

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK YILLIK AĞAÇ YAPRAKLARINDA METAL
TAYİNLERİ İLE KİRLETİCİ KAYNAKLARIN
BELİRLENMESİ**

Nagihan Mehpare KARAASLAN

**Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Mehmet YAMAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

ELAZIĞ - 2009

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK YILLIK AĞAÇ YAPRAKLARINDA METAL
TAYİNLERİ İLE KİRLETİCİ KAYNAKLARIN
BELİRLENMESİ**

Nagihan Mehpare KARAASLAN

**Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Mehmet YAMAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

ELAZIĞ - 2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇOK YILLIK AĞAÇ YAPRAKLARINDA METAL TAYİNLERİ İLE
KİRLETİCİ KAYNAKLARIN BELİRLENMESİ

Nagihan Mehpare KARAASLAN

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Ana Bilim Dalı

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

Tez yöneticisi: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Üye: Prof. Dr. Candan HAMAMCI

Üye: Doç. Dr. İbrahim YILMAZ

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

TEŞEKKÜR

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

Deneysel çalışmalarımın başından itibaren bana her aşamada katkıda bulunan değerli arkadaşlarım İrfan TİMÜR ve Olcay KAPLAN' a, yine bu çalışmada bana yardımcı olan arkadaşlarım Cemile ÖZCAN ve Muharrem İNCE' ye teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince bana destek olan ailemin tüm bireylerine sonsuz teşekkür ediyorum.

Nagihan Mehpere KARAASLAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	V
TABLolar LİSTESİ.....	VII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	VIII
ÖZET.....	IX
ABSTRACT.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Canlılarda Eser Elementler.....	3
2.1.1. Canlılarda Kurşunun Biyolojik Rolü.....	3
2.1.2. Canlılarda Kadmiyumun Biyolojik Rolü.....	5
2.1.3. Canlılarda Bakırın Biyolojik Rolü.....	5
2.2. Hava Kirleticiler.....	7
2.2.1. Havayı Kirleten Katı Maddeler.....	7
2.2.2. Havayı Kirleten Gazlar-Buharlar ve Sıvılar.....	7
2.2.3. Fotokimyasal Pus (Smog) ve Fotoooksitleme.....	7
2.3. Biyomonitor Bitkilerin Çevre Araştırmalarında Kullanılması.....	8
2.4. Biyomonitör Bitkiler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	8
2.5. Bitki ve Toprak Örneklerini Çözme Teknikleri.....	14
2.5.1. Yükseltgeyici Proseslerle Çözme.....	14
2.5.1.1. Kuru Çözme (Dry-ashing).....	14
2.5.1.2. Yaş Çözme (Wet ashing).....	14
2.5.1.2.1. Açık Sistemde Çözme.....	14
3. ANALİZ METODLARI.....	16
3.1. Atomik Spektroskopi.....	16
3.2. Absorpsiyonun Esasları.....	17
3.3. Alev Spektroskopisinin Türleri.....	19
3.3.1. Atomik Soğurum ve Atomik Yayınım Hat Genişlikleri.....	20
3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	20
3.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Düzenneği.....	22
3.4.2. AAS' de Işık Kaynakları.....	22

	Sayfa No
3.4.3. Atomlaştırıcı.....	24
3.4.3.1. Alevli Atomlaştırıcı.....	24
3.4.4. Monokromatör ve Filtreler.....	24
3.4.5. Dedektör.....	25
3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler).....	25
3.5.1. Fiziksel Girişimler.....	26
3.5.2. Kimyasal Girişimler	26
3.5.3. İyonlaşma Girişimleri.....	27
3.5.4. Spektral Girişimler	28
3.5.5. Zemin Girişimleri.....	28
3.6. Atom Tutucu Yarıklı Tüp (Slotted Tube Atom Trap) - STAT	28
3.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz.....	30
3.7.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması.....	30
3.7.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması.....	30
3.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Bazı Analitik Terimler.....	31
3.8.1. Gözlenebilme Sınırları.....	31
3.8.2. Doğruluk	31
3.8.3. Kesinlik.....	32
3.8.4. Standart Sapma.....	32
3.8.5. Ortalama Değerin Güvenirliği.....	33
3.8.6. Duyarlılık.....	33
3.8.7. Tayin Sınırı ve Dinamik Aralık	33
3.8.8. Sinyal / Gürültü Oranı.....	33
3.8.9. Student (t) Testi.....	33
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
4.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler.....	35
4.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	36
4.3. Çam Örneklerinin Temini, Hazırlanması ve Çözünürleştirilmesi.....	36
4.3.1. Çam Yapraklarının Analizi.....	36
4.4. Toprak Örneklerinin Analizi.....	36
4.5. Kalibrasyon Grafikleri.....	39
4.6. Çam Yaprakları Analiz Sonuçları.....	42
4.7. Toprak Analiz Sonuçları.....	53
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	56

	Sayfa No
KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması.....	16
Şekil 3.2. Atom Rezonans Hat Soğurumu.....	21
Şekil 3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Düzenegi	22
Şekil 3.4. Oyuk Katot Lambasının Yan Kesiti.....	23
Şekil 3.5. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti.....	23
Şekil 3.6. AAS Atomlaştırıcısına Monte Edilmiş Atom Tutucu Yarıklı Tüp (STAT).....	29
Şekil 4.1. Elazığ Şehir Haritasında Çalışılan Noktaların Gösterimi.....	38
Şekil 4.2. AAS ile Pb için Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği.....	39
Şekil 4.3. AAS ile Cd için Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği.....	40
Şekil 4.4. AAS ile Cu için Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği.....	40
Şekil 4.5. STAT ile En İyi Duyarlığın Elde Edildiği Şartlarda Pb Kalibrasyon Grafiği.....	41
Şekil 4.6. STAT ile En İyi Duyarlığın Elde Edildiği Şartlarda Cd Kalibrasyon Grafiği.....	41
Şekil 4.7. Elazığ Çimento, Ordu Evi ve Çayda Çıra Noktalarındaki Karaçam Yapraklarının Pb Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	44
Şekil 4.8. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra Noktalarındaki Sedir Yapraklarının Pb Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	44
Şekil 4.9. Elazığ Ordu Evi ve Vilayet Noktalarındaki Servi Yapraklarının Pb Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	45
Şekil 4.10. Kontrol Grubunda Yer Alan Karaçam, Sedir ve Servi Ağaçlarının Pb Konsantrasyonunun Aylara Göre Değişimi	45
Şekil 4.11. Elazığ Çimento, Ordu Evi ve Çayda Çıra Noktalarındaki Karaçam Yapraklarının Cd Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi	47
Şekil 4.12. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra Noktalarındaki Sedir Yapraklarının Cd Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi	47
Şekil 4.13. Elazığ Ordu Evi ve Vilayet Noktalarındaki Servi Yapraklarının Cd Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	48
Şekil 4.14. Kontrol Grubunda Yer Alan Karaçam, Sedir ve Servi Ağaçlarının Cd Konsantrasyonunun Aylara Göre Değişimi.....	48
Şekil 4.15. Elazığ Çimento, Ordu Evi ve Çayda Çıra Noktalarındaki Karaçam Yapraklarının Cu Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	50

	Sayfa No
Şekil 4.16. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra Noktalarındaki Sedir Yapraklarının Cu Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi	51
Şekil 4.17. Elazığ Ordu Evi ve Vilayet Noktalarındaki Servi Yapraklarının Cu Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	51
Şekil 4.18. Kontrol Grubunda Yer Alan Karaçam, Sedir ve Servi Ağaçlarının Cu Konsantrasyonunun Aylara Göre Değişimi.....	52
Şekil 4.19. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra Noktalarındaki Toprakların Pb Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	54
Şekil 4.20. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra Noktalarındaki Toprakların Cd Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	54
Şekil 4.21. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra Noktalarındaki Cu Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	55

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Dünya Sağlık Örgütü' nün İlgili Kuruluşlarına Göre Bazı Toksik Metallerin Haftalık Alınabilecek Sınır Değerleri	6
Tablo 2.2. Kuru ve Yaş Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması.....	15
Tablo 3.1. Atomik Spektrel Metotların Sınıflandırılması.....	17
Tablo 3.2. Bazı Elementlerin Ni / No Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi.....	19
Tablo 3.3. Alevli-AAS ve STAT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması	30
Tablo 3.4. Bazı Elementlerin Gözlenebilme Sınırları (ng/ml).....	32
Tablo 4.1. Ölçümlerle İlgili Parametreler.....	35
Tablo 4.2. Çalışılan Noktalardaki Çam Yapraklarının Pb Konsantrasyonu.....	43
Tablo 4.3. Çalışılan Noktalardaki Çam Yapraklarının Cd Konsantrasyonu.....	46
Tablo 4.4. Çalışılan Noktalardaki Çam Yapraklarının Cu Konsantrasyonu.....	49
Tablo 4.5. Çalışılan Noktalardaki Toprakların Pb, Cd ve Cu Konsantrasyonları.....	53

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

STAT : Atom Tutucu Yarıklı Tüp

µg : Mikrogram

mg : Miligram

kg : Kilogram

ng : Nanogram

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇOK YILLIK AĞAÇ YAPRAKLARINDA METAL TAYİNLERİ İLE KİRLLETİCİ KAYNAKLARIN BELİRLENMESİ

Nagihan Mehpare KARAASLAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

2009, Sayfa:72

Bitkiler yapılarındaki metalleri genellikle kökleri yardımıyla toprak ve sudan alırlar. Ayrıca bazıları bu elementleri önemli oranda havadan da yapraklarıyla absorplayabilmektedirler. Bu nedenle; yaprak, dal, kök ve kabuk gibi bitki kısımlarının metal konsantrasyonları (biyomonitör olarak adlandırılan) toprak, su ve havayı içeren çevre kirlenmesinin göstergesi olarak kullanılabilirler. Sonuç olarak, çevrenin kalitesi konusunda kantitatif bilgi veren bitkiler ve mikroorganizmalar biyomonitör olarak kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada, Elazığ şehir merkezinin çeşitli noktalarından karaçam, sedir ve servi gibi bölgede yetişmekte olan çam türlerinin yaprakları yılın farklı aylarında toplandı. Aynı örnekleme noktalarından toprak örnekleri de alındı. Kuru yakma ile çözünürleştirilen bitki ve yaş çözme ile çözünürleştirilen toprak örneklerinin STAT' lı AAS ile Pb, Cd ve Cu tayinleri yapıldı. Bulunan sonuçlar trafiğin yoğun olduğu bölgeler, şehir merkezindeki sanayi kuruluşlarına yakın olan bölgeler ve mevsim değişimlerine göre karşılaştırıldı. Bitki örneklerindeki Pb, Cd ve Cu derişim aralıkları sırasıyla, karaçam için 139-648 ppb, 19-57 ppb ve 1.4-2.6 ppm, sedir için 113-908 ppb, 9-55 ppb, ve 1.8-4.7 ppm, servi için 88- 807 ppb, 12-50 ppb, 1.6-4.7 ppm olarak bulundu. Özellikle trafiğin yoğun olduğu ve hava akımının az olduğu şehir merkezinden alınan örneklerden, servi ve sedir yapraklarının Pb elementine duyarlı olduğu gözlemlendi. Toprak örneklerindeki Pb, Cd ve Cu derişimleri sırasıyla 3400-10112 ppb, 111-505 ppb ve 12-38 ppm olarak bulundu.

Anahtar kelimeler: *Biyomonitör, atomik absorpsiyon spektrofometresi, eser metaller, bitkiler, toprak.*

ABSTRACT

Master Thesis

IDENTIFICATION OF POLLUTANT SOURCES BY METAL DETERMINATIONS IN PERENNIAL TREE LEAVES

Nagihan Mehpare KARAASLAN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2009, Page: 72

Plants take metals in their structure by their roots from soil and water. Furthermore, some of them absorb metals at considerable ratio by their leaves also from air. Thus, the metal concentrations of plant parts such as leaf, stem, root and bark can be used indicator of environmental pollution including soil, water and air, named as biomonitor. Consequently, the plants and microorganisms give quantitative information about environmental quality are used as biomonitor.

In this study, different pine kinds such as, *pinus nigra*, *cedrus libani* and *cupressus arizonica* were collected in different months of a year at various sites of Elazig city center. Soil samples were also taken from the same sample sites. The plant samples were digested using dry ashing, and soil samples were digested using wet ashing. Determinations of Pb, Cd, and Cu in the clear digests were carried out by STAT-AAS. The results found were compared according to the heavy traffic sites, the industrial factories, population intensity and seasonal variations. Pb, Cd and Cu concentrations of plant samples were found in the range of 139-648 ppb, 19-57 ppb and 1.4-2.6 ppm for *pinus nigra*, 113-908 ppb, 9-55 ppb, and 1.8-4.7 ppm for *cedrus libani* and 88- 807 ppb, 12-50 ppb, 1.6-4.7 ppm for *cupressus arizonica*, respectively. Especially, the *cedrus libani* samples taken from the city centre which have heavy traffic and have not air current were found sensitive for Pb. The Pb, Cd and Cu concentrations in soil samples were found 3400-10112 ppb, 111-505 ppb and 12-38 ppm, respectively.

Key words: *Biomonitor, atomic absorption spectrophotometer, trace metals, plants, soil.*

1.GİRİŞ

Kurşun ve kadmiyum elementleri eser düzeyde dahi toksik iken, bakır ise düşük konsantrasyonlarda gerekli olup, yüksek konsantrasyonlarda vücutta toplanması nedeniyle orta ve uzun dönemde sağlık risklerine neden olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) haftalık geçici olarak tolere edilebilen (provisional tolerable weekly intake-PTWI) Pb alımını önceleri yetişkinler için 50 µg/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.

Solunum yoluyla alınan metallerin kana geçme oranları, beslenme yoluyla alınanlara oranla daha büyüktür. Örneğin solunumla alınan Pb için bu oran % 30-50 iken beslenme için % 10-20 civarındadır. Benzer şekilde beslenme ile alınan Cd' nin % 3-7' sinin absorplandığı bilinmektedir. Bununla beraber, hava örneklerinde metal tayini üzerinde yapılan çalışmalar toprak ve su gibi diğer çevre örneklerine göre daha azdır. Bu durumun nedenleri arasında hava örneğini almadaki zorluk ve metallerin havadaki konsantrasyonlarının düşük olması sayılabilir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için metallere duyarlı (absorplayan) bitkilerin biyomonitor (biyogösterge) olarak kullanılması kabul görmüştür. Bu amaçla gövde, kök, kabuk ve yaprak gibi bitki kısımları çalışılmış ve yaprakların daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir. Böylece biyomonitör bitkilerin toksik metal analizleri yapılarak toprak, su ve havadaki toksik metal düzeyleri hakkında bilgi alınabilir. Bu sayede, bitkisel organizmaya ilişkin biyomonitor türler eser elementlerin atmosferdeki konsantrasyonlarını araştırmak için kullanılmaktadır. Toprak, su ve havanın analizi için kullanılan analiz metotlarıyla karşılaştırıldığında, biyomonitörlerin kullanılması, hem ekonomik olması hem de kaynağa uzak alanlarda bile duyarlı olmaları gibi avantajları vardır. Toksik metallerle kirlenmiş toprakların 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. Biyomonitör olarak kullanılan bitkiler metal türlerine göre değişebilmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda, çam türlerinin havadaki kurşun için iyi bir biyomonitör olduğu belirtilmiştir. Yine kadmiyum ve bakır içinde bu türlerin biyomonitör potansiyeline sahip olduğu rapor edilmiştir.

Bitkilerin biyomonitör olarak değerlendirilmesinde 2 kriter kullanılmaktadır. Bunlardan ilki: kirlenmiş bölgeden alınan bir bitkideki metal konsantrasyonunun aynı bölgeden alınan başka bir bitkinin metal konsantrasyonundan 10 kat daha büyük olması. İkinci kritere göre ise; kirlenmiş bir bölgeden alınan bir bitkinin metal konsantrasyonunun kirlenmemiş bir bölgeden alınan aynı bitkinin metal konsantrasyonundan 10 kat daha büyük olmasıdır.

Bu çalıřmada, saėlık için zararlı olan kurřun, kadmiyum ve bakırın Elazıė Őehir merkezindeki konsantrasyonlarının biyomonitör bitkilerle tayini amaçlanmıřtır. Bunun için Őehrin çeřitli noktalarından karaçam, sedir servi ve gibi am tűrleri farklı aylarda yetiřtikleri toprak örnekleriyle birlikte temin edildi. Adı geçen bitkilerin daha önceki çalıřmalarda bazı metallere karřı duyarlı olduėu rapor edilmiřtir. Örneklerin alınma noktalarının seçiminde, kirletici endűstri kaynakları, yerleřim alanı ve trafikteki yoėunluk dikkate alınmıřtır. Örnekler kuru kűl etme metodu ile özűnűrlűřterildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle analiz edilmiřtir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Canlılarda Eser Elementler

Bazı eser elementlerin belirli konsantrasyon aralıklarında alımı yaşamın devamı için gerekli iken bazıları ise alımı gerekli olmadığı gibi zararlıdır.

