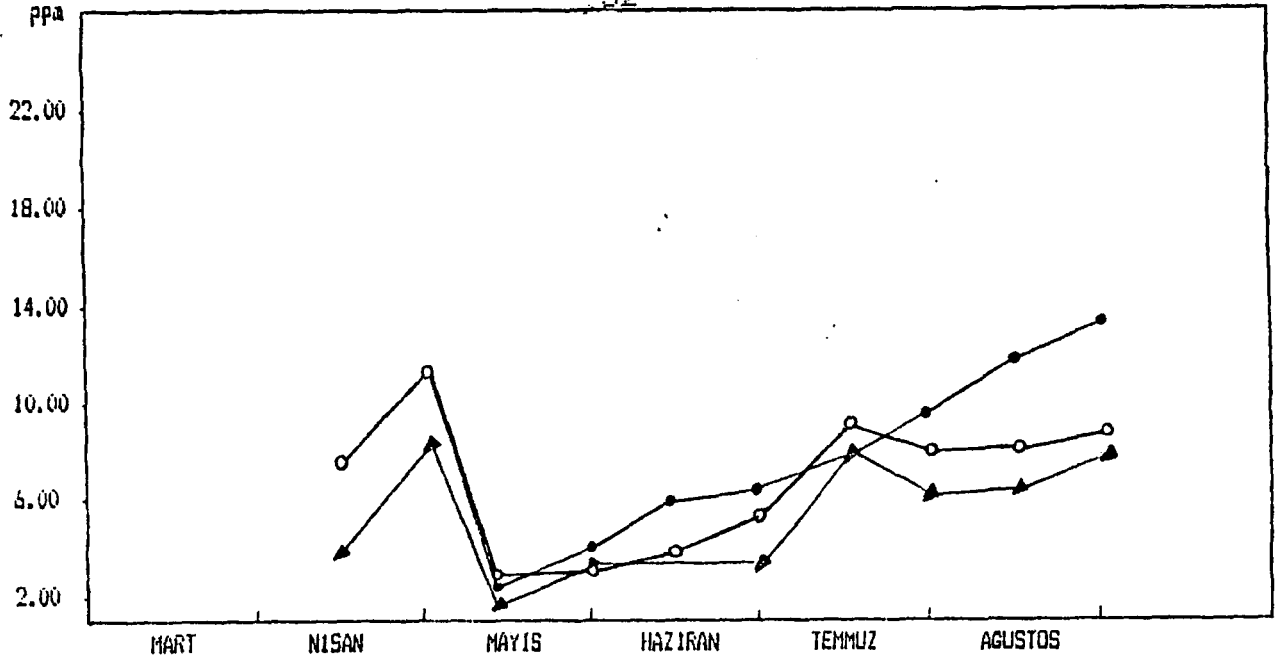
Şekil 2.5. Mert ve Kürtün Irmağı'nda tesbit edilen florür miktarları (ppm) . ●: Mert Ir. , ○: Kürtün Ir.



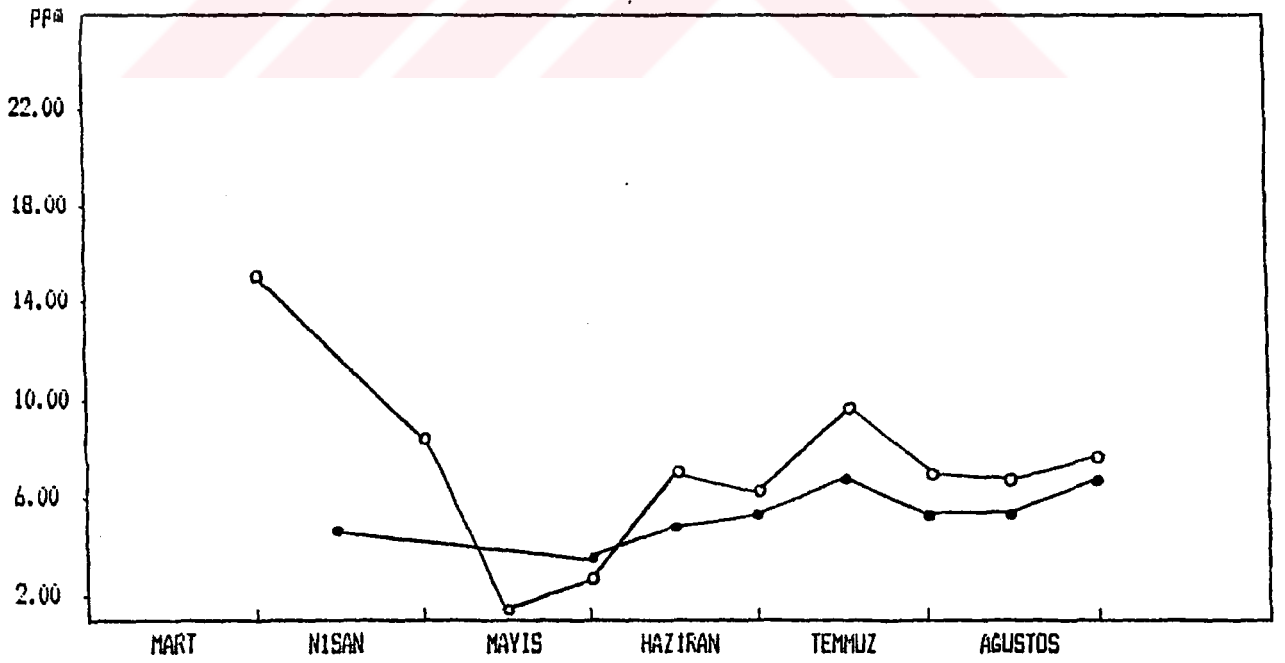
Şekil 2.6. Engiz Deresi ve Kızılırmak'ta tesbit edilen florür miktarları (ppm). ■:Engiz D. , ○:Kızılırmak



