

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AAS'DE BAZI METALLERİN DUYARLIĞININ ARTTIRILMASINDA STAT'IN
KULLANILMASI VE BİYOMONİTÖR BİTKİLERİN BELİRLENMESİNDE
UYGULANMASI

Gökçe KAYA

Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Mehmet YAMAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

ELAZIĞ - 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AAS'DE BAZI METALLERİN DUYARLIĞININ ARTTIRILMASINDA STAT'IN
KULLANILMASI VE BİYOMONİTÖR BİTKİLERİN BELİRLENMESİNDE
UYGULANMASI

Gökçe KAYA

Doktora Tezi
Kimya Ana Bilim Dalı

Bu tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımnda beni yönlendirmekle birlikte, sonuçların değerlendirilmesinde büyük ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN' a çok teşekkür ediyorum.

Bitki örneklerinin teşhisinde bana yardımcı olan Prof. Dr. Şemsettin Civelek ve Murat Kürşat' a, deneysel çalışmalarımın en başından itibaren bana katkıda bulunan arkadaşlarım Olcay Kaplan ve Muharrem İnce' ye, yine bu çalışmada bana yardımcı olan arkadaşlarım Cemile Bal Özcan, Canan Bulut, Esra Büyükaslan, İrfan Timur ve Ensar Erel'e teşekkürü bir borç bilirim.

Gökçe KAYA

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	IIIIV
ÖZET.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Canlılarda Eser Elementlerin Gerekliği ve Toksikliği.....	3
2.1.1. Kurşunun Canlılardaki Biyolojik Rolü.....	3
2.1.2. Kadmiyumun Canlılardaki Biyolojik Rolü.....	5
2.1.3. Bakırın Canlılardaki Biyolojik Rolü.....	6
2.2. Analiz Metotları.....	7
2.3. Biyomonitor Bitkiler ve Önemi.....	8
2.3.1. Fitoekstraksiyon ve Önemi.....	8
2.4. Biyomonitor Bitkiler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	10
2.5. Örnek Çözme Teknikleri.....	15
2.5.1. Yükseltgeyici Proseslerle Çözme.....	16
2.5.1.1. Kuru Çözme (dry-ashing).....	16
2.5.1.2. Yaş Çözme (Wet ashing).....	16
2.5.1.2.1. Açık Sistemde Çözme.....	16
2.5.1.2.2. Kapalı Sistemde (Mikrodalga İle Çözme) Çözme.....	17
3. ATOMİK SPEKTROSKOPİ.....	19
3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	19
3.2. Atomik Spektroskopi.....	20
3.3. Absorpsiyonun Esasları.....	21
3.4. Alev Spektroskopisinin Türleri.....	23
3.4.1. Atomik Soğurum ve Atomik Hat Genişlikleri.....	23
3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	22
3.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Düzenegi.....	25
3.5.2. Işık Kaynağı.....	25
3.5.3. Atomlaştırıcı.....	25

3.5.3.1. Alevli Atomlaştırıcı.....	26
3.5.4. Monokromatör ve Filtreler.....	26
3.5.5. Dedektör.....	26
3.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler).....	27
3.6.1. Fiziksel Girişimler.....	27
3.6.2. Kimyasal Girişimler	28
3.6.3. İyonlaşma girişimi.....	29
3.6.4. Spektral Girişimler	29
3.7. Atom Tutucu Yarıklı Tüp (STAT).....	29
3.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde (AAS) Nicel Analiz.....	31
3.8.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması.....	31
3.8.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması.....	31
3.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Bazı Analitik Terimler.....	32
3.9.1. Gözlenebilme Sınırları.....	32
3.9.2. Doğruluk	32
3.9.3. Kesinlik.....	33
3.9.4. Standart Sapma.....	33
3.9.5. Ortalama Değerin Güvenirliğı.....	34
3.9.6. Duyarlılık.....	34
3.9.7. Tayin Sınırı ve Dinamik Aralık	34
3.9.8. Sinyal / Gürültü Oranı.....	34
3.9.9. Student (t) Testi.....	34
3.10. İndüktif Eşleşmeli Plazma –Kütle Spektroskopisi (ICP-MS).....	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
4.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler.....	37
4.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	38
4.3. Bitki Örneklerinin Temini, Hazırlanması ve Çözünürleştirilmesi.....	38
4.3.1. Bitki Örneklerinin Kuru Çözünürleştirilmesi.....	38
4.3.2. Bitki Örneklerinin Mikrodalga İle Çözünürleştirilmesi.....	38
4.4. Toprak Örneklerinin Analizi.....	39
4.5. Kalibrasyon Grafikleri.....	39
4.6. Atom Tutucu Yarıklı Tüp (STAT) ile AAS Duyarlığının Arttırılması.....	40
4.7. ICP-MS ile Analiz.....	41
4.8. Toprak Analiz Sonuçları.....	45
4.9. Bitkilerle Yapılan Çalışma Sonuçları.....	46

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	65
KAYNAKLAR.....	68
EK 1.	74
EK 2.	75
ÖZGEŞMİŞ.....	76

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması.....	18
Şekil 3.2. Atom Rezonans Hat Soğurumu.....	23
Şekil 3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Düzenegi	24
Şekil 3.4. Atom Tutucu Yarıklı Tüp (STAT).....	29
Şekil 4.1. AAS İle Pb için Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği.....	37
Şekil 4.2. AAS İle Cu için Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği	37
Şekil 4.3. AAS İle Cd için Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği	38
Şekil 4.4. Bu Çalışmada Kullanılan STAT.....	39
Şekil 4.5. STAT ile En İyi Duyarlılığın Elde Edildiği Şartlarda Cd Kalibrasyon Grafiği.....	40
Şekil 4.6. STAT ile En İyi Duyarlılığın Elde Edildiği Şartlarda Pb Kalibrasyon Grafiği	41
Şekil 4.7. STAT ile En İyi Duyarlılığın Elde Edildiği Şartlarda Cu Kalibrasyon Grafiği.....	41
Şekil 4.8. Başpınar sitesinde örneklerin alındıkları noktaları gösteren şema.....	48
Şekil 4.9. Sanayi sitesinde örneklerin alındıkları noktaları gösteren şema.....	49
Şekil 4.10. Örneklerin alındığı Çimento fabrikası alanı.....	50

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Dünya Sağlık Organizasyonu İlgili Kuruluşlarına Göre Bazı Toksik Metallerin Haftalık Alınabilecek Sınır Değerleri.....	7
Tablo 2.2. Toprakta Metallerin Fitoekstraksiyonunun İki Stratejisinin Ana Özellikleri.....	9
Tablo 2.3. Kuru ve Yaş Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması.....	17
Tablo 3.1. Atomik Spektral Metotların Sınıflandırılması.....	20
Tablo 3.2. Bazı Elementlerin N_i / N_o Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi.....	22
Tablo 3.3. Alev AAS ve STAT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması.....	31
Tablo 3.4. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/ml).....	33
Tablo 4.1. Ölçümlerle ilgili parametreler.....	37
Tablo 4.2. Et Kalınlığı 1.5 mm ve Tüp Uzunluğu 12 cm Olan Kuvars Tüplerle Elde Edilen Duyarlılık Artışları.....	42
Tablo 4.3. Et Kalınlığı 1 mm ve Tüp Uzunluğu 11 cm Olan Kuvars Tüplerle Elde Edilen Duyarlılık Artışları.....	43
Tablo 4.4. Et Kalınlığı 1.5 mm ve Tüp Uzunluğu 11 cm lik Tüplerle Elde Edilen Duyarlılık Artışları.....	43
Tablo 4.5. Gaziantep Sanayi, Çimento ve Akü Civarı Toprağında Bulunan Eser Metal Konsantrasyonları.....	45
Tablo 4.6. Zakkum (Nerium Oleander) bitkisinin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	52
Tablo 4.7. At kestanesi (Aesculus), ateş diken (Pyreantha Coccinea) ve söğüt (Salix) bitkisinin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	53
Tablo 4.8. Karaçam (Pinus Nigra), sarı çam (Pinus Sylvestris), ladin ve sedir (Cedrus libani) bitkisinin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	55
Tablo 4.9. Akdeniz servisi (Cupressus Sempervirens) ve Arizona servisi (Cupressus Arizonica) bitkisinin yapraklarında eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	56
Tablo 4.10. Ardıç (Juniperus) ve mazi (Bioda Thuja) bitkisinin yapraklarında eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	57
Tablo 4.11. Akasya (Acacia Robinia), Dut (Morus L.) ve Çınar (Platanus) bitkisinin yapraklarında eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	58

Tablo 4.12. Zeytin (<i>Olea Europaea</i>), yeni dünya (<i>Eriobotrya Japonica</i>) ve asma, mısır, kuşburnu bitkisi yapraklarında eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	59
Tablo 4.13. Kokarağaç (<i>Ailanthus Altissima</i>), Kavak ağacı (<i>Populus nigra</i>), ığde ağacı, erik ağacı (<i>Prunus Domestica</i>), ayva ağacı (<i>Cydonia Oblonga</i>) ve nar ağacı (<i>Punica Granatum</i>) bitkisi yapraklarında eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	60
Tablo 4.14. İncir ağacı (<i>Ficus Carica</i>), ceviz ağacı (<i>Juglans</i>), elma ağacı, kayısı ağacı (<i>armena</i>) ve kiraz ağacı bitkisi yapraklarında eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	61
Tablo 4.15. ICP-MS ile Bulunan Metal Konsantrasyonlarının AAS ile Bulunanlarla Karşılaştırılması.....	62
Tablo 4.16. Mikrodalga (MW) ve Kuru Külleme Yöntemleriyle Bulunan Sonuçların Karşılaştırılması.....	63
Tablo 4.17. Gaziantep sanayi sitesi (G-S) 26 nolu bölgedeki bitkilerin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları.....	63
Tablo 4.18. Gaziantep sanayi sitesi (G-S) 24 nolu bölgedeki bitkilerin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları.....	64
Tablo 4.19. Gaziantep sanayi sitesi (G-S) 29 nolu bölgedeki bitkilerin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları.....	64
Tablo 4.20. Gaziantep sanayi sitesi (G-S)19 nolu bölgedeki bitkilerin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları.....	64

KISALTMALAR

FAO/WHO: Dünya Sağlık Örgütü

PTWI: Haftalık geçici olarak tolere edilebilen alım

ADI: Kabul edilebilir günlük alım

TDI: Tolere edilebilir günlük alım

RDA: Tavsiye edilen günlük alım

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ICP-MS: İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektroskopisi

ET-AAS: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

LC: Likit Kromatografisi

IC: İyon Kromatografisi

GC: Gaz Kromatografisi

STAT: Atom Tutucu Yarıklı Tüp

G-Ç: Gaziantep Çimento fabrikası alanı

G-S: Gaziantep sanayi sitesi

G-B: Gaziantep Başpınar sanayi sitesi

µg: Mikrogram

mg: Miligram

kg: Kilogram

ÖZET

Doktora Tezi

AAS'DE BAZI METALLERİN DUYARLIĞININ ARTTIRILMASINDA STAT'IN KULLANILMASI VE BİOMONİTÖR BİTKİLERİN BELİRLENMESİNDE UYGULANMASI

Gökçe KAYA

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

2007, Sayfa: 86

Bu çalışmada, kuvarstan yapılmış atom tutucu yarıklı tüp (STAT) kullanılarak Cd, Pb ve Cu' ın tayini için AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi)' nin duyarlığında önemli bir artış başarıldı. Bu amaçla; tüp çapı, üst yarık uzunluğu, tüpün et kalınlığı ve tüp uzunluğu gibi parametreler araştırıldı. 1.5 mm' lik tüp et kalınlığı, 12 cm' lik tüp uzunluğu, 1 cm'lik üst yarık uzunluğu ve 6 mm'lik tüp çapının kullanılmasıyla kadmiyum için 13 kat, kurşun için 7 kat ve bakır için 3 kat' lık bir artış elde edildi.

Bu çalışmanın ikinci kısmında; hava, toprak ve su gibi çevredeki Cd, Pb ve Cu kirlenmesinin göstergesi olabilecek bitkiler araştırıldı. Bu amaçla; zakkum, çam türleri, at kestanesi, söğüt, yenidünya, çınar, asma, zeytin, akasya, iğde gibi çeşitli bitki yaprakları kirlenmiş ve kirlenmemiş alanlardan toplandı. Kuru ve mikrodalga ile çözmeden sonra çözeltiler AAS ile analiz edildi. Ölçümlerin doğruluğunu tespit etmek için, bazı bitkiler ICP-MS ile analiz edildi.

Elde edilen sonuçlardan incir, ceviz, asma, yenidünya, zeytin, dut bitkilerinin Pb için biyomonitör olabileceği; zakkum, karaçam, Akdeniz ve Arizona Servisi, mazi, akasya, çınar, asma, dut ve iğde bitkilerinin Pb için hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olarak değerlendirilebileceği sonucuna varıldı. Ayrıca akasya, kavak, söğüt, yenidünya ve ayva gibi bazı bitkilerin Cd'a duyarlı oldukları ve biyomonitör potansiyellerinin bulunduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kadmiyum, Kurşun, Bakır, atomik absorpsiyon, STAT, biyomonitor, biyotemizleme.

ABSTRACT

Doctorate Thesis

USAGE OF STAT FOR IMPROVING IN SENSITIVITY OF SOME METALS IN AAS AND APPLYING IN DETERMINATION OF THE BIOMONITOR PLANTS

Gökçe KAYA

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2007, Page: 86

In this study, a significant enhancement in the sensitivity of Atomic Absorption Spectrometer (AAS) for the determinations of Cd, Pb and Cu was achieved by using slotted tube atom trap (STAT) made from quartz material. For this purpose, the parameters such as the diameter length, the length of the upper slot of tube, the thickness of tube wall, and the tube length were examined. The enhancement as high as 13-fold for Cd, 7-fold for Pb and 3-fold for Cu in the sensitivity of AAS was obtained by using the thickness of tube wall of 1.5 mm, the tube length of 12 cm, the length of the upper slot of 1.0 cm and the tube diameter of 6 mm.

In the second section of this study, the biomonitoring plant leaves for indicating of pollution of Cd, Pb and Cu in environment including air, soil and water were examined. For this purpose, various plant leaves were collected from contaminated and uncontaminated areas. After digestion by dry and microwave ashing, the solutions were analysed by AAS. The assessment of the accuracy of measurements, some plant leaves were analysed by ICP-MS.

It was found that the plants including *Ficus Carica*, *Juglans*, *Vitis Vinifera*, *Eriobotrya Japonica*, *Olea Europaea*, *Morus L.* plants for Pb can be used as biomonitor and *Nerium Oleander*, *Pinus Nigra*, *Cupressus Sempervirens* and *Cupressus Arizonica*, *Bioda Thuja*, *Acacia Robinia*, *Platanus*, *Vitis Vinifera*, *Morus L.* and *eleagnus* for Pb as both biomonitor and bioremediation. Furthermore; the plants such as *Acacia Robinia*, *Populus nigra*, *Salix*, *Eriobotrya Japonica* and *Cydonia Oblonga* for Cd can be used as biomonitors.

Keywords: Cadmium, Lead, Zinc, Atomic Absorption, STAT, biomonitor, bioremediation.

1. GİRİŞ

Doğruluk ve kesinliği diğer metodların çoğundan iyi olan alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) en büyük dezavantajı duyarlılığının ppb düzeyindeki elementlerin tayini için uygun olmamasıdır. Bu nedenle AAS' nin duyarlılığını artırıcı girişimler büyük öneme sahiptir. Önderiştirme işlemleri bu amaçla yaygın çalışılmakta ise de fazla zaman gerektirmesi ve doğruluk problemlerinden dolayı uygulamada çok kabul görmemektedir. Bunun yerine cihaz üzerinde online olarak başarılabilecek duyarlık artışı büyük öneme sahiptir. Alevli AAS' de aspire edilen çözeltinin sadece %10' unun alev ortamına taşınması ve atomların ışık yolundan hızla ayrılmaları duyarlılığı olumsuz etkileyen 2 önemli faktördür. Atomların ışık yolunda daha uzun süre kalmaları STAT ile sağlanarak Cd, Pb gibi metallerin duyarlılıkları arttırılabileceği belirtilmiştir.

Kadmium ve Pb gibi toksik ve Cu gibi gerekli ancak fazlası zararlı metallerin insan vücudunda toplanması orta ve uzun dönemde sağlık risklerine neden olabilir ve fizyolojik fonksiyonları olumsuz etkiler. Bunun bir sonucu olarak Dünya Sağlık Örgütü (FAO/WHO) haftalık geçici olarak tolere edilebilen (provisional tolerable weekly intake-PTWI) Pb alımını önceleri yetişkinler için 50 mikrogram/kg, çocuk ve bebekler için ise bu değeri 25 µg/kg olarak belirlemişken son zamanlarda her yaş grubu için 25 µg/kg olarak öngörmüştür. Benzer şekilde Cd için PTWI değeri 7 µg/kg olarak önerilmiştir. Her ne kadar Cu' ın vücudumuzda çok sayıda fonksiyonları var ise de fazlasının zararlı olduğu da bilinmektedir.

Diğer taraftan solumayla alınan metallerin kana geçmesi beslenme ile alınanlara oranla daha büyük olduğu bilinmektedir. Örneğin Pb için bu oran soluma için %30-50 iken beslenme için %10-20 olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde beslenme ile alınan Cd un % 3-7 sinin absorplandığı bilinmektedir. Bununla beraber hava örneklerinde metal tayini üzerinde yapılan çalışmalar toprak ve su gibi diğer çevre örneklerine göre daha azdır. Bunun önemli bir nedeni muhtemelen hava örneğini almadaki zorluk ve metallerin havadaki oldukça düşük konsantrasyonlarıdır. Bu zorluğun üstesinden gelmek için metallere duyarlı (absorplayan) bitkilerin biyomonitor (biyogösterge) olarak kullanılması son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu amaçla gövde, kök, kabuk gibi bitki kısımları üzerinde çalışılmış ise de yaprakların kullanılması daha iyi sonuç verecek gibi görünmektedir. Böylece biyomonitör bitkilerin toksik metal analizleri yapılarak toprak, su ve havadaki toksik metallerin risk düzeyi hakkında bilgi alınabilir. Özellikle bitkisel organizmaya dayalı biyomonitor metodlar eser elementlerin atmosferdeki konsantrasyonlarını araştırmak için yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu metodlar toprak, su ve havanın analizi için kullanılan analiz metodlarıyla karşılaştırıldığında biyomonitörlerin daha yaygın olması ve kaynağa uzak alanlarda bile duyarlı olmaları gibi avantajları vardır. Toksik metallerle kirlenmiş toprakların en ucuz temizleme yöntemleri arasında da metalleri yüksek düzeyde absorplayan bitkilerle temizleme anlamında kullanılan biyotemizleme (bioremediation) büyük bir öneme sahiptir. Son olarak, jeolojik aramalarda da biyomonitör bitkilerin kullanılması yaygındır.

Bu çalışmada, atom tutucu kuvars tüplerin (STAT) tüp uzunluğu, et kalınlığı ve çıkış yarıkları gibi özelliklerinde yapılan değişikliklerle AAS' nin duyarlılığında Cd için 13, Pb için 7 ve Cu için de 3 kat artış sağlanmıştır. Ayrıca, Gaziantep ili sanayi bölgesi ile kirlenmemiş bölgelerde yetişen çeşitli çam türleri, zakkum, akasya, asma, yenidünya, zeytin, çınar ve benzeri bitki yapraklarının adı geçen metal analizleri yapılarak biyomonitor olma potansiyelleri araştırılmıştır. Bu amaçla kuru ve mikrodalga yöntemleri ile çözünürleştirilen örneklerin Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile Pb, Cd ve Cu konsantrasyonları bulunmuştur. Sonuçların doğruluğunun tesbiti için bazı örnekler ICP-MS ile de analiz edilmiştir. Uygulanan t testinden AAS ile yapılan analizlerin güvenilir olduğu bulundu. Elde edilen sonuçlardan zakkum, akasya, çınar, dut, asma, iğde, söğüt, zeytin ve bazı çam türleri Pb için biyomonitör olabileceği gözlenirken; akasya, kavak, söğüt, yenidünya ve ayva gibi bazı bitkilerin Cd'a duyarlı oldukları ve biyomonitör potansiyellerinin bulunduğu gözlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Canlılarda eser elementlerin gerekliliği ve toksikliği

Eser elementlerin bir kısmı belli konsantrasyon aralıklarında yaşamın devamı için gerekli iken diğer bir kısmı hiçbir derişimde gerekli olmadığı gibi zararlı özelliklere sahiptirler. Gerekli olanlardan bazılarını ise (Cu gibi) vücut onları dışarı atamadığından, biriken bir zehir (cumulative poison) olarak adlandırılırlar [1, 2]. Gerekli olmayan kurşun da vücutta birikme özelliğine sahiptir. Kadmiyum ise gerekli olmadığı gibi ppb düzeyindeki küçük konsantrasyonları bile zararlı hatta kanserojen özelliklere sahiptir. Bu nedenle, elementten elemente değışmekle birlikte belirli bir miktardan fazlası küçük derişimlerde de olsa maruz kalındığında zamanla toksik belirtiler gözlenebilmektedir.

Eser elementler;

- Gerekli eser elementler; Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn.
- Gerekli olmayan fakat tedavi amaçlı olarak kullanılabilen eser elementler; Al, Au, Bi, Li, Ga ve Pt.
- Gerekli olmayan toksik elementler ise; Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te ve Ti' dir.

Gerekli eser elementler, enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar [2].

Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından müsaade edilen konsantrasyonların üzerinde alındığında toksik etki gösteren eser elementler [1] ise canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini olumsuz etkiler.

Bunlardan Cd ve Be elementlerinin kanserojen, Pb' nin biriken zehir, Ni' in bazı bileşiklerinin kanserojen, Hg ve As' in ise aşırı toksik etkiye sahip olmaları nedenleriyle insan ve hayvanlara geçme kaynakları olan çevre örneklerindeki miktarlarının tayinlerine son zamanlarda büyük önem verilmektedir.

2.1.1. Kurşunun Biyolojik Rolü

Kurşun insanlarda kan enzimlerinin değışmesine, hiper aktiviteye ve nörolojik hastalıklara neden olduğu bilinmektedir [2]. Son zamanlarda Pb' nin beyinde birikerek toksik etki gösterdiği ve hatta IQ değeri düşmesine de neden olduğu rapor edilmiştir [3]. Kurşun aşırı toksik olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [4].

Pb zehirlenmesinin belirgin özelliklerinden kansızlık, karın boşluğunda sancı (colic), neuropathy, verimsizlik (sterility) ve komadan eski çağlardan beri (Hippocrates ve Nikander) söz edilmiştir. Kadmiyumun zararlı etkisi ise 2. Dünya savaşıdan sonra Japonya da belirtilmiştir.

Yaygın kullanımı ve olumsuz etkileri nedeniyle Pb daha çok çalışılmıştır. Günümüzde, Pb yayan kaynaklar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- 1- Benzine ilave (yakın zamanda kaldırıldı)
- 2- Akü üretimi ve benzeri metal sanayi
- 3- Gıda teneke kutularının lehimlenmesi
- 4- Pb temelli boyalar (1940' a kadar duvar iç boyalarında beyaz yağlı boya= $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$)
- 5- Seramik sır tabakası (SiO_2 ' e PbO katkı olarak)

6000 yıldan beri insan aktivitelerinde kullanılan kurşunu eski toplumlar tepsi (sini) gibi mutfak gereçleri ve diğer süslü eşyaların yapımında kullanmışlardır.

Düşük erime noktası, yumuşaklığı ve kimyasal bileşikleri oluşturmaya olan yatkınlığı nedeniyle su borusu, lehim, pirinç eşya, kristal, boya, kablo (yeraltında), seramik ve pil-batarya gibi yüzlerce üründe kullanılmaktadır.

1923' te, General Motor kimyacısı olan Thomas Miggely tetraetil kurşun bileşiğinin vuruntuyu önleyici ve motor gücünü artırıcı özelliğini keşfetti. Bu şirket tetraetil kurşun üretmeye başlayınca işçilerde ölüme kadar varan rahatsızlıklar görüldü. Buna rağmen 70 yıl süreyle kurşunlu benzin kullanılmaya devam edildi. Ancak Kanada 1980' de Pb yerine Mn' ı kullanarak kurşunsuz benzine geçerken, ülkemiz dahil çok sayıda ülke 1990-2000' lerden sonra kurşunsuz benzine geçti. Kurşunun Zararlı etkisinin anlaşılması sonucu, İskandinav ülkeleri 1980 lerde içme suyu şebekesinde Pb yerine Cu boruları kullanmaya başladılar.

Ağız yoluyla alınan Pb'un absorpsiyonu, insanlarda % 5-10 civarındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda % 50 daha fazla olabileceği belirtilmiştir [2]. Koyun ve tavşanlarda bu daha da azdır ($\%1.3 \pm 0.8$). Nefesle alınan Pb'un ise %30-70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapları çok küçük olması halinde bu oran daha da büyür. Ayrıca Pb deriden difüzyonla kana geçer. Kana geçen Pb' un % 99'u eritrositlerde %1'i ise serum ve plazmada toplanır. Plazmadaki Pb konsantrasyonu direk beyin, akciğer, dalak, böbrek, diş ve kemiklere geçtiğinden toplam kandakinden daha tehlikelidir. Kandan yumuşak dokulara Pb transferinin hızı yavaş olup 4-6 hafta civarındadır. Kan Pb konsantrasyonu sadece 3-5 haftalık alınan Pb'u yansıtır ve kronik Pb göstergesi olarak kullanılamaz. Kurşunun kemiklerde kalma süresi 30 yıla kadardır. Pb' un placentar bariyerini geçtiği ve gebelik süresinin 12. haftasından itibaren doğuma kadar bebeğe geçtiği rapor edilmiştir. Pb'un %99 dan fazlası iskelet kemiklerinde çözünmeyen fosfat bileşikleri şeklinde toplanır.

Alınan Pb'un absorpsiyonu ve alıkonulması diyetteki Ca, P, Fe, Cu ve Zn miktarlarıyla büyük oranda etkilenir. Ca ve P' un normalden az alınması vücut dokularında Pb'un alıkonulmasını artırır. Fe yetersizliği olan farelere aşırı Pb içeren içme suyu verildiğinde Pb'un toksik belirtileri

gözenmiş ve dokularındaki Pb konsantrasyonları kontrol grubuna göre 20 kez artmıştır. Co ve Mn eksikliğinin Pb absorpsiyonuna etkisi Fe'den çok az, Cu eksikliğinin ise Pb absorpsiyonuna etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ancak, % 0,5 gibi çok yüksek Pb seviyeleri plazma Cu seviyelerini azaltmıştır. Absorplanan Pb kana geçer, kemiklere ve vücudun sık dokularına ulaşır ve çok küçük oranda dışkı ve diğer yollarla atılır. Yetişkin bir insan tarafından dışkı ve idrarla atılan Pb miktarının günde 0.03-0.32 mg olduğu belirtilmiştir. Böbreklerde Pb'un mitokondrial toplanması; mitokondriadaki ADP-mitokondriadaki uyarılmış nefesin Pb ile kuluçka süresinden sonra tamamen yok edildiğinden dolayı böbrek fonksiyonlarına zarar verir. Kemiklerdeki Pb' un hareket edebilmesi ve kana karışması, hamilelikte, travma (yara, sarsıntı) ve enfeksiyon gibi bazı fizyolojik baskı durumlarında meydana gelir. Hamilelikte kemiklerde depolanan Pb' un hareket etmesi sonucu Pb plasentaya ait engeli aşarak bebeğe zarar verir.

Pb zehirlenmesinin yavaş şekli sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olur. Daha ciddi durumlar, kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatına neden olmaktadır. Pb biyokimyasal tepkimelere zarar vererek hemoglobindeki Fe içeren Hem grubunu çıkarır ve böylece kronik Pb zehirlenmesi kansızlığa da neden olur. Çocukların Pb toleransı daha düşük olduğundan, Pb'un merkez sinir sistemine zararı çocuklarda daha fazladır [5].

İnsan ve hayvanların metal kaynağı genellikle yedikleri gıdalar olup gıdalara da söz konusu metaller toprak ve su yoluyla geçmektedir. Canlılar için toksik olan Pb'un biyolojik örneklerdeki konsantrasyonları genellikle ppb düzeyindedir. Kurşunun vücutta toplanarak kronik zehirlenmeye neden olması, bu elementin yiyeceklerdeki miktarlarının tayinini önemli kılmıştır [2, 6].