Canlılarda eser elementler 3 grupta incelenebilir.

- 1- Gerekli eser elementler; Cu, Cr, V, Fe, Zn, Mn, Se, Co,
- 2- Tedavi amaçlı olarak kullanılabilen ancak gerekli olmayan eser elementler; Al, Au, Bi, Li, Ga ve Pt.
- 3- Toksik elementler; 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 [1-2].

Canlı organizma tarafından müsaade edilen konsantrasyonların üzerinde alındığında toksik etki gösteren ve gerekli olmayan eser elementler [1], canlı organizma için gerekli olan elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini olumsuz etkiler.

Bunlardan Cd kanserojen, Pb' nin biriken bir zehir, Ni' nin bazı bileşiklerinin kanserojen, Hg ve As' nin ise aşırı toksik etkiye sahip olmaları sebebiyle son zamanlarda taylorları büyük öneme sahiptir.

2.1.1. Canlılarda Kurşunun Biyolojik Rolü

Gerekli olmayan eser elementlerden olan kurşun yapılan araştırmalar sonucu insanlarda kan enzimlerinin değişmesine, hiper aktiviteye ve nörolojik hastalıklara neden olduğu tespit edilmiştir [2]. Son zamanlarda Pb' nin beyinde birikerek toksik etki gösterdiği ve hatta IQ değerinin düşmesine de neden olduğu rapor edilmiştir [3]. Aşırı toksik olan kurşunun, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [4].

Kurşunun erime noktasının düşük olması, kıymetli alaşımlar meydana getirmesi, yumuşak ve dövülebilir olması nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallerdendir. Benzin (yakın zamanda kaldırıldı), teneke kutu kapakları, kalay-kurşun alaşımlı kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler, içme suyu şebeke boruları kurşunun önemli kullanım alanlarıdır. Ayrıca kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddeler de kurşun içerir. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altın rafinasyon ve geri kazanımı esnasında uygulanan işlemler illegal olarak önemli oranda kurşunun oksit halinde atmosfere atılmasına

neden olmaktadır. Eski çağlardan beri insanlar tarafından mutfak gereçleri ve diğer süslü eşyaların yapımında da kurşun kullanılmıştır.

1923’ te, General Motor kimyacısı olan Thomas Miggely tetraetil kurşun bileşiğinin vuruntuyu önleyici ve motor gücünü arttırıcı 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’ yi 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 borular yerine Cu boruları kullanmaya başladılar.

Ağız yoluyla alınan Pb’ nin absorpsiyonu, insanlarda % 5-10 civarındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda % 50 daha fazla olabileceği belirtilmiştir [2]. Nefesle alınan Pb’nin ise % 30-70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapı küçüldükçe kurşun absorpsiyonu artar.

Alınan Pb’ nin absorpsiyonu ve alıkonulması diyetteki Ca, P, Fe, Cu ve Zn miktarları arttıkça artar. Ca ve P’ nin normalden az alınması vücut dokularında Pb’ nin alıkonulmasını arttırır. Fe yetersizliği olan farelere aşırı Pb içeren içme suyu verildiğinde Pb’ nin toksik belirtileri gözlenmiş 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. Kemiklerdeki Pb’ nin hareket edebilmesi ve kana karışması, hamilelikte, travma (yara, sarsıntı) ve enfeksiyon gibi bazı fizyolojik baskı durumlarında meydana gelir. Hamilelikte kemiklerde depolanan Pb’ nin hareket etmesi sonucu Pb plasentaya ait engeli aşarak bebeğe zarar verir.

Pb zehirlenmesinin belirtileri kansızlık, karın boşluğunda sancı, nöropati, verimsizlik ve komadır. Yaygın kullanımı ve olumsuz etkileri nedeniyle kurşun kadmiyumdan daha çok çalışılmıştır.

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’ nin 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’ nin 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. Canlılarda Kadmiyumun Biyolojik Rolü

1817 yılında Almanya’ da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedilen kadmiyum doğada serbest olarak çok az bulunur. Kadmiyumun büyük bir bölümü çinko ve kurşun üretimi sırasında ara madde olarak elde edilir. Bıçak ile kesilebilecek yumuşaklıkta olması ve paslanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle metal endüstrisinde kullanılmaktadır. 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.

Mesleki alım dışında kadmiyumun insanlar tarafından alımı en çok gıdalar yoluyla olmaktadır. Gıda yoluyla kadmiyum alımı vücuttaki konsantrasyonunu artırır. Sigara içen kişiler yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır, kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir.

Endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde yaşayan kişilerde kadmiyumu soluduklarından dolayı akciğer rahatsızlıkları, akut-kronik zehirlenmeler görülebilir ve hatta uzun süre solunması ölüme neden olabilir.

Kadmiyum müsaade edilen değerlerin üzerinde alındığında görülen belirtiler; ishal, karın ağrısı, kusma, kemik kırılması, üreme bozukluğu, kısırlık ihtimali, merkezi sinir sisteminin yıpranması, bağışıklık sisteminde hasar, psikolojik bozukluklar, DNA’ da hasar ve kanserdir [7,8]. Kanserojen olan kadmiyumun Dünya Sağlık Örgütü tarafından geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı 0.007 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir. Bütün bu nedenlerle Dünya Sağlık Örgütü haftalık geçici olarak Cd alımını 50 µg ile sınırlamıştır [4].

2.1.3. Canlılarda Bakırın Biyolojik Rolü

Bütün canlılar için gerekli olan bakır insan vücudundaki otuzdan fazla enzimin bir bileşenidir. 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 günlük üst sınır 10 mg’ dır. Büyük şehirlerin su şebekesi borularının bakırdan yapılması sonucu, özellikle küçük çocukların içme sularını tüketmesi aşırı bakır alımına neden olabilir. İçme

sularında yüksek bakır düzeyleri kusma, karın ağrısı, bulantı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakırın kanserde bir rol alıp almadığı ise bilinmemektedir [9]. Özellikle CuSO₄ gibi bazı bakır bileşiklerinin yüksek miktarlarda alınması sinir sistemi, karaciğer ve böbreğe zarar verir.

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 µg /kg olarak belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü' nün ilgili kuruluşlarına göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Dünya Sağlık Örgütü' nün 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

RDA : Tavsiye edilen günlük alım

TDI : Tolere edilebilir günlük alım

PTWI: Haftalık geçici olarak alınabilen miktar

2.2. Hava Kirleticiler

Hava kirleticileri; katı maddeler, gazlar-buharlar-sıvılar ve fotokimyasal pus (smog) olarak üç grupta toplamak ve incelemek mümkündür.

2.2.1. Havayı Kirleten Katı Maddeler

Hava kirliliğini yaratan katı maddeler çapları 0.05-20 mikron arasında olan ve havada asılı olarak bulunabilen taneciklerdir. Bunların arasında tozboyutu (ϕ 20-2 mikron), kil boyutu ($\phi < 2$ mikron) gibi topraktan vb. yüzlerden gelen katı maddeler bulunduğu gibi uçucu küllerden (kömür külleri vb.) ve sanayi bacı vb. atıklarından kaynaklanan Ca, Mg, Na, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb vb. elementler veya bunların birleşikleri ile radyoaktif tozlar (linyit kömürü küllerinden vb.), fosil yakıtların tam yanmamasından kaynaklanan is (hidrokarbonlar, C ve H kökleri) de bulunmaktadır .

2.2.2. Havayı Kirleten Gazlar-Buharlar ve Sıvılar

Tam yanmayan her organik madde havayı çıkardığı is ve CO ile kirletir. Ancak, özellikle fosil yakıtların tam yanması ile çıkan gazlar ve tozlar da havayı kirletmektedir. Fosil yakıtlardan çıkan gazlar (CO, CO₂, SO₂, NO_x, CH₄, H₂S) ile kimya sanayiinden gelen (F ve Cl vb.) gazlar çok yoğun hava kirleticileridir. Havaya verilen Cl ve NO_x gazları ozonu parçalanması yeryüzünden 20-25 km yükseklikte en yoğun olarak bulunan ozon tabakasının incelmeye ve delinmesine yol açmaktadır (17000-25000 m yükseklikteki hava ulaşımı). Havadaki nemin yoğunlaşması (soğuma sonucunda) kirletici gazların ve buhar halindeki kirleticilerin şebnem, sis, yağmur, kırağı, kar içinde bitki, toprak vb. yüzeylere inmesine sebep olmaktadır. Sıvı veya kar haline dönüşmüş hava nemi bir yandan asit yağışlarına sebep olurken, havadaki asılı katı maddeleri de bitki ve toprak yüzeyine indirmektedir.

2.2.3. Fotokimyasal Pus (Smog) ve Fotooksidlenme

Pus doğal olarak havadaki toz ile su buharının karışımı olup, güneş ışınları bu karışımda kısmen yansımakta ve puslanma gözle fark edilmektedir. Havayı kirletici gazların ve taneciklerin su buharı ile birlikte havada yoğunlaşması da pus oluşumudur. Güneş ışınlarının (özellikle $\lambda = 3000 \text{ Å}$ morötesi) bu kimyasal karışımın pus içinde yansıması SO₂ ve NO_x

moleküllerinin aktifleşmesine, böylece O₂ molekülleri ile yükseltgenme reaksiyonlarına ve O₃ oluşumuna sebep olmaktadır.

2.3. Biyomonitör Bitkilerin Çevre Araştırmalarında Kullanılması

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

Toksik metallerin insan vücuduna girmeleri toprak, su ve solumayla olur. Bu metallerin solunumla kana geçmesi beslenme ile alınanlara oranla daha büyük olduğu bilinmektedir. Fakat hava örneklerinde metal tayini üzerinde yapılan çalışmalar toprak ve su gibi diğer çevre örneklerine göre daha azdır. Bunun nedeni hava örneğini almadaki zorluk ve metallerin havadaki konsantrasyonlarının düşük olmasıdır. Bu zorluğun üstesinden gelmek için metallere duyarlı (absorplayan) bitkilerin biyomonitör (biyogösterge) olarak kullanılması son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu amaçla gövde, kök, kabuk ve yaprak kullanılmıştır ve yaprak analizlerinin daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Biyomonitör bitkilerin toksik metal analizleri yapılarak toprak, su ve havadaki toksik metallerin risk düzeyi hakkında bilgi alınabilir.

2.4. Biyomonitör Bitkiler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kaya ve Yaman' ın (2008) yaptığı bir çalışmada, biyomonitör bitkilerin belirlenmesi amacıyla çam türlerini de içeren bitki örnekleri Gaziantep akü ve çimento fabrikası civarı ve kirlenmemiş alanlardan temin edilmiştir. Bu çalışmada, akü fabrikasının 50 m civarında yetişen çam yapraklarının kurşun konsantrasyonu 5.000 ppm' den daha fazla bulunurken, diğer noktalarda ise 1.0 ppm gibi düşük konsantrasyonlar bulunmuştur. Yine akü fabrikası civarından toplanan bitkilerde Cd konsantrasyonu 200 ppb' ye yakın bulunurken, kontrol alanlarından alınan örneklerde Cd konsantrasyonu 1.2 ppb olarak bulunmuştur. Çalışılan bitki örneklerinin yapraklarındaki Cu konsantrasyonu 1.6- 7.2 ppm arasında bulunmuştur [11].

Karademir ve Toker (1998) Ankara' da trafiğin yoğun olduğu çeşitli kavşaklarda bulunan bitkilerde AAS ile Pb analizi yapmışlardır. Pb konsantrasyonunun aylara göre değişimi

incelenmiştir. Pb konsantrasyonunun değişimini trafiğin yoğunluğuna, yağışa, sulamaya ve bitkilerin biçilip biçilmemesine bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir [12].

Sardans ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada element konsantrasyonlarının mevsimsel değişimini incelemişlerdir. Isınmayla bazı elementlerin konsantrasyonunun arttığı ve bazı elementlerin yerüstü birikiminin bitki kökünün alımına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir [13].

Olivia ve Mingorance (2006) İspanya’ daki endüstriyel bölgelerde yetişen zakkumu (oleander) ve çam (pine) bitkilerinin yaprak, dal ve kabuk örneklerinin metal analizlerini yapmışlardır. Bu çalışmada, kontrol grubu bölgedeki zakkumun yapraklarında ortalanca, minimum ve maksimum kurşun konsantrasyonları sırasıyla 0.43; 0.38 ve 0.47 ppm 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 ppm kontrol grubu için ve 23.66; 8.1 ve 74.0 ppm endüstriyel bölgeler için). Bu sonuçlar zakkum ve çam yapraklarının kirlenmelere karşı duyarlı olduklarını göstermektedir [14].

Onianwa ve Fakayode (2000) 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 [15].

Bağcu ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ilkbahar ve sonbahar aylarında yedi farklı ağaç türünde Cd, Pb, Zn ve Ni analizi yapılmıştır. Şehir merkezinden alınan örneklerdeki ağır metal konsantrasyonları ile kontrol grubunun metal konsantrasyonları arasında fark olduğu tespit edilmiştir. Ağaç türlerinin ağır metal kirliliğine karşı farklı tolerans seviyesi olduğu bulunmuştur. Kuru bitki örnekleri % 65’ lik HNO₃ ile çözünürleştirilmiştir ve AAS ile analiz edilmiştir. En yüksek Cd konsantrasyonu 1.44 ppm, Ni 5.34 ppm, Pb 34.40 ppm olarak tespit edilmiştir [16].

Rusu ve arkadaşları (2006) yaptığı çalışmada genellikle bitkilerin elementel bileşimi onların yetiştiği toprak, hava ve besleyici çözeltiler gibi ortamların kimyasal bileşimini yaptığını ve bu nedenle bazı ülkelerin çevre ve gıda kalitesini izlemek için bitki analizleri için yasal zorunluluk getirilmesi gerektiğini rapor etmişler [17].

Coşkun (2006) Trakya bölgesinde yetişen karaçam pinus nigra (pine) kabuklarında As, Cd, Cu, Pb ve Zn tayini yapmıştır. Doğru verileri çevre kirlenmesinde kullanılabilme olasılığını araştırmıştır. Bu çalışmada kabuklarda bulunan ortalama Pb (12.9 ppm), Cd (0.16 ppm) ve Cu

(6.92 ppm) derişiminin çok büyük olmadığı görülmüş ise de 0.68 ppm' e varan Cd ve 46.7 ppm' e varan Cu düzeylerine de rastlanılmıştır. Ayrıca, 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 [18].

Tuna ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, termik santrallerin çevresinden alınan örneklerde Cu, Cd ve Pb konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi incelenmiştir. Cu konsantrasyonunun ilkbahar> yaz> sonbahar> kış şeklinde, Cd konsantrasyonunun ilkbahar> yaz=sonbahar> kış şeklinde, Pb konsantrasyonunun ise ilkbahar> sonbahar> yaz=kış şeklinde değiştiği tespit edilmiştir [19].

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 bölgelerine 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 [20].

Genoni ve arkadaşları (2004) yağ yakan güç santralleri civarındaki yosunların V ve Ni analizlerini ICP-AES kullanarak yapmışlar ve biomonitör olarak kullanılabilme 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 konsantrasyonları yola yakınlığın ve dolayısıyla araçların eksoz gazından kaynaklandığı tespit etmişlerdir [21].

Djngova ve arkadaşları (1999) 10 yıl boyunca topladıkları ağaç yaprağı örneklerinde ağır metal kirliliğini araştırmışlardır. Avrupa' daki şehirlerle karşılaştırıldığında kentsel ve endüstriyel kirliliğin benzer veya daha düşük olduğu tespit edilmiştir. En yüksek Cd, Pb konsantrasyonu Pb-Zn madenine yakın olan bölgede bulunmuştur. Yaprakların element konsantrasyonları fabrikadan uzaklaştıkça azaldığı belirlenmiştir [22].

Schulz ve arkadaşları (1999) 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 [23].

Reimann ve arkadaşları (2001) bazı bitkilerin inorganik kimyasal bileşimleri üzerine aşırı kirlenme etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla dokuz 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; çay üzümünde Cd 0.039 ppm, Cu 15.8 ppm, Ni 48.9 ppm, Pb 0.81 ppm

ve Cr 0.3 ppm; huşhuş 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 [24].

Sun ve arkadaşları (2006) Pb kaynaklarını ve kirlilik seviyelerini araştırmışlardır. Farklı bölgelerden alınan partikül örneklerinin Pb içerikleri karşılaştırılmıştır. Şehir merkezindeki Pb konsantrasyonunun kış ayarında en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Mevsimsel değişime bağlı olarak Pb konsantrasyonunun kış aylarında yaz aylarına göre 2-3 kat arttığı gözlenmiştir. Pb emisyonunun, endüstri, motorlu araçlar, kömürün yanmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [25].