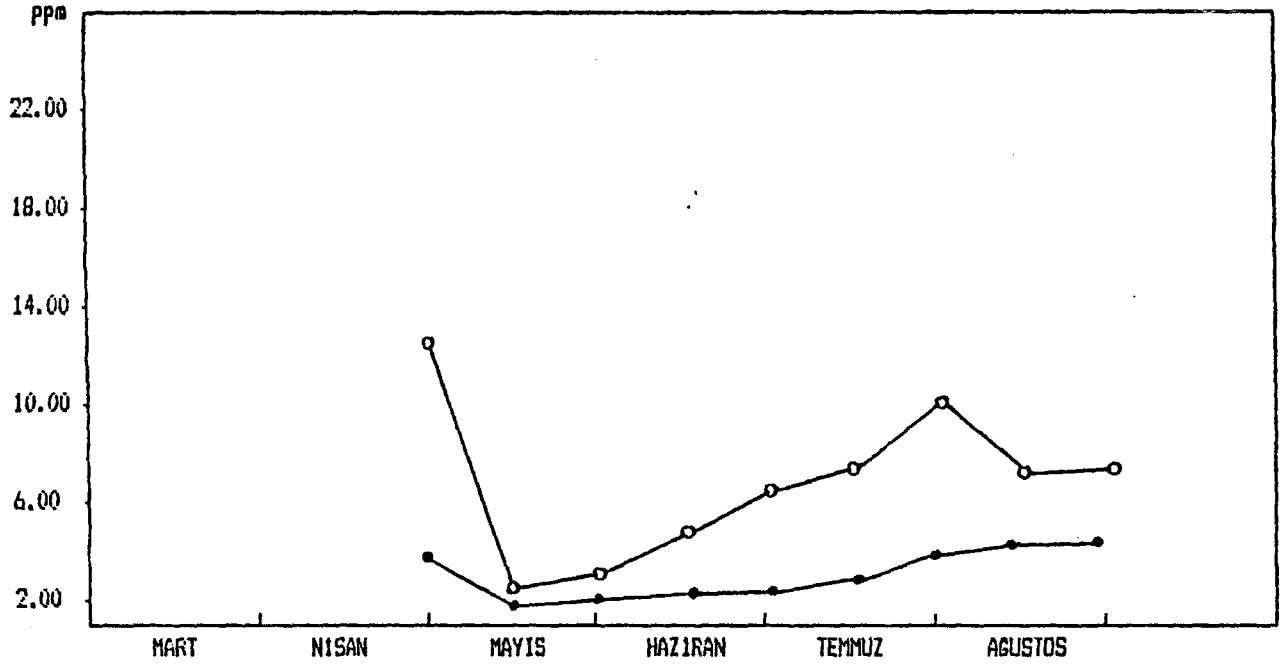
Şekil 2.7. Şehir içme suyunda tesbit edilen florür miktarları (ppm)



