

**KARAMAN İLİNDE YETİŞTİRİLEN BAZI
TAHILLARIN AĞIR METAL
İÇERİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Onur GÜLADA

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Ekim-2015

T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARAMAN İLİNDE YETİŞTİRİLEN BAZI TAHILLARIN AĞIR METAL
İÇERİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Onur GÜLADA

Anabilim Dalı: Kimya
Programı : Analitik Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

KARAMAN-2015

TEZ ONAYI

Onur GÜLADA tarafından hazırlanan “**Karaman ilinde yetiştirilen bazı tahılların ağır metal içeriklerinin araştırılması**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.
Kimya Bölümü)

.....

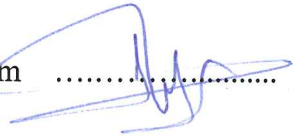
Prof. Dr. İbrahim YILMAZ

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.
Kimya Bölümü)

.....

Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

(Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim
Fak. Kimya Eğitimi Bölümü)

.....

Tez Savunma Tarihi: 23/10/2015

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Onur GÜLADA

Ekim, 2015

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARAMAN İLİNDE YETİŞTİRİLEN BAZI TAHILLARIN AĞIR METAL İÇERİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Onur GÜLADA

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Ekim, 2015, 68 sayfa

Bu tez çalışmasında Karaman ili havzasında yetiştirilen bazı tahıllardaki ağır metal içeriklerinin belirlenmesi ve miktarlarının hesaplanması hedeflenmektedir. Karaman ilimiz tahıl alanında çok önemli bir yer tutmaktadır. Çevresel faktörlerinin etkisiyle tahıllarda bazı ağır metal birikiminin olacağı düşünülmektedir. Canlı ve insan sağlığı bakımından bu konunun araştırılması son derece önemlidir. Karaman ilinin şehir merkezi ve çeşitli köylerinden hasattan hemen önce tahıl örnekleri toplanmıştır. Örneklerin alındığı tarladan toprak örnekleri de alınmıştır. Alınan örnekler açık havada ve tozsuz ortamda kurutulmuştur. Bitki ve topraktan alınan örnekler havanda öğütülerek ince elek ile elenmiştir. Örnekler sabit ağırlığa ulaşmaya kadar 70-105 °C'deki fırında kurutulmuştur. Kurutulmuş tahıl örnekleri yaş yakma ve toprak örnekleri asitte çözünürleştirme işlemleri uygulanarak çözelti haline getirilmiştir. Örnekler ağır metal içerikleri bakımından AAS metodu ile ölçülerek kirlilik olup olmadığı değerlendirilmiştir. Sonuçlar standart değerler ile karşılaştırılmış ve standart değerler civarında olduğu, kirlilik oluşturacak seviyede olmadığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Arpa, Buğday, Çavdar, Yulaf, Ağır metaller, AAS

ABSTRACT

Ms. Thesis

THE DETERMINATION OF HEAVY METAL CONTENTS IN SOME CEREALS IN KARAMAN CITY

Onur GÜLADA

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

October, 2015, 68 pages

In this thesis, some heavy metal contents in some cereals grown in Karaman basin study is aimed at identifying and calculating the amount. Karaman province occupies a very important place in our grain fields. It would be of some heavy metal accumulation in grains under the influence of environmental factors are being considered. Live and study of this issue is extremely important for human health. Karaman just before harvest grain samples from the city center and the various villages of the province were collected. Soil samples were also taken from the fields where samples are taken. Reference samples are dried in the open air and dust-free environment. Plant and will be milled and sieved samples taken from the soil air with a fine sieve. Samples were dried in an oven at 70-105 ° C until it reaches constant weight. Dried grain samples and soil samples in acid solubilization age burning took into applying the solution. The samples were evaluated in terms of whether the pollution measured by AAS method heavy metal contents. The results were compared with standard values and were found to be about the standard value, to be not pollution.

Key Words: Barley, Wheat, Rye, Oats, Heavy metals, AAS.

ÖN SÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim süresince yardımlarından dolayı danışmanım Sayın Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL'e teşekkürlerimi arz ederim. Yüksek lisans tez aşamasında yapılan örnek ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Uzman Sayın Hacer Sibel KARAPINAR'a, tez yazım aşamasında bana destek olan biricik çocuklarıma ve hayatımın her aşamasında desteğini hep hissettiğim eşim Türkay GÜLADA' ya ve anneme teşekkür ederim.

Onur GÜLADA

Ekim, 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Ağır Metaller.....	4
2.1.1. Arsenik (As).....	4
2.1.2. Bizmut (Bi)	6
2.1.3. Kadmiyum (Cd)	6
2.1.4. Kobalt (Co)	8
2.1.5. Krom (Cr)	9
2.1.6. Bakır (Cu)	11
2.1.7. Mangan (Mn).....	13
2.1.8.Nikel (Ni).....	14
2.1.9. Kurşun (Pb).....	15
2.1.10. Çinko (Zn).....	18
2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	19
2.2.1. Boltzmann Eşitliği	20
2.2.2. Beer-Lamber Kuralı.....	20
2.2.3. Işın Kaynakları.....	21
2.2.3.1. Monokromatör	22

2.2.3.2. Dedektör.....	22
2.2.4. Atomlaştırıcılar	22
2.2.4.1. Alevli Atomlaştırıcılar	22
2.2.4.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar	23
2.2.4.3. Soğuk Buhar Yöntemi	23
2.2.4.4. Hidrür Yöntemi.....	24
2.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Görülen Girişimler ve Önlenmesi.....	24
2.2.5.1. Kimyasal Girişimler.....	24
2.2.5.2. Spektral Girişimler.....	25
2.2.5.3. Zemin Girişimi.....	26
2.2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini.....	26
2.2.6.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi	27
2.2.6.2. Standart Ekleme Yöntemi.....	27
2.2.7. Doğruluk	27
2.2.8. Hassaslık	28
2.2.9. Duyarlık	28
2.2.10. Gözlenebilme Sınırı (LOD)	28
2.2.11. Tayin Sınırı (LOQ)	28
2.3. İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)	29
2.3.1. İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma (ICP).....	29
2.3.2. Optik Kısım.....	30
2.3.3. Atomik Spektroskopisi Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	30
2.4. Kaynak Araştırması	31
3. MATERYAL VE METOD	37
3.1. Numune Toplama	37
3.2. Numune Hazırlama	37
3.2.1. Tahıl ve Toprak Numunelerinin Hazırlanması	37

3.2.2. Tahıl ve Toprak Numunelerinin Numaralandırılması	37
3.2.2.1. Topraklar.....	37
3.2.2.2. Tahıllar.....	38
3.2.2.2.1. Arpa	38
3.2.2.2.2. Buğday	38
3.2.2.2.3. Çavdar.....	39
3.2.2.2.4. Yulaf	39
3.2.3. Tahıl ve toprak numunelerinin çözeltilerine getirilmesi.....	39
3.2.4. Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	39
3.2.5. Ölçmelerde Kullanılan Alet, Malzeme ve Kimyasal Maddeler.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
5. SONUÇ.....	61
6. KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Bazı toprak ve bitki eser elementlerinin kabul edilebilme sınırı ve yer kabuğundaki oranları	35
Çizelge 2.2. Bazı ağır metallerin toksik etki gösterme sınırları	36
Çizelge 3.1. Standart Çözeltiler.....	40
Çizelge 3.2. Analizde kullanılan oyuk katot lambalarla ilgili parametreler	42
Çizelge 4.1. Köylerdeki tahıl topraklarında bulunan ağır metallerin konsantrasyonları (ppm)	43
Çizelge 4.2. Köylerdeki arpa bitkilerinde bulunan ağır metallerin konsantrasyonları (ppm).....	44
Çizelge 4.3. Köylerdeki buğday bitkilerinde bulunan ağır metallerin konsantrasyonları (ppm)	44
Çizelge 4.4. Köylerdeki çavdar bitkilerinde bulunan ağır metal konsantrasyonları (ppm).....	46
Çizelge 4.5. Köylerdeki yulaf bitkilerinde bulunan ağır metal konsantrasyonları (ppm).....	46
Çizelge 4.6. Köylerden toplanan tahılların kendi aralarında bulunan ağır metal konsantrasyonları (ppm).....	46
Çizelge 5.1. Toprakta bulunan ortalama element miktarları ve değerlendirme (ppm)...	61
Çizelge 5.1. Tahılda bulunan ortalama element miktarları ve değerlendirme (ppm)....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi genel şeması.....	19
Şekil 4.1. Toprak numunelerinde bulunan Bi elementi konsantrasyonları (ppm).....	47
Şekil 4.2. Toprak numunelerinde bulunan Cd elementi konsantrasyonları (ppm).....	47
Şekil 4.3. Toprak numunelerinde bulunan Co elementi konsantrasyonları (ppm).....	48
Şekil 4.4. Toprak numunelerinde bulunan Cu elementi konsantrasyonları (ppm).....	48
Şekil 4.5. Toprak numunelerinde bulunan Cr elementi konsantrasyonları (ppm).....	49
Şekil 4.6. Toprak numunelerinde bulunan Mn elementi konsantrasyonları (ppm).....	49
Şekil 4.7. Toprak numunelerinde bulunan Ni elementi konsantrasyonları (ppm).....	50
Şekil 4.8. Toprak numunelerinde bulunan Pb elementi konsantrasyonları (ppm).....	50
Şekil 4.9. Toprak numunelerinde bulunan Zn elementi konsantrasyonları (ppm).....	51
Şekil 4.10. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Bi elementi ortalama konsantrasyonları (ppm).....	51
Şekil 4.11. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Cd elementi ortalama konsantrasyonları (ppm).....	52
Şekil 4.12. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Co elementi ortalama konsantrasyonları (ppm).....	52
Şekil 4.13. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Cu elementi ortalama konsantrasyonları (ppm).....	53
Şekil 4.14. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Cr elementi ortalama konsantrasyonları (ppm).....	53
Şekil 4.15. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Mn elementi ortalama konsantrasyonları (ppm).....	54
Şekil 4.16. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Ni elementi ortalama konsantrasyonları (ppm).....	54
Şekil 4.17. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Pb elementi ortalama konsantrasyonları (ppm).....	55
Şekil 4.18. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Zn elementi ortalama konsantrasyonları (ppm).....	55
Şekil 4.19. Tahıl numunelerinde bulunan Bi elementi ortalama konsantrasyonları.....	56
Şekil 4.20. Tahıl numunelerinde bulunan Cd elementi ortalama konsantrasyonları.....	56
Şekil 4.21. Tahıl numunelerinde bulunan Co elementi ortalama konsantrasyonları.....	57
Şekil 4.22. Tahıl numunelerinde bulunan Cu elementi ortalama konsantrasyonları.....	57
Şekil 4.23. Tahıl numunelerinde bulunan Cr elementi ortalama konsantrasyonları.....	58
Şekil 4.24. Tahıl numunelerinde bulunan Mn elementi ortalama konsantrasyonları.....	58

- Şekil 4.25.** Tahıl numunelerinde bulunan Ni elementi ortalama konsantrasyonları.....59
- Şekil 4.26.** Tahıl numunelerinde bulunan Pb elementi ortalama konsantrasyonları.....59
- Şekil 4.27.** Tahıl numunelerinde bulunan Zn elementi ortalama konsantrasyonları.....60
- Şekil 4.28.** Toprak numunelerinde bulunan elementlerin ortalama konsantrasyonları...60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
As	Arsenik
Bi	Bizmut
CaCl₂	Kalsiyum Klorür
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
Hg	Civa
HCl	Hidroklorik Asit
HNO₃	Nitrik Asit
HClO₄	Perklorik Asit
H₂O₂	Hidrojen Peroksit
H₂SO₄	Sülfürik Asit
Mn	Mangan
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
Se	Selenyum
Zn	Çinko
<	Küçüktür
>	Büyüktür

Kısaltmalar**Acıklama**

AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
Bkz	Bakınız
°C	Santigrat Derece
cm³	Hacim
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DC	Doğru Akım
DTPA	Dietilentriamin Pentaasetik Asit
g	gram
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
HGAAS	Hidrit Jenerasyon Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
°K	Kelvin
LD	Öldürücü Doz
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
m	Kütle
mA	Mili Amper
mg	Miligram
µg	Mikrogram
mL	Mililitre
mol	Madde miktarı
MRL	Maksimum Kalıntı Limiti
ND	Ölçülemedi
nm	Nano Metre
Ort.	Ortalama
pH	Asitlik Derecesi
ppb	Milyarda bir (µg/kg)
ppm	Milyonda bir (mg/kg)
SD	Standart Sapma

Kısaltmalar**TGK****t/ha****UV****WHO****Açıklama**

Türk Gıda Kodeksi

Ton/hektar

Ultra Viyole

Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

İnsanlar yaşamları süresince, doğaya ve doğada cereyan eden olaylara ilgi duymuşlardır. Toprakta belirli şartlarda çimlenen tohumun kök, gövde ve yaprak gibi organları oluşturması, ilk insanların ilgilendiği önemli konulardan birisi olmuştur. Çünkü insanoğlunun hayatını devam ettirebilmesi gıda hammadde ve enerji kaynağı olarak her zaman bitki yaşamına bağlı olmuştur. Bitkiler gelişip fizyolojik dönemlerini tamamlamada gereksinim duydukları maddeleri kolayca topraktan kökleri vasıtasıyla almaktadırlar. Bu maddeler bitkide buldukları formda toprakta da bulunmaktadır. Bitkide bulunan bu maddelerin dışarıdan alındığı görüşü oldukça yaygındır (Brohi ve ark., 1994). Bitki beslenmesinde her besin elementinin rolü farklıdır, bunların dengeli bir şekilde bitkiye uygulanması gerekmektedir. Tarımsal açıdan çok büyük bir öneme sahip olan bitkiler, besin elementlerini alırlarken dışarıdan bir takım olumsuzluklarla karşı karşıya kalmaktadırlar. Bu olumsuzluklar bitkinin hayatiyetini sınırlamada önemli rol oynamaktadır (Melih ve ark., 2009).

Bitkilerin yaşamaları için gerekli olan elementlere “bitki besin elementleri” denilmektedir. Bitki dokularının analizinde doğada bulunan tüm elementleri hemen hemen bulmak mümkündür (Melih ve ark., 2009). Her ne kadar bitkilerin besin iyonları alımı seçici ise de, yetiştirme ortamında yayayışlı formda bulunan besin elementleri oranı arttıkça, bitki bünyesine pasif yollarla geçebilen bazı ağır metaller, bitkilere alınarak besin zincirine dâhil olmaktadır. Bunun sonucu olarak bitkilere ve bitkilerle beslenen insan ve hayvanlara toksik etkiler yapabilmektedirler (Melih ve ark., 2009). Çünkü bitkiler yetiştikleri ortamda bulunan elementleri kendileri için gerekli olsun veya olmasın az da olsa bünyelerine almaktadırlar. Ancak bu elementlerden 16 tanesi (C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, B, Tl, ve Mo) bütün bitkiler için mutlak gerekli besin maddeleridir. Diğer 6 element (Co, Al, Na, Si, Ni ve V) ise sadece bazı bitkilere veya proseslere gerekli olduğu kabul edilen yararlı elementlerdir (Yıldız, 2003).

Ülkemizin gerek hızla sanayileşmesi ve gerekse her geçen gün artan trafik yoğunluğuna maruz kalması diğer birçok kirleticiyile beraber ağır metallerin de çevredeki miktarlarını arttırmaktadır. Bu durum özellikle aktif hareket etme yeteneği olmayan bitkilerde başta ürün kaybı olmak üzere birçok olumsuzluğa neden olmaktadır (Munzuroğlu ve Gür, 2000).

Endüstrileşme ve kentleşmenin doğada meydana getirdiği en önemli sorunlardan birisi çevre kirliliği olarak kabul edilmektedir (Bayçu, 1997). Son dönemlerde madenlerin, metal ve kimya fabrikalarının çok yaygın olarak kullandıkları metal içeren mantar ilaçları ile ahşap koruyucuları, büyük sanayi komplekslerinin yaydığı gaz ve tozların toprak ve bitkileri kirlettiği belirtilmektedir (Peterson, 1993). Özellikle ağır metal kirliliği bu tip topraklar üzerinde yaşayan bitkiler için büyük bir potansiyel tehlikedir. Bu yüzden de bu tür ağır metal kirliliği görülen topraklar üzerinde farklı ıslah işlemleri uygulayarak verimliliğin artırılmasına yönelik yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Gieger ve ark., 1993).

Atmosferdeki değişik gaz ve parçacıkların fazlalığı, fabrika bacalarından çıkan hava kirleticiler ve atıkları toprak ve bitki verimliliğine olumsuz etkide bulunmaktadır (Melih ve ark., 2009).

Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında endüstri gelişimine bağlı olarak ortaya çıkan ve artarak devam eden hava ve ağır metal kirliliği günümüzde bütün canlıları tehdit eder hale gelmiştir. Bu tehdit ekosistemlerin primer üreticileri konumundaki bitkiler üzerinde çok daha fazladır. Bu metallerin bitkilerin vejetatif organlarını önemli derecelerde etkilediği birçok çalışmada tespit edilmiştir. Fakat metal kirliliği sadece vejetatif organları değil, aynı zamanda generatif organları da etkilemektedir (Zheljaskov ve Nielsen, 1996).

Ağır metalin tanımı daha çok çevresel problemler olduğunda ortaya çıkmakta ve nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal olarak tarif edilmektedir. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu grubun içine kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal girmektedir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde bağlı olarak bulunurlar (Kahvecioğlu ve ark., 2007).

Yüksek konsantrasyonlardaki bazı ağır metaller, bitkileri ve bitkilerle beslenen insan ve hayvanları olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Krom, nikel ve kurşun topraklarda 10-100 mg/kg arasında, kadmiyum ise 1 mg/kg'ın altında bulunuyorsa bu miktarlar normal seviyeler olarak kabul ediliyor. Kadmiyum ve kurşun çevresel kirleticiler olarak insanlar ve hayvanlarda ciddi sağlık sorunları yaratmaktadırlar; krom esansiyel bir mikro elementtir ve yüksek konsantrasyonlarda memeliler ve diğer hayvanlar için

toksik bir element iken, nikel ise aynı grup canlılar için olası kanserojen bir elementtir. Bununla beraber, nikel yüksek bitkiler için esansiyel besin elementi olarak kabul edilmiştir. Topraklarda ekstrakte edilebilir ağır metal konsantrasyonları: Cd için 1 mg/kg, kobalt için 10 mg/kg, bakır için 0,1 mg/kg, selenyum için 10 mg/kg, vanadyum için 0,5-1 mg/kg, Nikel için 100 mg/kg in üzerinde olduğu durumlarda toksik etkiler ortaya çıkabilmektedir (Yıldız, 2001). Ağır metaller içinde en şiddetli zehir etkisi olanların Cd, Pb ve Hg olduğu ifade edilmektedir (Çepel, 1997).

Metaller doğal olarak meydana gelir ve bazıları küresel ekosistemlerin gerçek parçalarıdır. Bakır ve çinko gibi metaller yaşam için gereklidir. Bitkide çinko, metabolizma olaylarını düzenleyen enzim sistemi için gereklidir. Ancak kurşun ve civa gibi diğer metallerin faydalı bir biyokimyasal fonksiyon yerine getirdiği bilinmemektedir (Allan,1997). Yüksek yoğunluklarda zehirli olmalarına rağmen, bakır ve çinko, zehirli fakat gerekli olmayan elementlerden olan civa ve kurşundan ayrı olarak fotosentetik elektron naklinde anahtar rol oynayan moleküllerin parçası ve çoğu enzim aktivitesi için gerekli mikro besin elementleridir (Raven ve ark., 1999).

Ağır metal kirliliği dünya üzerinde pek çok yerde biyosferi etkiler (Cunnigham ve ark., 1997; Raskin ve Ensley, 2000; Meagher, 2000). Topraktaki metal konsantrasyonları ya insan aktivitelerinin bir sonucu olarak ya da toprağın jeolojik orijinine bağlı olarak 1mg/kg'dan (ppm) 100.000 mg/kg'a kadar değişen oranlardadır (Blaylock ve Huang, 2000). Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn gibi topraklardaki bazı ağır metallerin fazla konsantrasyonları doğal su ve karasal ekosistemlerinin bozulmasına sebep olur (Gardea-Torresday ve ark. 1996; Meagher, 2000). Bazı ağır metaller düşük dozlarda bitkiler için önemli mikro-elementlerdir; fakat yüksek dozlar bitki türlerinin çoğunun büyümesini engeller ve metabolik düzensizliğe sebep olabilirler (Fernandes ve Henriques, 1991; Claire ve ark., 1991). Araştırmacılar bazı bitki türlerinin metal ağırlıklı topraklarda endemik olduğunu ve ağır metallerin ve diğer toksik bileşenlerin alışılmış miktarından daha fazlasını tolere edebileceğini bildirmişlerdir (Banuelos ve ark., 1997; Blaylock ve Huang, 2000; Raskin ve Ensley, 2000; Dahmani- Muller ve ark., 2000).

Bu çalışmanın temel amacı, "Karaman'ın zirai alanlarından toplanan arpa, buğday, yulaf, çavdar bitkilerinde ve topraklarında As, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb ve Zn gibi ağır metallerin AAS ile miktarlarının belirlenmesidir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ağır Metaller

Özgül ağırlıkları 5 g/cm^3 ' den, atom numarası 20 den fazla olan elementler periyodik cetvelin geçiş elementleri olarak tanınan geniş bir gruba aittirler. Aslında ağır metal terimi, literatüre çevre kirliliği ile girmiştir. Kirlenme ve toksisite bakımından bir anlam olarak kullanılmaktadır. Bu grubun içine 70 kadar element girmekle birlikte ekolojik bakımdan önemli 20 element dikkati çekmektedir (Fe, Mn, Zn, Cu, V, Mo, Co, Ni, Cr, Pb, Be, Cd, Tl, Sb, Se, Sn, Ag, As, Hg, Al). Bunların bir kısmı (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Ni) bitki ve hayvanlar için mikrobesein maddesi olabilmekte, izin verilebilir sınırı aşmadığı sürece toksik olmamaktadırlar (Yıldız, 2004).

2.1.1. Arsenik (As)

Arsenik, yerkabuğunda geniş bir alana yayılmış ve yerkabuğundaki ortalama konsantrasyonu 2 ppm olan, 5.78 g/cm^3 yoğunluğa sahip olan bir metaloid elementidir. Arsenik 200'den fazla mineral türünde bulunmakla beraber doğada jeolojik olarak geniş bir alana yayılmış trivalent ve pentavalent formlarda yiyecek ve yeraltı sularında mevcut olup en çok bilinen minerali arsenopirittir (FeAsS).