2.1.2. Kadmiyumun Biyolojik Rolü

Kadmiyum ilk defa 1817 yılında Almanya' da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedildi. Kadmiyum doğada serbest olarak çok az bulunur. Kadmiyumun büyük bir bölümü çinko ve kurşun üretimi sırasında ara madde olarak elde edilir. Kadmiyum paslanmaya karşı dayanıklı ve çakı ile kesilebilecek yumuşaklıkta olması nedeni ile metal endüstrisinde tercih edilmektedir. Endüstride kaynak ve lehim olarak, elektrikli kaplama işlerinde, çeşitli metallerle (nikel, gümüş, bakır) alaşım oluşturulmasında, cam sanayiinde kullanılan boya ve pigmentlerin üretiminde (CdS sarı pigment olarak kullanılır), nükleer reaktörlerde nötron tutucu olarak, kuru bataryalarda katot olarak ve uçak sanayiinin çeşitli kollarında kullanılmaktadır.

Kadmiyumun insanlar tarafından alımı mesleki alım dışında en çok gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin olan gıdalar insan vücudundaki kadmiyum konsantrasyonunu oldukça arttırabilir. İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır, kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir. Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile

taşınır. Daha sonra kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek böbreklere taşınır ve böbreklerde birikerek filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, gerekli proteinlerin sentezini engeller ve şekerin vücuttan atılmasına sebep olur ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır.

Endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde yaşayan insanlarda kadmiyumu soluduklarından dolayı akciğer rahatsızlıkları görülebilir ve hatta ileri vakalar ölümle dahi sonuçlanabilir. Yine soluma yoluyla alınan kadmiyum akut ve kronik zehirlenmelerle birlikte solunum gücünü çekilmesine de neden olur.

Kadmiyum müsaade edilen değerlerin üzerinde alındığında ayrıca; ishale, karın ağrılarına, ciddi kusmaya, kemik kırılmasına, üreme bozukluklarına, kısırlık ihtimaline, merkezi sinir sisteminin yıpranmasına, bağışıklık sisteminde hasara, psikolojik bozukluklara, DNA' da hasara ve kanser olma ihtimaline neden olmaktadır [7,8]. Cd kanserojen olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü tarafından 0.007 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [4]. Bütün bu nedenlerle Dünya Sağlık Örgütü haftalık geçici olarak Cd alımını 50 µg ile sınırlamıştır [4].

2.1.3. Bakırın Biyolojik Rolü

İnsan vücudundaki otuzdan fazla enzimin bir bileşeni olan bakır bütün canlılar için gereklidir. Çeşitli ülkelerin ilgili otoriteleri tarafından günlük tavsiye edilen bakır miktarı 3 yaşına kadar olan çocuklar için 0,34 mg, 5 ile 8 yaş arasındakiler için 0,44 mg, yetişkinler için 0,9 mg, emziren anneler için 1,3 mg olarak belirlenmiştir. Sağlıklı yetişkinler için günlük üst sınır 10 mg'dır. Büyük şehirlerin su şebekesi borularının bakırdan yapıldığı içme suları özellikle küçük çocuklar için aşırı bakır alınmasına neden olunabilir. Bakır bileşiklerinin (özellikle CuSO₄) büyük miktarının alınması sinir sistemi, karaciğer ve böbreğe zarar vermesi sonucu ölüme neden olabilir. Bazı çalışmalarda aşırı bakırın kalp damar hastalıklarına neden olduğu kan basıncını arttırdığı gözlenmiştir. Bazı çalışmalarda ise bakır eksikliğinin kalp damar hastalığına neden olduğu rapor edilmiştir. İçme sularında yüksek bakır düzeyleri kusma, karın ağrısı, bulantı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakırın kanserde bir rol alıp almadığı ise bilinmemektedir [9].

Bakır vücutta ince bağırsakların üst kısmında emilir. Kana geçen bakır önce albüminde ve bir miktarı da amino asitlerde yer alır. Plazmada azalır, plazma ve eritrosit arasında dağılmış olur. Bu arada alınan bakırın en büyük kısmı karaciğerde depo edilir. Bir kısmı da diğer dokulara dağılır.

Karaciğere albümin ve yüksek orana kadar amino asitlerden kolayca verilen bakır seruloplazmin sentezini artırır. Seruloplazmin, gereği kadar plazmaya salgılanır. Fakat bakırın albümin ve aminoasitlerin verdiği kadar kolaylıkla dokulara veremez, bakırlı enzimlere aktarılır. Bu

da onun taşımacılık görevi olduğunun açık ifadesidir. Seruloplazmin karaciğer ve kimi dokularda yakılır.

Vücuda giren bakırın tutulması dokuların ihtiyacı ile ilişkilidir. Genellikle vücuda giren bakırın %80-95'i atılır.

Bunların sonucu olarak;

WHO tarafından haftalık geçici olarak alınabilecek Cd ve Pb miktarları sırasıyla 7 ve 25 mikrogram/kg olarak belirlenmiştir. Dünya sağlık organizasyonunun ilgili kuruluşlarına göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri Tablo 1.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1. Dünya sağlık organizasyonunun ilgili kuruluşlarına göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri.

<u>Element</u>	<u>70 kg lık bir insan için</u>			<u>1988-93(WHO)</u>
	<u>haftalık alınma sınırı (PTWI)</u>			
metil-Hg	231	µg	geçici	32.9 µg/gün
Hg	350	µg	geçici	50 µg/gün
Cd	350	µg	geçici	49 µg/gün
As	1040	µg	geçici	140 µg/gün
Pb	1750	µg	geçici	250 µg/gün
Al	490	mg		70 mg/gün
Ni				350 µg/gün -TDI
Cr				50-200 µg/gün-RDA
Cu				2-4 mg/gün -ADI
Zn	1960	mg		17.5 mg/gün
Ca				800 mg/gün RDA
Mg				300-350 mg/gün-RDA
Na				1100-3300 mg/gün-RDA

ADI: Kabul edilebilir günlük alım **TDI:** Tolere edilebilir günlük alım **RDA:** Tavsiye edilen günlük alım
PTWI: Haftalık geçici olarak alınabilen miktar

2.2. Analiz Metodları

Alevsiz-AAS, ICP-AES, ICP-MS ve voltametrik metodlar kullanılmakta ise de en çok önderiştirme-AAS ile yapılmış makaleler yayınlanmıştır. Özellikle uzman kullanıcı gerektiren GFAAS, SEM-XRF ve benzeri metotlarla yayınlanan sonuçlar büyük hatalar içerebilmektedir.

2.3. Biyomonitör Bitkiler ve Önemi

Bitkiler yapılarındaki metalleri genellikle kökleri yardımıyla toprak ve sudan aldıkları gibi bazıları önemli oranda havadan da absorplayabilmektedirler. Bu nedenle; yaprak, dal, kök ve kabuk gibi bitki kısımlarının metal konsantrasyonlarının toprak, su ve havayı içeren çevre kirlenmesinin göstergesi olarak kullanılması biyomonitor (biyogösterge veya biyoizleme) olarak adlandırılmaktadır. Bu kapsamda; çevrenin kalitesi konusunda kalitatif bilgi veren organizmalar biyoindikatör, kantitatif bilgi verenler biyomonitör olarak tanımlanmaktadır [10].

Toksik metallerin insan vücuduna girmeleri toprak, su ve solunmayla olur. Bu metallerin solunumla kana geçmesi beslenme ile alınanlara oranla daha büyük olduğu bilinmektedir. Örneğin Pb için bu oran soluma için %30-50 iken beslenme için %10-20 olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber hava örneklerinde metal tayini üzerinde yapılan çalışmalar toprak ve su gibi diğer çevre örneklerine göre daha azdır. Bunun önemli bir nedeni muhtemelen hava örneğini almadaki zorluk ve metallerin havadaki oldukça düşük konsantrasyonlarıdır. Bu zorluğun üstesinden gelmek için metallere duyarlı (absorplayan) bitkilerin biyomonitor (biyogösterge) olarak kullanılması son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu amaçla gövde, kök, kabuk gibi bitki kısımları üzerinde çalışılmış ise de yaprakların kullanılması daha iyi sonuç verecek gibi görünmektedir. Böylece biyomonitör bitkilerin toksik metal analizleri yapılarak toprak, su ve havadaki toksik metallerin risk düzeyi hakkında bilgi alınabilir. Toksik metallerle kirlenmiş toprakların en ucuz temizleme yöntemleri arasında da metalleri yüksek düzeyde absorplayan bitkilerle temizleme anlamında kullanılan biyotemizleme (bioremediation) büyük bir öneme sahiptir. Son olarak, jeolojik aramalarda da biyomonitör bitkilerin kullanılması yaygındır.

2.3.1. Fitoekstraksiyon ve Önemi

Topraktaki aşırı metal konsantrasyonu insan, hayvan, bitki sağlığına ve çevreye büyük oranda zarar vermektedir. Toksik metallerle toprakların kirlenmesi madencilik, endüstriyel yayılma, endüstriyel atıkların yakılması, kanalizasyon ve pis su arıtma tesislerinin atık çamurlarının zirai topraklarda uygulanması, gübre ve pestisit kullanımı gibi insan aktiviteleri sonucu artmaktadır. Bu şekilde kirlenmiş topraklardan metalleri uzaklaştırmak için her ne kadar çok sayıda teknik geliştirilmiş ise de mevcut teknolojilerle temizleme hem ekonomik hem çevresel yönden çok pahalı olduğundan kirlenmiş çoğu toprak temizlenememektedir. ABD de Pb kirliliği için yaygın olarak kullanılan hafriyat (kazarak ve uzaklaştırarak) tekniğinin fiyatı yaklaşık olarak 150-350 dolar/ton dur. Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesi için böyle büyük bir fiyat, son 20 yıldır bitki temelli teknolojilerle temizlemeye olan ilgiyi arttırmıştır. Bitkileri kullanarak kirlenmiş toprakların temizlenmesi 20-80 dolar/ton civarında bir maliyete sahiptir. Metallerle kirlenmiş topraklar için bitkilerle temizleme (phytoremediation)' yi bekleyen pazar sadece ABD' de 1 milyar dolar/yıl olduğu

belirtilmiştir. ABD’ de toplam temizleme pazarının sadece %0.5’ini fitoremediation oluşturmaktadır. Bütün bu nedenlerle bütün ülkelerde fitoremediation’ a olan ilgi artmaktadır. Metal- fitoremediation için teknolojiler;

- 1- Fitoekstraksiyon:** Toprakta metalleri uzaklaştırmak ve bitkinin kök, dal ve yapraklarında deriştirmek için bitkilerin kullanılması.
- 2- Fitostabilizasyon:** Kirlenmiş topraktaki metal hareketliliğini (mobilitelerini) minimuma indirmek için bitkilerin kullanılması.
- 3- Fitovolatilizasyon:** Toprak metallerinin uçucu kimyasal türlerine dönüştürmek için bitkilerin kullanılması.

Toprakta metallerin bitkiler tarafından ekstrakte edilmesini ifade eden fitoekstraksiyon 2 grupta incelenebilir. Bunlardan birincisi doğal metal toplama kapasitesi büyük olan bitkilerin kullanılması (hyperacümülator) ve diğeri ise kimyasal bileşikler uygulanarak fitoekstraksiyonun geliştirilmesidir. Bu iki metodun ana özellikleri Tablo 2.2’ de verilmiştir: Doğal fitoekstraktör bitkilerin çevresel dezavantajı yok iken kimyasal olarak yardımcı olunan fitoekstraktör bitkilerden ise tehlikeli metallerin yer altı sularına geçme riski vardır. Bu nedenle doğal fitoekstraktör bitkilerin mümkün olduğu durumlarda ikinci grup fitoekstraktörlerin kullanılmaması tercih edilir [11].

Tablo 2.2. Toprakta metallerin fitoekstraksiyonunun iki stratejisinin ana özellikleri.

Kimyasal olarak yardımcı olunan fitoekstraksiyon	Doğal fitoekstraksiyon
Bitkiler normal olarak metal toplamazlar	Bitkiler doğal olarak metalleri aşırı toplarlar
Hızlı gelişme, büyük biyokütleli bitkiler	Yavaş gelişme; küçük biyokütleli ürün
Sentetik kelatlayıcılar ve organik asitler metal alınımını arttırmak için kullanılmaktadırlar.	Toprakta metallerin büyük miktarlarını ekstrakte etmek için doğal yetenek
Kimyasal düzelticiler kökten dallara metal transferini arttırırlar	Köklerden dallara metallerin hızlı taşınması
Metallere olan düşük tolerans; absorpsiyondaki artış ile bitkileri ölüme götürür	Büyük tolerans; bitki dokularında metallerin büyük konsantrasyonlarıyla yaşaması
Metal keletlerinin yer altı suyuna geçme riski (liç olma)	Metallerin liç hakkında çevresel dezavantajın olmaması

Bu tablodan da görüldüğü gibi doğal fitoekstraksiyona sahip olan bitkilerin tespiti uzun vadeli değerlendirmeler için çok daha avantajlıdır. Bu nedenle bu çalışmada biyomonitör olabilecek bitkileri tespit etmek için Gaziantep sanayi civarı, Gaziantep çimento fabrikası ve Gaziantep Başpınar sanayi sitesic civarında çok sayıda bitki çalışıldı.

2.4. Biyomonitör Bitkiler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Onianwa ve Fakayode Nijerya'da kurşun akü fabrikası civarındaki yüzey toprağı ve bitki yapraklarının Pb, Cd, Cu, Ni, Cr ve Zn içeriklerini tayin etmişlerdir. Bu çalışmada akü fabrikasından örneğin alındığı son noktaya kadar rüzgarın yönüne bağlı olarak hem topraklarda hem de bitkilerde sınır değerlerinin çok üzerinde (toprakta 1450 ppm ve bitkide 189 ppm) kurşun bulunmuştur. Yine bu çalışmada toprak ve bitki kurşun derişimleri arasında bir korelasyon olmadığı belirtilmiştir. Bu da bitkiye kurşunun sadece topraktan değil havadan da geldiği fikrini desteklemektedir [12].

Genellikle bitkilerin elementel bileşimi onların yetiştiği toprak, hava ve besleyici çözeltiler gibi ortamların kimyasal bileşimini yansıtır. Bu nedenle bazı ülkeler çevre ve gıda kalitesini izlemek için bitki analizleri için yasal zorunluluk getirmiştir [13].

Olivia ve Mingorance İspanya'daki endüstriyel bölgelerde yetişen zakkumu (oleander) ve çam.(pine) bitkilerinin yaprak, dal ve kabuk (bark) örneklerinin metal analizlerini yapmışlardır. Bu çalışmada, kontrol grubu bölgedeki zakkumun yapraklarında ortanca, minimum ve maksimum kurşun konsantrasyonları sırasıyla 0.43; 0.38 ve 0.47 bulunurken endüstriyel bölgedeki yaprak örneklerinde 2.15; 0.05 ve 85.5 ppm bulunmuştur. Benzer durum Cu içinde gözlenmiştir (7.3; 7.23 ve 7.36 kontrol grubu için ve 23.66; 8.1 ve 74.0 endüstriyel bölgeler için). Bu sonuçlar zakkum ve çam yapraklarının kirlenmelere karşı duyarlı olduklarını göstermektedir [14].

Coşkun (2006) Trakya bölgesinde yetişen karaçam pinus nigra (pine) kabuklarında As, Cd, Cu, Pb ve Zn tayini yaparak doğru verileri çevre kirlenmesinde kullanılabilme olasılığını araştırmışlardır. Bu çalışmada kabuklarda bulunan ortalama Pb (12.9), Cd (0.16) ve Cu (6.92) derişiminin çok büyük olmadığı görülmüş ise de 0.68 ppm' e varan Cd ve 46.7 ppm'e varan Cu düzeylerine de rastlanılmıştır. Yine bu çalışmada max/min oranları verilmiş ve bu oranın biyogösterge olarak kullanılabilme olasılığı araştırılmıştır. Bu oran Cd için 17, Pb için 137 ve Cu için 30.3 olduğu bulunmuştur [15].

Schulz ve arkadaşları karaçam kabuklarındaki inorganik ve organik kirleticilerin tayinini yaparak hava için biyomonitör olarak kullanılma olasılığını araştırmışlardır. Bu çalışmada max/min derişim oranları biyo gösterge olarak önerilmiştir. Bu oran Cd için 12, Pb için 36 ve Cu için 36 olarak bulunmuştur [16].

Harju ve arkadaşları (2002) çevre kirlenmesi ile karaçam kabuklarının metal analizleri arasındaki ilişkiyi araştırmıştır. Bu çalışmada da kirli bölge ve kirli olmayan bölgeden temin edilen

çam kabuklarının metal oranları biyomonitor olarak değerlendirilmiştir ve Cd için 30, Pb için 142 ve Cu için 150 olarak bulunmuştur [17].

Tomasevic ve arkadaşları (2004) Belgrad alanlardaki ağaç yapraklarında ağır metal birikimini tayin etmiş ve atmosfer kirliliği ile ilişkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada ıhlamur ve at kestanesi yapraklarında Cd, Pb, Cu ve benzeri zararlı etkisi olan elementler tayin edilmiştir. Analiz sonuçlarından, at kestanesinde 4.9 ppm gibi çok yüksek Cd derişimi gözlenmiş ve bu bitki yapraklarının hem Cd hem de Cu için duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır [18].

Mingorance ve Oliva (2006) İtalya'nın Sicilya bölgesinin Palermo şehrinde trafiğin yoğun olduğu ve olmadığı şehir merkezi ve dışından toplam 6 bölgeden zakkum yapraklarının metal analizlerini yapmışlardır. Bu çalışmada yapraklardaki metal derişiminin %30'unun havadan yapraklara geçenler olduğu belirtilmiştir [19].

Monaci ve arkadaşları (2000) İtalya'nın Florence kentinde atmosfer kirlenmesinin biyomonitorü olarak meşe (*Quercus.ilex*) yapraklarının metal analizlerini yapmışlardır. Bu çalışmada taşıtlar tarafından yayılan Ba, Cu, Fe, Mn, Pb ve Zn' nun solunabilen hava partiküllerindeki miktarlarına *Q-ilex* yapraklarındakiyle benzerlik gösterdikleri gözlenmiştir. Yine bu çalışmada Ba ve Zn' nun lastiklerden ve Cu ve Mn' ın ise araba parçalarından yayıldığı belirtilmiştir [20].

Fratı ve arkadaşları (2005) petrol rafinerisi ve Zn metal fabrikası civarından temin ettikleri ağaç yapraklarının Cd, Pb, Cu ve diğer element analizlerini yaparak kontrol grubundakilerle karşılaştırmışlardır. Ayrıca bu çalışmada da kirlenmiş bölgeden alınan örneklerin metal derişimlerinin kontrol bölgelerindekine oranını bitki tarafından metal alımının bir göstergesi olarak (biomonitör) değerlendirmişlerdir. Yine bu çalışmada bu oranın 1.75'ten büyük olması durumunda bitkinin metali aşırı topladığı şeklinde tanımlamışlardır [21].

Madejon ve arkadaşları (2006) yabani zeytin ve meşe ağaçlarının yaprak ve meyvelerindeki eser elementlerin derişimlerinin biomonitör olasılıklarını belirlemek için çalışmışlardır. Bu amaçla ağır kirlenmiş madeni ve kontrol bölgesinden temin ettikleri yıkanmamış bitki örneklerinin pirit analizini yapmış As ve Pb'un fitotoksik düzeyde toplandığını belirlemişlerdir [22].

Madejon ve arkadaşları (2004) Cu ve diğer cevherlerin işletildiği güney İspanyada ki orman ağaçlarının yaprak ve saplarının toksik eser elementlerinin tayinini yapmış ve kontrol grubuyla karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada toprak Cd ve Zn derişiminin kavak yapraklarındaki Cd ve Zn derişimi ile doğrusal değiştiğini ve kavak yapraklarının Cd ve Zn için kirlenmesinin biomonitörü olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [23].

Genoni ve arkadaşları yağ yakan güç santralleri civarındaki yosunların V ve Ni analizlerini ICP-AES yaparak biomonitör olarak kullanılabileme özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmada V kontrol bölgesinden 40 kat, Ni 30 kat daha fazla bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada bazı noktalarda 30 ppm' e kadar bulunan yüksek Pb derişimleri yola yakınlığın ve dolayısıyla araçların eksoz gazına atfedilmiştir [24] .

Turan ve arkadaşları Doğu Anadolu Bölgesinde (Erzurum) bölgesinde yetişen 26 tür (nane, kenger, reyhan, ıskın, kuzukulağı v.b.) yabancı yenebilen bitki yapraklarının makro ve mikro element analizlerini yapmışlardır [25].

Kfayatullah ve arkadaşları Pakistan'ın zengin krom mineralli Malakand bölgesinde çevresel ve biyokimyasal bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada; bitki-toprak kimyasal ilişkisi düşünüldüğünde Pb ve Zn' ya bağlı Cu, Ni, Cr ve Co' ın zayıf bir korelasyonu (ilişkisi) olduğunu bulmuşlardır. Bu amaçla beş bitki türü ve bunların yetiştiği topraklar ile çalışmışlardır. Bu beş tür bitki arasından “*Verbascum thapsus* (yabani tütün)” Cr (VI) Ni bakımından birikme kapasitesi en yüksek bitki olduğunu bulmuşlardır. Bu bitkide; 146 ppm ve toprağında 379 ppm Cr (VI), bitkide 251 ppm ve toprağında ise 1484 ppm Ni, bitkide 20 ppm ve toprağında 76 ppm Pb bulunmuştur [26].

Baldantoni ve arkadaşları güney İtalya'daki volkanik Averno gölünde eser element kirlenmesinin derecesi üzerine bir biyobirikme çalışması yapmışlardır. Bu bitki türleri arasında *Ph.communis*, köklerdeki eser element birikme kabiliyeti yüzünden biomonitor çalışmalarında en kullanışlı bitki olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada *P. peetinatus* yapraklarında 0.25-0.35 ppm Cd, 1-4.3 ppm Pb ve 5-17 ppm Cu bulmuşlardır [27].

Reimann ve arkadaşları bazı bitkilerin inorganik kimyasal bileşimleri üzerine aşırı kirlenme etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla 9 farklı bitkinin yapraklarını toplamışlardır. Bu çalışmada; Nikel tasfiyehanesi ve rafinerisine 5-10 km uzaktaki Rusya'nın Monchegorsk bölgesinden alınan sonuçlarda yüksek metal seviyeleri bulunmuştur. Yine bu çalışmada; Monchegorsk bölgesindeki yosunda Cd 0.431 ppm, Cu 92 ppm, Ni 116 ppm, Pb 4.46 ppm, Cr 181 ppm; çayüzümünde Cd 0.039 ppm, Cu 15.8 ppm, Ni 48.9 ppm, Pb 0.81 ppm ve Cr 0.3 ppm; Huş huş ağacında Cd 0.131 ppm, Cu 32.9 ppm, Ni 109 ppm, Pb 1.14 ppm; söğütte Cd 0.344 ppm, Cu 45.1 ppm, Ni 141.1 ppm, Pb 1.19 ppm ve Cr 0.7 ppm; çam (sarı çam)'da Cu 48.4 ppm, Cd 0.118 ppm, Ni 111.5 ppm, Pb 2.56 ppm ve Cr 1.2 ppm; ladin'de Cu 13.5 ppm, Cd 0.041 ppm, Ni 61.5 ppm, Pb 1.01 ppm ve Cr 0.7 ppm bulmuşlardır [28].

Rulford ve arkadaşları ağır metallerle kirlenmiş toprakların ağaçlar tarafından fitoremediation'unu araştırmışlardır. Bu amaçla ağaçlardaki metal toleransını, kirlenmiş alt tabaka üzerinde yetişmiş ağaçlar tarafından ağır metal alınımını, ağaçlar içinde ağır metal dağılımını yapma, ağaçları kullanarak fitoremedasyon ve söğütün olası fitoremedasyonunu araştırmışlardır. Yine bu çalışmada fitoremedasyonu; çevreden kirlenmeleri bitkileri kullanarak ortadan kaldırma veya kirleticileri zararsız olarak kazanma olarak tanımlamışlardır [29].

An ve arkadaşları (2006) önemli 4 ekin bitkisindeki (sorgum (kocadarı), hıyar, beyaz buğday ve mısır) Pb ve Cu'nun şiddetli toksisitelerini karşılaştırmışlardır. Bu amaçla Trimmed Spearman-Kärber metodu kullanılarak EC50 değerlerini (kök ve filizlerin gelişimini % 50 azaltan topraktaki metal konsantrasyonları) araştırmışlardır. Kuru toprak esasına göre EC50-filiz Pb ve Cu için sırasıyla (ppm olarak) 519 ile > 1280 (285-445) aralığında ve 48-232 (<40-110) aralığında

bulunmuştur. Bu konsantrasyonlar Kore'deki bazı terk edilmiş maden ocakları bölgesinde olması muhtemeldir. Ayrıca bu çalışmada Cu'nun Pb'dan daha toksik olduğunu şekiller belirtmiştir ve yetişen kök, Cu veya Pb dan temizlenmiş topraklarda yetişmiş filizden daha duyarlı toksisite noktasına sahip olduğunu bulmuşlardır. Diğer yandan, tohum filizlenmesi hem Pb hem de Cu' a duyarsız olduğunu bulmuşlardır. Test edilen bitkiler arasında beyaz buğday en çok Pb' a ve sorgum (kocadarı) ise en çok Cu' a duyarlı, mısır her ikisine de yani hem Pb hem de Cu en çok direnci olan bitki olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca bu çalışmada Pb ve Cu biyobirikimi test edilen tüm türlerde incelemişlerdir ve onların konsantrasyona bağımlı olduğunu bulmuşlardır. Pb ve Cu' ın toksisitelerindeki bu farklılıkların ise çalışılan bitki türlerinde biyomonitör ve çevresel risk değerini dikkate alma gerekliliğini ifade etmişlerdir [30].

Zhuang ve arkadaşları (2005) üç bitki türünü kullanarak ağır metalle kirlenmiş toprakların kimyasal olarak desteklenmiş fitoekstraksiyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada fitoekstraksiyonu ağır metallerle kirlenmiş toprakların yıkıcı (zararlı) olmayan ıslahı (remedasyonu) için bir güç, bir yenilik ve ucuz bir teknoloji olarak tanımlamışlardır. Bir tarla denemesinde; kirlenmiş topraklardan yardımcı ağır metalleri (Pb, Zn ve Cu) uzaklaştırmak için amonyum veya EDTA $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve $\text{NH}_4\text{NO}_3]$ eklemenin etkileri ve üç bitkinin fitoekstraksiyon etkisini tayin etmek için yol gösterdiğini belirtmişlerdir. Test edilen bitkiler *Viola baoshanensis*, *V. zizanioides* ve kuzukulağıdır. EDTA-toprak uygulaması Pb ve Zn' nun fitoekstraksiyonunu arttırmada çok etkilidir fakat Cd üzerinde önemli etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Bu çalışmada; *V. baoshanensis*, *V. zizanioides* ve kuzukulağının (*rumex p.*) Pb fitoekstraksiyon oranları kontrol muamelesi ile karşılaştırıldığında sırasıyla 19-,2- ve 13- kat arttırılmıştır. Amonyum uygulaması; *V. baoshanensis* in filizindeki Zn ve Cd birikmelerinin haricinde üç metalin fitoekstraksiyonu üzerine açık bir etkisi yoktur. Test edilen üç bitki arasında *V. baoshanensis* daima Pb, Zn ve Cd' un en yüksek konsantrasyonlarını biriktirdiğini bulmuşlardır. Ayrıca bu çalışmada EDTA ile muamele edilmiş *V. baoshanensis* in filizlerinde Pb, Zn ve Cd' un konsantrasyonları sırasıyla 624, 795 ve 25 ppm bulmuşlardır ve Pb, Zn ve Cd için bu türlerin fitoekstraksiyon etkileri bu üç tür arasında da en yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu çalışmadaki sonuçlar *V. Baoshanensis*'in kuru ağırlıktaki ürünün üç bitki arasında en düşük olmasına rağmen *V. boanensis*in çoklu ağır metal ile kirlenmiş toprakların fitoremedasyonunda çok büyük bir güç olduğunu göstermiştir [31].