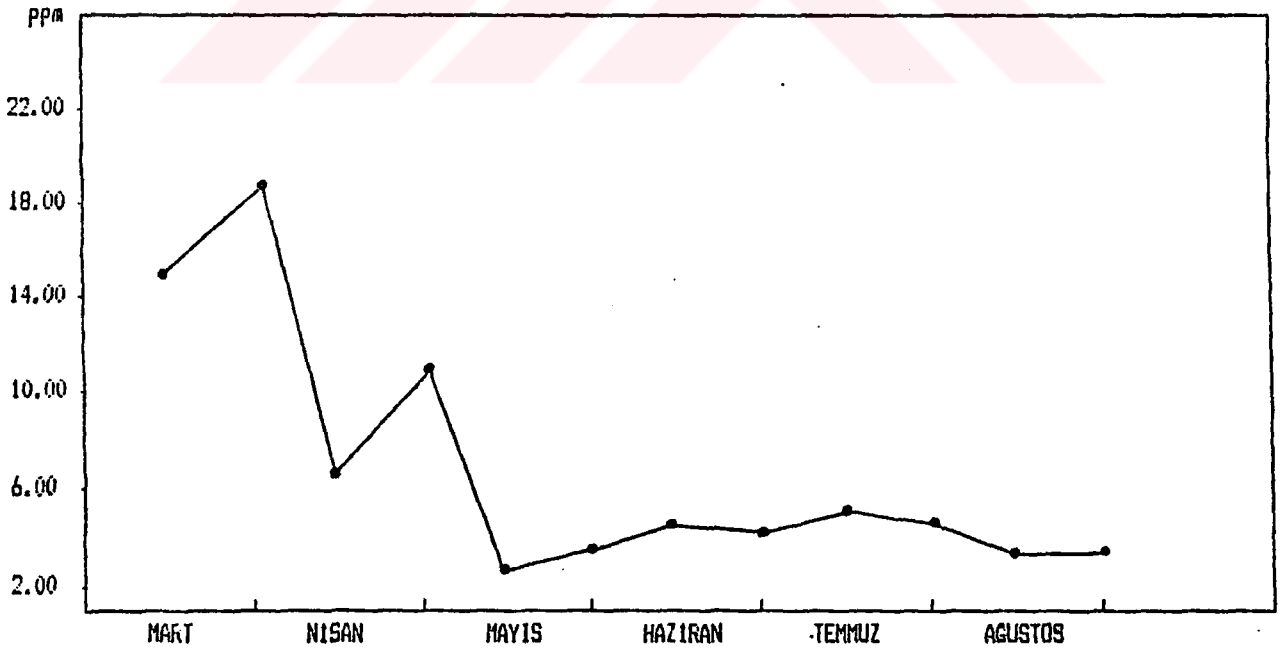
Şekil 2.8. Suat Ugurlu Baraj Gölü, Yeşilirmak ve Abdal Deresi'nde tesbit edilen nitrat miktarları (ppm) .
 ●: Suat Ugurlu Baraj G. , ○: Yeşilirmak , ▲: Abdal D.



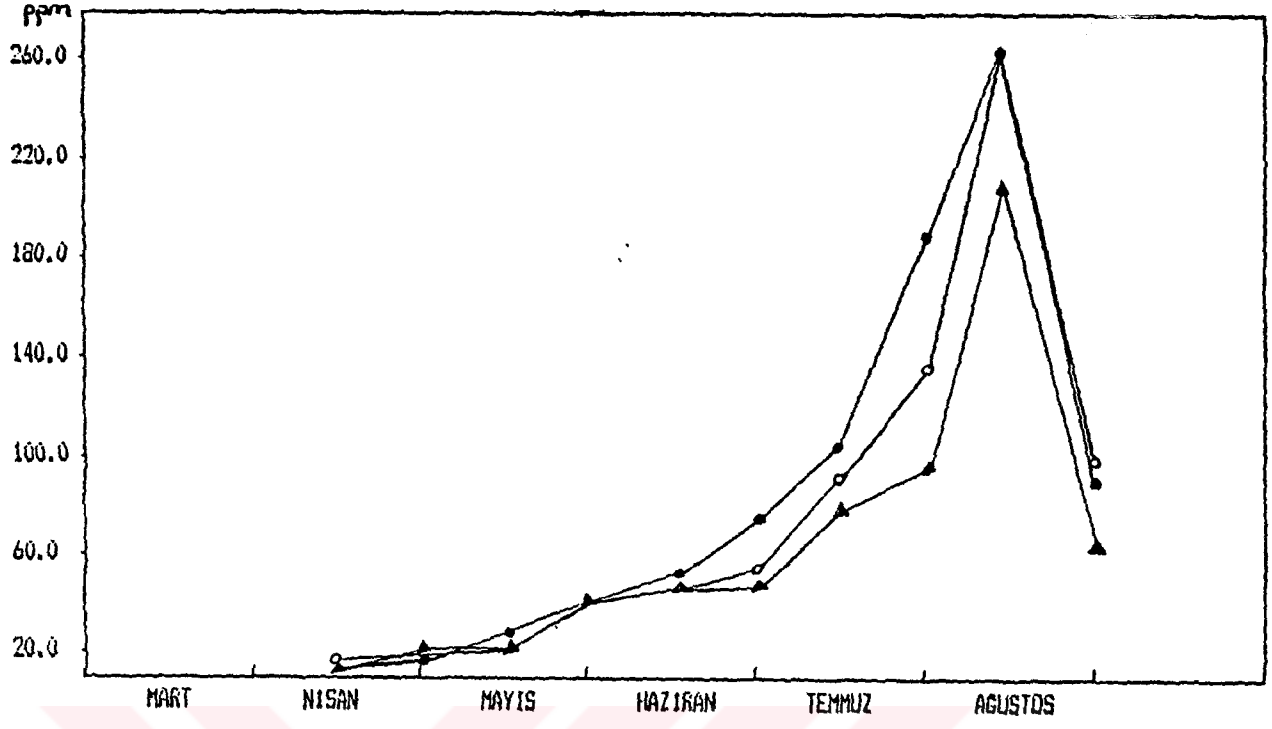
Şekil 2.9. Mert ve Kürtün Irmagı'nda tesbit edilen nitrat miktarları (ppm) . ●: Mert Ir. , ○: Kürtün Ir.