Endüstride arseniğin en bilinen uygulamaları yarı iletken teknolojilerinde ve laser üretimindedir. Bunun yanında antik çağlardan beri bilinen bir kullanım alanı daha vardır, o da zehirdir. İnorganik arsenik bileşikleri 60 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda oral yolla vücuda alındığında insanlar için sonuç ölümdür (Habashi, 1997; www. webelements. com; ATSDR, 2000; Güven ve ark., 2007). Arseniğin metalik formda kullanılmasının herhangi bir faydası olmadığı için bu tür çalışmalar genellikle yapılmamaktadır. Elementel arsenik suda çözünmezken inorganik arsenik tuzları, pH ve iyonik ortama bağlı olarak geniş aralıkta çözünürlükler göstermektedir. Madencilik, demir-dışı metallerin ergitilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel prosesler arseniğin hava, su ve toprağa yayılarak kirlenmesine sebep olmaktadır. Arsenik içeren tarımsal ilaçların kullanılması ve kereste muhafazasında arsenik kullanılması çevre kirliliğine neden olmaktadır (www. inchem. org; WHO,

1996; ATSDR, 2000; Güven ve ark., 2007). Kırsal bölgelerde havadaki ortalama toplam arsenik konsantrasyonu 0.02 ile 4 ng/m³ arasında değişirken bu miktarlar kentsel bölgelerde 3 ile 200 ng/m³ arasında değişmektedir. Okyanusa açık deniz suyunda arsenik konsantrasyonu 1-2 µg/L civarındadır. Arsenik, yeryüzü sularına geniş oranda yayılmakta olup nehir ve göllerdeki konsantrasyonu genelde 10 µg/L'nin altında değişmektedir. Yeraltı sularındaki arsenik seviyesi, volkanik kayalar ve sülfürlü minerallerin depolandığı yerler hariç, ortalama 1-2 µg/L'dir. Ortalama sediment konsantrasyonu 5-3000 mg/kg arasında değişirken kirliliğin fazla olduğu yerlerde bu değer yükselmektedir. Topraktaki zemin konsantrasyonu 1-40 mg/kg arasında olup ortalama değerler 5 mg/kg civarında değişmektedir (www.inchem.org; ATSDR, 2000; Güven ve ark., 2007). Arseniğin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır. Aslında düşük miktarlardaki arsenik (yetişkinler için 20 µg/gün (WHO, 1996) insan vücudu için gerekli mineraldir (www.healthy.net; Güven ve ark., 2007). Doğal olarak yeryüzünde ve yiyeceklerde bulunan arsenatlar şeklindeki organik arsenik bileşikleri çok zehirli değildir. Vücut tarafından böbreklerde kolaylıkla giderilirler. Arseniktrioksitler gibi, inorganik arsenik bileşikleri endüstriyel olarak kullanılırlar ve toprağı, dolayısıyla yiyecek maddelerini kirleterek esas problemi teşkil etmektedir. Bunlar vücutta, saçta, ciltte, tırnaklarda ve iç organlarda birikmektedir. Ortalama olarak insan vücudunda 10-20 mg/kg'ın üzerindeki oranlarda bulunan arsenik problem yaratır. Böbrek fonksiyonlarındaki azalma da arsenik birikimini artırır. Arsenik absorpsiyonu en fazla %5 gibi düşük oranlarda gerçekleşmekte olup büyük kısmı dışkı ve idrar yoluyla vücuttan atılmaktadır (www.healthy.net; Güven ve ark., 2007). Tavsiye edilen güvenlik limiti yetişkinlerde 15 µg/kg'dır (vücut ağırlığı/hafta) (WHO, 1996; ATSDR, 2000 ; Güven ve ark., 2007). Çözünebilen inorganik arsenik bileşikleri kuvvetli zehir olduklarından yüksek dozlarda emilimi, sindirim sistemi semptomlarına, kardiyovasküler ve sinir sistemi fonksiyonlarında bozukluklara ve sonuçta ölüme neden olmaktadır. İçme suyundaki arseniğin (≤ 50 µg/L) uzun süreli etkileşimi sonucunda deri, akciğer ve böbrek kanserine yakalanma riski çok yüksek olup aynı zamanda deri görüntüsünün değişimi görülmektedir. Mesleki arsenik alınımı büyük oranda solunum yoluyla olup genelde akciğer kanseri ile sonuçlanmaktadır (Habashi, 1997; www.epa.gov; ATSDR, 2000; Güven ve ark., 2007).

Besin maddelerinden alınan günlük toplam arsenik, çoğunlukla 20 ile 300 µg/gün'dür.

Besinlerin içindeki arseniğin yaklaşık %25'i inorganik olup, bu durum besinin emilim şekline yüksek oranla bağlıdır. Arseniğin akciğerlere etkisi sigara içenlerde yaklaşık 10 µg/gün iken, sigara kullanmayanlarda 1 µg/gün'dür (www.inchem.org ; Güven ve ark., 2007).

2.1.2. Bizmut (Bi)

Uz. Dr. Kemal Aslan'ın araştırması sonucuna göre bizmutun tanımı ve özelliği aşağıdaki gibidir.

Kozmetikler, dezenfektanlar, lehim işleri, bazı ilaçlar (sifiliz tedavisinde özellikle) ile zehirlenmeye neden olmaktadır. Bizmut ve tuzları böbrek rahatsızlıklarına neden olabilir ve bu rahatsızlıkların derecesi genellikle hafiftir. Yüksek dozları ölümcül olabilmektedir. Endüstriyel olarak ağır metaller arasında en az toksik olanlar arasında kabul edilmiştir. Ciddi ve bazen ölümcül zehirlenmeler, vücuda yüksek dozların kapalı vücut kısımlarına enjeksiyonu (ilaç olarak kullanıldığında) ile ve yanıklara fazla tatbiki (çözünür bizmut formunda) ile meydana gelmektedir. Gingivitis gözlemlendiği zaman bizmutun kullanımının durdurulması gerektiği belirtilmektedir, aksi halde ciddi ülser stomatit ile sonuçlanabilir. Diğer toksik sonuçlar da meydana gelmektedir. Bizmut, insan için kanserojen olarak kabul edilmemektedir. Gıdalardan kaynaklanan bizmut toksisitesi henüz tanımlanmamıştır.

2.1.3. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmektedir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yer almaktadır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Kadmiyum empürüte olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunup ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliğine neden olmaktadır.

İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır (www.msceast.org; Kahvecioğlu ve ark., 2007)

Kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada ve benzer yapılarda bulunmaktadır. Bu iki metal insan vücudunda da benzer strüktürel ve fonksiyonel özellikler göstermektedirler. Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmektedir ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Zn ve Cd'un vücut içindeki oranları Cd zehirlenmesi Zn yetersizliğiyle arttığından çok önemli olmaktadır. Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte ve dolayısıyla Zn eksikliği ve Cd zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir. Kadmiyum diğer ağır metallerle içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd⁺² halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınıp akümüle olma özelliğine sahiptir.

İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50'li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlamaktadır. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmayıp ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta yada kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg' a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilmektedir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir.

Yiyecekler yoluyla alınan kadmiyumun yanı sıra su boruları yoluyla, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

Kadmiyum vücutta %20'lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orana sahiptir. Kadmiyum içeriği 0,01 mg/m³ havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri

genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0,05 mg/kg kadmiyum alınımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0,005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır (www.epa.gov.tr; Kahvecioğlu ve ark., 2007). Kadmiyumdaki kaynaklanan akut zehirlenmede öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıya beraber kusmayla 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek 1 hafta içinde yeni bir yüklemeye söz konusu değil ise kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük molekülü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alınımı (60-480 µg/g böbrek) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açmaz ve etki kuşlarda dâhil olmak üzere tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülmektedir. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesi de önemli etkilerdir (www.epa.gov.tr; www.osha-slc.gov; Kahvecioğlu ve ark., 2007). Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1993) kurşun 1. sınıf kansorejendir (Duffus, 1980).

2.1.4. Kobalt (Co)

Kobalt adını ortaçağ avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, erimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “Kobold” tanımlamasından almaktadır. M.Ö. 2000’li yıllardan beri kobalt bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmasına rağmen, element olarak 1742 yılında İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından yeni bir metal olarak ve 1780’de Torbern Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır (Habashi, 1997; Sibley, 1986; Küchler, 1986; Kartal ve ark., 2007). Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (% 0,25 Co) dışında, tahmini rezervi $5,7 \times 10^6$ ton olarak tahmin edilmektedir (Sibley, 1986). Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin

iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılabilir.

Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar (eritem) şeklinde; özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar kobalt bileşikleriyle temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır (www.inchem.org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007).

Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmış ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır. Buna rağmen kobalt, krom ve molibden içeren alaşımların, kobalt (II) sülfat ve kobalt (II) klorürün, kobalt-alüminyum-krom spinel oksit, kobalt (II, III) oksit, kobalt naftanat ve kobalt (III) asetatın kansere sebep olduğunu gösteren kesin veriler mevcut değildir (www.inchem.org; Kobalt Metal ve Kobalt Verbindungen, 2001; Kartal ve ark., 2007). Kobalt-oksitler (CoO, Co₃O₄), Kobalt karbonat (CoCO₃), kobalt klorür hegzahidrat (CoCl₂·6H₂O), kobalt nitrat hegzahidrat (Co(NO₃)₂·6H₂O) ve kobalt asetat tetrahidrat (Co(CH₃COO)₂·4H₂O) için akut oral zehirlenme sınırları sırasıyla; 1750, 630, 766, 691 ve 821 mg/kg'dır (Habashi, 1997; Kartal ve ark., 2007).

2.1.5. Krom (Cr)

Vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her yerde bulunan bir metal olup havada > 0.1 µg/m³ ve kirlenmemiş suda ortalama 1 µg/L bulunmaktadır. Pek çok toprakta az miktarda krom (2 -60 mg/kg) bulunurken, kirlenmemiş bazı topraklarda bu değer 4 g/kg' a kadar çıkabilmektedir (www.inchem.org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007). İlk kez 1789' da Fransız L. N. Vauquelin tarafından üretilmiş ve çok renkliliğinden dolayı yunanca renkler anlamına gelen krom olarak adlandırılmıştır. Günümüzde özellikle alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kâğıt ürünlerin yanması neticesinde doğada altı değerlikli

(hexavalent) krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri indirgeniyor. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çöker. Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı oksidasyon kademesine ve oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına bağlıdır. Günde ortalama krom alımı (tüm değerliklerde) ortalama 30-200 µg'dır ve bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar. Günde 250 µg' a kadar alınan kromun vücut sağlığına zararı yoktur. Yaklaşık olarak alınan Cr^{3+} ün % 0.5 – 3'ü vücut tarafından adsorbe edilirken Cr^{6+} 'nın sindirim sistemindeki adsorbsiyonu Cr^{3+} 'ün 3-5 kat (yaklaşık %3-6 Cr^{6+}) daha fazla olmaktadır. Adsorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak atılır ve günlük atılan krom 0.5 - 1.5 µg olup bu da günlük alınan kroma yaklaşık olarak eşittir. Çözeltideki krom deri tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbrekler gider ve dışarı atılır (www.inchem.org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007). Günlük alınan krom miktarı tüketilen besin maddeleri ile ilişkilidir. Et, hububat, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır, süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve ise az miktarda krom ihtiva eder. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker hastalığı olarak kendini gösterir. (WHO, 1996; Kartal ve ark., 2007). Krom eksikliği, kurşunun toksikliğini artırırken, biyolojik sistemlerdeki aşırı Cr^{6+} farklı tipte kanser oluşumuna neden olmaktadır. Kromat bilenen en genel alerjen maddedir. Ancak krom kaynaklı cilt kanserine rastlanmamıştır. Pek çok araştırma sonucunda, solunum ve deri teması sonucunda kroma maruz kalan kişilerin sağlık sorunu ile karşılaştıkları tespit edilmesine rağmen kesin sınır değerleri belirlenmemiştir. Cr^{6+} 'nın hava yoluyla vücuda alınması ile burun akmaları, burun kanamaları, kaşınma ve üst solunum yollarında delinmelerin yanı sıra kroma karşı alerji gösteren insanlarda da astım krizleri görülmektedir. Cr^{3+} 'nin havayla alınması solunum yollarına Cr^{6+} kadar negatif etki yapmamaktadır. Yetişkin bir insan için ağızdan alınan öldürücü doz 50 - 70 mg Cr^{n+} /kg'dır (www.inchem.org; Kartal ve ark., 2007). Hegza valent krom (Cr^{6+}) tri valent kroma (Cr^{3+}) göre daha toksiktir (Merts, 1987; WHO, 1996; Kartal ve ark., 2007). Kromun üç bileşikleri kullanılan işletmelerde çalışan insanlarda kanser vakalarına rastlanmamıştır. Ayrıca Cr^{3+} ile yapılan testlerde deney hayvanları üzerinde her hangi

bir negatif etki gözlenmemiştir. Kimyasal ve biyolojik olarak stabil özellik gösteren Cr^{3+} (oksidant değildir, tahrip edici değildir ve hücre zarına geçmez.) kanserojen bir madde olarak düşünülmemektedir. Ancak Cr^{6+} hücre zarından kolaylıkla geçerek Cr^{3+} a indirgenir hegzavalent kromun biyolojik etkisi bu indirgenmede reaksiyonundan kaynaklanır. Cr^{6+} hücre içindeki ögelere Cr^{3+} gibi bağlanarak bu ögelerin fonksiyonlarına zarar ve bu redüksiyonun toksik özellik taşıdığı varsayılmaktadır (www.inchem.org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007) . Yüksek dozda Cr^{6+} bileşiklerinin alımına bağlı olarak şiddetli ve sıklıkla ölümlerle sonuçlanan patolojik değişimler ortaya çıkar. Günlük doz sınırları içinde alınan Cr^{3+} bileşiklerinin insanlara veya hayvanlara zararları görülmemiştir. Altı değerlikli krom bileşikleri deri, sindirim sistemi ve akciğerler için temas ettikleri durumlarda tahriş edici ve korozif özellik gösterirler. Hegzavalent krom bileşiklerinden en yaygın olanı kromik asit (CrO_3) tir. Kromik asit banyolarının, laboratuvar cam malzemelerinin ıslatılmasında ve temizlenmesinde kullanılmaktadır ve ortak laboratuvar koşullarında bu uygulama hayati risk oluşturmaktadır (Kartal ve ark., 2007).

Laboratuvar denemelerinde Cr (VI)' nın kanserojen özelliği tespit edilmiştir ve kanserojen etki özellikle bronş sisteminde etkindir. Kromatlaşma yapan ve krom üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, cevherden dikromatların ($Cr_2O_7^{2-}$) üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçilerde bronşit kanserinin arttığı tespit edilmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr^{6+} 'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asit (DNA) ile bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr^{6+} gen kopyalanmasını, onarımını ve duplikasyonunu değiştirmektedir (www. inchem. org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007).

2.1.6. Bakır (Cu)

Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan 2 metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır ve adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın Latincesinden (aes cyprium=Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra Cuprum) almıştır. İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan' da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmaktadır. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir ve dünya bakır

rezervlerinin % 68' ine Şili, ABD, Sovyetler Birliği, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada; % 32'sine ise diğer ülkeler olmak üzere yaklaşık 650x106 ton olarak tahmin edilmektedir. Yıllık üretim miktarı, 14 milyon ton (2001 yılı) civarındadır (www.inchem.org; Komisyon Raporu, 2001; Kartal ve ark., 2007).

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır (Komisyon Raporu, 2001; Handbook, 1978; Kartal ve ark., 2007).

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından "Atmofil" (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır "Lithofil" (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1'i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çöker (Merian, ISBN).

Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 ile 50 ng/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0.15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çöker ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16 – 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2 - 740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur . Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir (www.inchem.org; Kartal ve ark., 2007).

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılmaktadır (www.cda.org; Kartal ve ark., 2007).

Örneğin % 1 - 20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılmaktadır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça

temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir.

Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0,1 - 2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3,7 - 5,0 mg/kg' a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3 – 19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200-400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır (www. inchem. org; W. H. O., 1996; Kartal ve ark., 2007).

Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortama 50 – 120 mg bulunan bakır, amino asitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir. Birçok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenmektedir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir (www. cda. org; Kartal ve ark., 2007). Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak biliniyor (Merts, 1987; Kartal ve ark., 2007). Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LD_{Lo}, 100 mg/kg'dır, ancak 600 mg/kg'a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilmektedir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (WHO, 1996; Habashi, 1997; Kartal ve ark., 2007).

2.1.7. Mangan (Mn)

Mangan bileşikleri atmosferik şartlarda okside olur, açığa çıkan Mn oksitler çöker ve Mn mineralleri şeklinde konsantre olur. Yüzeyde Mn birikmesi çok komplekstir ve

elektrot potansiyeli ve pH gibi çeşitli çevresel faktörlerle kontrol edilir (Bakırcıoğlu, 2009). Mn, toprak çözeltilerinde çok sayıda basit ve kompleks iyonları şeklinde bulunmaktadır. Bütün Mn bileşikleri toprak için önemlidir. Çünkü bu element bitki beslenmesi ve diğer bazı mikrobeyicilerin davranışını kontrol ettiği için gereklidir (Bakırcıoğlu, 2009).

Mn bileşiklerinin çeşitli toprak çevreleri altında çabucak yükseltgendiği ve indirgendiği bilinilmektedir. Oksidasyon şartları Mn bulunabilirliğini azaltır, fakat indirgeme şartları ise bu elementlerin toksik aralıkta bulunabilirliğini arttırabilir (Bakırcıoğlu, 2009).

Toprak çözeltilerinde bulunabilen çözülmüş Mn türleri 25-8000 µg/L arasındadır. Nötral ve asidik topraklardaki çözeltiler için çözünebilir Mn miktarı 1-100 µg/L dir.

Topraktaki Mn'nin çözünürlüğü önemlidir. Çünkü bitkiler tarafından alınan Mn, topraktaki çözünebilir Mn'ye bağlı olmaktadır. İyi sulanmış topraklarda Mn'nin çözünürlüğü toprak asitliği arttıkça artar. İyi sulanmış topraklarda Mn'nin çözünürlüğü toprak asitliği arttıkça artar. Fakat bazik pH'da, Mn'nin çözünürlüğü Mn'nin anyonik kompleksler oluşturması ve organik ligandlarla kompleks oluşturması nedeniyle artar

(Bakırcıoğlu, 2009). Toprak analizi için çeşitli ektstaktantlar kullanılmaktadır. Bitkiler tarafından alınan Mn ile en iyi korelasyon suda çözünebilir, değişebilir ve indirgenebilir fraksiyonlarda alınmıştır. Topraklarda toplam Mn için çok fazla veri bulunmaktadır. Oldukça kireçli topraklarda Mn bulunabilirliği sınırlıdır. Mn mobilitesi, artan topraklarda (iyi sulanmış pH<5.5, zayıfça havalanmış topraklar pH≥6.0) Mn toksikliği olabilir. Oldukça bazik topraklarda (pH=8) Mn toksikliği üretebilir (Bakırcıoğlu, 2009).

Bitkiler tarafından alınan Mn alımı üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bütün bu çalışmalarda Mn alımı metabolik olarak kontrol edilmekte ve Mg⁺², Ca⁺² gibi iki değerlikli katyonlara benzemektedir. Fakat Mn'nin pasif absorpsiyonu oluşmaktadır. Mn'nin çabucak alınıp, bitki içerisinde yerleştiği bilinmektedir. Bu nedenle Mn ne çözünmeyen organik ligandlara ne de kök dokularına bağlanmaz. Genelde kullanılabilir Mn, asidik ve sulanmış topraklarda bulunmaktadır. Mn miktarı bitki türlerine, yetişme durumuna, farklı ekosistemlere ve organlara göre değişiklik göstermektedir (Bakırcıoğlu, 2009).

2.1.8. Nikel (Ni)

Ni kolaylıkla mobilize olup Fe ve Mn oksitlerle birlikte çökmektedir. Fakat Ni⁺² sulu çözeltilerde oldukça kararlı olduğu için Fe⁺² ve Mn⁺²ye benzemez. Organik maddenin

Ni'i absorplama kapasitesi güçlü olduğundan, bu metal kömür ve yağlarda konsantre olur. Bu konsantrasyon organizmalarca zengin sedimenlerde ve indirgeyici şartlarda nikelin sülfürleri şeklinde çökmesinde etkileyicidir. Topraklardan Ni ekstraksiyonu için EDTA önerilir. Çünkü Ni toprak tarafından Co'ya göre daha az kuvvetle bağlanır. Toprak profilinde Ni dağılımı toprak çeşitine bağlı, organik madde, amorf oksitler ve kil fraksiyonlarıyla ilişkilidir. Yüzey topraklarında Ni konsantrasyonları 3-25 µg/L arasında değişmektedir (Bakırcıoğlu, 2009).

Organik maddenin nikeli, karbonat ve oksitlerden mobilize etmesine rağmen, aynı zamanda killer üzerinde Ni sorpsiyonu düşürdüğü ifade edilmektedir. Çünkü bu metalin organik ligantlara bağlanması çok güçlü değildir. SO₄²⁻ gibi kompleksleştirici ligantlar ve organik asitler Ni sorpsiyonu azaltır (Bakırcıoğlu, 2009).

Nikelin diğer iki değerlikli katyonlar (Co²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺) gibi organik bileşikler ve kompleksler oluştuğu bilinir. Nikelin depolanması ve taşınımının metabolik olarak kontrol edildiği bilinmesine rağmen, bu metal bitkilerde mobildir ve hem yapraklarda ve hem de tohumlarda toplanmaktadır (Bakırcıoğlu, 2009). Ni, topraktan bitkiler tarafından hemen alınır ve bitki dokusuna ulaşan Ni konsantrasyonu topraktaki Ni konsantrasyonuna bağlıdır. Hem bitki ve hem de iklim faktörleri bitkilerle Ni alımını etkiler. Fakat en önemlisi toprağın pH'sıdır. Oldukça uzun zaman zarfında bu metalin aşırı bitki büyümesini yavaşlatıp, zarar vermeye neden olmasına rağmen nikelin bitkilere toksiklik mekanizmaları üzerine etkisi iyi anlaşılmamıştır. Nikelin aşırı ve toksik miktar aralıkları 10-100 ppm arasındadır (Bakırcıoğlu, 2009).

Buğday tanelerinde nikelin ortalama değeri 0.2-0.6 ppm dir. Yulaf tanelerinde Ni miktarı çok fazladır ve 0.3-2.8 ppm arasındadır. Tahıllarda bulunan Ni ortalama değeri 0.50 ppm'dir (Bakırcıoğlu, 2009). Çevresel Ni kirlenmeleri, bu metalin bitkilerdeki konsantrasyonunu etkilemektedir. Aerosol kirliliği olan ekosistemlerde bu metal bitkinin yukarı kısımlarda fazla konsantre olur. Fakat yaprak yüzeylerinde yıkamayla kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Kanalizasyon çamurları bitkilerde Ni kirliliğinin çok ciddi kaynaklarıdır (Kabata-Pendias ve Pendias, 2001).