Madejon ve arkadaşları (2006) Güney İspanya' daki Aznalcollar maden dökülmesinden (saçılması) üç yıl sonra yabani çimde eser elementlerin biyobirikimini araştırmışlardır. Bu amaçla kısıp (Cynodon dactylon)' da 9 elementi (As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl ve Zn) araştırmışlardır ve sonuçları bu kötü olaydan 18 ay sonra aynı türler için buldunan sonuçlarla karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada toprak durumunun üç türünü tayin etmişlerdir: 1) etkilenmemiş topraklar (kontrol) 2) temizlenmiş ve ıslah edilmiş topraklar; ve 3) temizlenmesi ve remedasyon işlemleri mümkün olmayan (ıslah edilmemiş) topraklar. Bitkilerdeki eser element konsantrasyonları hem yıkanmış (bitki dokuları) hem de yıkanmamış (otçul hayvanlar tarafından tüketildiği için) bitkiler için ilk

örneklemede bildirilenlerden daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Cd haricinde eser element konsantrasyonları (bitki dokularında) ıslah edilmiş ve kontrol topraklarda benzer olduğunu bulmuşlardır. Bu yabancı çim, dökülerek etkilenen topraklar için bir toprak tespit edici olarak ve bazı eser elementler (As, Cu ve Zn gibi) ile toprak kirlenmesi için bir biyomonitör olarak uygun görüldüğünü belirtmişlerdir; ancak yabancı çimin fitoekstraksiyonu gücü (potansiyeli) önemsenmez olduğunu ifade etmişlerdir [32].

Espinosa ve arkadaşları (2006) zakkum ve ağaç minesini bitkisinin yapraklarında ve nefesle alınabilen atmosferik partiküller (PM_{10} : partikül çapı $10 \mu m$ ' den küçük olan partiküller)'deki eser element seviyeleri arasındaki ilişkileri ve bileşimini araştırmışlardır. Bu amaçla nefesle alınabilen atmosferik partiküllerin bileşimini değerlendirmek ve PM_{10} 'daki eser element seviyeleri arasındaki ilişkiyi incelemek için; Ba, Cu, Fe, Mn, Pb, Ti ve V' un miktarlarını PM_{10} 'da ve zakkum ile ağaç minesini bitkisinde analiz etmişlerdir. PM_{10} ' da kontrol bölgesinde Cu ve Fe içeriği diğer bölgelerden önemli derecede daha düşük ($p < 0.05$) olduğunu bulmuşlardır. Yaprak içeriği ve hava içeriği arasında ağaç minesindeki bu elementler için hiçbir ilişki bulamamışlardır. Ayrıca veriler göstermiştir ki zakkum bitkisi atmosferik biyomonitör çalışmalarında kullanılabilir çünkü zakkum özellikle Cu ve Fe için kullanışlıdır ve ağaç minesini bitkisi zakkumdan daha iyi bir belirleyicidir [33].

Mohamed ve arkadaşları (2003) bazı çeşit sebzelerdeki toksik ve gerekli elementleri tayin etmişlerdir. Bu çalışmada; Ca, Fe, K, Mg ve Na gibi minör elementlere ilaveten Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn gibi eser elementler Sudi Arabistan'daki sebzelerin 12 farklı türünde Atomik absorpsiyon spektrometresini (AAS) kullanarak tayin etmişlerdir. Bu sebzeler salatalık, sakız kabağı, domates, patates, yeşil biber, patlıcan, havuç, maydanoz, marul, ıspanak, Salq, soğan, pırasa, suteresi ve lahanadır. Ayrıca bu sebzelerin yetiştiği topraklar da bu elementler yönünden araştırılmıştır. Bu çalışmada, Salq ve suteresi diğer sebzelerden daha yüksek element konsantrasyonu göstermiştir. Sonuç olarak; bu sebzelerin element konsantrasyonları insan tüketimi için baz alınan güven seviyeleri içinde olduğunu bulmuşlardır. Örneğin Al-Taif bölgesindeki sebzelerde; salatalıkta 0.59 ppm Cd, 2.48 ppm Cu 4.26 ppm Pb, 10.88 ppm Ni, 0.93 ppm Co; sakız kabağında 0.99 ppm Cd, 5.71 ppm Cu, 5.68 ppm Pb, 0.06 ppm Ni, 1.75 ppm Co; domatesde 0.77 ppm Cd, 4.47 ppm Cu, 2.59 ppm Pb, 14.64 ppm Ni, 1.29 ppm Co, Salq da 1.62 ppm Cd, 1.86 ppm Cu, 46.24 ppm Pb, 21.1 ppm Ni, 3 ppm Co; suteresinde ise 1.22 ppm Cd, 1.96 ppm Cu, 14.37 ppm Pb, 42.62 ppm Ni, 3.68 ppm Co bulmuşlardır. Sonuçlar; bitkiler tarafından elementlerin seçici alımına bağlı olan her bir sebzenin farklı element konsantrasyonlarını açığa çıkarmıştır [34].

Bulgaristan da ciddi bir problem olan çam ağaçlarının (sarı çam) azalmasının nedenlerinin araştırılması esnasında kontrol grubu ve ağaçların kurumalarının çeşitli aşamalarında metal tayinleri yapılmıştır. Bu çalışmada 1 yaşındaki çam ağaçlarının yapraklarında kontrol grubu için 90 ppb Cd, 2.27 ppm Pb bulunurken kuruyan ağaçlarda 220 ppb Cd, 4.6 ppm Pb bulunmuştur. Kontrol grubuna göre kuruyan ağaçlardaki yüksek Cd ve Pb miktarları 2 yaşındaki ağaçlar için gözlenmiştir [35].

Polonya da rafineri ve petrokimya civarındaki atıkların atıldığı bahçelerde yetişen sebze örneklerindeki metal içerikleri tayin edilmiştir. Bu çalışmada havuç yaprakları ve köklerinde ortalama 560 ve 520 ppb (maksimum 1340-1850 ppb) gibi en yüksek Cd değerleri bulunurken kırmızı pancar ve maydanozda 3.2 ppm lik ortalama (maksimum 13-8.8 ppm) Pb derişimleri bulunmuştur [36].

Yanqun ve arkadaşları (2005) Çin de Pb, Zn maden sahası civarında yetişen otsu bitkilerin Pb, Zn ve Cd hipertoplama (hyperaccumulation) potansiyellerini araştırmışlardır. Çalışma sonunda *Stellaria vestita* kurz. da dalında 3141 ppm Pb, dikenli eşek marulu (*Sonchus asper* L. Hill) dalında 2194 ppb Pb, su güvegi otu (*Eupatorium adenophorum* Spreng) de dalında 1437 ppb Pb, dikenli eşek marulunda (*sonchus asper* L. Hill) dalında 2194 ppb Pb, *corydalis pterygopetala* hand-mazz da dalında 329.8 ppm Cd gibi aşırı metal içerikleri bulunmuştur. Yine bu çalışmada bitkiler için hiperakümülatör terimi Cd için 100 ppm den fazla, Pb için 1000 ppm den fazla ve Zn için 10000 ppm den fazla kuru maddeye göre metal içeren dalları olarak tanımlanmıştır. Ayrıca dalların köklerden çok fazla metal içermesi de bitkinin metali absorplamaya yetenekli olduğu şeklinde tanımlanmıştır. Yine kirlenmiş bir bölgedeki aynı bitkiden 10-500 kez daha büyük olması da hiperakümülatör olarak kabul edilmiştir [37].

Söğütün Cd için biyoakümülatör olduğu ve Cd' u filizinde 0.37 ve dalda 10.8 ppm içerdiği rapor edilmiştir [38].

Ayçiçeği tanelerinde (çekirdekleri) yaş ağırlığa göre 0.2 ile 2.5 ppm Cd bulunabileceği belirtilmiştir [39].

Fischerova ve arkadaşları bazı bitki türlerindeki eser elementlerin analizini yaparak bitkilerin biyotemizleme (phytoremediation) potansiyellerini karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada keçi söğütünün yaprak ve dallarında Cd 32.8 ppm, Pb 8.14 ppm, Zn 475 ppm, pinus nigranın yaprak ve dallarında 17.3 ppm Cd, 16.7 ppm Pb, 344 ppm Zn ve kavak ağacının yapraklarında 20.4 ppm Cd, 17.3 ppm Pb ve 33.7 ppm Zn bulunmuştur [40].

Bargagli ve arkadaşları italyadaki eski bir maden sahasında mantar (moss) ve likenlerin toksik eser metal analizini yaparak biyomonitör olabilme potansiyellerini araştırmışlardır. Bu çalışmada 60-690 ppb Cd, 0.68-11.2 ppm Pb 3.94-9.17 ppm Cu bulmuşlardır [41].

Lewandowski ve arkadaşları bazı söğüt türlerinin kuru esasa göre 100 ppm' e kadar Cd absorplayabildiklerini rapor etmiş ve bu bitkinin biyotemizleme amacıyla kullanılmasına ilişkin fiyat karşılaştırması yapmışlardır [42].

2.5. Örnek Çözme Teknikleri

AAS ile çözelti halindeki örneklerin absorbans değerleri okunabildiğinden, analizi yapılacak gıdaların çözünürleştirilmesi gerekir. Bu amaçla gıda örneklerine uygulanabilen metodlar şöyle özetlenebilir [43].

2.5.1.Yükseltgeyici Proseslerle Çözme

Bu metodlar açık sistemde ve kapalı sistemde çözme olarak 2 ye ayrılabilir. Açık sistemler ise kuru çözme (dry-ashing), yaş çözme (wet-ashing), şeklinde sınıflandırılabilir ve bu teknikler aşağıda anlatıldığı şekle özetlenebilir.

2.5.1.1. Kuru çözme (dry-ashing)

Örnek 450-550 °C deki bir fırında ısıtılarak beyaz kül elde edilir. Kül örnekleri HNO_3 , HCl , veya $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ karışımında eğer gerekirse kuruluğa kadar ısıtılır ve seyreltik asit çözeltisiyle karıştırılarak elde edilen berrak çözelti analiz edilir. Bu metod basit olması, örnek miktarında sınırlama probleminin olmaması ve daha az çözücü kullanılmasına bağlı olarak daha az kirlenme riski gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra külleme süresince bazı metallerin klorürleri, bazılarının ise organometalik bileşikleri halinde buharlaşması gibi dezavantajlara sahiptir. Kayıplar çözünmeyen kalıntılardan ve kap yüzeyinde adsorpsiyondan da kaynaklanabilir.

2.5.1.2 Yaş Çözme (Wet ashing)

2.5.1.2.1. Açık Sistemde Çözme

Kuru çözmedeki buharlaşma ve adsorpsiyon kayıplarının olmadığı bu yöntemde örnekler geri soğutucu takılmış atmosfere açık bir destilasyon balonuna konur. Çözücü olarak HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ karışımı veya bunların karışımları kullanılır. Yaş çözme metodunda sıcaklık 200 °C nin altında olduğundan buharlaşma kayıpları As ve Se gibi bazı mineraller haricinde yoktur. Ancak kuru çözmeye oranla daha çok çözücü gerektiğinden reaktiflerden gelen kirlenmeler ve örnek sınırlaması ve daha büyük dikkat gösterilmesi gereği gibi dezavantajlar söz konusudur. Derişik çözeltiğinde ve sıcakta iyi bir yükseltgen olan HClO_4 ' in kullanıldığı çözünürleştirmelerde HClO_4 in patlayıcı özelliğinden dolayı örneğin kurummasına müsaade edilmemelidir. Pyrex cam, teflon ve platin kullanılan kapları oluşturur. Tablo 2.3' te kuru ve yaş çözme teknikleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.3: Kuru ve yaş çözme tekniklerinin karşılaştırılması

<u>Kuru Çözme</u>	<u>Yaş Çözme</u>
Daha yüksek sıcaklık-daha çok buharlaşma ve tutulma kayıpları	Daha düşük sıcaklık-daha az buharlaşma ve tutulma kayıpları
Örnek doğasına daha çok duyarlı	Örnek doğasına daha az duyarlı
Daha az dikkat gerekir	Daha büyük dikkat gerekir
Daha küçük kör değer	Daha büyük kör değer
Daha büyük örnekle çalışılabilir	Daha büyük örneğe uygun değil

2.5.1.2.2. Kapalı sistemde Mikrodalga ile Çözme

Uçucu olan elementlerin buharlaşma kayıplarını önlemek için teflon bombalarda yaş çözme metodunda adigeçen çözücüler kullanılarak etüvde 100 °C civarındaki sıcaklıklarda örnek çözünürleştirilir. Son zamanlarda bu şekilde hazırlanmış teflon bombalar mikrodalga fırına yerleştirilip daha hızlı bir sürede çözünürleştirme sağlanmaktadır.

Mikrodalga tekniği ile örnek çözünürleştirme, analitik kimyada ilk defa 1975' de Abu Samra ve arkadaşları tarafından, biyolojik örneklerin asitlerle hızlı bir şekilde çözünürleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Mikrodalga ışınları, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgalarının arasında kalan bölgedir. Dalga boyu 1 mm^{-1} m olan bu enerji yardımıyla günümüzde birçok mutfakta bulunan mikrodalga fırınlarla, ısıtma süreleri 15–30 dakikadan 2–3 dakikaya indirilmiştir. Örneklerin çözünürleştirilmesinde mikrodalga fırınların kullanılması ile kirlenme, buharlaşmayla element kaybı ve çözünürleştirme zamanı minimize edilmiştir [44].

Klasik ısıtma teknikleri bir kütleyi dıştan içe doğru tabaka-tabaka ısıtırken, mikrodalga tüm kütlenin her yerini aynı anda ısıtır. Mikrodalga ısınması dıştan olduğu gibi içten de olduğundan, enerji moleküler çarpışmadan ziyade polarizasyon yolu ile transfer olur. İçten ısınma, örneği mekanik olarak uyarır ve numunenin dış tabakasını bozar, böylece asit ile örnek arasında daha iyi bir temas sağlanır. Modern laboratuarlarda çok sayıda örnek ve çoklu element analizi yapma gereksinimi; zaman kavramını çok önemli hale getirdiğinden mikrodalga fırınlar kullanılarak çözünürleştirme süreleri önemli ölçüde kısaltılmıştır.

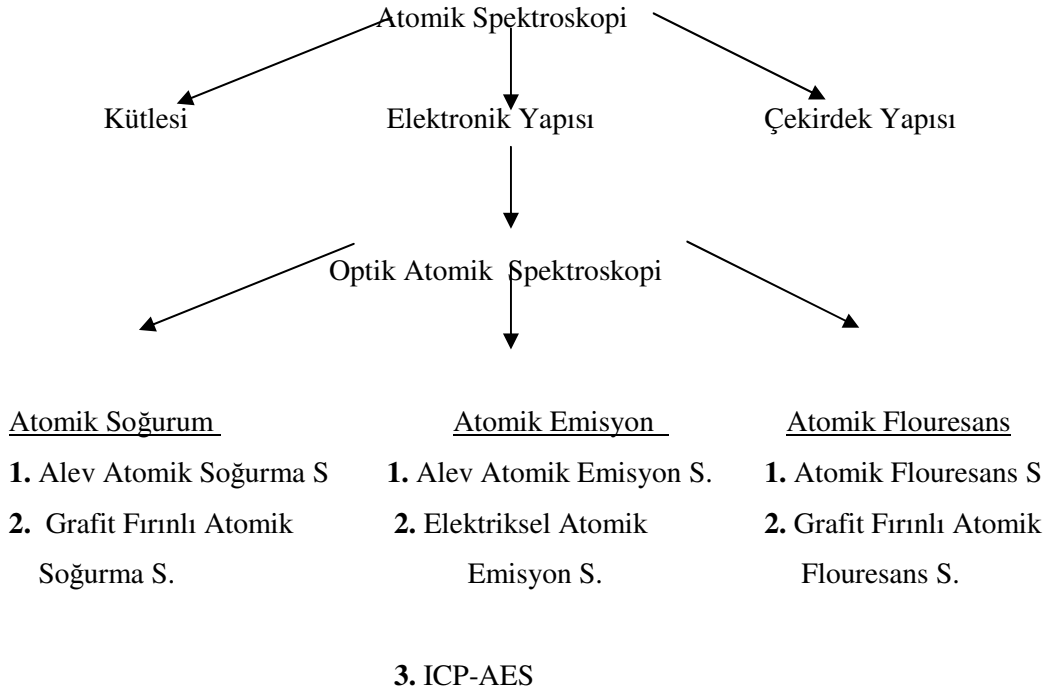
Mikrodalga fırınların kullanımı sadece örnek çözünürleştirmeye sınırlı kalmayıp, bunun yanında özellikle örnek çözeltilerinin buharlaştırılmalarında ve spesiasyonunda, kromogenik reaksiyonlarda, örnek temizlenmesinde, analit adsorpsiyon ve desorpsiyonunda, nemin ölçülmesinde, örnek kurutulmasında, solvent ekstraksiyonunu içeren analitik kimya ve diğer alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bütün bu avantajlarının yanı sıra az örnekle

alışılma gereği ve patlama riski dezavantaj olarak sayılabilir. Günümüzde analitik amaçlı geliştirilen basınç ve sıcaklık kontrollü mikrodalga fırınlar bu ikinci dezavantajı da gidermiştir.

3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması

Madde ile elektromagnetik dalganın etkileşmesi ile soğurma (absorpsiyon) ve yayılım (Emisyon) olaylarını dikkate alan fiziksel yöntem “Spektroskopi” olarak tanımlanır [45]. Madde safken, elementlerde yapı taşları atom, bileşiklerde molekül olduğundan, Spektroskopiye de “Atomik” ve “Moleküler” olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Şekil 3.1. de atomik spektroskopinin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 3.1. Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması

3.2. Atomik Spektroskopi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için oldukça fazla kullanılır. X ışını morötesi veya görünür bölge ışınının soğurum ve yayılımı ilkesine dayanır. Morötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlara ayrışmasıyla elde edilir. Bileşiği oluşturan moleküller, bir işlemle bozunarak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür. Atom halindeki elementin hem yayılım hem de soğurum spektrumu her element için karakteristik olup birbirinden farklı dalga boylarında ve genişliği birkaç Å° dur. Bu dalga boylarından her birine, atomun hattı denir.

Gaz içerisinde molekül ve kompleks iyonlarının bulunmadığı ortamda titreşim ve dönme hareketleri bulunmadığından dolayı band spektrumu gözlenemez. Böylece hatlar bağıl olarak sadece az sayıdaki geçişlere karşılık gelir.

Tablo 3.1 atomik yayılım ve atomik soğurum ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir [46]. Bu yöntemler hızlı, kolay, büyük duyarlık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemler bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerle 70 kadar element tayin edilebilir. Genellikle, duyarlılıkları ppm ile ppb arasındadır. Atomik spektroskopik yöntemde bir analiz çoğu kez birkaç dakikada tamamlanabilir .

Tablo 3.1. Atomik Spektral Metotların Sınıflandırılması

Bilinen İsim	Atomlaştırma Yöntemi	Radyasyon Kaynağı	Numunenin Verilişi
Ark Spektroskopisi	Elektrik arkı	Arktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Kıvılcım Spektroskop.	Elektrik kıvılcımı	Kıvılcımdaki örnek	Örnek elektroda konur.
Alev Emisyon veya Atomik Emisyon	Alev	Alevdeki örnek	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür
Atomik Floresans	Alev	Bozunma lambası	Örn. Çöz. aleve püs.
X ışınlan Floresans	Gerekmez	X ışınları tüpü	Örn. x ışınlar. tut.
Soğurma yöntemleri			
Alev Soğurma veya Atomik Soğurma	Alev	Oyuk katot lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Alevsiz soğurma	Isıtılmış yüzey	Oyuk katot lambası	Örnek ısıt. yüz. püs.
X ışınları Soğurma	Gerekmez	X ışınları tüpü	Örnek x ışın. tutulur

3.3. Absorpsiyonun Esasları

Atomik absorpsiyon spektrumunun ilk temel prensipleri 1860 gibi çok uzun yıllar önce saptanmıştır [47]. Daha sonra Walsh [48], tarafından ilk olarak ortaya kondu ve 1955 yılından sonra geliştirilerek modern bir alet haline getirildi. 1960 yılında ise ticari bir alet olarak piyasaya sürüldü. Bundan böyle laboratuarlarda bir çok alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Çözeltilerdeki metallerin tayini için yaş metotların yerini almıştır. Atomik soğurma spektrometresi ile 60-70 kadar iz seviyedeki metallerin miktarı tayin edilebilmektedir [49].

Kuantum mekanik kuramına göre $h\nu$ enerjili foton, atom tarafından soğurulursa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronları uyarılır. Daha sonra yüksek enerjili düzeye geçer, geçiş için gerekli enerji ise

$$E_i - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

eşitliği ile verilmektedir [50]. Burada;

E_i = Uyarılmış seviyedeki enerji

E_0 = Temel seviyedeki enerjisi

h = Plank sabiti

ν = Fotonun frekansı

c = Işık hızı

λ = Fotonun dalga boyu

Soğurulan foton tek dalga boyundadır (monokromatik). Bu dalga boyu atomik hat olarak isimlendirilir. Soğurulan ışığın şiddeti Lambert-Beer yasasına göre,

$$I = I_0 \cdot e^{-k_v \cdot l} \quad (2)$$

eşitliği ile verilmektedir.

I = Örnekten çıkan ışık şiddeti

I_0 = Gelen ışık şiddeti

k_v = ν frekanstaki soğurma katsayısı

l = Soğurma ortamının uzunluğu

(2) eşitliğinin her iki tarafın logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = 0.4343 \cdot k_v \cdot l \quad (3)$$

şeklini alır.

Burada A'ya soğurum, k_v frekansı ise; atom sayısına ait hat genişliğini belirleyen fiziksel olaylara (Doppler ve Lorenz genişlemesi gibi) ortamdaki atom sayısına ve hat osilatör kuvvetine bağlıdır.

Atomik soğurum spektrometresinde atom buharı elde etmek için alev, grafit fırın gibi atomlaştırıcılar kullanılmaktadır. Atomlaşma sıcaklığı, 2000-3000 °C arasındadır. Sıcaklığın yüksek olmasından dolayı atomların uyarılması söz konusu ise de, bu sıcaklık aralığında atomlar büyük oranda temel seviyede bulunurlar.

Herhangi bir i seviyesindeki uyarılmış atomların sayısı Boltzman eşitliği ile verilmektedir.

$$N_i = N_0 \cdot \left(\frac{g_i}{g_0} \right) \cdot e^{-E_i/k \cdot T} \quad (4)$$

Burada;

N_i = Uyarılmış seviyedeki atom sayısı

N_0 = Temel seviyedeki atom sayısı

g_i = i seviyedeki statistik ağırlık

g_0 = Temel seviyedeki statistik ağırlık

E_i = i seviyedeki uyarma enerjisi

k = Boltzman sabiti

(4) eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyede uyarılmış atom sayısı, T'ye ve E'ye bağlıdır. Tablo 3.2. de bazı elementlerin N_i/N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir [51].

Tablo 3.2. Bazı Elementlerin N_i/N_0 Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi

	Hat ($\text{\AA}$)	G_i/g_0	$E_i(\text{eV})$	2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs	8521	2	1,46	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
Ca	4227	3	2,93	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Na	5891	2	2,11	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Zn	2139	3	5,80	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$

3.4. Alev Spektroskopisinin Türleri

Alevin sıcaklığı, tek atomlu taneciklerin küçük bir oranının daha üst elektronik seviyelere (enerji seviyelerine) uyarılması açısından önemlidir. Uyarılan tanecikler daha büyük enerji seviyelerinden temel seviyeye dönmesi, atomik yayınım özelliklerini ve o da alev spektroskopisi temelini oluşturur. Burada hatların dalga boyu nitel analiz, hatların şiddeti ise nicel analizin temelini oluşturur. Alevde, uyarılmamış atomların oranı daha fazla ise, atomik soğurum analizi uygulanır. Alev yayınında olduğu gibi, soğurum hatlarının dalga boyu örneğin nitel bileşimini aydınlatır. Çözelti spektrofotometresindeki gibi genellikle bir hattın soğurumu, soğurum yapan türün derişimi ile orantılıdır.

3.4.1. Atomik Soğurum ve Atomik Yayınım Hat Genişlikleri

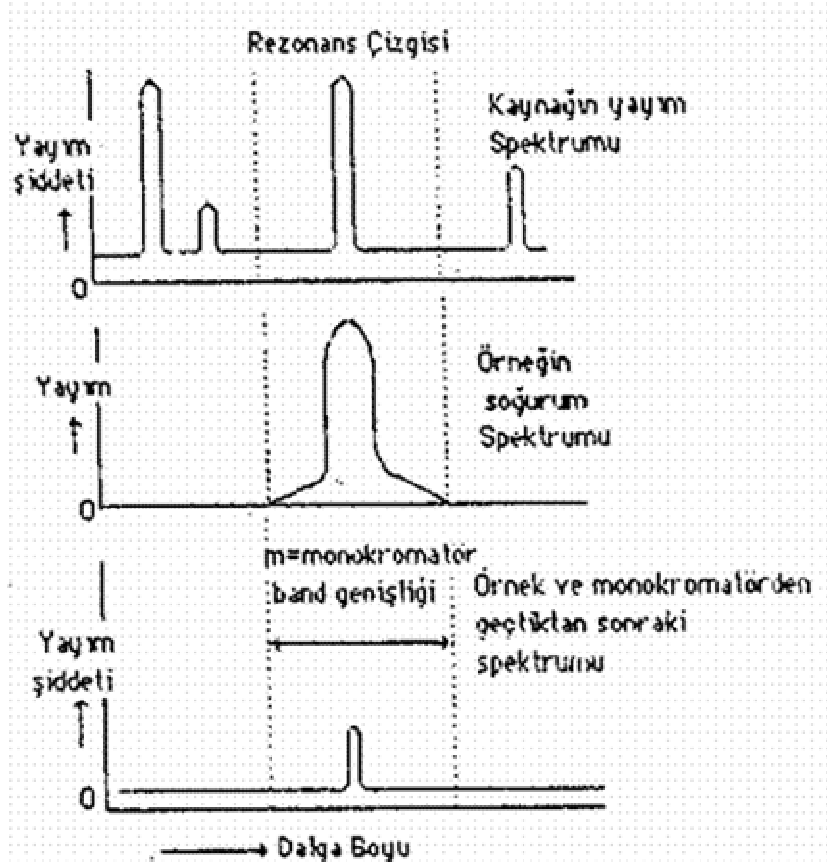
Bir atomik soğurum veya atomik yayınım doruğunun normal hat genişliği 10^{-5} nm civarındadır. Bununla beraber 0.002 ile 0.005 mm arasında gözlenen genişliklere neden olan 2 etki vardır. Doppler genişlemesi, soğurum veya yayınım yapan taneciklerin alıcıya göre hızlı hareketlerinden doğar. Alıcıdan uzaklaşan bu atomların hattı oldukça genişler ve bu genişleme Doppler etkisi olarak bilinir. Biraz daha uzun dalga boyları soğurulur veya yayımlanır. Alıcıya doğru hareket eden atomlarda tersi olur. Yani kısa dalga boylarına kaymalar söz konusudur. Basınç Genişlemesi olarak bilinen ikincisi, atomlar arasındaki çarpışmalar dolayısıyla gözlenen genişlemedir. Atomların çarpışmaları üst enerji seviyelerindeki küçük değişmelere ve bununla ilgili olarak dorukların genişlemesine neden olur. Bu etkilerin her ikisi de, sıcaklığın yükselmesiyle artar. Yüksek sıcaklıklarda daha fazla genişleme gözlenir.

3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atom buharı, tamamen karakteristik elektronik geçişlere karşılık gelen enerjili ışını soğurur. En çok kullanılan soğurum hattı, uyarılmış bir seviyeden diğerine geçişten ziyade temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişi içeren rezonans hattıdır. Uyarılmış atomların sayısı az olduğundan, uyarılmış seviyeden geçişler oldukça zayıftır ve gözlenmezler. Sonuç olarak alevli atomik soğurum spektrumu rezonans hatlardan oluşur. Bu hatlar temel düzeyden, üst düzeye geçişin neticesinde elde edilirler.