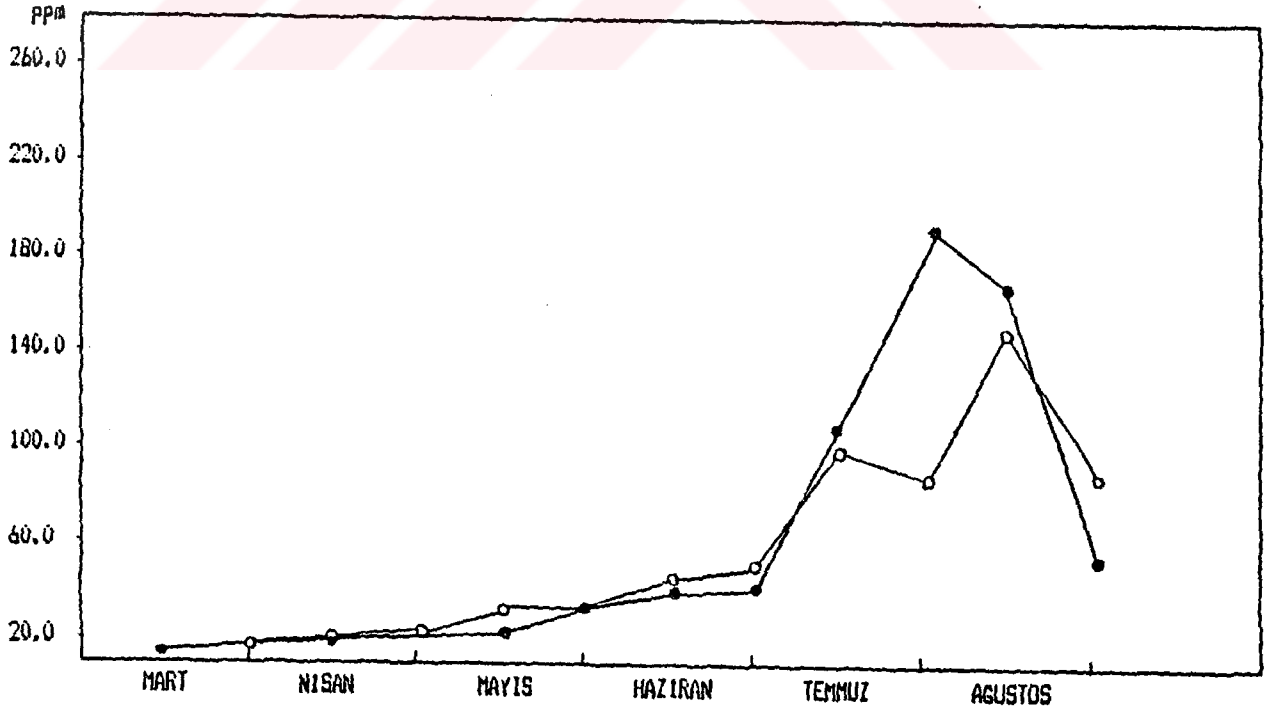
Şekil 2.10. Engiz Deresi ve Kızılırmak'ta tesbit edilen nitrat miktarları (ppm). ●: Engiz D. , ○: Kızılırmak



