

**YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**VAN ŞEHİR MERKEZİNDEKİ YOL TOZLARINDA
TOKSİK AĞIR METAL (Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, Bi, Co)
KİRLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

(DOKTORA TEZİ)

Tezi Hazırlayan

Fevzi KILIÇEL

Yönetici

Prof. Dr. Mustafa Yalçın NUTKU

57624

VAN-1996

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

VAN ŞEHİR MERKEZİNDEKİ YOL TOZLARINDA
TOKSİK AĞIR METAL (Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, Bi, Co)
KİRLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

(DOKTORA TEZİ)

Tezi Hazırlayan

Fevzi KILIÇEL

Jüri Üyeleri

BASKAN

Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI

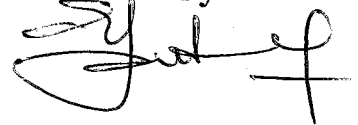
Tez Kabul Tarihi 13/02/1996

Üye



Prof. Dr. Hüseyin GÜLENSOY

Üye



Prof. Dr. Mustafa Yalçın NUTKU

ÖZ

Bu çalışmada, Van şehir merkezindeki yol tozlarında toksik ağır metal kirliliği araştırıldı. Şehir merkezinde seçilen 9 ve şehir dışında seçilen 2 merkezden bir yılın 4 mevsiminde nünuneler alındı. Çözelti haline getirilen nünuneler Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (FAAS) metodu ile incelendi ve Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, Bi, Co konsantrasyonları ölçüldü.

Esas nünunelerdeki eser element konsantrasyonları ile kontrol nünunelerindeki eser element konsantrasyonları karşılaştırılarak, şehir merkezinde, bahsedilen elementler yönünden, toksik ağır metal kirliliği olup olmadığı tesbit edildi.

ABSTRACT

In this study, the analyses of road dusts were made for some trace toxic elements: (Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, Bi, Co) at the centre of VAN. The samples were taken from 9 main and 2 control centres in four seasons of a year. Element concentrations in solutions were determined by using Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS).

After these experiments, the concentrations of main samples were compared with control samples according to investigated elements. Results show the dimensions of toxic heavy metal pollution at the centre of VAN.



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında her türlü desteğini gördüğüm Prof. Dr. Mustafa Yalçın NUTKU'ya, deneysel ölçmelerimde gerekli yardım ve ilgiyi gösteren Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Şenol KARTAL'a ve Arş. Gör. Şerife TOKALIOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarına proje desteği ile yardım eden Yüzüncü Yıl Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığı'na, grafik çizimlerinde yardımcı olan Fizik Bölümü Arş. Gör. Abuzer YAMAN'a, mesai arkadaşlarıma, tezin dizgisini yapan Nadir BİLGİSAYAR'a ve aileme teşekkür ederim.

SİMGELER DİZİNİ

- AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometri
- ABS : Absorbans
- AES : Atomik Emisyon Spektrometri
- AFS : Atomik Floresans Spektrometri
- C : Konsantrasyon
- c : Işının boşluktaki hızı
- °C : Santigrat derece
- cm : Santimetre
- FAAS : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
- g : Gram
- GFAAS: Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
- I : Çıkan ışın şiddeti
- I_0 : Gelen ışın şiddeti
- İM : İlkbahar Mevsimi
- kg : Kilogram
- KM : Kış Mevsimi
- KN : Kontrol Nümunesi
- KNM : Kontrol Nümunesi Merkezi
- KS : Kral suyu
- L : Litre
- ℓ : Işın yolu
- M : Molar
- m² : Metre kare

mA	: Mili Amper
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
N	: Normal
nm	: Nanometre
ppm	: $\mu\text{g/g}$
s	: Saniye
SD	: Standart Sapma
SM	: Sonbahar Mevsimi
YM	: Yaz Mevsimi
μg	: Mikrogram
μl	: Mikrolitre
ϵ	: Molar Absorplama Katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil-2.1. Elektron Rezonansı Olayı.....	28
Şekil-3.1. Pb Kalibrasyon Eğrisi.....	38
Şekil-3.2. Cd Kalibrasyon Eğrisi	38
Şekil-3.3. Cu Kalibrasyon Eğrisi	38
Şekil-3.4. Ni Kalibrasyon Eğrisi	39
Şekil-3.5. Mn Kalibrasyon Eğrisi.....	39
Şekil-3.6. Zn Kalibrasyon Eğrisi.....	39
Şekil-3.7. Bi Kalibrasyon Eğrisi	40
Şekil-3.8. Co Kalibrasyon Eğrisi	40
Şekil-4.1. 4 Mevsim 9 merkezdeki Pb konsantrasyonları (ppm).....	48
Şekil-4.2. 4 Mevsim 9 merkezdeki Cd konsantrasyonları (ppm)	48
Şekil-4.3. 4 Mevsim 9 merkezdeki Cu konsantrasyonları (ppm)	49
Şekil-4.4. 4 Mevsim 9 merkezdeki Ni konsantrasyonları (ppm)	49
Şekil-4.5. 4 Mevsim 9 merkezdeki Mn konsantrasyonları (ppm).....	50
Şekil-4.6. 4 Mevsim 9 merkezdeki Zn konsantrasyonları (ppm).....	50
Şekil-4.7. 4 Mevsim 9 merkezdeki Bi konsantrasyonları (ppm)	51
Şekil-4.8. 4 Mevsim 9 merkezdeki Co konsantrasyonları (ppm)	51
Şekil-4.9. Kontrol nümunelerinde ortalama Pb konsantrasyonları (ppm).....	52
Şekil-4.10. Kontrol nümunelerinde ortalama Cd konsantrasyonları (ppm)	52
Şekil-4.11. Kontrol nümunelerinde ortalama Cu konsantrasyonları (ppm)	53

VII

Şekil-4.12. Kontrol nümunelerinde ortalama Ni konsantrasyonları (ppm).....	53
Şekil-4.13. Kontrol nümunelerinde ortalama Mn konsantrasyonları (ppm)	54
Şekil-4.14. Kontrol nümunelerinde ortalama Zn konsantrasyonları (ppm).....	54
Şekil-4.15. Kontrol nümunelerinde ortalama Bi konsantrasyonları (ppm)	55
Şekil-4.16. Kontrol nümunelerinde ortalama Co konsantrasyonları (ppm)	55
Şekil-4.17. Ölçme ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Pb konsantrasyonları (ppm).....	56
Şekil-4.18. Ölçme ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Cd konsantrasyonları (ppm).....	56
Şekil-4.19. Ölçme ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Cu konsantrasyonları (ppm).....	57
Şekil-4.20. Ölçme ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Ni konsantrasyonları (ppm)	57
Şekil-4.21. Ölçme ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Mn konsantrasyonları (ppm).....	58
Şekil-4.22. Ölçme ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Zn konsantrasyonları (ppm).....	58
Şekil-4.23. Ölçme ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Bi konsantrasyonları (ppm).....	59
Şekil-4.24. Ölçme ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Co konsantrasyonları (ppm).....	59
Şekil-4.25. Nümune toplama merkezlerini gösterir kroki	76

VIII

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge-1.1. Bazı toprak eser elementlerinin kabul edilebilme sınırı ve yer kabuğundaki oranları.....	3
Çizelge-2.1. Yer kabuğundaki makro elementlerin ortalama dağılımları.....	6
Çizelge-2.2. Yer kabuğundaki bazı mikro elementlerin ortalama dağılımları ...	6
Çizelge-2.3. Bazı kaya ve minerallerin esas ve eser bileşenleri	11
Çizelge-2.4. Farklı iki toprak örgüsündeki bazı eser elementlerin dağılımları (mg/L Toprak)	13
Çizelge-2.5. Çeşitli toprak ekstraksiyon ayıraçları ve uygulamaları.....	20
Çizelge-2.6. Bazı gaz yanmalı alevlerin karakteristik sıcaklıkları	32
Çizelge-3.1. Standart çözeltiler için stok çözelti hazırlanması	36
Çizelge-3.2. Kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart karışım çözelti konsantrasyonları (ppm), 2M HNO ₃ ortamında.....	36
Çizelge-3.3. Perkin-Elmer AAS 3110 ve Hitachi Z-8000 AAS aletleri ile ilgili parametreler.....	43
Çizelge-4.1. 4 Mevsim (KM, İM, YM ve SM) 9 merkezdeki esas ve 2 merkezdeki kontrol nünunelerinde (KN) eser element konsantrasyonları (ppm)	45
Çizelge-4.2. 4 Mevsim 9 merkezdeki ve kontrol merkezlerindeki ortalama eser element konsantrasyonları (ppm).....	46
Çizelge-4.3. Esas nünuneler ile kontrol nünunelerinin mevsimlere göre ortalama konsantrasyonları (ppm).....	46
Çizelge 4.4. Esas nünuneler ile kontrol nünunelerinin konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları (ppm).....	47
Çizelge-4.5. İncelenen eser elementlerin geri kazanma % leri (ppm).....	66
Çizelge-4.6. SM 9 nolu merkezden alınan nünunede tekrarlanabilirlik testi ortalama eser element konsantrasyonları (ppm)	67
Çizelge-5.1. 1995 yılı ilk 10 ayına ait meteorolojik veriler (Van meteoroloji müdürlüğünden alınmıştır)	75
Çizelge-5.2. 1995 yılı Ekim ayı sonu itibarı ile Van trafiğine kayıtlı motorlu araç sayısı (Van Emn.Müd. Trafik Tescil Şube Müd.'nden alınmıştır) ..	76

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
SİMGELER DİZİNİ.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
İÇİNDEKİLER.....	IX
BÖLÜM I : GİRİŞ	1
BÖLÜM II: LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ	5
2.1. Toprak, Kimyasal Bileşimi ve Bileşenlerin Önemi.....	5
2.1.1. Toprağın Yapısı.....	5
2.1.2. Toprağın Oluşumu.....	9
2.1.3. Toprak Eser Elementleri.....	10
2.1.4. Bitki Besin Elementleri.....	13
2.2. Eser Elementlerin Biyolojik Sistemlerdeki Rolü.....	14
2.3. Toprak Analizlerine Genel Bakış.....	16
2.3.1. Nümuneye Hazırlama.....	16
2.3.2. Fiziksel Analizler.....	16
2.3.3. Kimyasal Analizler.....	17
2.3.3.1. Çözünürleştirme Teknikleri.....	17
2.3.3.2. Ekstraksiyon Teknikleri.....	19
2.4. Mikro Analiz Metodları.....	20
2.4.1. Çözünürleştirme.....	21
2.4.2. Ayırma ve Konsantre Etme.....	22
2.4.2.1. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme ile Ayırma ve Konsantre Etme.....	23
2.4.2.2. Uçucu Bileşik Oluşturarak Ayırma ve Konsantre Etme..	24
2.4.2.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Konsantre Etme..	24
2.4.2.4. İyon Değiştiriciler ile Ayırma ve Konsantre Etme.....	25

2.4.3. Ölçme Metodları.....	26
2.4.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS).....	27
2.4.3.2. AAS Aleti ve Çalışma İlkeleri	29
2.4.3.3. Girişimler	33
BÖLÜM III: MATERYAL ve METOD.....	34
3.1. Nüme Toplama.....	34
3.2. Nüme Hazırlama	34
3.3. Toprak Nümunelerinin Çözelti Haline Getirilmesi.....	35
3.4. Standart Çözeltilerin Hazırlanması	35
3.5. Ölçme Metodu	41
3.6. Ölçmelerle İlgili Deneysel Parametreler	41
3.7. Ölçmelerde Kullanılan Alet, Malzeme ve Kimyasal Maddeler.....	42
BÖLÜM IV: BULGULAR.....	44
4.1. Esas ve Kontrol Nümunelerinin Analizleri	44
4.2. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	60
4.3. Sonuçların Karşılaştırılması.....	61
4.4. % Geri Kazanma ve Tekrarlanabilirlik	65
BÖLÜM V : TARTIŞMA	68
BÖLÜM VI : SONUÇ	77
BÖLÜM VII : ÖZET	79
CHAPTER VII: SUMMARY	80
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ.....	87

BÖLÜM I

1. GİRİŞ

XX. Yüzyılın başlarından itibaren hızla artan nüfus, teknolojik hamleler, ekonomik alandaki gelişmeler ve sanayileşme, çevre sorunları adı altında toplanabilecek konuları gündeme getirmiştir.

Son zamanlarda, çeşitli bilim alanlarında üzerinde araştırma yapılan konuların en önemlilerinden birisi de çevre kirliliğidir. Çevre kirliliği hava, su ve toprakta meydana gelebilmektedir. Canlı hayatında çok önemli yer tutan bu üç unsurun tabii dengesindeki bozulmanın canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaptığı bilinmektedir.

Bilhassa kış günlerinde, büyük şehirlerin ve trafik yoğunluğu fazla olan yerleşim yerlerinin en büyük sorunu, hava kirliliğidir. Canlı hayatında toksik etki yapan gazların sınır değerlerinin üzerinde artış göstermeleri, hava kirliliğinin bir şekli olmaktadır.

Su kirlenmesi, değişmeye uğrayan özelliklerine göre organik kirlenme, anorganik kirlenme, bakteriyolojik kirlenme ve termal kirlenme şeklinde sınıflandırılabilir. Burada anorganik kirlenme üzerinde kısaca durulacaktır.

Sulardaki anorganik kirlenmenin en önemli kaynağını metaller oluşturmaktadır. Sulardaki ağır metal miktarları, suyun kullanma alanının yaygın ve değişik olmasına bağlı olarak önem taşır. Alıcı su ortamındaki metaller su ürünleri, bitkiler ve hayvanlar tarafından depo edilirler. Besin zincirinin en önemli halkası olan insana kadar ulaşan Hg, Cd, Pb, As gibi metallerle birçok toplu akut ve kronik zehirlenme olaylarına rastlanmaktadır. Diğer yandan, alıcı sulardaki anorganik kirlilik arttığı zaman su ürünleri, bitkiler, balıklar için ve sulama suyu olarak kullanıldıklarında da çevre, bitki ve hayvanlar için zararlı olmaktadır.

Suya kirlilik veren metallerin bir kısmının başlıca kaynağını toprak oluştururken (Na, K, Ca, Mg, Bi, Sb, Fe gibi), toksik olan birçok metaller ise (Pt, Cd,

Ni, Cu, Hg, As, Co, Mn, Zn gibi), yakıtlar, endüstri atıkları ve evsel atıklar yolu ile suları kirletmektedir.

Hava, toprak ve su arasında kurulmuş doğal bir denge bulunur. Herhangi birinde görülen kirlilik, diğerlerini de etkiler ve doğal dengenin tamamen bozulmasına sebep olur. Hava ve suda kirlilik olması, toprakta da kirlilik olmasını gerektirir. Bu kirliliğin boyutunun ne olduğu, kirliliğin hangi kaynaklardan geldiği, kirliliğin nasıl önlenebileceği ile ilgili olarak çok sayıda araştırmalar yapılmaktadır (Kor 1974).

Hava ve su kirliliğinin etkisi canlılar üzerinde kısa sürede görülür ve buna göre kirliliği önleyici tedbirlere başvurulur. Ancak toprak kirliliğinin etkisi daha uzun süre sonra ortaya çıkabilir. Bu etki anlaşıldığında ise, iş işten geçmiş olabilir. Bu sebeple, çevremizde bulunan toprakların incelenerek, toksik etki gösteren elementler ile kirlenip kirlenmediğinin ortaya çıkarılması, kirlenmiş ise, bunu önleyici gerekli tedbirlerin alınması, bu konuda üniversiteler, yerel yönetimler ve çevre sağlık örgütlerinin işbirliği yapması icabetmektedir.

Yukarıda öneminden kısaca bahsedilen çevre kirliliği ile ilgili bu çalışmada, Van şehir merkezindeki topraklarda sekiz ağır metalin (Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, Bi, Co) konsantrasyonları, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Bir yılın 4 mevsiminde, belirlenen 9 ölçme merkezinden nünuneler alınmış, ayrıca şehir dışında 2 merkezden kontrol nünuneleri alınarak, bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Ağır metal konsantrasyonları belirli sınırların üzerine çıktığında toksik etki yapmakta ve canlı vücudunda zehirlenmeler baş göstermektedir. Bazı toprak eser elementlerinin kabul edilebilme sınırları ve yer kabuğunda bulunma oranları Çizelge-1.1.de verilmektedir.

Çizelge-1.1. Bazı toprak eser elementlerinin kabul edilebilme sınırı ve yer kabuğundaki oranları (Güçer 1981, Demir 1986, Baucells et al 1985, Jornat et al 1977, Milberg et al 1980, Abdel and Sabour 1991, Herrick et al 1990, Anna and Terzy 1979, Thomas 1980).

ELEMENT	KABUL EDİLEBİLME SINIRI	YER KABUĞUNDAKİ ORANI
Pb	2.0-13.4 µg/g Toprak	2.0-200.0 µg/g Toprak
Cd	-	≤1 µg/g Toprak
Cu	5.0-5.6 µg/g Toprak	2.0-100.0 µg/g Toprak
Ni	10.0-50.0 µg/g Toprak	10.0-1000.0 µg/g Toprak
Mn	-	100.0-4000.0 µg/g Toprak
Zn	60.0-780.0 µg/g Toprak	10.0-300.0 µg/g Toprak
Bi	-	-
Co	1.0-20.0 µg/g Toprak	1.0-40.0 µg/g Toprak

Bazı elementlerin çok az konsantrasyonları bile canlı organizmalarda toksik veya kanserojen etki göstermektedir. Bu elementlere misal olarak berilyum, yitrium, arsenik, selen, kadmiyum, kurşun ve bismut sayılabilir. Berilyum ve yitriumun, magnezyum ve kalsiyum iyonlarının etkilerini bloke etmeleri; kadmiyumun fizyolojik yönden önemli olan çinkoyla; arseniğin fosforla; selenin ise kükürtle yer değiştirebilmesi sonucu kanserojen etki gösterdikleri sanılmaktadır. Selenin kobalt ile beraber alındığında toksik etkisinin daha da arttığı tesbit edilmiştir (Ure and Mitchell 1976).

FAAS ile konsantrasyonları ölçülen eser elementlerden beş tanesi bitki beslenmesi açısından besleyici, üçü ise toksik özellik göstermektedir. Nikelin aşırısının toksik etkisi olduğu bilinmekle birlikte, besleyici özelliği olduğu konusunda da bulgular vardır. Dolayısıyla, bu çalışmada bitki beslenmesi açısından hem fazlası toksik, hem de besleyici özellik gösterebilen element gruplarından örnekler seçilmiştir (Ergene 1982, Thompson 1973).

Bitki beslenmesi açısından, topraktaki toplam element miktarlarından çok, bitkilerin alımına uygun miktarlar önemli olmaktadır (Fiabane and Williams 1977). Toprakta aşırı miktarda element bulunsa bile, eğer bu element bitkiler tarafından

alınamıyorsa, bitkilere faydası veya zararı olmamaktadır. Bitkilerin alımına uygun metal konsantrasyonları ile bazı toprak ekstraktına geçen metal iyonlarının konsantrasyonları arasında doğrusal bir ilişki olduğu bilinmektedir.

Topraktaki eser elementlerin toplam miktarının tayini için çözücü olarak derişik nitrik asit, hidroklorik asit ve kral suyu kullanılmaktadır (Khan and Frankland 1983, Hinds et al 1985, Jackson and Newman 1983). Bu çözümlendirme tekniklerinden en uygununun kral suyu (KS) ile çözümlendirme tekniğı olduğu bildirilmiştir (Berrow and Stein 1983).

Elementlerin analizleri için değışik ölçme metodları geliştirilmiştir. Her metodun kendine has belirli özellikleri vardır. Herbir metotta nümunenin analize hazırlanması ve metodun o elemente duyarlılığı farklıdır. Analiz tekniğı açısından, bir ortamda elementin ppm ($\mu\text{g/g}$) mertebesinde veya daha az oranda bulunması haline denilen eser elementlerin, analizleri nümune matriksinin anorganik veya organik oluşuna göre farklı şekillerde ele alınır. Bu iki nümune arasındaki en önemli fark, nümune maddesinin analize hazırlanması aşamasındadır.

Analitik kimyada eser element tayini yapılırken klasik ve aletli metotlar kullanılır. Genellikle kalitatif analiz klasik metodlarla, kantitatif analiz ise aletli metotlarla yapılmaktadır. Aletli metotlarla element analizi, elementin çeşitli özelliklerinin ölçülmesi esasına dayanır. Eser element tayininde genellikle Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılır. Bunlardan FAAS ve GFAAS en çok kullanılan aletli ölçme metotlarıdır (Cresser et al 1986, Baucells and Kelipo 1985).

BÖLÜM II

2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

2.1. Toprak, Kimyasal Bileşimi Ve Bileşenlerin Önemi

Toprak, bir anabilim dalına konu teşkil eden ve üzerinde önemle durulması gerekecek mühim ve karmaşık bir maddedir. Küremizdeki hayatın devam edebilmesi toprağa bağlıdır. Toprak-insan ilişkileri ele alındığında, toprak tanımı kişilere göre değişmekte, farklı gözlemlerle tanımlamalar yapılmaktadır. Bir ziraat mühendisinin, bir çiftçinin, bir memurun hatta bir çocuğun gözünde toprak farklı görülebilmektedir. Bir yerbilimciye göre toprak "katı arz kabuğunun en üst kısmını oluşturan gevşek tabaka" olarak tanımlanırken (Ergene 1982, Tompson 1973), bir toprak bilimci "bitkilerin durak yeri olan, besin maddesi ve diğer gelişme koşullarını sağlayan, iklim ve canlı organizmaların etkisi ile kayaların aşınması sonucu meydana gelen doğal ürün" olarak (Ergene 1982, Tompson 1973), bir ziraatçi ise toprağı "bitki yaşamını sağlamak için mineral ve organik maddelerin karışımı" olarak tanımlamaktadır (Tompson 1973). Bir kimyacı gözüyle toprak, karmaşık yapıda organik ve anorganik bileşikleri içeren bir madde olarak görülebilir.

2.1.1. Toprağın Yapısı

Toprak bileşenleri, organik ve anorganik maddeler olmak üzere başlıca iki grupta incelenir. Anorganik maddelerin kaynağı ana kayalar, organik maddelerin kaynağı ise üzerinde yaşayan canlılardır. Anorganik ve organik maddeler toprağı katı kısmını oluşturur ve yaklaşık % 50'lik bir bölümünü teşkil ederler. Diğer % 50'lik kısmı ise değişik oranlarda hava ve su ihtiva eder.

Topraktaki eser element miktarları minerallerin ihtiva ettikleri eser elementlere göre değişir (Güçer 1981). Yer kabuğundaki mineral maddelerin yaklaşık % 98'ini 8 element oluşturur (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg). Diğer bütün elementler ise toprağın

ancak % 2'si kadardır. Elementlerin yer kabuğundaki ortalama dağılımları, Çizelge-2.1. ve Çizelge-2.2.de verilmiştir.

Çizelge-2.1. Yer kabuğundaki makro elementlerin ortalama dağılımları (Sillanpää 1972).

ELEMENT	%	ELEMENT	%
Oksijen	46.6	Kalsiyum	3.6
Silisyum	27.2	Sodyum	2.8
Alüminyum	8.1	Potasyum	2.6
Demir	5.0	Magnezyum	2.1

Çizelge-2.2. Yer kabuğundaki bazı mikro elementlerin ortalama dağılımları (Güçer 1981).

ELEMENT	mg/L	ELEMENT	mg/L
Mangan	100-4000	Bakır	2-100
Flor	30-300	Kobalt	1-40
Krom	5-3000	Arsenik	0.1-40
Molibden	0.2-5	Nikel	10-1000
Kurşun	2-200	Selen	0.01-2
Kalay	2-200	Çinko	10-300

Toprak heterojen yapıli bir karışımıdır. Toprak kesiti başlıca üç tabakaya ayrılır.

Birinci tabaka, kayaların ayrışmaya karşı dirençleri ile orantılı olarak değişen büyüklükte kaya parçaları ve toprak karışımından oluşmuştur. Bu tabaka, mikroorganizmaların ve bitki köklerinin varlığına bağıli olarak humus ihtiva edebilir. Bu tabakanın elementleri yağış ve akarsularla yıkanma nedeniyle fakirleşmiştir.

İkinci tabaka, serbest iyonların birleşerek oluşturdukları bir mikrondan küçük kristal veya moleküllerin oluşum yeridir.

Üçüncü tabaka, anakaya-toprak geçişini simgelemekte olup, kaya parçaları ve toprak karışımından oluşur.

Bu tabakaların varlığı ve bunların başka alt bölümlere ayrılmaları, toprak analizlerinde örnekleme için çok dikkatli yapılması gerektiğini göstermektedir (Güçer 1981).

Toprak bileşenleri aşağıda verilen bölümlere ayrılabilir:

1. Kalın Anorganik Tanecikler: Çapları 0,002 mm'den büyük taneciklerdir. Ortalama yoğunlukları $2,7 \text{ g/cm}^3$ dür. Toprak kuru ağırlığının % 5-90'ını oluştururlar. Elekten geçirildiklerinde taş, çakıl, kum, mil gibi gruplara ayrılabilirler. Amerikan standartlarına göre çapları 2-0,05 mm olanlar *kum*, 0,05-0,002 mm olanlar *mil* ve 0,002 mm den küçük olanlar *kil* olarak tanımlanmaktadır (Thompson 1973). Anorganik taneciklerin yüzdeleri, kayanın saflığına, toprağın yaşına ve başka faktörlere bağlı olarak farklılık gösterir.

2. Kolloidal Anorganik Tanecikler: Ortalama yoğunlukları 2.0 g/cm^3 olup, toprak kuru ağırlığının % 10-80'ini oluştururlar. Toprağın yapısı, rengi ve birçok hallerde iyon değiştirme özelliklerinde etkilidir.

3. Toprak Çözeltisi: Toprak kapilerinde tutulan ve çözülmüş maddeler ihtiva eden sudur. Miroorganizmalar ve bitki kökleri için önemlidir (Güçer 1981). Topraktaki diğer maddeler tarafından adsorplanmayan bileşenleri içine alır. Santrifüjleme ile alınabilirse de, hacmi birkaç ml'yi geçmediğinden, toprak çözeltisindeki birçok elementin analizinde, bu çözeltinin ortalama yapısını temsil eden nehir sularının analizine baş vurulur (Livingstone 1963).

4. Toprak Atmosferi: Toprak ile dengede bulunan gaz denir. Vakum pompası ile alınabilir. Doğal topraklarda bu gaz hacimce % 50'ye kadar çıkabilir (Güçer 1981). Atmosferdekine oranla daha fazla karbondioksit bulundurur. Toprak atmosferinde bulunan azot, bakteriler vasıtası ile, bitkilerin kökleri tarafından alınır (Ergene 1982, Tompson 1973).

5. Organik Madde: Topraktaki organik maddeleri, kolloidal anorganik madde bileşenlerinden kantitatif olarak ayırmak güçtür. Toprakların çoğunda, kuru

ağırlığın % 1-40'ını organik maddeler oluşturur ve toprağın renk, yapı ve iyon değiştirme özelliklerini etkiler. Organik maddeler, bitki ve hayvan artıklarının toprakta birikmesinden oluşmuştur. Bunların bir kısmı tam ayrılmış, bir kısmı ise ayrışmanın çeşitli evrelerindedir (Ergene 1982, Sillanpää 1972).

Toprak organik maddeleri, mikroorganizmaların katkısı ile parçalanırlar ve *humus* adı verilen maddeye dönüşürler. Humus, "bitkisel ve hayvansal artıkların, mikroorganizmaların katkısı ile ayrışma ve parçalanmaları sonucu meydana gelen, rengi gri-kahverengiden koyu siyaha kadar değişen kompleks, amorf ve oldukça kararlı bir madde" olarak tanımlanabilir (Güçer 1981). Humus, esas itibarı ile karbon, hidrojen, oksijen, azot ile az miktarda fosfor ve kükürt bulunduran (Thompson 1973), kompleks ve değişken bir yapıya sahiptir. İçinde yüzlerce bileşik teşhis edilmiştir. Toplam ağırlığının ancak % 10-15 kadarının bileşimi tam olarak aydınlatılabilmektedir. Geri kalan % 85-90'i ise genel olarak *humik madde* olarak tanımlanmaktadır. Bunlar içinde en çok bilinen humik asit ve fraksiyonlarıdır. Humik maddeler karboksilik, fenolik veya amin grubu gibi birçok reaktif grupları ihtiva eder (Thompson 1973). Toprak organik maddesinde çeşitli reaktif grupların bulunması önemlidir. Bunlar, bitki besin elementlerinin depolanarak bitkiler için uygun hale gelmesinde yardımcı olurlar. Bu gruplar, organik maddeleri killere de bağlayarak toprak yapısını daha kararlı kılmaktadırlar (Thompson 1973).

Toprakta bulunan % 10-15 oranındaki organik maddeler geniş bir organik bileşikler grubunu içine alır. Bunlar arasında polisakaritler (selüloz ve parçalanma ürünleri), polipeptitler (protein ve parçalanma ürünleri), polifenoller (lignin, tanin) ve basit organik bileşikler (organik asitler, esterler, alkoller, aldehitler, hidrokarbonlar vs.) sayılabilir (Thompson 1973).

6. Canlı Organizmalar: Genellikle tek hücrelidirler. Kantitatif olarak ayrılmaları mümkün değildir. Taze toprak ağırlığının en fazla % 0.1-0.2'sini oluştururlar. Canlı organizmalar, toprak oluşumunu etkileyen faktörlerden yükseltgenme potansiyeli ve toprak pH'nın ayarlanmasında önemlidir (Güçer 1981).

2.1.2. Toprak Oluşumu

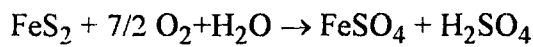
Kayaların toprağa dönüşmesi olayına toprak oluşumu denir. Kayalardan toprağın oluşumu bir dizi fiziksel ve kimyasal olayların sonucu gerçekleşir.

Fiziksel Olaylar: Toprak oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerden birisi sıcaklıktır. Bir yerin sıcaklığı mevsimlere, aylara, günlere hatta saatlere göre farklılık gösterebilir. Kayalar minerallerden oluşur ve her mineralin genleşme katsayısı farklıdır. Genleşme katsayısı yüksek olan mineral, sıcaklığın etkisi ile hacmini daha fazla genişleteceğinden ve diğerleri üzerine basınç yapacağından çatlamalara sebep olur. Ayrıca kayaların boşluklarını dolduran suyun hacmi donma sırasında artacağından, kayalarda çatlama ve parçalanmalara sebep olur.

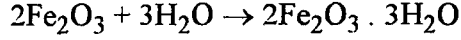
Rüzgarlar ve akarsular da geçtikleri yerlerdeki kayaları aşındırırlar. Beraberlerinde taşıdıkları taş, kum ve çakılları birbirlerine ve buldukları zemine sürterek parçalanmalarını kolaylaştırırlar. Bitki köklerinin, kayaların yarık ve çatlaklarına girerek bunların parçalanmalarını kolaylaştırması, solucan ve böcek gibi toprak canlılarının toprak içinde sürekli hareket ederek borucukların açılmasını sağlamaları da toprak oluşumunda katkıda bulunan fiziksel olaylar arasında sayılabilir (Ergene 1982, Tompson 1973).

Kimyasal Olaylar: Toprak oluşumu esnasında cereyan eden kimyasal olayları *yükseltgenme-indirgenme, çözünme, ayrışma, hidroliz, hidrat halinde suyu bağlama ve parçalanma* gibi başlıklar halinde incelemek mümkündür.

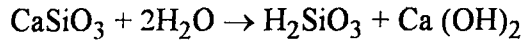
Topraktaki *yükseltgenme* olayı oksijenin bol olduğu ortamlarda olurken, *indirgenme* olayı oksijenin az olduğu toprak altında ve toprak elementlerinin arasındaki gözeneklerin tamamen su ile dolu olduğu yerlerde meydana gelir. Yükseltgenme olayı genellikle sülfür, karbonat ve silikat ihtiva eden kayalarda cereyan eder. Yükseltgenme sonucu kayalar zayıflar, dağılmaları kolaylaşır, daha sonra cereyan edecek olan kimyasal olaylara uygun hale gelir. Yükseltgenme olayına piritin demir sülfata, indirgenme olayına ise hematitin magnetite dönüşmesi misal olarak gösterilebilir.



Hidrat halinde suyu bağlamak, mineral üzerinde yumuşatıcı etki yapar ve hacimlerini genişletir. Böylece daha sonra meydana gelebilecek kimyasal olaylara direncini azaltır. Hematitin limonite dönüşmesi misal olarak verilebilir.



Hidrolizin toprak oluşumuna katkısı ise, oluşan hidrojen ve hidroksit iyonlarının, kayaların ve minerallerin bileşimindeki çeşitli katyon ve anyonlarla yer değiştirerek yeni bileşiklerin oluşumunu sağlamak şeklinde olmaktadır. Kalsiyum silikatın silisik asite dönüşmesi, topraktaki hidrolize bir misal teşkil etmektedir.



Toprak organik maddelerinin mikroorganizmalar yardımı ile ayrışması ve bitki köklerinin solunumu sonucu, önemli miktarda karbondioksit açığa çıkar. Bu gaz, toprakta bulunan bazik maddelerle birleşerek karbonatları meydana getirir. Kalsiyum hidroksitin veya kalsiyum karbonatın kalsiyum bikarbonata dönüşmesi bu türden olaylardır. Böylece zor çözünen maddeler suda oldukça çok çözünen maddeler haline dönüşür. Bunlar yağmur suları ile uzaklaştığından, toprak materyali suda çözünmeyen maddelerce zenginleşir.

Değişik fiziksel ve kimyasal olaylar sonucu toprağın oluşumu, toprağı oluşturan ana materyalin niteliğine, iklime (yağış ve sıcaklığa), topraktaki canlı organizmaların nitelik ve niceliğine, zamana ve topografik şartlara (düzlük veya eğimli oluşa) bağlıdır. Bu etkenlere, toprağın oluşum faktörleri denir (Ergene 1982, Tompson 1973).

2.1.3. Toprak Eser Elementleri

Topraktaki eser elementler, kalitatif ve kantitatif olarak, toprağın oluştuğu çevreye, ana kaya ve mineralin yapısına göre değişir. Toprak oluşum faktörlerindeki değişimler, topraktaki eser element konsantrasyonunu etkileyen önemli faktörlerdir. Bazı kaya ve minerallerin esas ve eser bileşenleri Çizelge-2.3. de verilmiştir.

Çizelge-2.3. Bazı kaya minerallerinin esas ve eser bileşenleri (Sillanpaö 1972).

KAYA VEYA MİNERALİN TÜRÜ	ESAS BİLEŞEN	ESER BİLEŞEN
Kum	Si	Zr, Ti, Sn, Th, Au, Pt, nadir toprak metalleri
Demir filizi	Fe	V, P, As, Sb, Se
Mangan filizi	Mn	Li, K, Ba, Bi, Ti, W, Co, Ni, Cu, Zn, Pb
Kireç taşı ve dolomit	Ca, Mg, Fe	Ba, Sr, Pb, Mn
Olivine	Mg, Fe, Si	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo
Hornblende	Mg, Fe, Ca, Al, Si	Ni, Co, Mn, Sc, V, Zn, Cu, Ga
Apatite	Ca, P, F	Pb, Sr, nadir toprak metalleri
Anorthite	Ca, Al, Si	Sr, Cu, Ga, Mn
Albite	Na, Al, Si	Cu, Ga
Garnet	Ca, Mg, Fe, Al, Si	Mn, Cr, Ga
İlmenite	Fe, Ti	Co, Ni, Cr, V
Magnetite	Fe	Zn, Co, Ni, Cr, V

Esas bileşen, madde miktarının çok fazlasını oluşturan kısmına; eser bileşen ise, madde miktarının çok azını oluşturan kısmına denmektedir.

Bazı kaya ve minerallerin dayanıklı olması, bunların tane büyüklüğünü ve eser element muhtevasını büyük ölçüde etkiler. Küçük taneli topraklar, kolay aşınan kayalardan oluşmuştur ve bunlar eser elementce zengindirler. İri taneli topraklar ise kvartz gibi aşınmaya dayanıklı kayalardan oluşmuştur ve bunların eser element muhtevası düşüktür.

Topraktaki eser element muhtevasını etkileyen faktörlerden birisi de toprak organik maddesidir. Birçok araştırmacı, topraktaki organik madde miktarı arttıkça eser element miktarının da arttığını belirtmiştir. Ancak bunun tersi olan bulgular da vardır. Öte yandan, organik maddelerce zengin topraklarda yetişen bitkilerde eser element noksanlıklarına da rastlanmıştır. Aynı şekilde, humuslu topraklarda bazı eser elementlerin yüksek konsantrasyonları tesbit edilirken, bu topraklarda yetişen

bitkilerde, diğer topraklarda yetişenlerden daha az eser elemente rastlanabilmektedir. Bu bulgulardan, topraktaki toplam eser element ile, bitkiler tarafından alınabilen eser elementin kantitatif olarak farklı olabileceği ortaya çıkmaktadır. Bunun sebebi, eser elementlerin organik maddelerce çok iyi absorblanması ve dolayısıyla bitkiler tarafından alınamamasıdır (Sillanpää 1962).

Toprak üzerinde yetişen bitkiler büyüdükçe, kökler daha derinlere inmekte ve derinliklerdeki eser elementler yer yüzüne çıkmaktadır. Bitki öldükten sonra ise, eser elementler toprak yüzeyinde kalarak önceden var olan eser elementlere eklenmektedir. Bu durum, toprak organik maddesi arttıkça eser element konsantrasyonunun artmasının sebebini açıklamaktadır. Diğer taraftan, organik madde miktarı arttıkça, toprağın yoğunluğu azalacağından, eser element miktarı artmaya devam ettiği halde, eser element miktarı "mg/L Toprak" olarak ifade edildiği için, miktarda azalma olmaktadır. Eser element miktarı "mg/kg Toprak" olarak verildiğinde ise eser element miktarında artma olacaktır. Bundan da anlaşılıyor ki, eser element miktarı ifade edilirken kullanılan birimin hacim veya ağırlık esaslı olması mühimdir (Sillanpää 1972).

Bitkilere gerekli olan eser elementlerdeki eksikliğin en önemli sebebi, çeşitli toprak faktörleri ve buna bağlı olarak da bu elementlerin çözünürlükleridir. Çözünürlüğü, dolayısıyla bitkiler tarafından alınabilirliği etkileyen en önemli toprak faktörleri arasında pH, toprak örgüsü, organik madde, kil mineralleri ve nem miktarı, eser elementlerin karşılıklı ilişkileri gibi faktörler sayılabilir. Bunlardan pH ve toprak örgüsü üzerinde durulacaktır.

Toprak pH'ı: Topraktaki elementlerin bitkiler tarafından alınabilmesinde en önemli etkenlerden biri toprağın pH'ıdır. Toprak pH'ının artması alüminyum, kobalt, bakır, demir, nikel, kalay, çinko ve manganın çözünürlüğünü ve dolayısıyla bu elementlerin bitkiler tarafından alınabilirliğini azaltır. Molibden ve kükürtün ise artırır. Asitlik azaldıkça, eser elementlerin bitkiler tarafından alınması azalır. Bu alınma, pH 5.2-6.5 arasında en azdır. Yüksek pH'larda ise eser element alımı sabit kalır ve bazen de artar (Mitchell 1957).

Toprak Örgüsü: Toprak örgüsü, toprak anorganik bileşimindeki eser elementlerin bitkiler tarafından alınabilirlik miktarını etkileyen faktörlerden biridir. Bir

çok analitik sonuçlar, toprak tane büyüklüğü arttıkça toplam eser element miktarında bir azalmanın olduğunu göstermektedir (Ergene 1982). Aşağıdaki Çizelge-2.4'de farklı 2 toprak örgüsündeki bazı eser elementlerin toplam ve amonyum asetatta (pH=4,65) çözünen miktarları verilmiştir (Sillanpää 1962).

Çizelge-2.4. Farklı iki toprak örgüsündeki bazı eser elementlerin dağılımları (mg/L Toprak).

Toprak Grubu	İnce mineral toprak		Kaba anorganik toprak	
Nümune sayısı	60		49	
Portikül ort. yarı- çapı (mm)	0.017		0.223	
Eser element (mg/L Toprak)	Toplam	NH ₄ Ac	Toplam	NH ₄ Ac
Kobalt	32	0.17	13	0.08
Bakır	33	0.61	16	0.29
Mangan	1489	31.7	709	8.0
Nikel	50	0.73	24	0.2
Kurşun	22	0.32	24	0.25
Çinko	69	0.31	48	0.41

2.1.4. Bitki Besin Elementleri

Bitkilerin normal gelişimlerini sürdürebilmeleri için bazı elementlere ihtiyaçları vardır. Bu elementlere lüzumlu elementler veya bitki besin elementleri denir. Bunlardan, fazla miktarda tüketilen ve bitki bünyesinde fazla oranda bulunanlara makro besin elementleri; bitkinin yaşam dönemini tamamlayabilmesi için alınması gereken, fakat çok azı yeterli olan elementlere de mikro besin elementleri denir (Ergene 1982). C, H, O, P, K, N, S, Ca, Mg elementleri makro besin elementleri (makro nutrient); Fe, Mn, B, Mo, Cu, Zn, Cl, Na, Co, Ni elementleri de mikro besin elementleri (mikro nutrient) olarak kabul edilmektedir. Bazı araştırmacılar, mikro besin elementleri listesine I, Si, Sn, F, Se, Cr, V (Jackson and Newman 1983) ve Ag,

Al, As, Au, Ba, Be, Cd, Cs, Li, Pb, Rb, Sr, Ti elementlerini de dahil etmektedirler (Sillanp o 1962).

2.2. Eser Elementlerin Biyolojik Sistemlerdeki Rolü

Mikronutrientler, canlıların ana yapı taşlarından değildir. Ancak yoklukları halinde, canlı yaşamında önemli aksamalara sebep olurlar.

Bor ve molibden gibi anyon oluşturucu mikronutrient elementlerin bir kısmı enzim moleküllerinin yapılarında yer alır. Bu tür elementlerin çok azı, bitkilerdeki temel işlevlerin yerine getirilmesinde gerekli enzimi sağlar. Bakır gibi bazı katyon oluşturucu elementler ise, daha çok koenzim görevi yaparlar. Bunlar enzim moleküllerinin yapısında yer almadıkları halde enzimleri aktive ederler.

Bakır, demir, mangan gibi farklı değerlerde olabilen bazı mikronutrientler, bitki metabolizmasındaki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında görev alırlar (Thompson 1973). Mesela, kobaltın azot tesbitini sağlayan enzimlerin aktivasyonu için gerekli olduğu (Sillanp o 1972), demirin klorofil yapımına katkıda bulunduğu (Schneider et al 1968), azot asimilasyonu ile nitrit ve sülfat indirgenmesi için gerekli olduğu belirtilmektedir (West 1981). Bakırın ise bitki büyümesinde enzim aktivatörü olarak tesir ettiğine, mono ve polifenol oksit, laktoz, askorbik asit oksit gibi solunumdan sorumlu birçok yükseltgeyici enzimlerin yapısında bulunduğuna, protein metabolizmasında ve klorofil yapımında (Stiles 1961), RNA ve DNA sentezlerinde görev aldığına işaret edilmektedir (West 1981).

Manganın klorofil yapımında ve bazı enzimlerde bulunduğu, fotosentez için gerekli olduğu, nitrat indirgenmesinde katalitik olarak etkidiği, solunum zincirinde görev alan bazı enzimlerin ve protein sentezinden sorumlu enzimlerin yapısında bulunduğu belirtilmektedir (Sillanp o 1972, West 1981).

Eser elementlerin bitkiler tarafından alımı, bitkilerin normal gelişimleri açısından ne kadar önemli ise, insan ve hayvanlar açısından da aynı ölçüde önemlidir.  unki, gerekli eser elementler biyolojik sistemlerde birçok önemli görevler üstlenmişlerdir.

Canlı yaşamında önemli bir yer tutan eser elementlerin, canlı bünyesinde eser miktarda olmaları, onların organizmadaki görevlerinin de önemsiz olduğu anlamına gelmez. Bunların çoğu, hayati görevleri olan enzim ve vitaminlerin yapılarında bulunurlar. Mesela, çinko ihtiva eden enzim, karbondioksit oluşumunu kontrol eder ve protein sindirimini sağlar. Bakır, bir düzineden fazla enzimin yapısında bulunur. Kobalt, DNA oluşumunu sağlayan enzimlerde ve aminoasit metabolizmasında yer alır (Frieden 1972).

Bir elementin konsantrasyonu, bitkilerde olduğu gibi, insan ve hayvanlarda da başka bir elementin konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olabilmektedir. Bunlardan birinin konsantrasyonu arttığında, ötekinin konsantrasyonu azalmaktadır. Mesela, demir ile kobalt, bakır ile mangan, bakır ile molibden, bakır ile çinko ve kalsiyum ile potasyum konsantrasyonları arasında ters orantılı değişimin olduğu bilinmektedir (Fiabane and Williams 1977).

İnsanda, selen ile kobalt birlikte alındığında toksik etkisi daha da artmaktadır. Birçok elementin, çok az konsantrasyonu bile toksik veya kanserojen etki gösterir. mesela berilyum, yitriyum, arsenik, selen, kadmiyum, kurşun, bizmut bu elementlere bazı örneklerdir.

Bu durumun çevre kirliliği açısından bir başka önemi vardır. Bu tür elementler çevreye doğal kaynakların yanısıra hava kirliliği, su kirliliği veya endüstriyel kirlilik gibi değişik kirlenme kaynaklarından yayılabilmektedir. Bir başka ifade ile doğal denge, insanların bu elementleri yeryüzüne yaymaları sonucu bozulmaktadır (Yiğit et al 1980, Güçer ve Yaramaz 1980, Kırımhan ve Sağlam 1983). Özellikle toksik elementlerin kirlenme kaynakları konusunda çeşitli bulgular vardır. Bunların en başında, endüstriyel ve evsel atıklar, kullanılan fosil kökenli yakıtlar, tarımsal ilaçlar, kullanılan tarımsal gübreler ve motorlu taşıtlar gelmektedir (Kırımhan ve Sağlam 1983, Kocakerim 1983, Demir et al 1980, Seleseni and Polemia 1983).

2.3. Toprak Analizlerine Genel Bakış

2.3.1. Örnek Hazırlama

Analizlerden sonuç çıkarılabilmesi ve yorum yapılabilmesi için, toprak nümunelerinin nereden, hangi derinlikten alındığı, rengi, örgü özelliği, sulu veya susuz tarımın yapıldığı ve üzerinde hangi tür bitkilerin yetiştiği gibi hususların kaydedilmesi gerekir. Topraktaki birçok besin elementlerinin analizi için nümunenin yüzeyden 10-15 cm derinlikten alınması yeterlidir. Bitkiler, gerekli olan birçok besin elementini, mikronutrientler dahil, bu derinlikten kökleri yoluyla alırlar (Allen and Chimshow 1974).

Nümune almanın zamanı da çok önemlidir. Çünkü bazı kimyasal bileşikler mevsimlere göre değişiklik gösterebilirler. Mesela, topraktaki bitkiler tarafından alınabilir fosforun ve anorganik azotun ilkbahar ve yaz aylarında arttığı görüşü vardır. Nümunelerin taşınması ve saklanması da önemli hususlardan biridir. Redoks potansiyeli veya bazı iyonik hallerin tayini gibi durumlarda, ölçmenin mümkünse arazide yapılması veya iyonik hallerin kararlılığını sağlayacak tedbirlerin alınması gerekir. Özellikle pH, anorganik azot, çözünür karbonhidratların ve aminoasitlerin analizi gibi bazı durumlarda, eğer mümkünse taze nümunelerle çalışılmalı veya nümune donma noktasının altındaki bir sıcaklıkta saklanmalıdır. Toprak, eğer gerekiyorsa, öğütülerek 2 mm çaplı eleklerden geçirilmelidir. Bu elekten geçen toprağın, topraktaki bütün besin elementlerinin önemli bir kısmını ihtiva edebildiği kabul edilmektedir (Allen and Chimshow 1974).

2.3.2. Fiziksel Analizler

Toprak analizlerinde, kimyasal analizlerden bağımsız olarak, nem, kurutma, yoğunluk, redoks potansiyeli, su geçirgenliği, pH, doygunluk kapasitesi, partikül dağılımı, katyon değiştirme kapasitesi gibi birçok fiziksel analizler de yapılır. Ancak burada, topraktaki eser element dağılımında etkili olması nedeniyle pH, partikül dağılımı ve katyon değiştirme kapasitesi üzerinde kısaca durulacaktır.

pH: Topraktaki hidrojen iyonu aktivitesinin bir ölçüsüdür. Kolorimetrik ve elektrometrik olmak üzere iki şekilde tayin yapılabilir. Kolorimetrik metot, uygun bir indikatörün kullanılmasını gerektirir, duyarlı değildir, ancak arazi kullanımları için uygundur. Elektrometrik metotlarda, bu amaçla yapılmış olan pH-metreler kullanılır.

Partikül dağılımı: Partiküllerin büyüklüğüne göre toprak 4 grupta incelenir: Partikül çapları 2 mm'den büyük olanlar taş ve çakıl, 2-0.05 mm olanlar kum, 0.05-0.002 mm olanlar mil ve 0.002 mm den küçük olanlar kil olarak tanımlanmaktadır. Partikül dağılımı tayini için en uygun yol, elek metodudur. Toprak yukarıdaki dağılımlara uyan eleklerden geçirilir. Elek üstleri tartılır. Çakıl, kum, mil ve kil olarak gruplandırılır.

Kasyon değiştirme kapasiteleri: Bununla ilgili tayin metotları çeşitlidir. Bunlardan çoğunda madde bir kasyonla doyurulur ve toplam adsorplanan kasyon uygun bir mototla tayin edilir. En sık kullanılan ayıraçlar, nötral (pH=7.0) 1N amonyum asetat, bazik (pH=8.2) 1N sodyum asetat ve bazik (pH=8.2) 0.5N baryum klorür ile 0.2 N triethanolamin karışımıdır. Bunlardan ilk ikisi kalkerli ve kalkersiz topraklar, üçüncüsü asidik topraklar için daha uygundur (Black 1965).

2.3.3. Kimyasal Analizler

Herhangi bir elementin tayini için toprağın 2 türlü kimyasal analizi yapılabilir: 1-Toplam element analizi 2-Toprak ekstraktlarına geçen element analizi.

Bitki beslenmesi söz konusu olduğu zaman toplam element analizi önemli değildir. Çünkü toprakta yeterli miktarda element bulunduğu halde, bu elementler bitkiler tarafından alınmadığı için bitkilerde noksanlıklara rastlanabilir. Daha önce de söylenildiği gibi, çeşitli toprak ekstraktlarına geçen element miktarları ile, bitkiler tarafından alınabilen element miktarları arasında genellikle doğrusal bir ilişki vardır.

2.3.3.1. Çözünürleştirme Teknikleri

Toprak numunelerindeki toplam element miktarlarının tayini için, toprağın tam olarak çözeltiye alınması gerekir. Tam olarak çözeltiye alabilme ise ancak toprağın

uygun şekilde çözünürleştirilmesi ile mümkündür. Çözünürleştirme metotları 2 grupta toplanır:

I- Asitlerde çözünürleştirme

II- Eritişle çözünürleştirme

Toprak nünunelerinin çözünürleştirilmesinde hangi metodun uygulanacağı, büyük ölçüde uygulanacak analitik tekniğe bağlıdır.

I. Asitlerde Çözünürleştirme: İki grupta incelenabilir: A-Yükseltgen asitlerle çözünürleştirme (HNO_3 , HClO_4 , der. H_2SO_4). B-Yükseltgen olmayan asitlerle çözünürleştirme (HCl , HF , H_3PO_4 , HBr , sey. H_2SO_4 , sey. HClO_4 , HAc).

Toprak nünunelerinin tam olarak çözünürleştirilmesinde asitlerin tek tek kullanılması genellikle iyi sonuç vermez. Bu sebepten 2 veya daha fazla asit karışımları kullanılır. Ancak, tam analiz yerine topraktaki bir kaç elementin analizi gerekiyorsa, elementin ve toprağın niteliğine göre tek bir yükseltgen asit veya yükseltgen olmayan bir asit yeterli olabilir.

Aşağıda toprağın tam çözünürleştirilebilmesi için çok kullanılan birkaç asit karışımı verilecektir.

a) HF/HClO_4 Çözünürleştirilmesi: HF silikatlarla uçucu SiF_4 bileşimini oluşturur. Eğer kuvvetli asitli ortamda ısıtılırsa, organik maddeler HClO_4 ile parçalanır. Bundan dolayı, HF/HClO_4 karışımı toprakların çözünürleştirilmesinde etkin bir karışımdır.

b) $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ Çözünürleştirilmesi: Bu karışım organik maddelerin çözünürleştirilmesinde oldukça etkin ise de, bazı mineralleri parçalayamaz. Silikatlar, alüminyum ve potasyum, artık olarak kalırlar. Karışım, topraktaki fosfor tayini için kullanılabilir. En zor çözünen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (apatit) mineralinin % 95'i çözünürleşir. Kalkerli topraklarda CaSO_4 çökeleği oluşma ihtimali olduğundan, çok az miktarda nümune alınması daha uygun olacaktır.

c) HNO_3/HCl (Kral Suyu) Çözünürleştirilmesi: Bu metot ile toprak nünunelerinin büyük bir kısmı çözünürleştirilebilir. Metotta dikkat edilmesi gereken

en önemli husus, toprağın yeterince öğütölmüş olması ve buharlaştırma işleminin uygun sıcaklıkta birkaç defa kuruluğa kadar sürdürölmesidir.

II. Eritişle Çözünürleştirme: Eritişler başlıca iki grupta toplanır:

1. Asidik eritiş, 2. Bazik eritiş.

1. *Asidik eritiş*: "Akitıcı" olarak asidik karakterli bisülfat veya piro sülfat gibi bir bileşik kullanılır. Bu metot bazik maddelerin çözünürleştirilmesinde etkindir.

2. *Bazik eritiş*: "Akitıcı" olarak bazik karakterli NaOH, KOH, Na₂O₂, Na₂CO₃, H₂BO₃ gibi bileşikler kullanılır. Genellikle asidik karakterli maddeler için uygundur.

Toprak nümunelerinin çözünürleştirilmesinde yukarıda sayılan "akitıcı maddeler" tek olarak kullanılabileceği gibi, ikili veya üçlü karışımları halinde de kullanılabilir. Eğer nümunede silis tayini yapılacaksa, en etkili eritiş türlerinden birisi sodyum karbonat eritişidir. Ancak sodyum veya potasyum tayinleri de yapılacaksa, lityum metaborat eritişi en uygundur. Eritişler içinde en etkili olanı alkali peroksitlerle yapılan eritişlerdir. Başlıca eritişler: 1-Karbonat eritişi, 2-Alkali (NaOH) eritişi, 3-Persülfat eritişi olarak gruplandırılabilir.

2.3.3.2. Ekstraksiyon Teknikleri

Topraktaki bazı faydalı elementler, tuzları halinde, kil veya organik maddelere adsorplanmış halde veya çözünmeyen bileşikleri halinde bulunurlar. Topraktaki faydalı elementlerden bitkilerin alabildiği kısmın tayini için çeşitli ekstraksiyon teknikleri ile bu elementlerin çözeltiye alınabilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Bu metotlar, adsorplanmış iyonların, başka bir iyonla yer değiştirerek çözeltiye alınması temeline dayanmaktadır. Toprağın yapısının bölgeden bölgeye değişmesi, çeşitli iç ve dış faktörlere bağlı olarak topraktaki kimyasal ve fizikokimyasal olayların farklılık göstermesi, toprakta yetişen her bitkinin faydalı elementleri alma özelliğinin değişik oluşu, standart bir metot oluşturulabilmesini imkansız kılmaktadır. Topraktaki toplam

element miktarları aynı olduğu halde, bunların bitkiler tarafından alınabilir kısmı bölgeden bölgeye değişebilmektedir.

Topraktaki faydalı elementlerin tayininde kullanılan ekstraksiyon çözeltileri çok değişiktir. Bunlardan bazıları ve uygulama alanları Çizelge-2.5. de verilmiştir.

Çizelge-2.5. Çeşitli toprak ekstraksiyon ayıraçları ve uygulamaları.

Ekstraksiyon Ayıracağı	Ekstrakte tayini yapılan madde	Uygulanan teknik	Referans
NH ₄ Ac (pH=7)	Cu, Zn, Mn, Fe	AAS	(Horvath et al 1977)
HAc	Co	ICP	(Dahlgvist and Knoll 1978)
HAc	Cd	AAS	(Ure and Mitchell 1976)
EDTA (0.05 M)	Cu, Pb, Cd, Ni, Co	GFAAS	(Pederson et al 1980)
CaCl ₂ (0.01 M)	Mn, Fe, Zn, Cu, Ni, Pb	ICP	(Dahlgvist and Knoll 1978)
DTPA	Zn, Fe, Mn, Cu	AAS	(Follet and Lindsay 1971)
EDTA (0.05 M, pH=7)	Cu, Pb, Zn, Cd	AAS	(Dickson and Stevens 1983)
HCl (1 M)	Cd	GFAAS	(Dudas 1974)
EDTA (0.05 M)	Pb, Cd	AAS	(Lau et al 1983)
HAc (0.5 M)	Cd, Cu, Co, Ni, Pb	AAS	(Iu et al 1983)
Sodyum pirofosfat (0.1 M)	Cu, Cd, Co, Ni, Pb	AAS	(Iu et al 1983)
HNO ₃ (2 M)	Bi	AAS	(Demir ve Gücer 1985)

2.4. Mikro Analiz Metotları

Topraktaki bir elementin veya bileşiğin analizi üç aşamada oluşturulur: 1- Nümunenin çözünürleştirilmesi, 2-Analiz edilecek maddenin matriksten ayrılması ve gerekirse konsantre edilmesi, 3-Analizin yapılması.

2.4.1. Çözünürleştirme

Nümunenin çözünürleştirilmesi analizin en önemli basamaklarından biridir. Nümunenin organik veya anorganik yapı göstermesine göre farklılık gösterir.