Atomik soğurum hatları çok dar olduğundan ve geçişler her element için tek olduğundan dolayı, buna dayalı analitik yöntemler teorik olarak çok spesifikdir. Diğer taraftan dalga boyunun dar olması çözelti soğurumunda rastlanmayan bir problemin ortaya çıkmasına neden olur. Beer yasasının sadece monokromatik ışınım için gerekli olduğunda soğurum doruğunun kaynağa göre daha dar olması halinde, soğurum ile derişimin doğrusal olması beklenir. Ticari hiçbir monokromatör atomik

soğurum hattı kadar (0.002-0.005 nm) dar ışını yayamaz. Bundan dolayı, sürekli spektrumlu ışık kaynağı, atomik soğurum için kullanıldığında sadece ışının küçük bir kesri soğurulur ve bağlı soğurum oldukça küçük olur. Bu da Beer yasasından sapmaya ve ilaveten duyarlılığın oldukça azalmasına neden olur. Bu problem soğurum için kullanılan aynı dalga boyunda yayınım yapan ışın kaynağı kullanarak giderilir. Örnek olarak Na'un soğurum hattı 589.6 nm' dedir ve bu elementin analizi için kaynak olarak, Na buhar lambası kullanılır. Burada gaz halindeki Na atomları elektriksel boşalım ile uyarılır. Daha sonra uyarılan atomların düşük enerji seviyelerine dönmeleri ile karakteristik ışın yayarlar. Yayılan hat rezonans soğurum hattı ile aynı dalga boyuna sahiptir. Bununla beraber kaynağın uygun şekilde tasarımı yapılmalıdır (Doppler genişlemesinin minimuma düşürülmesi için alevde, daha düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır). Yayınım hattı, soğurum hattı genişliğinden önemli derecede dar olacaktır. Bundan dolayı gerekli olan monokromatör, sadece soğurum ölçümü için gerekli hattı yayınım hatlarından ayırmada kullanılacaktır (Şekil 3.2.).



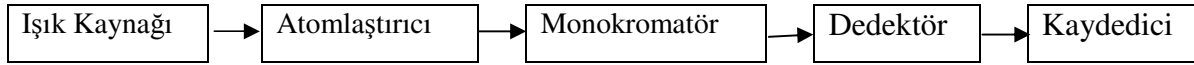
Şekil 3.2. Atom Rezonans Hat Soğurumu

Analizde kullanılan ışın soğurulacak dalga boyunda ve soğurum doruğunda ölçüm yapmaya uygun olmalıdır. Bu durumda, duyarlık artar ve Beer yasasına daha çok uyum sağlanır. Analiz edilen her bir element için kendisine ait lamba kullanılır. Bu güçlüğü gidermek için çok büyük ayırma gücüne sahip monokromatör ile sürekli kaynak kullanarak veya başka bir seçenek yüksek

sıcaklıktaki alev içerisinde tayin edilen elementin bir bileşenini göndererek hat kaynağı elde etme denemeleri yapılmıştır. Bu seçeneklerin hiçbiri her bir element için özel lamba kullanılması kadar tatmin edici sonuç vermemiştir.

3.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Düzenegi

Atomik absorpsiyon (soğurum) ölçümleri için gerekli olan aletin kısımları Şekil. 3.3.'de verilmiştir. Bunlar; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve filtreler, dedektör (alıcı) ve gösterge olmak üzere 5 ana kısımdan oluşur.



Şekil 3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Düzenegi

3.5.2. Işık Kaynağı

Amacımıza uygun kullanılacak ışık kaynağı monokromatik, yeterli emisyon şiddetinde ve emisyon şiddeti uzun süre kararlı olan ışık üretecek özelliklere sahip olmalıdır. Oyuk katod lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları bu özelliklere sahip ışık üretirler ise de yaygın kullanım alanı bulan oyuk katod lambalarıdır. Oyuk katod lambalarında analiz edilecek elementi içeren oyuk silindirik bir katod ile nikel veya tungstenden yapılmış bir anot 1-5 mm Hg basıncında Ne veya Ar gibi bir inert gazla doldurulmuş bir cam tüp içerisinde yerleştirilmiştir. Yaklaşık 500 V luk bir elektrik potansiyeli anot ve katod arasına uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece oluşan iyon ve elektronlar katottaki metal atomlarını kopararak uyarılmasını sağlarlar. Uyarılan atomlar temel seviyeye dönerken karakteristik dalga boyunda ışın yayarlar. Bu lambalar genellikle tek bir elementin absorplayacağı ışınları üretecek şekilde üretilmektedirler. Yöntemin önemli bir dezavantajı olarak sayılan her element analizi için ayrı bir lamba kullanılması gereğini ortadan kaldırmak için çok elementli lambalar geliştirilmiştir. Ancak özellikle katodunda üçten fazla element içeren lambalarda emisyon şiddetinin azalması sonucu duyarlılığının azaldığı gözlenmiştir.

3.5.3. Atomlaştırıcı

Örnekteki molekül ve iyonlardan analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturan atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere iki grupta incelenebilir.

3.5.3.1. Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Ön karıştırılmalı ve ön karıştırmasız şeklinde iki türlü tasarımlanan alevli atomlaştırmacılar ön karıştırılmalı olanlar daha fazla kullanım alanı bulmaktadırlar. Çünkü önkariştirmasız türlerinde çözeltinin tamamı alev ortamına taşındığından hem alevin sıcaklığı düşmekte hem de gürültü sinyalinin büyümesine neden olmaktadır. Ayrıca zemin sinyali de önkariştirmalıdan daha büyük gözlenmektedir.

Alevli AAS; $\mu\text{g/ml}$ veya mg/L düzeyindeki eser elementlerin tayini için yaygın olarak kullanılırken ultraeser olarak adlandırılabilen ng/ml veya $\mu\text{g/L}$ düzeydeki eser elementlerin tayini için elektrotermal AAS (ET-AAS) kullanılmaktadır. Hangisinin kullanılmasına ilişkin şu hususlar önerilmektedir. Eğer bir örnek her iki metodla da analizlenebilmekte ise basitliği, hızlılığı ve daha az girişimlerden dolayı alevli AAS' nin kullanılması tercih edilmelidir. Analiz elementinin örnekteki konsantrasyonu alevli AAS' nin duyarlılığının altında ise veya analizlenecek örnek hacmi çok az olması halinde alevsiz AAS tercih edilmelidir. Birçok element için alevli AAS ile tayin edilebilen konsantrasyonların 100 kez daha küçük konsantrasyonları ETAAS ile analizlenebilir. Bununla birlikte ETAAS tekniği çok pahalı, yavaş, girişimlere müsait ve uzman kullanıcı gerektirmesi gibi dezavantajlara sahiptir.

3.5.4. Monokromatör ve Filtreler

Monokromatör; analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlarından ayıran optik düzendir. Filtreler ise; belli dalga boyunda elektromagnetik dalgayı geçiren diğerlerini soğuran organik veya inorganik maddelerdir. Atomik soğurma aleti, ölçüm için seçilen hattın girişim yapan veya analiz duyarlılığını düşürebilen diğer hatlardan ayırabilecek yetenekte olmalıdır. Görünür bölgede geniş aralıklarla yer alan sadece birkaç rezonans hattına sahip olan alkali metallerin bir kısmı için cam filtre yeterlidir. Kolaylıkla değiştirilen, üst üste yerleştirilmiş filtrelerle sahip cihaz ticari olarak bulunmaktadır. Bu tür alet her element için ayrı bir filtre ve ışık kaynağı kullanılır. 22 element için tatmin edici sonuçlar elde edildiği iddia edilmektedir. Bununla beraber birçok cihazda iyi kaliteli morötesi ve görünür bölge monokromatörü bulunmaktadır.

3.5.5. Dedektör

Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara dedektör denir. Bir AAS için alıcı - gösterge bölümleri esas itibari ile morötesi ve görünür bölge çözelti spektrofotometreleri ile aynıdır. Genellikle ışın enerjisini ölçülebilir elektrik enerjisine dönüştürmek için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

Düşük ışık gücünü ölçmek için fotoçoğaltıcı tüp alelade bir tüpten daha büyük avantaj sağlar. Katot yüzeyi foto tüpünküne çok benzer ve çıkan elektronlar ışığa maruz kalır. Tüpler aynı zamanda dinod denilen ilave elektrodlar da ihtiva eder. Dinod 1 katottan daha pozitif olan 90 volta tutulur ve bunun bir sonucu olarak elektronlar ona doğru hızlandırılır. Dinoda çarpan her bir fotoelektron birkaç yeni elektronun yayılmasına neden olur. Bunlar dinod 1'den 90 volt daha pozitif olan dinod 2'ye hızlandırılır. Bundan başka yüzeye çarpan her elektron birkaç elektron daha çıkarır. Bu işlem zamanla 9 defa daha tekrar edilir. Foton başına 10^6 ile 10^7 elektron üretilmiş olur. Bu elektron bulutu en sonunda anotta toplanır. Çoğaltılmış olan akım bir R direncinden geçtikten sonra daha fazla büyütülüp ölçülebilir. Fotoçoğaltıcı tüpler kuvvetli ışına maruz kalırlarsa zarar görürler. Bu nedenle bu cihazlar düşük ışık akımının ölçülmesinde kullanılır. Performanslarındaki belli değişmelerden kaçınmak için tüpler ışık geçirmeyen muhafazalarda saklanmalı ve kısa süre de olsa ışıkla teması önlenmelidir. İşaret ettiğimiz elektronik sistem kaynaktan modüle edilen enerji ile alevden sürekli gelen enerjiyi birbirinden ayıracak kapasitede olmalıdır. Soğurum veya geçirgenlik ölçümüne dayalı, hem sıfırlamayı hem de soğurumu doğrudan okuyan metreler kullanılır. Bazı cihazlar dijital okumalıdır.

3.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Girişimler (Engellemeler)

Analizlerde yanlışlığa sebep olan elementlerin tümü girişim (interferans) olarak tanımlanır. Girişimler nedenlerine göre fiziksel, kimyasal, spektral, iyonlaşma ve zemin olmak üzere beşe ayrılır.

3.6.1. Fiziksel Girişimler

Ölçüm basamağındaki örnek ile standart çözeltilerin yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması nedeniyle alev ortamına derişime bağlı olmayan nedenlerle daha az analit tanecikleri ulaşır. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltinin fazla miktarda tuz eklemesiyle artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar. Örnek çözeltisinin viskozitesi, yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisi ile aynı değil ise atom oluşum hızları farklılık gösterir. Genellikle alevli atomlaştırıcılarda gözlenen girişimlerin nedeni, analiz çözeltisinden ve standart çözeltiden oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olması dolayısıyla yanıcı ve yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. Matriks girişimleri önlemek için çözelti

seyreltilir veya viskoz sıvılar için yüzey gerilimi azaltıcı (örneğin, Triton X-100) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeler standart çözeltilere de konmalıdır.

Grafit atomlaştırıcıda, çözeltinin atomlaştırıcıya enjeksiyonu esnasında gözlenir. Kullanılan otomatik mikropipet veya otomatik enjektörlerde bir miktar çözeltinin kalmasına neden olur. Yüzey gerilimi arttırıcı türü maddelerin eklenmesiyle bu etki ortadan kaldırılır.

3.6.2. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrışmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan anyon, katyon veya radikallerden biri veya birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor bileşikler oluşturmasıdır.

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 veya oksit radikalleri, hidroksitler veya hidroksit radikalleri, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişim sonucu olarak, 30 kadar metalik element hava / asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler (lantanitler, alüminyum, silisyum, bor v.b.).

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa kimyasal girişimler kimyasal olarak giderilir. Bu yöntemlerden biri, girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir veya daha genel olarak örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir. İkinci yöntem, girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır. Üçüncü yöntem, tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda kimyasal girişimler başlıca, uçucu bir bileşik oluşumu ve kararlı bir bileşik oluşumundan kaynaklanır.

Grafit fırının kül etme basamağında organik matriksi parçalayabilmek için bazen yüksek sıcaklıklar kullanılabilir. Bu da analiz elementinin kaybına neden olur. Bu kayıplar kül etme sıcaklığı uygulandığında örneğin veya matriks elemanları ve çözücüler nedeni ile uçucu bir bileşik haline gelmesinden kaynaklanır.

Uçucu element oluşumunu engellemek için çözücü olarak halojen asitler yerine oksitleyici asitler tercih edilir. Oluşan asitler kül etme basamağında madde kaybına neden olmayacağı gibi atomlaşma basamağının başlarında da kolayca parçalanabilirler. Kül etme basamağındaki kayıpları engellemek için, örneğin daha zor atomlaşan, daha kararlı bir bileşiği oluşturarak ve matriks örnek elementinden daha uçucu bir hale getirilerek giderilir. Paladyum ve diğer platin grubu elementlerin

As, Te, Hg, Tl, Pb ile daha kararlı bir yapı oluşturarak kül etme basamağındaki kayıpları azalttığı gösterilmiştir.

3.6.3. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır. Bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlılık da azalır.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin, alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk iyonlaşma girişiminin giderilebileceği ikinci yöntem ise;



dengeğini, alevde aşırı miktarda elektron oluşturarak sola kaydırmaktadır. Pratikte, örnek ve standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin (genellikle potasyum veya sezyum) aşırısı eklenerek bu durum sağlanır.

3.6.4. Spektral Girişim

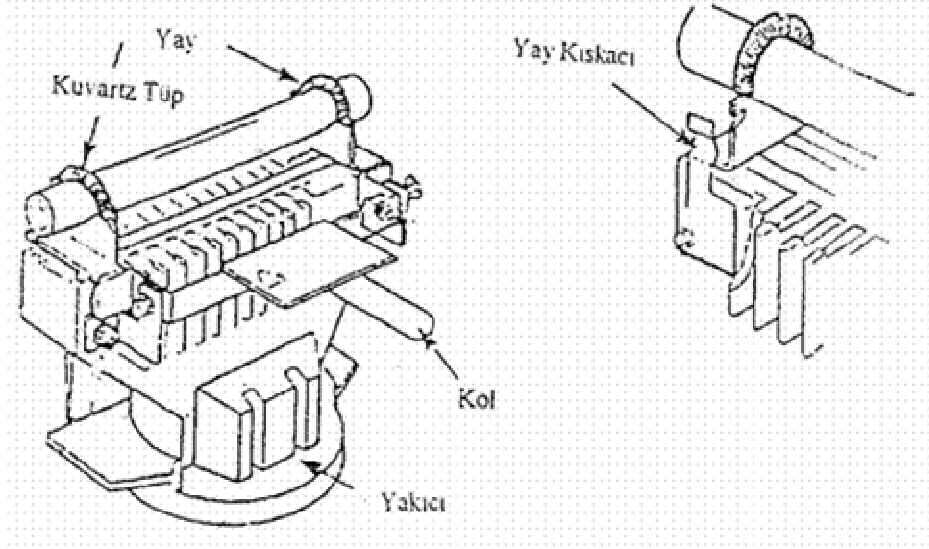
Spektral girişim, analiz elementinin hattının örnekte bulunan diğer elementin rezonans veya başka bir hattıyla çakışmasından kaynaklanır. Alternatif ışıklı bir sistemde iki nedenden dolayı spektral girişim olabilir. Eğer, katodu uygun olmayan element bileşiminden yapılmış çok elementli bir lamba kullanılırsa, incelenen elementle beraber başka bir elementin rezonans hattı da alıcıya düşebilir veya yine çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullanılmazsa birden fazla elementin rezonans hattı alıcıya düşebilir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır.

3.7. Atom tutucu yarıklı tüp (Slotted Tube Atom Trap) - STAT

Alevli atomlaştırıcılarda duyarlılığı geliştirmek için ekstraksiyon tekniği, platin halka tekniği ve hidrür oluşturma sistemi gibi değişik teknikleri kullanmak mümkündür. Bu tekniklerin yanı sıra çift yarıklı tüp olan STAT'ın kullanımı ile de duyarlılığın önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir [52]. Kuvarsın yüksek sıcaklığa dayanıklı olması kuvars tüplerin bu amaçla kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Alevli AAS de aspire edilen çözeltinin sadece %10'unun alev ortamına taşınması ve atomların ışık yolundan hızla ayrılmaları duyarlılığı olumsuz etkileyen 2 önemli faktördür.

Atomların ışık yolunda daha uzun süre kalmaları STAT ile sağlanarak Cd, Pb gibi metallerin duyarlıklarının artırılabilceğı belirtilmiştir [52-58]. Bu çalışmaları Matusiewicz [52] yakın zamanda review etmiştir. Şekil 3.4 te gösterilen STAT aksesuarı kuvarstan yapılmış olup, 50 mm giriş yarıklı ve daha kısa çıkış yarıklı kuvars bir tüptür. STAT standart başlık üzerine yerleştirilerek kullanılır ve bu şekilde tüpün kullanılmadığı zamanlarda ışık yolundan ve alevden uzaklaştırılması mümkündür.



Şekil 3.4. AAS atomlaştırıcısına monte edilmiş Atom tutucu yarıklı tüp (STAT)

Atom tutucu yarıklı tüpün çalışma prensibi; Tüpün altında bulunan yarık, direk olarak alevin üzerine gelecek şekilde element atomlarının tüp içinde tutularak alevde uzun süre kalması sağlanır. Tüpdeki ikinci yarık alttaki yarığın üstüne açılmış durumdadır. Standart alev metodu ile alınan sonuçlarla, yarıklı tüp kullanılarak alınan sonuçlar karşılaştırıldığında duyarlılıkta belirgin bir artış olduğu gözlenmiştir. Tablo 3.3' te alev AAS ile STAT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması yapılmış ve duyarlılığın STAT ile 2-5 kat arttığı tespit edilmiştir.

Duyarlılıktaki artışa bağlı ve ilave olarak STAT'ın diğer avantajları aşağıdaki gibidir.

- 1- Numuneyi daha fazla seyreltmek mümkündür, bu yüzden daha az miktarda numune kullanılır (Serumda Cu/Zn).
- 2- Numunenin daha fazla seyreltilmesi mümkün olabileceğinden, girişimlerin azaltılması sağlanır.
- 3- Hızlıdır-Saatte 300 numuneden fazla analiz yapılabilir.
- 4- Ucuzdur ve hızlı önderiştirme metodudur.

Tablo 3.3. Alev AAS ve STAT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması [59].

Element	Alev Çeşidi	STAT _a Duy,	Alev AAS Duy.	Gelişme
As	Ar/H ₂	0,06	0,30	x5,0
Se	Ar/H ₂	0,08	0,26	x3,3
Sn	Hava/H ₂	0,10	0,35	x3,5
Cd	Hava/C ₂ H ₂	0,004	0,010	x2,5
Cu	Hava/C ₂ H ₂	0,015	0,035	x2,3
Pb	Hava/C ₂ H ₂	0,03	0,10	x3,3
Hg	Hava/C ₂ H ₂	0,50	2,30	x4,6
Pt	Hava/C ₂ H ₂	0,9	1,2	x1,3
Au	Hava/C ₂ H ₂	0,05	0,12	x2,4
Ag	Hava/C ₂ H ₂	0,011	0,030	x2,7
Tl	Hava/C ₂ H ₂	0,10	0,28	x2,8
Te	Hava/C ₂ H ₂	0,08	0,20	x2,5

a : Duyarlılık 0,0044 absorbans veren element (analyte) derişimidir.

3.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

3.8.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Beer's yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılr ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunede bulunan derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Ayrıca atomlaşma ve absorbans ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirlirken, en az bir standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir (daha doğrusu analit derişimini kapsayan iki standart kullanılmalıdır). Orijinal eğriden standardın herhangi bir sapması analitik sonucu düzeltmede kullanılabilir.

3.8.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması

Standart ilave yöntemi, numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini tamamen veya kısmen gidermek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması bazen mümkün

olmayabilir.

3.9. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Bazı Analitik Terimler

Atomik absorpsiyon spektrometri 60'dan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir araçtır. Metalik olmayan elementlerin rezonans çizgileri genellikle 200 nm'nin altında bulunur, bu yüzden de spektrometrinin vakumda olmaması nedeniyle onların tayini yapılamaz.

3.9.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 3.4'in ikinci ve üçüncü sütunları, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilen elementlerin bir çoğu için gözlenebilme sınırları hakkında bilgi oluşturur. Karşılaştırma amacıyla diğer atomik yöntemlerin çoğu için de gözlenebilme sınırları verilmiştir. Belirtilen değerler arasındaki küçük farklar önemli değildir. Şöyle ki, büyüklüğün mertebesi 2-3 katı aşarsa önemli olur.

Birçok element için, alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/ml (0,001-0,020 ppm) aralığında bulunur; elektrotermal atomlaşmada, ilgili rakamlar 0,002-0,01 ng/ml ($2 \times 10^6 - 1 \times 10^5$ ppm)'dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

3.9.2. Doğruluk

Ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen bir çok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar. Kesinlik, bir ölçmenin basit olarak tekrarlanmasıyla tayin edilir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak yada bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir.

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

Tablo 3.4. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/ml).

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0.1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

3.9.3. Kesinlik

Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

3.9.4. Standart Sapma

Çok sayıda verinin kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma (20'den az veri için) şu eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N - 1}}$$

3.9.5. Ortalama Değerin Güvenilirliği

Genel olarak laboratuvar koşullarında sonuçlar az sayıda analiz yapılarak değerlendirilir. Bu durumda elde edilen ortalama değer gerçek değerden farklı olabilir. Verilen sonuç değerinin hangi güvenilirlik seviyesinde ve verilen hata sınırları içerisinde kabul edilebileceğinin belirtilmesi gerekir. Güvenilirlik sınırları % kaç olasılıkla, verilen ortalama değer için belirtilen standart sapma değerleri arasında olduğunu gösterir. Genelde kullanılan güvenilirlik seviyesi %95'dir ve buna karşı gelen hata sınırları $\pm 1,96 S$ 'dir.

3.9.6. Duyarlılık

Derişim (C)'ye karşı, sinyal (I) değişiminin eğimi DC/DI değeri duyarlılık olarak tanımlanır. AAS için duyarlılık 1/Eğim olarak alınır ve genelde 0,0044 Absorbans veren derişim duyarlılık olarak tanımlanır.

3.9.7. Tayin Sınırı ve Dinamik Aralık

Gözlenebilme sınırı 3S ile verilirse dahi çok düşük olduğundan gerçek tayinler için sınır standart sapma değerinin eşdeğer derişimin bazen 5 veya 10 katı olarak alınır ki, bu değer tayin sınırı olarak tanımlanır. Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

3.9.8. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü olarak (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

3.9.9. Student (t) testi

Geliştirilen bir metodun güvenilirliğinin tesbiti için uygulanan bir istatistik metodudur. Bu yöntemde, yeni metod ile elde edilen verilerin ortalaması X_1 , güvenilir metod ile elde edilen verilerin ortalaması X_2 ile karşılaştırılır.

$X_1 - X_2$ farkı $ts\sqrt{(N_1+N_2)/N_1 \times N_2}$ istatistiksel sonucundan küçük veya eşit ise iki ortalama arasındaki farkın önemsiz (anlamsız) olduğu yani belirli bir hatadan kaynaklanmadığı sonucuna varılır. $X_1 - X_2$ farkının $ts\sqrt{(N_1+N_2)/N_1 \times N_2}$ istatistiksel sonucundan büyük çıkması halinde iki

ortalama arasındaki farkın önemli (anlamlı) olduğu yani belirli bir hatadan kaynaklandığı ve bu metodun güvenilir olmadığı sonucuna varılır. Eşitlikteki t serbestlik derecesine bağlı olarak tablolardan bulunur. Standart sapma s ortak Standard sapma olup

$$S_{\text{ortak}} = \sqrt{(\sum x_1^2 - (\sum x_1)^2/N_1 + \sum x_2^2 - (\sum x_2)^2/N_2)/(N_1 + N_2 - 2)}$$

Eşitliklerdeki N_1 ve N_2 sırasıyla yeni yöntem ve güvenilir yöntemlerle elde edilen verilerin sayısıdır. $\sum x_1^2$ ise yeni metod ile elde edilen her bir sonucun karelerinin toplamını, $(\sum x_1)^2$ da yeni metod ile elde edilen sonuçların toplamının karesini göstermektedir.

3.10. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Analitik bir cihaz olarak ICP-MS iki üniteden oluşmaktadır:

- 1) İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve
- 2) Kütle spektrometresi (MS).

Analiz edilmek istenen örnekteki elementler ICP de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine gönderilirler ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak ölçülürler. ICP-MS'teki plazma optik emisyon spektrometresinde kullanılan Argon (Ar) plazması ile aynıdır. Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjileri Argonun iyonlaşma enerjisinden (15.76 eV) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde pozitif iyonlara dönüşürler. Bir ICP-MS cihazında esas olarak şu bölümler bulunmaktadır:

1. Örnek gönderici sistem,
2. ICP,
3. Aktarıcı koniler (interface cones),
4. İyon lens sistemi,
5. Kütle seçici (mass filter),
6. Dedektör (electron multiplier tube) ve
7. Vakum sistemi.

ICP-MS direk olarak çözeltide iz element derişimlerinin belirlenmesinde uygundur. Birçok element için gözlenebilme sınırı ng/L'nin (ppb ve daha düşük derişimler) altındadır. Çok sayıda elementi aynı anda analiz edebilme özelliği sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. ICP-MS'in

Çalışma aralığı diğer yöntemlere oranla oldukça geniştir. Birçok element için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir ve bu farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda analizine olanak sağlamaktadır. Değişik rnek gndericilerle eşleştirildiğinde ICP-MS, sıvı örnekler dışında katı örneklerin analizinde de sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır (Laserle aşındırma-Laser Ablation-ICP-MS). Diğer tekniklerle de eşleştirilebilen örnek gönderme sistemleri (hidrür oluşturma, elektrotermal ısıtma, lazerle parçalama, akışa enjeksiyon sistemi, çeşitli sisleştiriciler, vb.) aynı şekilde ICP-MS ile de kullanılabilir. ICP-MS'e likit kromatografisi (LC), iyon kromatografisi (IC) ve gaz kromatografisi (GC) gibi kromatografik sistemler de eklenerek elementlerin türleri oldukça hassas bir şekilde belirlenebilmektedir [60].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Bu çalışmada ATI UNICAM 929 Model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), tekli ATI UNICAM oyuk katot lambaları ile birlikte kullanıldı. Ayrıca Cd, Pb ve Cu tayinlerinde duyarlılığı arttıran atom tutucu yarıklı tüp (Slotted Tube Atom Trapper (STAT)) te AAS ye aksesuar olarak takılarak kullanıldı. Analiz edilen elementlerin Alevli AAS ile ilgili parametreleri Tablo 4.1. de verilmiştir.

Kullanılan diğer yardımcı gereçler şunlardır.

- a- Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı
- b- Santrifüj
- c- Elektronik Terazi
- d- Etüv
- e- Kül Fırını
- f- Mikrodalga Fırın
- g- Teflon Bomba
- h- Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, mezür, balonjoje v.s. cam malzeme

Tablo 4.1. Ölçümlerle ilgili parametreler [61].

Element	Cd	Pb	Cu
Dalga Boyu (nm)	228.8	217.0	324.8
Alev Tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Asetilen Akış Oranı (L/min)	0.5	0.5	0.5
Hava Akış Oranı (L/min)	4	4	4
Ortalama Uygulanan Akım Şiddeti (mA)	4	7.5	3
Yarık Uzunluğu (nm)	0.5	0.5	0.5
Zemin Düzeltmeleri	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası

4.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

a-) Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Cd stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Cd standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı.

Pb stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Pb standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı.

Cu stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Cu standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı.

4.3. Bitki Örneklerinin Temini, Hazırlanması ve Çözünürleştirilmesi

Gaziantep Çimento, Gaziantep sanayi sitesi ve Gaziantep Başpınar sanayi sitesi civarı gibi endüstriyel bölgelerden çam türleri, zakkum, atkestanesi, akasya, asma, söğüt, dut, çınar, ardıç, zeytin, yeni dünya ve benzeri bitkilerin yaprakları temin edildi. Örnek alımında bitkiyi temsil etmesi için ağacın farklı yönlerinden yapraklar alınarak karıştırıldı. Örnekler musluk suyu ile iyice yıkandıktan sonra saf su ile durulandı. Bitki örneklerinin adlandırılması Biyoloji bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Şemsettin CİVELEK ve doktora öğrencisi Murat KÜRŞAT'ın danışmanlığında yapıldı.

Bitki örnekleri etüvde 95⁰C'de kurutulduktan sonra (yaklaşık 24 saat) sabit tartıma getirildi.