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 [26].

Baldantoni ve arkadaşları (2005) 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 biyomonitor 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].

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 konsantrasyonu gözlenmiş ve bu bitki yapraklarının hem Cd hem de Cu için duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır [28].

Kfayatullah ve arkadaşları (2001) Pakistan' ın zengin krom mineralli Malakand bölgesinde çevresel ve biyokimyasal bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada; bitki-toprak kimyasal ilişkisi düşünüldüğünde Pb ve Zn' ye bağlı Cu, Ni, Cr ve Co' nun zayıf bir korelasyonu (ilişkisi) olduğunu bulmuşlardır. Bu amaçla beş bitki türü ve bunların yetiştiği topraklar ile çalışmışlardır. Bu beş tür bitki arasından "*Verbascum thapus* (yabani tütün)" un 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 [29].

Madejon ve arkadaşları (2006) Güney İspanya' daki Aznalcollar maden dökülmesinden (saçılması) üç yıl sonra yabancı çimde eser elementlerin biyobirikimini araştırmışlardır. Bu

amaçla kısaçim (*Cynodon dactylon*)’ da 9 element (As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl ve Zn) araştırmışlardır ve sonuçları bu kötü olaydan 18 ay sonra aynı türler için bulunan 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 gücünün (potansiyeli) düşük olduğunu ifade etmişlerdir [30].

Wang ve arkadaşları (2000) kurşun için farklı çözücü kullanarak ve farklı büyüklükteki partikülleri analiz etmişlerdir. Bu çalışma sonucu kurşunun trafik dışında çimento endüstrisi, yanma ve metal endüstrisi gibi pek çok kaynağı olduğunu belirtmişlerdir [31].

Mohamed ve arkadaşları (2003) Suudi Arabistan’ da yetişen salatalık, sakız kabağı, domates, patates, yeşil biber, patlıcan, havuç, maydanoz, marul, ıspanak, soğan, pırasa, suteresi ve lahana gibi sebzelerdeki toksik ve gerekli elementleri AAS ile tayin etmişlerdir. Bu çalışmada, 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 [32].

Tzvetkova ve Hadjiivanova (2006) Bulgaristan’ da ciddi bir problem olan çam ağaçlarının (sarı çam) azalmasının nedenlerinin araştırılması esnasında kontrol grubunun ve kuruyan 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 [33].

Satarug (2003) söğütün Cd için biyoakümülatör olduğunu ve filizinde Cd’ nin 0.37 ppm ve dalda 10.8 ppm olduğu rapor edilmiştir [34].

Mikula ve Indeka (1997) 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 [35].

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. dalında 3141 ppm Pb, dikenli eşek marulu (*Sonchus asper* L. Hill) dalında 2194 ppb Pb, su güveği otu (*Eupatorium adenophorum* Spreng) de dalında 1437 ppb Pb, dikenli eşek marulu (*sonchus asper* L. Hill) dalında 2194 ppb Pb, *corydalis pterygopetala* hand-mazz 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 [36].

Fischerova ve arkadaşları (2006) 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 [37].

Bargagli ve arkadaşları (2002) İtalya’ daki 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 [38].

Lewandowski ve arkadaşları (2006) bazı söğüt türlerinin kuru esasa göre 100 ppm’ e kadar Cd absorplayabildiklerini rapor etmiş ve bu bitkinin biyotemizleme amacıyla kullanılmasına ilişkin fiyat karşılaştırması yapmışlardır [39].

2.5. Bitki ve Toprak Örneklerini Çözme Teknikleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile çözelti halindeki örneklerin absorban değerleri okunabildiğinden, analizi yapılacak bitki ve toprak örneklerinin çözünürleştirilmesi gerekir. Bu amaçla örneklerle uygulanabilen metodlar şöyle özetlenebilir [40].

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 gibi özetlenebilir.

2.5.1.1. Kuru Çözme (Dry-ashing)

Örnek 450-550 °C' deki bir fırında ısıtılarak beyaz kül elde edilir. Kül örnekleri HNO₃, HCl, veya HNO₃-H₂O₂ karışımında gerekirse kuruluğa kadar ısıtılır ve seyreltik asit çözeltisiyle karıştırılarak elde edilen berrak çözelti analiz edilir.

Bu metod;

- Basit olması,
- Örnek miktarında sınırlama probleminin olmaması,
- 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)

200 °C'nin altında çözücüyle örneği karıştırma ve ısıtma uygulayarak etkileştirmeye yaş çözme denir

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 HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃-H₂O₂ karışımı veya bunların karışımları kullanılır. Yaş çözme

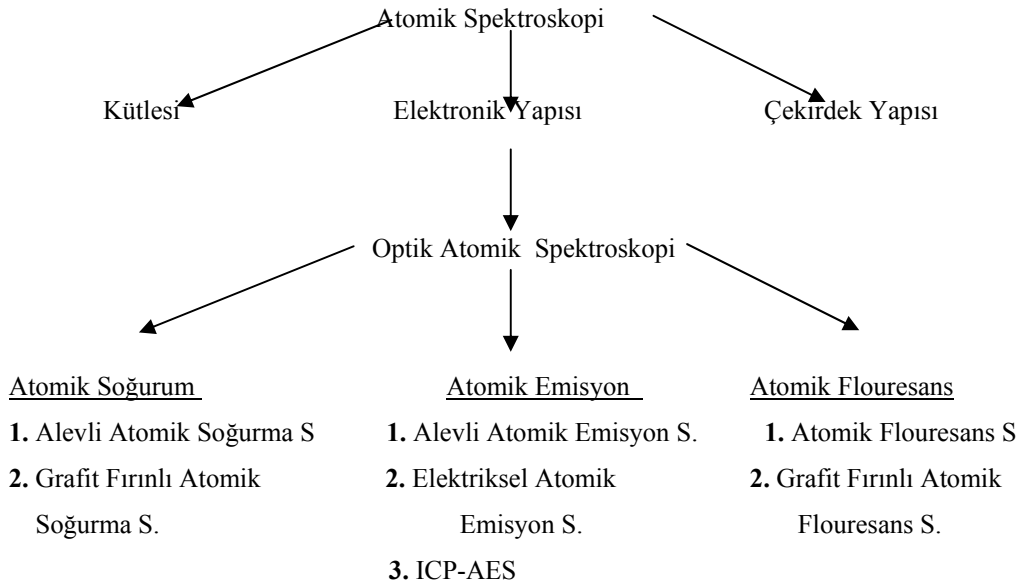
metodunda sıcaklık 200 °C' nin altında olduğundan buharlaşma kayıpları As ve Se gibi bazı mineraller haricinde yoktur. Ancak kuru çözmeye oranla daha çok çözücü gerektiğinden reaktiflerden gelen kirlenmeler ve örnek sınırlaması ve daha büyük dikkat gösterilmesi gereği gibi dezavantajlar söz konusudur. Derişik çözeltilerinde ve sıcakta iyi bir yükseltgen olan HClO_4 ' ün kullanıldığı çözünürleştirmelerde HClO_4 ' ün patlayıcı özelliğinden dolayı örneğin kurumasına müsaade edilmemelidir. Pyrex cam, teflon ve platin kaplar kullanılır. Tablo 2.2' de kuru ve yaş çözme teknikleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.2. 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 örneklerle çalışılabilir	Daha büyük örneğe uygun değil

3. ANALİZ METODLARI

Eser element analizlerinde AAS, ICP-AES, ICP-MS ve voltametrik metodlar kullanılmaktadır. Ancak GFAAS, ICP-AES ve ICP-MS gibi metotlar girişim, hız, uzman kullanıcı gerektirmeleri ve/veya pahalı olmaları gibi nedenlerle alevli-AAS yaygın olarak kullanıma devam edilmektedir. Madde ile elektromagnetik dalganın etkileşmesi ile soğurma (absorpsiyon) ve yayılım (emisyon) olaylarını dikkate alan fiziksel yöntem “Spektroskopi” olarak tanımlanır [41]. AAS’ nin yer aldığı spektroskopinin sınıflandırılması Şekil 3.1’ de verilmiştir.



Şekil 3.1. Atomik spektroskopinin sınıflandırılması.

3.1. Atomik Spektroskopi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için oldukça fazla kullanılır. X-ışını morötesi veya görünür bölge ışınının soğurma 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 soğurma 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 soğurma ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir [42]. Bu yöntemler hızlı, kolay, büyük duyarlık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Ayrıca bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arasında yer almaktadır ve 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 arki	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 ışınları 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

3.2. Absorpsiyonun Esasları

Atomik absorpsiyon spektrumunun ilk temel prensipleri 1860 gibi çok uzun yıllar önce saptanmıştır [43]. Daha sonra Walsh [44], 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. Çözeltideki metallerin tayini için yaş metotların yerini almıştır. Atomik soğurma spektrometresi ile 60-70 kadar iz seviyedeki metallerin miktarı tayin edilebilmektedir [45].

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 [46]. 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 soğurum katsayısı

l = Soğurum 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 [47].

Tablo 3.2. Bazı elementlerin N_i/N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi.

Element	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	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$

3.3. 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 analizinin 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.

3.3.1. Atomik Absorpsiyon ve Atomik Yayınım Hat Genişlikleri

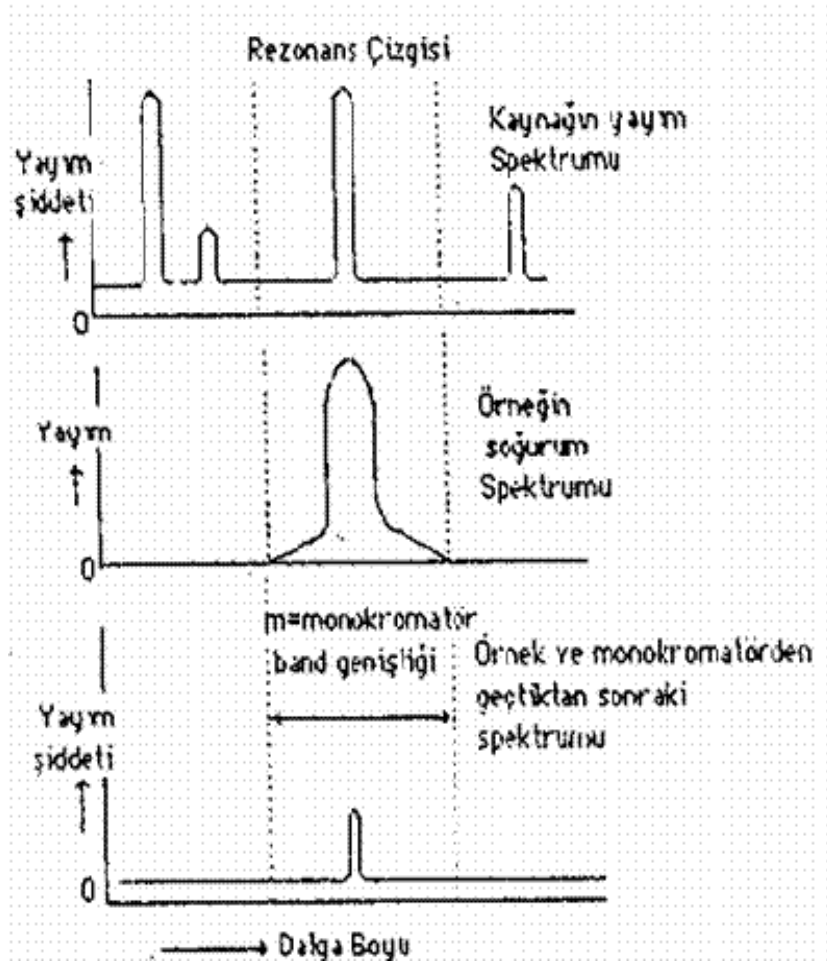
Bir atomik soğurum veya atomik yayını doruğunun normal hat genişliği 10^{-5} nm civarındadır. Bununla beraber 0.002 ile 0.005 nm arasında gözlenen genişliklere neden olan 2 etki vardır. Doppler genişlemesi, soğurum veya yayını yapan taneciklerin alıcıya göre hızlı hareketlerinden doğar. Alıcıdan uzaklaşan bu atomların hattı oldukça genişler ve bu genişleme doppler etkisi olarak bilinir. Biraz daha uzun dalga boyları soğurulur veya yayınılanır. 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 değışmelere ve bununla ilgili olarak dorukların genişlemesine neden olur. Bu etkilerin her ikisi de, sıcaklığın yükselmesiyle artar. Yüksek sıcaklıklarda daha fazla genişleme gözlenir.

3.4. 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 spesifiktir. Diğer taraftan dalga boyunun dar olması çözelti soğurumunda rastlanmayan bir problemin ortaya çıkmasına neden olur. Beer yasasının sadece monokromatik ışını 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 bağıl 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' ın soğurum hattı 589.6 nm' dendir 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.).



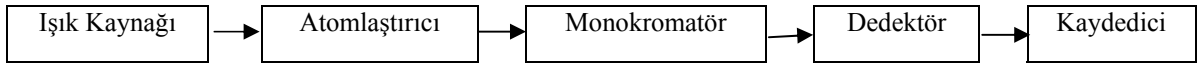
Şekil 3.2. Atom rezonans hat soğurumu.

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.

3.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Düzenegi

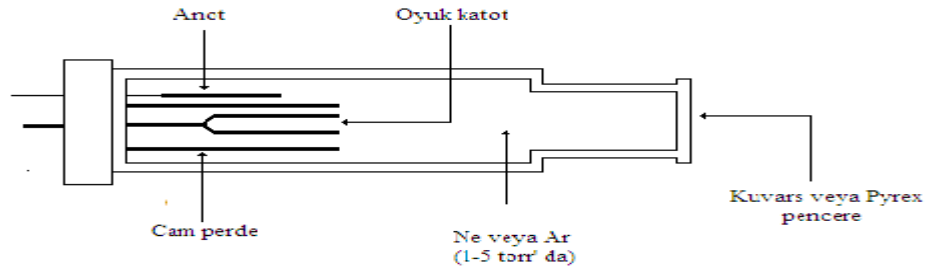
Atomik absorpsiyon (soğurum) ölçümleri için gerekli olan aletin kısımları Şekil. 3.3' te verilmiştir. Bunlar; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve filtreler, dedektör (alıcı) ve gösterge olmak üzere 5 ana kısımdan oluşur.



Şekil 3.3. Atomik absorpsiyon spektrometresinin düzenegi.

3.4.2. AAS' de Işık Kaynakları

Bu amaçla kullanılacak ışık kaynağı monokromatik, yeterli emisyon şiddetinde ve emisyon şiddeti uzun süre kararlı olan ışık üretecek özelliklere sahip olmalıdır. Oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları bu özelliklere sahip ışık üretirler ise de yaygın kullanım alanı bulan oyuk katot lambalarıdır. Oyuk katot lambalarında analiz edilecek elementi içeren oyuk silindirik bir katot ile nikel veya tungstenden yapılmış bir anot 1-5 mm Hg basıncında Ne veya Ar gibi bir inert gazla doldurulmuş bir cam tüp içerisine yerleştirilmiştir. Yaklaşık 500 V luk bir elektrik potansiyeli anot ve katot 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 katotunda üçten fazla element içeren lambalarda emisyon şiddetinin azalması sonucu duyarlılığının azaldığı gözlenmiştir. Şekil 3.4' de oyut katot lambasının yan kesiti gösterilmiştir.

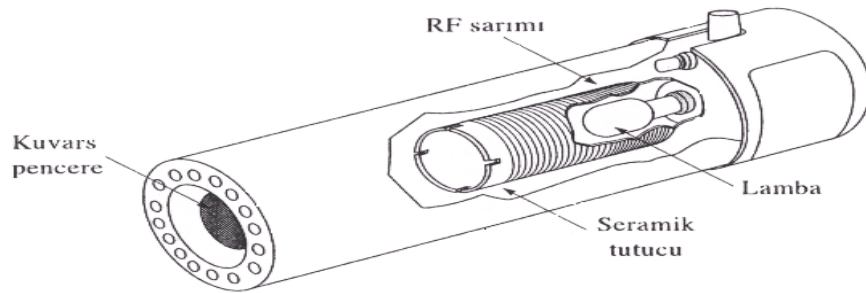


Şekil 3.4. Oyuk katot lambasının yan kesiti.

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir.

Elektrotsuz boşalım lambaları, elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekans veya mikrodalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları, atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar, oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. 15 veya daha fazla element için elektrotsuz boşalım lambaları mevcuttur. Performansları oyuk katot lambaları kadar iyi değildir. Şekil 3.5, 27 MHz' lik radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şemasıdır.