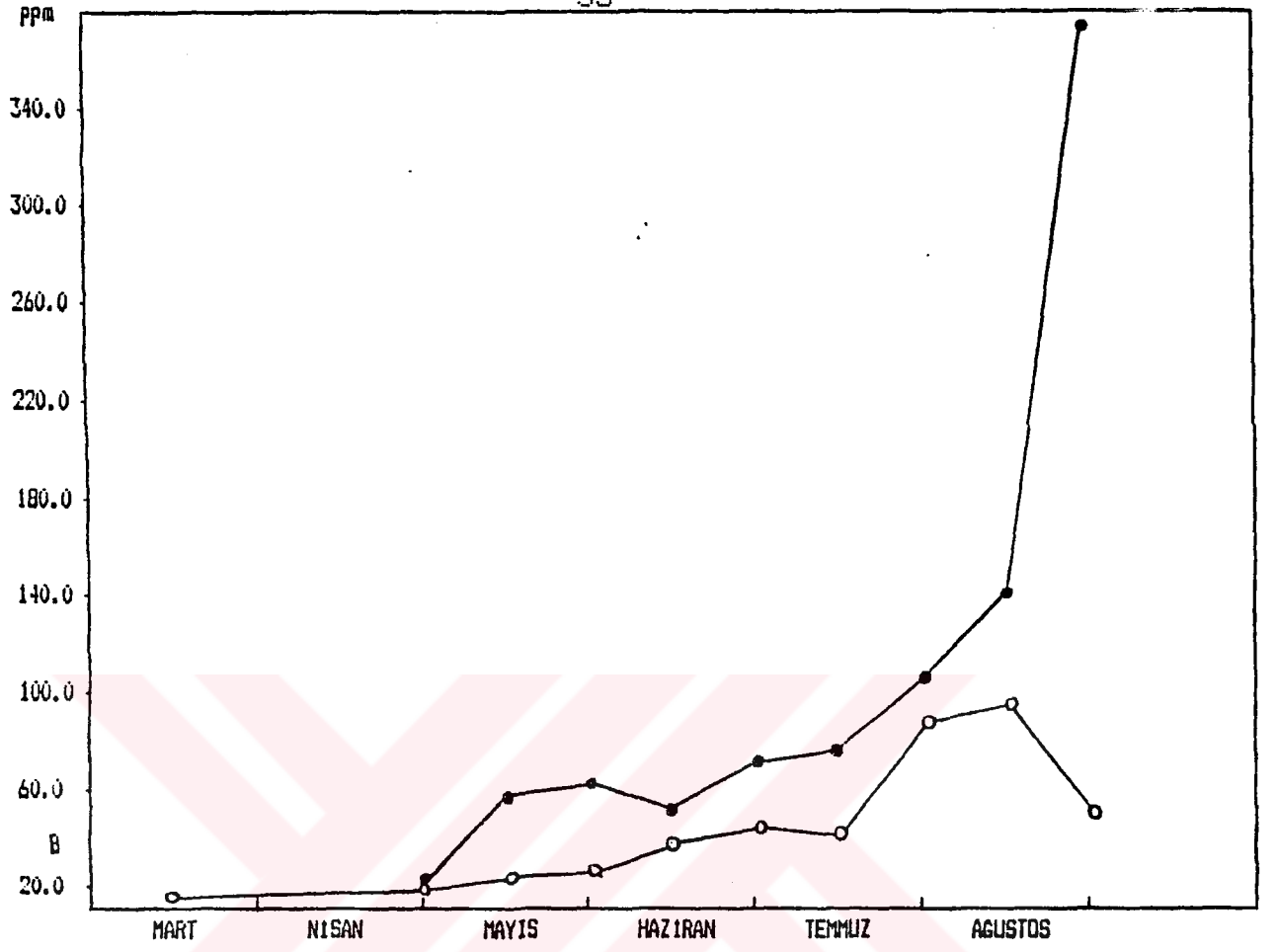
Şekil 2.11. Şehir içme suyunda tesbit edilen nitrat miktarları (ppm)