4.3.1. Kuru Çözme

Kurutulmuş örneklerden 0.5-1.0 gr arasında tartılan bitkiler fırında 200, 300, 400 ve 450 ⁰C' de gaz çıkışları bitinceye kadar bekletildikten sonra 480⁰C' de 4-6 saat arasında beyaz kül haline getirildi. Kül örnekleri 1/1' lik HNO₃ / H₂O₂ karışımından 2 ml eklenerek kuruluğa kadar ısıtıldı. 2 ml' lik çözücü karışımı tekrar eklenerek kurutma işlemi tekrarlandı. Kalıntıya 2 ml 1 M HNO₃ eklendi. Gerekirse santrifüj işleminden sonra berrak çözeltiler AAS ile ölçüldü.

4.3.2. Mikrodalga İle Çözme

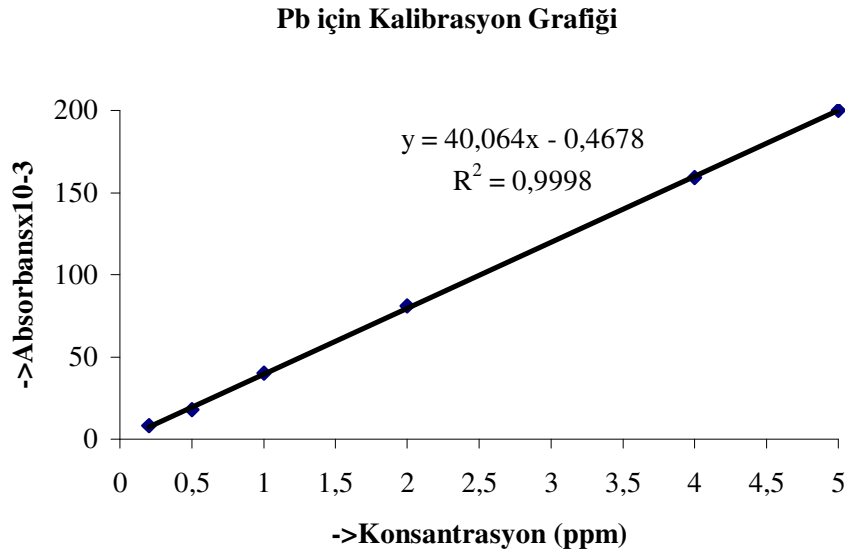
0.2 gr' lık kurutulmuş örnekler teflon bombalara konarak HNO₃/H₂O₂ nin 2 ml' lik (1/1) asit karışımı eklendi ve 450 watta 3 dakika süre ile ısınladı. Soğutulmadan sonra örneklere 2 ml daha aynı çözücü karışımı eklenerek 3 dakika daha ısınladı. Elde edilen berrak karışıma 0.1 M HNO₃' in uygun hacimleri eklenerek 3 ml' ye seyreltildi. Santrifüjleme işleminden sonra elde edilen berrak çözeltinin AAS' de ölçümü yapıldı.

4.4. Toprak Örneklerinin Analizi

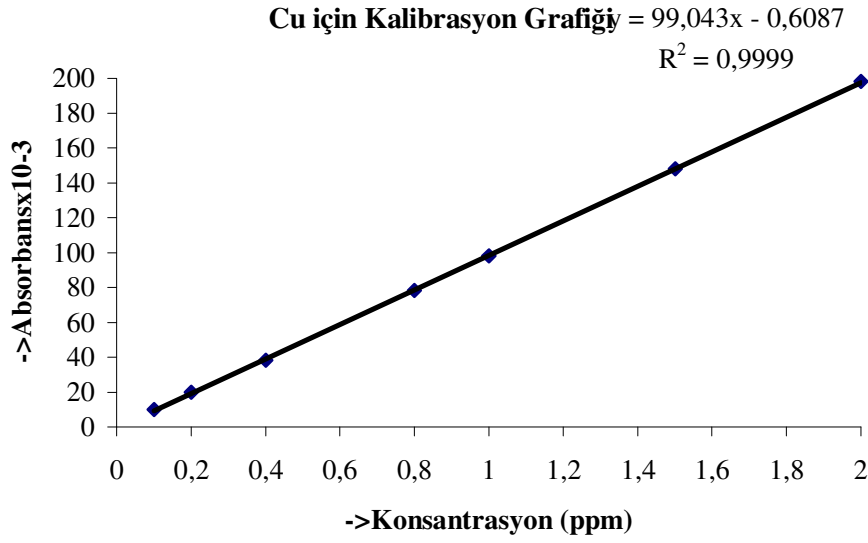
Bitki örneklerinin alındığı yerlerden toprak örnekleri de temin edildi. Kurutma işleminden sonra öğütülen 0.2 gr'lık toprak örneklerine 2 ml derişik $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ çözücü karışımının 1/1'lik karışımı eklendi. Kuruluğa kadar ısıtmadan sonra 2 ml daha aynı çözücü karışımından eklendi. Soğutulan kalıntıya 3 ml 1 M HNO_3 eklenerek santrifüjlendi. Santrifüj işleminden sonra elde edilen berrak çözeltilerin AAS' de ölçümü yapıldı.

4.5. Kalibrasyon Grafikleri

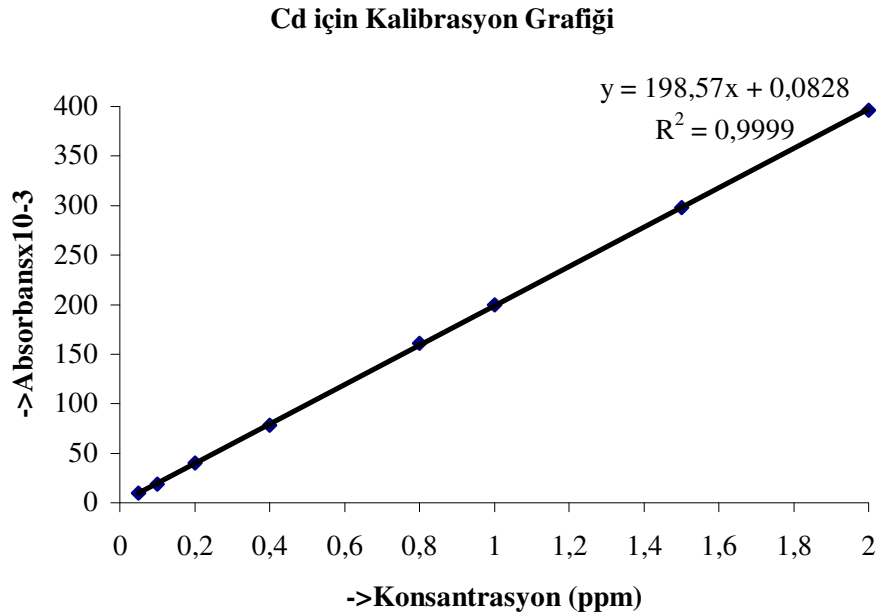
AAS ile direk ölçümler yapılarak çalışılan elementler için elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.1-4.2-4.3' de verildi. Şekillerden de görüldüğü gibi lineer çalışma aralığı Pb için 0.2-5, Cd için 0.05-2.0 ve Cu için 0.1-2.0 ppm olarak gözlemlendi.



Şekil 4.1. AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiğı.



Şekil 4.2. AAS ile Cu için elde edilen kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.3. AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği.

4.6. Atom Tutucu Yarıklı Tüp (STAT) ile AAS Duyarlılığının Arttırılması

AAS' de aspire edilen çözeltinin sadece % 10' u alev ortamına taşınıp atomlaştığından duyarlılığın bağıl olarak kötü olmasına neden olmaktadır. AAS' nin duyarlılığını olumsuz etkileyen diğer önemli bir faktör atomların ışık yolunda uzun süre kalmayıp hızla terk etmeleridir. Atomların

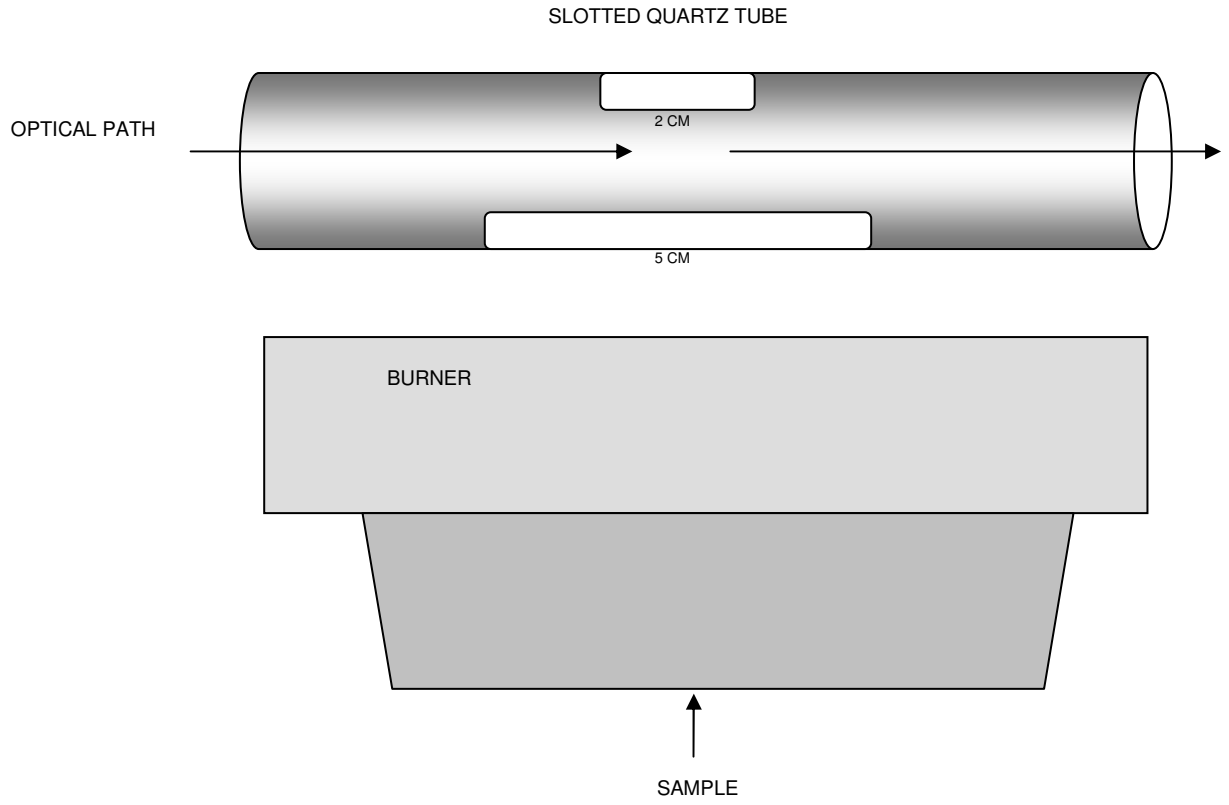
ışık yolunda kalma süresini arttırmakla duyarlılığı arttırılabileceği öteden beri bilinmektedir. STAT'ın kullanılması bu amaçla en çok ilgi gören bir teknik olmuştur [62-72].

Bu çalışmada, AAS' de duyarlılığın arttırılması amacıyla farklı çap ve uzunluklardaki kuvars tüplerle çalışıldı. Alevin girdiği kuvars tüpün 5 cm' lik alev giriş yarığına karşı çıkıştaki yarık uzunluğu değiştirilerek duyarlılıktaki artış araştırıldı. Bu amaçla 0.5-1.0-1.5-2.0-2.5-3.0-4.0 cm' lik çıkış yarıkları bulunan kuvars tüpler temin edildi. Ayrıca yapılan deneylerde tüpün et kalınlığının ve uzunluğunun da duyarlılığı etkilediği gözlemlendi. Bu nedenle kuvars tüpe ait bu özellikler de değiştirilerek en iyi duyarlılık elde edilmeye çalışıldı.

Et kalınlığı 1.5 mm olan, uzunluğu 12 cm' lik kuvars tüplerle elde edilen duyarlılık artışları Tablo 4.2' de, et kalınlığı 1 mm ve tüp uzunluğu 11 cm olan kuvars tüplerle elde edilen duyarlılık artışları Tablo 4.3'te, et kalınlığı 1.5 mm ve tüp uzunluğu 11 cm olan kuvars tüplerle elde edilen duyarlılık artışları ise Tablo 4.4' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi uzunluğu 12 cm, et kalınlığı 1.5 mm ve çıkış yarığı 1.0 cm olan kuvars tüplerle en iyi duyarlılık sağlandı.

4.7. ICP-MS ile Analiz

Bu amaçla bazı bitki örnekleri Kanada'daki ACME laboratuvarına gönderilip Perkin-Elmer Elan 9000 model ICP-MS ile element analizleri yapıldı. ICP-MS için çalışma şartları aşağıdaki şekilde uygulandı. Plasma gaz akış hızı; 15 L min⁻¹, taşıyıcı gaz akış hızı; 0.9 L min⁻¹, örnek alma hızı; 1.0 mL min⁻¹.



Şekil 4.4. Bu çalışmada kullanılan STAT

Tablo 4.2. Et Kalınlığı 1.5 mm ve Tüp Uzunluğu 12 cm olan Kuvars Tüplerle Elde Edilen Duyarlılık Artışları.

Tüp İç Çapı (mm)	Çıkış Yarıklı Uzunluğu (cm)	Tüp Uzunluğu (cm)	Duyarlılık Artışı		
			Cd	Pb	Cu
6	4	12	7	4	1
6	3	12	9	5.5	2
6	2.5	12	10	6	2
6	2	12	11	6.5	3
6	1.5	12	12	7	3
6	1	12	13	7	3
6	0.5	12	13	7	3
5	3	12	10	5	1
5	2	12	12	5	1
5	1	12	13	6	1
5	0.5	12	13	6	1

Tablo 4.3. Et Kalınlığı 1 mm ve Tüp Uzunluğu 11 cm Olan Kuvars Tüplerle Elde Edilen Duyarlılık Artışları.

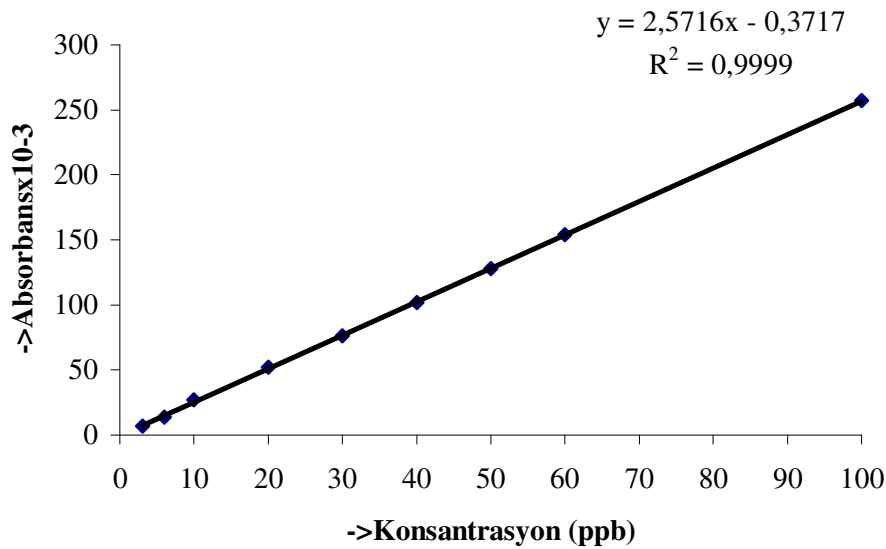
Tüp İç Çapı (mm)	Çıkış Yarık Uzunluğu (cm)	Tüp Uzunluğu (cm)	Duyarlılık Artışı		
			Cd	Pb	Cu
6	3	11	6	3.5	1
6	2	11	7	4	2
6	1.5	11	8	5	2
6	1	11	9	5.5	2
6	0.6	11	9	5.5	2

Tablo 4.4. Et Kalınlığı 1.5 mm ve Tüp Uzunluğu 11 cm lik Tüplerle Elde Edilen Duyarlılık Artışları.

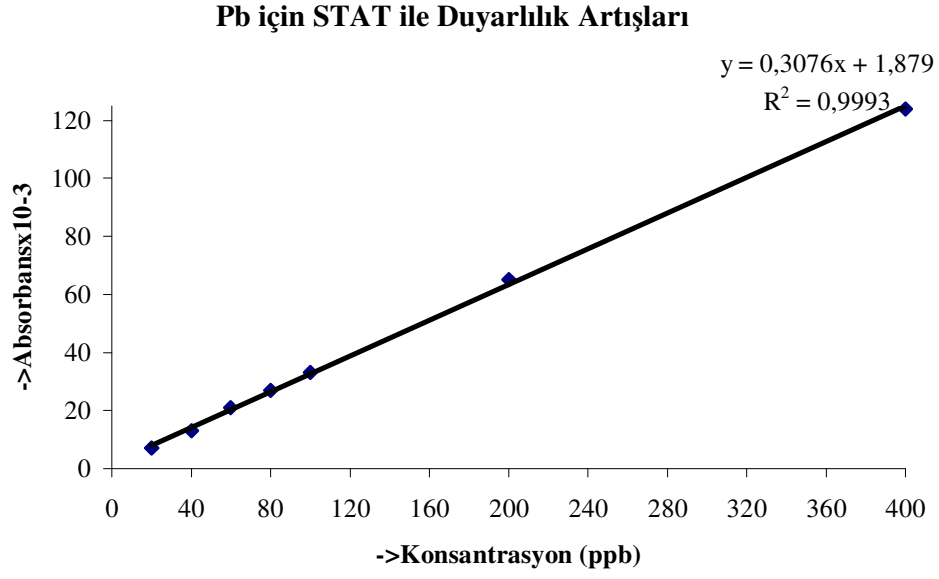
Tüp İç Çapı (mm)	Çıkış Yarık Uzunluğu (cm)	Tüp Uzunluğu (cm)	Duyarlılık Artışı		
			Cd	Pb	Cu
6	3	11	8	5	2
6	2	11	9	5.5	3
6	1.5	11	10	6	3
6	1	11	11	6.5	3
6	0.6	11	11	6.5	3

Bu verilerden yararlanarak elde edilen optimum kuvars şartlarında (Çıkış yarığı 1.0 cm, iç çapı: 6 mm, et kalınlığı 1.5 mm, tüp uzunluğu 12 cm gibi) elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.5-4.6-4.7’ de verildi. Şekillerden de görüldüğü gibi 3 ppb Cd, 20 ppb Pb ve 25 ppb Cu optimize edilen kuvars tüplerle ölçülebilmektedir.

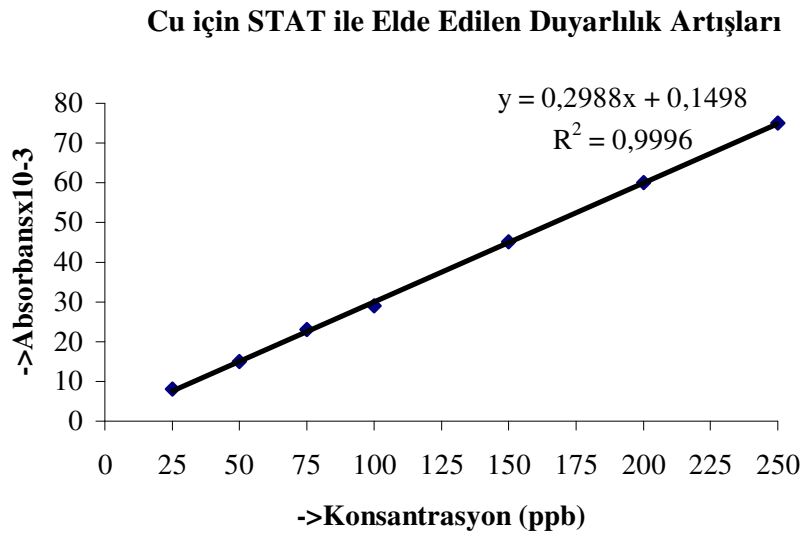
Cd için STAT ile Elde Edilen Duyarlılık Artışları



Şekil 4.5. STAT ile en iyi duyarlılığın elde edildiği şartlarda Cd kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.6. STAT ile en iyi duyarlılığın elde edildiği şartlarda Pb kalibrasyon grafiği



Şekil 4.7. STAT ile en iyi duyarlılığın elde edildiği şartlarda Cu kalibrasyon grafiği

4.8. Toprak analiz sonuçları

Tablo 4.5’ te görüldüğü gibi çalışılan bölgelere ilişkin toprak örneklerinde Cd derişimi 142-656 ppb aralığında bulunmuştur. Çeşitli ülkelerdeki topraklar için bulunan Cd konsantrasyonları 60-1100 ppb arasında değişmektedir [73]. Ancak metal işleme endüstrileri civarındaki topraklarda bu değer 1781 ppm e kadar çıkabildiği belirtilmiştir. Toprak pH’ ının düşmesiyle topraktan gıda zincirine geçen Cd miktarının önemli oranda artacağı belirtilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre 2010 yılında pH’ ı 5 olan topraklarda yetişen bitkisel gıdalardan kaynaklanan Cd için PTWI (haftalık geçici olarak alınmasına müsaade edilen sınır değeri) dozunun 1200 mikrograma yükseleceği öngörülmektedir. Bu ise şu anda insanlar tarafından alınmasına müsaade edilen sağlıkla ilgili sınır değerin 3 katından fazladır.

Zirai amaçlı topraklarda müsaade edilen metal konsantrasyonları toprağın pH’ ına bağlı olarak belirlenmiştir. Ülkemizde bu sınırlamalar, $pH \leq 6$ ve $pH > 6$ olması durumunda Cd için sırasıyla 1 ve 3 ppm, Pb için 50 ve 300 ppm ve Cu için 50 ve 140 ppm’ dir [74]. Alman yasalarına göre zirai amaçlı toprakta Cd sınır değeri 0.4 ppm olarak belirlenmiştir [42].

Tablo 4.5. Gaziantep sanayi, çimento ve akü civarı toprağında bulunan eser metal konsantrasyonları.

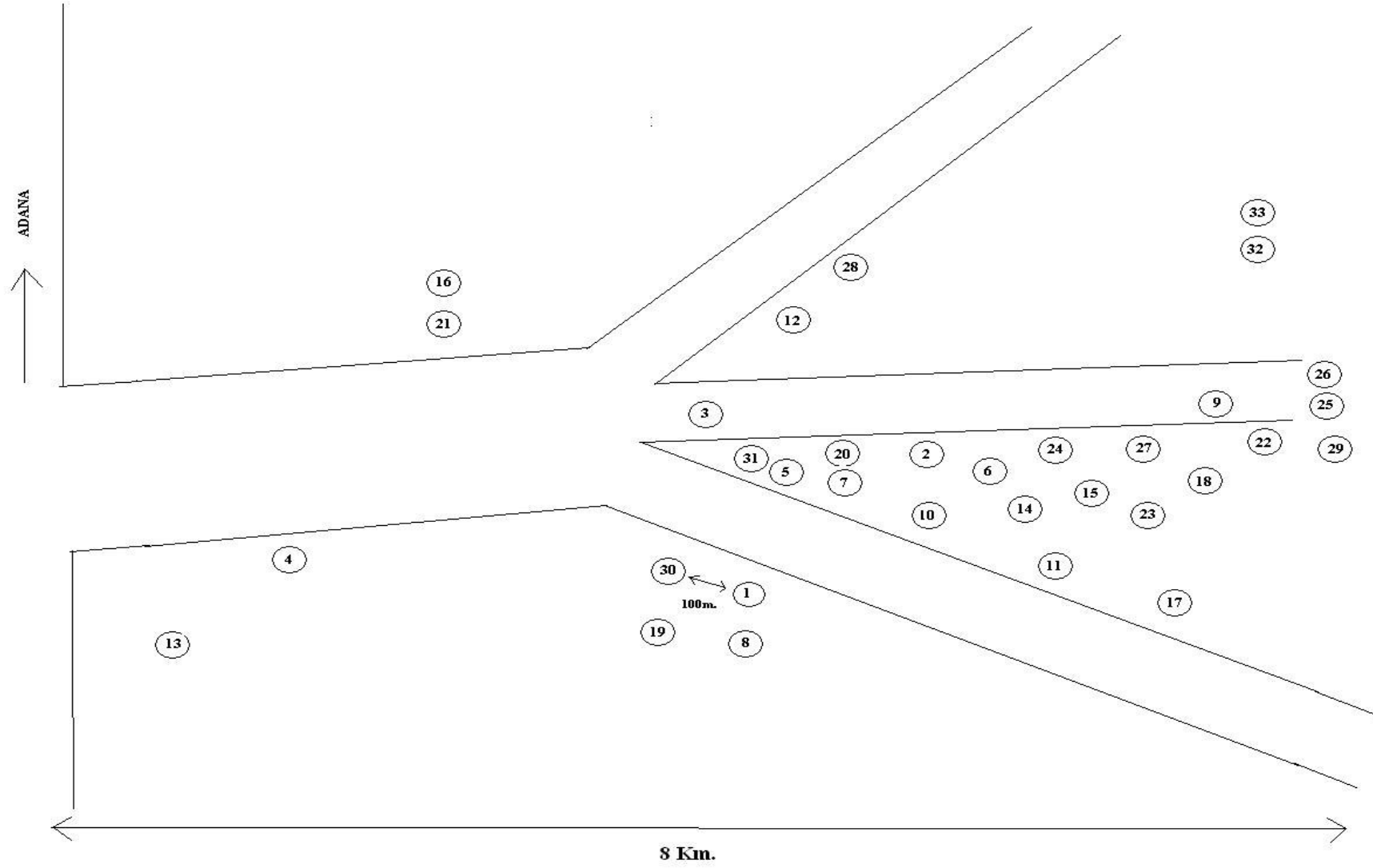
Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})
G-Ç	3	363±30	44±8	20±4
	5	465±47	50±7	15±3
G-S	26	444±45	602±65	37±5
	33	142±6	261±22	31±4
	27	623±58	415±36	38±6
	29	377±34	469±50	24±4
	23	656±69	27±3	20±4
G-B	11	626±80	11±2	17±4
G-Karşıyaka	kavşak	273±18	38±2	30±3
Vet. Fak.		268±15	17±2	12±3

4.9. Bitkilerle yapılan çalışma sonuçları

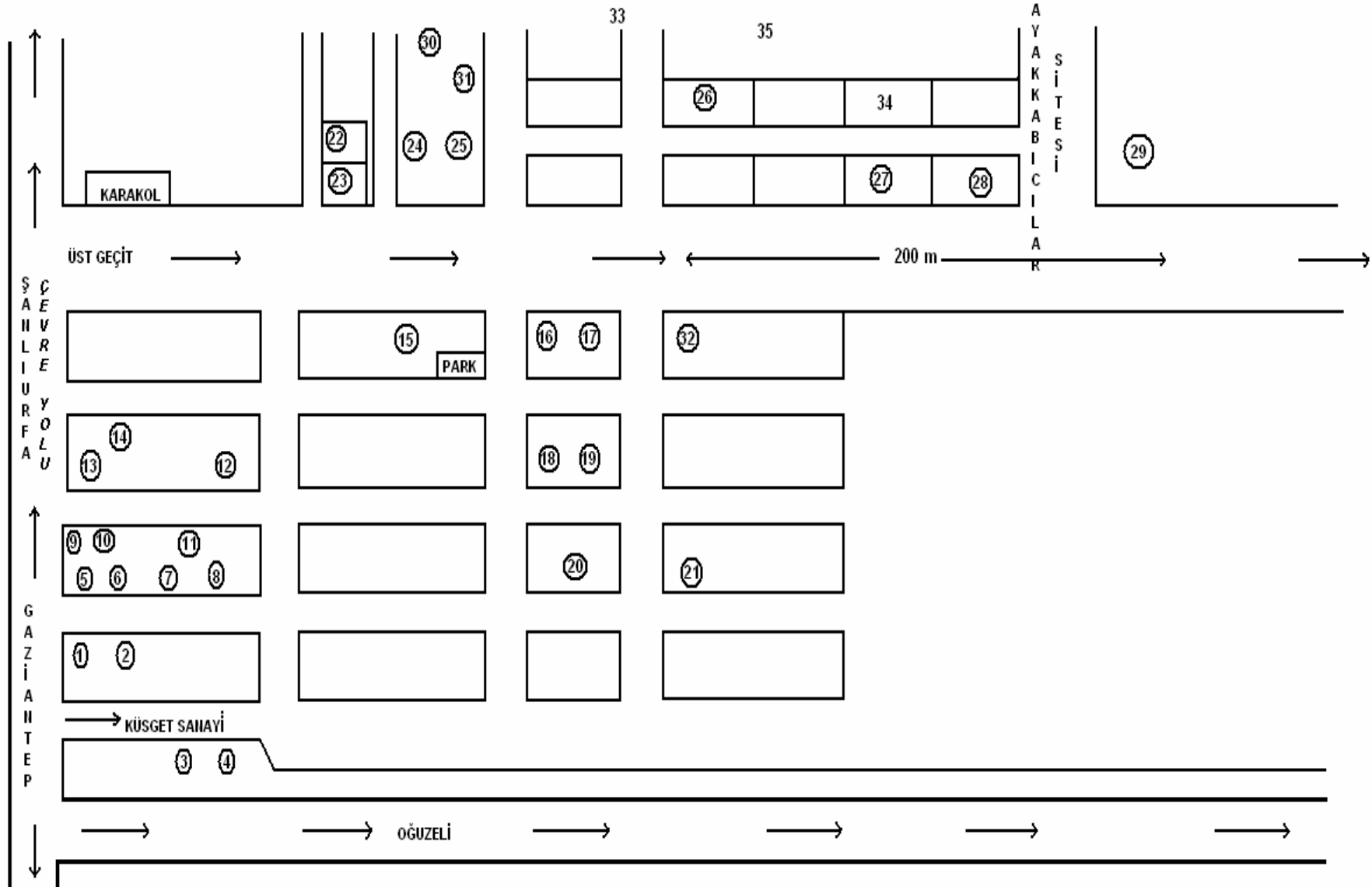
Çevre kirliliğinin derecesini belirlemek ve biyotemizlemede kullanılabilecek bitkileri tespit etmek için kirlenmiş olarak kabul edilen (özellikle 26 nolu bölgede bulunan akü fabrikası büyük oranda Pb yaymaktadır) Gaziantep sanayi ve kirlenmemiş yerlerden temin edilebilen bitki yaprakları bölüm 4.3'te anlatıldığı şekilde çözünürleştirildi ve AAS ile analiz edildiler. Şekil 4.1-4.3 ve 4.5-4.7'deki kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyona dönüştürülen sonuçlar aşağıdaki tablolarda bitki türlerine göre verildi. Bitki örneklerinin alındığı noktaları göstermek üzere çizilen Başpınar Sanayi sitesi, sanayi sitesi ve çimento fabrikası alanına ilişkin temsili şemalar Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

Bu şema ve tablolardaki bölgeler; Gaziantep sanayi sitesi (G-S), Gaziantep Başpınar sanayi sitesi (G-B) ve Gaziantep çimento fabrikası (G-Ç) olarak verildiler. Yine herhangi bir kirlenici kaynağın olmadığı yerler ise kontrol bölgesi olarak adlandırıldılar. Gaziantep Başpınar sanayi sitesinde tekstil ağırlıklı fabrikalar olup metal yayan fabrikaların olmadığı anlaşılmıştır. Bu duruma uygun olarak bu bölgeden alınan örneklerin özellikle Pb ve Cu konsantrasyonlarının diğer bölgelerden daha düşük olduğu gözlenmektedir. Analizlerin doğruluğunun tesbiti için bazı bitki yaprakları ICP-MS ile analiz edilerek bulunan sonuçlar aynı örneklerin AAS ile bulunan sonuçları ile karşılaştırıldı. Tablo 4.15'de verilen bu sonuçlara t testinin uygulanması sonucu, AAS ile elde edilen sonuçlar ve ICP-MS sonuçları arasındaki farkın anlamsız olduğu yani aradaki farkın belirsiz hatalardan geldiği anlaşılmıştır. Böylece belirli bir hata olmadığından AAS ile bu matrikslerde metal analizlerinin güvenilir olduğu gözlemlendi.

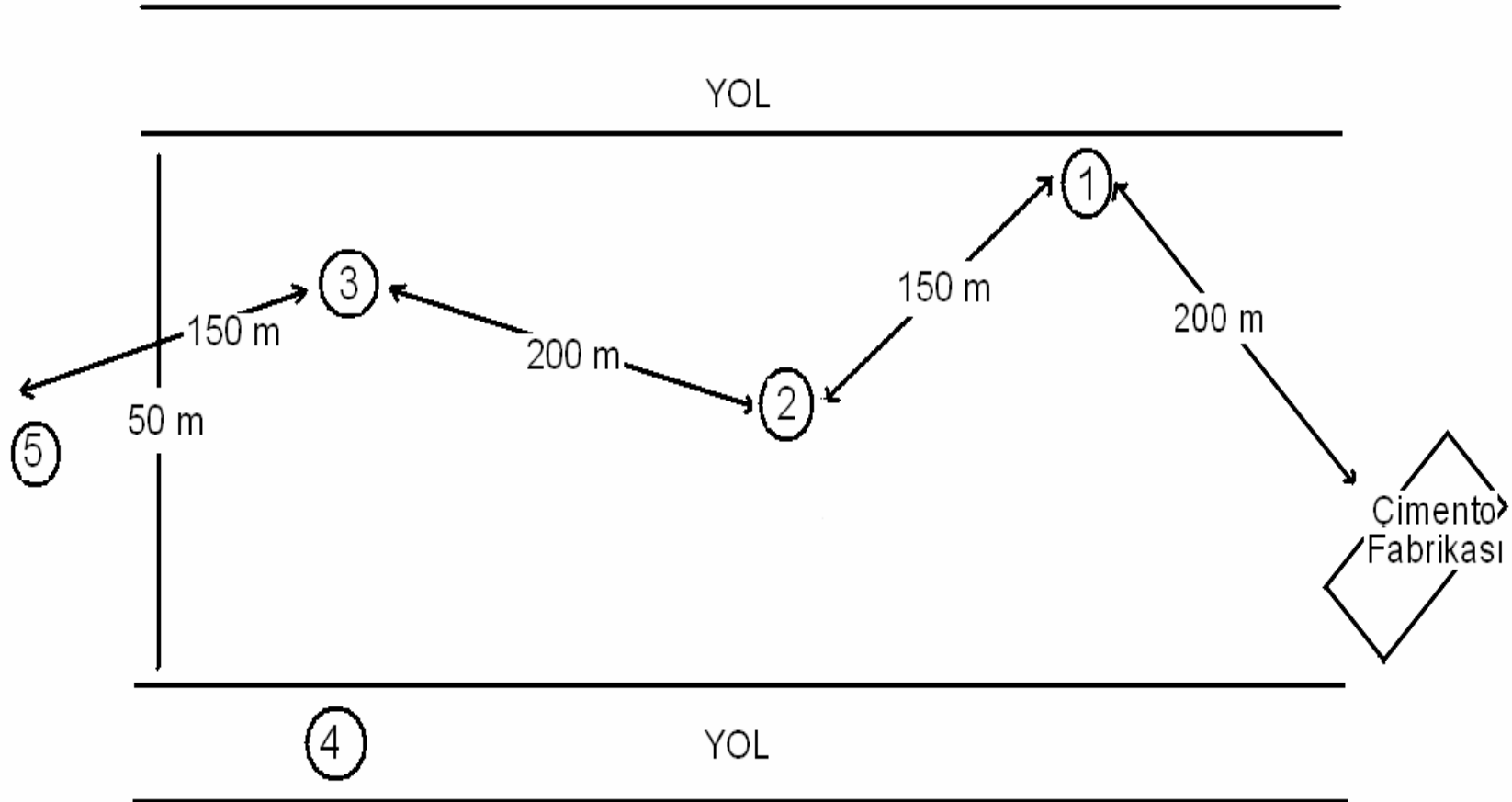
Şekil 4.8. Başpınar sitesinde (G-B) örneklerin alındıkları noktaları gösteren şema.



Şekil 4.9. Sanayi sitesinde (G-S) örneklerin alındıkları noktaları gösteren şema.



Şekil 4.10. Örneklerin alındığı Çimento fabrikası alanı (G-Ç).



Tablo 4.6. *Zakkum (Nerium Oleander)* bitkisinin **yapraklarında** bulunan eser metal konsantrasyonları ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.

Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ref.
G-Ç	2	66±12	2.1±0.5	8.2±1.0	Bu çalışma
G-Karşıyaka	kavşak	80 ±13	1.5±0.4	5.2±0.4	
G-S	20	165±30	27±5	14±3	
	20 çiçek	110±14	62±7	18±4	
	20 meyve	96±17	3.2±0.3	14±1	
	35	79±16	146±24	7.1±0.6	
	26	84±12	2820±345	5.4±0.8	
	26 dal	135±20	1127±138	6.8±0.6	
	33	80±11	15±2	6.4±0.7	
	22	97±19	7.6±0.9	12±0.4	
	17	162±28	48±7	11±1	
	19	192±37	46±8	13±2	
	15	95±21	34±6	4.7±0.6	
	15 meyve	66±8	5.5±0.5	11±2	
G-B	21	56±6	2.1±0.3	3.7±0.5	
İspanya	Porvenier Torneo Kontrol	- - -	0.71 0.91 0.27	4.83 7.04 2.6	19
Sicilya	Polermo Şehri	-	2.8-4.0	5-10	24
Türkiye	Antalya	480	17	4.5	?
İspanya	Huelva	Kirlenmiş	2.15	23.66	14
		Kontrol	0.43	7.3	
İspanya	Huelva	NE (rüzgar)	2.4	21.5	75
		SE (rüzgar)	18.7	408	
Türkiye	Antalya	20-720	2.65-28	3-6	76
Yunanistan	Atina	800	115	-	77

G-Ç: Gaziantep çimento fabrikası alanı

G-S: Gaziantep sanayi sitesi

G-B: Gaziantep Başpınar sanayi sitesi

NE: kuzeydoğu

SE: güneydoğu

İtalik: kirlenmemiş bölgeye göre 10 kat büyük bulunan değerler

Bold: 100 kat; Bold ve italik: 1000 katı

Tablo 4.6' dan görüldüğü gibi Pb yayan ve çalışır durumda olan 26 nolu nokta çevresinden alınan zakkum yapraklarındaki Pb konsantrasyonu kontrol gibi kabul edilebilen kirlenmemiş bölgelerden alınan örneklerdekinden (1.5 ppm) 1880 kez daha büyüktür. Bu nedenle zakkum yaprağının Pb birikimi için hem çevre kirlenmesi için biyomonitör hem de kirlenmiş topraklar için biyotemizleyici (bioremediation) olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı. Ayrıca 26 nolu akü fabrikasının batısında bulunan 15, 17 ve 20 nolu noktalarda uzaklığa bağlı olarak 20-30 kat, güneyindeki 34 nolu noktada ise ölçülen en küçük değer olan 1.5 ppm' den 100 kat daha büyük Pb konsantrasyonu bulundu. Yine aynı tablodan Cd ve Cu birikimi için ise zakkum bitkisi biyomonitör olarak kullanılamayacağı görülmektedir.

Tablo 4.6’ daki Gaziantep sanayi sitesinin (G-S) 26 nolu bölgesi civarında (çalışır durumdaki akü fabrikası) zakkum yapraklarında bulunan aşırı yüksek Pb derişimi bu metalin havadan bitkiye geçtiği şeklinde yorumlanabilir.

Caggiano ve arkadaşları İtalyada endüstriyel bir alandaki atmosfer partiküllerinin metal konsantrasyonları ile delice otu (ryegrass)’ nun ağır metal konsantrasyonlarıyla ilişkisini araştırmışlardır [78].

Vlyssides ve arkadaşları su kaynaklarındaki ağır metallerin su baldıranı (*Apium Nodiflorum*) bitkisi ile uzaklaştırılmasını araştırmışlardır ve bu bitkinin Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, As, Ni, Hg ve Zn’ yu önemli oranda giderdiği gözlemiştir [79].

Aboal ve arkadaşları meşe yaprağı ve pinus pineaster iğnelerinde Al, As, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb ve Zn tayinlerini yapmış ve atmosfer kirlenmesinin biyogöstergesi olan yosunlarla karşılaştırmıştır. Bu çalışmada bu iki bitki türünün özellikle ağır kirlenmiş hava kalitesinin biyogöstergesi olamayacağı sonucuna varmışlardır [80].

Tablo 4.7. At keşanesi (*Aesculus*), ateş dikenini (*Pyreantha Coccinea*) ve söğüt (*Salix*) bitkisinin **yapraklarında** bulunan eser metal konsantrasyonları ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.

Bitki Adı (Latince adı)	Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ref.
<i>at keşanesi</i> (<i>Aesculus</i>)	G-Ç	2	41±8	11±2	5.8±1	Bu çalışma 23
	Belgrad	Botanic Garden/toprak	400/1490	5.4/54	13/30	
		Studentski Park/toprak	4900/1730	20/237	110/98	
		Karadjordjev Park/Toprak	200/1340	9.3/115	13/94	
	İstanbul	şehir merkezi	320	17	-	
	Brezilya		610	<2-1480	-	82
<i>ateş dikenini</i> (<i>Pyreantha Coccinea</i>)	G-Ç	5	45±5	5.7±0.5	4±0.2	Bu çalışma
		5 dal	70±6	4.1±0.3	2.9±0.4	
		5 meyve	35±5	4.2±0.5	7.9±0.6	
		1	155±16	11±1	2.6±0.6	
		1 dal	144±12	4.7±0.3	1.9±0.4	
		1 meyve	104±9	7.7±1.0	6.0±0.7	
	G-Karşıyaka	kavşak	148±24	3.5±0.1	8.1±1.5	
	G-B	3	306±41	4.3±0.4	23±4	
		17	190±21	1.6±0.2	2.7±0.4	
<i>Söğüt (Salix)</i>	G-S	19	272±39	20±1	15±3	7
	Rusya	Monchegorsk (nikele maruz kalmış)	344	1.19	45.1	
	Çekoslovakya	dışarıdan Cd verilmiş	41100	10.9	-	

Tablo 4.7’ de çimento fabrikası alanından alınan at keşanesi yapraklarında bulunan kurşun derişimi literatürdeki kirlenmemiş Belgrad bahçesinin örneklerinden daha büyük ancak yine Belgrad’ın kirlenmiş bölgedekinden daha küçük olduğu görülmektedir. Yine tablodan görüldüğü

gibi ateş diken bitkisinin Cd' a duyarlı olduğu gör÷lmektedir. Gaziantep sanayi sitesinin (G-S) 19 nolu bölge civarından alınmış söğüt yapraklarında ise kontrol olarak kabul edilen örneklerin Pb derişimlerden yaklaşık 20 kat daha büyük olduğu aynı tablodan gör÷lmektedir. Yine bu noktadaki söğüte ait 272 ppb' lik Cd derişiminin aynı noktadan alınan (G-S, 19 nolu nokta) ayva yaprağındaki 12 ppb' lik (Tablo 4.13) Cd' dan 22 kat daha büyük olduğundan söğüt yaprağının Cd için biyomonitör olabileceğı gör÷ldü. Literatürde bazı söğüt türlerinin kuru maddeye göre 100 000 ppb' ye kadar Cd absorpladıkları rapor edilmiştir [42].

Baycu ve arkadaşları İstanbul şehir merkezinin 12 noktasından topladıkları bazı ağaç yapraklarında Cd, Pb, Zn ve Ni tayinlerini yapmışlardır. Bu çalışmada Cd ve Pb için sırasıyla; at kestanesi 0.32-17 ppm, çınar 0.3-12.8 ppm, kavak 0.95-8.34 ppm, akasya da 0.38-15.07 ppm, ortalama dağlar bulmuşlardır. Bütün noktalarda ilkbaharda sonbahara göre daha yüksek Cd konsantrasyonları bulunmuştur. Pb için ise bunun tersi bulunmuştur. Bu sonbahara kadar yaprakların havadan daha çok Pb absorplamasıyla açıklanabilir [81].

Tablo 4.8. Karaçam (*Pinus Nigra*), sarı çam (*Pinus Sylvestris*), ladin ve sedir (*Cedrus libani*) bitkisinin **yapraklarında** bulunan eser metal konsantrasyonları ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.

Bitki Adı (Latince adı)	Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ref.
<i>Karaçam</i> (<i>Pinus nigra</i>)	G-Ç	3	50±7	11±1	4.5±0.9	Bu çalışma
		2	126±15	8.1±1.3	2.5±0.4	
	G-S	30	126±17	13±3	2.9±0.5	
		33	32±6	23±5	4.5±0.8	
		14	68±13	5.3±1.2	2.8±0.5	
		26	57±7	3056±360	6.2±0.8	
		27	52±10	257±46	7.1±0.7	
		1	79±16	25±4	16±2	
	G-B	6	41±9	0.8±0.2	3.3±0.6	
		2	76±15	0.7±0.1	2.3±0.3	
		33	36±6	1.8±0.3	1.8±0.2	
		28	99±6	1.4±0.2	2.6±0.5	
		27	70±11	2±0.3	1.6±0.1	
		7	47±8	1.2±0.2	4.1±0.1	
		4	62±8	2.2±0.2	3.5±0.4	
	Türkiye, Trakya Bölgesi	Min. -Max.	40-680	0.6-82.2	1.54-46.7	25
	Finlandiya	Min.- Max.	370-11200	2.1-298	2.67-401	
	Almanya, Norveç, Polonya, Rusya	Min.- Max.	100-1200	1.7-61.2	1.0-36	
	İspanya	Huelva	Kirli	-	2.85	14
			Kontrol	-	5.05	
	İspanya	Huelva	NE (rüzgar)	-	7.5	74
			SE (rüzgar)	-	5.6	
	Çekoslovakya	Dışarıdan Cd verilmiş	17300	16.7	-	83
<i>Sedir</i> (<i>Cedrus libani</i>)	G-Ç	2	39±8	7.6±0.9	3.0±0.4	Bu çalışma
		2 meyve	77±13	1.2±0.1	1.9±0.1	
		5	7±2	1.8±0.5	2.4±0.5	
		4	54±9	14±2	2.9±0.3	
	G-B	28	50±5	1.3±0.3	2.4±0.5	
<i>ladin</i>	G-B	11	23±4	1.1±0.2	2.5±0.3	
<i>Sarı çam</i> (<i>Pinus sylvestris</i>)	G-S	18	45±3	6.6±0.6	3.2±0.5	Bu çalışma
	Rusya	Monchegorsk, (nikele maruz kalmış)	118	256	48.4	7
	Bulgaristan (kontrol)	1 yaş	90	2.27	-	17
		2 yaş	180	3.0	-	

Tablo 4.8’ de görüldüğü gibi 26 nolu bölgedeki karaçam yapraklarındaki Pb konsantrasyonu kirlenmemiş noktalardan alınan ve kontrol grubu olarak kabul edilebilen karaçam yapraklarındaki (0.7 ppm) Pb konsantrasyonlarından yaklaşık 4365 kat daha daha büyüktür. Ayrıca 27 nolu bölgeden alınan karaçam (*Pinus Nigra*) yapraklarındaki Pb konsantrasyonu kirlenmemiş noktalardan alınan ve kontrol grubu olarak kabul edilen karaçam yapraklarındaki Pb konsantrasyonlarından yaklaşık 250-350 kat daha büyüktür. Bu noktanın 26 nolu bölgeye yakın olması nedeniyle bu sonuç beklenen bir sonuçtur. Bu nedenle Pb birikimi için zakkum yaprakları gibi karaçam da hem çevre kirlenmesi için

biyomonitor hem de kirlenmiş topraklar için biyotemizleyici olarak kullanılabilir. Ayrıca Rusya’ da nikel maruz kalmış bölgede yetişen sarı çam yapraklarında da kontrol grubuna göre yüksek (yaklaşık 100 kat) Pb derişimleri elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4.9. Akdeniz servisi (*Cupressus Sempervirens*) ve Arizona servisi (*Cupressus Arizonica*) bitkisinin **yapraklarında** eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.

Bitki Adı (Latince adı)	Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})
Akdeniz servi (<i>Cupressus Sempervirens</i>)	G-Ç	2	85±15	24±3	2.7±0.4
		2 dal	111±16	28±4	3±0.4
		3	95±18	33±5	2.4±0.3
		1	68±8	20±4	2.2±0.4
		Samandağı kontrol	17±5	1.6±0.2	2.3±0.6
		5	51±7	11±3	2.2±0.3
	G-Ç kozalak tohumu	5	45±8	0.2±0.08	12±2
		2	75±12	0.2±0.06	7.1±0.8
	G-Karşıyaka	Kavşak	61±12	1.9±0.3	6±1
	G-S	35	88±14	485±62	7.2±2
		26	93±13	5768±687	6.1±1.0
		12	61±12	28±5	4.7±1
		23	77±15	15±4	4.8±0.5
	G-B	25	123±20	3.9±0.8	3.4±0.5
		10	107±23	1.4±0.5	1.8±0.2
		8	29±3	4.1±0.7	2.8±0.5
		16	121±26	1.5±0.4	3.4±0.8
	kontrol	Veterinerlik, (F.Ü)	20±1	1±0.2	2.1±0.1
	kontrol meyvesi	Veterinerlik, (F.Ü)	15±2	0.6±0.08	6.4±0.7
Arizona servi (<i>Cupressus Arizonica</i>)	G-S	12	80±11	13±2	4.2±0.4
		26	180±8	5340±690	6.4±0.6
		29	91±10	375±46	4.5±0.5
		5	52±11	19±6	3.6±1
		20	100±10	41±7	5.5±0.4
		13	37±8	5.5±0.7	2.9±0.7
		21	83±15	4.3±0.8	5.4±0.9

Tablo 4.9’ dan görüldüğü gibi 26 ve 35 nolu bölge civarından alınan Akdeniz servisi (*Cupressus Sempervirens*) yapraklarında Pb konsantrasyonu kontrol grubu olarak kabul edilebilen kirlenmemiş bölgelerden (Samandağı ve Elazığ Fırat Üniversitesi gibi) alınan Akdeniz servisi yapraklarındaki Pb konsantrasyonundan sırasıyla 5768 kat ile 485 kat daha yüksektir. Ayrıca çimento fabrikası civarı (G-Ç) ve sanayi bölgesinin (G-S) 12 ve 23 nolu noktalarından alınan Akdeniz servisi yapraklarında bulunan Pb konsantrasyonu ise kontrol grubuna göre yaklaşık 15-30 kat daha büyük olduğu görülmektedir. Yine 26 nolu bölge civarından alınan Arizona servisi yapraklarındaki Pb konsantrasyonu kontrol grubu olarak kabul edilen kirlenmemiş bölgelerden alınan Arizona servisi

yapraklarında bulunan Pb konsantrasyonlarından yaklaşık olarak 1200-1300 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca 29 nolu bölgedeki Arizona servisi yapraklarında kontrol olarak kabul edilebilen az kirlenmiş bölgedeki Arizona servisi yapraklarındaki Pb konsantrasyonlarından yaklaşık 90 kat daha yüksektir. Bu nedenlerle hem Akdeniz servisi hem de Arizona servisi Pb birikimi için hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olarak kullanılabilir.

Tablo 4.10. *Ardıç (Juniperus)* ve *mazı (Bioda Thuja)* bitkisinin **yapraklarında** eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.

Bitki Adı (Latince adı)	Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ref.
<i>Mazı</i> (<i>Bioda Thuja</i>)	G-S	18	157 $\pm$ 13	56 $\pm$ 7	4.9 $\pm$ 0.5	Bu çalışma
		25	69 $\pm$ 9	58 $\pm$ 6	3.1 $\pm$ 0.3	
		24	71 $\pm$ 8	32 $\pm$ 5	5 $\pm$ 1	
		27	81 $\pm$ 9	367 $\pm$ 51	4.0 $\pm$ 0.6	
		26	134 $\pm$ 9	2200 $\pm$ 304	5.9 $\pm$ 0.9	
		33	44 $\pm$ 9	154 $\pm$ 18	2.8 $\pm$ 0.2	
	G-B	9	270 $\pm$ 30	1.2 $\pm$ 0.2	1.8 $\pm$ 0.5	
	G-Karşıyaka	kavşak	100 $\pm$ 14	3.8 $\pm$ 0.5	5.0 $\pm$ 0.8	
<i>Ardıç</i> (<i>Juniperus</i>)	G-S	16	82 $\pm$ 16	47 $\pm$ 4	4.3 $\pm$ 0.5	
		2	68 $\pm$ 10	15 $\pm$ 4	6.2 $\pm$ 1	
		9	43 $\pm$ 8	6.1 $\pm$ 0.8	2.3 $\pm$ 0.2	
		8	73 $\pm$ 12	23 $\pm$ 2	6.3 $\pm$ 0.8	
	Litvanya		60	0.57	-	84

Tablo 4.10' dan da görüldüğü gibi 26 nolu bölge civarından alınan mazı yapraklarındaki Pb konsantrasyonu kontrol grubu olarak kabul edilen kirlenmemiş bölgelerden alınan mazı yapraklarındaki Pb konsantrasyonlarından (1.2 ppm) yaklaşık 1800 kat daha yüksek bulunduğu görülmektedir. Ayrıca 33 ve 27 nolu bölgelerin 26 nolu bölgeye yakın olmasından dolayı, 33 ve 27 nolu bölgedeki mazı yapraklarındaki Pb konsantrasyonları kirlenmemiş bölgelerdeki mazı yapraklarındaki Pb konsantrasyonlarından sırasıyla yaklaşık 130 ve 300 kat daha büyük Pb konsantrasyonuna sahip olması beklenen bir sonuçtur. Yine 16 nolu bölge civarında yetişen ardıç bitkisinin yapraklarında kontrol grubuna göre yaklaşık 10 kat daha yüksek Pb konsantrasyonu bulunduğu görülmektedir. Böylece mazı yapraklarının Pb için hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Ceburnis ve Steinnes yaptıkları çalışmada ardıç iğnelerinin yosunlar kadar atmosferdeki ağır metallerin (Mn hariç) biyogöstergesi olamadıklarını bulmuşlardır [84].

Liken ve yosunlar kökleri olmadığından havadaki metal kirliliğinin biyogöstergesi olarak yaygın kullanılmaktadırlar [85].

Tablo 4.11. *Akasya (Acacia Robinia)*, *Dut (Morus L.)* ve *Çınar(Platanus)* bitkisinin **yapraklarında** eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.

Bitki Adı (Latince adı)	Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ref.
<i>Akasya</i> (<i>Acacia</i>)	G-S	31	16 $\pm$ 5	5.3 $\pm$ 0.7	4.2 $\pm$ 0.6	Bu çalışma
		3	63 $\pm$ 8	3.4 $\pm$ 0.4	6.9 $\pm$ 1.1	
		11	68 $\pm$ 6	6.2 $\pm$ 0.8	9.7 $\pm$ 1.4	
		6	19 $\pm$ 4	5.4 $\pm$ 0.7	11 $\pm$ 0.2	
		26	59 $\pm$ 5	1865$\pm$234	9.2 $\pm$ 1.0	
		19	367 $\pm$ 20	21 $\pm$ 5	8.1 $\pm$ 0.2	
		29	62 $\pm$ 8	424$\pm$39	7.3 $\pm$ 0.3	
		34	91 $\pm$ 13	627$\pm$60	11 $\pm$ 1.2	
		33	37 $\pm$ 7	131$\pm$17	7.3 $\pm$ 1.1	
	G-B	15	19 $\pm$ 4	4.1 $\pm$ 0.5	5.3 $\pm$ 0.7	
		24	40 $\pm$ 9	1 $\pm$ 0.2	4 $\pm$ 0.9	
		9	31 $\pm$ 5	1.9 $\pm$ 0.2	3.7 $\pm$ 0.8	
		29	15 $\pm$ 2	1.3 $\pm$ 0.3	2 $\pm$ 0.3	
		32	48 $\pm$ 7	1.2 $\pm$ 0.2	2.6 $\pm$ 0.3	
	Denizli	kontrol	325	11.5	5.3	86
	İstanbul	Şehir merkezi	380	15.07	-	81
<i>Dut</i> (<i>Morus L.</i>)	G-Ç	3	11 $\pm$ 4	0.8 $\pm$ 0.2	4.8 $\pm$ 0.5	Bu çalışma
	G-S	4	40 $\pm$ 6	3.8 $\pm$ 0.5	5.7 $\pm$ 0.2	
		27	31 $\pm$ 8	115$\pm$15	3.3 $\pm$ 0.3	
	G-B	26	48 $\pm$ 8	3.1 $\pm$ 0.6	1.8 $\pm$ 0.2	
		13	18 $\pm$ 2	2.4 $\pm$ 0.4	3.3 $\pm$ 0.3	
	G-Karşıyaka	Kavşak	5 $\pm$ 0.5	0.3 $\pm$ 0.1	3.7 $\pm$ 0.4	
<i>Çınar</i> (<i>Platanus</i>)	G-Ç	3	42 $\pm$ 7	5.5 $\pm$ 0.6	5.5 $\pm$ 0.7	81
		3 (dal)	87 $\pm$ 8	2.3 $\pm$ 0.1	6.6 $\pm$ 0.6	
		1	53 $\pm$ 8	5.3 $\pm$ 0.5	4.6 $\pm$ 0.8	
	G-S	10	45 $\pm$ 6	4.1 $\pm$ 0.3	5.0 $\pm$ 0.4	
		24	18 $\pm$ 2	23 $\pm$ 1	8.5 $\pm$ 0.9	
		26	71 $\pm$ 10	3850$\pm$452	12 $\pm$ 2	
	İstanbul	Şehir merkezi	300	12.8	-	81

Tablo 4.11’ de görüldüğü gibi 26 nolu bölgeden alınan akasya yapraklarındaki Pb konsantrasyonu az kirlenmiş bölgedeki akasya yapraklarındaki Pb konsantrasyonundan yaklaşık 1865 kat daha yüksektir. Ayrıca 33, 29 ve 34 nolu bölge civarından alınan akasya bitkisi yapraklarındaki Pb konsantrasyonu bu bölgelerin 26 nolu bölgeye yakın olmasından dolayı kontrol grubu olarak kabul edilebilen kirlenmemiş bölgelerden alınan akasya bitkisi yapraklarındaki Pb konsantrasyonundan sırasıyla yaklaşık 130-420-620 kat daha yüksektir.

Ayrıca Gaziantep sanayi (G-S) sitesinin 19 nolu bölge civarından alınan akasya yapraklarında Cd konsantrasyonları kontrol grubuna göre yaklaşık 25 kat daha yüksek bulunduğu görülmektedir. Bu nedenle akasya yaprakları Pb için hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olarak, Cd için ise biyomonitör olarak kullanılabilir. Yine tablodan 26 nolu bölge civarından alınan çınar bitkisi yapraklarındaki Pb konsantrasyonunun kontrol grubuna göre yaklaşık 1000 kat daha

yüksek bulunduğu görülmektedir. Benzer şekilde çınar yaprakları da Pb için hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olarak önerilebilir.

Yine tablodan görüldüğü gibi 27 nolu bölge civarından alınan dut yapraklarındaki Pb konsantrasyonu kontrol grubu olarak kabul edilebilen kirlenmemiş bölgelerden alınan dut yapraklarındaki Pb konsantrasyonlarından yaklaşık 140-380 kat daha yüksektir. Ayrıca Başpınar sanayi sitesinin 26 nolu bölgesindeki (G-B, 26) civarındaki dut yapraklarının Cd konsantrasyonu da az kirlenmiş bölgeden alınan dut yapraklarındaki Cd konsantrasyonlarından yaklaşık 10 kat daha yüksektir. Böylece dut yaprakları da Cd için biyomonitör olma potansiyeli vardır. Ayrıca dut yaprakları Pb için ise hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olabileceği söylenebilir.

Tablo 4.12. Zeytin (*Olea Europaea*), yeni dünya (*Eriobotrya Japonica*) ve Asma (*Vitis Vinifera*), mısır, kuşburnu bitkisi **yapraklarında** eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.

Bitki Adı (Latince adı)	Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})
Zeytin (<i>Olea Europaea</i>)	G-Ç	5	24 $\pm$ 3	6.3 $\pm$ 0.6	3.2 $\pm$ 0.3
	G-S	26	45 $\pm$ 4	312 $\pm$ 32	8.1 $\pm$ 1.1
		27	102 $\pm$ 25	250 $\pm$ 24	12 $\pm$ 1
		34	39 $\pm$ 5	165 $\pm$ 15	8.2 $\pm$ 0.4
yeni dünya	G-Ç	3	176 $\pm$ 26	10 $\pm$ 2	2.8 $\pm$ 0.5
	G-S	35	257 $\pm$ 28	158 $\pm$ 17	5.3 $\pm$ 0.5
		26	283 $\pm$ 30	195 $\pm$ 26	6.4 $\pm$ 1.1
		29	208 $\pm$ 23	170 $\pm$ 18	5.2 $\pm$ 0.4
	G-B	20	367 $\pm$ 44	2.3 $\pm$ 0.2	4 $\pm$ 0.6
Asma (<i>Vitis Vinifera</i>)	G-Ç	3	7 $\pm$ 1	1.4 $\pm$ 0.2	6.9 $\pm$ 0.7
	G-S	26	38 $\pm$ 6	183 $\pm$ 21	21 $\pm$ 2
		33	27 $\pm$ 4	35 $\pm$ 3	2.7 $\pm$ 0.2
		27	70 $\pm$ 8	193 $\pm$ 20	7.9 $\pm$ 0.9
		34	32 $\pm$ 5	153 $\pm$ 22	6.5 $\pm$ 0.7
		19	16 $\pm$ 5	9.8 $\pm$ 1.0	6.0 $\pm$ 0.6
	G-B	31	48 $\pm$ 6	4.7 $\pm$ 0.7	4.8 $\pm$ 0.8
Üzüm	beyaz	G-S	19	4 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1
	siyah		19	-	3.9 $\pm$ 0.2
mısır	G-S	24	176 $\pm$ 25	3.9 $\pm$ 0.4	14 $\pm$ 2
kuşburnu	G-B	30	40 $\pm$ 5	1.5 $\pm$ 0.4	3.2 $\pm$ 0.4

Tablo 4.12' den görüldüğü gibi 26 ve 27, 34 nolu bölge civarından alınan zeytin bitkisi yapraklarında bulunan Pb konsantrasyonu kontrol grubu olarak kabul edilen kirlenmemiş bölgelerde yetişen zeytin bitkisi yapraklarında bulunan Pb konsantrasyonundan yaklaşık 40-50 kat daha yüksektir. Yine tablodan 26, 35 ve 29 nolu bölge civarında yetişen yeni dünya bitkisi yapraklarında bulunan Pb konsantrasyonu kontrol grubunununkinden yaklaşık 75-85 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle Pb birikimi için zeytin ve yeni dünya bitkisi yapraklarının çevre kirlenmesi için biyomonitör olarak kullanılabilir. Diğer taraftan yeni dünya yapraklarında diğer bitkilere göre oldukça büyük Cd

konsantrasyonlarının bulunması ve Gaziantep sanayi (G-S) sitesinin 26 nolu bölgesinde yetişen kayısı yaprağındaki Cd konsantrasyonundan (20 ppb) yaklaşık 14 kat daha yüksek olması bu bitki yapraklarının Cd için biyomonitör olabileceği sonucu çıkarılabilir.

Yine aynı tablodan görüldüğü gibi 26 ve 27, 34 nolu bölge civarından alınan asma yaprağındaki Pb konsantrasyonları kontrol grubu olarak kabul edilen kirlenmemiş bölgelerde yetişen asma yapraklarındaki Pb konsantrasyonundan yaklaşık olarak 110-140 kat daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle asma yapraklarında Pb için hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olarak kullanılabilir.

Tablo 4.13. *Kokarağaç (Ailanthus Altissima), Kavak ağacı (Populus nigra), iğde ağacı (eleagnus), erik ağacı (Prunus Domestica), ayva ağacı (Cydonia Oblonga) ve nar ağacı (Punica Granatum)* bitkisi **yapraklarında** eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.

Bitki Adı (Latince adı)	Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ref.
Kokarağaç (<i>Ailanthus Altissima</i>)	G-S	26	115 $\pm$ 13	505$\pm$53	7.1 $\pm$ 0.8	Bu çalışma
		26 çiçeği	70 $\pm$ 10	120 $\pm$ 15	12 $\pm$ 2	
Kavak ağacı (<i>Populus nigra</i>)	G-S	7	49 $\pm$ 5	11 $\pm$ 2	8.1 $\pm$ 1.6	
		29	500 $\pm$ 62	35 $\pm$ 4	3.3 $\pm$ 0.4	
	G-B	4	1280 $\pm$ 60	0.7 $\pm$ 0.1	5.0 $\pm$ 0.7	
	İstanbul	Şehir merkezi	950	8.34	-	81
iğde ağacı (<i>eleagnus</i>)	G-S	26	327 $\pm$ 38	2750$\pm$388	6.9 $\pm$ 0.5	Bu çalışma
		19	106 $\pm$ 10	7.9 $\pm$ 1.1	6.3 $\pm$ 0.6	
erik ağacı (<i>Prunus Domestica</i>)	G-Ç	3	7 $\pm$ 2	6.7 $\pm$ 1.2	4.0 $\pm$ 0.8	
	G-S	35	19 $\pm$ 3	123 $\pm$ 12	5.9 $\pm$ 0.2	
		24	27 $\pm$ 4	34 $\pm$ 7	6.4 $\pm$ 0.8	
nar ağacı (<i>Punica Granatum</i>)	G-Ç	2	36 $\pm$ 4	3.5 $\pm$ 0.6	3.0 $\pm$ 0.2	
		3	44 $\pm$ 6	6.8 $\pm$ 0.8	4.7 $\pm$ 0.6	
ayva ağacı (<i>Cydonia Oblonga</i>)	G-Ç	3	112 $\pm$ 13	4.4 $\pm$ 0.3	5.3 $\pm$ 0.5	
	G-S	22	144 $\pm$ 17	8 $\pm$ 1	5.8 $\pm$ 0.7	
		35	148 $\pm$ 18	193$\pm$20	5.7 $\pm$ 0.7	
		19	12 $\pm$ 3	12 $\pm$ 1	4.9 $\pm$ 0.6	

Tablo 4.13' den görüldüğü gibi 26 nolu bölge civarında yetişen iğde ağacı yapraklarındaki Pb konsantrasyonu kontrol grubuna göre yaklaşık 350 kat, erik ağacı yapraklarında bulunan Pb konsantrasyonu yaklaşık 16 kat, ayva ağacı yapraklarında bulunan Pb konsantrasyonu ise yaklaşık 25-40 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Kokarağaç yapraklarındaki Pb konsantrasyonu aynı bölgede yetişen diğer bitkilerinkinden (erik gibi) 5 kat daha büyük olduğundan biyomonitör olabilme potansiyeline sahiptir. Ayrıca yine akü fabrikası civarında yetişen kavak ağacı ve ayva yapraklarının Cd konsantrasyonları kontrol grubuna göre sırasıyla 10-26 kat ve 12 kat daha yüksek olduğu

görülmektedir. Bu nedenle iğde, erik ve ayva ağacı yaprakları Pb için, kavak ve ayva yaprakları Cd için biyomonitor bitkiler olarak kullanılabilir.

Tablo 4.14. *İncir ağacı (Ficus Carica), ceviz ağacı (Juglans), elma ağacı, kayısı ağacı (armena) ve kiraz ağacı* bitkisi **yapraklarında** eser element konsantrasyonu ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.

Bitki Adı (Latince adı)	Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})
<i>incir ağacı</i> (<i>Ficus Carica</i>)	G-Ç	3	30 $\pm$ 5	3 $\pm$ 0.2	2.5 $\pm$ 0.3
	G-S	19	58 $\pm$ 7	24 $\pm$ 3	5.3 $\pm$ 0.7
		26	80 $\pm$ 6	220 $\pm$ 28	5.6 $\pm$ 0.7
	G-B	19	32 $\pm$ 4	2.5 $\pm$ 0.6	1.7 $\pm$ 0.2
<i>ceviz ağacı</i> (<i>Juglans</i>)	G-Ç	2	18 $\pm$ 4	5.0 $\pm$ 0.4	2.8 $\pm$ 0.5
		3	29 $\pm$ 6	3.8 $\pm$ 0.4	3.5 $\pm$ 0.4
	G-S	27	22 $\pm$ 4	165 $\pm$ 22	7.8 $\pm$ 0.3
		24	22 $\pm$ 5	42 $\pm$ 3	6.8 $\pm$ 0.9
	G-B	22	16 $\pm$ 5	2.7 $\pm$ 0.3	2.4 $\pm$ 0.2
		23	25 $\pm$ 7	2.5 $\pm$ 0.4	3.3 $\pm$ 0.6
<i>elma ağacı</i>	G-B	14	31 $\pm$ 7	2.6 $\pm$ 0.4	2.7 $\pm$ 0.3
<i>kayısı ağacı</i> (<i>armena</i>)	G-S	26	20 $\pm$ 2	97 $\pm$ 8	5.2 $\pm$ 0.8
	G-B	18	24 $\pm$ 2	2.4 $\pm$ 0.4	3.3 $\pm$ 0.1
<i>kiraz ağacı</i>	G-B	1	10 $\pm$ 2	2.9 $\pm$ 0.7	5.4 $\pm$ 1.0

Tablo 4.14' den görüldüğü gibi Gaziantep sanayi sitesinin (G-S) 26 nolu bölge civarından alınan incir ağacı ağacı yapraklarındaki Pb konsantrasyonu kontrol grubu olarak kabul edilebilen kirlenmemiş bölgelerden (G-B 19 nolu nokta) alınan incir ağacı yapraklarındaki Pb konsantrasyonundan yaklaşık 90 kat daha yüksektir. Ayrıca yine bu bölgedeki (G-S) 19 nolu noktadaki incir ağacı yapraklarındaki Pb konsantrasyonu az kirlenmiş bölgedeki (G-B 19 nolu nokta) incir ağacı yapraklarındaki Pb konsantrasyonuna göre yaklaşık 10 kat yüksektir. Yine tablodan Gaziantep sanayi sitesinin (G-S) 27 nolu bölgedesindeki ceviz ağacı yapraklarındaki Pb konsantrasyonu kontrol grubu olarak kabul edilebilen az kirlenmiş bölgedeki (G-B) ceviz ağacı yapraklarındaki Pb konsantrasyonundan yaklaşık 66 kat daha yüksektir. Ayrıca Gaziantep sanayi sitesinin (G-S) 24 nolu noktasındaki ceviz ağacı yapraklarında da az kirlenmiş bölgedeki ceviz ağacı yapraklarındaki Pb konsantrasyonundan yaklaşık 17 kat daha yüksektir. Yine tablodan Gaziantep sanayi sitesinin (G-S) 26 nolu noktasındaki kayısı ağacı yapraklarındaki Pb konsantrasyonu az kirlenmiş bölgedeki (G-B) Pb konsantrasyonundan yaklaşık 40 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Böylece inir, ceviz ve kayısı yaprakları da Pb için biyomonitör olabilirler.

Tablo 4.15. ICP-MS ile bulunan metal konsantrasyonlarının AAS ile bulunanlarla karşılaştırılması.

Bitki Adı	Bölge	Yer	Cd (µg / kg)		Pb (mg /kg)		Cu (mg /kg)	
			AAS	ICP-MS	AAS	ICP-MS	AAS	ICP-MS
Zakkum	G-Ç	2	66±12	60±5	2.1±0.5	1.8±0.3	8.2±1.0	9.0±1.0
	G-S	35	79±16	88±13	146±24	170±22	7.1±0.6	8.3±0.9
		26	84±12	70±7	2820±345	>1070	5.4±0.8	4.7±0.6
	G-B	21	56±6	50±5	2.1±0.3	2.3±0.3	3.7±0.5	4.0±0.7
At Kestanesi	G-Ç	2	41±8	50±7	11±2	10±1	5.8±1	6.6±0.9
Ateş Dikeni	G-B	3	306±41	335±44	4.3±0.4	5±0.7	23±4	27±3
Karaçam (<i>Pinus nigra</i>)	G-S	33	32±6	28±4	23±5	19±3	4.5±0.8	5.0±0.5
		27	52±10	60±8	257±46	243±41	7.1±0.7	7.3±0.4
	G-B	6	41±9	50±8	0.8±0.2	0.9±0.1	3.3±0.6	3.7±0.3
		2	76±15	90±16	0.7±0.1	0.7±0.1	2.3±0.3	2.8±0.3
		33	56±6	65±8	2.4±0.3	2.9±0.5	1.8±0.2	3.1±0.6
		28	99±6	107±12	1.4±0.2	1.4±0.3	2.6±0.5	2.1±0.3
		27	70±11	80±10	2±0.3	2.2±0.4	1.6±0.1	1.8±0.2
		7	47±8	52±9	1.2±0.2	1.2±0.1	4.1±0.1	4.1±0.1
Sedir	G-B	28	50±5	44±4	1.3±0.3	1.3±0.2	2.4±0.5	3.0±0.4
ladin		11	23±4	20±2	1.1±0.2	1±0.2	2.5±0.3	2.3±0.2
Akdeniz servi	G-Ç	2	85±15	96±11	24±3	26±4	2.7±0.4	3.2±0.6
		3	95±18	100±14	33±5	36±3	2.4±0.3	2.7±0.2
		kontrol	17±5	20±5	1.6±0.2	1.9±0.1	2.3±0.6	2.7±0.4
	G-S	35	88±14	100±16	485±62	519±72	7.2±2	8.0±1.2
	G-B	25	160±20	190±20	3.9±0.8	4.3±0.5	3.9±0.5	4.8±0.7
		10	107±23	100±12	1.4±0.5	1.7±0.3	1.8±0.2	2±0.2
		8	29±3	30±5	4.1±0.7	4.5±0.5	2.8±0.5	3.3±0.6
		16	121±26	110±10	1.5±0.4	2±0.3	3.4±0.8	3.8±0.7
Arizona ser.	G-S	26	180±8	180±11	5340±690	>1000	6.4±0.6	7±0.5
Mazı	G-S	26	134±9	140±13	2200±304	>930	5.9±0.9	5.1±0.9
	G-B	9	270±30	295±36	1.2±0.2	1.4±0.2	1.8±0.5	2.1±0.4
Akasya (<i>Acacia</i>)	G-S	34	91±13	100±17	627±60	596±53	11±1.2	11±2
	G-B	15	19±4	20±4	4.1±0.5	3.6±0.4	5.3±0.7	5.5±0.3
		24	40±9	50±7	1±0.2	1.5±0.2	4±0.9	5±0.5
		9	31±5	26±6	1.9±0.2	1.9±0.1	3.7±0.8	4.4±0.6
		29	15±2	12±3	1.3±0.3	1.3±0.2	2±0.3	2.3±0.4
		32	48±7	50±8	1.2±0.2	1.4±0.3	2.6±0.3	3.1±0.5
Çınar (<i>Platanus</i>)	G-Ç	3	42±7	50±6	5.5±0.6	4.8±0.7	5.5±0.7	5.2±0.5
		1	53±8	60±11	5.3±0.5	5.6±0.6	4.6±0.8	5.0±0.7
	G-S	26	71±10	83±9	3850±452	>730	12±2	14±3
Zeytin	G-S	26	45±4	50±5	312±32	295±26	8.1±1.1	8.5±1
yeni dünya	G-Ç	5	176±26	200±32	10±2	3.4±0.6	2.8±0.5	3.2±0.4
	G-S	29	208±23	200±25	171±18	172±21	5.2±0.4	5.9±0.8
	G-B	20	367±44	394±40	2.3±0.2	2.9±0.5	4±0.6	4.4±0.5
Kokarağaç	G-S	26	115±13	105±12	505±53	487±49	7.1±0.8	6.8±0.6
İğde ağacı	G-S	26	327±38	300±34	2750±388	>1440	6.9±0.5	6.5±0.7
Ayva ağacı	G-Ç	3	112±13	103±10	4.4±0.3	4.4±0.4	5.3±0.5	5.9±0.8
Asma	G-B	31	48±6	54±8	4.7±0.7	5.4±0.9	4.8±0.8	5.3±0.6
Kuşburnu	G-B	30	40±5	48±8	1.5±0.4	1.8±0.1	3.2±0.4	3.8±0.2
ceviz ağacı	G-B	23	25±7	30±7	2.5±0.4	3.0±0.3	3.3±0.6	3.7±0.5
Kiraz ağacı	G-B	1	10±2	9±4	2.9±0.7	3.5±0.6	5.4±1.0	6.0±0.6

Tablodan da görüldüğü gibi aynı örneklerin AAS ve ICP-MS ile analizleri sonucu bulunan değerler birbirlerine istatistiksel olarak yeterince yakındır. Bu amaçla uygulanan t testine göre sonuçlar arasındaki farkın anlamlı olmadığı ve böylece sonuçların güvenilir olduğu görüldü.

Tablo 4.16. Mikrodalga (MW) ve kuru külleme yöntemleriyle bulunan sonuçların karşılaştırılması.

Bitki Adı (Latince adı)	Bölge	Yer	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		Pb (mg kg^{-1})		Cu (mg kg^{-1})	
			Kuru Ç.	MW	Kuru Ç.	MW	Kuru Ç	MW
Zakkum	G-S	26	84 $\pm$ 12	75 $\pm$ 8	2820 $\pm$ 345	3025 $\pm$ 458	5.4 $\pm$ 0.8	6 $\pm$ 1
Akdeniz s.	G-Ç	2	85 $\pm$ 15	87 $\pm$ 8	24 $\pm$ 3	26 $\pm$ 4	2.7 $\pm$ 0.4	2.7 $\pm$ 0.3
Dut	G-B	26	48 $\pm$ 8	43 $\pm$ 3	3.1 $\pm$ 0.6	2.8 $\pm$ 0.5	1.8 $\pm$ 0.2	1.8 $\pm$ 0.1
		13	18 $\pm$ 2	19 $\pm$ 5	2.4 $\pm$ 0.4	1.9 $\pm$ 0.2	3.3 $\pm$ 0.3	3.5 $\pm$ 0.3
Çınar	G-Ç	3	42 $\pm$ 7	36 $\pm$ 6	5.5 $\pm$ 0.6	5.0 $\pm$ 0.5	5.5 $\pm$ 0.7	5.2 $\pm$ 0.8
Kavak ağacı	G-B	4	1217 $\pm$ 60	1280 $\pm$ 57	0.7 $\pm$ 0.1	0.9 $\pm$ 0.1	5 $\pm$ 0.7	5.4 $\pm$ 0.4
ceviz ağacı	G-B	22	16 $\pm$ 5	19 $\pm$ 5	2.7 $\pm$ 0.3	3.4 $\pm$ 0.3	2.4 $\pm$ 0.2	2.3 $\pm$ 0.1
elma ağacı	G-B	14	31 $\pm$ 7	33 $\pm$ 7	2.6 $\pm$ 0.4	2.9 $\pm$ 0.5	2.7 $\pm$ 0.3	2.5 $\pm$ 0.1
kayısı ağacı	G-B	18	24 $\pm$ 2	18 $\pm$ 3	2.4 $\pm$ 0.4	2.3 $\pm$ 0.3	3.3 $\pm$ 0.1	3.3 $\pm$ 0.2

Bu tablodan da görüldüğü gibi MW ile çözünürleştirilme sonucu bulunan değerler genellikle kuru külleme ile bulunanlardan daha büyük olmakla beraber aradaki farkın yine t testine göre anlamlı olmadığı görüldü.

Tablo 4.17. Gaziantep sanayi sitesi (G-S) 26 nolu bölgedeki bitkilerin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları.

Bölge	Bitki Adı	Yer	Cd ($\mu\text{g /kg}$)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)
G-S	<i>zakkum</i>	26	84 $\pm$ 12	2820$\pm$345	5.4 $\pm$ 0.8
	<i>Arizona servi</i>		180 $\pm$ 8	5340$\pm$690	6.4 $\pm$ 0.6
	<i>Akdeniz servi</i>		93 $\pm$ 13	5768$\pm$687	6.1 $\pm$ 1.0
	<i>Akasya</i>		59 $\pm$ 5	1865$\pm$234	9.2 $\pm$ 1.0
	<i>Karaçam</i>		57 $\pm$ 7	3056$\pm$360	6.2 $\pm$ 0.8
	<i>mazı</i>		134 $\pm$ 9	2200$\pm$304	5.9 $\pm$ 0.9
	<i>Çınar</i>		71 $\pm$ 10	3850$\pm$452	12 $\pm$ 2
	<i>zeytin</i>		45 $\pm$ 4	312$\pm$32	8.1 $\pm$ 1.1
	<i>yeni dünya</i>		283 $\pm$ 30	195$\pm$26	6.4 $\pm$ 1.1
	<i>iğde ağacı</i>		327 $\pm$ 38	2750$\pm$388	6.9 $\pm$ 0.5
	<i>incir ağacı</i>		80 $\pm$ 6	220$\pm$28	5.6 $\pm$ 0.7
	<i>kayısı ağacı</i>		20 $\pm$ 2	97 $\pm$ 8	5.2 $\pm$ 0.8
	<i>asma</i>		38 $\pm$ 6	183$\pm$21	21 $\pm$ 2
	<i>Kokarağaç</i>		115 $\pm$ 13	505$\pm$53	7.1 $\pm$ 0.8

Tablo 4.18. Gaziantep sanayi sitesi (G-S) 24 nolu bölgedeki bitkilerin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları.

Bölge	Bitki Adı	Yer	Cd (µg /kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)
G-S	Mazı (<i>Bioda Thuja</i>)	24	71±8	32±5	5±1
	Çınar(<i>Platanus</i>)		18±2	23±1	8.5±0.9
	erik ağacı (<i>Prunus Domestica</i>)		27±4	34±7	6.4±0.8
	mısır		176±25	3.9±0.4	14±2
	ceviz ağacı (<i>Juglans</i>)		22±5	42±3	6.8±0.9

Tablo 4.19. Gaziantep sanayi sitesi (G-S) 29 nolu bölgedeki bitkilerin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları.

Bölge	Bitki Adı	Yer	Cd (µg /kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)
G-S	yeni dünya	29	208±23	170±18	5.2±0.4
	Kavak ağacı		500±62	35±4	3.3±0.4
	Akasya (<i>Acacia</i>)		62±8	424±39	7.3±0.3
	Arizona servi		91±10	375±46	4.5±0.5

Tablo 4.20. Gaziantep sanayi sitesi (G-S)19 nolu bölgedeki bitkilerin yapraklarında bulunan eser metal konsantrasyonları.

Bölge	Bitki Adı	Yer	Cd (µg /kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)
G-S	akasya	19	367±20	21±5	8.1±0.2
	asma		16±5	9.8±1.0	6.0±0.6
	iğde		106±10	7.9±1.1	6.3±0.6
	ayva		12±3	12±1	4.9±0.6
	incir		58±7	24±3	5.3±0.7
	söğüt		272±39	20±1	15±3
	zakkum		192±37	46±8	13±2

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Son yıllarda çok düşük derişimlerdeki elementlerin tayinine olan gereksinim, bu düzeydeki küçük konsantrasyonları tayin etmek için duyarlı metodların geliştirilmesinden daha hızlı olmaktadır. Her ne kadar alevsiz atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile alevli AAS den daha duyarlı analizler yapmak mümkün ise de zemin girişimlerinden kaynaklanan bağıl olarak daha düşük doğruluk, yeterince hızlı olmaması ve uzman kullanıcı gerektirme gibi dezavantajlardan dolayı bu metoda olan ilgi azalmıştır. Bu dezavantajlardan ilk ikisinin sözkonusu olmadığı ICP-AES ve ICP-MS gibi metodlar ise hem kurulum yönünden hem de analiz başına maliyet açısından oldukça pahalı olduklarından henüz yaygın kullanılmamaktadırlar. Hızlı ve doğru analizlere uygun olan alevli AAS ile önderiştirme metodlarının birleştirilmesiyle ppb düzeyindeki analizlere büyük ilgi gösterilmekte, ancak bunlar da akademik çalışmadan öteye gidemeyip uygulamada kullanılmadıkları anlaşılmaktadır. Online önderiştirme olarak değerlendirilebilecek kuvarstan yapılmış atom tutucu yarıklı tüp (STAT) ile Cd, Pb ve Cu gibi bazı elementlerin alevli AAS ile duyarlıklarının artırılabilceğı rapor edilmiştir [53].

Bu çalışmada, bölüm 4.6' da anlatıldığı şekilde elde edilen kuvars tüplerle farklı derişimdeki Cd, Pb ve Cu çözeltilerinin AAS' de absorbansları okundu. Elde edilen verilerin bulunduğu Tablo 4.2, 4.3, 4.4 ve Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7' den görüldüğü gibi 12 cm uzunluğunda, 1.5 mm et kalınlığında ve 1.0 cm' lik çıkış yarığına sahip kuvars tüplerle Cd' un 13, Pb' un 7 ve Cu' ın 3 kat duyarlığı arttırılmıştır. 1.0 mm' lik et kalınlığına sahip tüplerle 1.5 mm' liklere göre daha düşük duyarlık artışının gözlenmesi tüp içindeki sıcaklığın sabit kalamaması ile açıklanabilir. Yine 12 cm' lik tüplerle 11 cm' lik tüplerden daha fazla duyarlık gözlenmesi ışık yolunda atomların daha uzun kalması ile açıklanabilir. Tüp uzunluğunun daha da uzatılması ise ışık kaynağına yaklaşacak tüpün oyuk katod lambasından çıkan ışığın tamamını içinden geçirememesiyle sonuçlandığından başarılı olunamamıştır. Böylece 3 ppb düzeyindeki Cd, 20 ppb' lik Pb ve 25 ppb' lik Cu konsantrasyonlarının alevli AAS ile tayinleri mümkün olmuştur. Bu sonuçlardan, STAT ile alevli AAS' nin özellikle Cd için duyarlılık yönünden de alevsiz AAS ile yarışabileceğı görülmektedir.

Çalışılan matrikslerde bulunabilecek major elementlerin ölçüm basamağında girişim yapıp yapmadıklarını belirlemek için yapılan deneylerden; Na (500), K(500), Ca(400), Mg(200) ve Al ile Fe (100) ppm düzeyinde (çözeltilerde) girişim yapmadıkları gözlemlendi.

Çalışmanın ikinci kısmını oluşturan biyomonitör bitkilerin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda zakkum, karaçam, Akdeniz ve Arizona Servisi, mazı, akasya, çınar, asma, dut ve iğde bitkilerinin Pb için hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olma potansiyellerinin var olduğu görülmüştür. Literatürde; bazı yazarlara göre, kirlenmiş bir toprakta yetişen bir bitkinin metal derişiminin kirlenmemiş bir bölgede yetişen aynı bitkinin aynı metal derişiminden 10 kat daha büyük olması durumunda bu bitkinin biyomonitör, 100 kat büyük olması durumunda ise biyotemizleyici olabileceğı belirtilmiştir. Yine kirlenmiş bir toprakta yetişen bir bitkinin metal

derişiminin aynı toprakta yetişen diğeri bir bitkinin aynı metal derişiminden 10 kat büyük olması durumunda da bu bitkinin biyomonitör 100 kat büyük olması durumunda ise biyotemizleyici olarak değeriendirilebileceğı rapor edilmiştir [37]. Yine literatürde üzerinde birlik sağlanan diğeri bir kritere göre ise kuru madde üzerinden %0.1 (1000 ppm) derişiminde metal içeren bir bitki o metalin biyotemizlenmesi amacıyla kullanılabileceğidir. Bütün bu ve benzeri literatür verilerinden yararlanarak, bu çalışmada şu kriterler önerildi. Kirlenmiş bir bölgede yetişen bir bitkinin metal derişimi kirlenmemiş bir bölgedeki aynı metal derişiminden 10 kat büyükse biyomonitör, 100 kat büyükse biyotemizleyici potansiyeline sahip bitki olarak kabul edilebilir. Yine benzer şekilde kirlenmiş bir toprakta yetişen bir bitkinin metal derişimi aynı toprakta yetişen diğeri bir bitkinin aynı metal derişiminden 10 kat fazla ise biyomonitör, 100 kat fazla ise biyotemizleme potansiyeline sahip bitki olara kabul edilebilir. Bu kriterlere göre tablo 4.11, 4.12, 4.14’ da elde edilen sonuçlara göre incir, ceviz, asma, yenidünya, zeytin, dut bitkilerinin Pb için biyomonitör ve Tablo 4.6, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13’ den elde edilen sonuçlara göre ise zakkum, karaçam (pinus nigra), Arizona sevisi, Akdeniz servisi, mazı, akasya, iğde, çınar ve asma bitkileri Pb için hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olarak değeriendirilebileceğı sonucuna varıldı. Tablo 4.6’ da 26 nolu noktadaki zakkum yaprağında bulunan 2820 ppm’ lik Pb derişimi zakkum için aynı tabloda bulunan en küçük derişim olan 1.5 ppm’ den 1880 kez daha büyüktür. Böylece zakkum yaprakları Pb için hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olarak başarıyla kullanılabileceğı sonucuna varıldı. Aynı tablodaki 34 nolu nokta 26 nolu noktanın güneyinde olup rüzgarın estiğı yöndedir. Bu nedenle bu noktadaki 146 ppm’ lik Pb derişimi 26 nolu noktanın batısındaki 17 ve 20 nolu noktalardan yaklaşık 3 kat daha büyük bulunmuştur. Benzer sonuçlar aynı tabloda verilen diğeri araştırmacılar tarafından da bulunmuştur [75]. Bu verilerden de anlaşıldığı gibi kirletici kaynakların çevreye boşalttıkları kirleticiler coğrafi şartlara büyük oranda bağlıdır. Bu tablodaki verilerden Cd ve Cu için biyomonitör olma potansiyelini belirten sonuçlar çıkarılamadığı gözlenmektedir. Çalışma alanında bu iki metali yayan bir endüstri kuruluşunun bulunması bu konuda daha net bir sonuç çıkarılmasına katkıda bulunacaktı. Tablo 4.7’ den söğüt yapraklarının Cd için biyotopluyıcı potansiyele sahip olduğu söylenebilir. Tablo 4.8’ den 26 nolu bölgeye yakın olan 27 nolu bölgedeki karaçam yapraklarının içerdığı 257 ppm’ lik ve 26 nolu bölgedeki 3056 ppm’lik Pb derişiminin bu bitki için bulunan en küçük değeri olan 0.7 ppm’ den sırasıyla 367 kez ve 4365 kez daha büyük olduğu ve dolayısıyla hem biyomonitör hem de biyotemizleyici olabileceğı sonucuna varıldı.

Gaziantep sanayi sitesinin 26 nolu bölgesinde (çalışır durumdaki akü fabrikası civarı) gözlenen bazı bitkilerin yapraklarında bulunan aşırı yüksek Pb derişimi bu metalin havadan bitkiye geçtiğı şeklinde yorumlanabilir.

Literatürde her ne kadar biyomonitör bitkilerin belirlenmesi amacıyla metal analizleri yapılmış ise de metallerin hiper toplama mekanizması hakkında fazla bilgi yoktur. Yang ve arkadaşları (2005) bu amaçla yaptıkları çalışmada bitkilerin metalleri hiper toplamalarının genetik,

bitkinin glutamin, cystine ve glycine gibi aminoasit içerikleri ve taşıyıcı protein içeriklerine bağlı olduğunu belirtmişleridir [87].

Son 50 yılda Dünya’da 22.000 ton Cd, 783.000 ton Pb ve 939.000 ton Cu atmosfere bırakıldı. ABD’ de kirlenmiş toprakların temizlenmesi için ulusal öncelikli listede (National Priority List) 1200 alan belirlemiştir. Bu alanların yaklaşık %63’ ünü toksik ağır metaller almaktadır. Örneğin Pb %15, Cr % 11, Cd %8 ve Cu % 7 yer almaktadır [88]. Yine sadece ABD de klasik teknolojilerle tehlikeli atıkların temizlenmesi 400 milyar dolar olup, bunun 7 milyar doları yalnız ağır metaller ve 35 milyar doları ağır metal ve organiklerin karışımı oluşturmaktadır. Bitkilerle biyotemizlemenin (fytoremediation) klasik temizlemeden 1000 kat daha ucuz olması ve çevre dostu bir yöntem olması nedeniyle büyük ilgi gösterilmektedir. Dünya biyotemizleme pazarının 1999 da 35 milyon dolar olduğu ve 2000’ den 2005’ e kadar 10 kat artacağı öngörülmüştür [88]. Bütün bunlar dikkate alındığında metalleri hiper toplayan bitkilerin tesbitinin önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Bütün araştırmacıların üzerinde hemfikir olduğu kuru maddeye göre 1000 ppm metal içeren bitkilerin biyotemizleyici olabileceği dikkate alındığında bile zakkum, Arizona servisi, Akdeniz servisi, akasya, karaçam, mazı, çınar ve iğde bitkilerinin Pb için bu amaçla kullanılabileceği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- 1- Delves, H.T., (1981). "The Analysis Of Biological And Clinical Materials", Prog. Analyt. Atom. Spectros., Vol. 11, 67-80.,
- 2- Mertz, W., 1987, Trace Elements İn Human And Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork
- 3- Flora, Sjs, Lead Exposure: Health Effects, Prevention And Treatment, J Environ Biol 23 (1): 25-41 Jan 2002.
- 4- World Health Organisation, Fifty- Third Report Of The Joint Fao/Who Expert Committee On Food Additives, Who Technical Report Series 896, Genova, Switzerland, 2000.
- 5- Coutate, T.P., 1992, Food, The Chemistry Of İts Components, 2nd. Ed. Royal Society Chemistry.
- 6- Dilgin, Y., 1999, Elazığ Ve Yöresinde Yetişen Sebze - Meyve Ve Bunların Yetiştirildiği Topraklardaki Pb Ve Cd'un Aas İle Tayini, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- 7- Nordberg, G, Cadmium And Human Health: A Perspective Based On Recent Studies İn China, J Trace Elem Exp Med 16 (4): 307-319, 2003.
- 8- Waalkes, M.P., 2000, Cadmium Carcinogenesis İn Review. J. Inorganic Chem., 79, 241-244.
- 9- Denkhaus, E., Salnikow, K., Critical Reviews İn Oncology Hematology 42 (2002), 35-56
- 10- Mertens J. ve arkadaşları, 2005, Use and Abuse of Trace Metal Concentrations in Plant Tissue for Biomonitoring and Phytoextraction, Environmental Pollution, 138, 1-4.
- 11- Nascimento C.W.A., ve Xing B., 2006, Phytoextraction: A Review on Enhanced Metal Availability and Plant Accumulation, Sci. Agri., 63, 299-311.
- 12- Onianwa P.C. ve Fakayode S.O., 2000, Lead Contamination of Topsoil and Vegetation in the Vicinity of a Battery Factory in Nigeria, Environmental Geochemistry and Health, 22, 211-218.
- 13- Rusu A.-M. ve arkadaşları, 2006, Biomonitoring Using the Lichen Hypogymnia Physodes and Bark Samples Near Zlatna, Romania immediately Following Closure of a Copper Ore-Processing Plant, Environmental Pollution, 143, 81-88.
- 14- Oliva S. R ve Mingorance M.D., 2006, Assessment of Airbone Heavy Metal Pollution by Aboveground Plant Parts, Chemosphere, 65, 177-182.
- 15- Coşkun, M., 2006, Toxic Metals the Austrian Pine (Pinus Nigra) Bark in the Thrace Region, Turkey, Environmental Monitoring and Assessment, 121, 173-179.
- 16- Schulz, H. ve arkadaşları, 1999, Biomonitoring of Airbone İnorganic and Organic Pollutants by Means of Pine Tree Barks I. Temporal and Spatial Variations, The Sciences of the Total Environment, 232, 49-58.

- 17- Harju L. ve arkadaşları, 2002, Environmental Monitoring of Trace Elements in Bark of Scots Pine by Thick-Target PIXE, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B189, 163-167.
- 18- Tomasevic M. ve arkadaşları, 2004, Heavy Metals Accumulation in Tree Leaves from Urban Areas, Environmental Chemistry Letters, 2, 151-154.
- 19- Mingorance, M.D. ve Rossini Oliva S., 2006, Heavy Metals in N. Oleander Leaves as Urban Pollution Assessment, Environmental Monitoring and Assessment, 119, 57-68.
- 20- Monaci F. ve arkadaşları, 2000, Biomonitoring of Airborne Metals in Urban Environments: New Tracers of Vehicle Emission, in Place of Lead, Environmental Pollution, 107, 321-327.
- 21- Fıratlı L. ve arkadaşları, 2005, Problems Related to Lichen Transplants to Monitor Trace Element Deposition in Repeated Surveys: A Case Study from Central Italy, Journal of Atmospheric Chemistry, 52, 221-230.
- 22- Madejon, P. ve arkadaşları, 2006, Biomonitoring of Trace Elements in the Leaves and Wild Olive and Holm Oak Trees, Science of Total Environment, 355, 187–203.
- 23- Madejon P. ve arkadaşları, 2004, White Poplar (Populus Alba) as a Biomonitor of Trace Elements in Contaminated Riparian Forests, Environmental Pollution, 132, 145-155.
- 24- Genoni, P. ve arkadaşları, 2000, Metal Biomonitoring with Mosses in the Surroundings of an Oil-Fired Power Plant in Italy, Chemosphere, 41, 729–733.
- 25- Turan, M. ve arkadaşları, 2003, Macro and Micro Mineral Content of Some Wild Edible Leaves Consumed in Eastern Anatolia, Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil and Plant Sci., 129-137.
- 26- Kfayatullah, Q. ve arkadaşları, 2001, Biogeochemical and Environmental Study of the Chromite-Rich Ultramafic Terrain of Malakand Area, Pakistan, Environmental Geology, 40, 1482–1486.
- 27- Baldantoni, D. ve arkadaşları, 2005, Analyses of Three Native Aquatic Plant Species to Assess Spatial Gradients of Lake Trace Element Contamination, Aquatic Botany, 83, 48–60.
- 28- Reimann, C. ve arkadaşları, 2001, Influence of Extreme Pollution on the Inorganic Chemical Composition of Some Plants, Environmental Pollution, 115, 239–252.
- 29- Pulford, I.D. ve Watson, C., 2003, Phytoremediation of Heavy Metal-Contaminated land by Trees a Review, Environment International, 29, 529-540.
- 30- An, Y.J., 2006, Assessment of Comparative Toxicities of Lead and Copper Using Plant Assay, Chemosphere, 62, 1359-1365.
- 31- Zhuang, P. ve arkadaşları, 2005, Chemically Assisted Phytoextraction of Heavy Metal Contaminated Soils Using Three Plant Species, Plant and Soil, 276, 153–162.
- 32- Madejon, P. ve arkadaşları, 2006, Bioaccumulation of Trace Elements in a Wild Grass Three Years After the Aznalcóllar Mine Spill (South Spain), Environmental Monitoring and Assessment, 114, 169–189.

- 33- Espinosa, A.J.F. ve Oliva, S.R., 2006, The Composition and Relationships Between Trace Element Levels in Inhalable Atmospheric Particles (PM₁₀) and in Leaves of Nerium Oleander L. and Lantana Camara L., *Chemosphere*, 62, 1665-1672.
- 34- Mohamed A.E. ve arkadaşları, 2003, Assessment of Essential and Toxic Elements in Some Kinds of Vegetables, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55, 251-260.
- 35- Tzvetkova, N. ve Hadjiivanova Ch., 2006, Chemical Composition and Biochemical Changes in Needles of Scots Pine (*Pinus Sylvestris* L.) at Different Stages of Decline in Bulgaria, *Trees*, 20, 405-409.
- 36- Mikula, W. ve Indeka L., 1997, Heavy Metals Allotment Gardens Close to an Oil Refinery in Plock, *Water, Air and Pollution*, 96, 61-71.
- 37- Yanqun, Z. ve arkadaşları, 2005, Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in Herbaceous Grown on Lead-Zinc Mining Area in Yunan, China, *Environmental International*, 31, 755-762.
- 38- Satarug S, *Toxicol. Lett.* 2003, 65-83
- 39- Li ve arkadaşları, 1995, *Crop Science*, 35, 1015-1019.
- 40- Fischerova Z. ve arkadaşları, 2006, A Comparision of Phytoremediation Capability of Selected Plant Species for Given Trace Elements, *Environmental Pollution*, 144, 93-100.
- 41- Bargagli R. ve arkadaşları, 2002, Mosses and Lichens as Biomonitorers of Trace Metals. A Comparision Study on Hypnum Cupressiforme and Parmelia Caperata in a Former Mining District in Italy, *Environmental Pollution*, 116, 279-287.
- 42- Lewandowsky I. ve arkadaşları, 2006, *Agricultural Systems*, 89, 68-89.
- 43- Bock, R., 1979, *A Handbook Of Decomposition Methods İn Analytical Chemistry*, International Textbook Company, Glasgow.
- 44- Dolgoplova, A. ve arkadaşları, 2004, Closed-Vessel Microwave Digestion Thechnique for Lichens and Leaves Prior to Determination of Trace Elements (Pb, Zn, Cu) and Stable Pb Isotope Ratios, *İnter. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 889–899.
- 45- Yıldız, A., Genç, Ö., 1993, *Enstrümental Analiz*, Ankara, 1-3.
- 46- Chakropami ve arkadaşları, 1998, *Journal Of Geochemical Exploration* 63, 145–152.
- 47- Elwell, W. T., 1975, “Atomic Absorption Spectrophotometry”, England, , Vol. B, 53.
- 48- Walsh, A., Shelton, J. P., Russell, B. J., 1957, “Spectrochimica Acta B”, 317.
- 49- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “Principles of Instrumental Analysis”, Bilim Yayıncılık, 1997, vol. 206-225, 498-505, 511-525, 528, 718-720.
- 50- Fassel, V. A., Kniseley, R. N., “Anal. Chem.”, 1974, 46, IIIA
- 51- Yıldız A., Genç Ö., 1993, *Enstrümental Analiz*, Ankara, 1–3.
- 52- Matusiewicz H., Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim.Acta B* 52 (1997) 1711–1736.
- 53- Yaman M., 2005, The İmprovement of Sensitivity in Lead and Cadmium Determinations Using Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Biochem.*, 339, 1-8.

- 54 Yaman M, "Determination of Cadmium and Lead Human Urine by STAT-FAAS after Enrichment on Activated Carbon ", J. Anal. At. Spectrom., 1999, Vol. 14, 275-278
- 55- Brown A.A., Roberts D.J., Kahokola K.V., Methods for improving the sensitivity in flame atomic-absorption spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom. 2 (1987) 201–204.
- 56- Matusiewicz H., Sturgeon R., Luong V., Moffatt K., Determination of copper, iron, manganese, and zinc in river and estuarine water by atom trapping–flame atomic-absorption spectrometry, Fresenius. J. Anal. Chem. 340 (1991) 35–40.
- 57- Han Wen S., L.L. Yang, D.C. Zhang, Direct determination of lead in alcoholic drinks and waters by flame atomic absorption spectrometry using an atom-trapping technique, J. Anal. Atomic Spectrom. 11 (1996) 265–269.
- 58- Yaman M. ve Akdeniz I., Sensitivity enhancement in flame atomic absorption spectrometry for determination of copper in human thyroid tissues, Anal. Sci. 20 (2004) 1363–1366.
- 59- Bakırdere S., Elazığ Çevre yolu kenarındaki toprak örneklerinde Kurşun tayini, Yüksek lisans tezi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- 60-Nelms S., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook, CRC press, 2006, Thermo Elemental, Cheshire, UK.
- 61- Methods manuel, UNICAM-Atomic Absorption Spectrometry, 1991, Unicam Limited, Cambridge, UK.
- 62- Han-wen, S. ve arkadaşları, 1997, Determination of Cadmium and Lead in Urine by Derivative Flame Atomic Absorption Spectrometry Using the Atom Trapping Technique, Spectrochimica Acta, Part B, 52, 727-734.
- 63- Han-wen, S. ve arkadaşları, 2002, Determination of Trace Lead in Chinese Herbs by Derivative Flame Atomic Absorption Spectrometry Using an Atom-Trapping Technique, Analytical-Sciences, vol. 18, 325-328.
- 64- Korkmaz, D. ve arkadaşları, 2003, Interferences Studies in Slotted Silica Tube Trap Technique, J. Anal. At. Spectrom., 18, 99-104.
- 65- Turner A.D. ve Roberts D.J., 1996, Metal Determinations with a Novel Slotted-Tube Water-Cooled Atom Trap, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 11, 231-234.
- 66- Blais J.S. ve Marshall W.D., 1989, Determination of Ionic Alkyllead Compounds in Water, Soil and Sediment by High-Performance Liquid Chromatography-Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 14, 271-277.
- 67- Qi L ve Huirong L., 1998, Determination of Lead in Natural Herbal Medicines by Flame Atomic Absorption Spectrometry with a Slotted, Sputtered Quartz Tube, J. Anal. At. Spectrom., 13, 1203-1205.
- 68- Lau C.M. ve arkadaşları, 1983, The Determination of Lead and Cadmium in Soils by Atom-Trapping Atomic Absorption Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 146, 171-179.

- 69- Roberts D.J. ve Kahakola K.V., 1989, Improving Sensitivity and Precision by Automated Dual Silica Tube Atom Trapping, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 4, 185-189.
- 70- Brown A.A. ve arkadaşları, 1985, Use of a Slotted Quartz Tube to Enhance the Sensitivity of Conventional Flame Atomic-Absorption Spectrometry, *Analyst*, vol. 110, 501-505.
- 71- Brown A.A. ve Taylor A., 1985, Applications of a Slotted Tube and Flame Atomic-Absorption Spectrometry to the Analysis of Biological Samples, *Analyst*, vol. 110, 579-582.
- 72- Ellis L.A. ve Roberts D.J., 1998, Determination of Copper, Cadmium, Manganese and Lead in Saline Water with Flow Injection and Atom Trapping Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 13, 631-634.
- 73- Pendias, H. ve Pendias, A.K., August 2000, Trace Elements in Soils Plants, CRC Pres, third edition, London.
- 74- Abrahams P.W., 2002, The Science of the Total Environment, 291, 1-32.
- 75- Oliva S.R. ve Mingorance M.D., 2004, Study of the Impact of Industrial Emission on the Vegetation Grown Around Huelva (South of Spain City), *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49, 291-302.
- 76- Aksoy A. ve arkadaşları, 1997, Nerium Oleander L. as a Biomonitor of Lead and Other Heavy Metal Pollution in Mediterranean Environments, *Science of the Total Environment*, 205, 145-150.
- 77- Chronopoulus, 1997, *Science of the Total Environment*, 91-98.
- 78- Caggiano R. ve arkadaşları, 2005, Heavy Metals Ryegrass Species Versus Metal CXoncentrations in Atmospheric Particulate Measured in an Industrial Area of Southern Italy, 102, 67-84.
- 79- Vlyssides A. ve arkadaşları, 2005, Heavy Metal Removal from Water Resources Using the Aquatic Plant Apium Nodiflorum, 36, 1075-1081.
- 80- Aboal J.R. ve arkadaşları, 2004, Oak Leaves and Pine Needles as Biomonitors of Airbone Trace Elements Pollution, *Environmental and Experimental Botany*, 51, 215-225.
- 81- Baycu G. Ve arkadaşları, 2006, Ecophysiological and seasonal variations in Cd, Pb, Zn, and Ni concentrations in the leaves of urban deciduous trees in İstanbul, *Environmental Pollution*, 143, 545-554
- 82- Caldas Ed. Ve Machado LL., 2004, Cadmium, mercury and lead in medicinal herbs in Brazil, *Food and Chem. Toxicol*, 42, 599-603.
- 83- Fischerova, Z. ve arkadaşları, 2006, A comparison of phytoremediation capability of selected plant species for given trace elements, *Environmental Pollution*, 144, 93-100.
- 84- Ceburnis D. ve Steinnes E., 2000, Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy, *Atmospheric Environment*, 34, 4265-4271.
- 85- Wolterbeek B., 2002, Biomonitoring of Trace Element Air Pollution: Principles, Possibilities and Perspectives, *Environmental Pollution*, 120, 11-21.

- 86- Çelik, A. ve arkadaşları, 2005, Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using Robinio pseudo-acacia L., Environment International, 31 (1), 105-112.
- 87- Yang X. ve arkadaşları, 2005, Molecular Mechanisms of Heavy Metal by Hyperaccumulation and Phytoremediation, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 18, 339-353.
- 88- Mulligan C.N. ve arkadaşları, 2001, Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils and Groundwater: an Evaluation, Engineering Geology, 60, 193-207.

EK 1. Gaziantep sanayi sitesi (G-S) 35 nolu noktadaki zakkum yaprağındaki Pb konsantrasyonu için AAS ve ICP-MS sonuçlarına t testinin uygulanması.

<u>AAS verileri (ppm,X₁)</u>	<u>ICP-MS verileri (ppm,X₂)</u>	<u>Ortalama X₁</u>	<u>Ortalama X₂</u>	<u>X₁-X₂</u>
164	170	158	170	12
177	158			
232	182			
150				
125				
148				
112				

$$S_{\text{ortak}} = \sqrt{\frac{(\sum X_1^2 - (\sum X_1)^2/N_1 + \sum X_2^2 - (\sum X_2)^2/N_2)}{(N_1 + N_2) - 2}}$$

N₁= AAS ile elde edilen veri sayısı= 7

N₂= ICP-MS ile elde edilen veri sayısı= 3

$$\sum X_1^2 = 184625$$

$$\sum X_2^2 = 86988$$

$$(\sum X_1)^2 = 1223236$$

$$(\sum X_2)^2 = 260100$$

bu değerler ortak standart sapmanın bulunması için verilen formülde (S_{ortak}) yerine konulursa;

$$S_{\text{ortak}} = \sqrt{\frac{(184625 - 1223236/7 + 86988 - 260100/3)}{(7+3) - 2}}$$

S_{ortak} = 35 bulunur.

$X_1 - X_2 \leq t \cdot S_{\text{ortak}} \cdot \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}}$ ise aradaki fark anlamsızdır ve bu fark belirsiz hatalardan kaynaklanır.

t= tablodan 10-2=8 serbestlik derecesi için % 90 güven aralığı için t değeri 1,86' dır.

$$12 < 1,86 \cdot 35 \cdot \sqrt{\frac{7+3}{7 \cdot 3}}$$

$$12 < 1,86 \cdot 35 \cdot 0,69$$

12 < 44,9 olduğundan sonuçlar güvenilirdir ve aradaki fark önemsizdir.

EK 2. Gaziantep çimento fabrikası (G-Ç) 2 nolu noktadaki Akdeniz servisi yaprağındaki Pb konsantrasyonu için mikrodalga ve kuru çözme yöntemleri ile elde edilen sonuçlara t testinin uygulanması.

<u>Kuru çözme verileri (ppm, X₁)</u>	<u>Mikrodalga ile çözme verileri (ppm, X₂)</u>	<u>Ortalama X₁</u>	<u>Ortalama X₂</u>	<u>X₁-X₂</u>
26	34	24	26	2
28	26			
18	26			
	26			
	23			
	19			

N₁= Kuru çözme ile elde edilen veri sayısı=3

N₂= Mikrodalga çözme ile elde edilen veri sayısı=6

$$\sum X_1^2 = 676 + 784 + 324 = 1784$$

$$\sum X_2^2 = 1156 + 676 + 676 + 676 + 529 + 361 = 4074$$

$$(\sum X_1)^2 = 5184$$

$$(\sum X_2)^2 = 23716$$

bu değerler ortak standart sapmanın bulunması için aşağıda verilen formülde (S_{ortak}) yerine konulursa;

$$S_{\text{ortak}} = \sqrt{\frac{(\sum X_1^2 - (\sum X_1)^2/N_1) + (\sum X_2^2 - (\sum X_2)^2/N_2)}{(N_1 + N_2) - 2}}$$

$$S_{\text{ortak}} = \sqrt{\frac{(1784 - 5184/3) + (4074 - 23716/6)}{(3+6) - 2}}$$

$$S_{\text{ortak}} = 5.0$$

$X_1 - X_2 \leq t \cdot S_{\text{ortak}} \cdot \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}}$ ise aradaki fark anlamsızdır ve bu fark belirsiz hatalardan kaynaklanır.

t= tablodan 9-2=7 serbestlik derecesi için % 90 güven aralığı için t değeri 1,90' dır.

$$2 < 1,90 \cdot 5 \cdot \sqrt{\frac{3+6}{3 \cdot 6}}$$

2 < 6.7 olduğundan aradaki fark önemsizdir ve aradaki fark belirsiz hatalardan kaynaklanır.

ÖZGEÇMİŞ

28.04.1980 yılında Elazığ’ da doğdum. İlk ve orta öğrenimini Elazığ’ da tamamladım. 1998 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ ne başladım ve bu bölümü 2002 yılında başarıyla tamamladım. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında yüksek lisansa başladım ve yüksek lisans eğitimini 2004 yılında bitirdim. Yine 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında doktora başladım. Halen doktora eğitimime devam etmekteyim.