2.1.9. Kurşun (Pb)

Kurşunun oksidasyon durumu Pb⁴⁺, olmasına rağmen genelde Pb²⁺ şeklindedir ve doğal sularda güç çözünen diğer bazı mineralleri oluşturur. Havalanma sırasında Pb sülfürleri

yavaşça okside olur ve karbonatları oluşturarak kil mineralleri, Fe ve Mn oksitleri ve organik maddeler ile birleşir. Pb^{2+} 'nin jeokimyasal özellikleri iki değerlikli toprak-alkali grup metallerine benzer: bu nedenle kurşun hem minerallerde ve hem de sorpsiyon bölgelerinde K, Ba, Sr ve hatta Ca ile yer değiştirme yeteneğine sahiptir (Bakırcıoğlu, 2009).

Toprağın doğal Pb miktarı komşu kayalardan miras kalmıştır. Fakat geniş anlamda kurşun kirlenmesi yüzünden çoğu topraklar bu metalle zenginleşmiştir (özellikle üst kısımlar). Toprakta Pb üzerine çok fazla data bulunmamasına rağmen, yüzey topraklarında kurşunun antropojenik etki miktarlarını, topraktaki diğer Pb'den ayırmak zordur (Bakırcıoğlu, 2009).

Pb çözünürlüğü, kireçlenmeyle düşürülmektedir. Yüksek toprak pH'ında Pb, hidroksit, fosfat veya karbonatları şeklinde çökebilir, aynı zamanda oldukça kararlı Pb-organik kompleksleri oluşturabilir. Asitlik artırılarak Pb çözünürlüğü artırılabilir, fakat bu mobilizasyon topraklarda organikçe zengin tabakada birikmeden daha yavaştır (Bakırcıoğlu, 2009).

Topraklarda Pb'nin durumu son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Çünkü bu metal insan ve hayvanların yiyecek zincirinde yer almasından dolayı tehlikelidir (Bakırcıoğlu, 2009). Hem işlenebilir ve hem de işlenmeyen topraklarda Pb miktarının düzenli bir şekilde arttığı gözlenilmektedir. Topraklarda (bitkiler için toksik olan) Pb miktarlarını tayin etmek o kadar kolay değildir. Çürümüş bitkilerden elde edilen yakacaklar (turbalıklar) bu metali toplama yeteneklerinin büyük olması ve sıkıca tutması yüzünden, atmosferik Pb depolaması için oldukça iyidirler. Son yıllarda bu tip yakacaklarda Pb konsantrasyonu, eskiye göre 100 kat artmıştır. Madenlerden yayılan esas Pb kirleticileri mineral şeklinde olurken (örneğin PbS, PbO, PbSO₄ ve PbO.PbSO₄), ekzoz Pb partikülleri kararsızdır ve hemen oksit, karbonat ve sülfatlarına dönüşür (Bakırcıoğlu, 2009).

Bitkiyle Pb alındığında, Pb'nin bitkinin yukarı kısımlarına doğru gitme olasılığı çok zayıftır. Pb'nin büyük bölümü kök hücrelerinde birikir. Bazı bitkiler (mısır, ayçiçeği) büyük miktarda Pb'yi köklerinde biriktirir. Köklerdeki Pb miktarı, topraktaki Pb miktarıyla ilişkilidir. Çünkü bitkiler topraktan Pb'yi alır. Bazı toprak ve bitki faktörleri (örneğin; düşük pH, toprakta düşük Pb miktarı, organik ligandlar) köklerle Pb alımını ve bitkinin yukarı kısmına kadar Pb'nin transferinden sorumlu olduğu bilinmektedir.

Yüzey toprağında Pb'nin birikmesi ekolojik olarak çok önemlidir. Çünkü bu metal toprağın biyolojik aktivitesini büyük oranda etkiler (Bakırcıoğlu, 2009).

Pb, bütün bitkilerde olmasına rağmen, bitkilerin metabolizmasında önemli bir rol oynamamaktadır. Bitkiler için Pb konsantrasyonu 2-6 ppb olması yeterlidir. Pb son zamanlarda çevre için önemli bir kimyasal kirlenici olması ve bitkiler için toksik olması bakımından çok dikkat çekmektedir. Pb absorpsiyonun köklerle olduğunu ve Pb'nin bitkiler tarafından alım hızının kireç ve düşük sıcaklıkta azaldığı bulunmuştur. Pb toprakta çözünebilir olmamasına rağmen kök kılcalıyla absorbe olur ve hücre duvarlarında depolanır (Bakırcıoğlu, 2009).

Kirliliğin esas kaynağı olan havadan gelen Pb, bitkiler tarafından alınarak yapraklara geçmektedir. Çok sayıda çalışmada yaprak yüzeyinde biriken Pb'nin bu hücreler tarafından adsorbe olduğu görülmektedir. Pb kirlenicilerin toprak yüzeyinden uzaklaştırılması için deterjanla yıkama önerilmesine rağmen önemli miktarda Pb bitki hücrelerine hareket etmektedir. Bitkilerdeki toplam Pb'nin %95 havadan gelen Pb'nin bitki yapraklarında birikmesinden kaynaklanmaktadır (Bakırcıoğlu, 2009).

Pb, çevrenin en önemli kimyasal kirlenicisidir. Bazı ülkelerde son yıllarda insan aktivitesiyle bitkilerde Pb konsantrasyonu artmıştır. Bitkilerde Pb miktarının değişimi çeşitli çevresel faktörlerden etkilenmektedir. Örneğin, jeokimyasal anormallikler, kirlenme, mevsimsel değişiklikler ve Pb biriktirme yeteneği gibi. Kontamine olmamış topraklarda yetişen bitkilerde Pb miktarı 0.1-10 ppm arasındadır ve ortalama 2 ppm'dir (Bakırcıoğlu, 2009).

Yiyecek maddeleri ve kontaminasyon komitesinin (Committee of Food Additives and Contamination) yiyecekler için önerdiği Pb seviyeleri aşağıda verilmiştir. Tahıllar için 0.2 ppm ve patates için 0.1 ppm'dir. Almanyada buğday tanesi ve patates için 0.02 ve 0.06 ppm verilmektedir (1989-1993 yılları arasında). Polonya için buğday ununda Pb konsantrasyonu 0.07 ppm'dir. Amerika için buğday tanelerinde Pb miktarı ise 0.037 ppm'dir (Bakırcıoğlu, 2009).

Tahıl tanelerindeki görülür yüksek Pb konsantrasyonu patatesle karşılaştırıldığında, tahıl tanelerinin aerosol kaynaklı Pb'yi almasından kaynaklanmaktadır. Kurşunla kirlenmiş topraklarda yetişen tahıllarda Pb-miktarının artması, yüksek toprak pH'sı (7.2-7.8) ve karbonat miktarlarının artmasındandır. Bu toprak parametreleri bitkiler tarafından Pb alımına engel olmamaktadır (Bakırcıoğlu, 2009).

Pb'nin bitkilerde bioavabilitesi en az metal olması ve özellikle kök hücrelerinde toplanmasına rağmen bitkiler bu metali iki kaynaktan alma yeteneğindedirler. Bunlar toprak ve havadır. Tarımsal aktiviteler yüzünden kontamine olmuş topraklarda yetişen bitkiler için Pb konsantrasyonu oldukça düşüktür. Pb'ce zengin çamurların uzun süre kullanımı henüz denenmemiştir. Bu nedenle Pb'ce zengin çamur uygulamasıyla Pb miktarının çevresel anlamda artırılması için birşeyler söylemek henüz erken olup şehrsel ve endüstriyel bölgelerde yetişen oldukça yüksek Pb konsantrasyonlu sebzeler insanlar için risk oluşturmaktadır (Bakırcıoğlu, 2009).

2.1.10. Çinko (Zn)

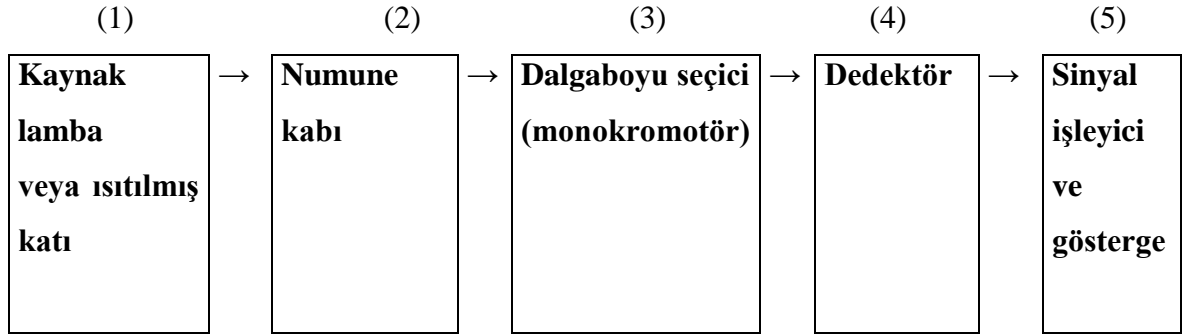
Çinko ZnS şeklindedir. Fakat silikatlarda Mg^{+2} ile yer değiştirdiği bilinilmektedir. Havalanma işlemleri sırasında özellikle asit oksitleyici çevrelerde Zn mineralinin çözünmesiyle mobile Zn^{2+} oluşur. Fakat Zn mineral ve organik maddelerce kolayca adsorbe olur ve böylece tüm toprak çeşitlerinde yüzeyde Zn birikimi gözlenir (Bakırcıoğlu, 2009).

Toprak çözeltilerinde Zn konsantrasyonu toprağa ve kullanılan tekniğe bağlı olarak 4-270 $\mu g/L$ arasındadır. Bazı araştırmacılar oldukça kirli topraklarda Zn'yi 17.000 $\mu g/L$ olarak bulmuşlardır. Fakat doğal ve asidik topraklarda ($pH < 4$), toprak çözeltisindeki Zn konsantrasyonu ortalama 7137 $\mu g/L$ 'dir. Rusya'da toprak çözeltisindeki Zn konsantrasyonu 20-350 $\mu g/L$ arasında değişmektedir (Bakırcıoğlu, 2009).

İnsan tarafından (antropojenik) kaynaklı Zn, metal endüstrisi ve tarımla ilişkilidir. Kanalizasyon çamuru ile ıslah edilen Zn'ce zengin topraklarda Zn türlerinin % 3'den - %21'e arttığı ve zayıf bağlı veya değişebilir Zn türlerinin %21'den %34'e arttığı gözlenmektedir. Zn ile kirlenmiş toprakların iyileşmesi kireç veya organik madde ilavesi kontrolüne dayalı olmaktadır. Çözünebilir Zn-organik kompleksleri kanalizasyon çamurunda olur ve bunlar toprakta hareketlidir. Bu nedenele kolaylıkla bitkilerde bulunur. Zn ile kontamine topraklar çok ciddi çevresel problemler yaratabilir (Bakırcıoğlu, 2009). Çevresel Zn kirlenmesi bu metalin bitkilerdeki konsantrasyonunu büyük oranda etkilemektedir. Aeroselle Zn kirlenmesi bulunan ekosistemlerde bitkilerin tepesinde oldukça fazla Zn birikir. Fakat Zn-konsantrasyonlu topraklarda yetişen bitkilerin köklerinde bu metal daha çok toplanmaktadır (Bakırcıoğlu, 2009).

2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS), temel düzeydeki element atomlarının kendilerine özgü dalga boylarında ışını absorplamalarına dayanır. Absorpsiyonun büyüklüğü, temel düzeydeki atomların derişimi ve analit derişimine bağlıdır. Absorbans ölçülmesiyle, analit derişimi bulunabilir. Denge de bulunan bu sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin temel prensipleri ise, 1860'da Kirchhoff tarafından kurulmuştur. Bununla birlikte, 1953'te Alan Walsh, AAS'nin nicel element analizinde kullanılabileceğini göstermiştir. Bugün, AAS, analitik kimyada en yaygın kullanılan metotlardan birisidir. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin genel şeması Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Genel Şeması

AAS, örnekteki analite ait serbest atomların elde edilmesi ve oluşan bu atomların elektromanyetik ışını absorplamaları olmak üzere iki ana bölüme ayrılabilir. Örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarının oluşturması, atomlaştırıcıda gerçekleştirilir. Temel düzeyde bulunan atomların elektromanyetik ışını absorplamalarıyla atomlar, uyarılmış elektronik düzeye geçerler. Temel düzeyle ilk uyarılmış düzey arasındaki geçiş “rezonans geçişi” olarak bilinir. Rezonans hat, en şiddetli absorpsiyona sahip olan hattır. Temel enerji düzeyiyle, uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı gittikçe azalır. Dolayısıyla elementin absorpsiyon şiddeti de azalır. Duyarlığı yüksek analizler için, analitin rezonans hattı kullanılır. Bütün metallerin ilk rezonans hattının dalga boyu 220 nm'den daha büyüktür. Pek çok non-

metaller için rezonans hattın dalga boyu UV (ultraviöle) bölgededir. Bu nedenle, AAS ölçümleri, yaygın olarak metallerin analizinde kullanılır. Absorpsiyon olayı, Beer tarafından açıklanmıştır ve Beer Kanunu olarak bilinir. Buna göre, serbest gaz atomlarının yaydıkları elektromanyetik ışın monokromatiktir ve ışın şiddeti $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$ formülüyle verilir. I_0 , gelen ışın şiddeti; I , geçen ışının şiddeti; ϵ , molar absorplama katsayısı; l , ışın yolu; c , analit derişimidir.

Bu eşitliğin geçerli olabilmesi için, örnek üzerine gelen ışının emisyon hat genişliği analit atomlarının absorpsiyon hat genişliğinden daha dar olması gerekir. Primer ışın kaynağının absorpsiyon hat genişliği çok dardır (<0.001 nm). Bu temele dayanarak ticari atomik absorpsiyon spektrometreleri üretilmiştir.

2.2.1. Boltzmann Eşitliği

Bohr atom modeline göre, E temel enerji düzeyinde bir atom, enerjisi E^* olan bir enerji düzeyine geçişini ya enerjisi $h\nu$ olan bir fotonu soğurarak ya da ısısal yolla sağlayabilir. Bunun tersi olarak da E^* enerji düzeyine geçmiş bulunan bir atom, E düzeyine dönebilir. Atomların temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçişlerinde absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının, temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzman Eşitliği ile verilir.

$$N^*/N = P^*/P_0 \cdot e^{-E_j/k \cdot T}$$

Burada P^* uyarılmış, P_0 ise temel düzeyin istatistik ağırlıkları, E_j uyarılma enerjisi, k Boltzman sabiti ($k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{J}^0\text{K} = 1,381 \cdot 10^{-16} \text{erg}^0\text{K}$) ve T mutlak sıcaklıktır. Genellikle 3000 ^0K 'den düşük sıcaklıklarda uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerdedir. Buna göre absorpsiyon için oluşan atomların tümünün temel seviyede olduğu varsayımı yapılabilir.

2.2.2. Beer-Lambert Kuralı

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile kantitatif analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi Beer-Lambert kuralına dayanır, yani ortama gelen ışık şiddetinin (I_0), ortamdan çıkan ışık şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan

absorbans (A), ilgilenilen elementin derişimiyle orantılıdır. I/I_0 oranına geçirgenlik denir ve T ile gösterilir. Geçirgenlik genellikle % olarak ifade edilir.

Beer – Lambert kuralına göre absorbans, çözeltinin konsantrasyonu (c) ve çözeltinin içinde bulunduğu hücrenin genişliği (l) ile orantılıdır.

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon lc$$

Buradaki orantı katsayısı ϵ 'na absorpsiyon katsayısı denir. Eğer konsantrasyon mol/L cinsinden ise, ϵ molar absorpsiyon katsayısı adını alır. Verilen bir konsantrasyon ve sabit bir hücre için, absorbansı ve absorpsiyon katsayısını dalga boyuna karşı grafiğe geçirmekle aynı eğri elde edilmesi ile mümkün olmaktadır.

2.2.3. Işın Kaynakları

AAS'de en yaygın olarak kullanılan primer ışın kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambasının katodu iç çapı 2-5 mm olacak şekilde analiz edilecek elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren alaşımdan yapılır. Katot ve anot, cam silindir içine yerleştirilmiştir. Yüksek voltaj ve 30 mA'e kadar akım, oyuk katotta tamamen boşalım sağlamak için kullanılır. Dolgu gazı olarak 1-5 torr basınçla Ar veya Ne gazı kullanılır. Ne gazı, yüksek iyonlaşma potansiyelinden dolayı tercih edilmektedir.

Elektrotlar arasına yeterli gerilim uygulanarak inert gazın anotta iyonlaşması sağlanır.

Bu iyonlar, iki elektrot arasında bulunan elektriksel potansiyel ile katot yüzeyine doğru hızlandırılır. Pozitif yüklü iyonlar, negatif yüklü katot yüzeyine şiddetle çarpınca, hareket eden gaz iyonları ile çarpışarak enerji absorplarlar. Böylece, uyarılmış elektronik enerji düzeyine çıkarlar. Tekrar temel enerji düzeyine dönerken, katot elementinin karakteristik ışınını yayarlar.

Primer ışın kaynağının yaydığı ışının şiddeti AAS tayinlerinde önemli bir parametredir. Belirli bir optimum değerin ötesinde lamba akımını arttırmak, pek çok elementin duyarlılığını azaltır. Yüksek akımda self-absorpsiyon ve hat genişlemesi artar. Doppler genişlemesi ışın yayan atomların termal hareketi nedeniyle oluşur. Hat genişlemesini önleyecek ve iyi bir lamba kararlılığı verebilecek optimum bir çalışma akımı seçilmelidir.

AAS'nin en önemli dezavantajı analiz edilebilecek her bir element için farklı oyuk katot lambasının kullanılmasıdır. Bu nedenle çok elementi oyuk katot lambalarının yapılması düşünülmüştür. Multi element içeren lambalar birkaç elementin kombinasyonu

şeklinde kullanılır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Diğer bir sorun da, üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır. Bunun sonucunda, sinyal/gürültü oranının azalması ile kesinlik ve gözlenebilme sınırı etkilenebilir.

2.2.3.1. Monokromator (Dalgaboyu Seçici)

Atomik absorpsiyonda iki hattın birbirinden ayrılması sadece oyuk katot lambasının emisyon hatlarının yarı genişliği ile absorpsiyon hatlarının yarı genişliğine bağlıdır. AAS'de monokromatör analitin rezonans hattını alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Yapılan çalışmalar 0,2 nm'lik bant genişliğinin pratik olarak bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir.

2.2.3.2. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde foto çoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcının kullanacağı spektral aralık, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Foto çoğaltıcılarda, çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise selenyum katot kullanılır. Foto alıcılar yardımıyla elde edilen elektrik sinyalleri dijital, analog ya da bir yazıcıdan absorbans olarak kaydedilir. Gerekirse, bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişim olarak okunabilir.

2.2.4. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının görevi, örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Analizin başarılı olup olmaması, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı ise, incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

2.2.4.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevde örneğin atomlaştırılmasında ilk işlem örnek çözeltisinin aleve püskürülmesidir. Aerosol halinde aleve örnek girdikten sonra çözücü buharlaştırılır. Kuruyan küçük parçacıklar ayrılır. Katı madde kalır. Katı madde buharlaştırılır. Bu moleküllerin bir kısmı, nötr atomlar vermek üzere ayrılır.

Alev, elektrotermal atomlaşmada gelişmelere rağmen, atomik spektroskopi için atomlaştırıcı olarak oldukça faydalıdır. Alevde atomlaşma verimi uygulanan yanıcı ve yakıcı gaz oranına dolayısıyla sıcaklığa bağlıdır. Alevin maksimum çalışma sıcaklığı absorpsiyon veya emisyon hattı ile karışmamalıdır.

Alevli AAS'de hava/yakıt oranı ve alev yüksekliği, temel düzeyde serbest atomların sayısını maksimum yapacak, emisyon, iyonlaşma veya bileşik oluşumunda kaynaklanacak bozucu etkileri minimuma indirgeyecek şekilde seçilir. AAS'de en iyi bilinen ve kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaşma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirendir. 230 nm'ye kadar self absorpsiyonu yoktur. Ayrıca, emisyonu çok düşüktür. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri gibi çok kararlı oksitler oluşturan elementlerin atomlaşması için ise sadece yüksek sıcaklık veren oksijen/asetilen veya nitroz oksit/asetilen alevleri kullanılır.

2.2.4.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılara alternatif olarak elektrotermal atomlaştırıcılar geliştirilmiştir.

Grafit fırın ve karbon çubuk gibi elektriksel ısıtmalı cihazlar AAS'de alevsiz atomlaştırıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Çünkü bu maddeler yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek iç dirence ve uzun süre dayanıklılığa sahiptirler.

2.2.4.3. Soğuk Buhar Yöntemi

Bu yöntem oda sıcaklığında buharlaşabilen civa için kullanılan bir yöntemdir. Kalay(II)klorür ve sülfürik asit ile reaksiyona sokulan civa buharları, inert bir gaz yardımıyla atomlaştırıcıya taşınır. Herhangi bir ısıtma işlemine gerek olmadan, çok düşük derişimlerdeki civanın, AAS'de soğuk buhar yöntemi ile tayini mümkündür. Bu amaç için ticari olarak geliştirilen aynı zamanda HGAAS için de kullanılan pompalar kullanılabilir.

2.2.4.4. Hidrür Yöntemi

Hidrojenle kovalent hidrürleri oluşturulabilen öncelikle arsenik olmak üzere periyodik tabloda grup IV, V ve VI elementlerinin hidrürleri, yüz yıldan fazla bir zamandan buyana bilinmektedir. Gaz halindeki hidrürün reaksiyon ortamından kolayca uzaklaşabilme özelliği nedeniyle analiz elementi matriksten tamamen ayrılmakta ve girişimlerden uzaklaşabilmektedir.

1950'lerin başlarında arsenik ve diğer hidrürü oluşturulabilen elementlerin kolorimetrik metodlarla tayini için bazı yöntemler geliştirilmiştir (Welz, 1985). Hidrür asit çözeltisi içinde çinko ile oluşturulmuş ve reaksiyon sonucunda ortaya çıkan gaz ürünler amonyum molibdat veya hidrazin sülfat çözeltisi içinden geçirilerek oluşan renkli kompleksin kolorimetrik tayini yapılmıştır. Bu yöntemlerin bazıları hâlâ kullanılmaktadır. Hidrür yöntemi atomik absorpsiyon ilk olarak Holak (1969) tarafından arsenik tayini için uygulanmaktadır. Holak hidroklorik asitle asitlendirilmiş örneğe çinko ekleyerek hidrojen oluşturmuş ve arsini sıvı azot içinde tutarak toplamıştır. Reaksiyonun sonunda hafif ısıtarak azot buharları ile arsini argon hidrojen alevine taşımış ve atomik absorpsiyon ile ölçmüştür.

2.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Görülen Girişimler ve Önlenmesi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından örneğin referans maddesine göre herhangi bir farklı davranışı girişimlere yol açmaktadır. Girişim kelimesi ile analizde hataya neden olan etmenlerin tümü kastedilmektedir. Girişimler nedenlerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal girişimler, birim hacimde oluşan atom sayısını etkilediği halde, zemin ve spektral girişimler sinyal ölçümüne dayanır.