A. Organik yapılı nümunelerin çözünürleştirilmesi: Organik yapılı maddelerin başında bitkisel ve biyolojik nümuneler gelir. Bunların çözeltiye alınmasında en çok kullanılan metot "yaş yakma" veya "asit çözünürleştirilmesi" olarak anılan asitlerde çözme metodudur. Asitle çözme bir asitle yapılabileceği gibi, birden fazla derişik asitlerin karışımı ile de yapılabilir. Mesela, Cd, Pb, Hg, Cu, Ni elementlerinin AAS tekniği ile tayin edilebilmesi için nümuneyi basınç altında HNO_3 ile çözmek gerekir (Varzu 1972).

Organik maddelerin analize hazırlanmasında etkin yollardan biri de "kületme" metodudur. Bu yol ile organik matriksten kurtulunur. Kül, bir kuvvetli asit ile veya eritiş ile çözeltiye alınarak analiz gerçekleştirilir. Kületme metodunun dezavantajlarından birisi, kületme esnasında uçucu elementlerin uzaklaşması tehlikesidir. Civa, kurşun, kadmiyum, arsenik gibi elementler yüksek sıcaklıkta buharlaşabilirler. Hatta bor, krom, bakır, demir, nikel, fosfor, sodyum, çinko gibi elementler de metalik halde, klorürleri halinde veya organometalik bileşikleri halinde buharlaşabilirler. Kül edilen maddelerin türüne göre, kületme sırasında çözünmeyen veya zor çözünen bileşikler oluşabilir.

"Yaş kületme" metodunda, kuru kületme metodunda ısıtma işlemleri sonucu görülen kayıplar hemen hemen görülmez. Ancak bu metodun en önemli dezavantajı, kullanılacak kimyasal maddelerden gelen safsızlıkların nümuneyi kirletmesidir. Bitkisel nümunelerdeki kalsiyum, potasyum, magnezyum, demir, mangan, bakır, çinko, kurşun, kadmiyum, nikel, kobalt ve krom tayinleri için nümuneyi 450 °C de kül edip, külü HCl'de çözmek gerekmektedir (Verloo 1982). Bitkisel nümunelerin çözeltiye alınmasında H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O_2 karışımının oldukça hızlı ve rutin analizler için uygun olduğu belirtilmiştir (Demir et al 1985). Kan nümunelerinde toksik metal analizi için çözme işleminde $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (7/1) karışımı kullanılması önerilmiştir (Nurnberg 1981).

B. Anorganik yapılı nümunelerin znrletirilmesi: Anorganik yapılı nümunelerin znrletirilmesinde, asit parçalama ve eriti metodlarından yararlanılır. Bu amaçla en çok kullanılan asitler der.HNO₃, HCl, H₂SO₄ ve HClO₄ dir. En çok kullanılan eritile znrletirme metodu ise, bazik ve asidik eritilerdir.

HNO₃/HCl (1/3, KS) ile toprağın 2 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılmasıyla, ihtiva ettiği krom, bakır, kurşun, kadmiyum, demir, çinko gibi metallere bir çoğunun en az % 80'inin ekstrakte edilebildiği bildirilmektedir (Ure et al 1980). Toprak ve sedimentlerde, metallere tayini için kral suyu ile geri soğutucu altında parçalama işleminin, normal asit parçalama hatta basıncı altında asit parçalama işlemlerinden çok daha etkili bir znrletirme tekniği olduğu vurgulanmaktadır (Berrow and Stein 1983).

2.4.2. Ayırma ve Konsantre Etme (Minczewski et al 1982)

Eser elementlerin analizinde ayırma işlemi başlıca üç şekilde gerçekleştirilir:

1. *Makro-mikro ayırma:* Nmunelerdeki ana bileşenler ayrılır, eser bileşenler çözeltide kalır. Buna "makro-mikro ayırma" denir.

2. Eser bileşenler ana bileşenden ayrılır, ana bileşen çözeltide kalır. Buna ise "mikro-makro ayırma" denir.

3. n ayırma işleminin sonra, nümunedeki eser bileşenler birbirinden ayrılır. Buna da "mikro-mikro ayırma" denir.

Bir ayırma metodunun etkinliği başlıca Ő faktörlerle karakterize edilir: a) işlemin seçiciliği, b) işlemin hızı, c) Kullanılan gereçlerin bulunabilirliği ve performansı, d) Analizlenecek bileşenlerin daha sonraki işlemlere uygunluğu, e) Konsantre etme faktörü.

Bu parametreler, uygulanan konsantre etme metoduna ve analizlenecek elementlere göre oldukça farklılık taşır. Bir başka deyişle uygulanan metot, belli elementler için çok uygun olduğu halde, ötekiler için uygun olmayabilir. Nümunedeki maddenin analizinde, tayin edilecek maddenin miktarına göre ya yalnız ayırma işlemi,

ya da hem ayırma hem de konsantre etme işlemi uygulanır. Ancak söz konusu olan eser element tayini ise, genellikle bu iki işlem birlikte uygulanır.

Ayırma ve konsantre etme işlemleri genellikle 4 grupta incelenir:

1. Çöktürme ve birlikte çöktürme ile ayırma ve konsantre etme
2. Uçucu bileşik oluşturma ile ayırma ve konsantre etme
3. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ve konsantre etme
4. İyon değiştirme reçineleri ile ayırma ve konsantre etme

2.4.2.1. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme ile Ayırma ve Konsantre Etme

Çöktürme, kantitatif analiz tekniğinin temelini oluşturan metotlardan biridir. Eser element tayininde, çöktürme işleminden doğrudan yararlanılamaz. Çünkü eser elementin miktarı, çoğunlukla çökmeyi sağlayacak kadar değildir. Normal bir çöktürme sırasında çökeleğin, ortamda bulunan yabancı iyonları kirlilik olarak taşıdığı bilinmektedir. Çökelek, ortamdaki yabancı iyonların bir kısmını beraberinde sürüklemektedir. Bu olaya "birlikte çökme" denir. Eser element tayini için yazılan analizde bu metottan yararlanılarak ayırma ve konsantre etme işlemi gerçekleştirilir. Eser elementi sürükleyene "taşıyıcı" veya "toplayıcı" denir.

Çöktürme ve birlikte çöktürme metodundan, eser element tayini için yazılan analizde, ana bileşenin (matriks) çöktürülmesi veya eser bileşenin çöktürülmesi olmak üzere iki şekilde yararlanır. Ana bileşenin çöktürülmesinde, dikkat edilmesi gereken husus, ana bileşenin büyük bir kısmı çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılırken beraberinde eser bileşenleri de sürüklememesidir. Eser bileşenin çöktürülerek ayrılması, ortama eklenen veya bir kimyasal tepkime sonucu ortamda oluşturulan bir toplayıcı yardımı ile olur. Ayırmanın başarısı genellikle doğru taşıyıcı ve çöktürücünün seçimine bağlıdır.

Eser elementin çöktürülmesinde anorganik ve organik olmak üzere 2 tür taşıyıcı kullanılır. En çok kullanılan anorganik taşıyıcılar arasında PbS, MoS gibi

sülfürler; $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibi hidroksitler; aktif karbon ve MnO_2 sayılabilir. Organik toplayıcıların kullanımı ise, eser bileşenlerin bir organik madde ile bileşiğinin oluşturulması ve bu bileşiğin bir anorganik taşıyıcı ile çöktürülmesi veya bir organik faza ekstrakte edilmesi şeklinde olmaktadır.

2.4.2.2. Uçucu Bileşik Oluşturarak Ayırma ve Konsantre Etme

Buharlaştırma metoduyla ana bileşen veya eser bileşenlerin ayrılması, eskiden beri bilinen bir metottür. Anorganik maddelerin analizinde, matriks veya eser bileşenin hangisi daha uçucu ise, o uzaklaştırılarak ayırma ve konsantre etme işlemi yapılır. Ayırmanın kantitatif olabilmesi için bileşenlerin uçuculukları birbirinden belirgin bir şekilde farklı olmalıdır. Uçucu bileşik oluşturarak ayırma başlıca 2 şekilde yapılır:

1. Nümunedeki bir veya birkaç eser bileşenin doğrudan damıtılması. Bu metot, uçuculuğu farklı olan metallerin ayrılmasında ve sıvı nünunelerde uygulanır

2. Bileşenin, uçucu bir bileşenine dönüştürüldükten sonra ayrılması. Bu metot iki şekilde uygulanabilir:

a) Bir gaz ayıraç kullanılarak, ana bileşen ve eser bileşen çalışma sıcaklığında damıtılarak alınabilir.

b) Nümuneye çözüldüğü zaman, ayrılması istenen bileşen, hemen uçucu bileşiği haline dönüştürülür ve ayrılır.

Her iki işlem için çok kullanılan ayıraçlar: Flor, klor, brom, gaz veya çözelti halindeki hidrojen halojenürlerdir. Birçok elementin halojenür tuzları uçucudur.

2.4.2.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Konsantre Etme

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kimyasal bileşiğin, birbiri içinde karışmayan iki sıvı fazın birinden ötekine taşınması olayıdır. Eser element tayininde fazlardan biri

Böylece tutulması istenen madde (B-iyonu) reçine üzerinde toplanır. Daha sonra "akıtıcı" adı verilen uygun bir başka elektrolit çözeltisi aynı kolondan geçirilerek tutulan iyonun çözeltiye geçmesi sağlanır.

İyon değiştirme tekniği ile eser elementleri grup halinde veya seçimli olarak konsantre etmek mümkündür. Böylece yüzlerce litre hacimdeki eser elementi birkaç mililitrede toplamak mümkün olur. Seçimli ayırma için iyon değiştiricinin türü kadar "akıtıcı" elektrolitin türü de önemlidir.

2.4.3. Ölçme Metotları

Analitik kimyada analiz teknikleri, klasik ve aletli metotlar olarak 2 grupta incelenir. Eser elementlerin analizinde, kalitatif analiz için klasik, kantitatif analiz için ise aletli metotların kullanılması önem kazanmaktadır.

Aletli metotlarla element analizi, elementlerin çeşitli ayırteci özelliklerinin ölçülmesi esasına dayanır. Eser element analizinde uygulanan metotlar çok çeşitlidir. Bunlar genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1-Spektroskopik metotlar
- 2-Elektrokimyasal metotlar
- 3-Termokimyasal metotlar
- 4-Kromotografik metotlar
- 5-Diğer metotlar

Araştırma konumuzla ilgili olmadığından, bu metotların tümünü burada tanıtmayacağız. Araştırmamız spektroskopik metotlardan birisi ile ilgilidir.

Spektroskopik metotlar içinde, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), özellikle element analizleri için uygundur. Bu metot, seçiciliğinin ve hassasiyetinin diğer metotlara göre daha yüksek ve aletin nispeten daha ucuz olması nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Öte yandan AAS'de duyarlılığın artırılması için

çalışmalar devam etmektedir. Gün geçtikçe daha hızlı ve daha duyarlı ölçme yapabilen AAS aletleri piyasaya sürülmektedir.

2.4.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) (Vanloon 1980, Pinta 1975, Price 1979, Smith 1983, Ebdon 1982)

Işınlardan atomlar tarafından absorplanması, 19. yüzyılın başından beri özellikle fizikçilerin ilgisini fazlasıyla çekmiştir. 1802 yılında Wollaston, 1814 yılında Fraunhofer güneş ışınları spektrumunu incelediklerinde, çok sayıda siyah çizgilerin bulunduğunu görmüşlerdir. Bu siyah çizgilerin nedeni, ancak 1860 yılında Bunsen ve Kirchhoff tarafından açıklanabilmiştir. Bu iki araştırmacı, NaCl ihtiva eden bir alevden sürekli ışın geçirildiğinde, ışının sarı renkli bileşeninin kaybolduğunu görmüşlerdir. Böylece siyah çizgilerin, güneşten yayılan sürekli ışının, dıştaki soğuk güneş atmosferinde bulunan bazı elementler tarafından absorplanmasından meydana geldiği görüşü ortaya atılmıştır. 1955 yılında Walsh (Pederson et al 1980) ve aynı yılda Alkamade ve Milatz'ın (Follet and Lindsay 1971) çalışmalarına kadar AAS gerçekte doğmamıştır. O zamandan bu yana geçen 40 yıllık süre içinde AAS, en popüler ve en önemli analiz tekniklerinden biri haline gelmiştir. Bugün kimya laboratuvarlarının vazgeçilmez metodlarından biri olmuştur.

Bütün bileşiklere uygulanabilen evrensel bir analiz tekniği yoktur. Elementlerin büyük bir kısmında atomik absorplama tekniği kullanılırken, diğer bir kısım elementlerde alevli emisyon tekniği, nötron aktivasyon analiz tekniği gibi teknikler kullanılmaktadır.

Bir atomdaki elektronlar, enerjisi E_2 olan yüksek enerjili bir yörüngeden, enerjisi E_1 olan düşük enerjili bir yörüngeye geçerse, frekansı γ (nü) olan bir ışın yayımlar ve bu ışının dalga boyu λ (lamda) dır. İki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı yayımlanan ışının enerjisine eşit olur.

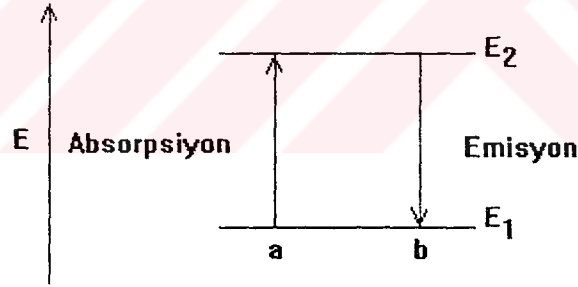
$$\Delta E = h \cdot \gamma, \quad \gamma = \frac{c}{\lambda}, \quad \bar{\gamma} = \frac{1}{\lambda} \quad (\bar{\gamma}: \text{dalga sayısı})$$

$$\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\gamma} \quad \text{olur. } \Delta E = E_2 - E_1 \text{ olduğundan,}$$

$$\gamma = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h}, \lambda = \frac{h.c}{\Delta E} = \frac{h.c}{E_2 - E_1} \text{ eşitlikleri yazılabilir.}$$

Burada; h Planck sabiti ve 6.6256×10^{-27} erg.s'dir, c ise ışının boşluktaki hızı ve değeri $\sim 3.10^{10}$ cm/s'dir. Dolayısıyla, elektronik geçişler, yerine göre frekans, enerji, dalga boyu ve dalga sayısı cinsinden tanımlanabilmektedir. AAS'de en çok kullanılan değer dalga boyudur (λ). Belirli bir elektronik geçiş için ΔE , γ ve λ değerleri sabittir. Bir elementte birçok elektronik geçiş olabilir. Bu geçişler, her elemente özgü olan ve "spektrum" adı verilen piklere karşılıktır.

Emisyon ve absorplama olayları birbiri ile ilişkilidir. Bir atomun bir elektronu temel halde iken (en düşük enerjili hal), ΔE kadar bir enerji absorplayarak uyarılmış duruma geçebilir. Absorplanan bu enerji geri verildiğinde uyarılmış elektron temel hale döner ve enerjisi ΔE kadar olan bir ışın yayımlar. Elektronun temel halden uyarılmış duruma, uyarılmış durumdan temel hale geçmesi olayına "elektron rezonansı" denir. Bu durum Şekil-2.1. de gösterilmiştir.



Şekil-2.1. Elektron Rezonansı Olayı.

Normal olarak atomik absorpsiyon bandının genişliği 10^{-4} Å mertebesindedir. Ancak kendi kendine absorpsiyon, Doppler etkisi veya basınç etkisi gibi çeşitli sebeplerle bu absorpsiyon bandında genişlemeler görülür. "Basınç genişlemesi", ortamdaki yabancı gaz molekülleri ile absorpsiyon yapan atomların çarpışmalarından ortaya çıkan genişlemedir. Bu "Lorenz genişlemesi" olarak da bilinir. Basınç genişlemesi, çalışılan elementin atom ağırlığına, ortamın sıcaklığına ve çalışılan dalga boyuna bağlıdır.

Absorplama yapan atomların ısı etkisi ile düzensiz hareketleri ve hızlarındaki farklılık sonucu "Doppler genişlemesi" oluşur. Doppler genişlemesi, elementin atom ağırlığına, kaynağın sıcaklığına ve çalışılan dalga boyuna bağlıdır. Mesela, sodyum atomunun 2000 °K deki Doppler genişlemesi 0.0039 nm iken, 3000 °K deki Doppler genişlemesi 0.0048 nm dir (Pinta 1975). Benzer şekilde arsenik atomunun 2500 °K sıcaklık ve 200 nm dalga boyundaki Doppler genişlemesi 0.008 nm iken, aynı sıcaklık ve 800 nm dalga boyundaki Doppler genişlemesi 0.0032 nm dir (Reynolds et al 1970).

Işının bir ortam tarafından absorplanması Lambert-Beer yasasına göre olur. Lambert yasasına göre, geçirgen bir ortamdaki ışının absorplanması, gelen ışının şiddetinden bağımsızdır. Absorpsiyon ortamındaki herbir kesit absorplanan ışının eşit kesirini absorplar. Beer yasasına göre ise, ışının absorplanması ışın yolu üzerindeki absorplama yapan parçacıkların sayısı ile eksponansiyel olarak orantılıdır. Buna göre I_0 şiddetindeki bir ışın ℓ uzunluğundaki ve C konsantrasyonundaki absorplama yapan ortamdan geçtiğinde, şiddeti I oluyorsa, buradaki absorbans (A);

$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon \ell C$ şeklinde verilir. Burada ϵ : ortamın molar absorplama katsayısı sabitidir. Bu ifadeye "Lambert-Beer Yasası" denir ve ϵ ile ℓ sabit kalmak şartıyla absorbans ve konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişkinin olduğunu gösterir.

2.4.3.2. AAS Aleti ve Çalışma İlkeleri

İlk ticarî AAS aleti 1960 yıllarında piyasaya çıkarılmıştır. Bugüne kadar değişik firmalar tarafından değişik markalarda birçok modeller geliştirilmiştir. Bu alandaki gelişmeler iki yönde sürmektedir. Bir yandan daha hassas sonuçların alınmasını sağlayıcı yönde gelişmeler sürdürülürken, diğer yandan analiz sırasında karşılaşılan bir takım girişimleri veya zemin absorplamalarını giderici yönde, otomasyonu sağlayacak şekilde alet geliştirilmesine çalışılmaktadır. Mesela, normal alevli atomlaştırıcılar yerine grafit fırın veya ark sistemlerinin kullanıldığı alevsiz atomlaştırıcılar, zemin absorplamasını giderici çeşitli zemin düzeltme teknikleri, uçuculuğu yüksek arsenik, selen, civa gibi elementlerin analizinde duyarlılığı arttıran soğuk buhar veya hidrür sistemleri, nümunenin doğrudan aleve verildiği platin halka teknikleri, AAS aleti üzerindeki gelişmelere misallerdir.

Ticarî aletlerin çoğunda rezonans ışına yapan ışın kaynağı olarak oyuk katot lambaları kullanılır. Atomlaştırıcılar, yüksek sıcaklık veren alev sistemleri veya elektrik akımının kullanıldığı alevsiz sistemler olabilir. Atomik spektral band ayırıcı olarak monokromatörler kullanılır. Düzenekte, kaynaktan aldığı ışınları atomlaştırıcıya odaklayan ve buradan aldığı sinyalleri monokromatöre ileten 2 ayrı optik merceğ bulunur.

AAS'nin çalışma prensibi şu şekilde özetlenebilir: Işın kaynağı, katot maddesine uygun olarak, genellikle tek dalga boyunda ışın yayar. Atomlaştırıcı ünitesinde, analizlenecek elementin atomları oluşturulur. Deney koşullarında, temel haldeki atomlar çoğunluktadır. Oyuk katot lambasından gelen rezonans ışınlar, temel haldeki atomları uyarırlar ve şiddetleri azalır. Monokromatör absorplanan ışını ayırır ve dedektöre verir. Burada ışın güçlendirilir ve elektrik sinyaline dönüştürülür. Bu sinyal analog, dijital veya çizim olarak verilir. Rezonans ışının şiddeti, alevde nümune bulunduğu ve bulunmadığı, durumda ölçülür. Her iki durumdaki okumaların oranı absorplamanın, dolayısıyla ölçülen elementin bir ölçüsüdür. AAS aletinin temel bölümleri ile ilgili kısa bilgiler aşağıda verilmiştir:

1. Işın Kaynakları

Oyuk katot lambaları, AAS'de en çok kullanılan ışın kaynaklarıdır. Bu lambalar çok dar çizgi genişliğinde rezonans ışın yayarlar. Bu genişlik, çoğu elementin AAS'de tayini için yeterlidir. Oyuk katot lambaları, bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot bulunduran cam bir koruyucu içine alınmış lambalardır. İçleri 2 torr basınç altında argon veya neon gazı ile doldurulmuştur. Anot titan, tantal veya tungsten gibi metallere yapılmıştır. Katot ise, tayini yapılacak elementin çok saf metalinden veya uygun alaşımından yapılmıştır.

Yeterli gerilim altında lamba 1-40 mA'lık akım aralığında çalışır. Anot ve katot arasında zayıf bir akım oluşur ve inert gazın iyonlaşmasını sağlar. Katot metalinin atomları, bombardıman sonucu yüzeyden koparılırlar. Temel haldeki bu atomlar, inert gaz iyonları ile çarpışması sonucu uyarılırlar. Uyarılan elektronlar tekrar geri döndüğünde karakteristik dalga boyunda bir ışın yayınlırlar. Bu lambalar çalışırken

bakıldığında, çok sıcakmış izlenimi verirler. Ancak katot sıcaklığı 300-400 °C'yi geçmez. Oyuk katot lambalarının ömürleri katot elementinin türü, kullanım süresi, uygulanan akım şiddeti gibi faktörlere bağlı olarak 1-2 yıl arasında değişir. Diğer ışın kaynakları arasında buhar boşalım lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları sayılabilir.

2. Atomlaştırma Sistemleri

Atomik absorpsiyonun olabilmesi için, araştırılan elementin temel haldeki atomlarının oluşturulabilmesi gerekir. Serbest atomların oluşumu ise atomlaştırıcılarda gerçekleştirilir. Çeşitli atomlaştırıcı sistemleri mevcuttur. Bunlar alevli ve alevsiz olmak üzere 2 grupta incelenebilir.

a) Alevli Atomlaştırıcılar: Alevli sistemler, çözelti halindeki anorganik numunelerin serbest atomlarının oluşturulmasında oldukça uygundur. Nüme alev aeresoller halinde verilebileceği gibi platin halka ve Delvas Kabı gibi özel düzeneklerle de verilebilir. Nümedeki metalik iyonların tamamı veya bir kısmı serbest atomlarına dönüştükten sonra, bunların konsantrasyonları, Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) veya Atomik Floresans Spektroskopisi (AFS) metotları ile kantitatif olarak ölçülebilir.

Atomlaşmayı sağlayan alev, uygun yakıt/oksidleyici karışımı ile sağlanır. Bu karışımlarla 3500 °K ye varan sıcaklıklar elde edilebilir. Yanıcı gaz olarak propan, hidrojen ve asetilen; oksidleyici olarak da hava ve nitroz oksit kullanılmaktadır. Hava-asetilen alevi en çok kullanılan karışımlardan biridir. Bu alevle normal olarak tayin edilebilen metaller arasında Ca, Cr, Fe, Co, N, Mg, Mo, Sr ve soy metaller sayılabilir. Bazı gaz yanmalı alevlerin karakteristik alev sıcaklıkları Çizelge-2.6. da verilmiştir.

Çizelge-2.6. Bazı gaz yanmalı alevlerin karakteristik sıcaklıkları.

OKSİDLEYİCİ (Yakıcı Gaz)	YANICI GAZ	YAKLAŞIK SICAKLIK (°K)
Hava	Doğal gaz	2100
Hava	Metan	2150
Hava	Propan	2200
Hava	Hidrojen	2300
Hava	Asetilen	2550
N ₂ O	Asetilen	3200
N ₂ O	Hidrojen	2900
Hava	Bütan	2175
N ₂ O	Propan	2900
Oksijen	Propan	3125
Oksijen	Hidrojen	2950
Oksijen	Asetilen	3400
Oksijen	Doğal gaz	3000
Oksijen	Bütan	3175

Nümune çözeltisinin absorpsiyon ölçmesinin yapılacağı yerde atomik buharlara dönüştürülmesi, nebulizör sistemleri ile gerçekleştirilir. İşlem sıvı nümunenin sis veya aerosollere dönüştürülmesi (nebulizasyon), uygun aerosol büyüklüğünün seçimi ve oluşan aerosollerin burnere verilmesi gibi işlemleri ihtiva eder. Alevli spektrometreler, sıvı nümunenin pinometrik olarak, düzenli aerosoller halinde aleve verilmesi temeline dayanır (Demir 1986).

Alevli AAS'de iyi tekrarlanabilirlik ve atomlaşma verimi sağlayabilmek için, nümunenin aleve verilmesinde nebulizasyon sisteminden başka yollar da denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu çalışmalar şöyle sıralanabilir:

- 1-Uzun tüplü absorpsiyon hücresi
- 2-Alev adaptörleri
- 3-Kap ve kayıkçık metodu
- 4-Halka tekniği

b) Alevsiz Atomlaştırıcılar: Alevli sistemlerde, nümune çözeltisinin çok azının aleve ulaşabilmesi, az münune ile çalışmanın güç oluşu, katı nümunelere uygulanabilirliğinin zor oluşu nedeni ile elektrotermal atomlaştırıcılar geliştirilmiştir. Bugün en yaygın kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, Massman tipi grafit fırınlardır (Vander Lee et al 1987). Ayrıca karbon çubuk ve flamanlar, nümune kayıkçıları ve metal flamanlar kullanılmaktadır (Spektroskopi 88, 1988).

3. Monokromatör ve Dedektör

Monokromatörün görevi, absorplanan belli dalga boylarındaki ışını diğer ışıklardan ayırmaktır. Işın ayırıcı olarak prizma veya optik ağ (şebeke) kullanılır. Ayrılan ışın elektrik sinyaline dönüştürülmek üzere dedektöre gönderilir. Fotoalıcılar yardımı ile elektrik sinyalleri dijital, analog veya bir yazıcıdan absorbans olarak verilir. Gerektiğinde bilgisayar bağlantısı ile doğrudan konsantrasyon olarak da okunabilir (Demir 1986, Spektroskopi 88 1988, Beaty 1988).

2.4.3.3. Girişimler (Demir 1986, Vander Lee et al 1987, Spektroskopi 88 1988, Beaty 1988, Ure and Mitcheel 1976)

AAS'de ölçüm yapılırken çeşitli girişimlerle karşılaşılır. Bunun sebepleri şu şekilde sıralanır: Alevdeki optik ışının yüksekliği, alev bileşimi, alevin yapısı, aleve verilen analiz çözeltisinin niteliği. Alevdeki absorpsiyon yapabilecek atomların konsantrasyonuna tesir eden en önemli faktör, alevde oluşan veya nümune çözeltisinde bulunan kimyasal olaylar ve matrislerdir. Nümunenin tam olarak atomlaştırılmaması, saçılma, zemin absorplaması gibi faktörler de girişime sebep olabilir. Girişimleri 4 grupta toplamak mümkündür.

- 1-Spektral girişim
- 2-Fiziksel girişim
- 3-Kimyasal girişim
- 4-İyonlaşma girişimi

BÖLÜM III

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Nümune Toplama

Analiz yapılacak toprağın, alınacağı yer, derinlik, nümune toplama zamanı gibi faktörler önemlidir. Bu faktörlerde meydana gelebilecek değişiklik eser element konsantrasyonlarına etki etmekte ve hatalara sebep olabilmektedir. Bu yüzden, nümune toplamada aşağıdaki özellikler dikkate alınmıştır:

1-Analiz edilecek nünuneler, seçilen merkezlerden yol üzerindeki tozlar süpürölmek sureti ile alınmıştır.

2-Kontrol nünuneleri, kontrol merkezlerinden 10-15 cm derinlikten alınmıştır.

3-Bütün nünuneler, kış mevsiminin, 1995 Ocak ayının ilk haftası; ilkbahar mevsiminin, 1995 Mart ayının ilk haftası; yaz mevsiminin, 1995 Haziran ayının ilk haftası; sonbahar mevsiminin, 1995 Eylül ayının ilk haftası olacak şekilde toplanmıştır. Nünunelerin, alım merkezlerinin hep aynı noktasından alınmasına özen gösterilmiştir.

4-9 Esas merkez ve 2 kontrol merkezi olmak üzere, 11 merkezden toplam 44 nümune alınmıştır. Nünuneler Cr-Ni spatül ile alınarak HNO₃ ile yıkanıp kurutulmuş, naylon torbalara konularak saklanmıştır.

3.2. Nümune Hazırlama

Toplanan nünuneler, temiz ve tozsuz bir ortamda beyaz kağıtlar üzerine dökölerek 1-2 gün havada kurutuldu (Berrow and Stein 1983). Kuruyan nünuneler proselen havan içerisinde öğütölerek elenmeye hazır hale getirildi (Jakson and Newman 1983).

Öğütülen nünuneler 200 mech'lik elekten elenerek uygun petri kaplarına konuldu, etüvde 105-110 °C de 2 saat süre ile kurutuldu; etüvden çıkarılıp, petri kaplarının kapakları kapatılarak soğutuldu ve tartıma hazır hale getirildi.

3.3. Toprak Nünunelerinin Çözelti Haline Getirilmesi

Tartıma hazır hale getirilen nünunelerden hassas terazi ile 1'er gram tartılarak 100 ml'lik beherler içerisine konuldu. Her nünuneden 3 paralel tartım yapıldı (Kartal et al 1992). Beherlere 15'er ml kral suyu ilave edildi. Köpürmeyi ve maddenin beher dışına sıçramasını önlemek için bu işlem yavaş olarak yapıldı (Khan and Frankland 1983). Beherlerin üzerlerine saat camı kapatılarak, tamamen çözünürleşmeyi sağlayabilmek için, bir gün bekletildi. Daha sonra 150-200 °C deki kum banyosu üzerine konularak çeker ocakta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Soğuduktan sonra kuruyan nünuneler üzerine 10'ar ml 2 M HNO₃ çözeltisi ilave edildi. Birkaç saat bekletildikten sonra çözeltiler hafifçe ısıtıldı ve sıcak olarak 125 mm'lik mavi band süzgeç kağıdı ile analitik hunide süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan tortu birkaç defa sıcak çift destillenmiş su ile yıkandı. Yaklaşık 40-50 ml olan süzüntü alınarak üzerine tekrar saat camı kapatıldı ve elektrik ocağında yaklaşık hacim 6-7 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti soğuduktan sonra 10 ml'lik balon jojelere alındı. Yıkama suları ile beraber toplam hacim 10 ml'ye tamamlandı. Böylece AAS'de eser element bakılabilecek çözelti hazırlanmış oldu. Bazı element konsantrasyonları standart çözelti konsantrasyon aralığı dışına çıktığından, bu elementlerin konsantrasyonlarının doğru okunabilmesi için 10 ve 25 kat seyreltmeler yapılarak, bütün konsantrasyonların standart konsantrasyon aralığında kalması sağlanmış oldu.

3.4. Standart Çizeltilerin Hazırlanması

1. Stok Çözeltilerin Hazırlanması: Tayini yapılacak olan her bir elementin saf haldeki tozu ve uygun tuzlarından, o elementin 1000 ppm'lik (1 g/L) stok çizeltileri hazırlandı. Alınan toz veya tuz cinsi ve miktarları, çözücü asit türü Çizelge-3.1. de verilmiştir.

Çizelge-3.1. Standart çözeltiler için stok çözelti hazırlanması.

ELEMENT	BİLEŞİK	ALINAN MİKTAR (g)	ÇÖZÜCÜ ASIT TÜRÜ
Pb	Pb (NO ₃) ₂	1.5986	0.5 M HNO ₃
Cd	Cd (NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	2.7444	0.5 M HNO ₃
Cu	Cu Tozu	1.0	0.5 M HNO ₃
Ni	Ni (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	4.9533	0.5 M HNO ₃
Mn	Mn (NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	4.5690	0.5 M. HNO ₃
Zn	Zn Tozu	1.0	0.5 M HNO ₃
Bi	Bi (NO ₃) ₂ . 5H ₂ O	2.0239	0.5 M HNO ₃
Co	Co (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	6.9383	0.5 M HNO ₃

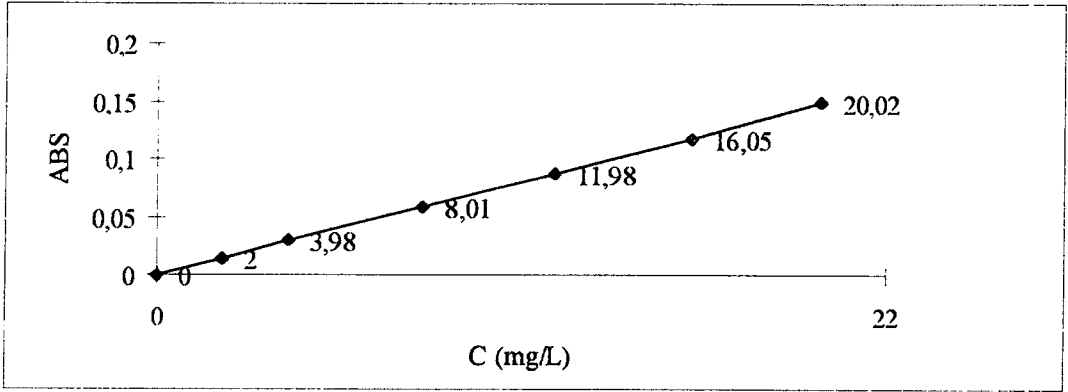
2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması: Tayini için çalışılan herbir elementin optimum çalışma aralığında olacak şekilde, 2M HNO₃ ortamında 8 farklı elementi ihtiva eden 50 ml'lik 6 standart çözelti hazırlandı. Karışımın ihtiva ettiği elementler ve konsantrasyonları Çizelge-3.2. de verilmiştir (Demir 1986, Baucells et al 1985, Hinds et al 1985, Ure and Mitchell 1976, Ure et al 1978).

Çizelge-3.2. Kalibrasyon grafiği için hazırlana standart karışım çözelti konsantrasyonları (ppm), 2M HNO₃ ortamında.

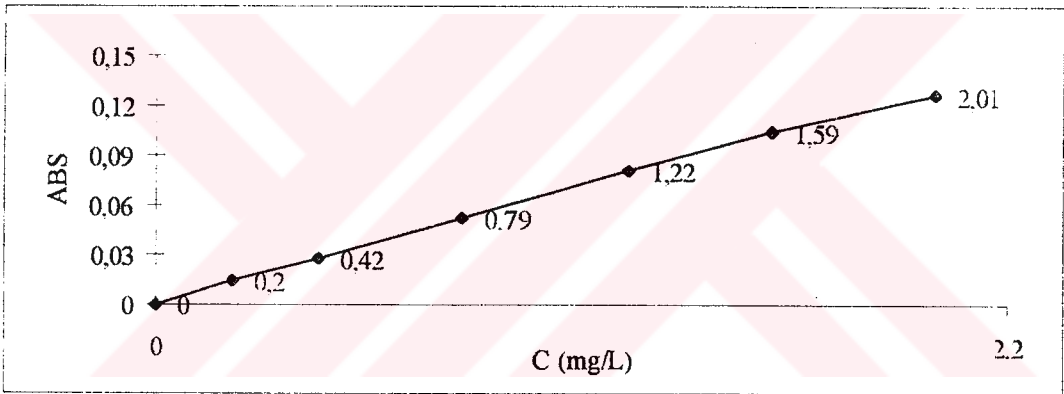
ELEMENT	STANDART NO					
	1	2	3	4	5	6
Pb	2.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0
Cd	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Cu	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Ni	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Mn	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Zn	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Bi	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
Co	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

Hazırlanan standart çözeltilerdeki element konsantrasyonlarına karşı okunan absorpsiyon değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Buna göre, bu elementler için çizilen kalibrasyon eğrileri (Şekil-3.1. Pb, Şekil-3.2. Cd, Şekil-3.3. Cu, Şekil-3.4. Ni, Şekil-3.5. Mn, Şekil-3.6. Zn, Şekil-3.7. Bi ve Şekil-3.8. Co) verilmiştir.

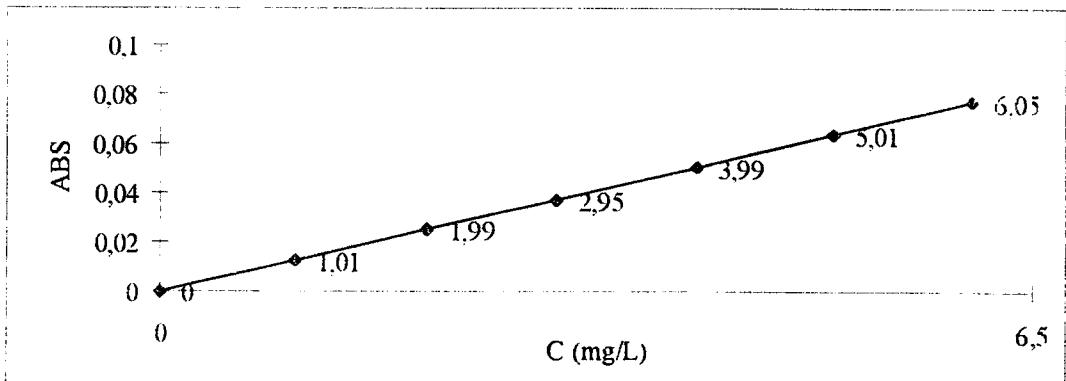




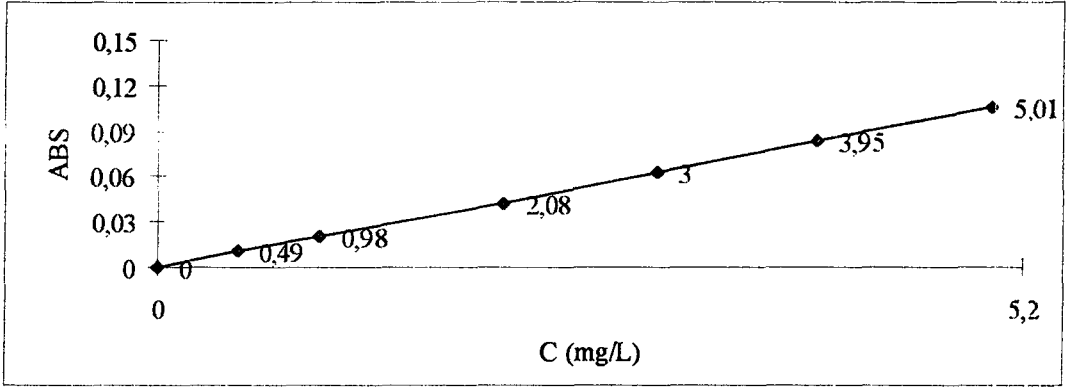
Şekil-3.1. Pb kalibrasyon eğrisi.



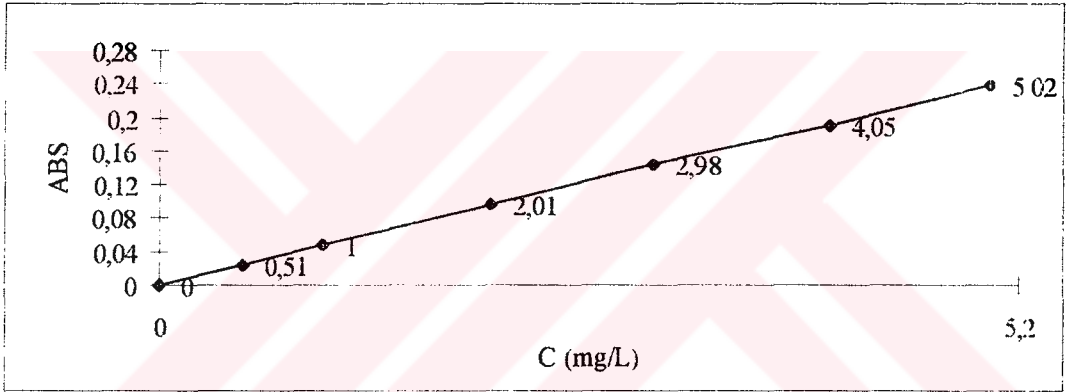
Şekil-3.2. Cd kalibrasyon eğrisi.



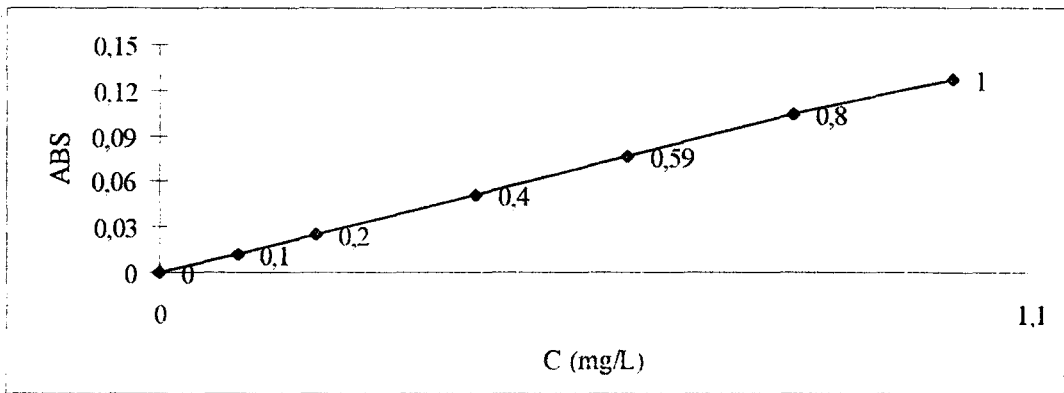
Şekil-3.3. Cu kalibrasyon eğrisi.



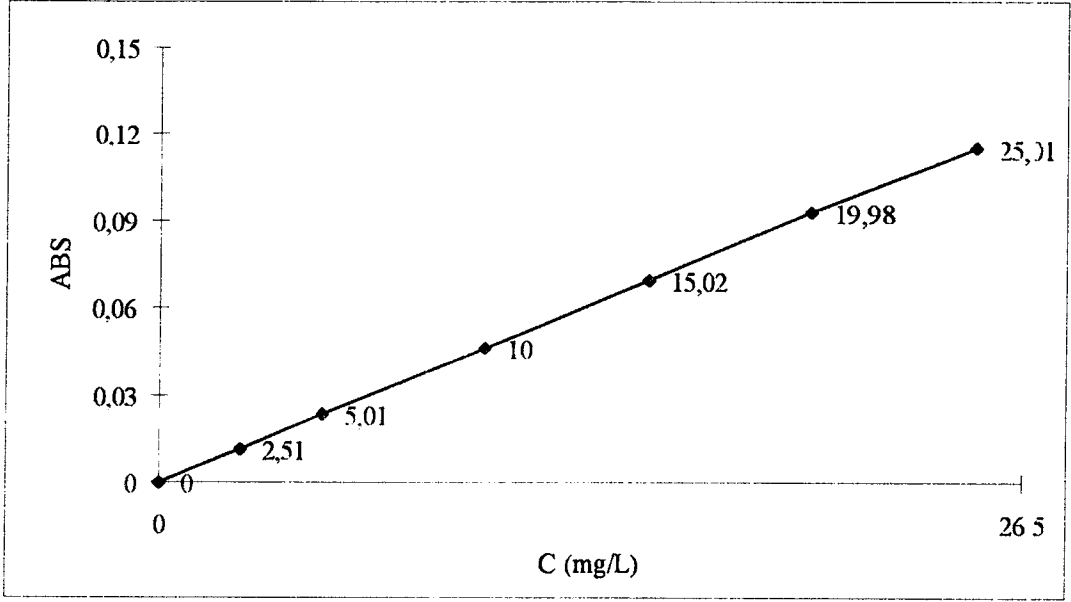
Şekil-3.4. Ni kalibrasyon eğrisi.



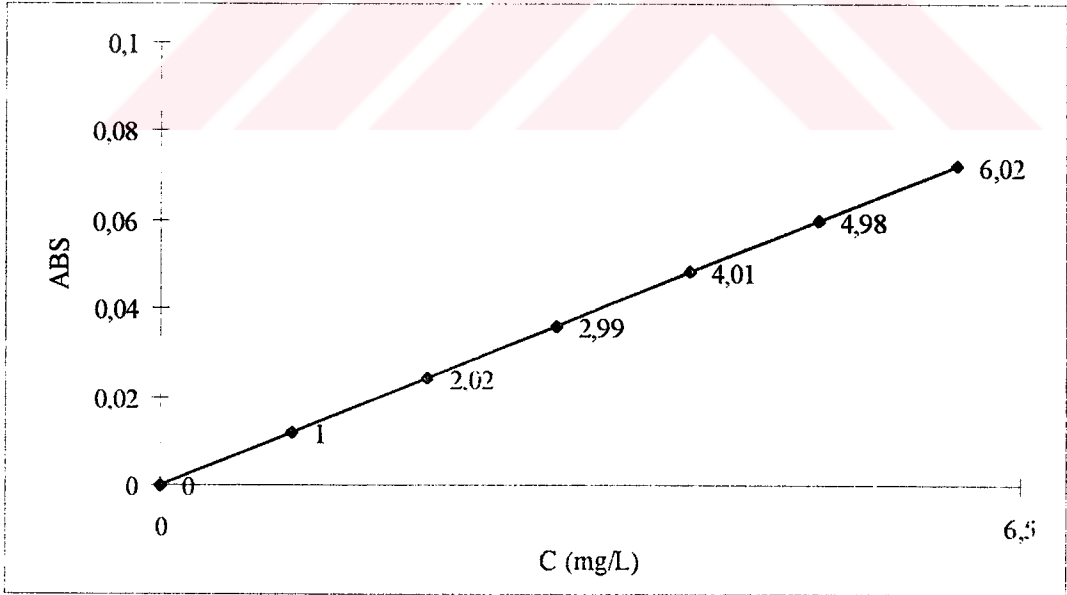
Şekil-3.5. Mn kalibrasyon eğrisi.



Şekil-3.6. Zn kalibrasyon eğrisi.



Şekil-3.7. Bi kalibrasyon eğrisi.



Şekil-3.8. Co kalibrasyon eğrisi.

3.5. Ölçme Metodu

Eser element analizleri, son zamanlarda çevre ve canlı sağlığı açısından çok büyük önem kazandığından, hızla yeni analiz teknikleri geliştirilmekte ve uygulamaya konulmaktadır. Ancak her metodun kendine has belirli özellikleri, avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Herbir metotta nümunenin analize hazırlanması veya metodun o nümuneye duyarlılığı farklıdır.

Eser element analizleri, nümune matriksinin anorganik veya organik oluşuna göre farklı şekillerde yapılır. Bu iki grup nümune arasındaki en önemli fark, nümune maddesinin analize hazırlanması aşamasındadır. Analitik kimyada eser element tayini için klasik ve aletli metotlar kullanılır. Genellikle kalitatif analiz için klasik, kantitatif analiz için de aletli analiz metotları kullanılmaktadır (Demir 1986).

Aletli metotlar ile element analizi, elementin çeşitli özelliklerinin ölçülmesi esasına dayanır. Eser element tayininde genellikle Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılır (Baucells et al 1985, Kartal et al 1992, Berrow and Stein 1983, Baucells and Kelipo 1985, Lau et al 1983, Jackson et al 1991, Hinds and Jackson 1991). Ölçme süresinin kısa ve hassasiyetinin yüksek olması nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Toprağın, bitkinin ve gübrenin analizinde en iyi metot Aletli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisidir (FAAS) (Cresser et al 1986). Daha sonra da Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi gelir (GFAAS) (Baucells and Kelipo 1985).

3.6. Ölçmelerle İlgili Deneysel Parametreler

Bu çalışmada incelenen eser elementlerden Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Bi ve Co konsantrasyonları Perkin-Elmer 3110 marka Zeeman zemin düzelticili FAAS ile, Zn konsantrasyonu Hitachi marka Z-8000 model Zeeman zemin düzelticili FAAS ile ölçülmüştür.

FAAS'de ışın kaynağı olarak oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Her element için çalışma şartları Çizelge-3.3. de verilmiştir.

Çizelge-3.3. Perkin-Elmer 3110 AAS ve Hitachi Z-8000 AAS aletleri ile ilgili parametreler.

ELEMENT	DALGA BOYU (nm)	SLİT ARALIĞI (nm)	AKIM ŞİDDETİ (mA)
Pb	217.0	0.7	15
Cd	228.8	0.7	8
Cu	324.8	0.7	15
Ni	232.0	0.2	30
Mn	280.1	0.2	20
Zn	213.6	0.7	10
Bi	223.1	0.2	12
Co	240.7	0.2	30

3.7. Ölçmelerde Kullanılan Alet, Malzeme ve Kimyasal Maddeler

1. AAS aleti (Perkin-Elmer 3110 ve Hitachi Z-8000)
2. Elektronik terazi
3. Etüv
4. Hot-plate ısıtıcı
5. Kum banyosu (Termostatlı, özel imalat)
6. Mikropipetler (0-50 µl, 50-200 µl, 200-1000 µl)
7. Porselen havan
8. Analitik huni
9. Beherler (10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml, 600 ml, 1000 ml)
10. Balon jojeler (5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml)
11. Petri kapları (orta ve büyük boy)

12. Cr-Ni spatül
13. Puar
14. Piset
15. Mavi band süzgeç kağıdı (125 mm)
16. Distile su aleti
17. Saat camı (80 mm)
18. Naylon torba
19. Üç ayak ve amyant tel
20. Üç ayaklı mesnet çubuğu
21. Halkalı tel
22. Kaba süzgeç kağıdı
23. Alüminyum folyo
24. Dereceli silindirler (5 ml, 10 ml, 50 ml, 100 ml)
25. Pipetler (5 ml, 10 ml, 25 ml)
26. Der. Nitrik asit (Merck HNO₃)
27. Der. Hidroklorik asit (Merck HCl)
28. Pb (NO₃)₂, Cd (NO₃)₂ · 4H₂O, Ni (NO₃)₂ · 6H₂O, Mn (NO₃)₂ · 4H₂O, Bi (NO₃)₂ · 5H₂O, Co (NO₃)₂ · 6H₂O, Cu tozu ve Zn tozu

BÖLÜM IV

4. BULGULAR

4.1. Esas ve Kontrol Nümunelerinin Analizleri

Van şehir merkezinin, yerleşim ve trafik yoğunluğu bakımından ölçme yapılması uygun görülen 9 önemli yol kavşağı ölçme merkezleri olarak seçilmiştir (Şekil-4.25). Bu merkezler: 1-Kültür Sarayı kavşağı, 2-Beşyol kavşağı, 3-Soydan kavşağı, 4-Bağkur kavşağı, 5-Havaalanı kavşağı, 6-Hakkari yol kavşağı, 7-Emniyet Müdürlüğü kavşağı, 8-Karayolları kavşağı, 9-Terminal kavşağıdır. Ayrıca şehir merkezine yakın olmakla beraber, kirlenme etki alanı dışında kalabilecek 2 kontrol merkezi seçilmiştir. Bunlar da: 1-Erciş yolu 20. km den 5 km kadar içerideki bir tepe, 2-Erek dağı eteğidir.

Bu merkezlerden Ocak 1995, Mart 1995, Haziran 1995 ve Eylül 1995 aylarının ilk haftalarında nümuneler toplandı. Nümunelerin 4 mevsimi karakterize edecek şekilde toplanmasına özen gösterildi. Şehir merkezindeki nümuneler yol tozlarından, kontrol merkezi nümuneleri ise 10-15 cm derinlikten alındı.

Her mevsim alınan nümuneler, materyal ve metot bölümünde açıklandığı şekilde çözelti haline getirildikten sonra, Erciyes Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin-Elmer 3110 AAS ve Tıp Fakültesi Biyokimya Bölümü'nde bulunan Hitachi Z-8000 AAS aletleri ile sekiz eser elementin (Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, Bi, Co) konsantrasyonları tayin edildi. Ni, Mn ve Zn konsantrasyonları nisbeten fazla bulunduğundan 10 ve 25 kat seyreltildikten sonra tayin edildi. Elde edilen konsantrasyonlar $\mu\text{g/g}$ toprak (ppm) cinsinden hesaplanarak liste haline getirildi. Bu tayinlerle ilgili bulgular, Çizelge-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4., Şekil-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4.,-4.5.,-4.6.,-4.7. ve -4.8. de verilmiştir. Ayrıca kontrol nümunelerindeki ortalama eser element konsantrasyonları ve esas nümuneler ile kontrol nümuneleri ortalama eser element konsantrasyonları, Şekil -4.9.,-4.10., -4.11.,-4.12.,-4.13.,-4.14.,-4.15.,-4.16.,-4.17.,-4.18.,-4.19.,-4.20.,-4.21.,-4.22.,-4.23. ve -4.24. de verilmiştir.

Çizelge-4.1. 4 Mevsim (KM, İM, YM ve SM) 9 merkezdeki esas ve 2 merkezdeki kontrol nümunelerinde (KN) eser element konsantrasyonları (ppm).

ELE-MENT	Ö L Ç M E M E R K E Z L E R İ										K N	
	Ölçme Zamanı	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
Pb	KM	56.8	62.8	82.9	63.1	70.7	47.9	61.9	64.3	55.9	14.7	18.0
	İM	64.3	81.3	90.8	71.5	59.1	77.5	95.1	84.7	63.0	16.2	15.7
	YM	54.3	72.0	83.3	51.4	90.2	57.8	75.4	69.8	42.1	15.3	17.9
	SM	46.0	116.0	113.0	100.0	94.0	128.0	116.0	109.0	84.0	18.5	21.0
Cd	KM	4.1	4.2	4.1	5.6	3.1	3.4	3.4	5.9	2.8	2.1	1.75
	İM	2.9	2.7	3.3	3.7	3.2	3.2	2.8	2.7	2.3	1.9	1.8
	YM	2.2	2.7	2.4	2.4	2.8	3.2	2.9	2.9	2.8	1.85	2.1
	SM	3.1	3.0	4.2	3.0	3.3	3.1	3.0	3.2	4.1	2.1	2.0
Cu	KM	37.1	33.5	39.3	38.6	34.6	32.1	34.8	35.8	34.1	28.6	27.4
	İM	30.9	34.8	35.0	38.5	32.2	33.9	38.7	35.9	40.3	25.3	26.2
	YM	32.3	34.8	33.5	32.6	30.1	32.7	36.1	34.6	32.8	27.1	28.5
	SM	44.1	50.0	48.2	32.8	35.6	30.8	31.3	34.1	34.5	29.3	30.0
Ni	KM	122.9	102.8	119.1	131.9	93.0	107.0	100.0	96.4	102.0	134.3	115
	İM	72.0	81.7	91.6	102.9	94.5	89.4	86.3	93.9	105.0	120	122
	YM	82.0	64.8	73.6	77.9	87.6	79.2	87.2	84.2	81.8	123.1	118.3
	SM	175.2	150.3	250.4	300.5	400.2	375.0	125.6	95.2	275.0	112.5	125
Mn	KM	657.0	561.0	1510.0	1439.0	1015.0	1360.0	1274.0	903.0	1424.0	602	750
	İM	1312.0	685.0	1309.0	810.0	644.0	595.0	629.0	688.0	711.0	705	915
	YM	661.0	585.0	606.0	665.0	604.0	597.0	686.0	686.0	719.0	670	830
	SM	2118.0	1575.0	3200.0	2350.0	3050.0	1375.0	2375.0	1625.0	2100.0	802	1200
Zr	KM	189.0	172.0	316.0	250.0	144.0	146.0	195.0	199.0	202.0	77	80
	İM	194.0	189.0	372.0	175.0	151.0	127.0	136.0	153.0	149.0	65	78
	YM	148.0	173.0	259.0	162.0	135.0	129.0	145.0	197.0	135.0	73	75
	SM	145.0	160.0	193.0	130.0	105.0	98.0	90.0	120.0	113.0	78	83
Bi	KM	39.8	35.4	40.7	40.4	30.3	44.1	41.0	37.1	41.0	55.4	42
	İM	36.0	44.8	46.0	46.4	37.3	33.8	40.3	36.7	37.0	45	40
	YM	45.2	47.2	41.2	39.3	37.3	46.3	46.5	47.2	44.8	43.5	44.5
	SM	37.0	61.0	49.2	56.3	49.1	76.2	74.4	58.3	66.0	48	45
Co	KM	19.1	18.1	20.2	21.7	18.7	20.3	18.6	19.6	19.9	34.2	26.4
	İM	18.9	19.2	18.3	20.7	19.9	19.4	20.8	21.3	23.6	28.1	25.3
	YM	20.7	20.0	20.9	21.7	22.9	22.8	23.4	20.9	20.5	27.3	28.5
	SM	24.1	21.3	22.4	21.0	24.2	19.4	20.0	21.1	22.3	29	30

Çizelge-4.2. 4 Mevsim 9 merkezdeki ve kontrol merkezlerindeki ortalama eser element konsantrasyonları (ppm).

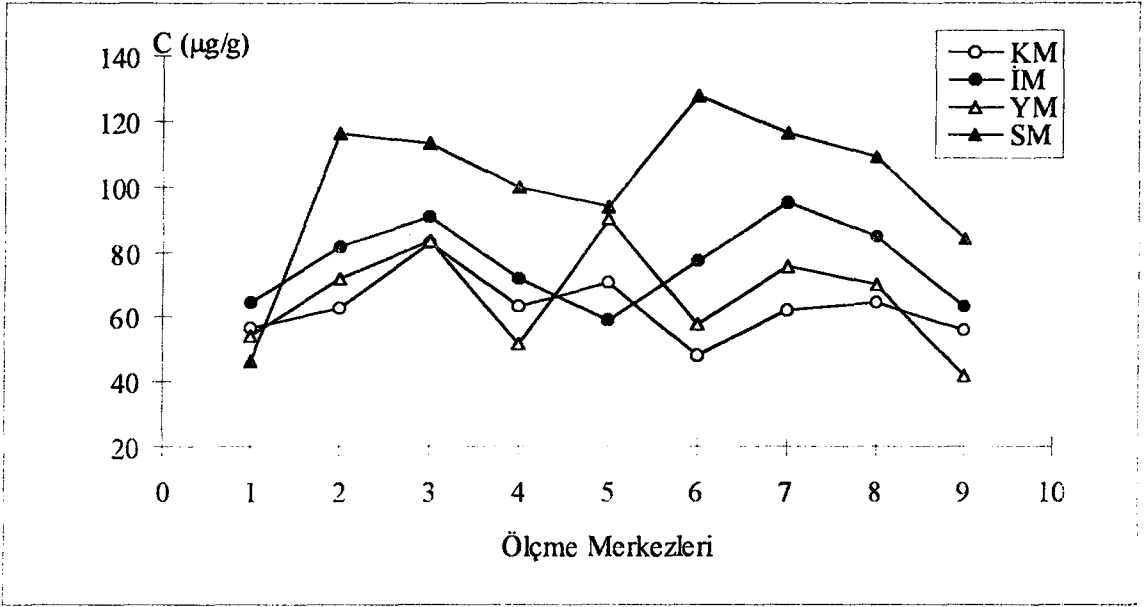
ELEMENT	Ö L Ç M E M E R K E Z L E R İ									K N	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
Pb	55.4	83.0	92.5	71.5	78.5	77.8	87.1	82.0	61.3	16.2	18.2
Cd	3.1	3.2	3.5	3.7	3.1	3.2	3.0	3.7	3.0	1.99	1.90
Cu	36.1	38.3	39.0	35.6	33.1	32.4	35.2	35.1	35.4	27.6	28.0
Ni	113.0	84.9	133.7	153.3	168.8	162.7	99.8	92.4	141.0	122.5	120.0
Mn	1187.0	851.5	1363.8	1316.0	1328.3	981.8	1241.0	975.5	1238.5	694.8	923.7
Zn	169.0	173.5	285.0	179.3	133.8	125.0	141.5	167.3	149.8	73.3	79.0
Bi	37.0	47.1	44.3	45.6	38.5	50.1	50.6	44.9	47.2	48.0	42.9
Co	20.7	19.7	20.5	21.3	21.4	20.5	20.7	20.7	21.6	29.7	27.6

Çizelge- 4.3. Esas nünuneler ile kontrol nünunelerinin mevsimlere göre ortalama eser element konsantrasyonları (ppm).

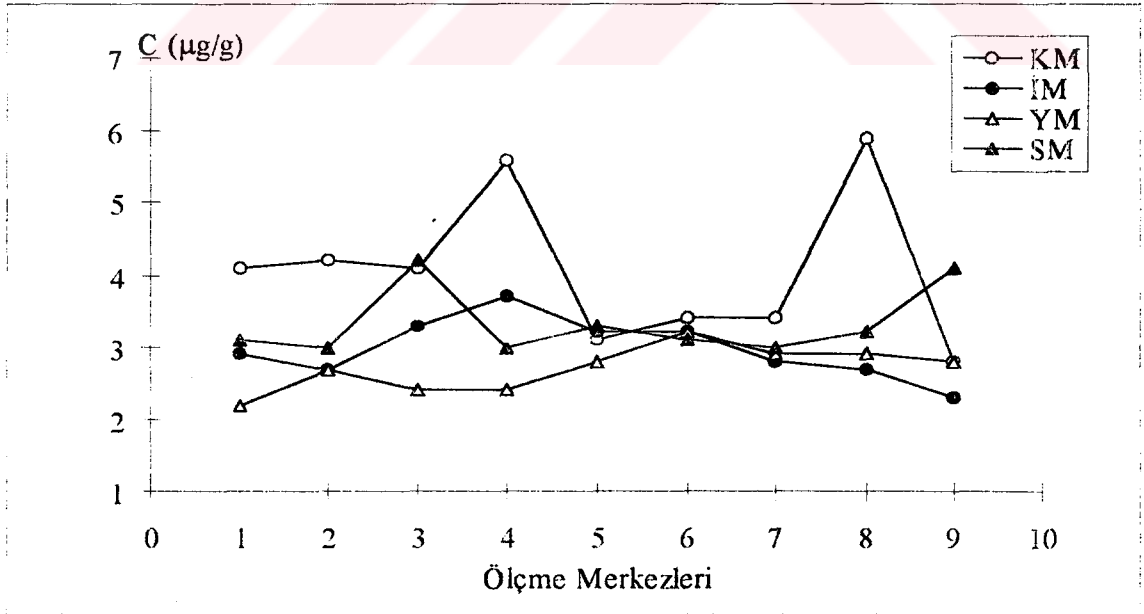
ELEMENT	E S A S N Ü M Ü N E L E R				K O N T R O L N Ü M Ü N E L E R İ			
	KM	İM	YM	SM	KM	İM	YM	SM
Pb	62.9	76.3	66.3	100.7	16.4	15.9	16.6	19.3
Cd	4.1	3.0	2.7	3.3	1.9	1.85	1.98	2.05
Cu	35.5	35.6	33.3	37.9	28	25.8	27.8	29.6
Ni	108.4	90.8	79.8	238.6	124.6	121	120.6	118.8
Mn	1127	820.3	645.4	2196	676	810	750	1001
Zn	201.5	182.9	164.8	128.2	78.5	71.5	74	80.5
Bi	34.4	39.8	43.9	58.6	48.7	42.5	44	46.5
Co	19.6	20.2	21.5	21.8	30.3	26.7	27.9	29.5

Çizelge-4.4. Esas nümumeler ile kontrol nümuneleri eser element konsantrasyon aralıkları ve ortalama konsantrasyonları (ppm).

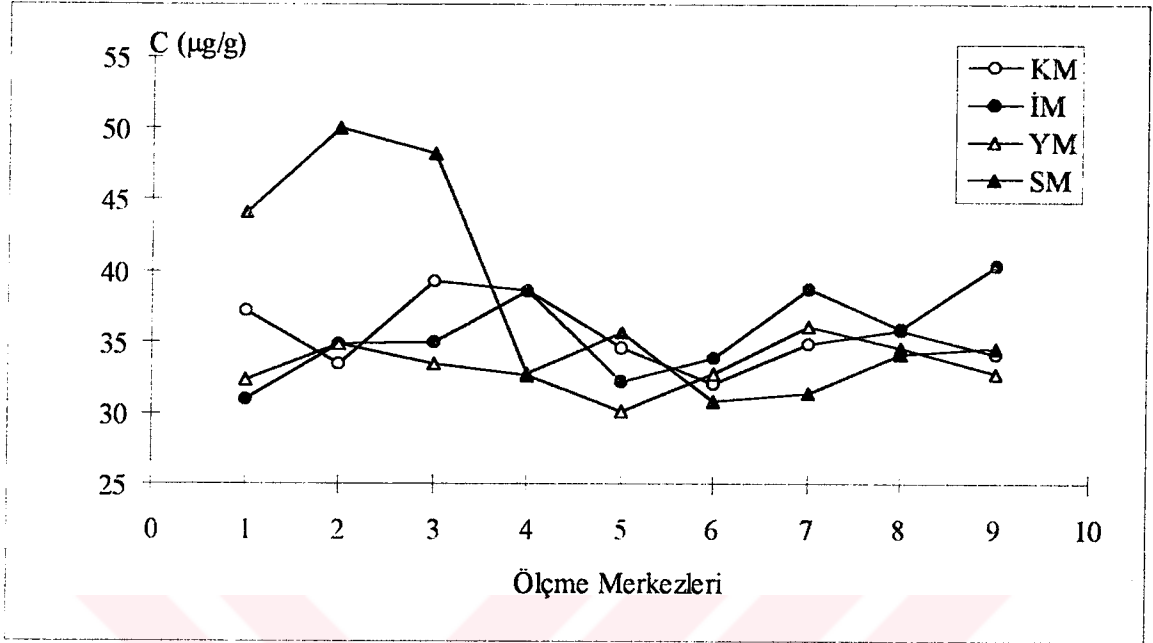
ELEMENT	ESAS NÜMUNELER			KONTROL NÜMUNELERİ		
	Ölçme Sayısı	Konsantrasyon Aralığı	Ortalama Konsantrasyon	Ölçme Sayısı	Konsantrasyon Aralığı	Ortalama Konsantrasyon
Pb	108	42.1-128.0	76.6 ± 21.5	24	14.7-21.0	17.2 ± 2.1
Cd	108	2.1-5.9	3.3±0.8	24	1.75-2.1	1.95±0.14
Cu	108	30.1-50.0	35.6 ± 4.4	24	25.3-30.0	27.8 ± 1.6
Ni	108	64.8-400.2	129.4 ± 82.4	24	112.5-134.3	121.3 ± 6.7
Mn	108	561.0-3200.0	1197.3 ± 705.5	24	602-1200	809.3 ± 185.3
Zn	108	90.0-372.0	169.3 ± 56.8	24	65.0-83.0	76.1 ± 5.4
Bi	108	30.3-76.2	45.3 ± 10.5	24	40.0-55.4	45.4 ± 4.6
Co	108	18.1-24.2	20.8 ± 1.6	24	25.3-34.2	28.6 ± 2.5



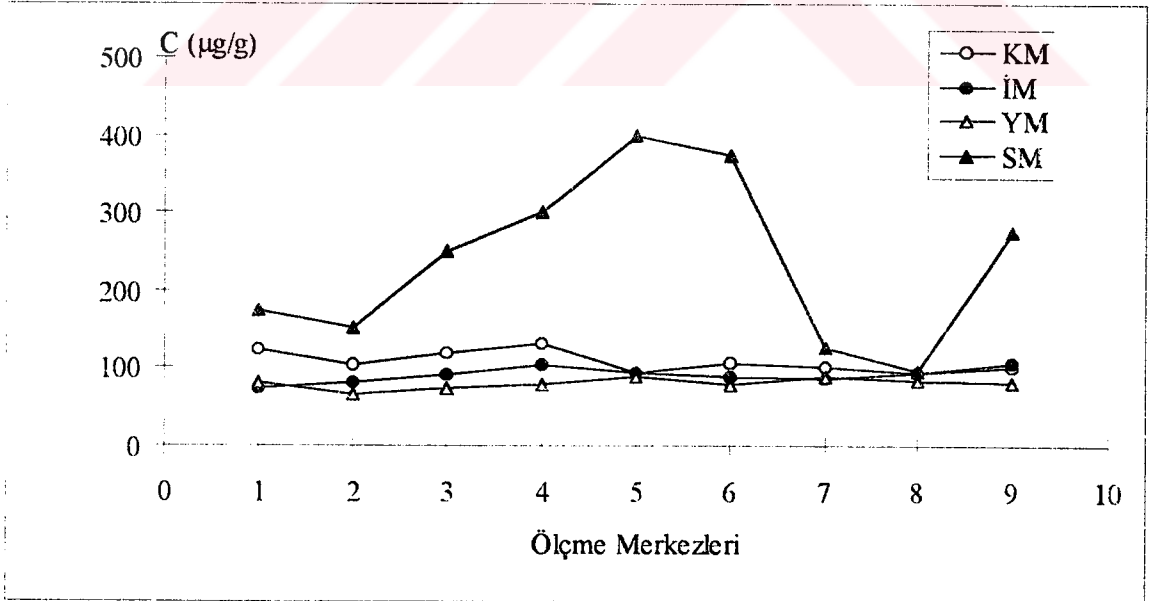
Şekil-4.1. 4 Mevsim 9 merkezdeki Pb konsantrasyonları (ppm).



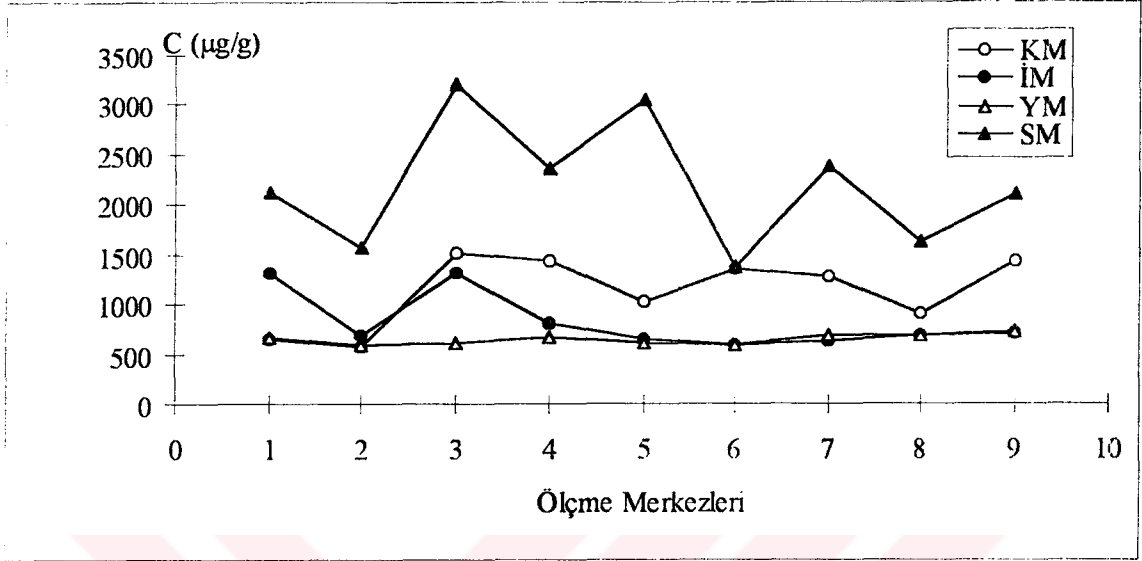
Şekil-4.2. 4 Mevsim 9 merkezdeki Cd konsantrasyonları (ppm).



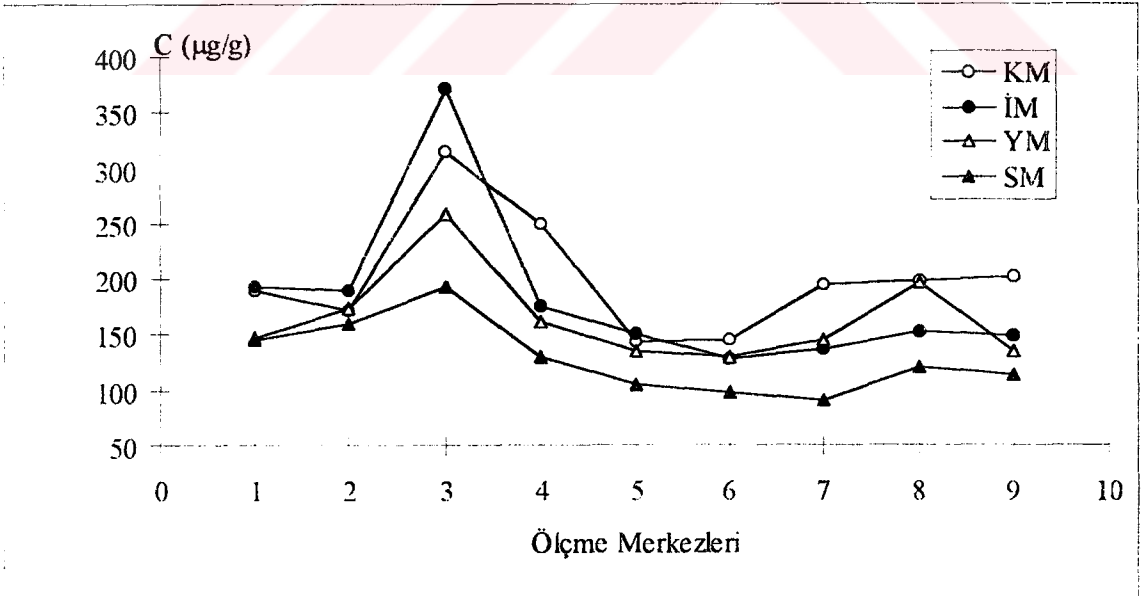
Şekil-4.3. 4 Mevsim 9 merkezdeki Cu konsantrasyonları (ppm).



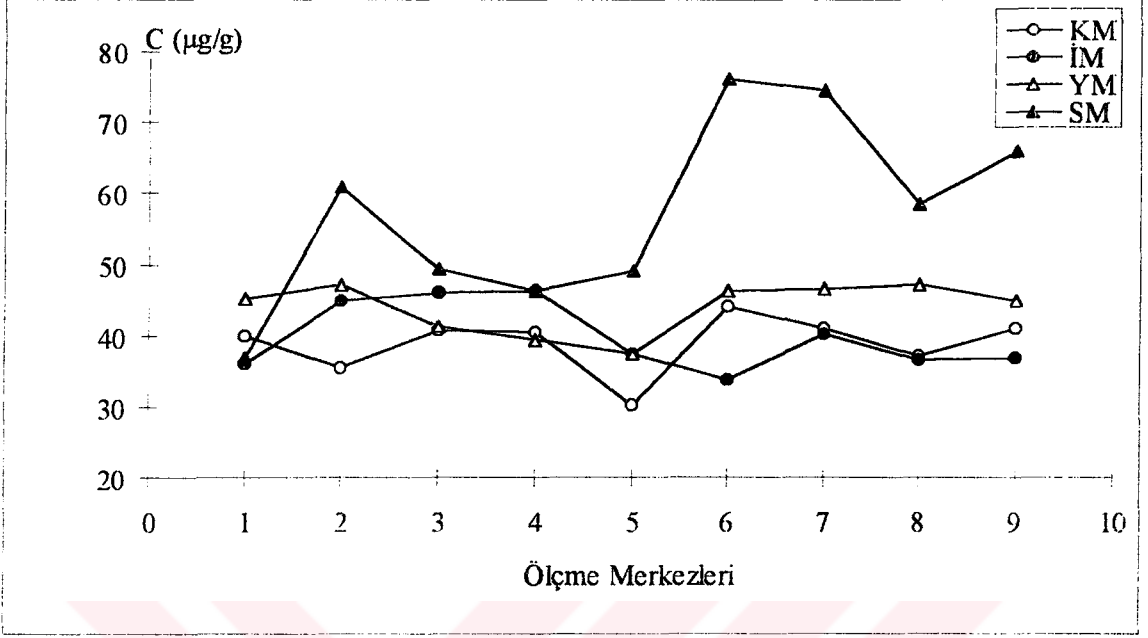
Şekil-4.4. 4 Mevsim 9 merkezdeki Ni konsantrasyonları (ppm).



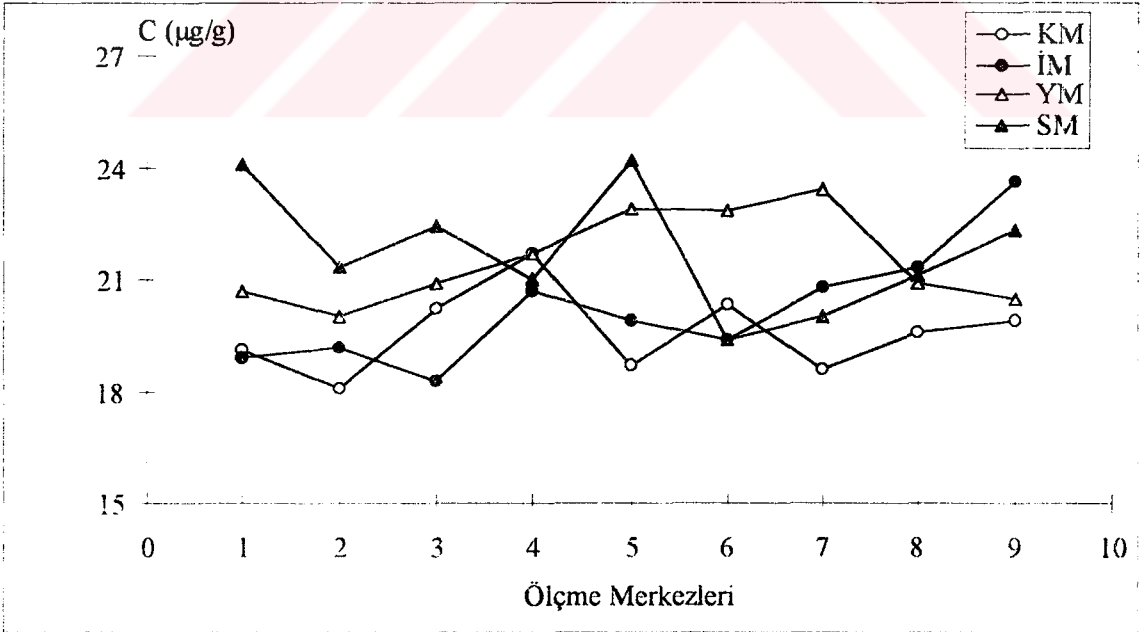
Şekil-4.5. 4 Mevsim 9 merkezdeki Mn konsantrasyonları (ppm).



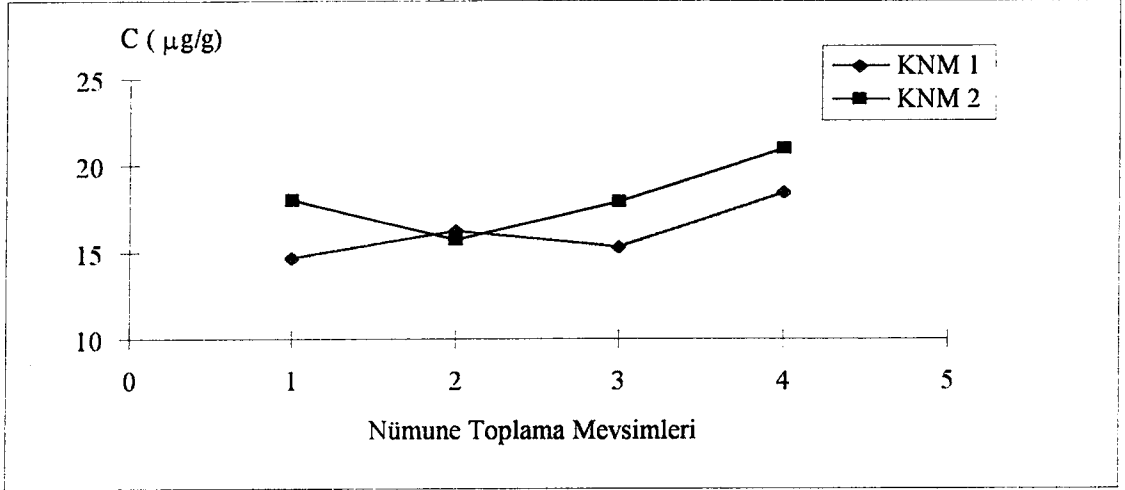
Şekil-4.6. 4 Mevsim 9 merkezdeki Zn konsantrasyonları (ppm).



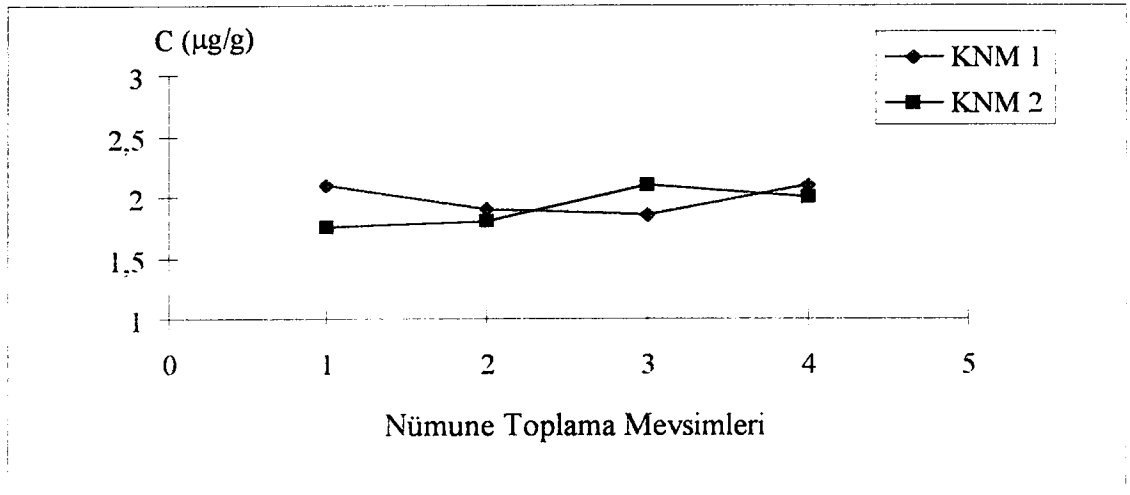
Şekil-4.7. 4 Mevsim 9 merkezdeki Bi konsantrasyonları (ppm).



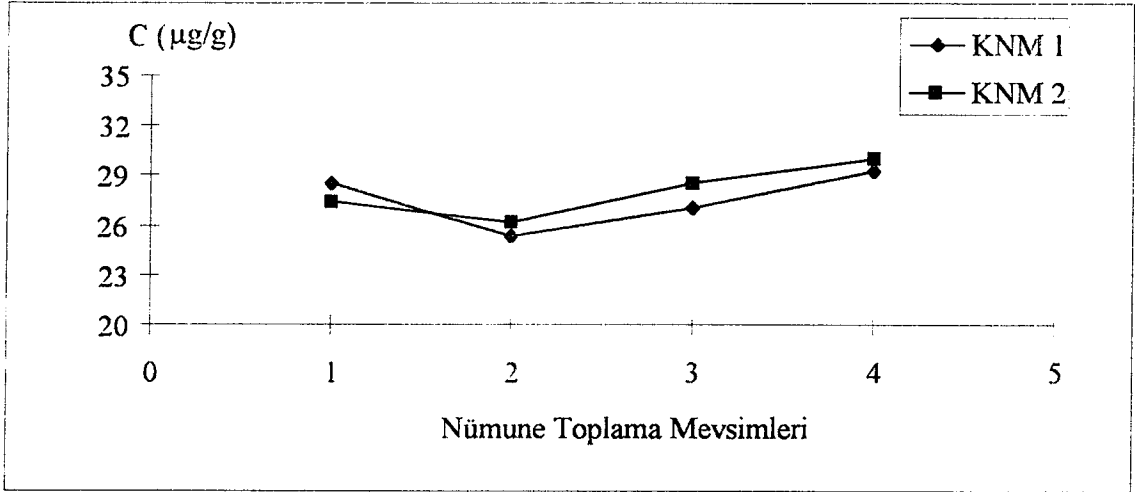
Şekil-4.8. 4 Mevsim 9 merkezdeki Co konsantrasyonları (ppm).



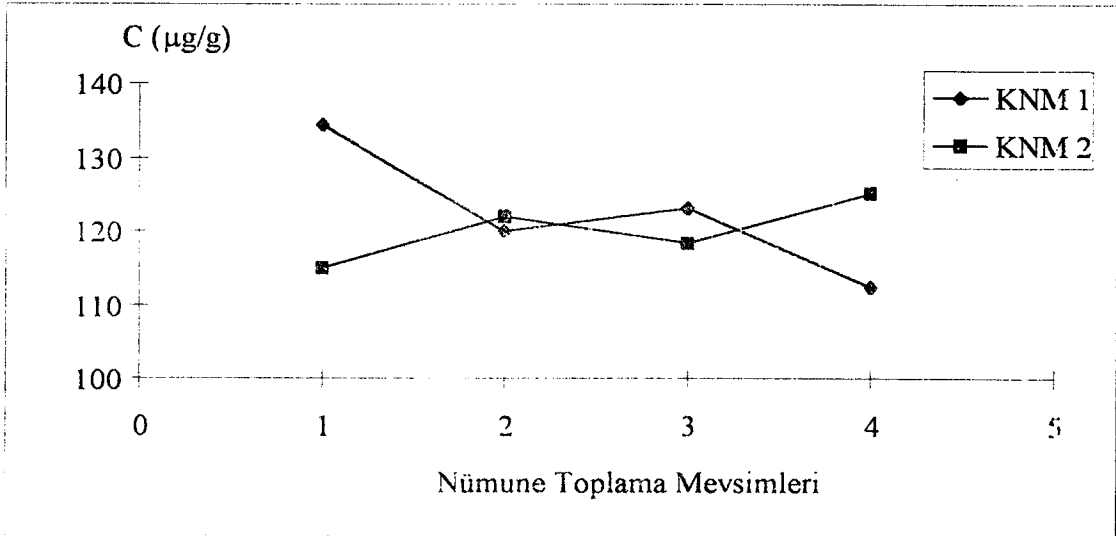
Şekil-4.9. Kontrol nümunelerinde ortalama Pb konsantrasyonları (ppm).



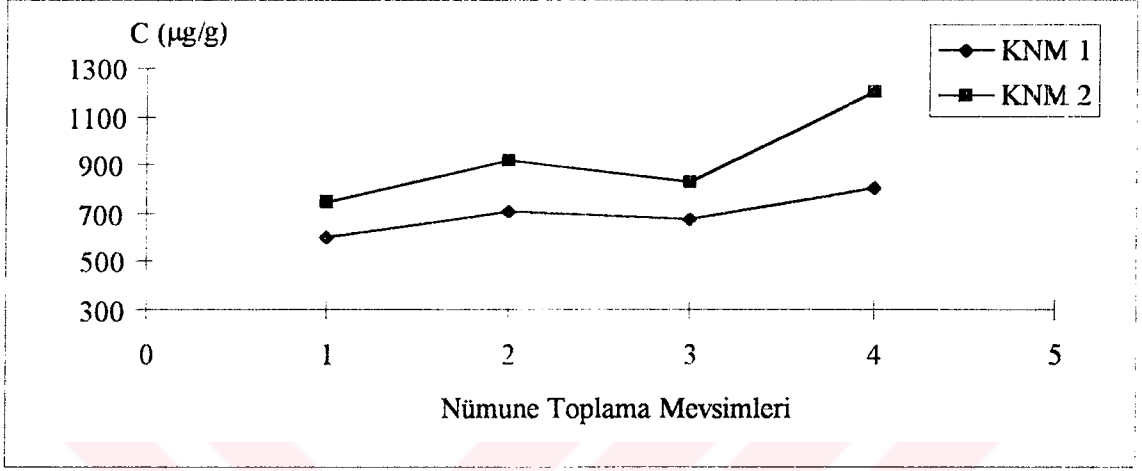
Şekil-4.10. Kontrol nümunelerinde ortalama Cd konsantrasyonları (ppm).



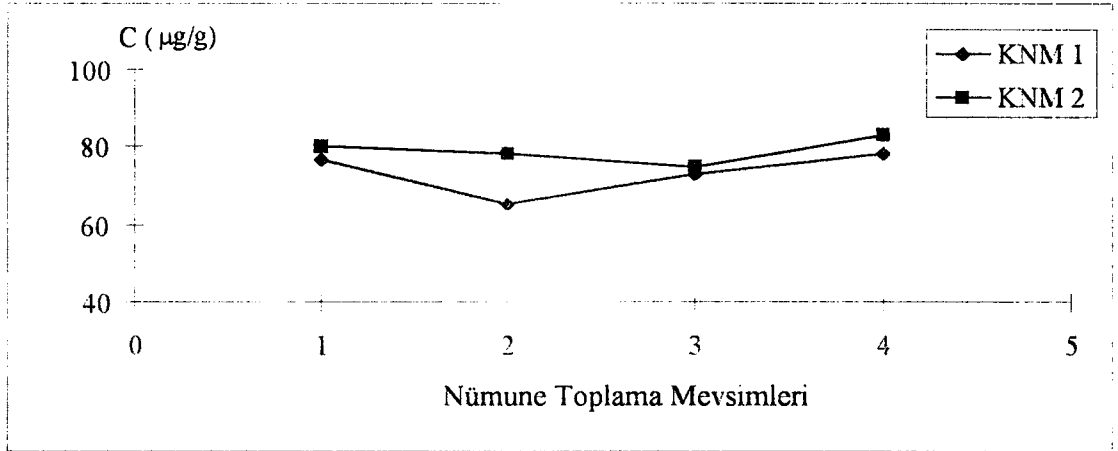
Şekil-4.11. Kontrol nümunelerinde ortalama Cu konsantrasyonları (ppm).



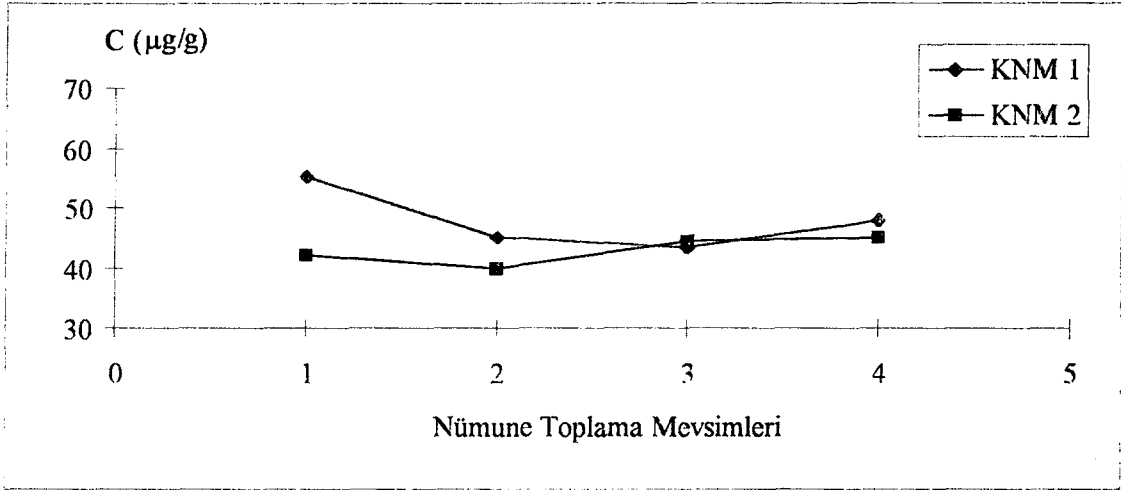
Şekil-4.12. Kontrol nümunelerinde ortalama Ni konsantrasyonları (ppm).



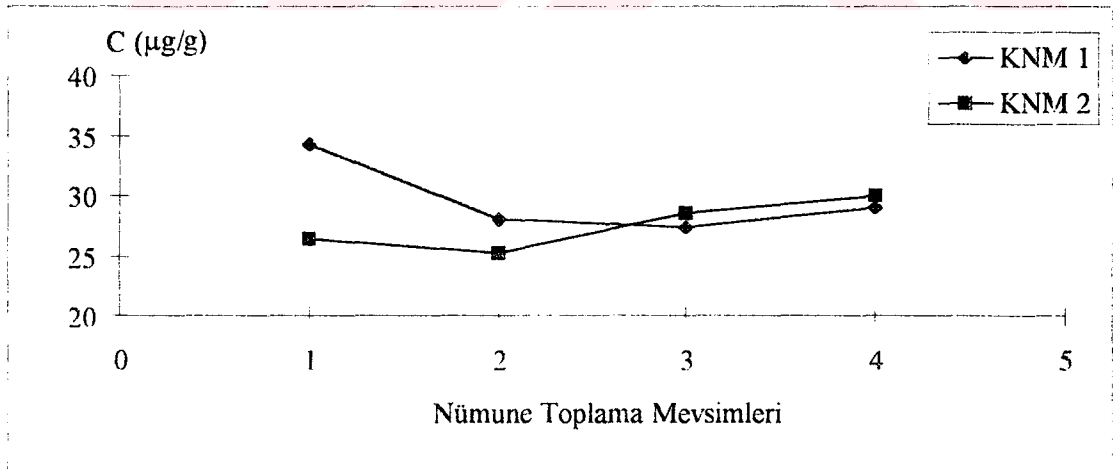
Şekil-4.13. Kontrol nümunelerinde ortalama Mn konsantrasyonları (ppm).



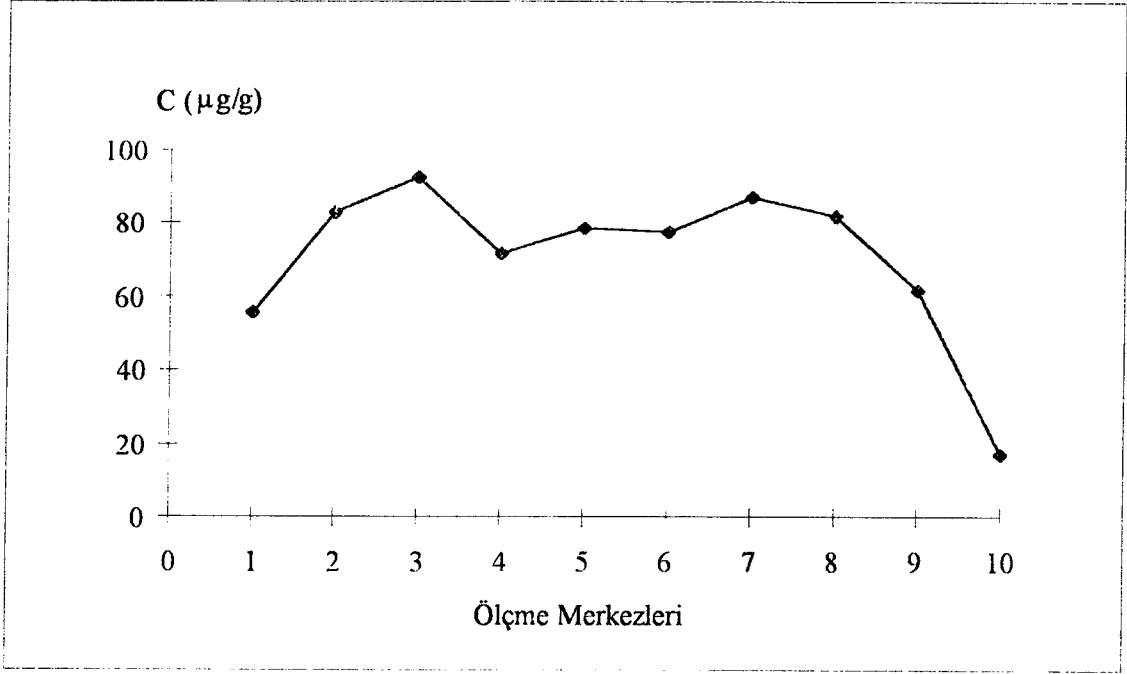
Şekil-4.14. Kontrol nümunelerinde ortalama Zn konsantrasyonları (ppm).



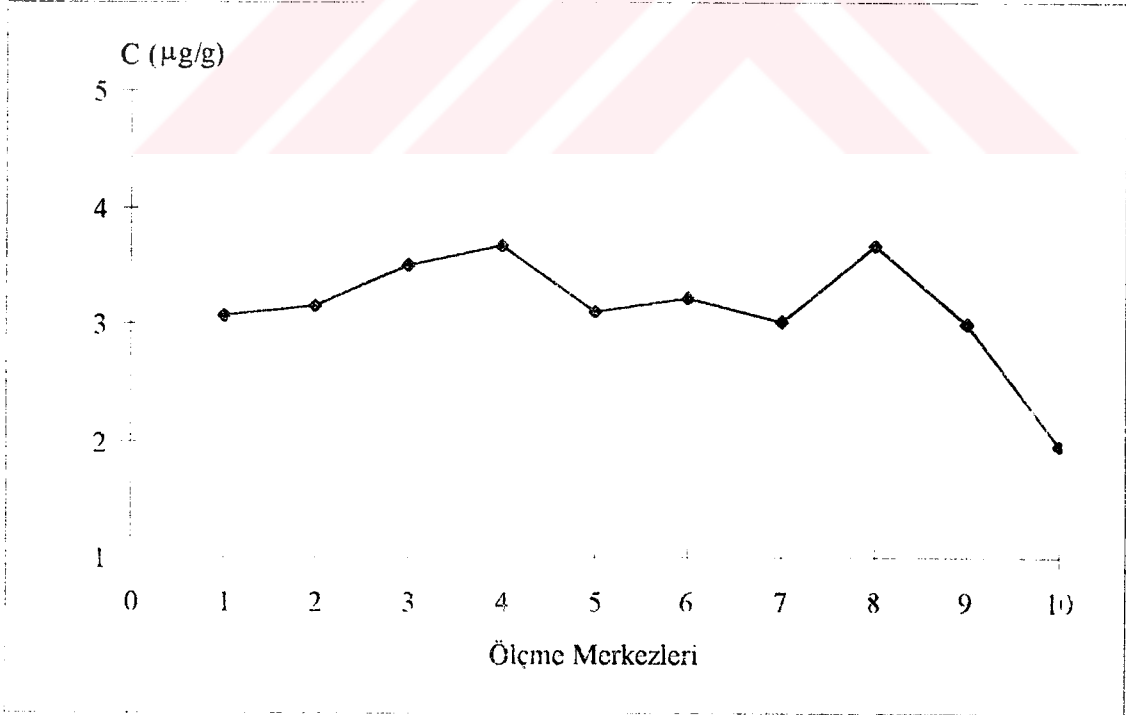
Şekil-4.15. Kontrol nümunelerinde ortalama Bi konsantrasyonları (ppm).



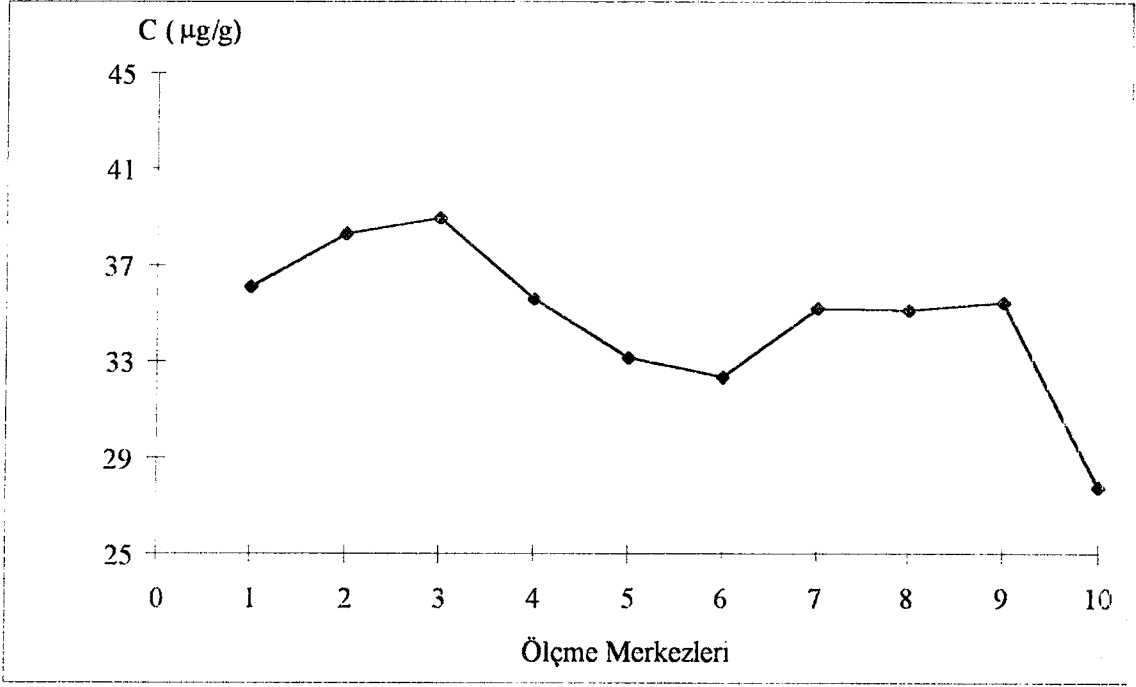
Şekil-4.16. Kontrol nümunelerinde ortalama Co konsantrasyonları (ppm).



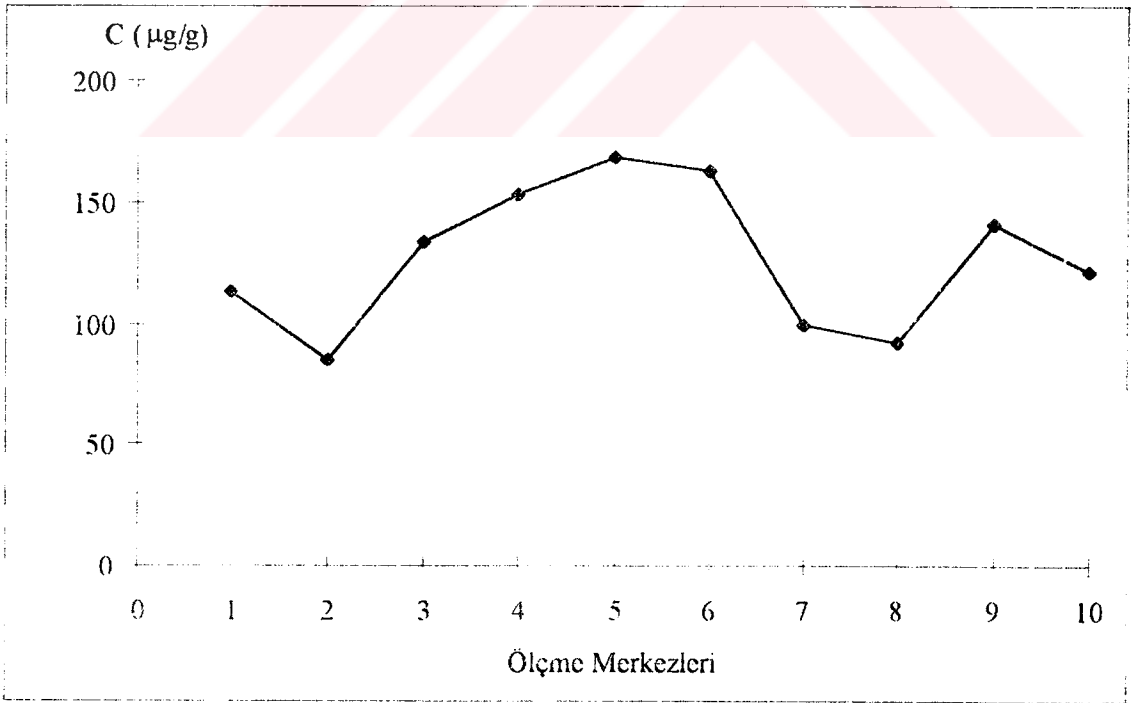
Şekil-4.17. Ölçme merkezleri ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Pb konsantrasyonları (ppm).



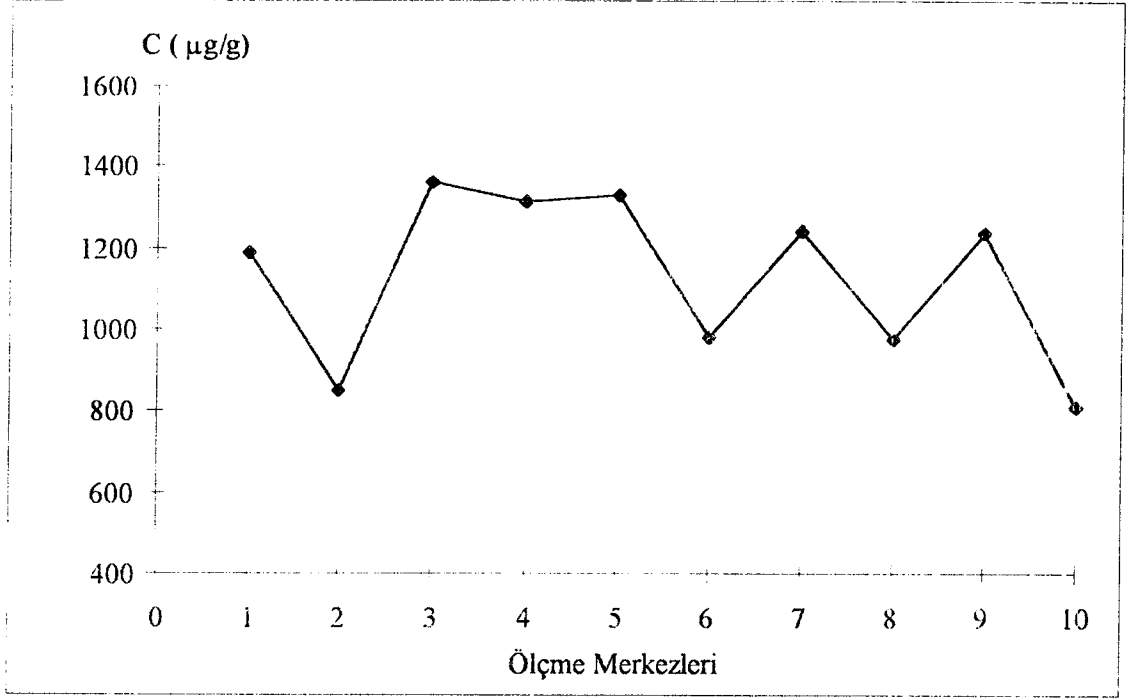
Şekil-4.18. Ölçme merkezleri ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Cd konsantrasyonları (ppm).



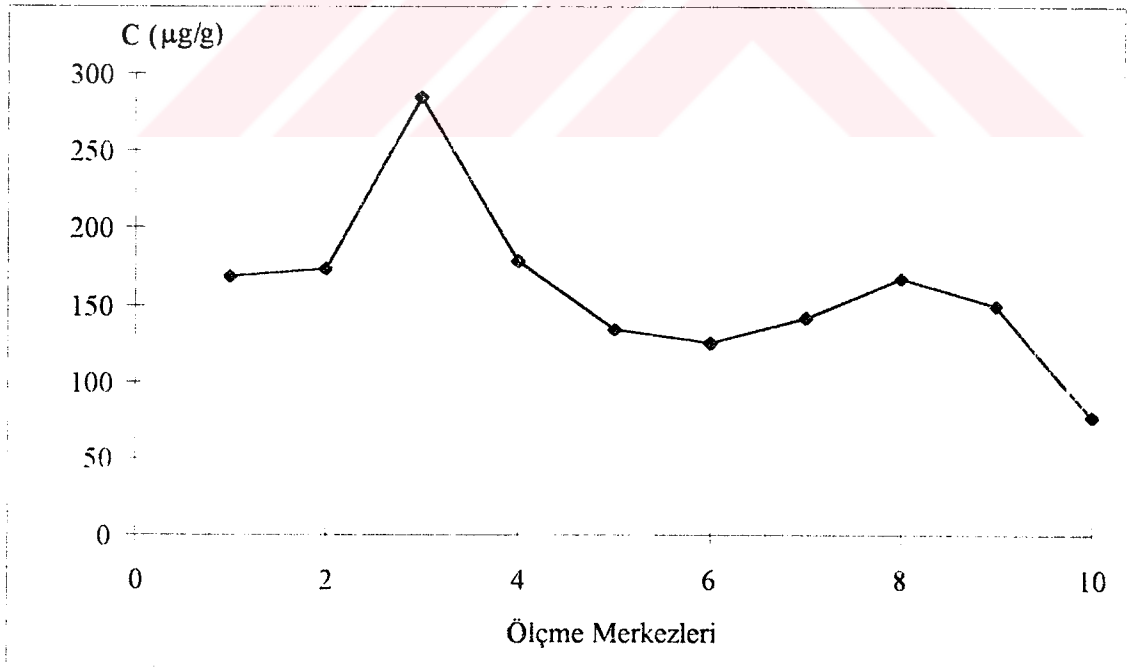
Şekil-4.19. Ölçme merkezleri ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Cu konsantrasyonları (ppm).



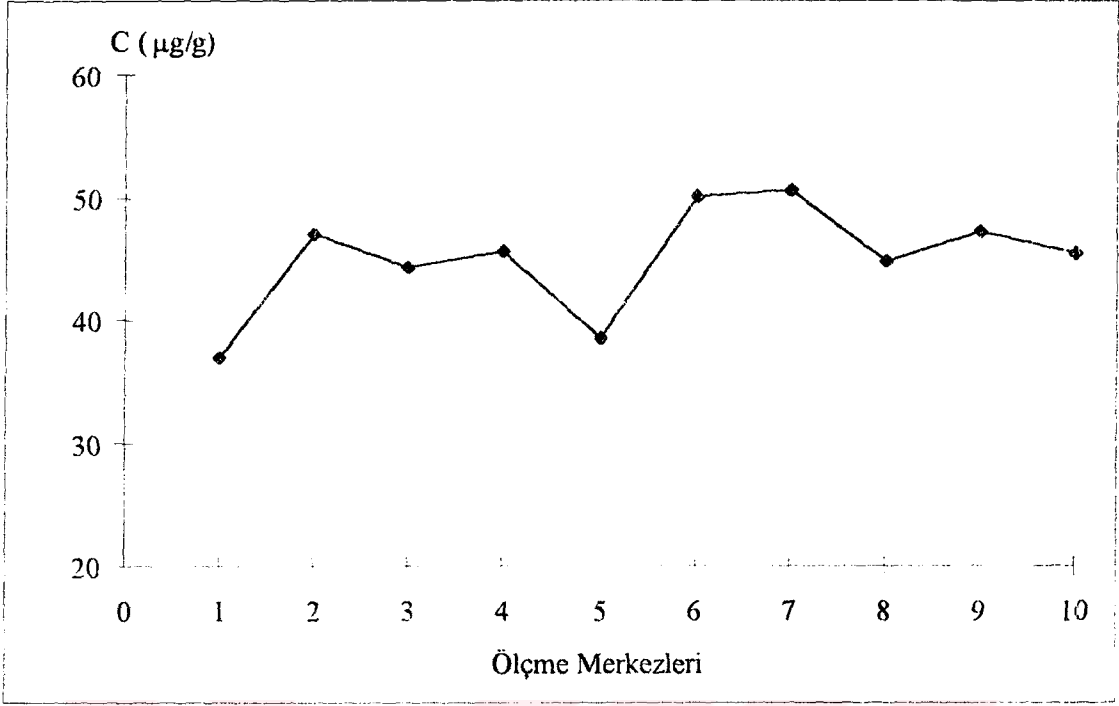
Şekil-4.20. Ölçme merkezleri ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Ni konsantrasyonları (ppm).



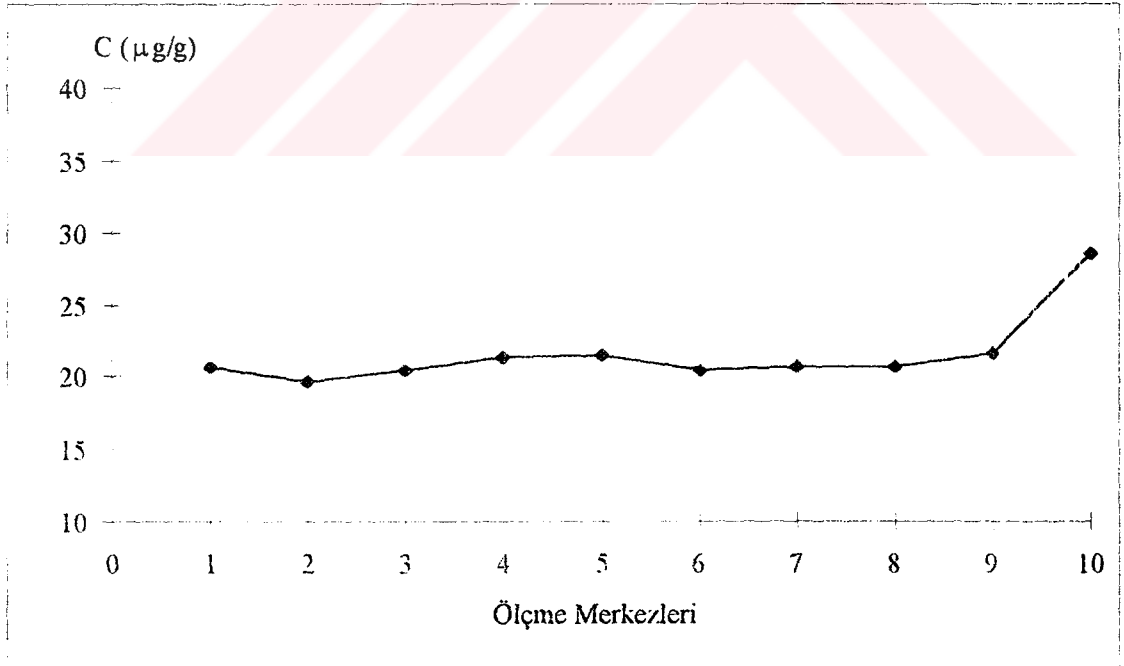
Şekil-4.21. Ölçme merkezleri ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Mn konsantrasyonları (ppm).



Şekil-4.22. Ölçme merkezleri ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Zn konsantrasyonları (ppm).



Şekil-4.23. Ölçme merkezleri ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Bi konsantrasyonları (ppm).



Şekil-4.24. Ölçme merkezleri ve kontrol nümunesi merkezlerindeki ortalama Co konsantrasyonları (ppm).

4.2. Sonuçların Değerlendirilmesi

İncelenen 8 elementin mevsimlere ve ölçme merkezlerine göre konsantrasyonları incelenerek aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

Esas Nümuneler:

1-Pb için: İlkbahar ve sonbahar mevsimlerinde genellikle bütün ölçme merkezlerindeki Pb konsantrasyonlarının arttığı; 2,3,5,6,7 ve 8 nolu ölçme merkezlerin deki konsantrasyonların diğer merkezlere göre daha yüksek olduğu, en yüksek konsantrasyona ise sonbahar mevsiminde ulaşıldığı,

2-Cd için: En yüksek Cd konsantrasyonunun genelde kış mevsiminde olduğu, sonbahar mevsiminde diğer mevsimlere göre daha yüksek konsantrasyona rastlandığı; 2,3,4,6 ve 8 nolu ölçme merkezlerinde Cd konsantrasyonunun yüksek çıktığı,

3-Cu için: Genelde sonbahar mevsiminde Cu konsantrasyonunun diğer mevsimlere göre artma gösterdiği; Cu konsantrasyonunun yaz mevsiminde en düşük seviyede bulunduğu, 1,2 ve 3 nolu ölçme merkezlerinde genel olarak yüksek konsantrasyon bulunduğu,

4-Ni için: Sonbahar mevsiminde bulunan Ni konsantrasyonları diğer mevsimlere göre çok yüksek olduğu; daha sonraki yüksek konsantrasyona kış mevsiminde rastlandığı; sıra ile ilkbahar ve yaz mevsimleri geldiği; 3,4,5 ve 6 nolu ölçme merkezlerinde diğerlerine göre yüksek konsantrasyonun olduğu,

5-Mn için: En yüksek konsantrasyonun sonbahar mevsiminde olduğu; daha sonra, kış mevsiminin geldiği; ilkbahar ve yaz mevsimlerindeki Mn konsantrasyonlarının birbirine yakın olduğu; 3,4 ve 5 nolu ölçme merkezlerinde en yüksek konsantrasyonun bulunduğu,

6-Zn için: Ölçülen en yüksek konsantrasyonun kış ve ilkbahar mevsimlerinde olduğu; yaz ve sonbahar mevsimlerinde daha düşük ve birbirine yakın Zn konsantrasyonu bulunduğu, 3 nolu ölçme merkezinde en yüksek konsantrasyonun ölçüldüğü,

7-Bi için: Sonbahar mevsiminde en yüksek Bi konsantrasyonunun ölçüldüğü, diğer mevsimlerde konsantrasyonların birbirine yakın olduğu, 2,6,7 ve 9 nolu ölçme merkezlerindeki konsantrasyonların genellikle diğer merkezlere göre daha yüksek bulunduğu,

8-Co için: Genellikle sonbahar mevsimindeki Co konsantrasyonlarının diğer mevsimlere göre bir miktar fazlalık göstermesine rağmen, bütün mevsimlerde ve ölçme merkezlerinde Co konsantrasyonlarının birbirine yakın olduğu tesbit edilmiştir.

Kontrol Nümuneleri: Bütün elementler için genellikle sonbahar mevsirainde yüksek konsantrasyon bulunmakla beraber, mevsimler ve kontrol nümuneleri merkezleri arasında fazla bir konsantrasyon kayması görülmemektedir. Pb, Cu, Mn ve Zn ortalama konsantrasyonları 2 nolu kontrol nümunesi merkezinde; Cd, Ni, Bi ve Co ortalama konsantrasyonları 1 nolu kontrol nümunesi merkezinde bir miktar fazla bulunmuştur. Bu merkezlerdeki eser element konsantrasyonlarının kararlılık gösterdiği, mevsimlere ve merkezlere göre değişmediği dikkati çekmektedir.

4.3. Sonuçların Karşılaştırılması

Esas nümuneler ile kontrol nümunelerinin incelenmesi sonucu bulunan 8 eser elementin konsantrasyonları, mevsimlere ve ölçme merkezlerine göre karşılaştırılmış ve aşağıdaki sonuçların çıkartılmıştır:

1-Pb için: Bir yıl boyunca 2 kontrol merkezinden alınan 8 nümuneden toplam 24 Pb konsantrasyonu tayini yapılmış ve ortalama konsantrasyon 17.2 ± 2.1 $\mu\text{g/g}$ toprak olarak bulunmuştur. Esas nümunelerden toplam 108 Pb konsantrasyonu tayini yapılmış, ortalama konsantrasyon 76.6 ± 21.5 $\mu\text{g/g}$ toprak olarak bulunmuştur.

Ortalama değerler nazara alındığında, esas nümunelerin konsantrasyonlarının, kontrol nümuneleri konsantrasyonlarına göre yaklaşık 4.5 kat daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge-4.4.)

Mevsimlere göre, ortalama Pb konsantrasyonlarının incelenmesinde, en fazla konsantrasyonun sonbahar mevsiminde olduğu, ortalama kontrol nümuneleri konsantrasyonunun 6 katı daha yüksek bulunduğu anlaşılmaktadır (Çizelge-4.3.).

lme merkezlerine göre ise, yaklaşık 5.4 kat Pb konsantrasyonu fazlalığı ile 3 nolu lme merkezi birinci sırada yer almaktadır. Daha sonra 7,2 ve 8 nolu lme merkezleri gelmektedir (Çizelge-4.2.).

Pb konsantrasyonunun topraktaki kabul edilebilir sınırları 2.0-13.4 µg/g toprak olduğu bildirildiğine göre (Çizelge-1.1.), Van Şehir merkezindeki yıl tozlarında, Pb konsantrasyonunun normalin üzerinde olduğu, fazla Pb konsantrasyonunun ise canlılar üzerinde toksik etki yapabileceği anlaşılmaktadır.

2-Cd için: Çizelge-4.2., -4.3., -4.4'n incelenmesi sonucu, 24 adet kontrol nümunesi ölçmelerinde ortalama Cd konsantrasyonu 1.95 ± 0.14 µg/g toprak olarak bulunmuştur. 4 Mevsimde 9 merkezden alınan 36 adet esas nümunelerden 108 lme yapılmış ve Cd konsantrasyonu ortalama 3.3 ± 0.8 µg/g toprak olarak tesbit edilmiştir.

Van Şehir merkezindeki lme merkezlerindeki ortalama Cd konsantrasyonu, kontrol merkezleri ortalama Cd konsantrasyonundan yaklaşık 1.7 kat daha fazla bulunmuştur (Çizelge-4.4.).

En yüksek Cd konsantrasyonu kiş mevsiminde llmő ve kontrol nmunesinin 2.1 katı kadar daha fazla çıkmıőtir. Daha sonra sırasıyla sonbahar, ilkbahar ve yaz mevsimleri gelmektedir (Çizelge-4.3.).

En yüksek ortalama Cd konsantrasyonuna 4,8 ve 3 nolu lme merkezlerinde rastlanmıő ve kontrol nmunesinin yaklaşık 1.9 katı daha fazla Cd konsantrasyonu bulunmuştur (Çizelge-4.2.).

Cd konsantrasyonunun yer kabuğunda 0.01-1.0 µg/g toprak arasında olduğu göz önüne alınırsa, tayin edilen Cd konsantrasyonunun kirlilik oluşturacak düzeyde olduğu, gerekli tedbirler alınmadığı taktirde, toksik etki göstererek, canlılarda zehirlenmelere sebep olabileceği söylenilmektedir.

3-Cu için: 24 kontrol ve 108 esas nümunelerin yapılan tayin sonuçları izelge-4.1., -4.2., -4.3., -4.4. de verilmiştir.

Bir yıl gibi geniş bir zaman aralığında ve 11 lme merkezinde yapılan araştırma sonunda bulunan konsantrasyon değerlerinin, o bölgenin özelliklerini yansıtması beklenir. lme metodunun da hassas olduğu kabul edildiğinde, bulunan değerlerin güvenilir olduğu anlaşılır.

Kontrol nümunelerindeki ortalama Cu konsantrasyonu 27.8 ± 1.6 $\mu\text{g/g}$ toprak olarak llmştr. Esas nümunelerin ortalama Cu konsantrasyonu ise 35.6 ± 4.4 $\mu\text{g/g}$ topraktır. Topraktaki Cu konsantrasyonunun kabul edilebilme sınırları $5.0-5.6$ $\mu\text{g/g}$ toprak olduğuna göre, her iki değerin de bu sınırların üzerinde olduğu; Van Şehir merkezindeki ortalama Cu konsantrasyonunun, kontrol merkezlerine göre yaklaşık 1.3 kat daha fazla bulunduğu görülmektedir.

En fazla kirliliğin, sonbahar mevsiminde ve 2,3 nolu lme merkezlerinde olduğu tesbit edilmiştir. Van Şehir merkezindeki yol tozlarında tayin edilen Cu konsantrasyonunun da kirlilik oluşturabilecek seviyede olduğu anlaşılmaktadır.

4-Ni için: Esas nümuneler ile kontrol nümuneleri yıllık ortalama Ni konsantrasyonları arasında fazla bir farklılık görülmemektedir. Ancak esas nümunelerin sonbahar mevsimi ortalama Ni konsantrasyonu, kontrol nümuneleri ortalama Ni konsantrasyonundan yaklaşık 2 kat daha fazladır (izelge-4.3.).

4,5 ve 6 nolu lme merkezlerindeki ortalama Ni konsantrasyonu, diğer merkezlere göre daha yüksek llmştr (izelge-4.2.).

İlkbahar ve yaz mevsimlerinde esas lme merkezlerindeki Ni konsantrasyonu önemli bir azalma gösterirken, kontrol merkezlerindeki Ni konsantrasyonunda herhangi bir değişiklik olmamıştır.

5-Mn için: Mangan elementinin yer kabuğundaki miktarı $100-4000$ $\mu\text{g/g}$ toprak arasındadır (izelge-1.1.). Bu oran yöreden yöreye, topraktan toprağa değişebilmektedir. Ancak aynı yörenin topraklarında aynı seviyede olması beklenir.

Van şehir merkezindeki yol tozlarında bulunan bir yıllık ortalama Mn konsantrasyonu 1197.3 ± 705.5 µg/g topraktır. Kontrol nünunelerinde ise 809.3 ± 185.3 µg/g toprak olarak ölçülmüştür (Çizelge-4.4.).

Esas nünunelerin ortalama Mn konsantrasyonunun, kontrol nünunelerindeki ortalama Mn konsantrasyonunun yaklaşık 1.5 katı kadardır. Esas nümune konsantrasyon aralığının çok fazla olması ve standart sapmanın (SD) yüksek çıkması, bazı merkezlerdeki Mn konsantrasyonun çok yüksek, bazılarında ise çok düşük olduğunu göstermektedir (Çizelge-4.1.).

Esas nünunelerin Mn konsantrasyonu, sonbahar mevsiminde en yüksek düzeyde olduğu, 3,4 ve 5 nolu ölçme merkezlerindeki ortalama Mn konsantrasyonlarının, diğer merkezlere göre daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir (Çizelge-4.2., -4.3.).

6-Zn için: Zn konsantrasyonu normal değerlerin üzerine çıktığında, canlılar için tehlike oluşturmakta ve zehir etkisi yapmaktadır. İncelenen esas nünunelerin yıllık ortalama Zn konsantrasyonu 169.3 ± 56.8 µg/g topraktır. Kontrol nünunelerinin yıllık ortalama Zn konsantrasyonu ise 76.1 ± 5.4 µg/g toprak olarak ölçülmüştür (Çizelge-4.4.).

Van şehir merkezindeki yol tozlarında, yıllık ortalama Zn konsantrasyonu, kontrol nünuneleri konsantrasyonundan yaklaşık 2.3 kat daha fazladır. Bu fazlalık ise Zn kirliliğinin bir habercisi olabilir.

Ayrıca Zn konsantrasyonunun en fazla bulunduğu kış mevsimi ile en az olduğu sonbahar mevsimi arasında % 57'lik bir farkın olması, kirlenmenin mevsimlere göre değiştiğini göstermektedir (Çizelge-4.3.). Ölçme merkezleri arasında da farklılıklar gözlenmektedir. En fazla Zn konsantrasyonu 3,4,2 ve 1 nolu ölçme merkezlerinde bulunmuştur (Çizelge-4.2.). Kontrol nünunelerinde ise, mevsimlere ve ölçme merkezlerine göre fazla Zn konsantrasyonu değişmesi görülmemektedir.

Esas nünunelerdeki Zn konsantrasyonu, toprakta kabul edilebilir sınırları içerisinde olmasına rağmen, kontrol örneklerine göre kirlilik oluşturabilecek düzeyde olduğu anlaşılmaktadır.

7-Bi için: İncelenen nümunelerdeki yıllık ortalama Bi konsantrasyonları arasında fazla bir farklılık görülmemektedir. Esas nümunelerin ortalama Bi konsantrasyonu 45.3 ± 10.5 µg/g toprak ve kontrol nümunelerinin ortalama Bi konsantrasyonu 45.4 ± 4.6 µg/g topraktır (izelge-4.4.).

Mevsimplere göre, yüksek Bi konsantrasyonu sonbahar, yaz, ilkbahar ve kiş mevsimi olarak sıralanmaktadır. Kontrol nümunelerinde, mevsimlere göre fazla bir konsantrasyon farklılığı görülmemektedir (izelge-4.3.).

lme merkezlerine göre, en yüksek Bi konsantrasyonu, 7 nolu lme merkezinde, daha sonra sırasıyla 6, 9, 2, 4 ve 8 nolu lme merkezlerinde bulunmuştur (izelge-4.2.).

Tayini yapılan Bi konsantrasyonu sonuçlarına göre, Van Şehir merkezindeki yol tozlarında Bi kirliliğinin olmadığı tahmin edilmektedir.

8-Co için: Esas nümunelerin yıllık ortalama Co konsantrasyonu, kontrol nmunelerine göre daha az bulunmuştur. Esas nümuneler ile kontrol nümuneleri Co konsantrasyonları arasında, mevsimlere ve lme merkezlerine göre önemli bir değişme tesbit edilmemiştir. Bulunan sonuçlardan, Van Şehir merkezindeki yol tozlarında Co bakımından herhangi bir kirliliğinin olmadığı anlaşılmaktadır (izelge-4.2., -4.3., -4.4.)

Kontrol nümunelerindeki Co konsantrasyonunun fazla çıkmasına, yüzeyde biriken Co bileşiklerinin yağmur, kar gibi dış etkenler ile çözünerek ortamdan uzaklaşması veya toprağın derinliklerine inmesi sebep olarak gösterilebilir. Esas nümunelerin yol tozları, kontrol nümunelerinin ise 10-15 cm derinlikten alınan toprak nümuneleri olması bu varsayımı kuvvetlendirmektedir.

4.4. % Geri Kazanma ve Tekrarlanabilirlik

Eser element tayinlerinde, sistem hatası, metot hatası ve girişim olup olmadığının tesbit edilebilmesi için değişik yollar denenmektedir. Bunların en önemlilerinden birisi de standart ilave yapılarak, % geri kazanma miktarının tesbiti işlemidir (Donnan 1989).

Standart ilavenin herhangi bir sınırı olmamakla beraber, girişim yapmayacak konsantrasyon aralığında olmasına özen gösterilmelidir. Yüksek konsantrasyonların girişim yapacağı bilinen bir gerçektir. Yüksek konsantrasyonlar, daima standart çözelti konsantrasyon aralığında kalacak şekilde seyreltilmelidir.

Bu çalışmada, % geri kazanma miktarlarının tayini için, YM 1 nolu ölçme merkezinden alınan nümune kullanılmıştır. 20 Adet 1 gramlık nümune hassas olarak tartılıp, 100 ml'lik beherlere konulmuştur. Bunların 10 tanesi normal işlemlere tabi tutulurken, diğer 10 tanesine 1000 ppm'lik stok çözeltilerden 500 µl Pb, 50 µl Cd, 80 µl Cu, 80 µl Ni, 600 µl Mn, 100 µl Zn, 50 µl Bi ve 50 µl Co çözeltileri ilave edilmiştir. Bu ilavelerden sonra, diğer işlemler aynen uygulanarak çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerde, FAAS aleti ile incelenen elementlerin konsantrasyonları tesbit edilmiştir. Bulunan sonuçlar Çizelge-4.5. de verilmiştir.

Çizelge-4.5. İncelenen eser elementlerin geri kazanma %'leri, (ppm).

ELEMENT	ÖLÇME SAYISI	NORMAL	ÖLÇME SAYISI	STANDART EKLEMELİ	FARK	EKLENEN	% GERİ KAZANMA
Pb	10	54.3	10	546.0	491.7	500	98.3
Cd	10	2.2	10	52.3	50.1	50	102.0
Cu	10	32.8	10	112.2	79.4	80	99.3
Ni	10	82.0	10	159.3	77.3	80	96.7
Mn	10	661.0	10	1255.0	594	600	99.0
Zn	10	148.0	10	251.1	103.1	100	103.1
Bi	10	45.2	10	96.2	51.0	50	102.0
Co	10	20.7	10	68.8	48.1	50	96.2

Çizelge-4.5. in incelenmesi sonucu, % 95 güven aralığına göre, % geri kazanma değerlerinin kabul edilebilecek seviyede olduğu tesbit edilmiştir. Bu sebeple nümune analizlerinde bulunan konsantrasyon değerlerine herhangi bir ekleme ve çıkarma yapılmasına gerek olmadığı kanaatine varılmıştır.

Tekrarlanabilirlik testi için, sonbahar mevsiminde 9 nolu ölçme merkezinden alınan nümuneden 10 adet 1 gramlık tartım yapılarak 100 ml'lik beherlere konulmuştur. Diğer bütün işlemler yukarıda bahsedildiği şekilde yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilerdeki eser element konsantrasyonları FAAS aleti ile tayin edilmiştir. Bulunan sonuçlara Q testi uygulanmış ve atılacak değerin olmadığı tesbit edilmiştir.

Bu sonuçlara göre, tekrarlanabilirliğin iyi olduğu anlaşılmaktadır. Bulunan değerler, Çizelge-4.6. da verilmiştir.

Çizelge-4.6. SM 9 nolu merkezden alınan nümunedeki tekrarlanabilirlik testi ortalama eser element konsantrasyonları (ppm).

ELEMENT	ORTALAMA DEĞER ve SD	ÖLÇME SAYISI
Pb	84.2±1.90	10
Cd	4.06±0.12	10
Cu	34.4±1.43	10
Ni	275.1±2.66	10
Mn	2145±68.7	10
Zn	113.4±2.9	10
Bi	65.4±1.91	10
Co	22.9±1.14	10

BÖLÜM V

5. TARTIŞMA

Herhangi bir yerin toprağında ağır metal kirliliğinin olup olmadığı, toprakta bulunan kabul edilebilir eser element konsantrasyonu ile aynı yerin kirlenme alanı dışında kalabilecek yerlerden alınan toprak nümunelerinin incelenmesi sonucu elde edilen ağır metal konsantrasyonu karşılaştırılarak tesbit edilir. Ayrıca toprağın yapısında bulunabilecek minimum ve maksimum eser element konsantrasyonunun da göz önüne alınması gerekmektedir (Çizelge-1.1.).

Topraklardaki kirliliğe sebep olabilecek birçok kirlilik kaynakları bulunur. Bunlardan en önemlileri aşağıda incelenmiştir (Baucells et al 1985, Khan and Frankland 1983, Kartal et al 1992, Jackson and Newman 1983, Baucells and Kelipo 1985, Eastwood and Jackson 1984, Harrison and Laxen 1981, Nriagu 1979).

a) Toprakla Temas Halindeki Hava: Son zamanlarda hava kirliliği en büyük çevre sorunu haline gelmiştir. Bütün çevreci kuruluşlar, hükümetler, yerel yönetimler ve üniversiteler bu konu üzerinde hassasiyetle durmaktadırlar. Hava kirliliği, topraktaki eser element konsantrasyonunu arttıran en önemli kaynaklardan biridir. Bir yerin atmosferinde oluşan kirlilik, meteorolojik vasıtalar ile yeryüzüne iner. Yağış sularından başka, sulama suyu ve toprağın sürülmesi gibi faktörlerle de toprağın içine ve derinliklerine karışarak kirliliğe sebebiyet verebilir.

b) Motorlu Taşıtlar: Karayolu, demiryolu, havayolu ve denizyolu vasıtalarının egzoz ve bacalarından çıkan duman ve partiküller atmosfere dağıldıktan bir süre sonra toprak yüzeyine iner. Değişik etkenler ile toprağa karışarak kirlilik oluştururlar. Topraktaki Pb, Ni, Cd ve Zn kirliliğinin en önemli sebeplerinden birisi motorlu taşıtlardır (Herrick et al 1990, Thomas 1980, Fiabane and Williams 1977, Kartal et al 1992). Bir yerin motorlu taşıt yoğunluğu ve kullanılan yakıtın kalitesi ile motorlu taşıtların egzoz gazı ayarlarının yapılmamış olması, bu kirliliğe sebep olarak gösterilebilir.

c) *Yerleşim yerleri*: Yerleşim alanlarında ısınma maksadı ile yakılan kalorifer ve soba bacalarından çıkan duman ve partiküller atmosferden yere inerek toprağa karışır ve kirlilik oluşturur. Bu tür kirliliğe etki eden faktörler ise, kullanılan fueloil ve kömür miktarları ile bunların kalitesi olarak verilebilir.

d) *Maden ocakları, endüstri tesisleri*: Bu tesislerin çalışması esnasında etrafa yayılan duman, partikül ve kokular atmosferi kirletmekte ve daha sonra toprağa kadar inerek kirlilik oluşturmaktadır. Bu tür tesislerin kullandıkları yakıtın kalitesi, miktarı ve yanma randımanı önem arz etmektedir (Khan and Frankland 1983, Hinds et al 1985, Berrow and Stein 1983, Baucells and Kelipo 1985, Eastwood and Jackson 1984).

e) *Anorganik gübre kullanımı*: Ekim alanlarında ve ağaçlık bölgelerde verimi arttırmak için kullanılan anorganik gübrelerin topraktaki mikroorganizmalar tarafından parçalanması sonucu, topraktaki bazı eser element konsantrasyonlarında yükselme olmaktadır (Thompson 1973, Hinds et al 1985, Cresser et al 1986, Sillanpää 1972).

f) *Lağım atıkları kullanımı*: Bazı yörelerde gübreleme amacı ile kullanılan lağım atıkları veya atıkların bir yerden başka bir yere taşınması durumunda topraktaki ağır metal kirliliğinde artış gözlenmektedir (Khan and Frankland 1983, Hinds et al 1985, Berrow and Stein 1983).

Bunlardan başka, tarım ilaçları, evsel atıklar, bazı organometalik bileşikler, sulama sularındaki eser element konsantrasyonları topraktaki ağır metal kirliliğinin artışına sebep olarak gösterilebilir.

Van şehir merkezindeki toksik ağır metal kirliliğini arttıran faktörlerin başında ise, motorlu taşıt yoğunluğu, kullanılan yakıt miktarı ve kalitesi ile evsel atıklar gelmektedir. Ayrıca mevsimlere göre ölçülebilen yağış miktarlarındaki farklılık da, kirliliğin mevsimlere göre değişmesine sebep olmaktadır. Analiz sonuçlarına göre oluşturulan çizelge ve şekillerin incelenmesi sonunda aşağıdaki sonuçlar çıkartılmıştır:

1-Pb kirliliği: (Çizelge-1.1.,-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4 ve Şekil-4.1.,-4.9.,-4.17).

Genel ortalama:

Esas nünuneler: 76.6 ± 21.5

Kontrol nünuneleri: 17.2 ± 2.1

Genel ortalamada, esas nümunelerin konsantrasyonları, kontrol nmunelerine göre yaklaşık 4.5 kat daha fazla bulunmuştur. Bu değer, toprak Pb konsantrasyon değerlerinin de çok üzerindedir. Bu konsantrasyonlar SM Eylül ayı ilk haftasında en yüksek değere ulaştırır (100.7). En az ise KM Ocak ayı ilk haftasında bulunmuştur (62.9).

lme merkezlerine göre ise, 3 nolu lme merkezinde en yüksek ortalama konsantrasyon bulunmuştur (92.5).

Kış mevsimi, ısınma amaçlı yakıt kullanımının en yoğun olduğu mevsimdir. Motorlu taşıtlardan ve yakıtlardan meydana gelebilecek Pb kirliliğinin kış mevsiminde en fazla olması beklenmesine rağmen; kar ve yağmur olarak toprağa düşen yağışlar, kurşun bileşiklerinin bir kısmını çözerek, ya toprağın derinliklerine indirmekte, ya da Van'ın yerleşim yerinin meyilli olmasından dolayı Van Gölü'ne doğru sürüklemiş olabileceğinden, kış mevsimindeki Pb metali konsantrasyonu beklenenden daha az bulunmuştur.

Yaz aylarında, yağış miktarının çok az olması veya hiç olmaması, ısınma amaçlı yakıtların kullanılmamasına rağmen, motorlu taşıtların sebep olduğu kirlenmenin yol tozlarında kalması, kirliliğin bu mevsimde en yüksek seviyeye ulaşmasına sebep olmuştur.

3 Nolu lme merkezi, şehir merkezinin en işlek caddelerinden, Cumhuriyet ve Kazım Karabekir caddelerinin keşişme yeri olan Soydan kavşağıdır. Trafik yoğunluğu bakımından en kalabalık bir kavşak olmasından, kirliliğin bu merkezde yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur.

Van şehir merkezi, trafik yoğunluğu fazla olan bir yerleşim birimidir. Bu yüzden ağır metal kirliliğinin fazla olduğu görülmektedir. Van trafiğine kayıtlı araç sayısı izelge-5.2. de verilmiştir. Ayrıca, Van şehir merkezi, fazla miktarda yağış alan bir yerleşim birimidir. Bu ise, kirliliği azaltıcı yönde bir etki göstermektedir. 1995 yılı ilk 10 aylık yağış miktarları izelge-5.1. de gösterilmiştir. Soğuk geçen günlerin ve ayların fazla olması sebebiyle, ısınmak için yakılan soba ve kaloriferlerin yanma sürelerinin uzun olması ve kullanılan kömür miktarının fazla, kalitesinin düşük olması da kirliliği arttırıcı yönde etki göstermektedir.

Sonuç olarak, Van şehir merkezindeki yol tozlarında tehlike sınırında sayılabilecek Pb kirliliğinin olduğu, tedbir alınmadığı takdirde, canlılar üzerinde toksik etki gösterebileceği anlaşılmaktadır.

2-Cd kirliliği: (Çizelge-1.1.,-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4. ve Şekil-4.2.,-4.10.,-4.18).

Genel ortalama:

Esas nünuneler: 3.3 ± 0.8

Kontrol nünuneleri: 1.95 ± 0.14 .

Kadmiyum da, kurşun gibi canlı organizmasında, yukarıda belirtildiği şekilde, toksik etki gösteren bir eser elementtir. Topraktaki Cd konsantrasyonu sınırları 0.01-1.0 µg/g toprak arasındadır. Elementin, üst sınırını aşan konsantrasyonu toprakta kirlilik sayılabilmektedir (Cresser et al 1986).

Toprakta bulunması gereken Cd konsantrasyonuna göre, esas ve kontrol nünunelerindeki Cd konsantrasyonları yüksektir. Ancak esas nünunelerdeki ortalama konsantrasyon, kontrol nünunelerine göre yaklaşık 1.7 kat daha fazladır. En yüksek konsantrasyon kış mevsiminde ölçülmüştür. Bu sonuç ile kadmiyum kirliliğinin ısınma amaçlı yakıtlardan ve motorlu taşıtlardan geldiği anlaşılmaktadır. Çünkü, 4 mevsim arasında SM 2. kirlilik sırasını almaktadır. Ölçme merkezlerine göre, en yüksek konsantrasyon 4,8 ve 3 nolu ölçme merkezlerinde bulunmuştur. 4 nolu Bağkur kavşağı ve 8 nolu Karayolları kavşağı yerleşim yeri olarak daha yoğun, 3 nolu Soydan kavşağı ise, yerleşim ve motorlu araç bakımından daha yoğun merkezlerdir. ilkbahar ve yaz mevsimlerinde bütün merkezlerdeki Cd konsantrasyonları düşmüştür. Yağışlara rağmen kış mevsiminde Cd konsantrasyonunun yüksek olması, kirliliğe ısınma amaçlı kullanılan yakıtların daha fazla etki ettiğinin bir göstergesidir.

Sonuç olarak, bütün ölçme merkezlerinde ve 4 mevsimde normalin üzerinde bir kadmiyum kirliliği gözlenmektedir.

3-Cu kirliliği: (Çizelge-1.1.,-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4. ve Şekil-4.3.,-4.11.,-4.19).

Genel ortalama:

Esas nümuneler: 35.6±4.4

Kontrol nümuneleri: 27.8±1.6

Bakır, konsantrasyonu normal düzeyde olduğu zaman, canlılar ve bilhassa bitkiler için besleyici olan elementler sınıfından sayılır. Ancak konsantrasyonunun normalin üzerine çıkması sonucu toksik etki gösterdiği de bilinmektedir. Bulunan değerler kabul edilebilme sınırlarının üzerinde olmasına rağmen, yer kabuğundaki Cu konsantrasyonu sınırları içerisinde kalmaktadır. Ancak esas nümunelerin konsantrasyonları, kontrol nümuneleri konsantrasyonundan 1.3 kat daha fazla çıkmaktadır. Bu ise, Van Şehir merkezinde, Cu kirliliğinin bir göstergesi olabilir. Mevsim itibarı ile, en yüksek konsantrasyon sonbahar mevsiminde, 2 ve 3 nolu lme merkezlerindedir. Bu ise bakır bileşiklerinin bir kısmının yađıŐlar sonucu çözünerek veya sürüklenerek lme merkezlerinden uzaklaşması ihtimalini ne çıkartıyor. 2 Nolu Beşyol kavşağı ve 3 nolu Soydan kavşağı lme merkezleri, trafik yoğunluğunun en fazla olduğu kavŐaklardır. Buralarda Cu konsantrasyonunun yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur.

Sonuç olarak, Van Şehir merkezinde, trafikten ve kullanılan yakıtlardan kaynaklanan bir Cu kirliliğinin olduğu söylenebilir.

4-Ni kirliliği: (Çizelge-1.1.,-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4 ve Şekil-4.4.,-4.12.,-4.20.).

Genel ortalama:

Esas nümuneler: 129.4±82.4

Kontrol nümuneleri: 121.3±6.7

Yol tozları ve kontrol nümunelerindeki Ni konsantrasyonları, kabul edilebilme sınırlarının çok üzerinde ölçülmüştür. Esas nümunelerin ortalama konsantrasyonları ile kontrol nümuneleri arasında fazla bir fark yoktur. Ancak sonbahar mevsiminde llen Ni konsantrasyonları, kontrol nmunesinin yaklaşık iki katıdır. 5 Nolu Havaalanı kavşağı lme merkezinde, SM lmelerinde en yüksek konsantrasyon

seviyesine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar ise,yağışlı mevsimlerde alınan nümunelerdeki Ni konsantrasyonlarının düşük olduğunu, az yağışlı veya yağışsız geçen yaz mesiminden sonra alınan nümunelerde yüksek Ni konsantrasyonunun bulunduğunu gösterir. Havaalanı kavşağında yüksek Ni konsantrasyonu çıkması, kara taşıt yoğunluğu ile beraber, yaz aylarında Van havaalanına sivil yolcu uçaklarının günde 3 defa ve ayrıca da askeri amaçlı uçakların iniş-kalkışlarına bağlanabilir.

Sonuç olarak, canlı organizmalar için toksik elementler sınıfına dahil edilen Ni elementi için, konsantrasyonunun normalin üzerinde olduğu, toksik etki gösterebileceği, tedbir alınması gerektiği anlaşılmaktadır.

5-Mn kirliliği: (izelge-1.1.,-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4. ve şekil-4.5.,-4.13.,4.21).

Genel ortalama:

Esas nümuneler: 1197.3 ± 705.5

Kontrol nümuneleri: 809.3 ± 185.3

Esas nümunelerin ortalama Mn konsantrasyonu, kontrol nümunelerinin yaklaşık 1.5 katı kadardır. Bu değerler manganın yer kabuğundaki oranına göre normal sayılabilir. Ancak kontrol nmunelerine göre kirlilik oluşurmaktadır. Normal düzeydeki Mn konsantrasyonu canlılar için besleyici özellik göstermekte, yüksek konsantrasyonlarda ise toksik etki yapmaktadır. Bu yüzden topraktaki Mn konsantrasyon düzeyleri sürekli kontrol edilmeli ve artışı önlemek için gerekli tedbirler alınmalıdır. En yüksek mangan konsantrasyonu sonbahar ve kiş mevsimlerinde ölçülmüştür. 3 ve 6 nolu lme merkezlerinde ise, SM nümunelerinde aşırı bir artış olmuştur. Bu ise, kirliliğin hem yakıt, hem de motorlu araçlardan kaynaklandığını, kara ve hava yolu trafiğinin yoğun olduğu merkezlerde yüksek Mn konsantrasyonunun bulunabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, Van şehir merkezinde Mn konsantrasyonu bakımından da sınır değerleri üzerinde bir kirlilik olduğu anlaşılmaktadır.

6-Zn kirliliği: (Çizelge-1.1.-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4. ve Şekil-4.6.,-4.14.,-4.22).

Genel ortalama:

Esas nümuneler: 169.3±56.8

Kontrol nümuneleri: 76.1±5.4

Çinko, canlılar için hem belli doza kadarı besleyici, hem de fazlası toksik etki yapabilen elementler grubuna girer. Canlı organizmasında belirli düzeyin üzerinde konsantrasyona ulaştığında toksik etki göstermektedir. Ölçülen ortalama Zn konsantrasyonu, kontrol nümuneleri konsantrasyonunun yaklaşık 2.2 katı kadardır.

Kış mevsiminde yüksek Zn konsantrasyonu bulunmuştur. 3 Nolu ölçme merkezinde en yüksek ortalama konsantrasyon ölçülmüştür. Bu ise, kirliliğin, ısınma amaçlı yakıtlardan kaynaklandığını, motorlu taşıt yoğunluğunun kirlilik artırıcı etki gösterdiğini açıklamaktadır.

Sonuç olarak Van şehir merkezindeki yol tozlarında, yukarıda belirtilen sebeplerden kaynaklandığı tahmin edilen, Zn konsantrasyonu bakımından kirlilik olduğu tesbit edilmiştir. Gerekli önlemlerin alınmaması durumunda, çevre ve canlı sağlığı bakımından telafisi güç zararlara sebep olabilecektir.

7-Bi kirliliği: (Çizelge-1.1.,-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4. ve Şekil-4.7.,-4.15.,-4.23).

Genel ortalama:

Esas nümuneler: 45.3±10.5

Kontrol nümuneleri: 45.4±4.6

Ortalama Bi konsantrasyonları arasında herhangi bir farklılık yoktur. En yüksek Bi konsantrasyonuna SM'de rastlanmaktadır. Yağışlı mevsimlerde Bi konsantrasyonunun düşük olmasına, bizmut bileşiklerinin yağışlarla çözünmesi ve ölçme merkezlerinden uzaklaşması sebep olabilir. Çünkü, SM'deki ortalama Bi konsantrasyonu, kontrol nmunelerine göre 1.3 kat daha fazla çıkmaktadır. Kontrol numuneleri 10-15 cm derinlikten alındığından, konsantrasyonlarında bir değişiklik gözlenmemektedir. Ölçme merkezlerinden 6,7 ve 9 nolu merkezlerde sonbahar mevsiminde yüksek konsantrasyon ölçülmüştür.

Sonuç olarak, yüksek konsantrasyonlarda toksik ve kanserojen etki gösteren Bi elementinin, kirlilik oluşturacak düzeyde konsantrasyonda olmadığı anlaşılmaktadır.

8-Co kirliliği: (Çizelge-1.1.,-4.1.,-4.2.,-4.3.,-4.4. ve Şekil-4.8.,-4.16.,-4.24).

Genel ortalama:

Esas nünuneler: 20.8±1.6

Kontrol nünuneleri: 28.6±2.5

Kontrol nünuneleri ortalama konsantrasyonu, esas nünunelerin ortalama konsantrasyonundan daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi, yüzeyde biriken Co bileşiklerinin yağışlarla çözünerek toprağın derinliklerine taşınması olabilir. Bulunan değerler kobaltın yer kabuğundaki sınır değerleri içerisinde. Esas nünuneler ve kontrol nünuneleri konsantrasyonlarında mevsimlere ve ölçme merkezlerine göre pek fazla bir değişme görülmemektedir. Bu ise, Co kirliliğinin yakıt kullanımı ve trafik yoğunluğuna bağlı olmadığını göstermektedir.

Sonuç olarak, Van şehir merkezindeki yol tozlarında kirlilik oluşturabilecek düzeyde Co konsantrasyonuna rastlanmamıştır.

Çizelge-5.1. 1995 yılı ilk 10 ayına ait meteorolojik veriler

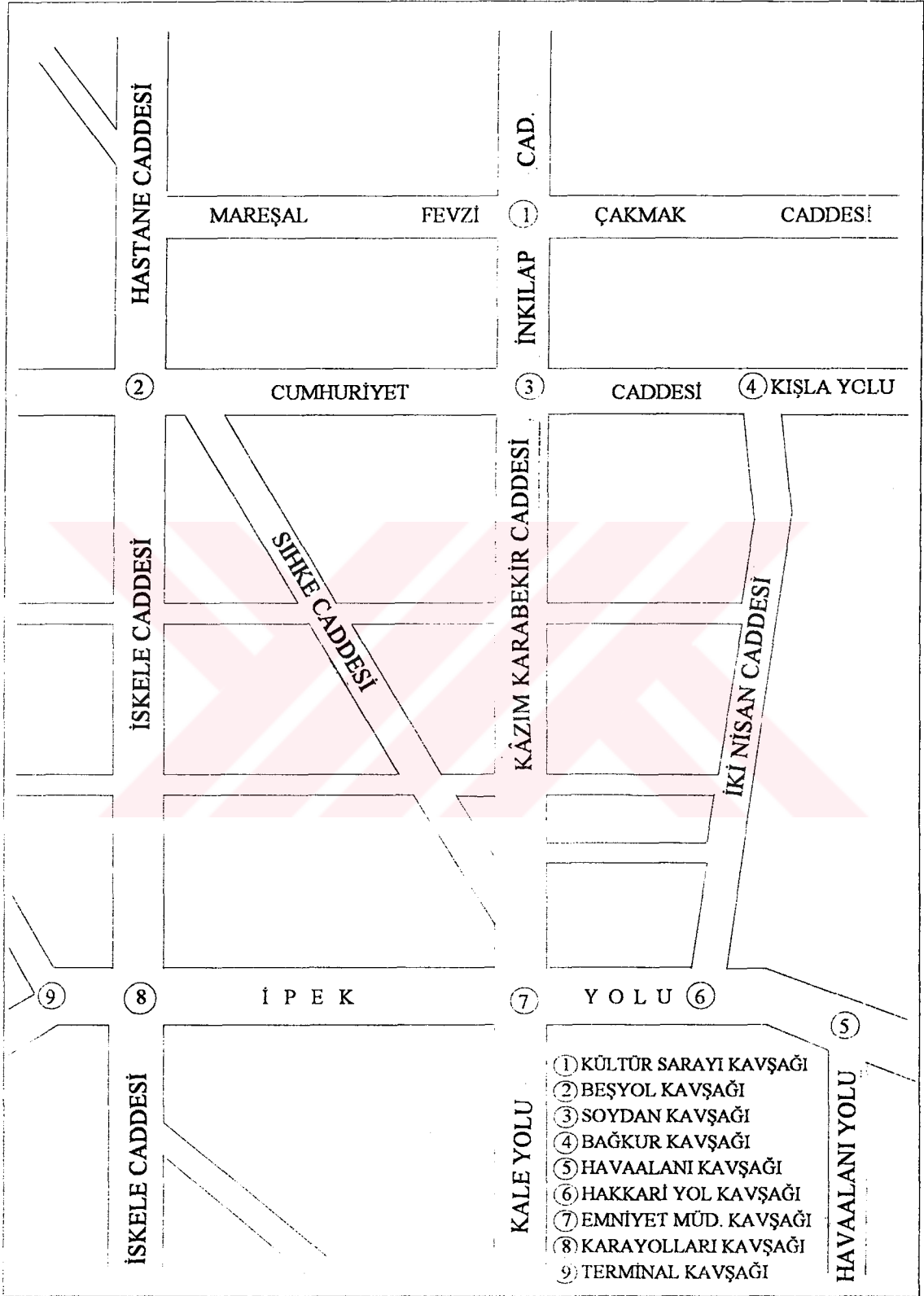
(VAN METEOROLOJİ MÜDÜRLÜĞÜNDEN ALINMIŞTIR)

DEĞERLER	A Y L A R									
	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim
Av. ort. en yük. sic. (°C)	3.2	3.2	7.2	11.9	17.3	23.2	27.0	28.4	23.7	15.8
Av. ort. en düş. sic. (°C)	-5.8	-4.5	-0.8	3.3	6.8	12.2	15.8	15.1	11.6	5.4
En yük. sic. ve günü(°C/gün)	7.5/3	6.4/2	13.0/24	15.4/28	21.2/25	29.2/28	29.8/23	31.2/5	32.4/3	26.0/2
En düş. sic. ve günü(°C/gün)	-12.2/22	-8.0/25	-4.0/2	-0.6/21	3.1/18	9.5/11	11.2/2	13.0/27	5.0/20	2.5/4
Av. ort. sic. (°C)	-1.9	-1.1	2.9	7.7	12.3	18.4	22.3	23.1	17.7	10.2
Av. top. yağış (kg.m ²)	20.9	10.5	36.4	64.3	25.8	20.4	3.0	-	96.5	42.5

Çizelge-5.2. Ekim 1995 sonu itibari ile Van trafiğine kayıtlı araç sayısı

(VAN EMNİYET MÜDÜRLÜĞÜ TRAFİK TESCİL ŞUBE MÜDÜRLÜĞÜ'NDEN ALINMIŞTIR)

TAŞIT CİNSİ	Motosiklet	Otomobil	Jeep	Minibüs	Otobüs	Kamyonet	Kamyon	Traktör	Diğer	Toplam
ADEDİ	1182	12306	243	1992	230	921	3731	3735	12	24352



Şekil-4.25. Örnek toplama merkezlerini gösterir kroki.

BÖLÜM VI

6. SONUÇ

Bu çalışmada kullanılan esas nünuneler, Van şehir merkezinde seçilen 9 merkezden yol tozu olarak, kontrol nünuneleri ise, şehir dışından seçilen 2 merkezden toprak yüzeyinin 10-15 cm derinliğinden alınmıştır (Baucells et al 1985, Kartal et al 1992).

Bir yıl boyunca her merkezden 4 defa nünune alınmış ve her nünuneden 3 paralel çalışılmıştır. Hazırlanan nünune sayısı ise, 108 adet esas nünune, 24 adet kontrol nünunesi, 20 adet % geri kazanma nünunesi ve 10 adet tekrarlanabilirlik testi nünunesi olmak üzere toplam 162 adettir. Her nünune için 8 ölçüm alındığından, toplam alınan ölçme sayısı 1296 adet olmuştur.

Nünunelerin çözünürleştirilmesinde kral suyu (KS) kullanılmıştır. Eser element tayinlerinde, kral suyu ile yapılan çözünürleştirme metodu ile toprak eser elementlerinin % 80'den fazlası çözeltiye alınabilmektedir (Khan and Frankland 1983, Kartal et al 1992, Berrow and Stein 1983, Lau et al 1983). Bu çalışmada 1 gram nünune için 15 ml kral suyu kullanılmıştır.

Toprağın, bitkinin ve gübrenin analizinde, en iyi metod Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) metodudur (Baucells et al 1985, Kartal et al 1992, Baucells and Kelipo 1985, Lau et al 1983, Jackson et al 1991, Welz 1986, Sturgeon 1992, Sturpar and Ajlec 1982). Bu çalışmada Perkin-Elmer 3110 FAAS ve Hitachi Z-8000 FAAS aletleri kullanılmıştır.

Ölçmeler sonucunda, Van şehir merkezindeki yol tozlarında, canlı ve çevre sağlığı bakımından toksik etki gösterebilecek eser elementlerden Pb, Cd, Cu, Mn ve Zn konsantrasyonlarının kirlilik oluşturabilecek seviyede olduğu; Ni, Bi ve Co konsantrasyonlarının ise, kirlilik oluşturacak düzeyde olmadığı anlaşılmıştır.

Canlı sağlığı bakımından bir tehdit oluşturan ağır metal kirliliğinin ortadan kaldırılması veya asgariye indirilebilmesi için, Van Valiliği, Van Belediye Başkanlığı,

Sağlık M¼d¼rl¼ę¼ ve Y¼z¼nc¼ Yıl ¼niversitesi ortaklaşa çalışma yapmalı ve gerekli tedbirler alınmalıdır. Bunun için aşağıdaki ¼neriler yapılmaktadır:

1. Motorlu taşıtların egzoz gazı kontrolleri periyodik olarak aksatılmadan yapılmalıdır.

2. Hurda lastik, plastik, kullanılmış motoryağı gibi maddelerin yakılması ve evre kirliliğine sebep olabilecek, kalitesiz sıvı yakıtın şehir merkezine girmesi ve kullanımını kesinlikle ¼nlenmelidir.

3. Kurşunsuz benzin kullanımını teşvik edilmelidir.

4. Kalitesiz ve kaçak k¼m¼rlerin şehir merkezine girmesi ve kullanılması ¼nlenmelidir.

5. Kalorifer bacalarına filtre takılması mecburi hale getirilmelidir.

6. Kalorifer ve soba yakıcıları eğitilmeli, yanmamış halde gaz ve partik¼llerin atmosfere geçmesine mani olunmalıdır.

7. Sokaklara bırakılan ev ve sanayi atıkları g¼nl¼k olarak toplatılmalı ve şehirden uzak yerlere taşınmalıdır. M¼mk¼nse, poşette ¼p biriktirme alışkanlığını kazandırabilmek için evlere, ¼zerinde "¼pleri poşetle atınız" yazılı poşetler dağıtılmalıdır.

8. Tarım arazilerinden geçerek gelen sel ve yağmur sularının veya akarsuların, şehir merkezine girmeden kanallarla Van G¼l¼'ne ulaşması sağlanmalıdır.

BÖLÜM VII

7. ÖZET

Toprakta, toksik eser element konsantrasyonlarının yükselmesi çevrede yaşayan canlılar üzerinde olumsuz etkiler gösterebilir. Pb, Ni, Cd ve Bi elementleri canlılar üzerinde doğrudan toksik etki gösterirler. Cu, Mn, Zn ve Co besleyici elementlerdir, fakat bunların konsantrasyonları arttığında toksik etki gösterebilirler.

Topraktaki ağır metaller, topraktan doğrudan insanlar ve hayvanlar tarafından alınabilirler veya bitkiler tarafından alınır ve gıda zinciri ile insanlara ve hayvanlara ulaşırlar (Hinds et al 1985).

Bu çalışmada, Van şehir merkezinde önemli görülen 9 merkezden yol tozu nümuneleri alındı. Bu nümunelerde bazı toksik ağır metal konsantrasyonları ölçüldü. Bu elementler: Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, Bi ve Co dır.

9 Esas nümune toplama ve 2 kontrol nümunesi toplama merkezlerinden, 1995 yılında toplam 44 nümune toplandı. Her mevsimde sadece bir nümune alındı. Bu nümuneler havada kurutuldu, öğütüldü, 200 mech'lik elekten elendi ve tekrar 2 saat 105 °C deki fırında kurutuldu.

Her hazırlanan nümuneden 1'er g tartıldı. Nümunelere 15 ml kral suyu ilave edilerek, bir gece bekletildi. Her nümuneden 3 paralel hazırlandı. Bunlar uygun sıcaklıktaki kum banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Üzerlerine 10 ml 2 M HNO₃ çözeltisi ilave edildi ve mavi band süzgeç kağıdı ile süzüldü. Sonuç çözeltisi 7-8 ml'ye buharlaştırıldı ve çift distile su ile 10 ml'ye tamamlandı.

Hazırlanan çözeltilerin eser element konsantrasyonları, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (FAAS) ile tayin edildi. Bir nümune üzerinde % geri kazanma ve tekrarlanabilirlik testleri yapıldı.

Esas nümunelerdeki eser element konsantrasyonları ile kontrol nümunelerindeki eser element konsantrasyonları karşılaştırıldı.

Eser element konsantrasyon sınırlarına göre, Van şehir merkezindeki yol tozlarında bazı toksik ağır metal kirliliğinin olduğu tesbit edildi.

CHAPTER VII

7. SUMMARY

In the soil, increasing of toxic trace element concentrations can show unsuitable effects on the living beings in environment. Pb, Ni, Cd and Bi elements show directly toxic effects on the beings. Cu, Mn, Zn and Co are nutritious elements but at their increased concentrations, they can also show toxic effects.

Heavy metals in the soil can be taken directly from soil by humans and animals or are taken from soil by plants and arrive to humans and animals with food chain (Hinds et al 1985).

In this study, the road dust samples were taken from 9 important centres at the centre of Van. The concentrations of some toxic heavy metals were determined from these samples. These elements are Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, Bi and Co.

Total 44 samples were taken from 9 main sample collection centres and 2 control sample collection centres in 1995, one sample was taken for each season. These samples were dried in air, grinded, sieved from 200 mesh sieve and dried again at 105 °C for 2 hours in furnace.

1 g sample was weighed from every prepared sample and 3 parallels were prepared for each sample. 15 ml aqua regia was added to samples and waited overnight. They were vaporized until dryness on a sand bath at suitable temperature. 10 ml 2 M HNO₃ solution was added to each residue and was filtered with blue band filtering paper. Result mixture was vaporized to 7-8 ml solution and diluted to 10 ml with double distilled water.

The trace element concentrations of prepared solutions were determined by using Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). The tests of % back gain and repeatability were made on only one sample.

The trace element concentrations of main samples were compared with control samples.

According to the limits of trace element concentration, the pollution was determined for some toxic heavy metals in the road dusts which were taken from the centre of Van.

KAYNAKLAR

- ABDEL, SABOUR M.F., "Nickel accumulation parameters, coefficient of transfer tolerasans index and nutrient uptake by red clover grown on nickel-pollution soil", *Int. J. Environ, Stud.* 1991, 37, 25-34.
- ALLEN, S.E., H.M. CHIMSHOW, "Chemical Analysis of Ecological Materials", John Wiley, New York, 1974.
- ANNA, Z., ZWOZDZIAK TERZY, "Effect of dusts containing Copper compounds on pollution of soil and surface waters", *Woda Tech. Sarit* 1979, 53, 176-178.
- BAUCELLS, M., G. LAZORT and M. RAURA, "Determination of Cadmium and Molybdenum in soil extracts by Graphite Furnace AAS and Introductively Coupled Plasma Spectrometry", *Analyst* 1985, 110, 1423-29.
- BAUCELLS, M. and M.T. KELIPO, "Cadmium determination of soil extracts by Furnace AAS", *Anal. Chem.* 1985, 22,61-70.
- BEATY, R.D., "Concept Instrumentation and Techniques in AAS", 1988.
- BERROW, M.L. and WINNIE M. STEIN, "Extraction of metals from soils and Swage Sludges by Refluxing with AQUA REGIA", *Analyst* 1983, 108, 277-284.
- BLACK, C.A., "Methods of soil analysis, chemical and mikrobiological properties", American Society of Agronomy, Madison, 1965.
- CRESSER, M.S., LES C. EBDON, CAMERON W. MCLEAD and JOHN C. BURRIDGE, "Atomic Spectrometry Update Environment Analys:s", *Journal of Anal. At. Spect.* 1986, 1, 10-17 R.
- DAHLGUIST, R.L., J.W. KNOLL, "Appl. Spectroscopy", 32(1), 1, 1978.

- DEMİR, M., "Toprak örneklerinde bazı eser elementlerin AAS ile tayininde halka tekniğinin yeri", Doktora Tezi, Malatya, 1986.
- DEMİR, M., Ş. GÜÇER, E. KARAGÖZLER, "TÜBİTAK Ulusal Çevre Sempozyumu", 12-15 Kasım 1984, Adana.
- DEMİR, M., Ş. GÜÇER, T. ESEN, "5. Ulusal Spektroskopi Sempozyumu", 23-25 Eylül 1985, Sivas.
- DICKSON, E.L., R.J. STEVENS, J. Sci. Food Agric., 1983, 34, 1197-1205.
- DUDAS, M.J., At Abs. Newsl., 13(5), 109, 1974.
- DONNAN, E., "Graphite Furnace AAS estimates of soil extracts complexation capacities", Anal. Chem. 1989, 61, 1295-8.
- EASTWOOD, I.W., KENNETH W. JACKSON, "Interlaboratory Comparison of soil Lead Determination", Environment Pollution, 1984, 8(b), 231-243.
- EBDON, M., "An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy", Heyden, London, 1982.
- ERGENE, A., "Toprak İliminin Esasları", Atatürk Üniv. Yay., 1982, Erzurum.
- FIABANA, A.M., D.R. WILLIAMS, "The principles of Bio-Inorganic Chemistry", Chemical Society Monogram Series, London, 1977.
- FOLLET, R.H., W.L. LINDSAY, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35, 600, 1971.
- FRIEDEN, E., Scientific American, July 1972, 52-60.
- GÜÇER, Ş., "Atomik Soğurum Spektroskopisinin Çevre Kimyasındaki Önemi ve Sorunları", Profesörlük tezi, İzmir, 1981.
- GÜÇER, Ş., Ö. YARAMAZ, "TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi", Çevre araştırma grubu, 3-7 Kasım 1980, İstanbul.

- HARRISON, R.M., D.P.H. LAXEN, "Lead Pollution Causes and Control, 1981, Printed in Great Britain at the University Press, Cambridge.
- HERRICK, G.T., FRIEDLAND, ANDREW J., "Patterns of trace metal concentration and acidity in mountain forest soils of northeastern U.S.", *Water-Air-Soil Pollution* 1990, 53, 151-7.
- HINDS, M.W., KENNETH W. JOCKSON, ALAN P. NEWMAN, "Electrothermal Atomisation AAS with the Direct Introduction of Slurries. Determination of Trace Metals in Soil"., *Analyst* 1985, 110, 947-50.
- HINDS, M.W., KENNETH W. JOCKSON, "Determination of lead in soil by vortex mixing slurry Graphite Furnace AAS", 1991.
- HORVATH, Z., K. FALB, M. VARZU, *At. Abs. Newsl.*, 16 (6), 152, 1977.
- IU, K.L., I.D. PULFORD, H.J. DUNCAN, *Anal. Chim. Acta*, 106, 319-324, 1979.
- JACKSON, K.W., ALAN P. NEWMAN, "Determination of Lead in soil by Graphite Furnace AAS with the direct introduction of Slurries", *Analyst* 1983, 108, 261-64.
- JACKSON, L.L., T.L. FRIES, J.N. GROSSMAN, M.S.W. KING, P.J. LAMOTHE, "Geological and Inorganic Material", *Anal. Chem.* 1991, 63, 33-35 F.
- JORNAT, OSKAR, TRANK, STRANICE N.P., CESKY TESÍN, "Zinc emission and their unfavorable effect on plant production and crop quality", *Cristota Ourdusia* 1977, 3, 10.
- KARTAL, Ş., L. ELÇİ, M. DOĞAN, "Investigation of Lead, Nickel, Cadmium and Zinc pollution of Traffic in Kayseri", *Fresenius Environment Bul.* 1992, 1, 28-33.
- KHAN, K.D., B. FRANKLAND, "Chemical forms of Cd and Pb in some contaminated soils", *Environment pollution* 1983, (B) 6, 15-31.

- KIRIMHAN, S., M. T. SAĞLAM, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ziraat Dergisi 1983, 14, 13-22.
- KOCAKERİM, M., Çevre Sorunları Araştırma merkezi, 6-8 Haziran 1983, Erzurum.
- KOR, M.N., Çevre Sağlığı ve Teknolojisi 1974, cilt 2, İstanbul.
- LAU, C.M., A.M. URE, T.S. WEST, Anal. Chim.Acta, 146, 171-79, 1983.
- LIVIGSTONE, D.A., U.S. Geological Survey Professional Paper 1963, 44-46.
- MILBERG, R.P., LOGERWERFF, JOHN V., BROWES, DONALD L., BIERSDORF, GEORGE T., "Soil Lead accumulation alongside a newly constructed roadway", J. Environ, Qual, 1980, 9, 6-8.
- MINCZEWSKI, J., J. CHWASTOWSKA, R. DYBEZNSKI, "Seperation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis", Ellis Horwood, New York, 1982.
- MITCHELL, R.L., "Research", London 1957, 10, 357-362.
- NRIAGU, J.O., "Zinc in the Environment", Canada 1979, 39-71.
- NURNBERG, H.V., "Lectures held at Joint Research Centre", Ispra, Italy, 22-26 June 1981.
- PEDERSON, B., M. WILLEMS, S.S. JORGENSEN, Analyst, 105, 119-124, 1980.
- PINTA, M., "Atomic Absorption Spectrometry", John Wiley, New York, 1975.
- PRICE, W.J., "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption", Heyden, London, 1979.
- REYNOLDS, R.J., K. ALDOUS, K.C. THOMPSON, "Atomic Absorption Spectroscopy", G.Griffin, London, 1970.
- SELESENI, POLEMIA, "Environmental Management of Agr. Watersheds", International Inst. Appl. Syst. An., Luvenburg 1983, Austria.

- SCHNEIDER, E.O., L. CHESNIN, R.M. JONES, *Fertilizer Solutions* 1968, 12, 18-24.
- SILLANPAO, M., *J. Sci. Agric. Soc. Finland* 1962, 34, 34-40.
- SILLANPAO, M., *Agrogeol. Publ.* 1962, 81, 1-24.
- SMITH, K.A., "Soil Analysis, Instrumental Techniques and Related Procedures", Marcel Dekker, New York, 1983.
- SPEKTROSKOPİ 88, Yaz Okulu Semineri, 1988, Trabzon.
- STILES, W., "Trace Elements in Plant", University Press, Cambridge, 1961.
- STUPAR, I., R. AJLEC, "Study of the use of soil suspension in the determination of Fe, Mn, Mg and Cu in soils by Flame AAS", *Analyst* 1983, 107, 144-156.
- STURGEON, R.E., "Atomic Abs. Spect Present and Future Aspects", *Analyst* 1992, 117, 233-37.
- THOMAS, L.C., "Toxic Metals and their Analysis", Heyden and Son Ltd., 1980.
- THOMPSON, L.M., "Soils and Soil Fertility", McGraw-Hill, New York, 1973.
- URE, A.M., M.C. MITCHELL, "Determination of Cadmium in Plant Material and soil extracts by solvent extraction and AAS with a Carbon-Rod", *Analytica Chimica Acta* 1976, 87, 283-290
- URE, A.M., G.J. EWEN, M.C. MITCHELL, *Anal. Chim. Acta.*, 118, 1-9, 1980.
- URE, A.M., M.P. HERNANDEZ-ARTIGA, M.C. MITCHELL, "A Carbon-Rod Atomizer for the determination of Cadmium and lead in plant materials and soil extracts", *Anal. Chim. Acta* 1978, 96, 37-43.

- VAN DER LEE, J.J., E. TEMMINGHOFF, V.J.G. HOUBA, NOVDZAMSKY,
"Background Correction in the determination Cd and Pb by flame AAS
in plant and soil samples with high Fe levels", Applied Spectroscopy
1987, 41 (3), 388-90.
- VANLOON, J.C., "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy", Academic Press,
New York, 1980.
- VARZU, M.E., At. Abs. Newsl. 11 (2), 45, 1972.
- VERLOO, M., Med. Fac. Land bouwn Rijksuniv. Gent. 47/4, 1205, 1982.
- WELZ, B., "Abuse of the analyte additional technique in AAS", Fresenius Z. An.
Chem. 1986, 325, 95-101.
- WEST, T.S., Bunseki Kaçaku, Special Issue, 1981, s. 103-115.
- YİĞİT, V. ve ARKADAŞLARI, "TÜBİTAK VIII. Bilim Kongresi", Çevre Araştırma
Grubu, 3-7 Kasım 1980, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ**Adı** : Fevzi KILIÇEL**Baba adı** : Mustafa**Ana adı** : E. Fatma**Doğum yeri** : Ereğli / KONYA**Doğum tarihi** : 10/11/1955

İlk ve orta öğrenimini Konya'da tamamladı. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. Sümerbank Ereğli Pamuklu Sanayii'nde, Sümerbank Genel Müdürlüğü'nde, Elazığ Anadolu Lisesi'nde, Afyon Polis Koleji'nde, Kayseri Polis Koleji'nde, Ankara Polis Koleji'nde görev yaptı. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisansını bitirdi. Halen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.