Şekil 3.5. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.

3.4.3. Atomlaştırıcı

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

3.4.3.1. Alevli Atomlaştırıcı

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

3.4.4. 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.

3.4.5. 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 sıradan bir tüpten daha büyük avantaj sağlar. Katot yüzeyi fototüpünküne çok benzer ve çıkan elektronlar ışığa maruz kalır. Tüpler aynı zamanda dinod denilen ilave elektrotlar da ihtiva eder. Dinod 1 katottan daha pozitif olan 90 voltta 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 dokuz 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 değişimlerden 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.

3.5. 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.

3.5.1. Fiziksel Girişimler

Ölçüm basamağındaki örnek ile standart çözeltilerin yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması nedeniyle alev ortamına derişime bağılı olmayan nedenlerle daha az analit tanecikleri ulaşır. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağılıdır. 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.

3.5.2. 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 ayrılmaz, 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.

3.5.3. 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;



dengesini, 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.

3.5.4. Spektral Girişimler

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, katotu 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.

3.5.5. Zemin Girişimleri

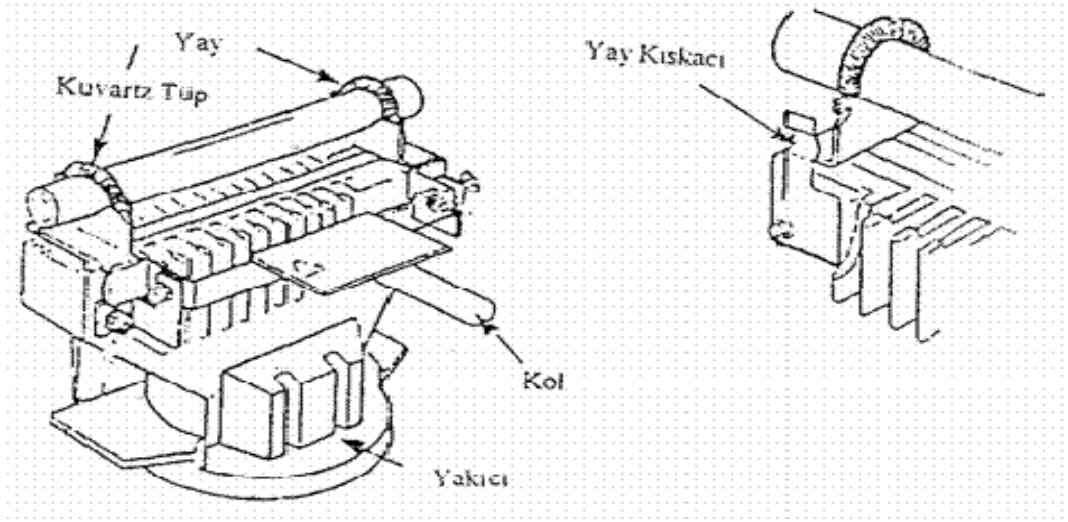
Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorptasyonu analizde çok ciddi sorunlara neden olur. Bu durum alevsiz AAS’ de en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır.

Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorptasyonu, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir.

3.6. 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 [48]. 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 iki önemli faktördür. Atomların ışık yolunda daha uzun süre kalmaları STAT ile sağlanarak Cd, Pb gibi metallerin duyarlıklarının artırılabilceği belirtilmiştir [48-54]. Bu çalışmaları Matusiewicz [48] yakın zamanda review etmiştir. Şekil 3.6’ da 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 3.6. 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. Tüpteki ikinci yarık alttaki yarığın üstüne açılmış durumdadır. Standart alev metodu ile alınan sonuçlarla, yarıklı tüp kullanılarak alınan sonuçlar karşılaştırıldığında duyarlılıkta belirgin bir artışın olduğu gözlenmiştir. Tablo 3.3’ te alev AAS ile STAT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması yapılmış ve duyarlılığın STAT ile 2-5 kat arttığı tespit edilmiştir.

Duyarlıktaki 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. Alevli- AAS ve STAT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması [55].

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 (analit) derişimidir.

3.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

3.7.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Beer' s yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır 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 gerçekleştirilirken, en az bir standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir (daha doğrusu analit derişimini kapsayan iki standart kullanılmalıdır). Orijinal eğriden standartın herhangi bir sapması analitik sonucu düzeltmede kullanılabilir.

3.7.2. 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.

3.8. 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.

3.8.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 3.4' ün 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 (2×10^{-6} - 1×10^{-5} ppm)' dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

3.8.2. 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.

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100 \quad (5)$$

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

3.8.3. Kesinlik

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

3.8.4. Standart Sapma

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

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N - 1}} \quad (6)$$

3.8.5. 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 belirlenen standart sapma değerleri arasında olduğunu gösterir. Genelde kullanılan güvenilirlik seviyesi % 95' dir ve buna karşı gelen hata sınırları $\pm 1,96 S'$ dir.

3.8.6. 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.

3.8.7. 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.

3.8.8. 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.

3.8.9. 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.

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 Terazı
- d- Etüv
- e- Kül Fırını
- f- Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, mezür, balonjoje, santrifüj tüpü v.s. cam malzeme

Tablo 4.1. Ölçümlerle ilgili parametreler [56].

Element	Pb	Cd	Cu
Dalga Boyu (nm)	217.0	228.8	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)	7.5	4	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

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

Cd stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Cd 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. Çam Örneklerinin Temini, Hazırlanması ve Çözünürleştirilmesi

Elazığ şehir merkezinin çeşitli noktaları örnek toplamak için belirlendi. Çimento fabrikası civarı, trafiğin yoğun olduğu bölgeler, sanayi sitesi civarı ve şehrin kenar bölgelerinden karaçam (pinus nigra), sedir (cedrus libani), servi (cupressus arizonica) gibi bölgede yetişmekte olan çam türlerinin yaprakları temin edildi (Şekil 4.1). Örnek alımında çam yapraklarını 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 (yaklaşık 24 saat) sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

4.3.1. Çam Yapraklarının Analizi

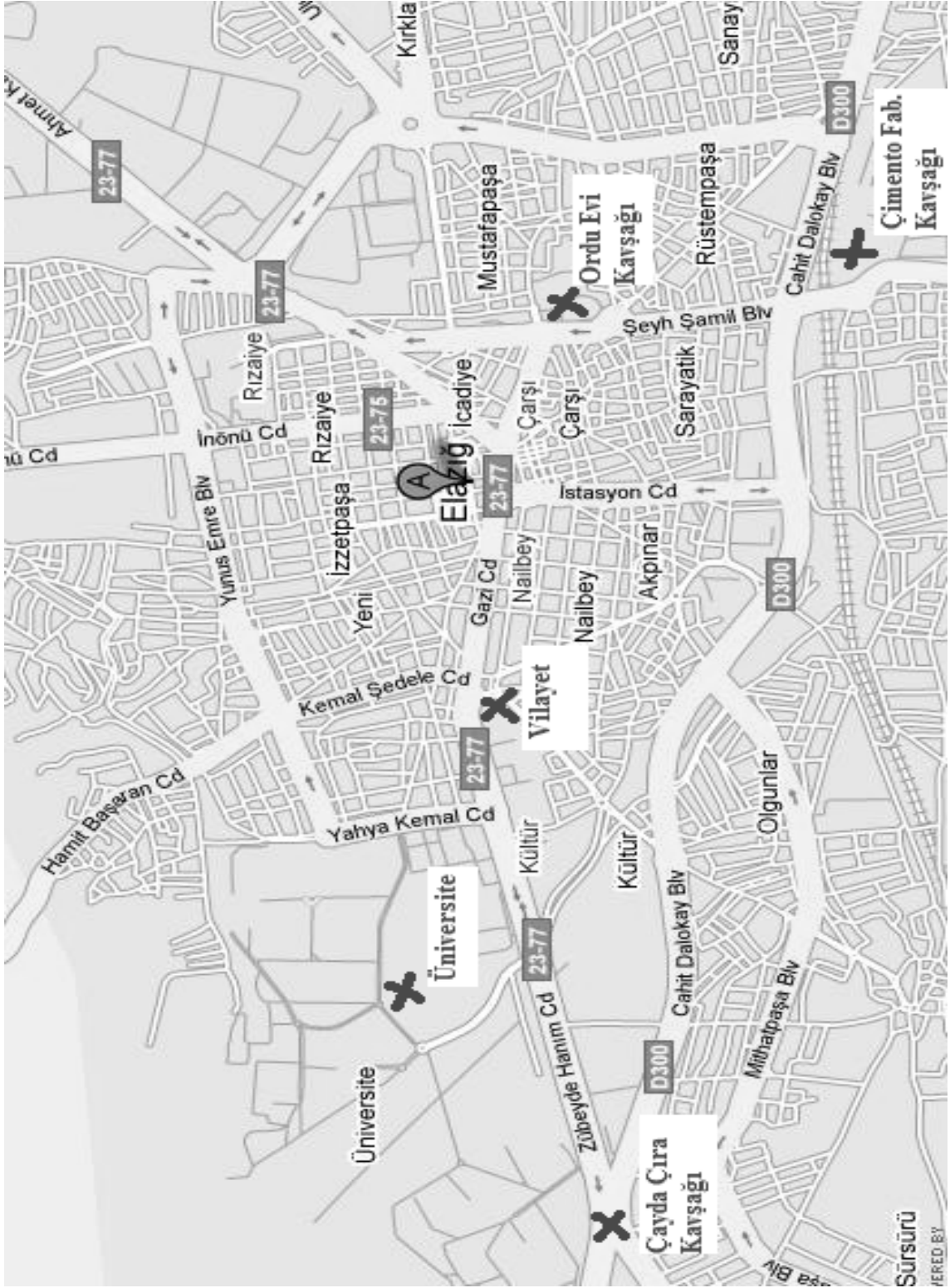
Kurutulmuş örneklerden 1.0 gr tartılan çam yaprakları kül fırınında 250, 300, 350,400 ve 450 ⁰C' de gaz çıkışları bitinceye kadar bekletildikten sonra 480⁰C' de 4-6 saat arasında beyaz kül haline getirildi. Kül örnekleri 1/1 HNO₃/H₂O₂ karışımından 2 ml eklenerek kuruluğa kadar ısıtıldı. 2 ml' lik çözücü karışımı tekrar eklenerek kurutma işlemi tekrarlandı. Kalıntıya 3 ml 1 M HNO₃ eklendi. Santrifüj işleminden sonra berrak çözeltiler AAS ile analiz edildi.

4.4. Toprak Örneklerinin Analizi

Çam örneklerinin alındığı yerlerden toprak örnekleri de temin edildi. Toprak örnekleri etüvde 95⁰C'de sabit tartıma getirildi. Kurutma işleminden sonra öğütülen 0.2 gr' lık toprak

örneklerine 1/1 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımından 2 ml eklenerek kuruluğa kadar ısıtıldı. 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 çözeltiler AAS ile analiz edildi.

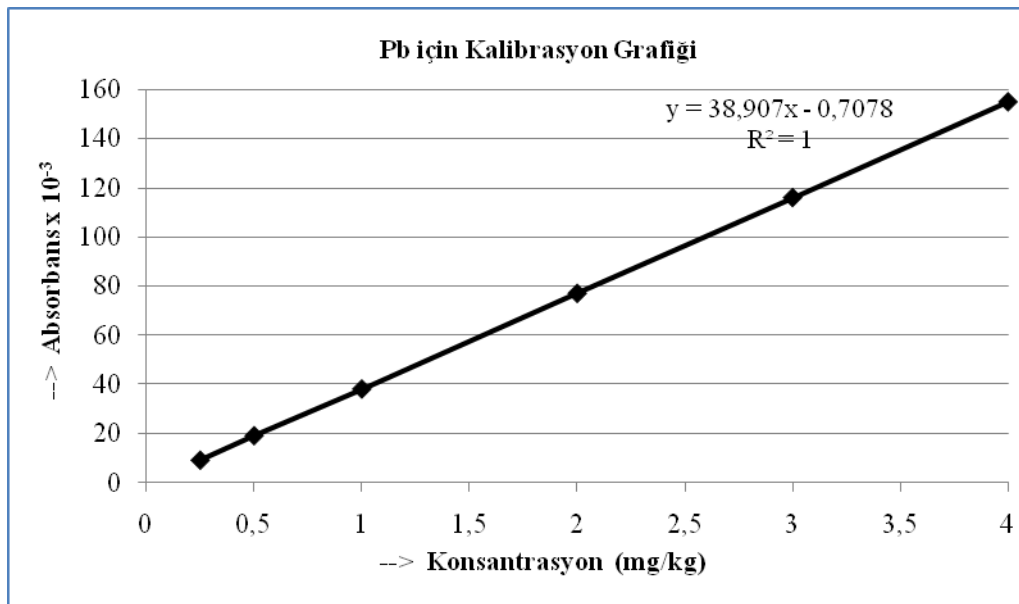
Şekil 4.1' de çalışılan noktaların Elazığ şehir haritasında gösterimi verilmiştir.



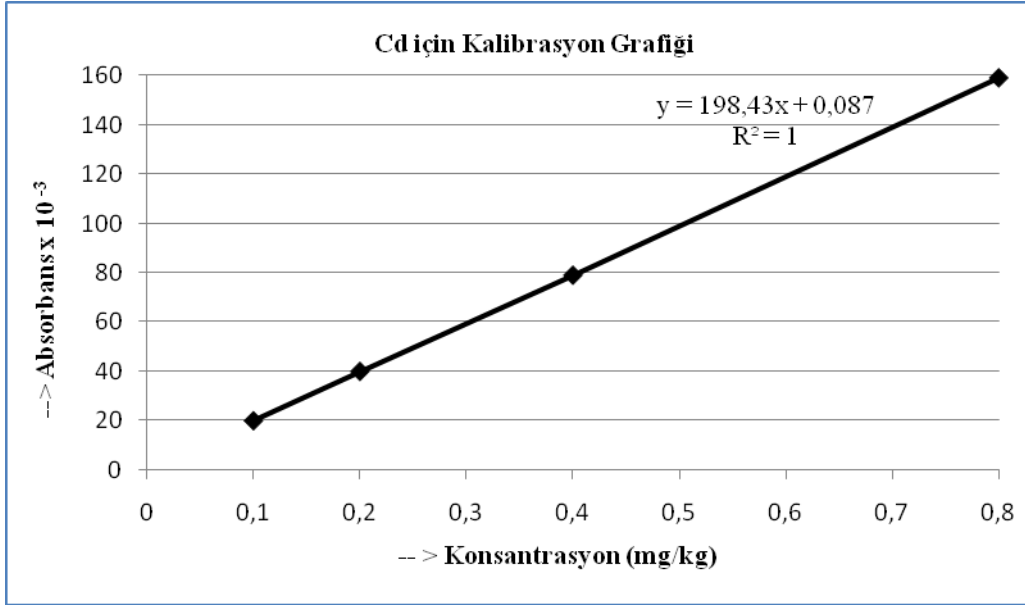
Şekil 4.1. Çalışılan noktaların Elazığ şehir haritasında gösterimi.

4.5. Kalibrasyon Grafikleri

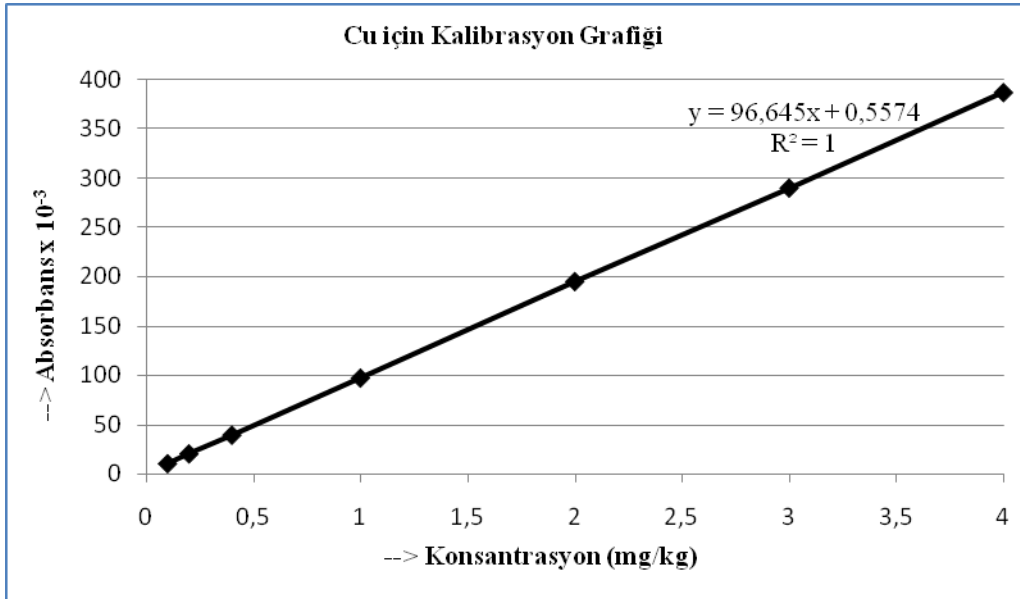
AAS ile direk ölçümler yapılarak çalışılan elementler için elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.2-4.3-4.4’ de verildi. Şekillerden de görüldüğü gibi lineer çalışma aralığı Pb için 0.25-4 ppm, Cd için 0.1-0.8 ppm ve Cu için 0.1-4.0 ppm olarak gözlendi. Daha önce optimize edilen atom tutucu kuvars tüplerin (STAT) kullanılmasıyla AAS’ nin duyarlılığının Pb için 7 kat, Cd için ise 13 kata kadar arttığı belirtilmiştir [57]. Bu tüpler kullanılarak Pb ve Cd için elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.5-4.6’ da verilmiştir.