2.2.5.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır: Bunlardan birisi, zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz. Diğer bir neden serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden

başlıcası serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişimin sonucu olarak, otuz kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler, hatta zor eriyen karbür ve nitrürler oluştururlar.

Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi hatalı olarak düşük bulunacaktır. Buna karşılık, standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artar ve pozitif bir hata söz konusudur.

Birçok kimyasal girişim, alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değıştirilmesi ile uzaklaştırılır. Bu pratik değilse, kimyasal girişimler, kimyasal olarak giderilebilir. Bunun için en çok kullanılan yöntemler şunlardır:

1. Girişim yapan iyon, standart çözeltiye eklenir veya daha genel olarak, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon, örnek çözeltilisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

Alevsiz atomlaştırmalarda, kimyasal olarak inert ve indirgen bir ortam olduğundan alevin özelliklerinin neden olduğu çeşitli girişimlerle karşılaşmaz. Elektrotermal atomlaştırmalarda, kimyasal girişimler, başlıca, uçucu bir bileşik oluşumu veya kararlı bir bileşik oluşumundan kaynaklanır. Bir örnekte incelenen her element için, belli bir atomlaşma sıcaklığına karşı bozunma sıcaklıkları taranarak, uygun bir bozunma sıcaklığı saptanmalıdır.

İncelenen elementin yüksek ayrışma sıcaklıklarına dayanıklı, fakat atomlaşma sıcaklığında hızla ve nicel olarak ayrışan bir bileşik oluşturması girişimleri büyük ölçüde giderir.

2.2.5.2. Spektral Girişimler

Spektral girişim, tayini istenen elementin rezonans çizgisinin ışık kaynağında veya alevde oluşan çizgilerle etkilenmesi sonucu ortaya çıkar. Emisyon ve absorpsiyon çizgilerinin karşılıklı durumu dikkate alınır, bu tür girişimi meydana getirebilecek sebepler şöyle sıralanabilir:

1. Analitin rezonans çizgisinin ışık kaynağındaki diğer emisyon çizgileri ile çakışması, Tek element içeren oyuk katot lambaları için, girişime neden olabilecek emisyon çizgilerinin kaynağı, katot safsızlıkları veya dolgu gazıdır. Çok element içeren oyuk katot lambaları için, komşu elementlerden safsızlık gelebilir.

2. Analitin rezonans çizgisinin alevde oluşan absorpsiyon çizgileri ile çakışması. Çakışma şiddeti üzerinde absorpsiyon ve emisyon profillerinin maksimumlarının yakınlığı ve profil şekilleri etkin olan faktörlerdir.

2.2.5.3. Zemin Girişimi

Bir atomik buhar kuvvetli manyetik alana tutulduğu zaman atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan bir yarıma gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorbansları toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorbansına tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0,01 mm'ye kadar ayrılır. Bu durum genel olarak bütün atomik spektrumlarda Zeeman etkisi olarak tanımlanır (Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ, 1988).

1975'li yıllardan sonra Zeeman etkisinden yararlanmada gelişme olmuş ve ilk defa ticari aletlere uygulanmıştır. Günümüzde çoğu ticari aletlerde bu sistemler bulunmaktadır.

Zeeman etkisinin ana ilkesi şöyledir. Magnetik alan etkisine konulan bir atomun kuantum hallerinde değişim olur ve spektral hatlar üç veya daha fazla hatta ayrılır. Bunlardan orta alanı Π bileşeni, bunun iki yanında simetrik $\sigma +$ ve $\sigma -$ bileşenleri olarak bilinir. Lamba ile atomlaştırıcı arasına bir polarizör konur ve belirli frekansta lambadan bir Π bileşeni (toplam absorbansı ölçer) ve birde σ bileşeni (zemin absorbansını ölçer) Π ve σ bileşenleri ile ölçülen absorbanslar farkı düzeltilmiş atomik absorbans değeridir. Zeeman etkili cihazlar, zemin için daha önce belirtilen yöntemlerden daha doğru düzeltme oluşturur. Bu cihazlar özellikle elektrotermal atomlaştırıcı türü için yararlı olup, idrar ve kan numunelerindeki elementlerin doğrudan tayinlerine izin verir.

2.2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalga

boylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçiş karşılık gelir. Buna rezonans hattı da denir.

AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır.

2.2.6.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

AAS'de kantitatif analizler Beer-Lambert yasasına dayanarak yapılır. Derişimleri bilinen Standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.

2.2.6.2. Standart Ekleme Yöntemi

Numunenin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Numunenin matriksinin tam olarak bilinmediği durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimlerini verir.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerler, bu değerlerin doğruluğunu ve güvenilirliğini belirtecek şekilde verilir. Bu tür istatistiksel değerlendirmede karşımıza çıkan kavramlar aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

2.2.7. Doğruluk

Alınan sonucun gerçek değere yakın olma özelliğidir. Mutlak hata gerçek değerden sapmayı verir. Bir sonucun doğruluğu, şüphesiz güvenilirliğinin ölçüsüdür. Ancak gerçek değer genellikle bilinmediğinden, sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Bunun için ayrı yöntemle analiz edilen uluslararası sertifikalı standart örnekler esas

alınır (Gündüz, 1997). Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlar olup, ideal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve yüksek tekrarlanabilirlik niteliklerini birlikte taşırlar.

2.2.8. Hassaslık

Sonuçların tekrarlanabilirliğine veya aynı metot ve teknikle elde edilen sonuçların birbirlerini tutarlılığına hassaslık denir (Gündüz, 1997). Bir analizde elde edilen sonuçların hassaslığını belirtmek için çeşitli metotlar şunlardır:

Ortalama değerden sapma, orta değerden sapma, yayılma, bağıl hassaslık, standart sapma.

2.2.9. Duyarlılık

Derişime (c) karşı responsun (I) değişimi, yani $\Delta I/\Delta c$ duyarlık olarak tanımlanır. AAS için duyarlık $\Delta I/\Delta c$ olarak alınır ve genelde 0.0044 absorbans değeri veren derişim, duyarlık olarak tanımlanır (Gündüz, 1997).

2.2.10. Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı derişim birimleri ile verilir. Belirsizlik taşıyan iki değer arasında önemli bir fark olup olmadığı istatistiksel bir yöntem olan t-testi ile saptanabilir. Bir analitik ölçümde derişim çok düşük ise kör (blank) ile aynı değerde respons tepki alınır. Belirlenen bu derişim değerine gözlenebilme sınırı adı verilir (Haris, 1995).

$$LOD = 3 \sigma/m$$

σ : kör noktasından sapma, m: kalibrasyon grafiğinin eğimi

2.2.11. Tayin Sınırı (LOQ)

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

Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırının 3 katı kadar bir derişim gereklidir (Haris, 1995).

$$LOQ=10 \sigma/m$$

σ : kör noktasından sapma, m: kalibrasyon grafiğinin eğimi.

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

En çok kullanılan plazma türü ICP (İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma)'dir. Plazma katyon ve elektron (bu ikisinin net toplam elektrik yükü sıfır olmalıdır) içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur. Çok çeşitli yöntemlerle plazma oluşturmak mümkün olmakla beraber bu yöntemde elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. ICP-OES cihazı, ICP kaynağından oluşan serbest atom yada iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir (Skoog ve ark, 1991).

2.3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

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

plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir (Yılmaz ve ark, 1997).

2.3.2. Optik Kısım

Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağ, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır. ICP’de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında birçok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir (Skoog ve ark., 2007).

2.3.3. Atomik Spektroskopi Yöntemlerinin Karşılaştırılması

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

Atomik absorpsiyon spektrometresi, çeşitli elementlerin, değişik derişimlerde yer aldığı örneklerin analizinde, bir defada ancak bir elementin analizine olanak sağlaması ve dolayısıyla çok sayıda elementin analizinin uzun zaman alması, bazı elementlerin (Sn,

As, Sb, Hg) özel teknikler gerektirmesi gibi dezavantajlara sahip olduğundan bu tip durumlarda ICP tekniklerinden yararlanır. ICP-OES ve ICP-MS tekniklerinin her ikisinde de örnek, plazma alevinde 6000-10000 ⁰K'de atomize edilir ve uyarılır. Önce ICP-OES ile emisyon spektrumu görüntülenir. Dalga boylarının belirlenmesiyle aynı anda 60 veya daha fazla element analiz edilebilir. ICP yönteminin dezavantajı yüksek bakım maliyeti ve cihaz enstrümanlarının pahalı olması nedeniyle rutin analizlerin yapılamamasıdır. ICP-AES çok düşük gözlene bilme sınırına sahiptir. Fakat yüksek metanol ya da asetonitril (>%10) içeriği kolaylıkla tolere edilemez. ICP-AES'nin avantajı metallere birlikte sülfürlerinde takip edilebilmesidir (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1999).

2.4. Kaynak Araştırması

Çalışmada Van gölü havzasında bulunan Van, Edremit, Gevaş, Tatvan, Ahlat, Adilcevaz ve Erciş'te yetiştirilen tahıl ve baklagillerden numuneler hasat zamanında toplanmıştır. Ayrıca Van'a gelen Van piyasasında satılan numuneler alınmıştır. Toplanan numuneler uygun metodlarla çözelti haline getirilip FAAS spektroskopisinde analiz edilmiştir. Analizlerde Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Cr, Cd, Pb ve Ca derişimleri belirlenmiş ve tahıl ve baklagillerdeki metal içerikleri tespit edilmiştir (Gültakti, 2005). Bu araştırmada (Mehmet , 2010), 2006-2008 yılları arasında Nevşehir yöresinden alınan asidik reaksiyonlu-kireçsiz topraklarda serada saksılarda yetiştirilen farklı buğday ve arpa varyetelerinin artan dozlarda toprağa uygulanan kadmiyuma tepkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Araştırma Survey, Deneme-1 ve Deneme-2 olmak üzere üç aşamada yürütülmüştür. Survey çalışması ile söz konusu yörelerde yetiştirilen buğday ve arpa varyetelerinin tanelerindeki Cd içerikleri ve toprakların bazı element kapsamı belirlenerek toprak özellikleri ile bitki-Cd ilişkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada topraklarda potansiyel toksik elementlerin ekstrakte edilebilen konsantrasyonlarını belirlemek için tek ve ardışık ekstraksiyon prosedürleri kullanılmıştır. Edirne'den toplanan toprak numunelerine tek basamaklı ekstraksiyon prosedürleri (CaCl₂, DTPA, EDTA, HCl) ve Bureau Referans Komitesi (BCR) tarafından önerilen üç basamaklı ardışık ekstraksiyon prosedürü uygulanarak yapılmıştır. BCR prosedüründe belirlenen element fraksiyonları: (1) değişebilir, karbonatlar, (2) Fe-Mn oksitler ve (3) organik madde ICP-OES ile tayin edilmiştir. Buğday numuneleri mikrodalga asit

çözünürleştirme prosedürü kullanılarak analize hazır hale getirilmiştir. Toprak numunelerindeki toplam metal konsantrasyonunda mikrodalga kullanılarak kral suyunda çözünürleştirme ile bulunmuştur. BCR ardışık ekstraksiyon prosedürü basamakların toplamı ve toplam metal konsantrasyonları kullanılarak verim değerleri hesaplanmıştır. Son olarak metallerin bioavalibilitesini belirlemek amacıyla buğday-metal ve toprak ekstrakte edilen metal konsantrasyonları arasındaki ilişki değerlendirme yapılmıştır (Dilek, 2009). Bu araştırmada(Uğur ve ark, 2013) Mardin ilinin Viranşehir-Kızıltepe karayolu üzerinde bulunan topraklarda trafik kaynaklı ağır metal kirliliğinin boyutları ve topraktaki ağır metal miktarının kara yolundan olan mesafe ile değişimini incelemektir. Bu yüzden karayolunun sağ ve sol tarafından 2'şer km'lik 6 farklı noktadan 0, 15, 30 ve 60 m uzaklıklarla 0-15 cm derinlikten dört tekrarlamalı olarak toplam 96 toprak örneği alındı. Sonuç olarak, toprakların ortalama ağır metal içerikleri, kurşun(Pb) 0.64-2.24, kadmiyum (Cd) 0.26-0.40, nikel (Ni) 27-42, krom (Cr) 17-28 ve bakır (Cu) 9.9-14.2 mg kg⁻¹ arasında belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Pb, Cd, Ni, Cr ve Cu için tüm ağır metallerin konsantrasyonları toprakta izin verilebilir sınır değerlerine yaklaşmalarına rağmen, mesafeye bağlı olarak karayolundan uzaklaştıkça ağır metal konsantrasyonlarının azaldığı görülmüştür. Bu durum çalışma alanındaki topraklarda gözlenen ağır metal birikiminin trafik kökenli olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca miktar bakımından topraklarda ağır metaller şu sırayı; Ni>Cr>Cu>Pb>Cd izlemiştir. Bu çalışmada, Kocaeli'nde faaliyet göstermekte olan, sodyum hidroklorit, sıvı klor, hidroklorik asit ve kalsiyum hipoklorit asit üretimi yapan bir kimya fabrikası sahasından üç farklı noktadan koordinatları belirlenerek, 5 ve 30 cm derinliklerden toprak numuneleri alınmıştır. Alınan numunelerde ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ağır metallerden kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), nikel (Ni) ve civa (Hg) tayinleri yapılmış ve konsantrasyonları belirlenmiştir. Kurşunun konsantrasyonu 30 cm derinlikten alınan 1, 2 ve 3 no'lu numunelerde sırasıyla 22, 45 ve 41 mg/kg; nikelin konsantrasyonu 22, 31, 23 mg/kg; kadmiyumun konsantrasyonu tüm numunelerde 0,0037 mg/kg'ın altında, civanın konsantrasyonu ise 76, 52 ve 16 mg/kg olarak belirlenmiştir. İncelenen toprakta kurşun ve kadmiyum konsantrasyonlarının sınır değerlerinin altında, nikel ve civa konsantrasyonlarının ise bazı numunelerde sınır değerlerinin üzerinde olduğu görülmüştür (Sevil, 2005).

Bu çalışmada (Demir, 2010), kireç içeriği yüksek biri kumlu diğeri kumlu tın olmak üzere iki farklı tekstüre sahip toprak örneklerinde bulunan organik maddenin Cd

adsorpsiyon ve desorpsiyonuna etkisi laboratuvar koşullarında araştırılmıştır. Toprak örneklerinin başlangıçta bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş daha sonra toprak örneklerine sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon testleri uygulanmıştır. Suda yüksek çözünürlüğe sahip olan Cd'nin topraktaki adsorpsiyonuna bir organik madde olan ahır gübresinin etkisini belirlemek için 2 farklı toprak örneğine % 3 ve % 6 oranında ahır gübresi ilave edilmiştir. Ahır gübresinin Cd adsorpsiyonu üzerine etkisi farklı Cd konsantrasyonlarında (0-32 mg/L) olarak belirlenmiştir. Cd adsorpsiyonu, kesikli adsorpsiyon testleri ile laboratuvarda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Cd konsantrasyonları sırasıyla 0-2-4-8-16 ve 32 mg/L olarak belirlenmiş ve bu konsantrasyonlar için ayrı ayrı adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Desorpsiyon testleri ise 0,01 M CaCl₂ ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonrasında organik madde miktarının artmasıyla Cd adsorpsiyonunun arttığı desorpsiyonunun ise azaldığı belirlenmiştir. Cd adsorpsiyonunun, % 6 oranında ahır gübresi içeren toprak örneğinde en fazla olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada (Erdal, 2008), toprakta yer alan bitkiye yararlı ve bazı toksik ağır metalleri 4-Morfolinoasetofenon tiyosemikarbazonla (MAPT) organik bir faz içerisine ekstrakte ettikten sonra organik çözücü uçurulup kalan katı ise seyreltik nitrik asit içerisinde tekrar çözülüp ICP-AES ile tayin edilmiştir. Metallerin konsantrasyonu doğrudan kalibrasyon ve standart ekleme metodu kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca yaygın olarak kullanılan DTPA ekstrakt metodu ile karşılaştırılmıştır. Doğrudan kalibrasyon ve standart ilave metotları arasında kesinlikleri açısından anlamlı bir fark görülmezken, MAPT ile yapılan ekstraksiyon sonuçları DTPA metodu ile elde edilen sonuçlara yakın olduğu gözlenmiştir. MAPT kullanılarak geliştirdiğimiz metot çinko ve kurşun için, en azından DTPA metodu kadar kesinliği iyi, az çözücü gerektirmesi ve geniş P^H aralığında çalışma imkânı sağlamıştır. Günümüzde rutin toprak analizlerinin ne denli çok ve sıkça yapıldığını düşündüğümüzde geliştirilen bu metod doğru ve güvenilir olup rutin analizlerde alternatif bir olarak kullanılabilir.

Bu araştırmada (Ayten, 2009), Çayırhan Termik Santrali baca gazı emisyonlarının çevre toprakları üzerine yapmış olduğu etkiler araştırılmıştır. Bu amaçla emisyonların hakim rüzgar yönünde hareket edeceği göz önüne alınarak güney doğu yönünde bulunan tarım alanlarından 20 adet, kuzey doğu yönünden santral merkez kabul edilmek üzere Beypazarı ilçesine doğru 7 adet ve hakim rüzgar yönünün tersi istikameti olan kuzey batı yönünden de 3 adet toprak örneği 0-20 cm derinlikten alınmıştır. Toprak

örneklerinin pH, organik madde ve toplam Pb, Cd, Ni ve S kapsamaları belirlenmiştir. Kuzey doğu yönüne ait toprakların pH değerleri diğer yönlerin pH değerlerinden daha düşük olup, pH ile toplam kükürt, Cd ve Pb kapsamaları arasında $P < 0.001$ düzeyinde önemli negatif ilişkisi belirlenmiştir. Her üç yönden alınan toprakların toplam Pb ve Ni kapsamaları Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği sınır değerlerinin altında bulunmuştur ve henüz yukarıda belirtilen metallerin kirliliğinden söz etmek mümkün değildir. Buna karşın, hâkim rüzgâr yönünden alınan toprakların toplam Cd değerleri hâkim rüzgâr yönü tersinden alınan topraklara nazaran oldukça yüksek ve Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine göre sınır değerlerinin üzerinde bulunmuştur. Benzer şekilde, kuzey doğu yönüne ait toprakların hepsinde ve güney doğu yönüne ait toprakların büyük çoğunluğunda S kirlenmesi ve hâkim rüzgâr yönü tersi olan kuzey batı yönünden alınan toprak örneklerinde de olası S kirlenmesi olduğu tespit edilmiştir.

Karaman – Konya, Karaman – Organize Sanayi Bölgesi otoyolu ve Karaman’a bağlı bazı köylerden olmak üzere 3 grup olarak toplanan 2011 yılı mahsulü buğdaylar laboratuvar değirmeninde kırılarak tam buğday unu haline getirildi. Tam buğday unundan 250 mikron elekten geçirilerek buğday unu haline getirildi. Mikrodalga fırında 10 mL %98’lik H_2SO_4 + 10 mL %35’lik HNO_3 + 10 mL %30’luk H_2O_2 kombinasyonu ile eritiş yapıldıktan sonra 3 grup numune hazırlandı. Anodik sıyırma voltametri metodu için optimum şartlar tespit edildi. Aranacak olan Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) metalleri için kalibrasyon grafikleri çizildi. Optimum şartlar kullanılarak Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) için, hazırlanan tam buğday unu ve elenmiş un numunelerinde ölçümler yapıldı. Daha sonra standart ekleme yöntemi ile tam buğday unu ve elenmiş un numunelerine hazırlanan standart metal çözeltisi karışımı eklenerek ölçümler yapıldı. Sonuçlara göre numunelerde Pb(II) ve Cd(II) tespit edilemedi, Zn(II) ve Cu(II) insan sağlığı için tehlike sınırının altında bulundu (Ferhat, 2013). Yapılan bu çalışmada (Nurdan, 2013) yoğun tarım alanlarının bulunduğu Akhisar ilçesi seçilmiş olup; sulu koşullarda bağ, pamuk ve mısır yetiştiriciliği yapılan bahçelerde örnekleme yapılmıştır. Alınan toprak örneklerinde alınabilir miktarları belirlenmek üzere Hg, Co, Cd, Cr, Pb, Sb, As ve Se elementleri analiz edilmiş; bulgular Kloke (1980) tarafından bildirilen sınır değerleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. İnceleme konusu olan ağır metaller yönünden toprakların her hangi bir kirlilik sorunu göstermedikleri tespit edilmiştir.

Çalışmada (Murat, 2006) arıtma çamuru, dört farklı düzeyde (0, 40, 80 ve 120 ton/ha), iki yıl süreyle arazi şartlarında uygulanmıştır. Elde edilen iki yıllık verilere göre; arıtma

çamuru uygulamalarının kontrole göre, çim bitkisinin Zn, Ni, Cu, Cr ve Pb içeriklerini artırdığı, bu artışın en fazla Pb, Zn ve Cr içeriklerinde olduğu, Mn içeriğinde ise düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir. Ancak arıtma çamuru uygulamalarıyla çim bitkisi ağır metal içeriklerinde görülen artışların, bitkiler için yeterli aralıklarda kaldığı ve toksik değerlerin oldukça altında olduğu görülmüştür. Kontrol uygulamasında yetiştirilen çim bitkilerinde çinko eksikliği tespit edilirken, arıtma çamuru uygulanan tüm düzeylerde (40, 80 ve 120 t/ha) çinko içeriklerinin yeterli değerlerde olduğu görülmüştür. Araştırma sonucunda, endüstriyel kaynaklı deşarj içermeyen arıtma çamurunun besin elementlerince fakir bir toprakta 40 - 120 t/ha düzeylerinde toprak iyileştiricisi olarak kullanılmasıyla yetiştirilen çim bitkisinde ağır metallerin kabul edilebilir seviyelerde olduğu ve özellikle kontrol uygulamasında görülen Zn eksikliğinin giderildiği tespit edilmiştir.

Çizelge 2.1 : Bazı toprak ve bitki eser elementlerinin kabul edilebilme sınırı ve yer kabuğundaki oranları (Güçer, 1981; Demir, 1986; Baucell ve ark., 1985; Jornat ve ark., 1977; Mılberg ve ark., 1980; Abdel ve Sabour, 1991; Herrick ve ark., 1990; Anna ve Terzy, 1979; Thomas, 1980; Kılıçel, 1992; Özbek, 1993).