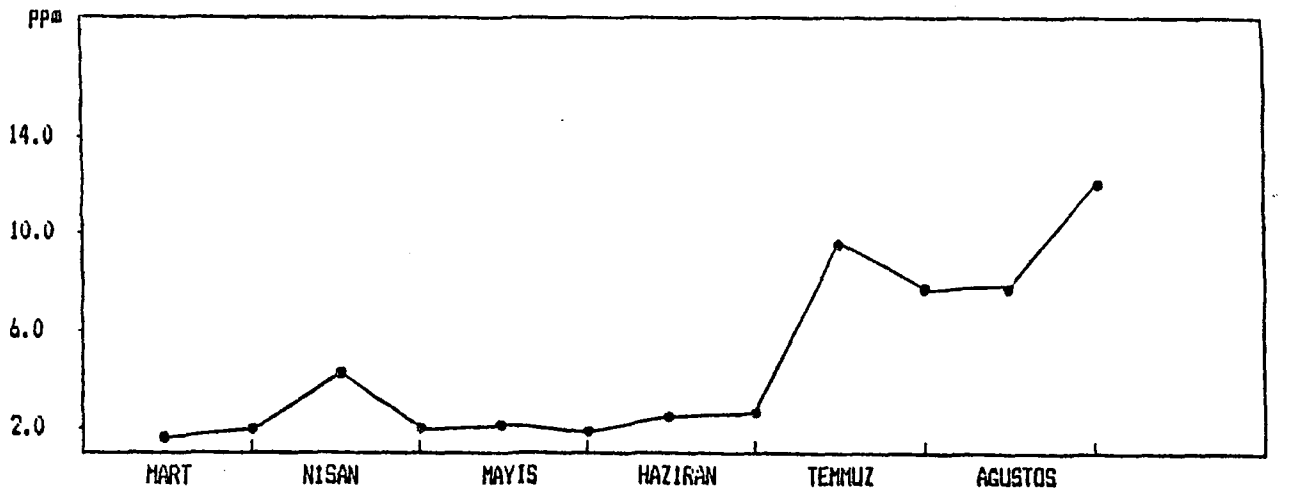
Şekil 2.12. Suat Uğurlu Baraj Gölü, Yeşilirmak ve Abdal Deresi'nde tesbit edilen nitrit miktarları (ppm)
 ● : Suat Uğurlu Baraj G. , ○ : Yeşilirmak , ▲ : Abdal D.



Şekil 2.13. Mert ve Kürtün Irmağı'nda tesbit edilen nitrit miktarları (ppm) ● : Mert Ir. , ○ : Kürtün Ir.



Şekil 2.14. Engiz Deresi ve Kızılcırmak'ta tesbit edilen nitrit miktarları (ppm). ●:Engiz D. , ○:Kızılcırmak



Şekil 2.15. Şehir içme suyunda tesbit edilen nitrit miktarları (ppm)

3. SONUCLAR VE TARTISIMALAR

3.1. Nitrit, Nitrat, Klorür Girişim Deneyleri

Ek-2 de verilen iyon seçici elektrotlar kullanımı sırasında girişim yapabilecek iyonların deneylerimiz sırasında herhangi bir sorun yaratıp yaratmayacağına dair gerçekleştirilen deney sonuçları Bölüm 2' de verilmişti. Farklı nitrit derişimlerinde nitratın ve farklı nitrat derişimlerinde nitritin ölçümlerinde önemli bir girişim sorunu gözlenmemiştir.

Klorür derişimlerinde de çalışılan koşullarda herhangi bir girişiminin söz konusu olmadığı gözlenmiştir.

3.2. Florür Ölçüm Sonuçları

Türk Standartları Enstitüsü normlarının verildiği TS 266' ya göre (1988), kaynak ve yüzey sularında müsaade edilen florür miktarları 1 ppm, içme sularında ise sıcaklığa bağlı olarak (Tablo 2.12.) 0.8 ppm ile 1.7 ppm arasında olmalıdır. Diğer taraftan Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) normlarında 1.5 ppm sınır değeri olarak verilirken Avrupa Topluluğu normlarında bu değeri 0.7 -1 ppm olarak kabul edilmiştir.

Samsun havzasında aldığımız 7 örnekleme noktası ve içme suyunda yapılan ölçümlerde genellikle yukarıda verilen sınırlar içinde kalan değerler bulunmuştur. Altı aylık süre içinde önceki bölümde değinilen örnekleme noktalarından alınan numunelerde maksimum ve minimum değerler olarak 0.338 ve 2.684 ppm florür bulunmuştur. Azot Sanayii atığı olarak hidrojen florür gazının sürekli olarak çevreyi kirlettiği iddiaları açısından verilere bakıldığında yine olağan dışı bir durum gözlenmemiştir.

Fabrika doğusunda Abdal Deresi, Yeşilirmak ve Suat Uğurlu Barajı sularında bulunan florür oranları ile fabrikanın batısına düşen Mert, Kürtün, Engiz Dereleri ve Kızılırmak'ta ölçülen değerlerde önemli bir farklılık göze çarpmamaktadır. Suat Uğurlu Barajı'nda kararlı bir florür derişimi gözlenirken (Şekil 2.4),

Yeşilirmak (Şekil 2.4) ve Kızılırmak'ta (Şekil 2.6) Mayıs ayında en yüksek ölçümler olarak , 2.682 ve 2.131 ppm bulunmuştur. Samsun içme suyunun bir kısmının karşılandığı Abdal Deresi'nde altı ay boyunca kararlı bir durum gözlenmiş (maks = 1.345 ppm ; min = 0.535 ppm ; ort = 0.823 ppm), yaz ayları sonunda azalma kaydedilmiştir.