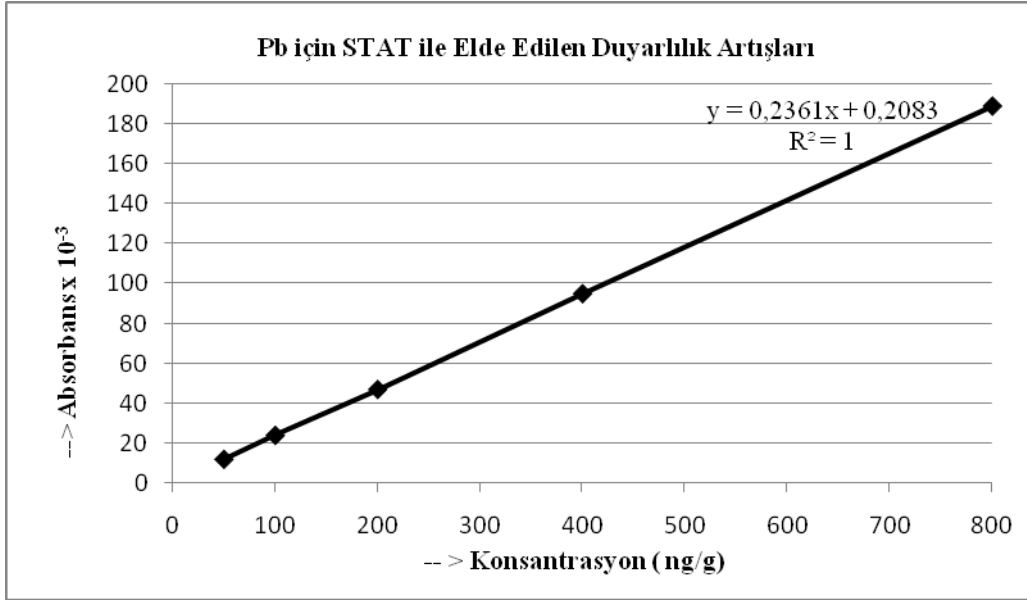
Şekil 4.2. AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği.



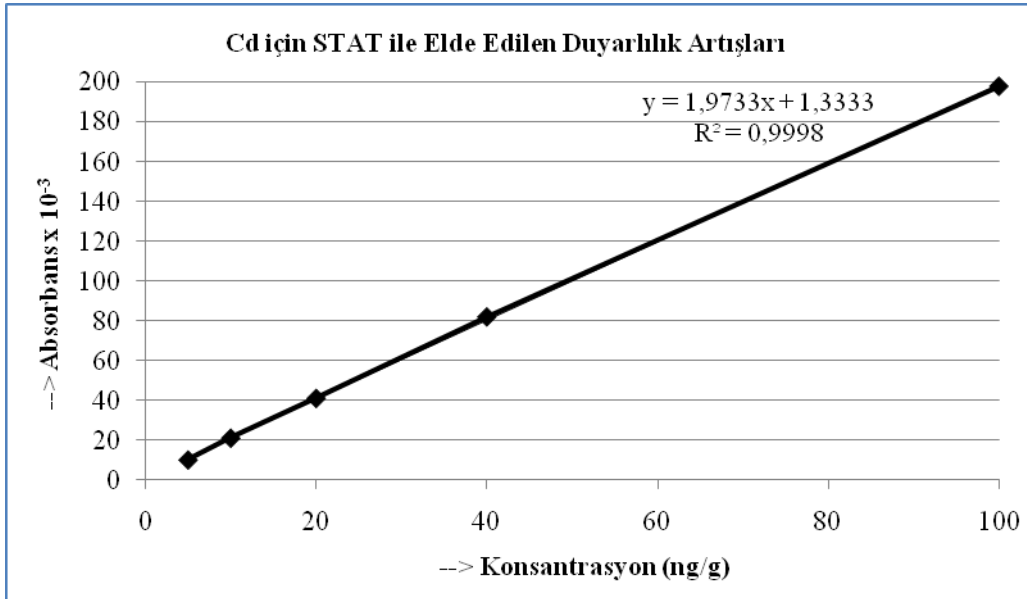
Şekil 4.3. AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.4. AAS ile Cu için elde edilen kalibrasyon grafiği.



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



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

4.6. am Yaprakları Analiz Sonuçları

Çalışılan bölgelere ilişkin karaçam, servi ve sedir yapraklarındaki Pb konsantrasyonu aylar ve bölgeler göre değişimleri Tablo 4.2’ de verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde en yüksek Pb konsantrasyonunun Temmuz ayında Elazığ imento Fabrikası civarında olduğu en düşük Pb konsantrasyonunun ise Mart ayında Elazığ ayda ıra civarında olduğu tespit edildi. Karaçam yapraklarındaki Pb konsantrasyonunun iki noktada Kasım ayındaki miktarına oranla Aralık ayında arttığı bulunmuştur. Bu durum kiş mevsiminde havadan am yapraklarına daha fazla Pb absorplandığını göstermektedir. Bu sonuçlar literatürde [12] belirtilen kiş mevsiminde yaz mevsimine göre daha yüksek Pb konsantrasyonu verileriyle uyumaktadır.

Sedir yapraklarındaki en yüksek Pb konsantrasyonunun Aralık ayında Elazığ Vilayet civarında olduğu en düşük Pb konsantrasyonu ise Mart ayında Elazığ niversite civarında olduğu tespit edildi. Sedir ağacı için çayda ıra civarı dışındaki dört noktada Aralık ayındaki Pb konsantrasyonunun Kasım ayındakine göre daha büyük olduğu gözlendi. Beş noktada Mart ayında Pb konsantrasyonlarının Aralık ayına göre düştüğü tespit edildi. Baycu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da Pb konsantrasyonunun ilkbahar mevsiminde düştüğü belirlenmiştir [16].

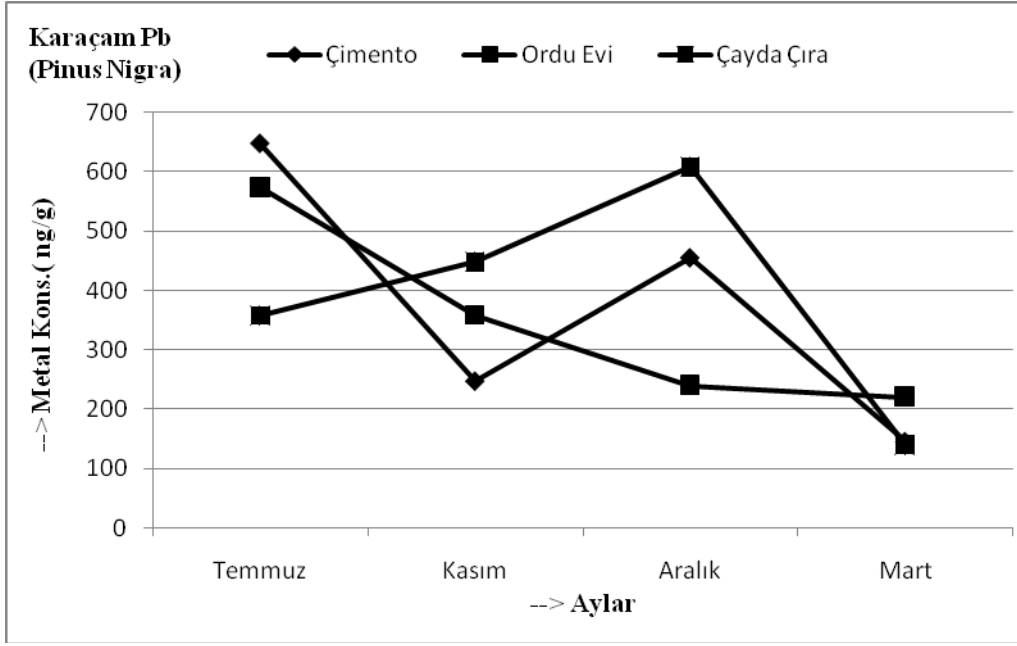
Karaçam yapraklarının üç noktada ve sedir yapraklarının beş noktada en düşük Pb konsantrasyonunun diğer aylara göre Mart ayında olduğu tespit edildi. Bu durum ilkbahar mevsimiyle birlikte yağış miktarının artmasıyla yapraklar zerindeki Pb içeren tozlar yıkanmakta ve böylece yapraklar tarafından absorpsiyonları da azaldığından konsantrasyonun düşmesine neden olmaktadır [12].

Servi yapraklarının Pb konsantrasyonu en yüksek Aralık ayında Elazığ Ordu Evi civarında olduğu en düşük Aralık ayında Elazığ niversite civarında olduğu tespit edildi. Ordu Evi civarında trafiğin yoğun olması Pb konsantrasyonunun daha fazla olmasına sebep olmuştur. Üniversite civarındaki yüksek değerler ise bu noktanın, orman bölge müdürlüğüne ait merkezi ısıtma bacasının gazlarının yayılma yönünde ve alanında olmasına bağlanabilir.

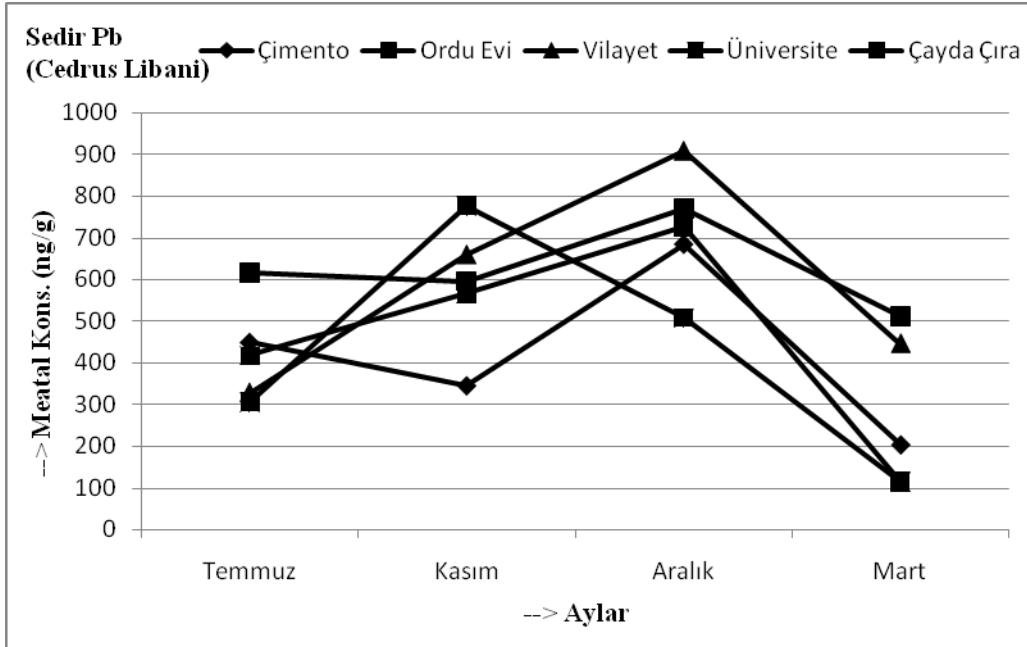
Tablo 4.2. Çalışılan noktalardaki çam yapraklarının Pb konsantrasyonu (ng/g).

Yer	Ay	Bitki Adı (Latince Adı)		
		Karaçam (Pinus Nigra)	Sedir (Cedrus Libani)	Servi (Cupressus Arizonica)
Elazığ Çimento	Temmuz	648±78	448±45	
	Kasım	285±34	344±35	
	Aralık	455±55	684±69	
	Mart	145±17	202±20	
Elazığ Ordu Evi	Temmuz	574±80	617±68	450±44
	Kasım	358±15	596±75	673±51
	Aralık	240±34	771±85	807±89
	Mart	220±31	511±56	770±85
Elazığ Vilayet	Temmuz		328±30	
	Kasım		659±56	
	Aralık		908±82	
	Mart		446±40	
Elazığ Üniversite	Temmuz		417±54	380±48
	Kasım		567±45	343±49
	Aralık		727±58	88±10
	Mart		113±9	217±24
Elazığ Çayda Çıra	Temmuz	358±32	306±43	
	Kasım	448±4	777±132	
	Aralık	609±55	508±71	
	Mart	139±13	115±16	
Kontrol	Temmuz	205±21	210±25	193±25
	Kasım	183±19	186±24	207±24
	Aralık	182±18	175±21	180±22
	Mart	175±18	179±18	174±21

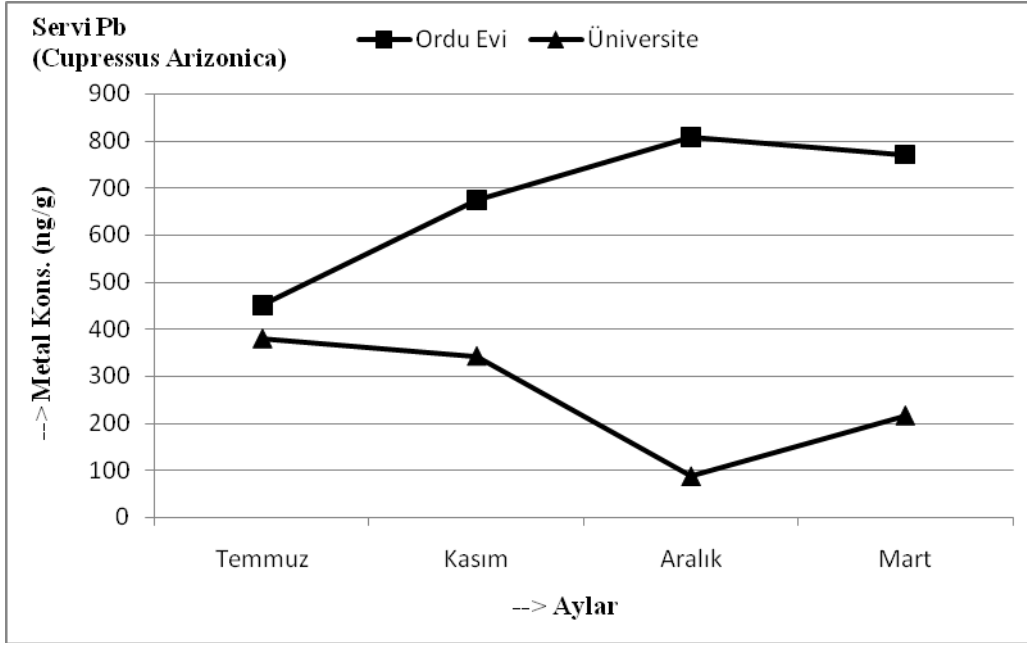
Tablo 4.2’de Pb için verilen sonuçlar aylar ve bölgeler dikkate alınarak karaçam (pinus nigra), sedir (cedrus libani), servi (cupressus arizonica) ağaçlarının değişimleri Şekil 4.7-4.8-4.9 ve aynı bitkilerin kontrol grubunda aylara göre değişimleri Şekil 4.10’ da verildi.



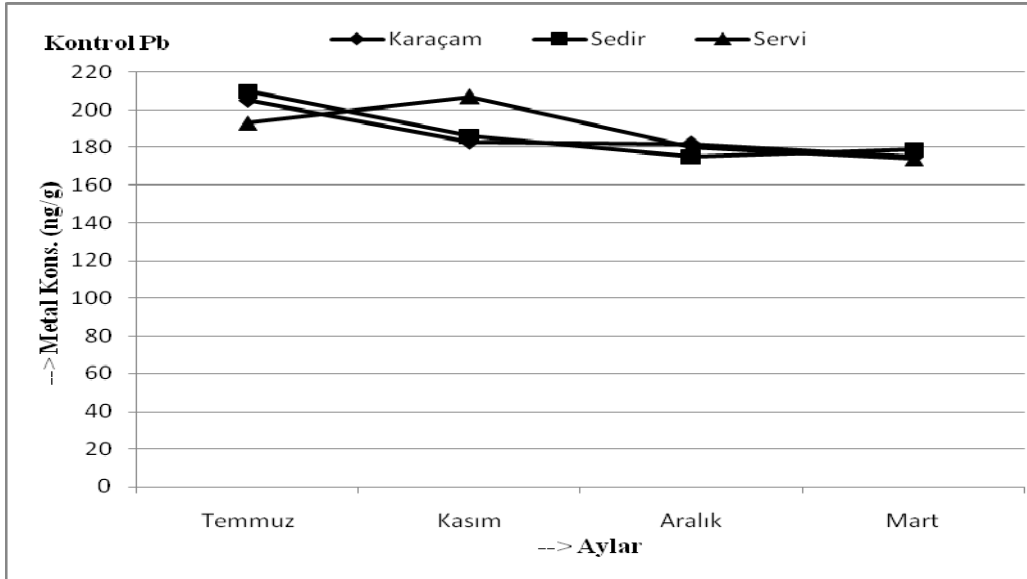
Şekil 4.7. Elazığ Çimento, Ordu Evi ve Çayda Çıra noktalarındaki Karaçam yapraklarının Pb konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.8. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra noktalarındaki Sedir yapraklarının Pb konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.9. Elazığ Ordu Evi ve Vilayet noktalarındaki Servi yapraklarının Pb konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



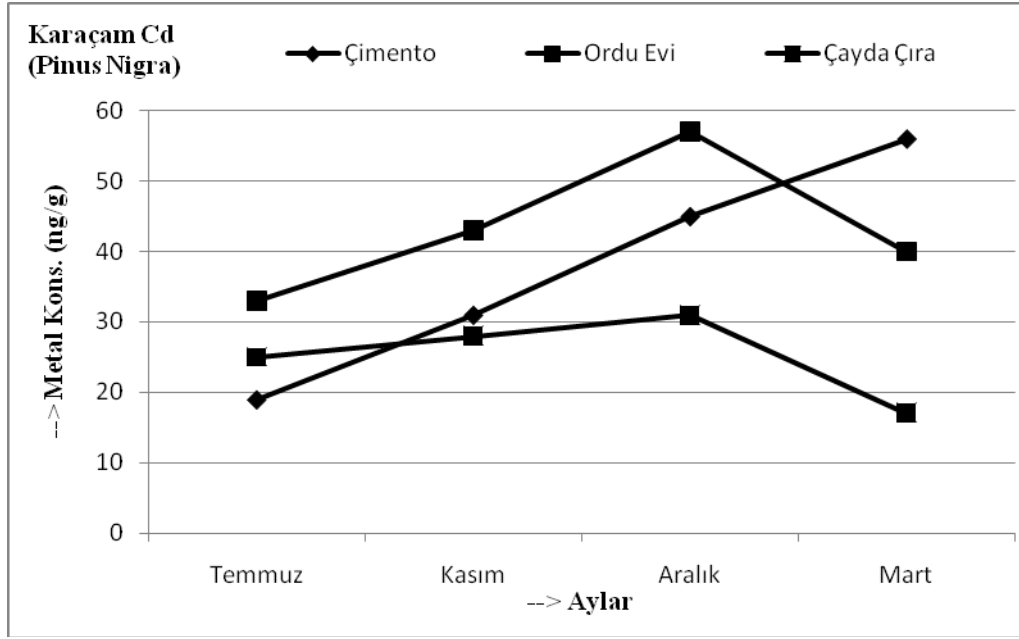
Şekil 4.10. Kontrol grubunda yer alan Karaçam, Sedir ve Servi ağaçlarının Pb konsantrasyonunun aylara göre değişimi.

Tablo 4.3’ te çalışılan bölgelere ilişkin karaçam yapraklarının Cd konsantrasyonunun Elazığ Çimento Fabrikası civarında Temmuz ayından itibaren düzenli bir şekilde arttığı tespit edildi. Elazığ Ordu Evi ve Elazığ Çayda Çıra civarında Temmuz ayından Aralık ayına kadar düzenli arttığı Mart ayında ise her iki noktada düştüğü tespit edildi. Sedir ağacı yapraklarının Cd konsantrasyonunun beş noktada Temmuz ayında düşük olduğu ve sonbahar mevsiminin gelmesiyle arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, çimento tozlarının nemli havada yaprak yüzeyinde daha fazla süreyle tutunması ve dolayısıyla yaprakların Cd’ yi daha çok absorplaması şeklinde açıklanabilir.

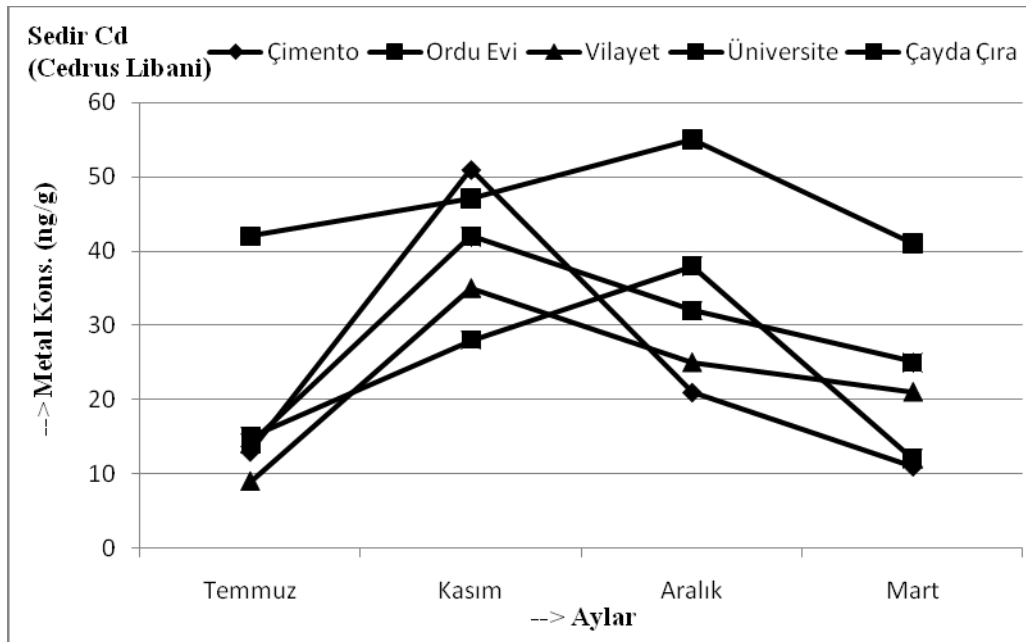
Tablo 4.3. Çalışılan noktalardaki çam yapraklarının Cd konsantrasyonu (ng/g).

Yer	Ay	Bitki Adı (Latince Adı)		
		Karaçam (Pinus Nigra)	Sedir (Cedrus Libani)	Servi (Cupressus Arizonica)
Elazığ Çimento	Temmuz	19±2	13±1.4	
	Kasım	31±4	35±4	
	Aralık	45±5	21±2.3	
	Mart	56±6	11±1	
Elazığ Ordu Evi	Temmuz	33±3	42±5	20±1
	Kasım	43±4	47±6	50±3
	Aralık	57±6	55±6	30±2
	Mart	40±4	41±5	45±3
Elazığ Vilayet	Temmuz		9±1	
	Kasım		35±5	
	Aralık		25±3	
	Mart		21±2	
Elazığ Üniversite	Temmuz		15±2	15±2
	Kasım		28±0.1	16±1
	Aralık		38±4	25±2
	Mart		12±1	12±1.2
Elazığ Çayda Çıra	Temmuz	25±0.8	14±2	
	Kasım	28±0.1	42±2	
	Aralık	31±0.9	32±4	
	Mart	22±1	25±3	
Kontrol	Temmuz	< t.s	17±2	< t.s
	Kasım	< t.s	20±2.4	< t.s
	Aralık	< t.s	18±2	< t.s
	Mart	< t.s	20±2.6	< t.s

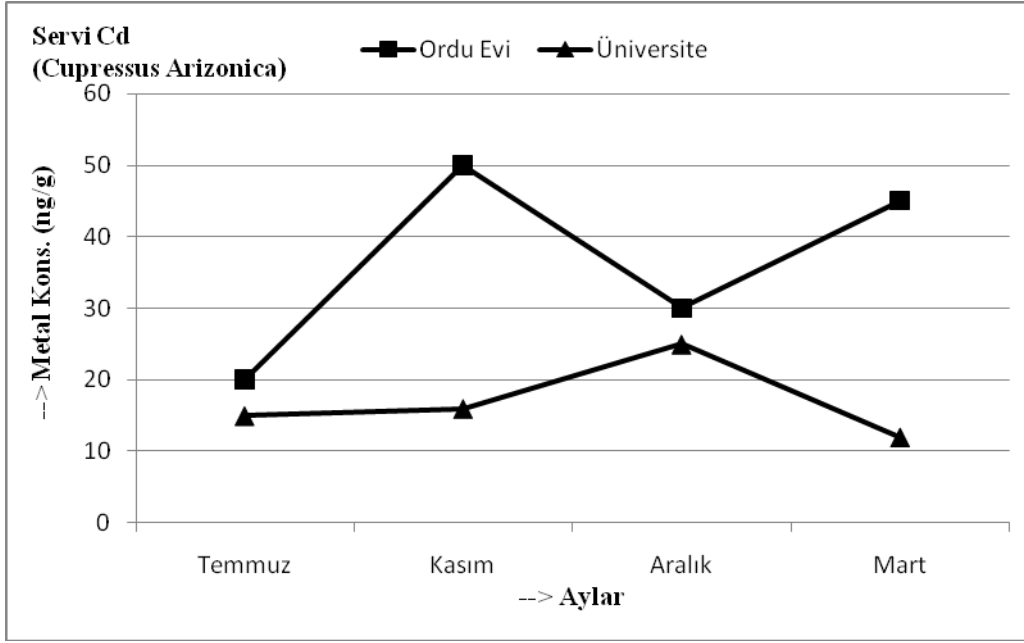
Tablo 4.3’ te Cd için verilen sonuçlar aylar ve bölgeler dikkate alınarak karaçam (pinus nigra), sedir (cedrus libani), servi (cupressus arizonica) ağaçlarının değişimleri Şekil 4.11-4.12-4.13 ve aynı bitkilerin kontrol grubunda aylara göre değişimleri Şekil 4.14’ de verildi.



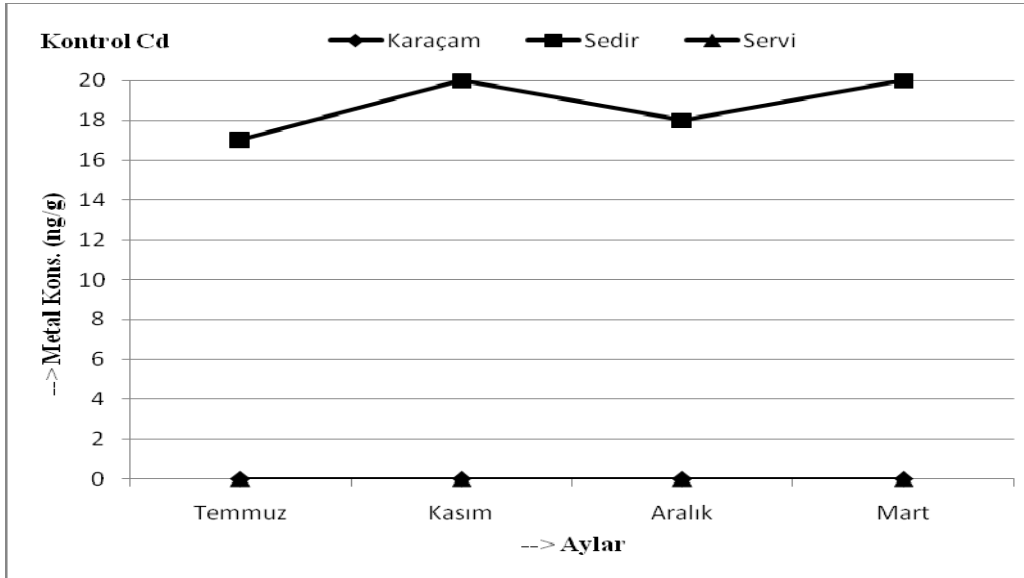
Şekil 4.11. Elazığ Çimento, Ordu Evi, ve Çayda Çıra noktalarındaki Karaçam yapraklarının Cd konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.12. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra noktalarındaki Sedir yapraklarının Cd konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.13. Elazığ Ordu Evi ve Çayda Çıra noktalarındaki Servi yapraklarının Cd konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.14. Kontrol grubunda yer alan Karaçam, Sedir ve Servi ağaçlarının Cd konsantrasyonunun aylara göre değişimi.

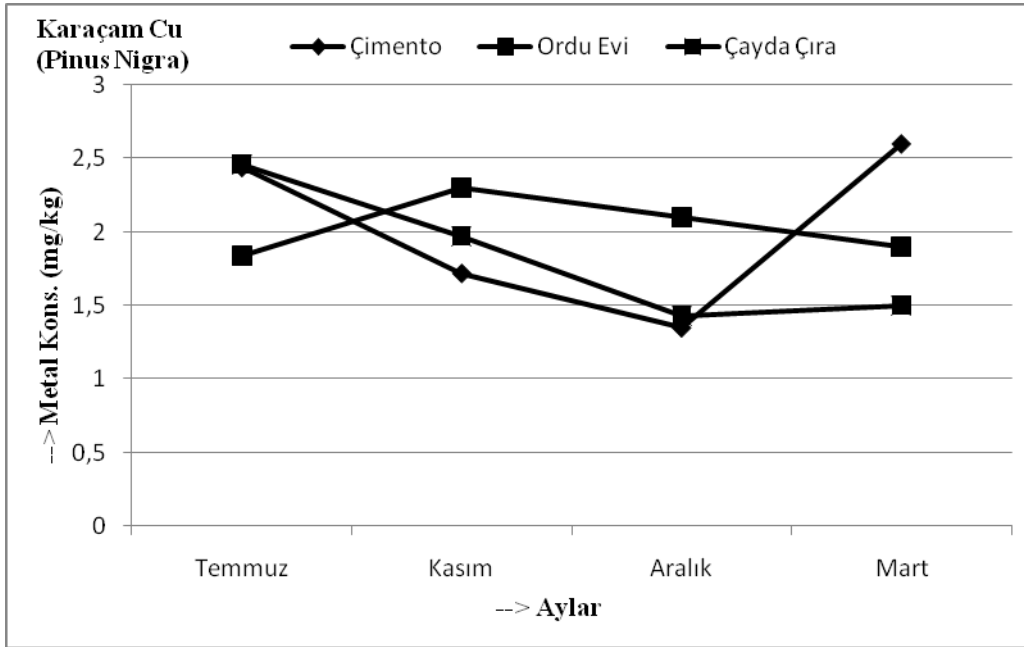
Tablo 4.4. Çalışılan noktalardaki çam yapraklarının Cu konsantrasyonu (mg/kg).

Yer	Ay	Bitki Adı (Latince Adı)		
		Karaçam (Pinus Nigra)	Sedir (Cedrus Libani)	Servi (Cupressus Arizonica)
Elazığ Çimento	Temmuz	2.4±0.2	3.7±0.5	
	Kasım	1.7±0.2	2.4±0.3	
	Aralık	1.4±0.1	2.9±0.4	
	Mart	2.6±0.3	1.8±0.2	
Elazığ Ordu Evi	Temmuz	1.8±0.2	4.1±0.5	4.7±0.6
	Kasım	2.3±0.3	3.4±0.1	3.7±0.2
	Aralık	2.1±0.2	4.7±0.5	3.6±0.4
	Mart	1.9±0.3	3.5±0.4	4.0±0.5
Elazığ Vilayet	Temmuz		3.8±0.4	
	Kasım		2.9±0.1	
	Aralık		4.2±0.4	
	Mart		3.2±0.3	
Elazığ Üniversite	Temmuz		4.0±0.3	2.2±0.3
	Kasım		2.0±0.1	1.6±.1
	Aralık		2.5±0.2	2.2±0.3
	Mart		1.9±0.2	1.6±0.2
Elazığ Çayda Çıra	Temmuz	2.5±0.4	4.0±0.5	
	Kasım	2.0±0.1	2.4±0.1	
	Aralık	1.4±0.2	2.7±0.3	
	Mart	1.5±0.2	2.3±0.2	
Kontrol	Temmuz	1.6±0.2	1.5±0.2	1.7±0.2
	Kasım	1.4±0.2	1.4±0.1	1.5±0.2
	Aralık	1.5±0.2	1.3±0.1	1.6±0.2
	Mart	1.4±0.1	1.4±0.2	1.5±0.1

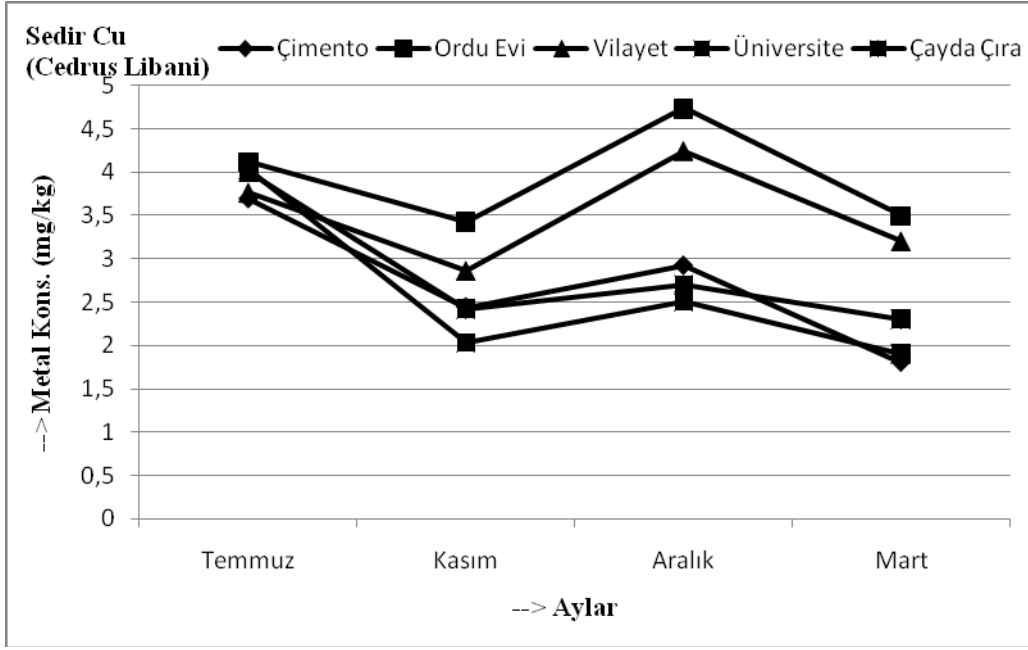
Tablo 4.4’ de çalışılan bölgelere ilişkin karaçam yapraklarının Elazığ Çimento Fabrikası civarında Temmuz ayındaki Cu konsantrasyonu sonbahar mevsiminin gelmesiyle azalmaya başlamış ve kış mevsiminde de azalmaya devam etmiştir. Çimento fabrikası yaz mevsiminde kış mevsimine oranla daha yüksek kapasitede çalıştığından dolayı fabrika baca gazlarından yayılan Cu konsantrasyonu daha fazla olup havadaki konsantrasyonu artmıştır. Bu sebeple Temmuz ayında karaçam yapraklarındaki Cu konsantrasyonu fazladır. Elazığ Ordu Evi civarında ise sonbahar mevsimin gelmesiyle Cu konsantrasyonunun yaz mevsimine göre arttığı tespit edildi. Ordu Evi civarında yerleşmenin fazla olması ve kış aylarında sobaların yanmasıyla birlikte baca gazlarından yayılan Cu miktarı artmakta dolayısıyla karaçam yaprakları havadan daha fazla Cu ‘yu absorplamıştır.

Sedir yapraklarında ise, karaçam yapraklarında olduğu gibi kış mevsimin gelmesiyle yerleşim alanı içerisinde yer alan Ordu Evi ve Vilayet civarında, sobaların yanması sonucu baca gazlarından yayılan partiküler Cu konsantrasyonu artmıştır.

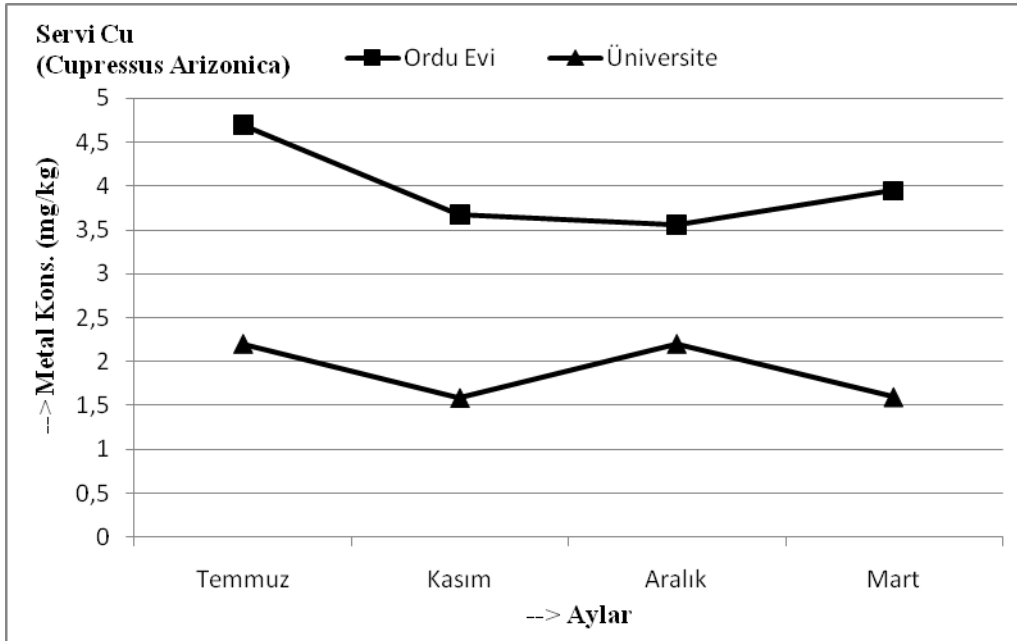
Tablo 4.4’ de Cu için verilen sonuçlar aylar ve bölgeler dikkate alınarak karaçam (pinus nigra), sedir (cedrus libani), servi (cupressus arizonica) ağaçlarının değişimleri Şekil 4.15-4.16-4.17 ve aynı bitkilerin kontrol grubunun aylara göre değişimleri Şekil 4.18’ de verildi



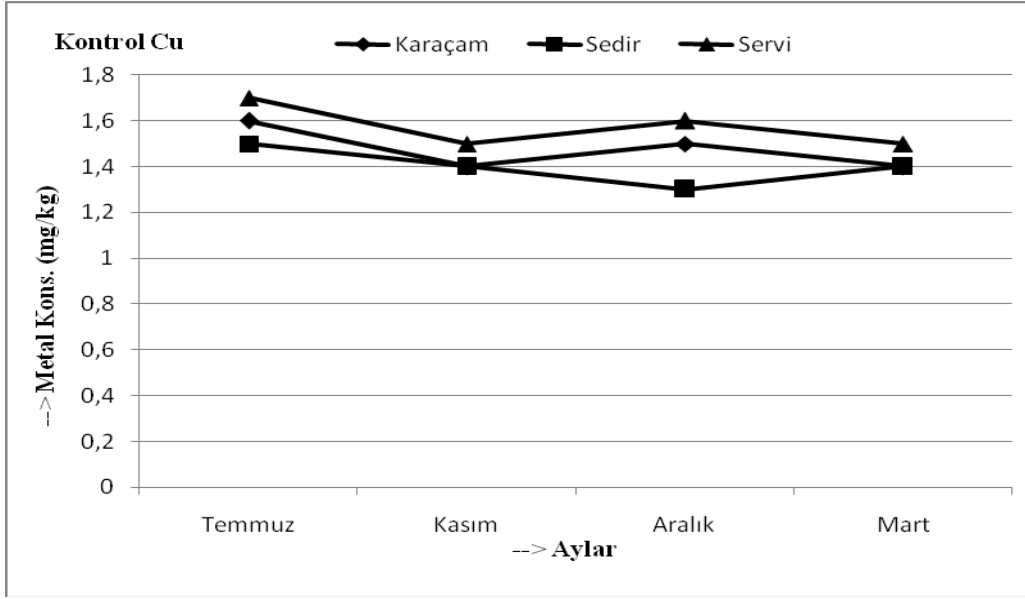
Şekil 4.15. Elazığ Çimento, Ordu Evi ve Çayda Çıra noktalarındaki Karaçam yapraklarının Cu konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.16. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra noktalarındaki Sedir yapraklarının Cu konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.17. Elazığ Ordu Evi ve Üniversite noktalarındaki Servi yapraklarının Cu konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.18. Kontrol grubunda yer alan Karaçam, Servi ve Sedir ağaçlarının Cu konsantrasyonunun aylara göre değişimi.

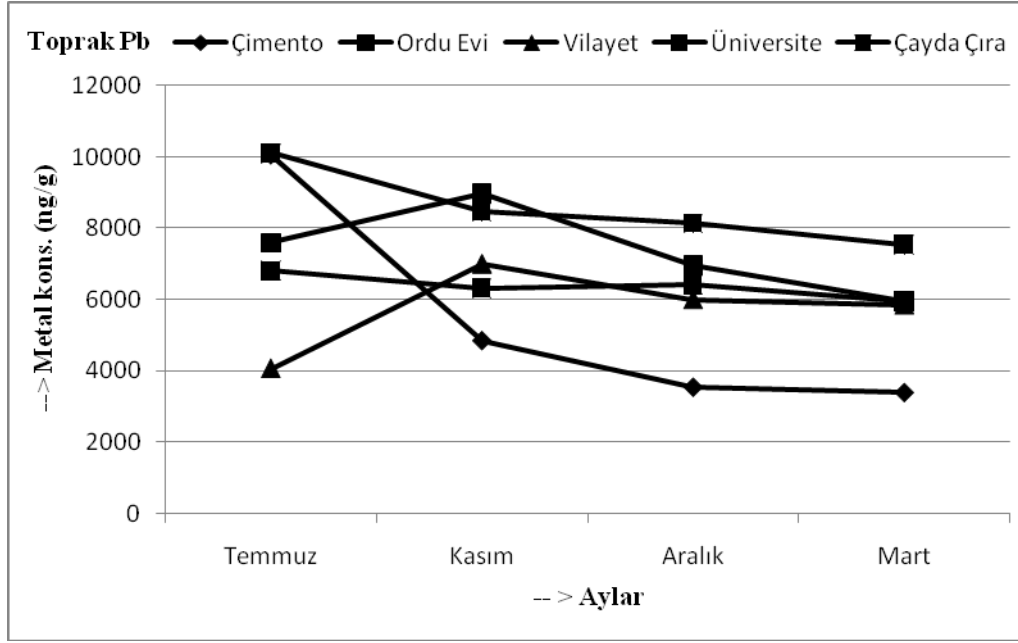
4.7. Toprak Analiz Sonuçları

Çam örneklerin alındığı noktalardan toprak örnekleride temin edildi. Tablo 4.5’ de çalışılan noktalardaki Pb, Cd ve Cu’ nun konsantrasyonları aylar dikkate alınarak değişimleri verildi. Pb konsnatrayonu en yüksek Temmuz ayında Çayda Çıra civarında bulunurken en düşük Elazığ Çimento civarında bulunmuştur. Cd konsantrasyonu diğer dört noktaya oranla Ordu Evi civarında daha fazla bulunmuştur. Cu konsantrasyonu Temmuz ayında beş noktada yüksek iken Kasım ayının gelmesiyle Cu konsantrasyonu düşmeye başlamıştır.

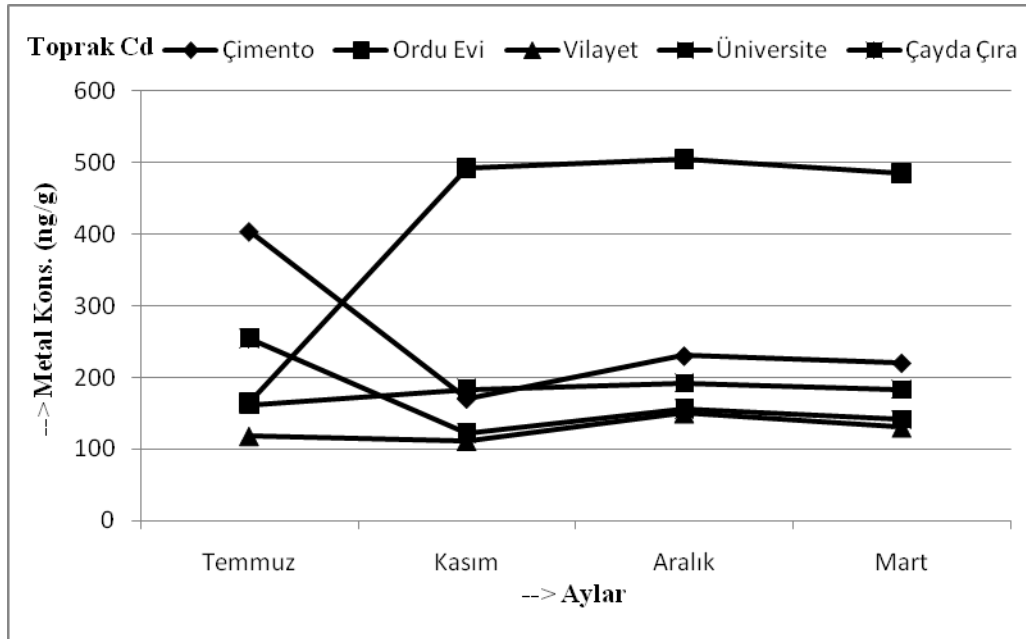
Tablo 4.5. Çalışılan noktalardaki toprakların Pb, Cd ve Cu konsantrasyonları.

Yer	Ay	Pb (ng/g)	Cd (ng/g)	Cu (mg/kg)
Elazığ Çimento	Temmuz	10064±1107	404±49	35±4
	Kasım	4857±534	170±20	28±3
	Aralık	3550±391	230±23	25±3
	Mart	3400±374	220±24	21±3
Elazığ Ordu Evi	Temmuz	7595±904	164±16	32±3
	Kasım	8987±1078	492±49	23±3
	Aralık	6950±834	505±51	22±2
	Mart	5935±712	485±49	19±2
Elazığ Vilayet	Temmuz	4058±406	118±17	38±4
	Kasım	6991±699	111±16	28±3
	Aralık	5995±600	150±21	25±3
	Mart	5845±585	130±18	21±2
Elazığ Üniversite	Temmuz	6805±953	162±21	19±2
	Kasım	6317±821	184±24	17±1
	Aralık	6400±832	192±25	14±1
	Mart	5955±596	183±26	12±1
Elazığ Çayda Çıra	Temmuz	10112±1214	255±26	32±3
	Kasım	8466±1016	122±13	24±2
	Aralık	8144±977	156±19	22±3
	Mart	7535±904	141±14	18±2
Kontrol	Temmuz	5765±750	122±15	14±2
	Kasım	5640±733	106±15	16±2
	Aralık	5100±612	119±17	17±3
	Mart	3100±595	121±13	14±2

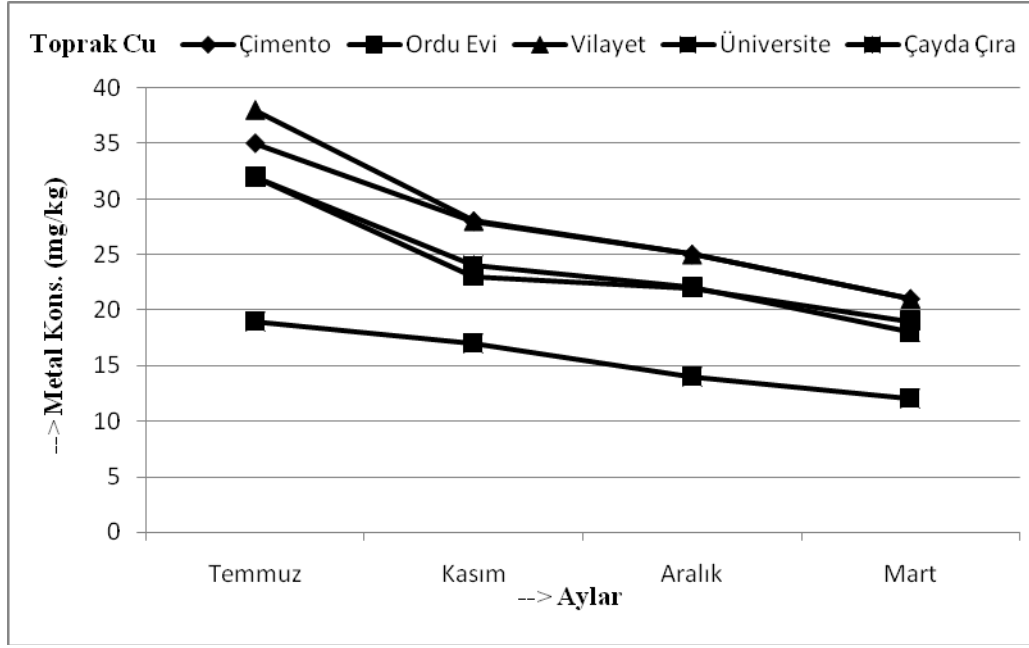
Tablo 4.5’ de karaçam (pinus nigra), servi (cedrus libani), sedir (cupressus arizonica) için çalışılan bölgelerden alınan toprakların Pb, Cd ve Cu aylara göre değişimleri Şekil 4.19-4.20-4.21’ de verildi.



Şekil 4.19. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra noktalarındaki toprakların Pb konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.20. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra noktalarındaki toprakların Cd konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.



Şekil 4.21. Elazığ Çimento, Ordu Evi, Vilayet, Üniversite ve Çayda Çıra noktalarındaki toprakların Cu konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sağlık için zararlı olan kurşun, kadmiyum ve bakırın Elazığ şehir merkezindeki birikiminin biyomonitör bitkilerle tayini amaçlanmıştır. Özellikle solumayla alınan Pb oranının %30-50 iken beslenmeyle alınan %10-20 olması, yine beslenme ile alınan Cd' nin % 3-7' sinin absorplanıyor olması bu tür çalışmaları zaruri kılmaktadır. Bu amaçla, şehrin çeşitli noktalarından karaçam, servi ve sedir gibi çam türleri farklı aylarda yetiştikleri toprak örnekleriyle birlikte temin edildi. Ayrıca, daha önce optimize edilen çalışmada AAS' nin duyarlılığını artırmak için atom tutucu kuvars tüp (STAT) kullanılmıştır.

Çalışılan bölgelere ilişkin karaçam yapraklarındaki Pb konsantrasyonunun en yüksek Temmuz ayında Elazığ Çimento Fabrikası civarında olduğu en düşük Mart ayında Elazığ Çayda Çıra civarında olduğu tespit edildi. Karaçam yapraklarının iki noktada Kasım ayındaki Pb konsantrasyonunun Aralık ayında arttığı bulunmuştur. Bu durum kış mevsiminde havadan çam yapraklarına daha fazla Pb absorplandığını göstermektedir. Bu sonuçlar literatürde [12] belirtilen kış mevsiminde yaz mevsimine göre daha yüksek Pb konsantrasyonu verileriyle uyusmaktadır.

Sedir yapraklarının Pb konsantrasyonunun en yüksek Aralık ayında Elazığ Vilayet civarında olduğu, en düşük ise Mart ayında Elazığ Üniversite civarında olduğu tespit edildi. Sedir ağacı için Çayda Çıra civarı dışındaki dört noktada Aralık ayındaki Pb konsantrasyonunun Kasım ayındakine göre daha büyük olduğu gözlemlendi. Beş noktada Mart ayında Pb konsantrasyonlarının Aralık ayına göre düştüğü tespit edildi. Baycu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da Pb konsantrasyonunun ilkbahar mevsiminde düştüğü belirlenmiştir [16].

Karaçam yapraklarının üç noktada ve sedir yapraklarının beş noktada en düşük Pb konsantrasyonunun diğer aylara göre Mart ayında olduğu tespit edildi. Bu durum ilkbahar mevsimiyle birlikte yağış miktarının artmasıyla yapraklar üzerindeki Pb içeren tozlar yıkanmakta ve böylece yapraklar tarafından absorpsiyonları da azaldığından konsantrasyonun düşmesine neden olmaktadır [12].

Servi yapraklarının Pb konsantrasyonu en yüksek Aralık ayında Elazığ Ordu Evi civarında olduğu en düşük Pb konsantrasyonu ise Aralık ayında Elazığ Üniversite civarında olduğu tespit edildi. Ordu Evi civarında trafiğin yoğun olması Pb konsantrasyonunun daha fazla olmasına sebep olmuştur. Üniversite civarındaki yüksek değerler ise bu noktanın, Orman Bölge Müdürlüğü' ne ait merkezi ısıtma bacasının gazlarının yayılma yönünde ve alanında olmasına bağlanabilir.

Karaçam yapraklarının Cd konsantrasyonunun Elazığ Çimento Fabrikası civarında Temmuz ayından itibaren düzenli bir şekilde arttığı tespit edildi. Elazığ Ordu Evi ve Elazığ

Çayda Çıra civarında Temmuz ayından Aralık ayına kadar düzenli arttığı Mart ayında ise her iki noktada düştüğü tespit edildi. Sedir ağacı yapraklarının Cd konsantrasyonunun beş noktada Temmuz ayında düşük olduğu ve sonbahar mevsiminin gelmesiyle arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, çimento tozlarının nemli havada yaprak yüzeyinde daha fazla süreyle tutunması ve dolayısıyla yaprakların Cd' yi daha çok absorplaması şeklinde açıklanabilir.

Karaçam yapraklarının Elazığ Çimento Fabrikası civarında Temmuz ayındaki Cu konsantrasyonu sonbahar mevsiminin gelmesiyle azalmaya başlamış ve kış mevsiminde de azalmaya devam etmiştir. Çimento fabrikası yaz mevsiminde kış mevsimine oranla daha yüksek kapasitede çalıştığından dolayı fabrika baca gazlarından yayılan Cu konsantrasyonu daha fazla olup havadaki konsantrasyonu artmıştır. Bu sebeple Temmuz ayında karaçam yapraklarındaki Cu konsantrasyonu fazladır. Elazığ Ordu Evi civarında ise sonbahar mevsiminin gelmesiyle Cu konsantrasyonunun yaz mevsimine göre arttığı tespit edildi. Ordu Evi civarında yerleşmenin fazla olması ve kış aylarında sobaların yanmasıyla birlikte baca gazlarından yayılan Cu miktarı artmakta dolayısıyla karaçam yaprakları havadan daha fazla Cu 'yu absorplamıştır.

Sedir yapraklarında ise, karaçam yapraklarında olduğu gibi kış mevsiminin gelmesiyle yerleşim alanı içerisinde yer alan Ordu Evi ve Vilayet civarında sobaların yanması sonucu baca gazlarından yayılan partiküler Cu konsantrasyonu artmıştır.

Çam örneklerin alındığı noktalardan toprak örnekleride temin edildi. Çalışılan noktalardaki Pb, Cd ve Cu' nun konsantrasyonları aylar dikkate alınarak değişimleri verildi. Pb konsantrasyonu en yüksek Temmuz ayında Çayda Çıra civarında bulunurken en düşük Elazığ Çimento civarında bulunmuştur. Cd konsantrasyonu diğer dört noktaya oranla Ordu Evi civarında daha fazla bulunmuştur. Cu konsantrasyonu Temmuz ayında beş noktada yüksek iken Kasım ayının gelmesiyle Cu konsantrasyonu düşmeye başlamıştır.

Sonuç olarak, bitki örneklerindeki Pb, Cd ve Cu derişim aralıkları sırasıyla, karaçam için 139-648 ppb, 19-57 ppb ve 1.4-2.6 ppm, sedir için 113-908 ppb, 9-55 ppb, ve 1.8-4.7 ppm, servi için 88- 807 ppb, 12-50 ppb, 1.6-4.7 ppm olarak bulundu. Özellikle trafiğin yoğun olduğu ve hava akımının az olduğu şehir merkezinden alınan örneklerden, servi ve sedir yapraklarının Pb elementine duyarlı olduğu gözlemlendi. Toprak örneklerindeki Pb, Cd ve Cu derişimleri sırasıyla 3400-10112 ppb, 111-505 ppb ve 12-38 ppm olarak bulundu.

Kontrol grubunda Pb, Cd ve Cu derişimleri aralıkları sırasıyla, karaçam için 175-205 ppb, < t.s altında ve 1.4-1.6 ppm, sedir için 179-210 ppb, 17-20 ppb ve 1.3-1.5 ppm, servi için 174-207 ppb, < t.s altında ve 1.5-1.7 ppm olarak bulundu. Kontrol grubu toprak örneklerindeki Pb, Cd ve Cu derişimleri sırasıyla 3100-5765 ppb, 106-122 ppb ve 14-17 ppm olarak bulundu.

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 In Human And Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork.
- [3] Flora Sjs, 2002. Lead Exposure: Health Effects, Prevention And Treatment, J Environ Biol 23 (1) 25-41 Jan
- [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 Its 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 ile Tayini, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [7] Nordberg G, 2003, Cadmium And Human Health: A Perspective Based On Recent Studies In China, J Trace Elem Exp Med 16 (4): 307-319.
- [8] Waalkes M.P., 2000, Cadmium Carcinogenesis In Review. J. Inorganic Chem., 79, 241-244.
- [9] Denkhau E., Salnikow K., 2002, Critical Reviews In Oncology Hematology 42, 35-56.
- [10] Mertens J. ve diğ. 2005, Use and Abuse of Trace Metal Concentrations in Plant Tissue for Biomonitoring and Phytoextraction, Environmental Pollution, 138, 1-4.
- [11] Kaya G. And Yaman M., 2008, Trace Metal Concentrations in Cupressaceae leaves as biomonitors of enviromental pollution, Trace Elements and Electrolytes 25, 156-164.
- [12] Karademir M. ve Toker C.M., 1998, Ankara' nın Bazı Kavşaklarında Yetişen Çim Bitkilerinde Egzos Gazlarından Gelen Kurşun Miktarı, Ekoloji 26, 9-12.
- [13] Sardans ve diğ. 2008, Warming and Drought Change Trace Element Bioaccumulation Patterns in a Mediterranean Scrubland, Chemosphere 70, 874-885.
- [14] Oliva S. R ve Mingorance M.D., 2006, Assessment of Airbone Heavy Metal Pollution by Aboveground Plant Parts, Chemosphere, 65, 177-182.
- [15] Onianwa P.C. ve Fakayode S.O., 2000, Lead Contamination of Topsoil and Vegetation in the Vicinity of a Battery Factory in Nigeria, Environ. Geochem. Health, 22, 211-218.
- [16] Baycu G. ve diğ. 2006, Ecophysiological and Seasonal Variations in Cd, Pb, Zn and Ni Concenrations in The Leaves of Urban Deciduous Trees İstanbul, Environmental Pollution 143, 545-554.
- [17] Rusu A.-M. Ve diğ. 2006, Biomonitoring Using the Lichen Hypogymnia Physode

and Bark Samples Near Zlatna, Romania immediately Following Closure of a Copper Ore Processing Plant, *Environmental Pollution*, 143, 81-88.

[18] Coşkun, M., 2006, Toxic Metals the Austrian Pine (*Pinus Nigra*) Bark in the Thrace Region, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 121, 173-179.

[19] Tuna L. A. ve diğ. 2005, Muğla Bölgesindeki Termik Santrallerden Kaynaklanan Kirlilik Üzerine Araştırmalar, M. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri.

[20] Fıratlı L. ve diğ. 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.

[21] Genoni P. ve diğ. 2000, Metal Biomonitoring with Mosses in the Surroundings of an Oil-Fired Power Plant in Italy, *Chemosphere*, 41, 729-733.

[22] Djingova ve diğ. 1999, Screening of Heavy Metal Pollution in Bulgaria Using *Populus nigra* 'Italica', *The Science of the Total Environment* 234, 175-184.

[23] Schulz H. ve diğ. 1999, Biomonitoring of Airborne Inorganic and Organic Pollutants by Means of Pine Tree Barks I. Temporal and Spatial Variations, *The Sciences of the Total Environment*, 232, 49-58.

[24] Reimann C. ve diğ. 2001, Influence of Extreme Pollution on the Inorganic Chemical Composition of Some Plants, *Environmental Pollution*, 115, 239-252.

[25] Sun Y. ve diğ. 2006, Characteristics and Sources of Lead Pollution After Phasing Out Leaded Gasoline in Beijing, *Atmospheric Environment* 40, 2973-2985.

[26] Harju L. ve diğ. 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.

[27] Baldantoni, D. ve diğ. 2005, Analyses of Three Native Aquatic Plant Species to Assess Spatial Gradients of Lake Trace Element Contamination, *Aquatic Botany*, 83, 48-60.

[28] Tomasevic M. ve diğ. 2004, Heavy Metals Accumulation in Tree Leaves from Urban Areas, *Environmental Chemistry Letters*, 2, 151-154.

[29] Kfayatullah, Q. ve diğ. 2001, Biogeochemical and Environmental Study of the Chromite-Rich Ultramafic Terrain of Malakand Area, Pakistan, *Environmental Geology*, 40, 1482-1486.

[30] Madejon, P. ve diğ. 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.

[31] Wang J., Guo P., Li, X., Zhu J., Reinert T., Heitmann J., Spemann D., Vogt J., Flaggmeyer, R., Butz, T., 2000, Source Identification of Lead Pollution in The Atmosphere of

- Shanghai City By Analyzing Single Aerosol Particles (SAP), Environmental Science and Technology, 34, 1900-1905.
- [32] Mohamed A.E. ve diğ. 2003, Assessment of Essential and Toxic Elements in Some Kinds of Vegetables, Ecotoxicology and Environmental Safety, 55, 251-260.
- [33] 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.
- [34] Satarug S, Toxicol. Lett. 2003, 65-83.
- [35] Mikula, W. ve Indeka L., 1997, Heavy Metals Allotment Gardens Close to an Oil Refinery in Plock, Water, Air and Pollution, 96, 61-71.
- [36] Yanqun, Z. ve diğ. 2005, Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in Herbaceous Grown on Lead-Zinc Mining Area in Yunan, China, Environmental International, 31, 755-762.
- [37] Fischerova Z. ve diğ. 2006, A Comparision of Phytoremediation Capability of Selected Plant Species for Given Trace Elements, Environmental Pollution, 144, 93-100.
- [38] Bargagli R. ve diğ. 2002, Mosses and Lichens as Biomonitors of Trace Metals. A Comparision Study on Hypnum Cupressiforme and Parmelia Caperata in a Former Mining District in Italy, Environmental Pollution, 116, 279-287.
- [39] Lewandowsky I. ve diğ. 2006, Agricultural Systems, 89, 68-89.
- [40] Bock, R., 1979, A Handbook Of Decomposition Methods İn Analytical Chemistry, International Textbook Company, Glasgow.
- [41] Yıldız, A., Genç, Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Ankara, 1-3.
- [42] Chakropami ve diğ. , 1998, Journal Of Geochemical Exploration 63, 145–152.
- [43] Elwell, W. T., 1975, “Atomic Absorption Spectrophotometry”, England, , Vol. B, 53.
- [44] Walsh, A., Shelton, J. P., Russell, B. J., 1957, “Spectrochimica Acta B”, 317.
- [45] 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.
- [46] Fassel, V. A., Kniseley, R. N., “Anal. Chem.”, 1974, 46, IIIA
- [47] Yıldız A., Genç Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Ankara, 1–3.
- [48] Matusiewicz H., Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry, Spectrochim.Acta B 52 (1997) 1711–1736.
- [49] Yaman M., 2005, The Improvement of Sensitivity in Lead and Cadmium Determinations Using Flame Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Biochem., 339, 1-8.
- [50] Yaman M, 1999, "Determination of Cadmium and Lead Human Urine by STAT-FAAS after Enrichment on Activated Carbon ", J. Anal. At. Spectrom., Vol. 14, 275-278

- [51] Brown A.A., 1987, Roberts D.J., Kahokola K.V., Methods for improving the sensitivity in flame atomic-absorption spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2, 201–204.
- [52] Matusiewicz H., 1991, 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, 35–40.
- [53] Han Wen S., L.L. Yang, D.C. Zhang, 1996, Direct determination of lead in alcoholic drinks and waters by flame atomic absorption spectrometry using an atom-trapping technique, *J. Anal. Atomic Spectrom.* 11, 265–269.
- [54] Yaman M. ve Akdeniz I., 2004, Sensitivity enhancement in flame atomic absorption spectrometry for determination of copper in human thyroid tissues, *Anal. Sci.* 20, 1363–1366.
- [55] Bakırdere S., Elazığ Çevre yolu kenarındaki toprak örneklerinde Kurşun tayini, Yüksek lisans tezi, F.
- [56] Methods manuel, UNİCAM-Atomic Absorption Spectrometry, 1991, Unicam Limited, Cambridge, UK.
- [57] Gokce Kaya, Mehmet Yaman, 2008 Online Preconcentration for the Determination of Lead, Cadmium and Copper by Slotted Tube Atom Trap (STAT)-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 75, 1127–1133.

ÖZGEÇMİŞ

31.10.1984 yılında Malatya’ da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Malatya’ da tamamladım. 2002 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ ne başladım. 2003 yılında İnönü Üniveristesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne yatay geçiş yaptım ve bu bölümü 2006 yılında başarıyla tamamladım. 2007 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında yüksek lisansa başladım ve yüksek lisans eğitimime devam etmekteyim.