Element	Kabul edilebilme sınırı (bitki)	Kabul edilebilme sınırı (toprak)	Yer kabuğundaki miktarı
Pb	6-9 µg/g kuru madde	2-13.4 µg/g Toprak	2-200 µg/g Toprak
Cd	<0.5 µg/g kuru madde	-	1≤ µg/g Toprak
Cu	2-20 µg/g kuru madde	5-5.6 µg/g Toprak	2-100 µg/g Toprak
Ni	1-10 µg/g kuru madde	10-50 µg/g Toprak	10-1000 µg/g Toprak
Mn	10-20 µg/g kuru madde	-	10-4000 µg/g Toprak
Zn	5-100 µg/g kuru madde	60-780 µg/g Toprak	10-300 µg/g Toprak
Co	0.02-0.5 µg/g kuru madde	1-20 µg/g Toprak	1-40 µg/g Toprak
Cr	0.1-1 µg/g kuru madde	10-80 µg/g Toprak	5-3000 µg/g Toprak
Se	0.01-1 µg/g kuru madde	0.02-2 µg/g Toprak	-

Çizelge 2.2 : Bazı ağır metallerin bitkilerde toksik etki gösterme sınırları (ppm)
(Mosguera ve Carral, 2000).

	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Toksik etki	5-30	10-100	20-100	100-400	5-30	1-3	30-300

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Numune Toplama

Analizi yapılacak numunelerin toplanması önemlidir. Numuneler yörenin özelliğine bağlı olarak hasat zamanından önce üreticilerle görüşülerek alınmaya başlanmıştır. Toprak numuneleri tarlalardan 10-15 cm derinlikten Cr-Ni spatül kullanılarak alınmıştır. Tahıl numuneleri olgunlaşmış ve biçilmeye hazır başaklardan seçilmiştir. Numuneler saydam poşetler içine konularak muhafaza edilmiştir.

3.2. Numune Hazırlama

3.2.1 Tahıl ve Toprak Numunelerinin Hazırlanması

Toplanan tahıl ve toprak numuneleri açık havada tozsuz bir ortamda serilerek ön kurutma yapıldı. Daha sonra porselen havanda öğütülerek toz haline getirildi. Toz haline getirilen numuneler sırayla 100 ve 150 mesh'lik elekten elendi. Elenen numuneler uygun petri kaplarına konularak etüvde 80-90 °C'de 2 saat kurutma işlemine tabi tutuldu. Etüvden çıkarılıp soğutuldu, şeffaf poşetler içerisine konularak numaralandırıldı ve tartıma hazır hale getirildi.

3.2.2. Tahıl ve Toprak Numunelerin Numaralandırılması

3.2.2.1. Topraklar

1. Kızılyaka köyü (Yulaf)
2. Kızılyaka köyü (Buğday)
3. Kılbasan köyü (Arpa)
4. Yollarbaşı köyü (Yulaf)
5. Güves köyü (Arpa)
6. Kazımkarabekir İlçesi (Buğday)
7. Kılbasan köyü (Buğday)
8. Kisecek köyü (Arpa)
9. Güves köyü (Buğday)
10. Yollarbaşı köyü (Buğday)
11. Sudurağı köyü (Buğday)
12. Kisecek köyü (Buğday)

13. Yollarbaşı köyü (Çavdar)
14. Yollarbaşı köyü (Arpa)
15. Güves köyü (Yulaf)
16. Lale köyü (Arpa)
17. Lale köyü (Buğday)
18. Merkez 2. Km (Buğday)
19. Merkez 5. Km (Arpa)
20. Merkez organize (Buğday)
21. Merkez Dereköy (Buğday)
22. Seyithasan köyü

3.2.2.2. Tahıllar

3.2.2.2.1. Arpa

- 47-50 Kılbasan köyü
- 79-82 Yollarbaşı köyü
- 63-66 Güves köyü
- 39-42 Kisecik köyü
- 59-62 Lale köyü
- 103-106 Merkez 5. Km

3.2.2.2.2. Buğday

- 91-94 Kızılyaka köyü
- 43-46 Kılbasan köyü
- 83-86 Yollarbaşı köyü
- 55-58 Güves köyü
- 35-38 Kazımkarabekir İlçesi
- 31-34 Kisecik köyü

51-54 Sudurağı köyü

95-98 Lale köyü

99-102 Merkez 2. Km

71-74 Merkez Organize

75-78 Merkez Dereköy

3.2.2.2.3. Çavdar

23-26 Yollarbaşı köyü

3.2.2.2.4. Yulaf

87-90 Kızılyaka köyü

27-30 Yollarbaşı köyü

67-70 Güves köyü

3.2.3. Tahıl ve Toprak Numunelerin Çözelti Haline Getirilmesi

1 g tahıl numunesi tartılarak 50 mL'lik behere konuldu. Üzerine 15 mL HNO₃ ilave edildi. 5 saat bekletildi. 5 mL HClO₄ ilave edildi. Çeker ocakta 4-5 saat yavaş yavaş ısıtıldı. Asit bitmeye yakın ısıtma kesildi ve soğutuldu. 5 mL H₂O₂ ilave edildi ve berrak sıvı elde edilinceye kadar ısıtmaya devam edildi. Mavi band süzgeç kağıdından süzülerek hacim 15 mL'ye tamamlandı ve analize hazır hale getirildi.

1 g toprak numunesi tartılarak 50 mL'lik behere konuldu. Üzerine 15 mL kral suyu ilave edildi. 5 saat bekletildi. Çeker ocakta kuruluğa kadar ısıtıldıktan sonra 10 mL 2 M HNO₃ ilave edildi ve 2 saat bekletildikten sonra mavi band süzgeç kağıdından süzüldü ve 25 mL'ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

3.2.4. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Konsantrasyonu belli olan sertifikalı standartlar kullanıldı. Ana stok olarak 1000 ppm'lik standartlar kullanıldı. Çalışma standartları olarak ana stok çözeltiden; 2 M %65'lik HNO₃ ortamında ve 100 mL olacak şekilde hazırlandı.

Çizelge 3.1. Kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart karışım çözelti konsantrasyonları (ppm).

ELEMENT	STANDART NO				
	1	2	3	4	5
As	0.5	2.0	4.0	8.0	10.0
Bi	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Cd	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
Co	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Cr	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Cu	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Mn	0.5	3.0	7.0	10.0	15.0
Ni	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Pb	0.5	2.0	4.0	6.0	8.0
Zn	0.1	0.5	2.0	4.0	6.0

3.2.5. Ölçmelerde Kullanılan Alet, Malzeme ve Kimyasal Maddeler

1. AAS aleti(Perkin-Elmer PinAAcle 900T)
2. Elektronik terazi (Uni Bloc ATX224)
3. Etüv (Termal)
4. Hot-plate ısıtıcı (Heidolph MR Hei-Tec)
5. Mikro pipetler
6. Porselen havan
7. Analitik huni
8. Beherler (5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 600 mL, 1000 mL)
9. Balonjojeler (5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL)
10. Petri kapları (orta ve büyük boy)

11. Cr-Ni spatül
12. Puar
13. Piset
14. Mavi band süzgeç kağıdı (125 mL)
15. Distile su aleti
16. Saat camı (80 mm)
17. Naylon torba
18. Üç ayaklı mesnet çubuğu
19. Halkalı tel
20. Alüminyum folyo
21. Dereceli silindirler (5 mL, 10 mL, 50 mL)
22. Pipetler
23. Nitrik asit (Merck, HNO₃)
24. Hidroklorik asit (Merck, HCl)
25. Perklorik asit (Merck, HClO₄)
26. Hidrojen peroksit (Merck, H₂O₂)
27. Kurşun, kadmiyum, nikel, mangan, bizmut, kobalt, bakır, çinko, arsenik, kadmiyum standartları.

Çizelge 3.2. Analizde kullanılan oyuk katot lambalarla ilgili parametreler

Element	Dalga boyu(nm)	Slit aralığı(nm)	Akım şiddeti(mA)
As	193.70	0.7	380
Bi	223.06	0.7	380
Cd	228.80	0.7	230
Co	240.73	0.7	30
Cr	324.75	0.7	25
Cu	357.87	0.2	15
Mn	279.48	0.2	20
Ni	232.00	0.2	25
Pb	283.31	0.7	440
Zn	213.86	0.7	15

4. BULGULAR

Çizelge 4.1. Köylerdeki tahıl topraklarında bulunan ağır metallerin konsantrasyonları (ppm)

Toprak No	Bi	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
1	67,80	1,77	17,70	13,48	13,78	488,50	33,25	8,83	41,83
2	68,45	1,25	20,50	30,33	11,80	588,75	28,53	ND	68,03
3	70,77	0,92	16,95	15,60	24,80	390,25	62,00	ND	44,28
4	71,82	0,95	17,77	18,25	19,45	580,50	37,68	ND	59,90
5	81,80	1,45	16,05	8,48	13,73	291,00	37,98	ND	30,55
6	81,20	1,17	18,22	12,53	18,58	476,00	38,98	ND	40,18
7	83,37	1,27	20,62	20,10	35,40	419,50	88,98	0,03	43,40
8	84,55	0,97	15,32	9,08	11,93	394,25	42,43	1,63	35,50
9	91,87	1,15	18,02	8,10	40,55	248,68	96,48	ND	32,33
10	87,40	0,60	16,45	17,80	19,23	519,50	86,65	1,10	48,85
11	97,37	1,42	19,45	13,08	30,88	325,25	58,25	9,83	30,73
12	95,12	0,45	17,20	11,00	19,35	421,00	29,80	ND	37,00
13	95,75	0,40	16,57	19,78	17,45	566,00	34,10	ND	44,93
14	97,02	0,27	16,17	19,73	16,20	562,50	63,30	ND	53,03
15	115,65	0,45	16,17	9,98	23,33	377,75	60,55	ND	30,65
16	120,10	0,40	14,37	7,63	14,20	139,08	51,08	ND	23,20
17	121,30	0,50	12,92	2,98	10,85	90,05	122,28	ND	17,95
18	119,52	0,50	22,40	13,58	19,73	414,50	107,38	ND	38,35
19	121,15	0,32	20,80	10,20	22,30	357,25	44,48	ND	28,18
20	122,75	0,72	18,75	11,68	16,50	379,00	32,10	ND	39,80
21	127,90	0,35	16,65	15,40	13,73	334,75	40,80	ND	34,55
22	126,95	0,40	27,22	7,70	45,90	235,48	164,50	ND	22,15
Ort	97,71	0,80	18,01	13,48	20,89	390,89	61,89	4,28	38,42

Çizelge 4.2. Köylerdeki arpa bitkilerinde bulunan ağır metallerin konsantrasyonları (ppm)

Arpa No	Bi	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
39	81,21	ND	2,18	249,15	ND	10,89	ND	ND	131,33
40	80,58	ND	2,19	62,94	ND	12,71	ND	3,93	147,09
41	81,58	ND	1,97	337,05	ND	11,94	ND	1,19	172,20
42	80,71	ND	2,24	316,20	ND	10,47	ND	5,15	179,55
47	81,18	ND	2,12	106,68	ND	6,51	ND	ND	66,09
48	82,36	ND	2,33	79,50	ND	5,69	ND	ND	40,23
49	81,94	ND	2,96	34,55	ND	3,24	ND	ND	17,18
50	82,48	ND	2,01	179,25	ND	9,17	ND	ND	77,48
59	83,56	ND	1,80	ND	ND	5,91	ND	ND	7,02
60	83,67	ND	2,09	ND	ND	5,94	ND	ND	6,02
61	84,63	ND	1,88	41,61	ND	6,72	ND	ND	23,36
62	87,72	ND	1,95	ND	ND	6,39	ND	ND	9,96
63	84,07	ND	2,06	0,30	ND	5,52	ND	ND	7,61
64	87,03	ND	2,06	39,32	ND	7,35	ND	ND	22,19
65	85,32	ND	2,12	4,91	ND	7,28	ND	ND	14,45
66	85,80	ND	2,01	0,18	ND	6,77	ND	ND	10,47
79	84,60	ND	2,25	24,62	ND	21,66	ND	ND	16,98
80	88,80	ND	2,13	14,15	ND	38,04	ND	ND	13,37
81	89,82	ND	2,40	22,64	ND	13,28	ND	ND	17,79
82	88,78	ND	2,22	ND	ND	6,54	10,25	ND	7,53
103	88,80	ND	2,43	197,7	ND	11,58	ND	ND	71,61
104	86,25	ND	2,34	275,85	ND	11,81	ND	ND	156,15
105	87,67	ND	2,36	207,9	ND	10,43	ND	ND	126,92
106	88,09	ND	2,30	285,15	ND	27,62	ND	ND	102,57
Ort	84,86		2,18	123,97		10,97	10,25	3,17	60,21

Çizelge 4.3. Köylerdeki buğday bitkilerinde bulunan ağır metallerin konsantrasyonları (ppm)

Buğday No	Bi	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
31	76,99	ND	2,10	ND	ND	14,64	2,85	ND	7,68
32	76,84	ND	2,31	2,24	ND	24,93	ND	ND	17,39
33	76,66	ND	2,43	3,02	ND	32,39	ND	ND	13,83
34	80,19	ND	2,23	3,96	ND	42,87	ND	ND	19,40
35	77,32	ND	2,26	104,04	ND	17,16	ND	4,34	51,00
36	78,46	ND	2,22	69,81	ND	14,73	ND	ND	42,39
37	79,41	ND	2,60	67,88	ND	16,94	ND	ND	28,98
38	80,19	ND	2,42	71,60	ND	21,65	ND	ND	49,40

43	81,91	ND	2,42	5,00	ND	8,75	ND	ND	16,55
44	81,66	ND	2,48	10,35	ND	11,76	ND	ND	10,79
45	81,61	ND	2,63	27,39	ND	14,97	ND	ND	26,39
46	82,77	ND	2,48	6,68	ND	9,02	ND	ND	15,27
51	82,48	ND	1,68	2,93	ND	7,19	ND	ND	26,10
52	82,75	ND	1,77	11,21	ND	19,68	ND	ND	18,05
53	83,95	ND	1,86	11,43	ND	15,23	ND	ND	21,74
54	83,25	ND	1,74	0,68	ND	7,82	ND	ND	207,75
55	83,82	ND	1,88	12,23	ND	14,61	ND	4,34	51,00
56	82,77	ND	2,03	ND	ND	6,24	ND	ND	9,05
57	84,22	ND	2,03	1,38	ND	7,82	ND	ND	11,46
58	84,79	ND	2,01	9,11	ND	15,39	ND	ND	20,58
71	87,51	ND	2,03	46,77	ND	13,52	ND	ND	29,34
72	89,02	ND	2,07	41,87	ND	14,57	ND	ND	33,36
73	86,58	ND	2,12	20,31	ND	11,82	ND	ND	17,10
74	85,75	ND	2,10	13,92	ND	12,11	ND	ND	14,27
75	86,61	ND	2,25	33,98	ND	35,07	ND	ND	30,26
76	88,35	ND	2,09	51,53	ND	29,27	ND	ND	39,96
77	87,51	ND	2,15	54,30	ND	37,77	ND	ND	36,29
78	88,02	ND	2,31	36,63	ND	20,48	ND	ND	27,18
83	87,43	ND	2,24	ND	ND	22,67	ND	ND	9,93
84	86,65	ND	2,21	ND	ND	14,51	ND	ND	11,43
85	88,14	ND	2,18	ND	ND	15,26	ND	ND	13,19
86	88,11	ND	2,16	ND	ND	13,13	ND	ND	12,09
91	84,46	ND	2,27	44,93	ND	23,37	ND	ND	31,43
92	86,35	ND	2,04	34,29	ND	19,53	ND	ND	34,17
93	87,87	ND	2,28	30,08	ND	20,07	ND	ND	27,44
94	87,31	ND	2,28	32,46	ND	28,71	ND	ND	27,59
95	87,97	ND	2,19	32,63	ND	19,47	ND	ND	18,86
96	84,84	ND	2,34	14,43	ND	11,28	ND	ND	19,67
97	87,54	ND	2,33	27,69	ND	16,31	ND	ND	22,65
98	87,52	ND	2,34	19,20	ND	7,73	ND	ND	21,84
99	89,26	ND	2,19	67,23	ND	64,92	ND	ND	67,70
100	87,48	ND	2,33	98,37	ND	79,89	ND	ND	83,38
101	89,73	ND	2,31	75,03	ND	57,05	ND	ND	59,12
102	84,04	ND	2,24	33,87	ND	49,58	ND	ND	25,31
Ort	84,45		2,19	32,38		21,86	2,85	4,34	30,71

Çizelge 4.4. Köylerdeki çavdar bitkilerinde bulunan ağır metallerin konsantrasyonları (ppm)

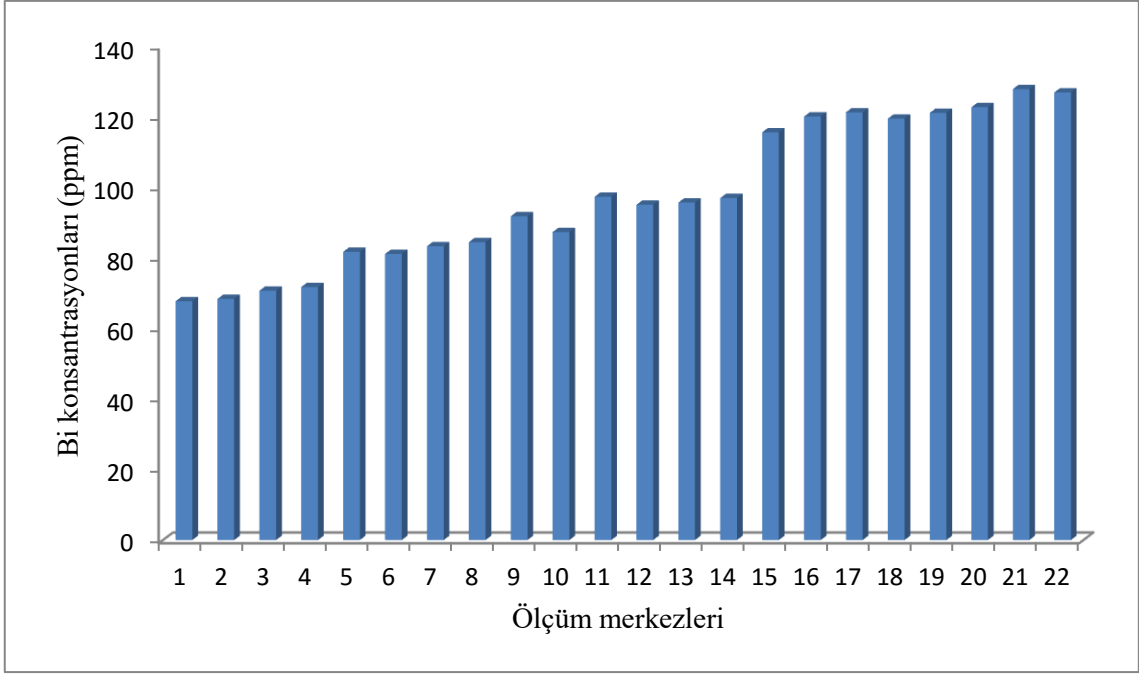
Çavdar No	Bi	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
23	91,52	ND	2,96	61,00	ND	42,46	ND	ND	11,76
24	69,04	ND	2,02	27,81	ND	22,31	ND	ND	19,67
25	73,86	ND	2,20	ND	ND	10,44	21,99	ND	47,72
26	70,75	ND	2,26	ND	ND	13,77	ND	ND	18,38
Ort	76,29		2,36	44,41		22,30	21,99		24,38

Çizelge 4.5. Köylerdeki yulaf bitkilerinde bulunan ağır metallerin konsantrasyonları (ppm)

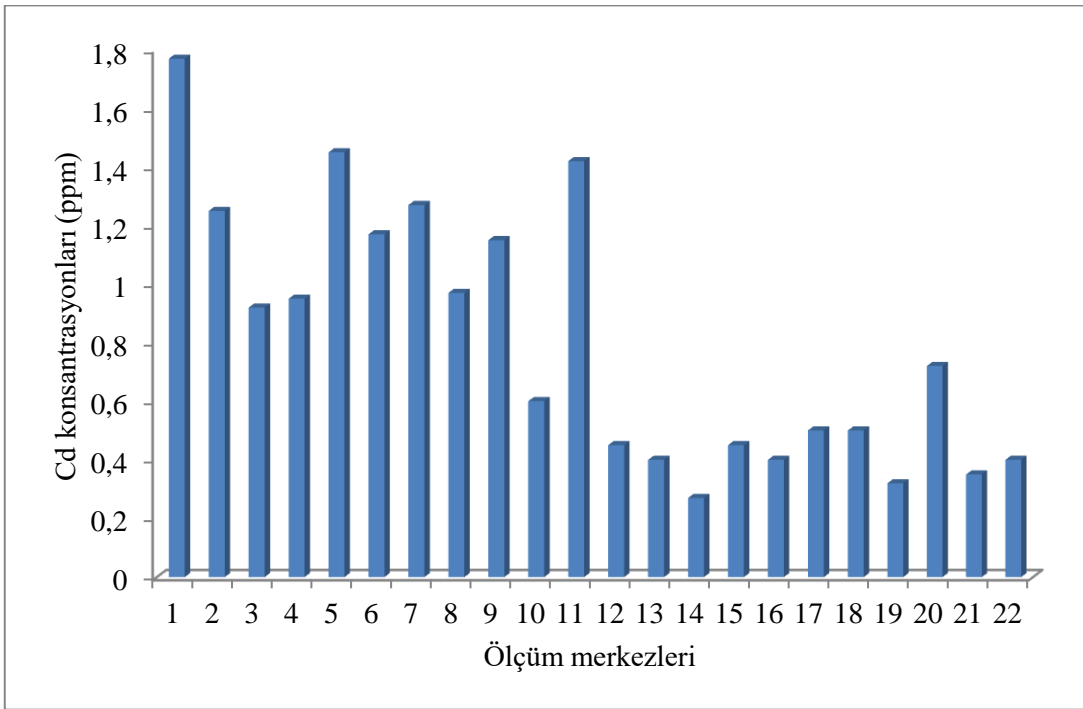
Yulaf No	Bi	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
27	70,53	ND	2,28	ND	ND	14,58	ND	ND	5,99
28	73,65	ND	2,02	6,02	ND	13,79	ND	ND	11,81
29	72,66	ND	1,99	1,37	ND	12,03	ND	ND	7,46
30	75,15	ND	1,99	0,84	ND	9,51	ND	ND	11,70
67	85,90	ND	2,04	ND	ND	7,31	ND	ND	7,82
68	85,33	ND	2,13	6,02	ND	8,33	ND	ND	11,40
69	86,05	ND	2,12	ND	ND	8,30	ND	ND	9,05
70	85,57	ND	2,13	ND	ND	6,29	ND	ND	10,86
87	86,60	ND	2,34	21,47	ND	13,04	ND	ND	12,05
88	84,82	ND	2,24	18,20	ND	16,61	ND	ND	14,19
89	87,30	ND	2,33	15,27	ND	18,66	ND	ND	12,86
90	86,64	ND	2,21	6,95	ND	11,61	ND	ND	9,93
Ort	81,24		2,15	10,02		11,67			10,42

Çizelge 4.6. Köylerden toplanan tahıllarda bulunan ortalama ağır metallerin konsantrasyonları (ppm)