Çoğunlukla Kürtün Deresi'nde açılan kuyulardan sağlanan Eğitim Fakültesi içme suyu ise kararlı bir derişim izlenirken altı ay ortalaması 1.117 ppm iken maksimum ve minimum değerler sırası ile 2.684 ve 0.535 ppm olarak ölçülmüştür.

3.3. Nitrat Ölçüm Sonuçları

Türk Standartlarında nitrat için kaynak sularında 25 ppm, içme sularında 45 ppm' lik değerler kabul edilebilir üst sınırlar olarak öngörülmüştür. Dünya Sağlık Örgütü'nün sınır değeri 10 mg/ L (N) olarak bildirilmiştir. Avrupa Ekonomik Topluluğu, içme sularında esas olan yüzey suları için bu değeri 25 mg/L (NO₃⁻) olarak kabul etmiştir.

Sekiz örnek üzerinde altı ay boyunca yapılan ölçümlerde hiçbir zaman bu sınır değerlerinin üzerine çıkılmadığı gözlenmiştir. Akarsu örneklerinde en düşük ve en yüksek değer olarak sırası ile 0.14 ppm (Engiz Deresi, Mayıs, Şekil 2.10) ve 15.57 ppm (Kürtün Irmağı, Mart, Şekil 2.9) ölçülmüştür. Mayıs-Haziran aylarında genelde bir azalma gözlenirken, Nisan, Ağustos ve Eylül aylarında yükselme vardır.

Bulgular arasında belki de en ilgi çekici olanı kiş aylarında Eğitim Fakültesi şebeke suyu verileridir (Şekil 2.11) .

TS 266'da kabul edilen sınır 45 ppm değerine çok yakın değerler Mart (27.69 ve 34.86), Nisan (11.03 ve 19.60) ölçümlerinde bulunmuştur. Daha önce de belirtildiği gibi Eğitim Fakültesi içme suyunun kaynağını Kürtün deresinde açılan kuyular oluşturmaktadır (Şekil 2.9). Tablo 2.9' de gösterilen Nisan ve Mayıs aylarına ait ölçümler aynı döneme ait içme suyu verileri ile karşılaştırıldığında ;

(Kürtün Irmağı, Mart)	15.57	—————	34.86	(İçme Suyu, Mart)
(Kürtün Irmağı, Nisan)	8.74	—————	19.60	(İçme Suyu, Nisan)

iki örnek arasındaki (iki katı) ilişkiyi görmek mümkündür. Bu nedenle içme suyu hazırlamada filtrasyon işleminin uygulanması kaçınılmazdır.

Kış aylarında nitrat derişiminin yüksekliğinin yağmur suları ile sürüklenen sinai gübre atıklarından kaynaklandığı söylenebilir. Daha sonra azalmayı takip eden yaz aylarında yükselme ise nitritin nitrata dönüştüğü nitrifikasyondan ve debinin düşmesinden kaynaklanmaktadır.

3.4. Nitrit Ölçüm Sonuçları

Avrupa Ekonomik Topluluğu normlarında içme suyu için müsaade edilebilen en yüksek nitrit değeri 0.1 mg/L olarak belirlenmiştir. Dünya Sağlık Teşkilatı ise nitritin kesinlikle içme sularında bulunmaması yönünde tavsiye kararı vardır. Aynı durum TS 266 Türk İçme Suyu Standartları için de söz konusudur ve herhangi bir sınır belirlenmemiştir. Ancak yaptığımız ölçümlerde budüğümüz sonuçlar önemli boyutlardadır. Tablo 2.10, 2.11 ve Şekil 2.15'de görüldüğü gibi yer üstü sularımız yanısıra içme suyunda da yüksek düzeyde nitrit bulunmaktadır. Örneklenen akarsularda nitrit düzeyi 3.2 ppm değerinin altına hiçbir zaman düşmezken Ağustos ayında Suat Uğurlu Baraj Gölü ve Yeşilirmak'ta 258.0 ve Engiz Deresi'nde 365.3 ppm gibi çok yüksek değerler ölçülmüştür.

Yaz aylarında görülen yükselme son bahara doğru nitrifikasyonun da yardımıyla azalma göstermiştir. Bu aylarda nitrat oranlarındaki yükselme de bunu kanıtlamaktadır.

İçme suyu için bulunan değerler ise minimum 1.03 ppm ve maksimum 11.5 ppm olarak Tablo 2.11 'de gösterilmiştir. Ortalama değer ise 4.25 ppm dir. "Sıfır" olması gereken nitrit oranının içme suyunda bu kadar yüksek oluşunun nedenleri arasında suyun iyi havalandırılmamış olması, klorlama ile nitrifikasyonun yete-

ri ölçüde sağlanamamış olması ve iyi bir filtrasyonun yapılmamış olmasıdır. Diğer taraftan tesbit edebildiğimiz kadarı ile kullanılmakta olan içme suyu Kürtün Irmağı'ndaki kuyulardan alınan suyun klorlama işleminden sonra doğrudan şebeke suyu olarak verilmesi şeklinde Eğitim Fakültesi'ne ulaşmaktadır.