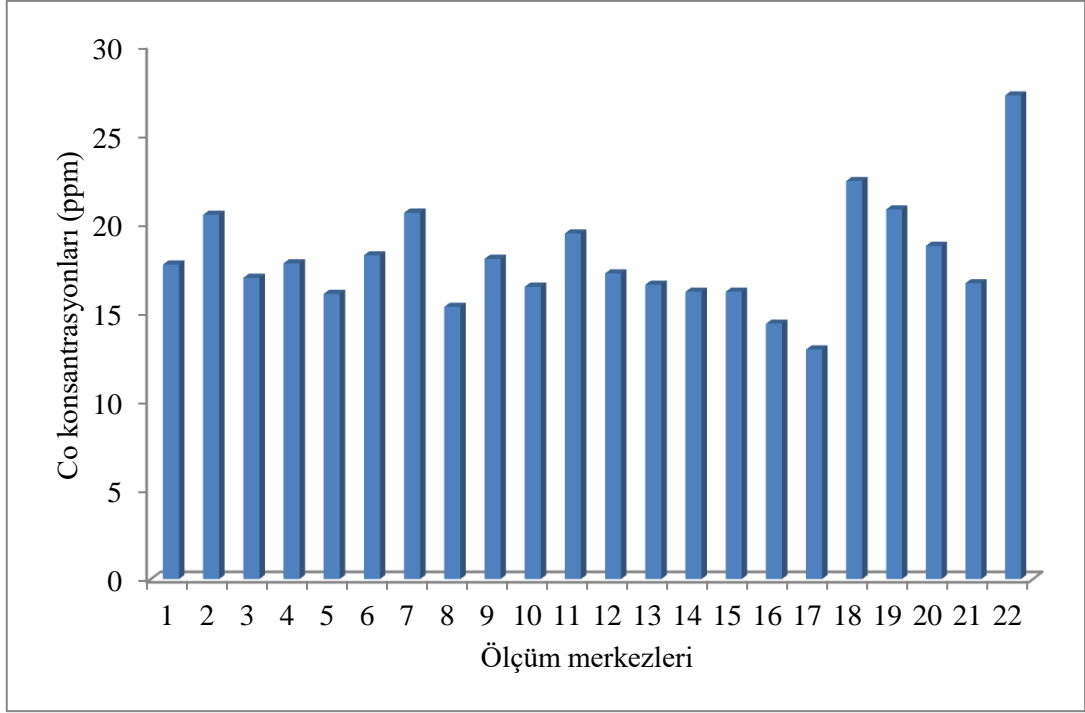
Tahıllar	Bi	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
Arpa	84,86	ND	2,18	123,97	ND	10,97	10,25	3,17	60,71
Buğday	84,45	ND	2,91	32,38	ND	21,86	2,85	4,34	30,71
Çavdar	76,29	ND	2,36	44,41	ND	22,30	21,99	ND	24,38
Yulaf	81,24	ND	2,15	10,02	ND	11,67	ND	ND	10,42
Ort	81,84		2,40	52,69		16,70	11,69	3,75	31,43



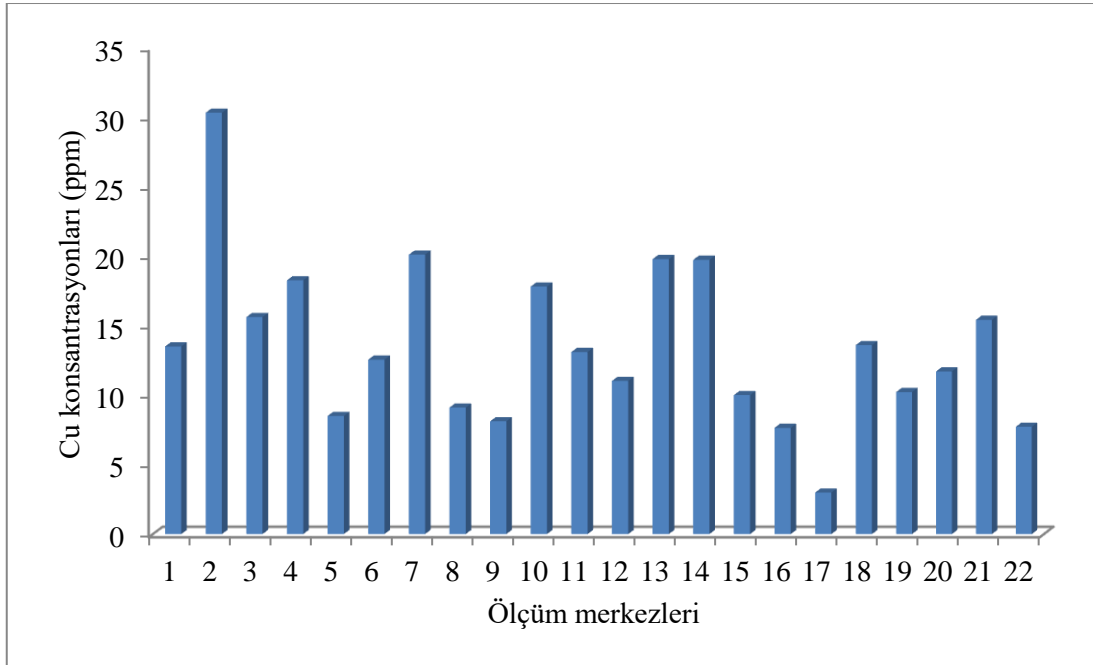
Şekil 4.1. Toprak numunelerinde bulunan Bi elementi konsantrasyonları (ppm)



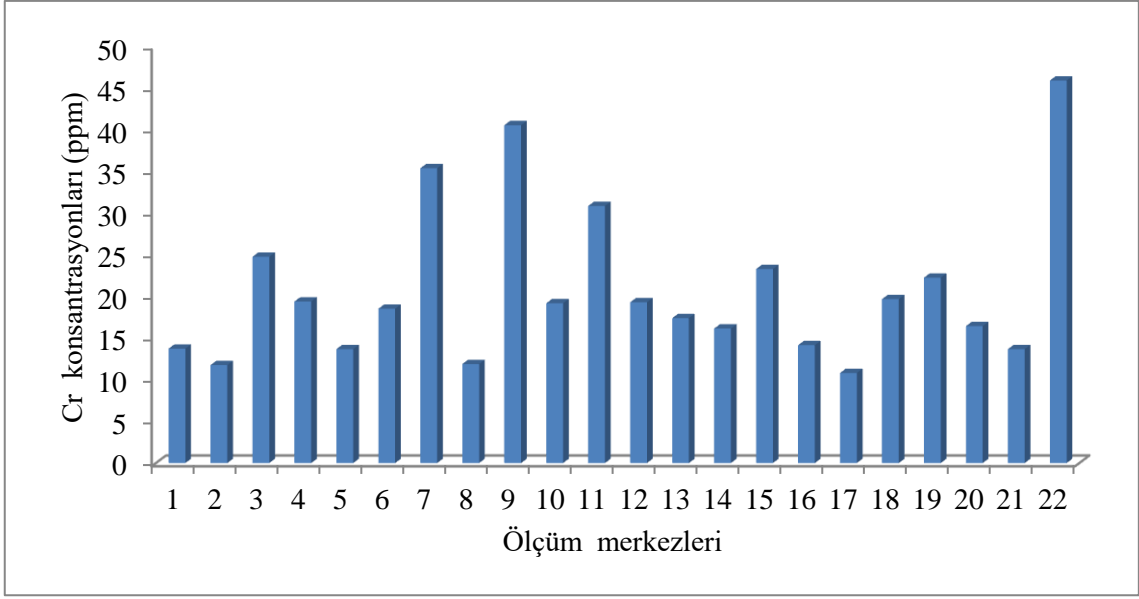
Şekil 4.2. Toprak numunelerinde bulunan Cd elementi konsantrasyonları (ppm)



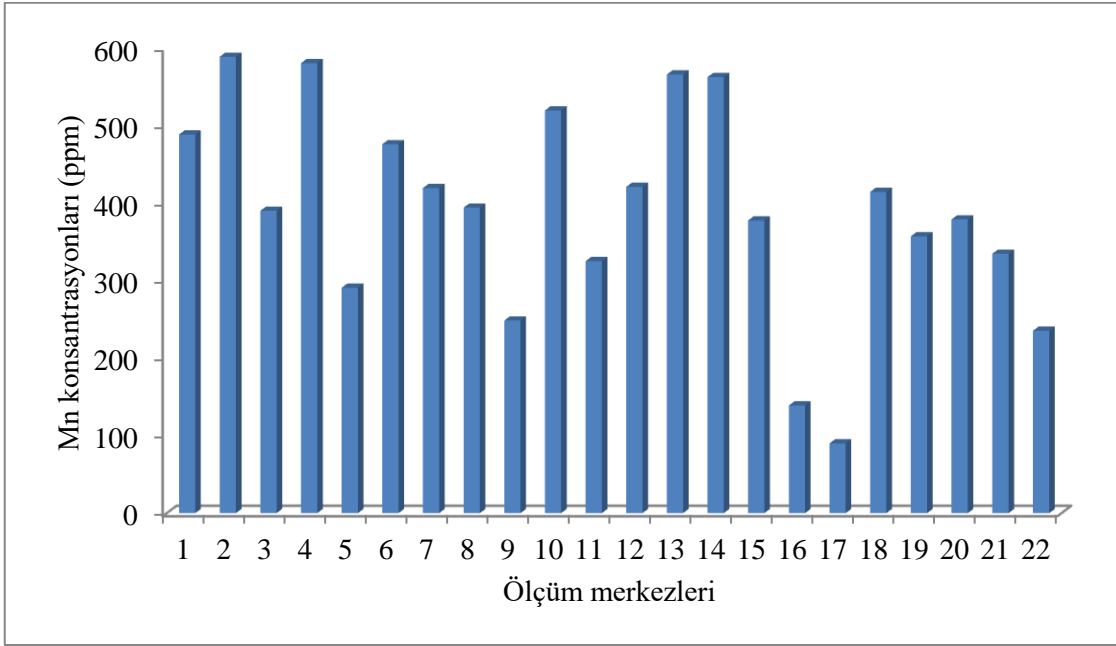
Şekil 4.3. Toprak numunelerinde bulunan Co elementi konsantrasyonları (ppm)



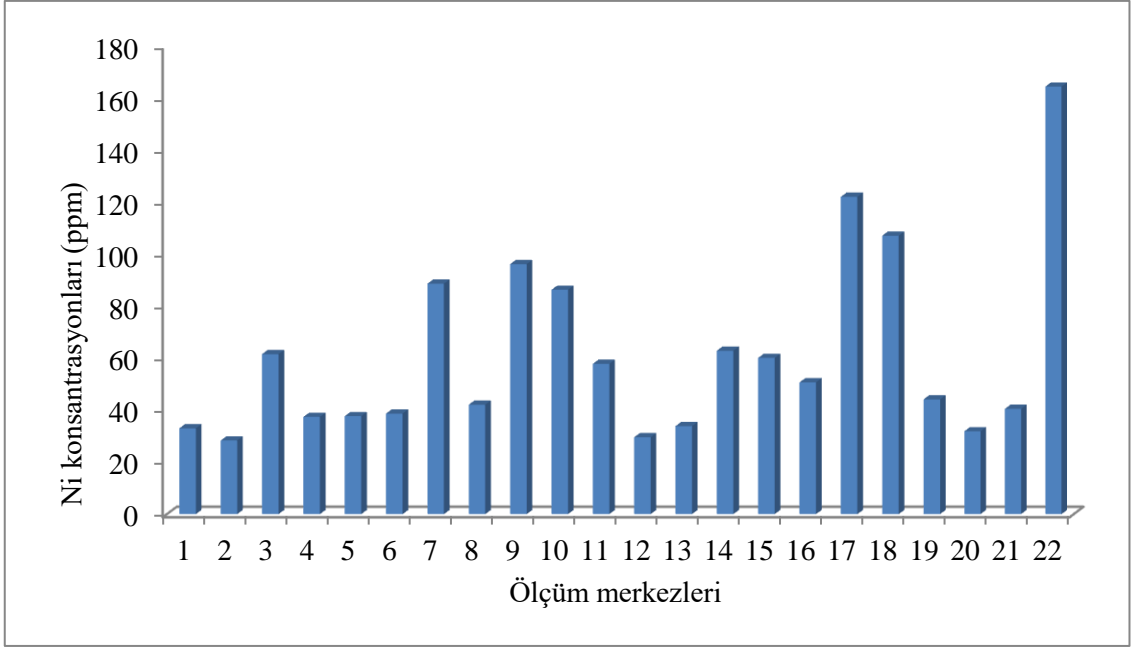
Şekil 4.4. Toprak numunelerinde bulunan Cu elementi konsantrasyonları (ppm)



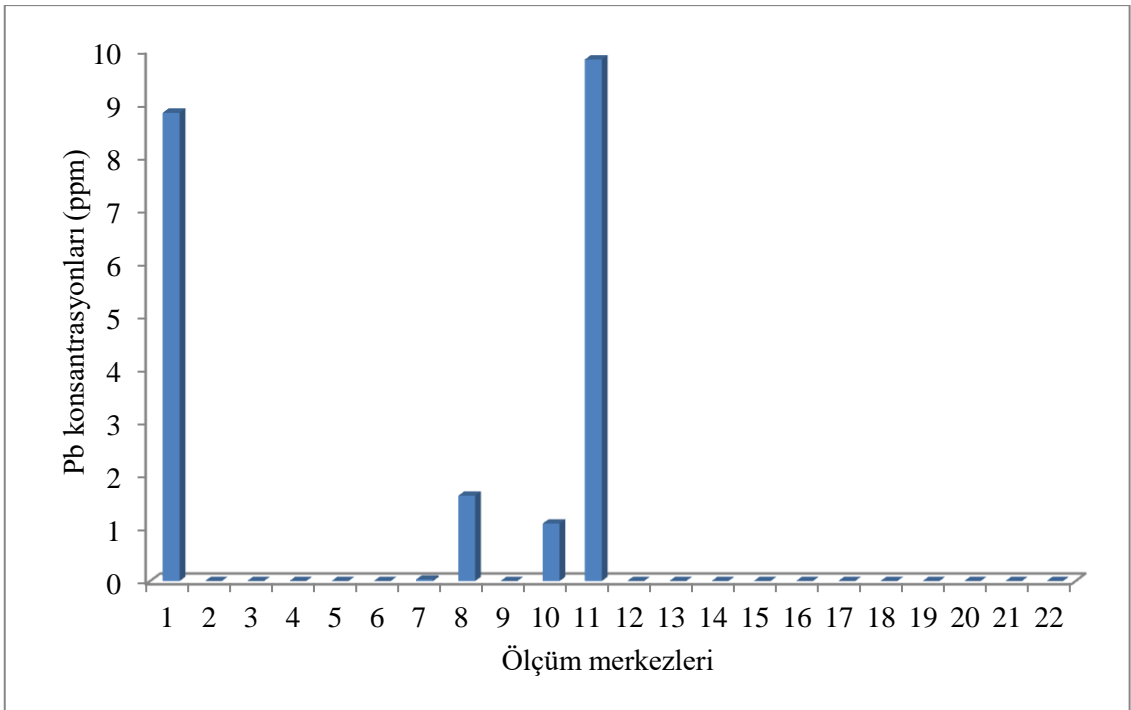
Şekil 4.5. Toprak numunelerinde bulunan Cr elementi konsantrasyonları (ppm)



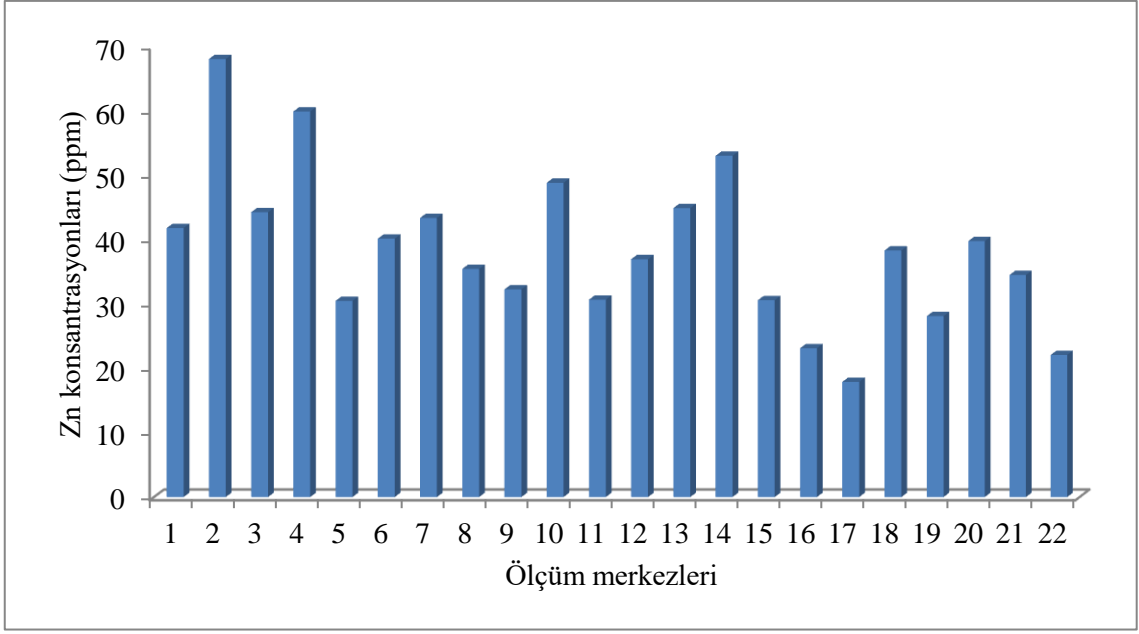
Şekil 4.6. Toprak numunelerinde bulunan Mn elementi konsantrasyonları (ppm)



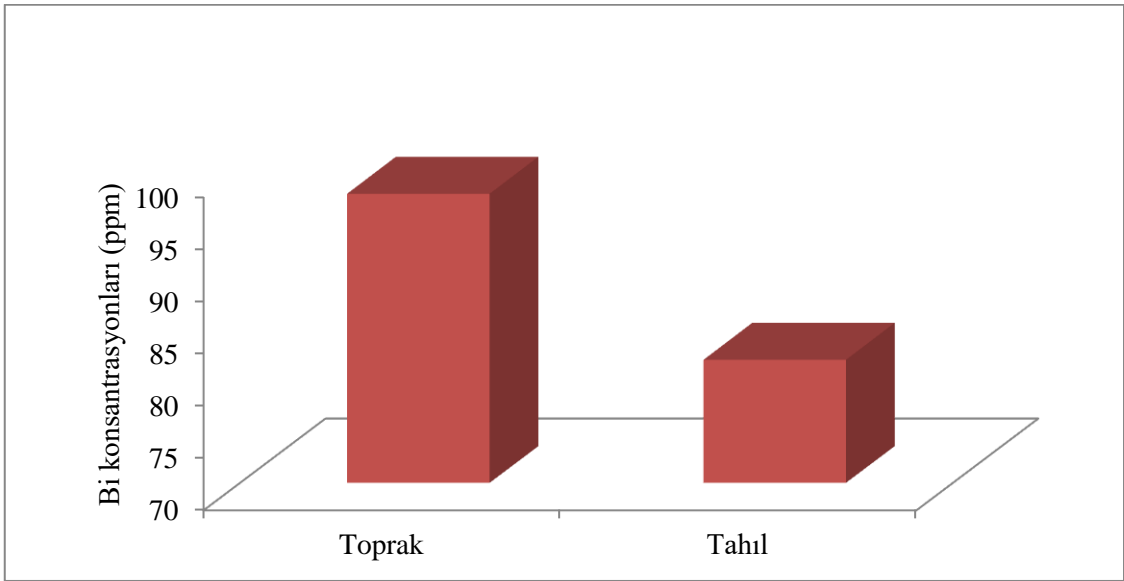
Şekil 4.7. Toprak numunelerinde bulunan Ni elementi konsantrasyonları (ppm)



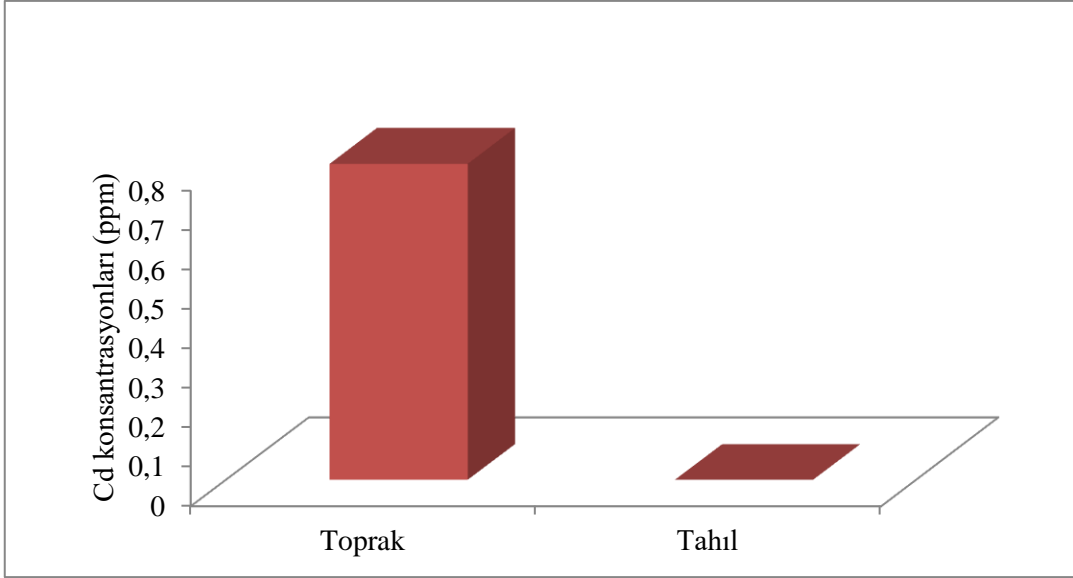
Şekil 4.8. Toprak numunelerinde bulunan Pb elementi konsantrasyonları (ppm)



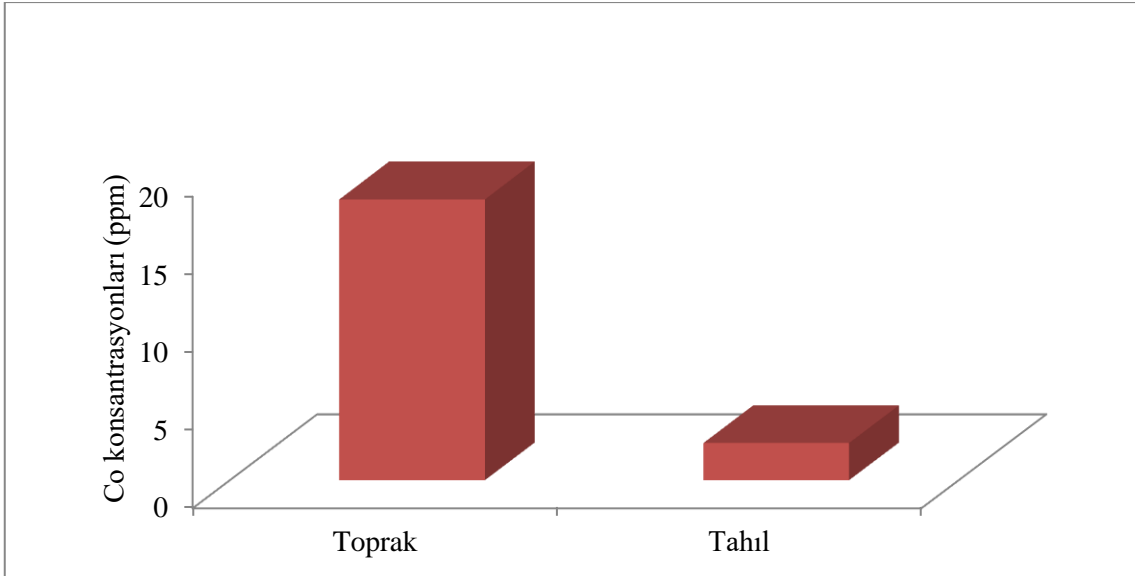
Şekil 4.9. Toprak numunelerinde bulunan Zn elementi konsantrasyonları (ppm)