4. ÖNERİLER

1. Samsun Havzası akarsu ve göllerinde önemli bir florür ve nitrat kirlenmesi söz konusu değildir.
2. Aynı şeyler nitrit kirlenmesi için söylenemez. Nitrit kirliliği önemli düzeylere ulaşmış ve acil tedbirler alınmasını gerektirecek boyutlardadır.
3. Eğitim Fakültesi içme suyunda florür yönünde herhangi bir sorun beklenmez iken nitrat açısından dikkatli olunmasını gerektiren yüksek düzeylere zaman zaman ulaşılmaktadır.
4. İçme suyundaki nitrit düzeyi suyun kesinlikle kullanılmaması sonucuna vordurmaktadır. Aslında bu sonuç, Kürtün Irmağı'nda ki nitrat oranının çok yüksek olmasından dolayı kaçınılmazdır. Gerçekte filtrasyon işlemi yapılmadan şehre verilen suyun yalnızca havalandırma ve klorlama ile bu sorunun çözüleceğini beklemek biraz aşırı iyimserlik olacaktır.
5. Deney sonuçlarına bakılarak özellikle florür açısından Gübre Fabrikasının çevrede herhangi bir kirliliğe yol açtığı söylenemez.
6. Yapılan çalışma ilk kez Samsun Havzasında kapsamlı bir nitrit, nitrat ve florür kirliliğini belirleme açısından önemlidir. Diğer kirlilik parametrelerinin de belirlenmesi ve bir tam yılı kapsamı halinde daha bir önem kazanacağı açıktır.
7. Yukarıda bulunan sonuçların değerlendirmesini giriş bölümünde değinilen kirlilik ve bozunmalar açısından daha sağlıklı yapabilmek için çözünmüş oksijen, amonyak, toplam organik karbon gibi parametrelerin de ölçülmesi yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

1. I. Piriñci, H. Keleştimur, " Koyunlarda Nitrat ve Nitrit Zehirlenmesi Üzerine Deneysel Çalışmalar ", Doğa TU Vet. ve Hay. D., 11,(3), 255-265, 1987
2. TS-266, " Türk İçme Suyu Standartları ", TSE, Ankara, 1984
3. P. MacCarthy, R.W. Klusman, S.W. Cowling, J.A. Rice, " Water Analysis ", Anal.Chem., 63, (12), 301-342, 1991
4. L. Manzoori and A. Miyazaki, " Indirect Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Determination of Fluoride in Water Samples by Flow Injection Solvent Extraction ", Anal.Chem., 62, 2457-2460, 1990
5. P.K. Tarafder, D.P.S. Rathore, " Spectrophotometric Determination of Nitrite in Water ", Analyst, 113, 1073 - 1076, 1988
6. M. Nakamura, T. Mazuka, M. Yamashika, " Spectrophotometric Determination of Nitrite in Waters with 5,7 - Dihydroxy - 4 - Imino - 2 - Oxochroman ", Anal.Chem., 56, 2422-2244, 1984
7. P. MacCarthy, R.W. Klusman , J.A. Rice, " Water Analysis ", Anal.Chem., 59, (12), 308-337, 1987
8. R.S. Braman and S.A. Hendrix, " Nanogram Nitrite and Nitrate Determination in Environmental and Biological Materials by Vanadium (III) Reduction with Chemiluminescence Detection ", Anal. Chem., 61, 2715-2718, 1989
9. T. Mitsuhashi, " Gas Chromatographic Determination of Trace Nitrite After Derivatization with Ethyl 3 - Oxobutanoate ", Journal of Chromatogr., 629, 339- 343, 1993
10. Hie-Joo Kim, Young-Kyung Kim, " Determination of Nitrite Water and Environmental Samples by Ion Exclusion Chromatography with Electrochemical Detection ", Anal.Chem., 61, 1485 1489, 1989
11. K.A. Smith, " Soil Analysis ", Marcel Dekker, Inc. New York, 1991

DZGEÇMİŞ

1969 yılında Samsun'da doğdum. İlk, orta ve lise tahsilimi Samsun'da tamamladım. 1990 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Bölümü Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'ndan mezun oldum. Aynı yıl mezun olduğum bölüme Araştırma Görevlisi olarak atandım. Halen aynı görevi sürdürmekteyim.