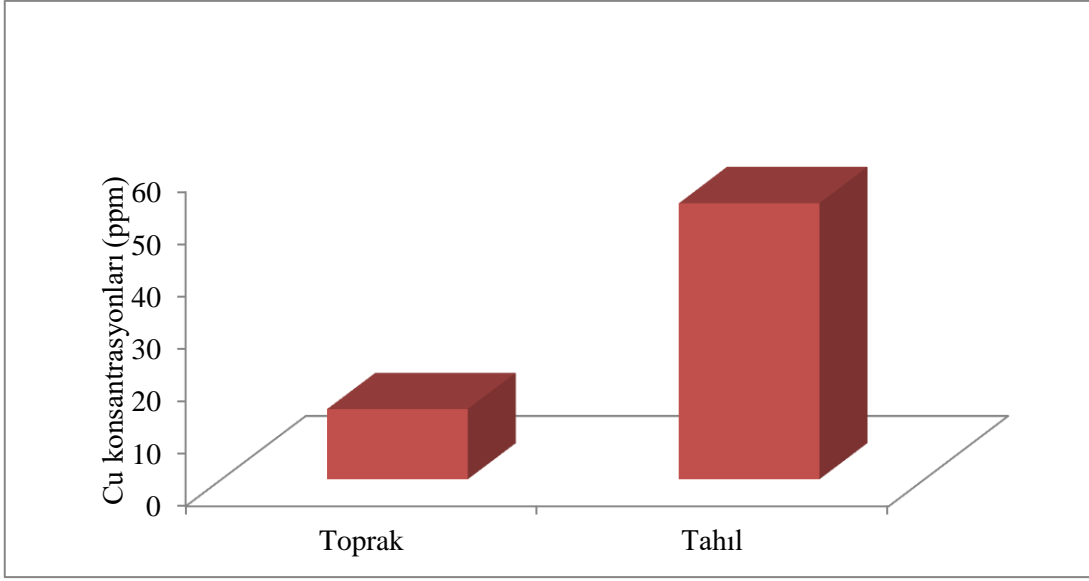
Şekil 4.10. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Bi elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



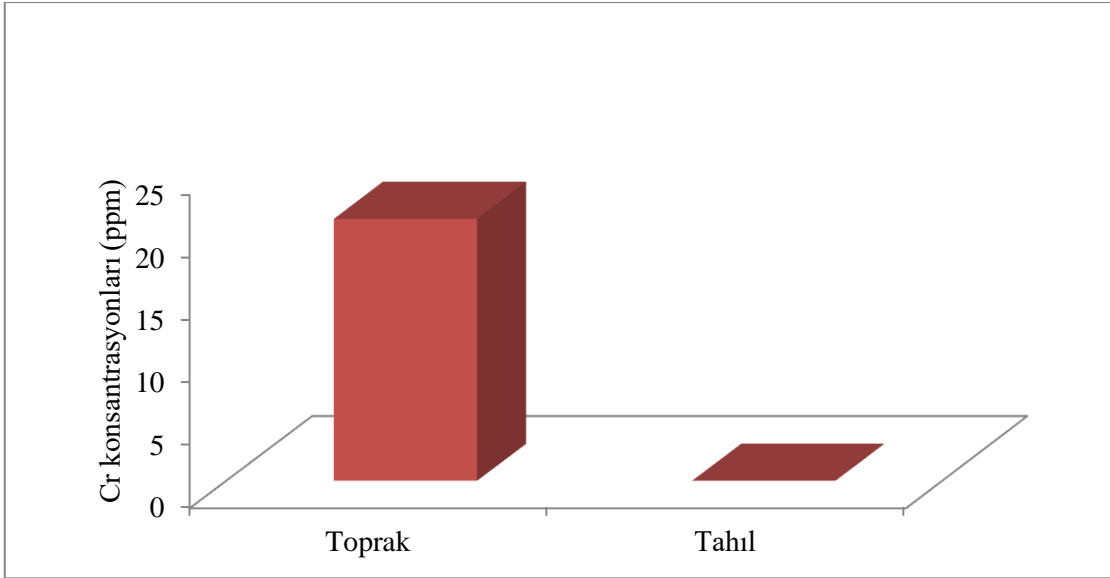
Şekil 4.11. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Cd elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



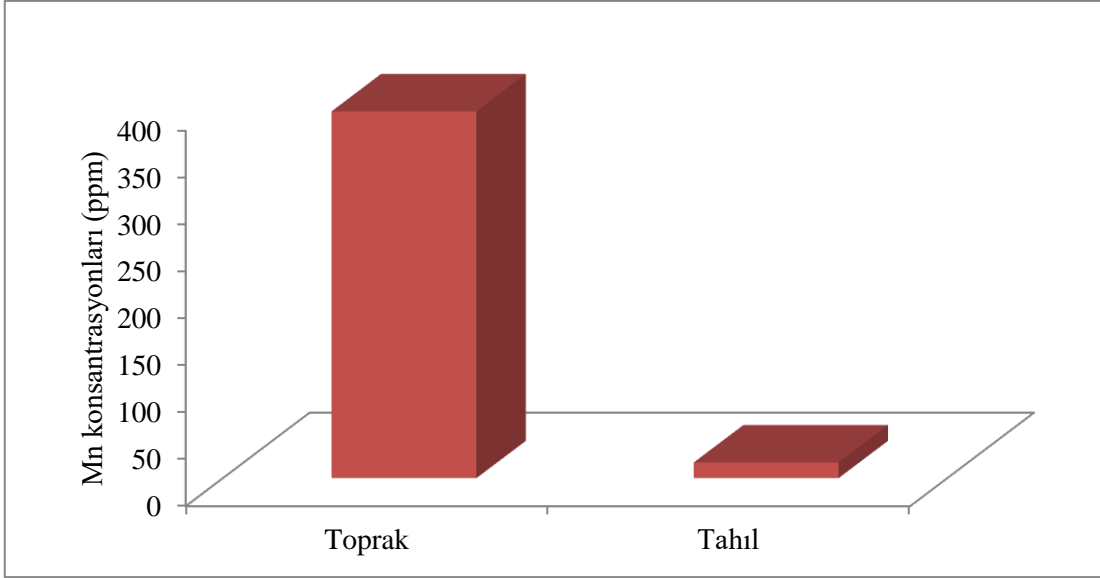
Şekil 4.12. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Co elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



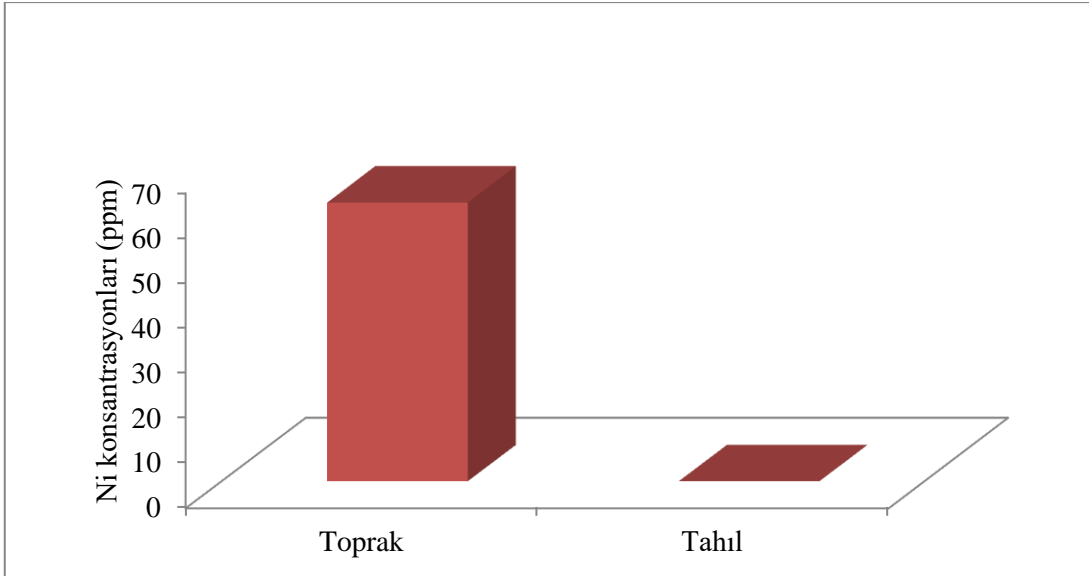
Şekil 4.13. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Cu elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



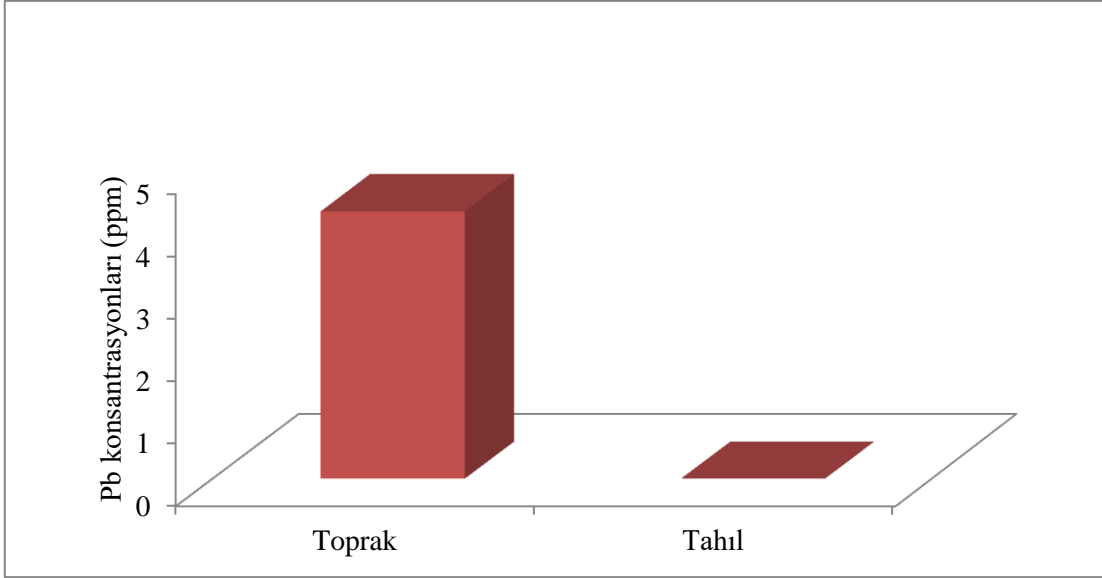
Şekil 4.14. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Cr elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



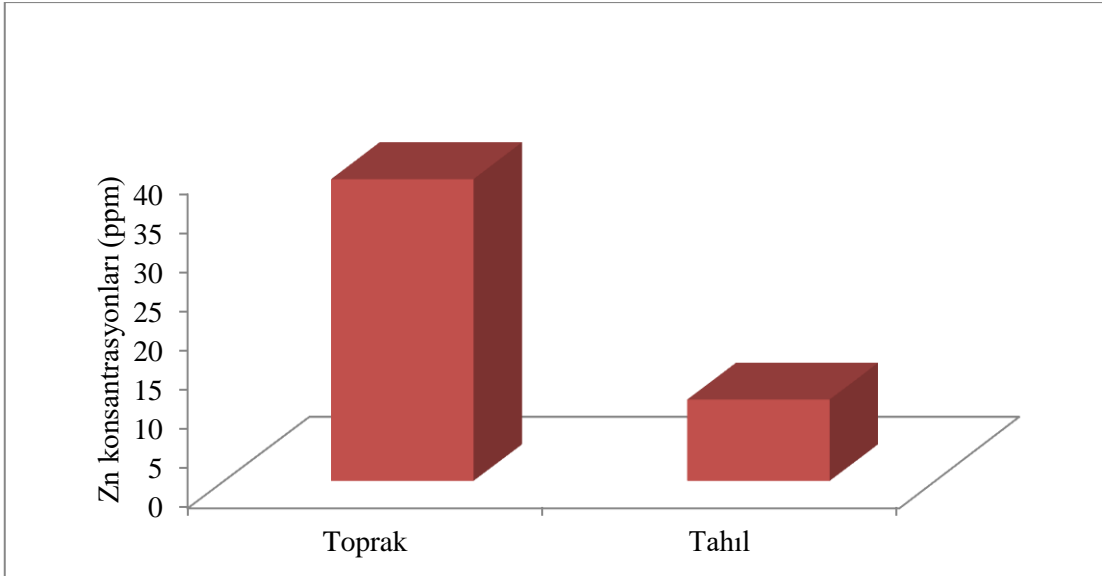
Şekil 4.15. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Mn elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



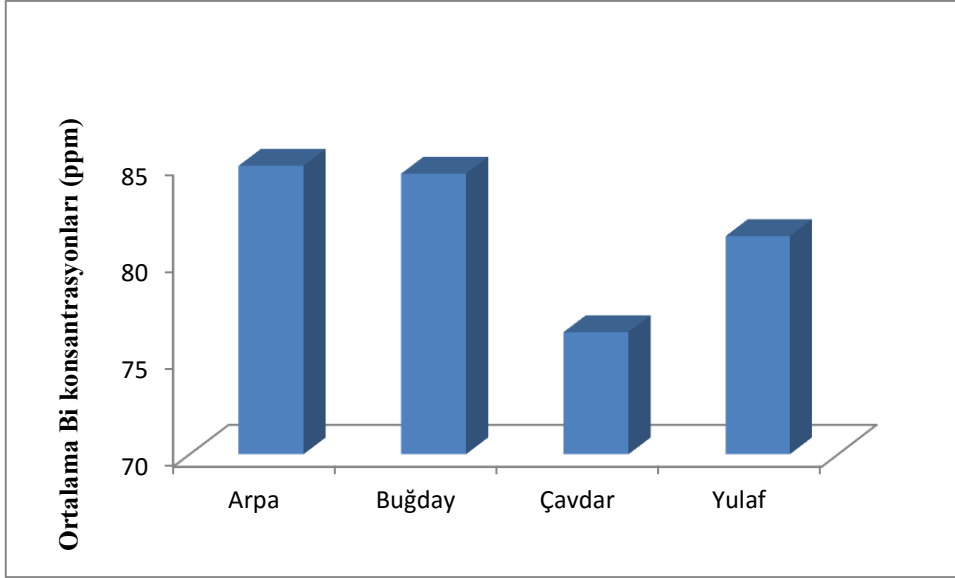
Şekil 4.16. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Ni elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



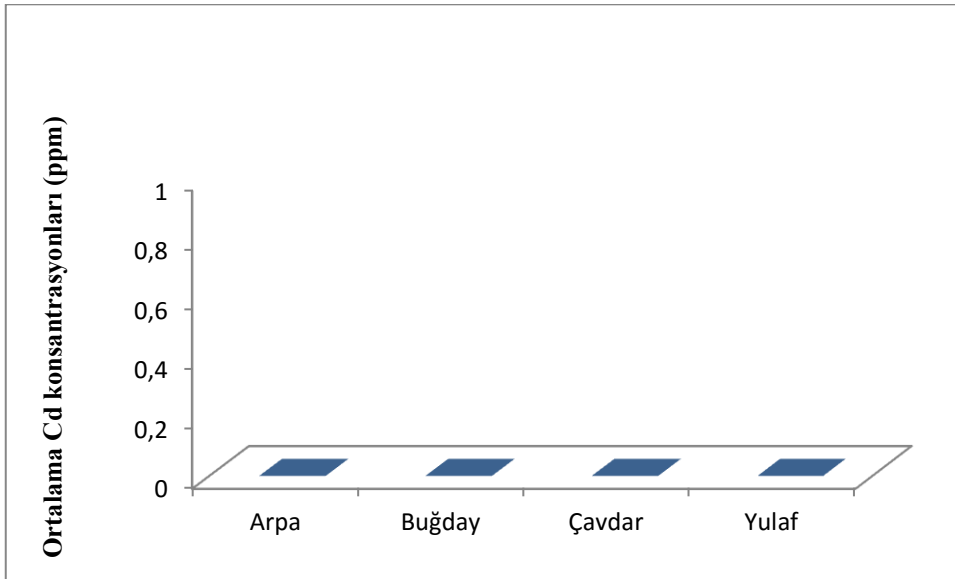
Şekil 4.17. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Pb elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



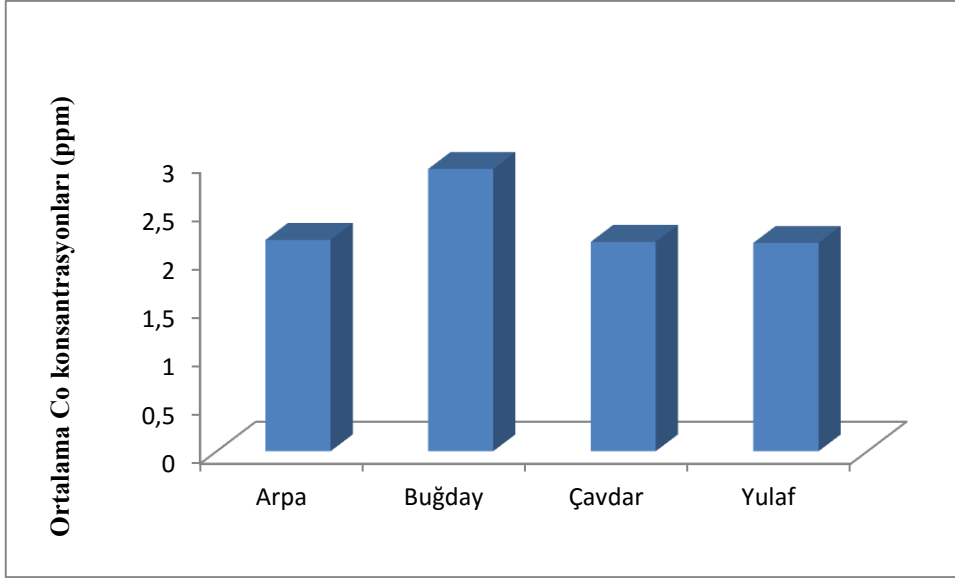
Şekil 4.18. Toprak ve tahıl numunelerinde bulunan Zn elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



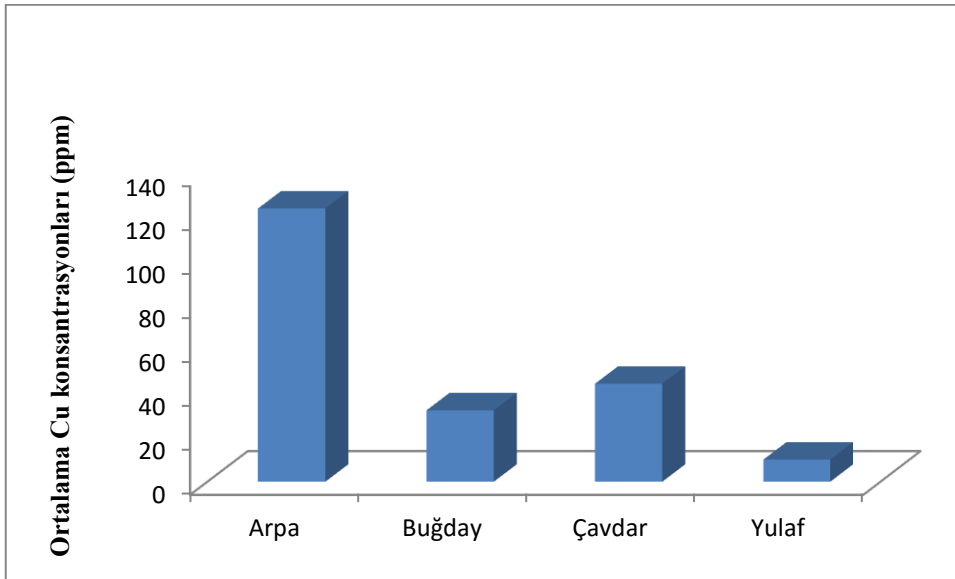
Şekil 4.19. Tahıl numunelerinde bulunan Bi elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



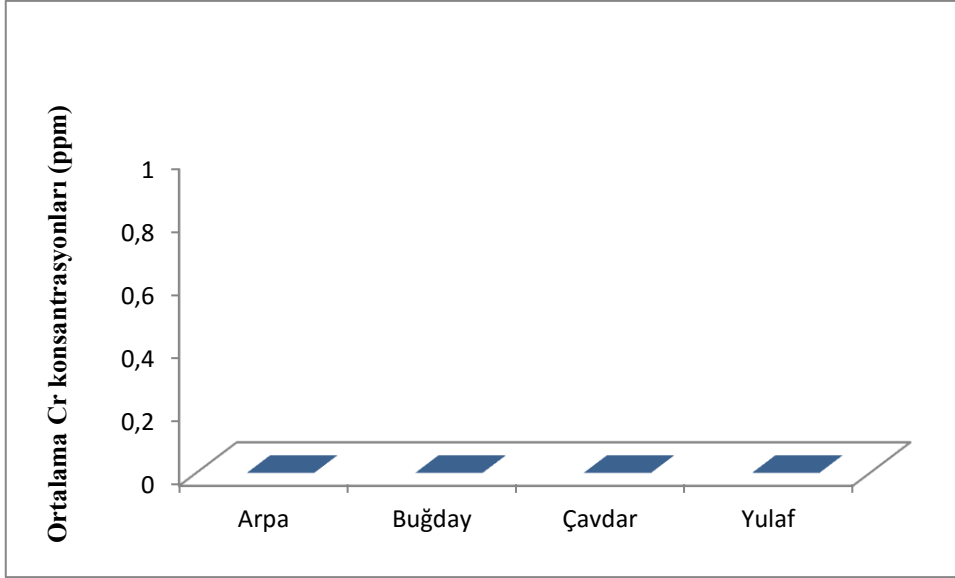
Şekil 4.20. Tahıl numunelerinde bulunan Cd elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



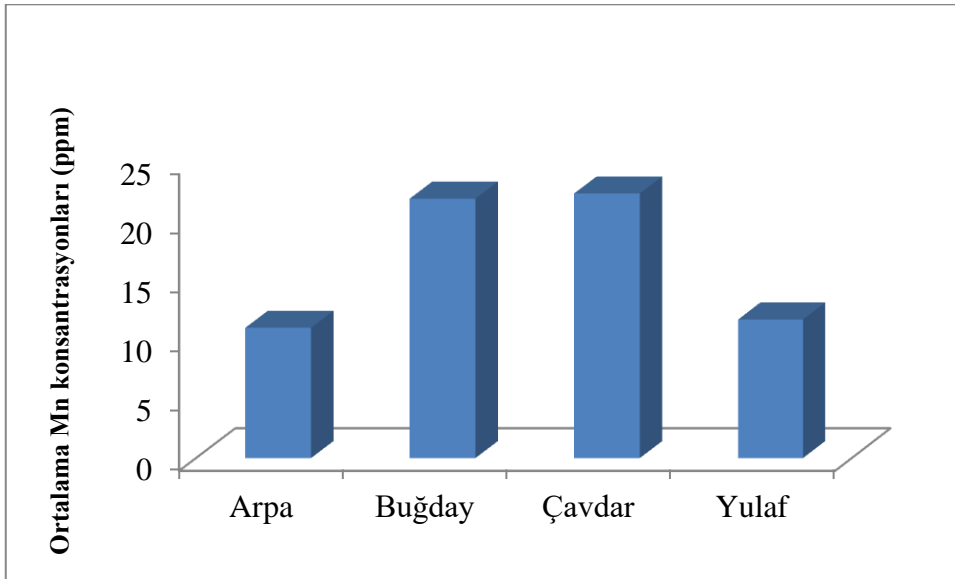
Şekil 4.21. Tahıl numunelerinde bulunan Co elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



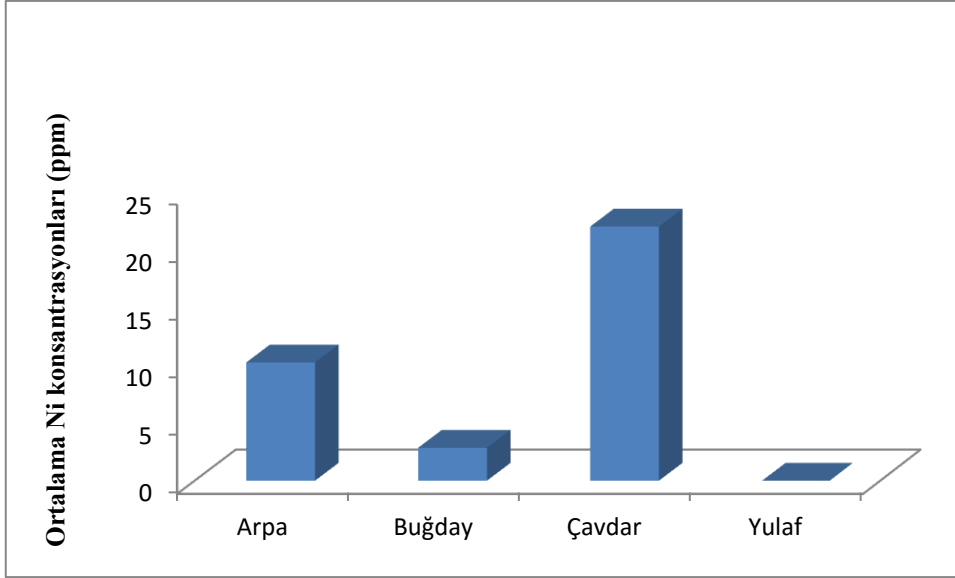
Şekil 4.22. Tahıl numunelerinde bulunan Cu elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



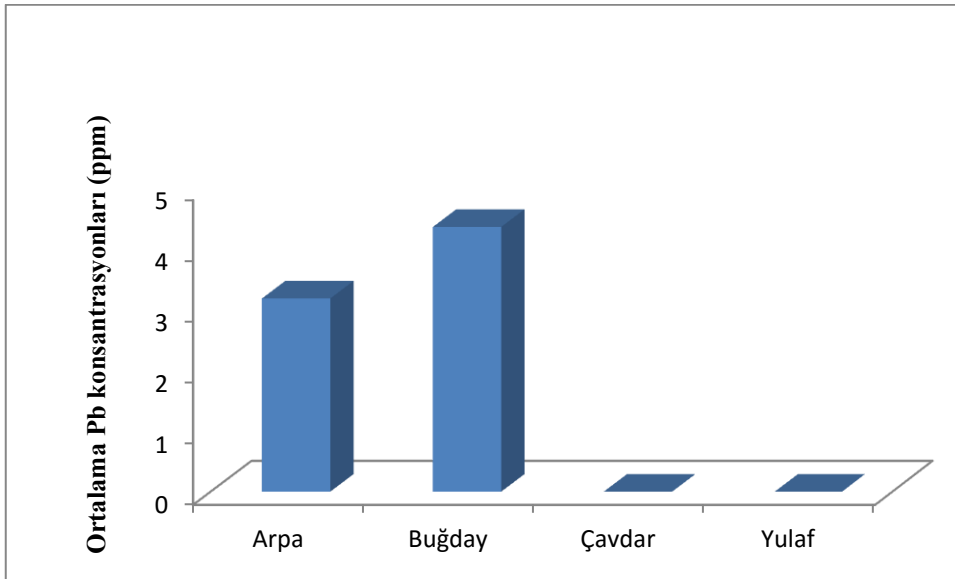
Şekil 4.23. Tahıl numunelerinde bulunan Cr elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



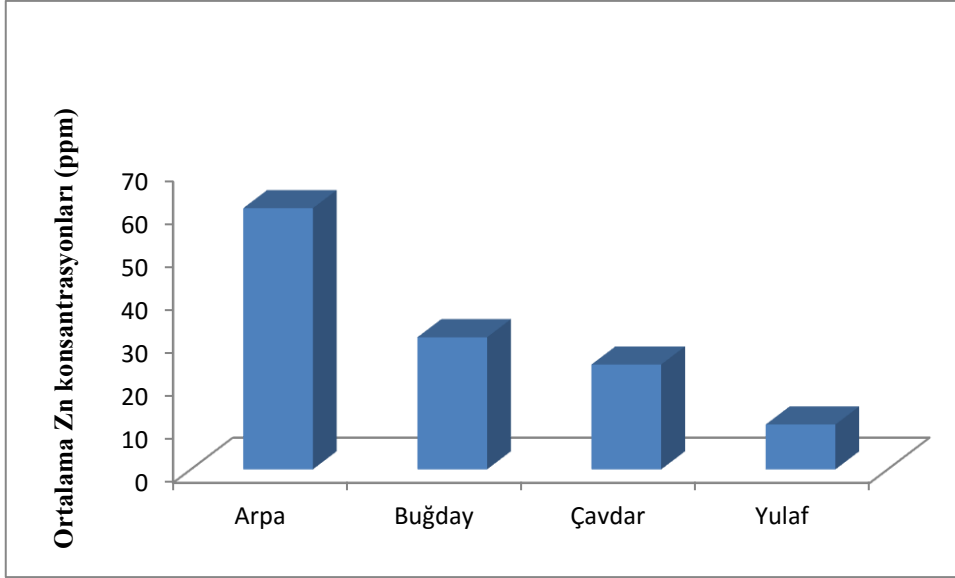
Şekil 4.24. Tahıl numunelerinde bulunan Mn elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



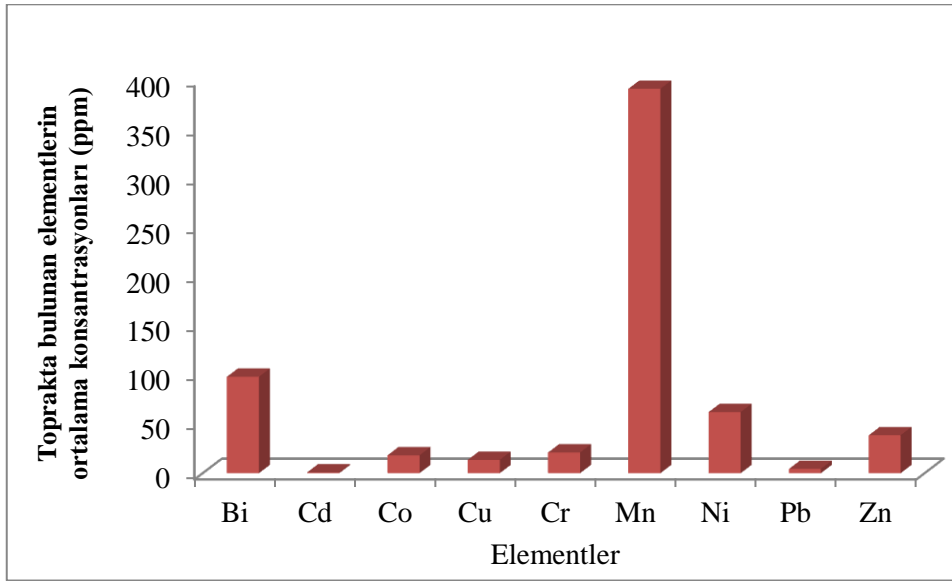
Şekil 4.25. Tahıl numunelerinde bulunan Ni elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



Şekil 4.26. Tahıl numunelerinde bulunan Pb elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



Şekil 4.27. Tahıl numunelerinde bulunan Zn elementi ortalama konsantrasyonları (ppm)



Şekil 4.28. Toprak numunelerinde bulunan elementlerin ortalama konsantrasyonları (ppm)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Toprakta ve tahılda elde edilen bazı element ortalama miktarları, kabul edilebilir sınırları ve topraktaki miktarları Çizelge 5.1. ve Çizelge 5.2.'de verilerek değerlendirme yapılmıştır.

Çizelge 5.1. Toprakta bulunan ortalama element miktarları ve değerlendirme (ppm)

Element	Bulunan	Kabul edilebilen	Yer kabuğunda	Değerlendirme
Bi	97.71	-	-	-
Cd	0.8	-	1<	Normal
Co	18.01	1-20	1-40	Üst sınırdadır
Cu	13.48	5-5.6	2-100	Yüksek
Cr	20.89	10-80	5-300	Normal
Mn	390.89	-	10-4000	Normal
Ni	61.89	10-50	10-1000	Yüksek
Pb	4.28	2-13.4	2-200	Normal
Zn	38.42	60-780	10-300	Düşük

Ölçüm yapılan merkezlerdeki topraklarda ortalama Cu ve Ni elementlerinin konsantrasyonları yüksek, Zn düşük ve Cd, Co, Cr, Mn ve Pb normal olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.2. Tahılda bulunan ortalama element miktarları ve değerlendirme (ppm)

Element	Bulunan	Kabul edilebilen	Yer kabuğunda	Değerlendirme
Bi	81.84	-	-	-
Cd	ND	<0.5	1<	Normal
Co	2.40	0.02-0.5	1-40	Yüksek
Cu	52.69	2-20	2-100	Yüksek
Cr	ND	0.1-1.0	5-300	Normal
Mn	16.70	10-20	10-4000	Normal
Ni	11.69	1-10	10-1000	Yüksek
Pb	3.75	6-9	2-200	Normal
Zn	31.43	5-100	10-300	Normal

Ölçüm yapılan merkezlerdeki tahıllardaki ortalama Co, Cu ve Ni elementlerinin konsantrasyonları yüksek, Cd, Co, Cr, Mn, Pb ve Zn normal olarak bulunmuştur.

Değerleri yüksek bulunan elementlerin toprakta ve tahılda birbirine benzer olması, toprak kirlenmesinin bitkilere de belirli miktarda etki ettiğini göstermektedir. Bu yüksekliğin ya toprak yapısından ya da ilaçlama, gübreleme veya sulamadan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Kirlilik görülen ölçüm merkezlerinin Ziraat Odası, Tarım İl Müdürlüğü ve ilgili birimlere bildirilmesi ve gerekli tedbirlerin alınmasının sağlanması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel, H. ve Sobour, M.F., 1991. Nickel accumulation parameters, Coefficient of transfer tolerasans indew and nutrient uptake by red elower grown on nickel pollution soil. *Int J. Environ, Stud*, 37, 25-34.
- Allan, R., 1997. İntroduction: mining and metals in the environment. *J. Geochem. Expl.* 58:95-100
- Anna, Z. ve Zwozdziak, T., 1979. Effect of dusts containing Copper compounds on pollution of soil and surface waters. *Woda Tech, Sarit*, 53, 176-178.
- Anonim, 1978. *Metals Handbook*, "Properties and Selection" Non Ferrous Alloys and Pure Metals", 9th Edition, Vol. 2, s.239-248.
- Anonim, 1996. *World Health Organization*, "Trace Elements in Human Nutrition and Health", , Geneva
- Anonim, 2000. ATSDR, "Toxicological Profile for Arsenic", <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs5.html> (Erişim Tarihi: 01.05.2015)
- Anonim, 2001. *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyon Bakır- Pirit Çalışma Grubu Raporu*, Ankara.
- Anonim, "Copper and Copper Alloys" <http://www.cda.org.uk/megab2/general/pub121/section7.htm#Product%20Forms> (Erişim Tarihi: 01.05.2015).
- Anonim, 1999. International Union Of Pure And Applied Chemistry. *Pure And Applied Chemistry* 71, 899-918.
- Armutlu, C.F., 2013. Karaman'da Yetiştirilen Buğdaylarda Bazı Metal Derişimlerinin Voltametrik Metotlarla Tayini, *Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı Fizikokimya Programı Yüksek Lisans Tezi*, Karaman.
- Bakırcıoğlu, D., 2009. Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini, *Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Doktora Tezi*, Edirne-2009.
- Baucells, M. ve Kelipo, M.T., 1985. Cadmium determination of soil extracts by Furnace AAS. *Anal. Chem.*, 1985, 22, 61-70.
- Banuelos, G. S., Ajwa, H.A., Mackey, B., Wu, L., Cook, C., Akohoue, S., ve Zambruski, S., 1997. Selenium- induced growth reduction in brassica land races considered for phytoremediation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 36, 282-287 pp.
- Blaylock, M.J. ve Huang, J.W., 2000. Phytoextraction of Metals, In: I.Raskin and B.D., Ensley (Ed.), *Phytoremediation of Toxic Metals : Using Plants to Clean Up The Environment*, *John Wiley and Sons Inc.*, Toronto, Canada, p 303.

- Brohi, A., Akgün, A., Rüştü, M. ve Sabit, K.E., 1994. Bitki Besleme. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*:4 Kitaplar Serisi:4 Tokat.
- Claire, L.C., Adriano, D.C., Sajwan, K.S., Abel, S.L., Thoma, D.P. ve Driver, J.T., 1991. Effects of selected trace metals on germinating seeds of six plant species. *Water,Air,and Soil Pollution*, 59,.231-240 pp.
- Cunningham, S.D., Shann, J.R., Crowley, D.E. ve Anderson, T.A., 1997. Phytoremediation of Contaminated Water and Soil. Phytorematadion of Soil and Water Contaminants, *American Chemical Society*, Washington, D.C., 2-17 pp.
- Çepel, N., 1997. Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar. *TEMA Türkiye Erozyonla Mücadele, Ağaçlandırma ve Doğal Varlıkları Koruma Vakfı Yayınları* No:14 İstanbul.
- Çimrin, K. M., 2013. Tarım ve Çevre, *Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Beslenme Bölümü*, Hatay, Türkiye, Eylül, 2013.
- Dahmani-Muller, H., Oort, F., Gelie, B. ve Blabene, M., 2000. Strategies of Heavy Metal Uptake by Three Plants Species Growing Near a Metal Smelter, *Environ. Pollut.*, 109, 231-238 pp.
- Demir, M., 1986. Toprak örneklerinde bazı eser elementlerin AAS ile tayininde halka tekniğinin yeri, (*Doktora Tezi*), *İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya.
- Duffus, J.H., 1980. “*Environmental toxicology*”, New York : Wiley.
- Fernandes, J.C. ve Henriques, F.S., 1991. Biocehmical,physiological and structural effects of excess copper in plants.*The Botanical Rewiev*, 57, 246-273 pp.
- Geiger, G., Federer, P. ve Sticher, H., 1993. “Reclamation of Heavy Metal Contaminated Soils: Field Studies and Germination Experiments”, *Journal of Enviromental Quality*, 22:(1), 201-207.
- Güçer, Ş., 1981. Atomik Soğurum Spektroskopisinin Çevre Kimyasındaki Önemi ve Sorunları. *Profesörlük tezi, Ege Üniversitesi*, İzmir.
- Gültakti, Y., 2005. Van gölü havzasındayetiştirilen bazı tahıl ve baklagillerin ağır metal içeriklerinin araştırılması, (*Yüksek lisansTezi*), *Y.Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.
- Gündüz, T., 1997. *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Ankara.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G. ve Timur , S., 2007. Metallerin Çevresel Etkileri –III. (erişim adresi:www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, erişim tarihi: 01.05.2015).
- Habashi, F., 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II, *Wiley-Vch*, Germany.

Herrick, G.T. ve Andrew, J., 1990. Patterns of trace metal concentration and acidity in mountain forest soils of northeastern U.S. *Water-Air-Soil Pollution*, 53, 151-7.

International Union of Pure and Applied Chemistry, 1999. *Pure and Applied Chemistry*, 71, 899-918.

Jornat, Oskar, Trank, Stranice, N.P. ve Cesky, T., 1977. Zinc emission and their unfavorable effect on plant production and crop quality. *Cristota Ourdusia*, 3.10.

Kabata-Pendis ve Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants, *CRC Press* New York, 1, 30.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2007. Metallerin Çevresel Etkileri –I. (erişim adresi: www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, erişim tarihi: 13.05.2007).

Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö. ve Timur, S., 2007. Metallerin Çevresel Etkileri –II. (erişim adresi: www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, erişim tarihi: 01.05.2015).

Kılıçel, F., 1992. Çinkur Çevresindeki Topraklarda Ağır Metal Kirliliğinin A.A.S. Yöntemi İle Tayini, (*Yüksek lisans tezi*), *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.

Köleli, N., Demir, A., Eke, M. ve Kayışoğlu, N. G., 2010. Topraktaki Kadmiyum Taşınımına Ahır Gübresinin Etkisi, *Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, Mersin.

Küchler, W. ve Verlag, C. H., 1986. *Chemische Technolog*, Band 4, Wien, 1986, ISBN 3-446-13182-5.

Küçükhemek, M., Gür, K., Berktaş, A. ve Karakterli, E., 2006. Atıksu Arıtma Çamurlarının Çim Bitkisi Ağır Metal (Mn, Zn, Ni, Cu, Cr, Pb, Cd) İçeriği Üzerine Etkisi. Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü Konya *S.Ü.Müh. Mim. Fak. Dergisi*, Cilt 21, Sayfa 3-4 Aralık.

Meagher, R.B., 2000. Phytorematadion of Toxic elemental and organic pollutants. *C.Op. in Plant Biol.*, 3, 153-162 pp.

Merian, E. *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim, Basel, ISBN 3-527-25817.

Mertz, W., 1987. “Trace Elements In Human and Animal Nutrition-Fifth Edition”, Vol. 1, *Academic Press*, 1987.

Mosquera, L.M.E. ve Carral, C.M.E., 2000. Use of Dairy-Industry Sludge as Fertiliser for Grasslands in Northwest Spain, Heavy Metal Levels in the Soil and Plants. *Resources Conservation and Recycling*. 30, 95-109.

- Munzuroğlu, Ö. ve Nazmi, G., 2000. Ağır Metallerin Elma (*Malus slyvestris* Miller cv. Golden)'da Polen Çimlenmesi ve Polen Tüpü Gelişimi Üzerine Etkileri. *Turk J.Biol.* (24) 677-684. Tübitak.
- Milberg, R.P., Logerwerff, John, V., Browes, Donald, L, Biersdoref, ve George, T., 1980. Soil Lead accumulation alongside a newly constructed roadway. *J. Environ. Qual.*, 9, 6-8.
- Özbek, T., 1993. Toprak Bilimi. *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fak.*, No:458, Adana. 225.
- Raskin, I. ve Ensley (Ed), 2000. Phytoimediaitan of toxic metals: using plants to clean up to enviroment, *John Wiley and Sons*, N. York, 303 pp.
- Raven, J.A., Evans, M.C.W. ve Korb, R.E., 1999. The role of trace metals in photosynthetic electron transport in O₂- evolving organisms. *Photosynth. Res.* 60:111-49.
- Skoog, D. A., West, D. M. ve Holler, F.J., 1991. Analitik Kimya Temelleri, s. 87, 90-91, Ankara.
- Skoog, D.A., Nieman, T.A. ve Holler, F.J., 2007. Principles of Instrumental Analysis 5th Edition.
- Sibley, S.F., 1986. "Cobalt", *www.usgs.gov*.
- Spektroskopi Yaz Okulu*, KTÜ. 1988. Trabzon.
- Strong, F.C. 1952. *Analitic Chemistry*, 24, 338.
- Thomas, L.C., 1980. *Toxic Metals and their anlaysis*. Heyden and Son Ltd.
- Tongarlak, Ş., 2010. Farklı Buğday ve Arpa Varyetelerinin Kadmiyuma Tepkilerinin Belirlenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Bilimi ve Bitki Beslenme Anabilim Dalı, Doktora Tezi*, Konya.
- Topbaş, M.T., Brohi, A.R. ve Karaman, M.R., 1998. Çevre Kirliliği, *T. C. Çevre Bakanlığı*, Ankara.
- Yıldız, N., 2001. Toprak Kirletici Bazı Ağır Metallerin (Zn, Cu, Cd, Pb, Co ve Ni) Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi.* 32 (2): 207-213, Erzurum.
- Yıldız, N., 2003. Toprak Kirletici Ağır Metaller ve Toprak Bitki İlişkileri. I. Ulusal Çevre Sempozyumu. *Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü*, Erzurum.

Yılmaz, E. ve Özkan, E., 2008. Toprakta Bulunan Zn, Cu, Pb Ve Cd Metallerini 4-Morfolinoasetofenon Tiyosemikarbazonla Ekstrakte Ettikten Sonra ICP-AES ile Tayini, *Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi*, sayı: 25, sayfa 1-19.

Welz, B., 1985. Atomic Absorption Spectrometry. *Federal Republic Of Germany*, 43-44, 69-75, 294- 295, 353-354, Weinheim, Germany.

Zheljazkov, V.D. ve Nielsen, N.E., 1996. Effect of Heavy Metals on Peppermint and Commint. *Plant and Soil*. 178 (1): 59-66.

Zincirlioğlu, N., 2013, Manisa-Akhisar Yöresinde Bulunan Kimi Tarım Arazilerinin Ağır Metal İçeriklerinin Araştırılması, *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi Makalesi*.

<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf>.

<http://www.inchem.org>.

<http://www.healthy.net>.

<http://www.osha-slc.gov/SLTC/cadmium>.

<http://www.webelements.com>.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Onur GÜLADA

Doğum Tarihi ve Yeri: 02.11.1978 / ANKARA

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Telefon : 0 505 396 6353

e-mail : ligand2011@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği	2000
Lise	Tevfik Sırrı Gür Lisesi	1995

İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2002-	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen