

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

**ERGENE–MERİÇ NEHİRLERİ VE BARAJ SUYU İLE SULANAN ÇELTİK  
ALANLARINDAKİ SU, SEDİMENT VE PİRİNÇTEKİ BAZI METAL  
KALINTILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Barış Can KÖRÜKÇÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KİMYA PROGRAMI**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN**

**HAZİRAN 2018**



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

**ERGENE–MERİÇ NEHİRLERİ VE BARAJ SUYU İLE SULANAN ÇELTİK  
ALANLARINDAKİ SU, SEDİMENT VE PİRİNÇTEKİ BAZI METAL  
KALINTILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Barış Can KÖRÜKÇÜ  
(1158205104)**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KİMYA PROGRAMI**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN**

**HAZİRAN 2018**



Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 1158205104 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Barış Can KÖRÜKÇÜ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**ERGENE-MERİÇ NEHİRLERİ VE BARAJ SUYU İLE SULANAN ÇELTİK ALANLARINDAKİ SU, SEDİMENT VE PİRİNÇTEKİ BAZI METAL KALINTILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. Cemile ÖZCAN** .....

Kırklareli Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Cemile ÖZCAN** .....

Kırklareli Üniversitesi

**Doç. Dr. Meryem ÇAMUR** .....

Kırklareli Üniversitesi

**Dr.Öğr.Üyesi Abdullah AKSU** .....

İstanbul Üniversitesi

**Teslim Tarihi :** **30 Mayıs 2018**

**Savunma Tarihi :** **27 Haziran 2018**



## ÖNSÖZ

Yüzyıllardır Trakya topraklarına yaşam katan ve bu coğrafyayı bereketli kılan en önemli kaynaklar Ergene ve Meriç Havzaları'dır. Yapılan bu çalışmada Ergene ve Meriç Nehirleri'nin, bölgenin önemli tarım ürünlerinden olan çeltik bitkisi ve toprağı üzerindeki etkileri ağır metal kirliliğı yönünden araştırılmıştır.

Bu çalışmanın yürütülmesi boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Cemile Özcan başta olmak üzere tüm Kırklareli Üniversitesi, Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tüm süreçte her zaman yardım ve destekleri ile beni yalnız bırakmayan sayın Dr. Ülviye Çebi ve sayın Dr. Mehmet Ali Gürbüz nezdinde tüm Atatürk Toprak Su ve Tarımsal Meteoroloji Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü personeline teşekkür ederim.

Haziran 2018

Barış Can KÖRÜKÇÜ

(Kimyager)





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. AĞIR METALLER .....</b>	<b>5</b>
2.1. Ağır Metal Birikiminin Toprağa Etkisi.....	6
2.2 Ağır Metal Birikiminin Bitkilere Etkisi ve Bazı Çalışmalar.....	7
2.3 Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkisi ve Bazı Çalışmalar .....	8
<b>3. KİMYASAL ANALİZ METOTLARI .....</b>	<b>13</b>
3.1 Örneklerin Analize Hazırlanması.....	13
3.1.1 Oksidatif çözünürleştirme .....	13
3.1.2 Kuru kül etme.....	14
3.1.3 Yaş çözünürleştirme.....	14
3.1.4 Doğrudan seyreltme .....	15
3.1.5 Kapalı kapta çözünürleştirme.....	15
3.1.6 Mikrodalga enerjisinin çözünürleştirmede rolü .....	15
3.2 Spektroskopik Yöntemler.....	20
3.2.1 Atomik spektroskopi .....	21
3.2.2 Alev spektroskopisi .....	22
3.2.3 Absorpsiyon prensibi .....	24
3.2.4 Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	28
3.2.4.1 Işıma kaynakları .....	30
3.2.4.2 Atomlaştırma prensibi.....	34
3.2.4.3 Alevli atomlaştırıcılar .....	38
3.2.4.4 Elektrotermal atomlaştırıcılar.....	41
3.2.4.5 Spesifik atomlaştırma teknikleri .....	42
3.2.4.6 Monokromatörler .....	45
3.2.4.7 Dedektörler.....	46
3.2.5 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler.....	46
3.2.5.1 Spektral girişimler.....	46
3.2.5.2 Fiziksel girişimler.....	48
3.2.5.3 Kimyasal girişimler.....	48
3.2.5.4 İyonlaşma girişimleri .....	49
3.2.6 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kantitatif analiz .....	49
3.2.6.1 Kalibrasyon eğrileri.....	50
3.2.6.2 Standart ekleme yöntemi.....	50

3.2.6.3 Spektroskopik metotların uygulanması ve bazı analitik terimler.....	51
3.2.7 Optik emisyon spektrometresi (OES) .....	54
3.2.8 Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi.....	54
3.2.8.1 Doğru akım plazma (direct current plasma, DCP).....	55
3.2.8.2 Mikrodalga uyarmalı plazma (microwave-induced plasma, MIP).....	55
3.2.8.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma (inductively coupled plasma, ICP) .....	56
3.2.9 ICP-OES Cihazı .....	57
3.2.9.1 Numune aktarım sistemi.....	58
3.2.9.2 Atomlaşma ve iyonlaşma .....	59
3.2.9.3 Spektroskopik Ölçüm .....	60
3.2.9.4 Tayin sınırları .....	61
<b>4. MATERYAL.....</b>	<b>63</b>
4.1 Örnekleme Noktaları .....	63
4.2 Örnekleme Tarihleri .....	68
4.3 Cihazlar, Ekipmanlar ve Kimyasallar .....	68
<b>5. METOT .....</b>	<b>73</b>
5.1 Suda Ağır Metal Analizleri .....	74
5.2 Sedimentte Ağır Metal Analizleri .....	74
5.3 Bitkide Ağır Metal Analizleri .....	75
5.4 Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi .....	76
<b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>81</b>
6.1 Kobalt (Co).....	81
6.1.1 Su örneklerinde belirlenen Co derişimleri .....	81
6.1.2 Sediment örneklerinde belirlenen Co derişimleri.....	82
6.1.3 Bitki örneklerinde belirlenen Co derişimleri.....	82
6.2 Nikel (Ni) .....	83
6.2.1 Su örneklerinde belirlenen Ni derişimleri .....	83
6.2.2 Sediment örneklerinde belirlenen Ni derişimleri .....	84
6.2.3 Bitki örneklerinde belirlenen Ni derişimleri .....	85
6.3 Krom (Cr).....	86
6.3.1 Su örneklerinde belirlenen Cr derişimleri .....	86
6.3.2 Sediment örneklerinde belirlenen Cr derişimleri .....	86
6.3.3 Bitki örneklerinde belirlenen Cr derişimleri .....	87
6.4 Kadmiyum (Cd).....	88
6.4.1 Su örneklerinde belirlenen Cd derişimleri .....	88
6.4.2 Sediment örneklerinde belirlenen Cd derişimleri.....	89
6.4.3 Bitki örneklerinde belirlenen Cd derişimleri.....	89
6.5 Titanyum (Ti) .....	90
6.5.1 Su örneklerinde belirlenen Ti derişimleri.....	90
6.5.2 Sediment örneklerinde belirlenen Ti derişimleri.....	90
6.5.3 Bitki örneklerinde belirlenen Ti derişimleri .....	91
6.6 Vanadyum (V).....	92
6.6.1 Su örneklerinde belirlenen V derişimleri .....	92
6.6.2 Sediment örneklerinde belirlenen V derişimleri .....	93
6.6.3 Bitki örneklerinde belirlenen V derişimleri.....	93
6.7 Çinko (Zn) .....	94
6.7.1 Su örneklerinde belirlenen Zn derişimleri.....	94
6.7.2 Sediment örneklerinde belirlenen Zn derişimleri.....	94
6.7.3 Bitki örneklerinde belirlenen Zn derişimleri.....	95

6.8 Kurşun (Pb) .....	96
6.8.1 Su örneklerinde belirlenen Pb derişimleri .....	96
6.8.2 Sediment örneklerinde belirlenen Pb derişimleri .....	97
6.8.3 Bitki örneklerinde belirlenen Pb derişimleri .....	98
6.9 Arsenik (As) .....	98
6.9.1 Su örneklerinde belirlenen As derişimleri .....	98
6.9.2 Sediment örneklerinde belirlenen As derişimleri .....	99
6.9.3 Bitki örneklerinde belirlenen As derişimleri .....	100
6.10 Cıva (Hg) .....	101
6.10.1 Su örneklerinde belirlenen Hg derişimleri .....	101
6.10.2 Sediment örneklerinde belirlenen Hg derişimleri .....	101
6.10.3 Bitki örneklerinde belirlenen Hg derişimleri .....	102
<b>7. DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>105</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>107</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>113</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>121</b>





## KISALTMALAR

<b>S/N</b>	: Sinyal/Gürültü
<b>LOD</b>	: Tespit Limiti
<b>LOQ</b>	: Tayin Limiti
<b>RSD</b>	: Relatif Standart Sapma
<b>ERL</b>	: Düşük Etki Aralığı
<b>ERM</b>	: Orta Etki Aralığı
<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>HGAAS</b>	: Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>ICP</b>	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
<b>OES</b>	: Optik Emisyon Spektroskopisi
<b>UV</b>	: Mor Ötesi
<b>FAO</b>	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
<b>EPA</b>	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
<b>EU</b>	: Avrupa Birliği
<b>DSİ</b>	: Devlet Su İşleri
<b>CRM</b>	: Sertifikalı Referans Madde
<b>NIST</b>	: Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : Başlıca sanayi faaliyetlerinden yayılan ağır metaller.....	6
Çizelge 3.1 : Atomik spektroskopik metotların sınıflandırılması.....	22
Çizelge 3.2 : Bazı elementler için sıcaklık ile No/Ni oranlarının değişimi .....	28
Çizelge 3.3 : Kullanılan gazın cinsine göre alevin özellikleri .....	36
Çizelge 3.5 : Spektroskopik metotlarda bazı elementlerin ng/mL mertebesinde .....	
gözlenebilme sınırları .....	52
Çizelge 3.6 : Atomik analiz metotlarının karşılaştırılması .....	61
Çizelge 3.7 : ICP, ark ve sparkta bazı elementlerin tayin sınırları .....	62
Çizelge 4.1 : Örnekleme kodları ve tarihleri. ....	68
Çizelge 4.2 : Analiz öncesi işlemlerde kullanılan cihazlar.....	68
Çizelge 4.3 : Analiz için kullanılan cihazlar.....	69
Çizelge 4.4 : Laboratuvarda kullanılan kimyasallar. ....	71
Çizelge 5.1 : ICP-OES' de çalışılan dalga boyları. ....	73
Çizelge 5.2 : HGAAS için çalışma koşulları.....	73
Çizelge 5.3 : Mikrodalga çözünürleştirme metodu parametreleri. ....	76
Çizelge 5.4 : ICP-OES ve HGAAS cihazlarında yapılan analizlerin standart sapma, ..	
LOD, LOQ ve %RSD değerleri. ....	79
Çizelge 6.1 : Farklı ülkelerde yetişen pirinçte belirlenen toplam As derişiminin .....	
karşılaştırılması .....	100





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Sanayi kaynaklı ağır metallerin doğal kaynaklara yayılma diyagramı. ....	6
Şekil 3.1 : Mikrodalga fırın komponentlerini gösteren diyagram .....	16
Şekil 3.2 : Mikrodalgada kapalı kap içerisindeki sıcaklık ve basıncın zamana bağlı.... değişimi .....	18
Şekil 3.3 : HNO <sub>3</sub> ile çözünürleştirmede kap içerisindeki basınç ve sıcaklık değişim ... grafığı .....	20
Şekil 3.4 : HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> karışımı ile çözünürleştirmede kap içerisindeki basınç ve..... sıcaklık değişim grafığı . .....	20
Şekil 3.5 : Atomik spektrometre cihazının emisyon (a), absorpsiyon (b) ve fluoresans (c) temellerine dayanan çalışma diyagramları .....	24
Şekil 3.6 : Na atomu ve Mg <sup>+</sup> iyonun tipik elektron enerji seviyeleri diyagramı .....	26
Şekil 3.7 : Mg atomuna ait tipik elektron temel enerji seviyeleri diyagramı .....	27
Şekil 3.8 : AAS çalışma diyagramı. (a) Tek ışın yollu, (b) çift ışın yollu sistem .....	29
Şekil 3.9 : Işıma kaynağı, örneğin emisyon ve absorpsiyon spektrumları . .....	31
Şekil 3.10 : Oyuk katot lambası ve kısımları (orijinal). .....	32
Şekil 3.11 : Tipik bir elektrotsuz boşalım lambası (EDL) kesit diyagramı .....	33
Şekil 3.12 : Atomlaşmanın oluşum basamakları. ....	34
Şekil 3.13 : Bir alev profilinin bölgeleri .....	36
Şekil 3.14 : Atomik spektroskopide oluşan tipik sıcaklık dağılımı grafığı .....	37
Şekil 3.15 : Mg, Ag ve Cr absorpsiyon profili grafığı .....	38
Şekil 3.16 : Türbülent akışlı bekin kesiti .....	40
Şekil 3.17 : Laminar akışlı yakıcı kesiti .....	41
Şekil 3.18 : Elektrotermal atomlaştırıcı kesiti .....	42
Şekil 3.19 : Hidrür jeneratör sistemi.....	44
Şekil 3.20 : Ca(OH) <sub>2</sub> bileşiğinin alevde moleküler absorpsiyon ve emisyon bantları.....	47
Şekil 3.21 : Potasyum derişiminin, Stronsiyum kalibrasyon eğrisine etkisi .....	49
Şekil 3.22 : Solda, ppb düzeyinde lineer Na kalibrasyon grafığı. Sağda, ppm .....	50
Şekil 3.23 : Plazma kaynağı temel bileşenleri. ....	55
Şekil 3.24 : ICP torch kısımları. ....	56
Şekil 3.25 : ICP –OES cihazı kısımlarını gösteren diyagram .....	58
Şekil 3.26 : ICP sisleştirme sistemi. ....	59
Şekil 3.27 : Plazma kaynağının bölgelere göre sıcaklık skalası. ....	60
Şekil 3.28 : OES cihazında emisyon ölçümü için kullanılan Rowland çemberi. ....	61
Şekil 4.1 : Çalışma kapsamında örnekleme yapılan noktalar. ....	63
Şekil 4.2 : Edirne/Üyükütatar örnekleme noktası.....	64
Şekil 4.3 : Edirne/Üyükütatar çeltik tavası (orijinal).....	65
Şekil 4.4 : Edirne/Uzunköprü/Muhacirkadı örnekleme noktası. ....	65
Şekil 4.5 : Edirne/Uzunköprü/Muhacirkadı çeltik tavası (orijinal). ....	66

Şekil 4.6 : Edirne/Uzunköprü/Muhacirkadı hasat dönemi numune alımı (orijinal). .	66
Şekil 4.7 : Edirne/İpsala/Yenikarpuzlu örnekleme noktası.....	67
Şekil 4.8 : Edirne/İpsala/Yenikarpuzlu numune alımı (orijinal).....	67
Şekil 4.9 : Örnek çözünürleştirme işlemleri için laboratuvarda kullanılan mikrodalga cihazı (orjinal).....	69
Şekil 4.10 : ICP-OES cihazı (orjinal). ....	70
Şekil 4.11 : AAS cihazı ve hidrür sistem (orjinal).....	70
Şekil 5.1 : Co tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri. ....	76
Şekil 5.2 : Ni tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri.....	77
Şekil 5.3 : Cr tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri.....	77
Şekil 5.4 : Cd tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri. ....	77
Şekil 5.5 : Ti tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri. ....	77
Şekil 5.6 : Co tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri. ....	78
Şekil 5.7 : Zn tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri. ....	78
Şekil 5.8 : Pb tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri. ....	78
Şekil 5.9 : As tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafiği. ....	79
Şekil 5.10 : Hg tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafiği. ....	79
Şekil 6.1 : Çeltik tava suyunda tespit edilen Co derişimi grafiği. ....	81
Şekil 6.2 : Sedimentte belirlenen Co derişimi grafiği.....	82
Şekil 6.3 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Co derişimi grafiği. ....	83
Şekil 6.4 : Tava suyunda belirlenen Ni derişimi grafiği. ....	84
Şekil 6.5 : Sedimentte belirlenen Ni derişimi grafiği. ....	85
Şekil 6.6 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Ni derişimi grafiği.....	85
Şekil 6.7 : Tava suyunda belirlenen Cr derişimi grafiği. ....	86
Şekil 6.8 : Sedimentte belirlenen Cr derişimi grafiği. ....	87
Şekil 6.9 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Cr derişimi grafiği.....	88
Şekil 6.10 : Tava suyunda belirlenen Cd derişimi grafiği. ....	88
Şekil 6.11 : Sedimentte belirlenen Cd derişimi grafiği.....	89
Şekil 6.12 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Cd derişimi grafiği. ....	90
Şekil 6.13 : Sedimentte belirlenen Ti derişimi grafiği. ....	91
Şekil 6.14 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Ti derişimi grafiği. ....	92
Şekil 6.15 : Tava suyunda belirlenen Cr derişimi grafiği. ....	92
Şekil 6.16 : Sedimentte belirlenen V derişimi grafiği. ....	93
Şekil 6.17 : Pirinç ve kavuzda belirlenen V derişimi grafiği.....	94
Şekil 6.18 : Sedimentte belirlenen Zn derişimi grafiği. ....	95
Şekil 6.19 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Zn derişimi grafiği. ....	96
Şekil 6.20 : Tava suyunda belirlenen Pb derişimi grafiği.....	96
Şekil 6.21 : Sedimentte belirlenen Pb derişimi grafiği. ....	97
Şekil 6.22 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Pb derişimi grafiği.....	98
Şekil 6.23 : Tava suyunda belirlenen As derişimi grafiği.....	99
Şekil 6.24 : Sedimentte belirlenen As derişimi grafiği. ....	99
Şekil 6.25 : Pirinç ve kavuzda belirlenen As derişimi grafiği. ....	100
Şekil 6.26 : Tava suyunda belirlenen Hg derişimi grafiği. ....	101
Şekil 6.27 : Sedimentte belirlenen Hg derişimi grafiği. ....	102
Şekil 6.28 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Hg derişimi grafiği.....	103

# **ERGENE–MERİÇ NEHİRLERİ VE BARAJ SUYU İLE SULANAN ÇELTİK ALANLARINDAKİ SU, SEDİMENT VE PİRİNÇTEKİ BAZI METAL KALINTILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

## **ÖZET**

Trakya Bölgesi, çeltik üretimi açısından Türkiye genelinde önemli bir paya sahiptir. Bu çalışmada, Trakya topraklarında yetiştirilen çeltik bitkisinin tava sedimenti, sulama suyu ve bitkinin kavuz ve dane aksamaları içeriğindeki ağır metal birikim düzeyleri araştırılmıştır. Bu amaçla örnekleme yapılacak noktalar belirlenirken sulama kaynağı odaklı düşünülmüştür. Trakya'nın önemli iki akarsu havzası olan Ergene ve Meriç Havzaları etrafında yoğunlaşan tarım alanlarında, doğrudan nehir suları ile sulanan çeltik tavaları tespit edilerek örnekleme bu noktalardan yapılmıştır. Belirlenen bu iki su kaynağına ek olarak tarımsal sulama amaçlı kullanılan Sığırcı Barajı kaynaklı sulanan alanlar da kontrol grubu olarak örnekleme dahil edilmiştir. Elde edilen bulgular yasal değerler ve evrensel literatürler ile kıyaslanarak kirlilik durumları hakkında yorumlar yapılmıştır.

Örnekleme yapılan tava sedimenti, sulama suyu, kavuz ve pirinç aksamaları içeriğinde mikrodalga çözünürleştirme metodu ile toplam krom (Cr), kobalt (Co), nikel (Ni), kadmiyum (Cd), titanyum (Ti), vanadyum (V), çinko (Zn), kurşun (Pb), arsenik (As) ve cıva (Hg) metalleri spektroskopik yöntemler ile belirlenmiştir. As ve Hg metalleri hidrür oluşturmaya ve soğuk buhar atomik absorpsiyon spektroskopisi (HGAAS ve CVAAS) tekniği ile belirlenirken diğer elementlerin tayininde indüktif eşleşmiş plazma – optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) tekniği kullanılmıştır.

Su, sediment ve bitki örnekleri için oluşturulan metodların doğruluğu ve kesinliği, validasyon ve optimizasyon çalışmalarının ardından sertifikalı referans madde analizleri ile kontrol edilmiştir. Bunun için NIST® CRM® 1640a (trace elements in natural water), NIST® CRM® 2709a (San Joaquin soil) ve NIST® CRM® 1570a (trace elements in spinach leaves) sertifikalı referans maddeleri kullanılmıştır. Metal tayini için kullanılan iki farklı spektroskopik teknikte de metod optimizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra Pb, Cr, Ni, Co, Zn, Cd, V, T, As ve Hg elementleri için en düşük gözlenebilir sınırları sırasıyla 0,195 µg/L, 0,33 µg/L, 0,117 µg/L, 0,005 µg/L, 0,742 µg/L, 0,039 µg/L, 0,03 µg/L, 0,018 µg/L, 0,075 µg/L ve 0,267 µg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen en düşük ve en yüksek %RSD değerleri ise sırasıyla Zn için 0,048 ve Cr için 4,95 bulunmuştur.



# **INVESTIGATION WITH SPECTROSCOPIC METHODS OF HEAVY METALS POLLUTION IN THE PADDY FIELDS IRRIGATED WITH ERGENE-MERIC RIVERS AND DAM WATER**

## **SUMMARY**

Thrace, Turkey in terms of rice production has a significant share in the overall. In this study, the heavy metal accumulation levels of rice paddy plant cultivated in Trakya soil in field sediment, irrigation water and plant parts of mugwort and grain plant were investigated. For this purpose, the irrigation source is considered to be focused while the points to be sampled are determined. In the agricultural areas concentrated around Ergene and Meric Basins which are two important river basins of Thrace, samples of rice paddies which were directly watered with river waters were determined and samples were made from these points. In addition to these two determined water resources, the irrigated areas from the Sigirci Dam used for agricultural irrigation were also included as a control group. Interpretations were made on the pollution situations by comparing the findings with the legal values and universal literature.

Sampling of field, sediment, irrigation water, mud and rice is done by microwave dissolution method in total chromium (Cr), cobalt (Co), nickel (Ni), cadmium (Cd), titanium (Ti), vanadium (V), zinc (Zn), lead (Pb), arsenic (As) and mercury (Hg) metals were determined by spectroscopic methods. As - and Hg - metals were determined by hydride generation atomic absorption spectroscopy (HGAAS) technique while inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP - OES) technique was used to determine other elements.

The accuracy and precision of the methods established for water, sediment and plant samples were checked by certified reference material analyzes following validation and optimization studies. For this, NIST® CRM® 1640a (trace elements in natural water), NIST® CRM® 2709a (San Joaquin soil) and NIST® CRM® 1570a (trace elements in spinach leaves) certified reference materials are used. The lowest observable limits for the elements Pb, Cr, Ni, Co, Zn, Cd, V, T, As and Hg were found to be 0.195 µg/L, 0.33 µg/L, 0.117 µg/L, 0.005 µg/L, 0.742 µg/L, 0.039 µg/L, 0.03 µg/L, 0.018 µg/L, 0.075 µg/L and 0.267 µg/L respectively, after the method optimization studies were carried out in two different spectroscopic techniques for heavy metal analysis. The lowest and highest % RSD values are obtained were 0.048 for Zn and 4.945 for Cr, respectively.



## 1. GİRİŞ

21. yüzyılın getirdiği tüm teknolojik gelişmelerin yaşam standartlarımızın artmasına önemli katkıları olduğunu söyleyebiliriz. Ancak gelişen teknoloji ve endüstrileşme ile birlikte toplumların yaşam tarzlarının tüketim odaklı bir hal aldığı da açık bir gerçektir. Bu noktada neredeyse 7,5 milyarı bulan dünya nüfusunun talebine karşılık olarak üreticilerin girdikleri arz rekabetinde plansız ve kaygısız ilerleyişin insanlığa ve dünya gezegenine verdiği zararlara yüzümüzü dönmeliyiz. Endüstrinin hızlı yükselişinin ışıltısı çevreye verilen hasarı görmemizi engellememelidir.

Dünya sağlık örgütü 2017 raporu verilerine göre 5 yaş altı 1,7 milyon çocuk hava kirliliği, yetersiz hijyen, güvenli olmayan su kaynakları gibi çevre odaklı sebeplerden hayatını kaybetmiştir [1]. İnsan sağlığını doğrudan veya dolaylı yoldan etkileyen hava, toprak ve su kaynaklarının kirlilik açısından takibi ve değerlendirilmesi elzem bir durumdur.

Kirleticiler içerisinde, özellikle sanayi kaynaklı olarak enerji üretiminde sıkça kullanılan fosil yakıtların yanması sonucu emisyonla uğrayan hidrokarbon türevi gazlar, zirai amaçla tarım alanlarında sıkça kullanılan pestisitler, sanayi atığı olarak su kaynaklarına ve toprağa karıştırılan ağır metaller ve kalıcı organik kirleticiler (KOK), doğrudan havaya karışan uçucu organik bileşikler, evsel kullanım sonucu ortaya çıkan plastik atıklar, piller ve radyoaktivite gibi birçok etmen sayılabilir. Bunların içerisinde en önemli kirlilik kaynaklarından biri olarak ağır metal kirliliği öne çıkmaktadır.

Metallerin canlı metabolizmasında üstlendiği önemli görevler bulunmaktadır. Bunun yanı sıra bitkilerin gelişimi için ihtiyaç duyduğu ve eksikliğinde yaşamlarını devam ettiremediği metaller mevcuttur. Ancak, bu metallerin alım ve bünyede bulunma miktarları oldukça önemli olmakla birlikte, fazlalığı organizmada birikim göstererek zehirlenmelere sebep olmaktadır. Faydalı olan metallerin yanında metabolizmada çok küçük miktarlarda dahi bulunsa zehirlenmelere sebep olan metaller de mevcuttur.

Metaller organizma içerisinde ya da dışarısında herhangi bir şekilde yok olmamaktadırlar. Renk, koku, doku gibi duyuşsal etmenlerden bağımsız olarak varlığını anlamamızın mümkün olmadığını, hava partiküllerine bile karışarak yayılabildiğini, toprakta ve suda da oldukça kolay mobilize olarak yayılabildiğini söyleyebildiğimiz ağır metallerin bu şartlar altında ancak kimyasal analiz metotlarıyla belirlenebilmesi mümkündür.

Ağır metal tanımı periyodik tablodaki 3 ve daha büyük numaralı periyotlarda bulunan metalleri kapsayan bir tabirdir. Toksik etkiye sahip olan ve çevre kirliliğine sebebiyet veren metallerin tamamına ağır metal denilmektedir. Özgül ağırlığı  $5\text{g/cm}^3$ 'ü aşan Fe, Cu, Zn, Al, Cr, Cd, Pb, As, Hg, Co, Mn, Ni, Sn, Se, Sb, V, Ti gibi yaklaşık 60 metal bu gruba dahil edilebilir [2].

Sanayi kollarına bakıldığında çevrenin ağır metal bakımından kirlenmesine sebebiyet veren çalışmalar, çimento ve cam imalatı, geri dönüşüm ve atık yakma tesisleri, termik santraller ve demir çelik sanayi şeklinde başlıca sıralanabilir. Ağır metaller canlılar tarafından havadan doğrudan solunabilir ya da havaya karışan ve buradan toprağa ve bitkiye geçerek besin zincirine dahil olabilir. Yine, sanayi atığı olan suların temiz su kaynaklarına kontrolsüz deşarjı yüzünden doğrudan canlı tarafından alınabilmektedir [3].

İnsan vücudunda ağır metallerin pek fazla fonksiyonu bulunmamakla birlikte genellikle toksik etkiye sebep olmaktadır. Ağır metaller bünyeye genelde, solunum yolu, tüketilen gıdalar veya deriden adsorpsiyonla girerler ve metabolizmada birikim göstermeye başlarlar. Yeteri kadar maruziyet ve birikim sonucu toksik değere ulaşarak sağlığı olumsuz yönde etkilerler [4].

Ağır metaller toprağa karışıklarında genellikle toprağın üst katmanlarındaki kil tabakasına adsorbe olarak buradaki organik unsurlar ile birleşerek kararlı yapıda ki organo-metalik türde bileşikler oluşturup birikirler. Toprak derinliği ile birikim miktarı arasındaki ilişki ters orantılı olarak ifade edilebilir [4].

Bitkilerde ise bazı ağır metaller besin elementi olarak kullanıldığından gelişim için olmazsa olmazdır. Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Mo gibi bu elementlerin eksikliğinde bitkide gelişim bozuklukları ve birtakım hastalık belirtileri görülmektedir. Bunların dışındaki ağır metallerin bitki metabolizmasına etkisi toksik olarak ifade edilebilir.



Ağır metaller bitkinin tüm vejetatif ve generatif organlarında birikerek gelişimi olumsuz yönde etkilemektedir [5].

Toprakta oluşan ağır metal toksisitesinin bitkiler üzerindeki etkisi her bir metal için spesifik olup aynı zamanda farklı bitki türleri için de farklı şekillerde belirtiler baş gösterebilir. Genel belirtiler ise bitki uzuvlarının her birinde deformasyon, yapraklarda sararma şeklinde ifade edilen klorozis, kahverengi beneklenmeler gibi nekrotik durumlar olarak söylenebilir [4].

Bu alışmada, Trakya Bölgesinde tarım arazilerinde yetişen eltik (*Oryza sativa* L.) bitkisinde, sulama suyunda ve tava sedimentinde bulunan çeşitli ağır metallerin miktarları spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan işlemlerde Cr, Co, Cd, Ni, Zn, Pb, V, Ti elementleri belirlenmesinde indüktif eşleşmiş plazma cihazı ve optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) dedeksiyon sistemi kullanılırken, As ve Hg için hidrür oluşturmalı ve soğuk buhar atomik absorpsiyon spektroskopisi (HGAAS ve CVAAS) kullanılmıştır.



## 2. AĞIR METALLER

Kalkolitik çağda ilk bakır aletlerin ortaya çıkmasıyla başlayan ve tunç çağıyla devam eden antik dönemlerde insanların metalleri işleyip kullanmaya başlamasıyla doğal döngülerin dışında ağır metallerin atmosfer, pedosfer, hidrosfer gibi doğal ekosistemlere yayılımı başlamıştır. Ardından geçen yüzyıllar boyunca ağır metaller birçok alanda kullanılmış ve aksiyonları bilinmeden silah, takı, kozmetik ürünü, ilaç gibi birçok ürün bileşimine girerek canlıları doğrudan etkilemiştir. Sanayi faaliyetlerinin hızlanmasıyla birlikte enerji üretimi için kullanılan fosil yakıtların yanmasıyla bileşimlerinde bulunan ağır metaller havayı, toprağı ve su kaynaklarını kirletmeye başlamıştır. Toprağı bulaşan kirlilik, buradan bitkiye ve yeraltı sularına karışmış, nehirlere ve denizlere ulaşmıştır. Su kaynaklarına karışan ağır metaller ilk anda oldukça seyrek olsalar dahi su tabanındaki sediment tabakasının doygunluğına ulaşmasıyla su ortamında birikimini artırarak kirletmeye devam etmiştir. Doğal ortamlarda yayılan ağır metaller seyrelmeye uğrasalar da kısmen sülfat, sülfür ve bikarbonatlı tuzları halinde çökerek derişimleri arttırmaya devam eder.

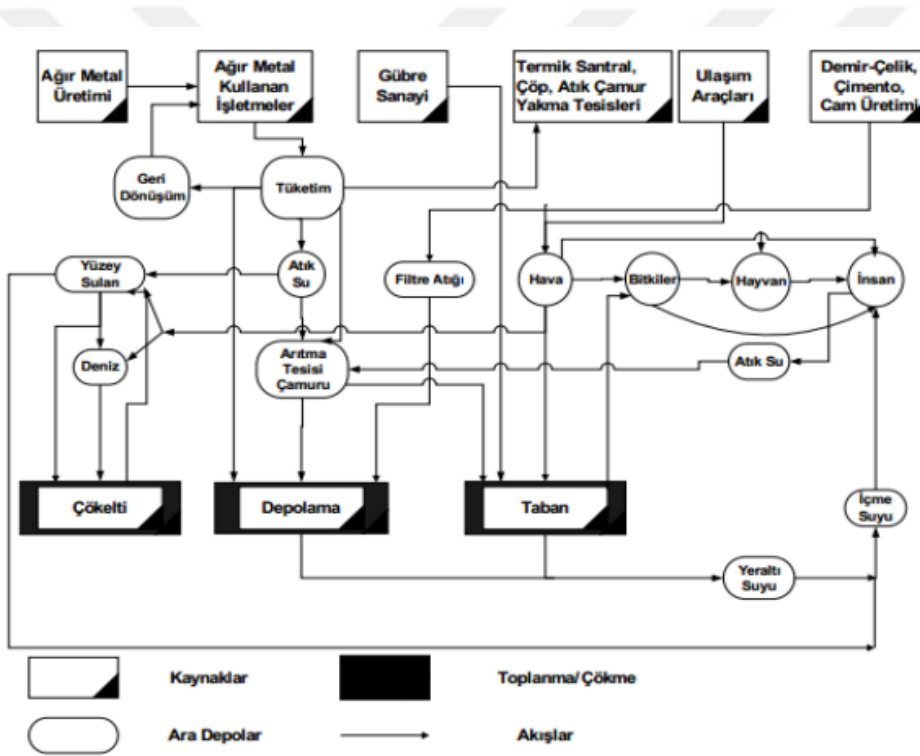
Başlıca ağır metal kaynağı olan sanayi atıklarının, içme ve kullanma suyuna karışmasıyla ve yine, ağır metaller ile kirlenmiş aerosoller ile bitki, hayvan ve insanlar üzerinde doğrudan etkili olmaktadır [3,6].

Çeşitli sanayi faaliyetlerinde, farklı proseslerden çevreye ağır metal yayıldığı bilinmektedir. Çizelge 2.1’de faaliyet dalına göre yayılan ağır metaller listelenmiştir.

**Çizelge 2.1** : Başlıca sanayi faaliyetlerinden yayılan ağır metaller [6].

Faaliyet	Zn	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn
<b>Kağıt Üretimi</b>	-	-	+	+	+	+	+	-
<b>Petrokimya</b>	+	+	+	-	+	+	-	+
<b>Klor-Alkali Üretimi</b>	+	+	+	-	+	+	-	+
<b>Gübre Üretimi</b>	+	+	+	+	+	+	+	-
<b>Demir-Çelik Üretimi</b>	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Termik Santral</b>	+	+	+	+	+	+	+	+

Sanayi faaliyetleri tarafından doğal kaynakların kirlenmesine sebep olan işlemler diyagram şeklinde Şekil 2.1’de verilmiştir.



**Şekil 2.1** : Sanayi kaynaklı ağır metallerin doğal kaynaklara yayılma diyagramı [7].

## 2.1. Ağır Metal Birikiminin Toprağa Etkisi

Toprakta doğal olarak var olan Fe, Cu, Zn, Mn, B gibi metaller bitkilerin yaşamını sürdürebilmesi için son derece önemli ve gereklidir. Bunların dışında birçok şekilde toprağa farklı kaynaklardan ağır metal kontaminasyonu oluşmaktadır.

Cr, Cd, Ni, As, Hg gibi ağır metallerin toprağın üst katmanlarında kil tabakası tarafından tutunmasıyla bu tabakada toksisiteyi arttırarak mevcut bulunan canlı organizmaların ölümlerine yol açmaktadır.

Bu durum topraktaki ölü örtü ayrışmasını engelleyerek toprak strüktürünün bozulmasına sebep olur. Fakat, toprak pH'ı asidik skalaya doğru kayar ise üst katmanlarda bulunan ağır metaller serbest kalarak yağışın da yardımıyla alt katmanlara ve yeraltı su kaynaklarına ulaşır ve insanlar tarafından içme suyu ile alınabilir duruma gelir. Aynı şekilde bitkiler de toprakta serbest kalan ve suya karışan ağır metalleri alırlar ve bu durum bitkiler üzerinde öldürücü etki yaratır. Yine toprakta serbest kalan ağır metallerin organik bileşikler ile kompleks organometalik bileşikler oluşturması zehirleyici etkilerinin artmasına yol açar [8].

## **2.2 Ağır Metal Birikiminin Bitkilere Etkisi ve Bazı Çalışmalar**

Metaller bitkilerin fizyolojik mekanizmaları üzerinde farklı rollerde etkilidir. Bitkilerin yaşamı için oldukça gerekli oldukları gibi aşırı miktarlarda bulunmaları da ölümcül olmaktadır. Bitkilerin ağır metallere etkilenme şekilleri ağır metalin, toprağın ve bitkinin türüne göre değişiklik göstermektedir. Bitkiler sonbahar ve ilkbahar dönemlerinde toprak karakteristiğini etkilediklerinden ağır metal birikimine de müdahale etmiş olmaktadır. Sonbahar mevsiminde bitkiler tarafından toprağa asit salınımı gerçekleştiğinden toprak pH'sı düşer ve ağır metal birikim düzeyi artar. İlkbaharda ise toprakta pH yüksek olduğundan yapılan analizlerde ağır metal birikim düzeyinin düşük olduğu görülür [9].

Fe, Cu, Zn, Mn, Mo ve Ni metalleri bitki metabolizmasında enzimatik aktivitede kullanılmakta ve proteinlerin yapısına katılarak bitki gelişimini sağlamaktadır. Ayrıca Ag, Au ve Al metabolizma reaksiyonlarda katalizör olarak görev almaktadır, ancak As, Hg, Cr, Cd, Pb gibileri ise herhangi bir görev üstlenmeyip yalnızca toksik etki göstermektedir [10].

Metabolizmada yüksek oranda ağır metal birikiminin en önemli endikasyonlarından biri radikalik oksijen oluşumunu hızlandırması olarak görülebilir. Dokularda ki reaktif radikalik oksijen artışı hücre yapılarının oksidasyonuna yol açarak yağ peroksidasyonunu, hücre duvarlarının ve makro moleküllerin bozunmasını,

intrasellüler sıvıda bulunan hayati iyonların dışarı sızmasını ve DNA moleküllerinin parçalanmasını tetikler [11].

### **2.3 Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkisi ve Bazı Çalışmalar**

Çağımızda çok fazla önem arz eden çevre sorunlarından biri de endüstriyel kirliliktir. Evsel ve endüstriyel atıkların deniz, göl ve akarsulara deşarjı sonucu oluşan kirlilik kapsamı oldukça yükselmektedir. Bahsi geçen bu kirlilik içerisinde ağır metaller önemli bir bölümü teşkil etmektedir.

Bu çalışma kapsamında incelenen bölgede yapılmış olan bir çalışmada, Ergene nehri çevresinde görülen mesane kanseri vakalarında tümörlü dokular ve farklı bir coğrafyadan seçilen karşılaştırma grupları incelenerek dokularda Pb, Cd, Fe, Cu, Zn düzeyleri araştırılmıştır. Tümörlü dokuların karşılaştırmasında kontrol grubuna oranla Ergene grubunda Cd düzeyi anlamlı yüksek bulunmuş olup tüm gruplarda tümörlü dokularda normal dokuya göre Cd, Cu, Pb ve Fe düzeyleri anlamlı yüksek bulunmuştur [12].

Cd elementi vücutta kemik dokusunda, karaciğerde, böbrekte ve kanda eritrositlerde toplanmaktadır. Metabolizmada biriken kadmiyum miktarının yarısı karaciğer ve böbrek dokularında toplanmaktadır. Günlük 1 µg alım sonucu 40 yıllık süreçte vücutta kadmiyum yükü 14,6 mg'a ulaşmaktadır. Cd endüstriyel alanda; pil sanayiinde Ni-Cd pillerde, boya, PVC sanayiinde, gemi endüstrisinde kullanılan çelik levhaların kaplanması ve elektrik elektronik ürünlerdeki alaşımlarda kullanılmaktadır. Cd kabul görür düzeylerde zirai amaçlı fosforlu gübrelerde rafineye uğramış petrol ürünlerinde ve bazı temizlik ürünlerinde bulunmaktadır ve bu ürünlerin fazla miktarlarda kullanımı sonucu yüksek düzeyde Cd kirliliği ile karşılaşmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) Cd ve Pb için haftalık kabul görür alım miktarını sırayla 7 ve 25 µg/L olarak belirlemiştir. Sularda bulunabilir maksimum Pb miktarının Amerikan Sağlık Teşkilatı tarafından 50 µg/L olarak kabul edilmiştir [13].

Eser element, derişimi 100 mg/L' den düşük olan metallere denir. Eser metallerin canlı metabolizmasına kontaminasyonu; besin maddelerinden, hava atmosferinden ve su kaynaklarından olabilmektedir.

Eser metaller belirli dozların üzerinde organizmada bulduklarında toksik özellik gösterirler. Toksik etki akut yüksek doz maruziyetlerinde ya da düşük dozlarda ancak kronik maruziyetler ile gözükabilir. Fizyolojik olarak etki eden ağır metaller organizmada türlü karsinogenik etkiler göstererek beyin iltihabı, felç ve özellikle kemik karaciğer ve böbreklerde lezyonlar oluşturarak bu organlarda tümör oluşumuna sebep olabileceği bilinmekle beraber doğrudan ölümlere de yol açmaktadır. Ağır metaller birçok endüstriyel ürün ile birlikte sanayi atıklarının doğaya karışması sebebiyle canlı habitatına bulaşmaktadır [14].

Cd elementinin insan organizmasına geçişi çalışma ortamında inhalasyon yoluyla ya da gıda ürünleri üzerinden oral yollarla alımı sonucu gerçekleşmektedir. Cd elementi vücutta vasküler sistem ile karaciğere ulaştıktan sonra protein yapısıyla kompleksleşerek buradan böbreklere geçer ve nefronlar üzerinde birikerek organ dokusunda lezyon oluşumuna sebep olur. Bu olay vücutta protein sentezini etkiler ve fazla karbonhidrat moleküllerinin vücuttan uzaklaştırılmasına sebep olarak çeşitli böbrek rahatsızlıklarına yol açar.

Yoğun sanayi faaliyetlerinin bulunduğu bölgelerde yaşayan insanların atmosferden solunum yoluyla vücuda aldıkları Cd elementi akciğer hastalıklarına yol açarak, soluma güçlüğü çekilmesine neden olur. İleri düzey birikim sonucu zehirlenme vakalarında ölüm ile sonuçlanan durumlar görülebilir. İzin verilen derişimin üzerindeki kadmiyum maruziyetlerinde diyare, kusma, karın ağrısı şikayetleri ile birlikte kemiklerde zayıflama, üreme sistemi rahatsızlıkları, kısırlık, bağışıklık sisteminde ciddi rahatsızlıklar, psikolojik sorunlar ve DNA hasarı ile kanser oluşumu görülmektedir [14]. Bu sebepler sonucunda WHO Cd günlük alımı sınır değerini geçici olarak 50 µg olarak sınırlandırmıştır [15].

Pb elementi hava su ve toprak kaynaklı organizmaya geçebilen ve çok yüksek toksik etkiye sahip bir ağır metaldir. WHO Pb'nin tolere edilebilir alımını haftalık 25 µg/kg vücut ağırlığı olarak belirlemiştir [15,16]. İnhale olarak vücuda giren Pb'nin partikül çapına bağlı olarak %30'lardan tanecik boyutu küçüldükçe %70'lere varan oranlarda adsorpsiyonu gerçekleşir. Oral yollardan organizmaya geçen Pb'nin adsorpsiyon miktarı ise ortalama %5 ile %10 arasındadır.

Bu oranlar yaş ile alakalı olarak 8 yaşından küçük çocuklarda adsorpsiyon miktarının %50'leri bulabileceği bilinmektedir. Vücuda solunum ve gıdalar ile alınan Pb kan dolaşımına geçerek bir kısmı iskelet sistemi üzerinde birikir ve bir kısmı da böbreklerden süzülerek vücut dışına atılır. İskelet sisteminde biriken Pb vücutta mobilize olarak kan yoluyla hamile kadınlarda travma ve lezyonlara sebep olarak enfeksiyon gibi fizyolojik olumsuzlukları meydana getirir. Yine, hamilelikte oluşacak bu durum sonucu Pb metali plasentadan geçerek fetüse zarar verebilir. Pb toksisitesi organik ve inorganik Pb toksisitesi olarak iki ayrı durumda incelenir. Klasik olarak bilinen Pb zehirlenmesi inorganik Pb zehirlenmesini gösterir. Kronik kurşun zehirlenmesinde düşük miktarlarda sürekli alım sonucu kalıcı sinir sistemi bozuklukları beyin ve böbreklerde hasar oluşturmaktadır. Kurşun metali vücutta HEM sentezini katalizleyen enzimin aktivitesini durdurarak kanda alyuvar oluşumunu engeller ve var olan alyuvarların da ömrünü azaltır. Bu durumda kişide anemi semptomları görülür. Ergenlik öncesi bireylerde Pb'ye karşı tolerans düşük olduğundan Pb toksisitesine bağlı merkezi sinir sistemi hasarları küçük yaş grubu hastalarda sık görülmektedir [17].

Plasentada hücrel gelişim (İntrauterin gelişme) geriliği tespit edilmiş olgularda, özellikle maternal kan, kordon kanı ve plasentada ağır metal seviyelerinin araştırıldığı bir çalışmada Pb ve Hg düzeyleri intrauterin gelişme geriliği olan olgularda sağlıklı kontrollere göre anlamlı derecede yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca çalışma sonucunda ulaşılan diğer sonuç ise olgulara genel olarak bakıldığında Hg maruziyeti EPA'nın belirlediği 5,8 µg/L düzeyinden daha yüksek olduğudur [18].

Akut Hg intoksikasyonunun oksidatif stres biomarkerları (biobelirteç) üzerine olan etkilerinin incelendiği bir tıpta uzmanlık çalışmasında Kahramanmaraş ve Gaziantep illerinde görülen zehirlenme şikayetlerinde olguların kan örnekleri incelenerek sonuçlar değerlendirildiğinde Hg maruziyeti saptanan olguların CAT (katalaz) ve GPx (glutation peroksidaz) OSB'lerin (oksidatif stres biomarker) enzim aktivitelerinin kontrol grubuna göre istatistiksel olarak anlamlı şekilde düştüğü ve SOD (süperoksit dismutaz) aktivitesi ve MDA (malondialdehit) düzeyinin kontrol grubuna göre anlamlı şekilde arttığı görülmüştür. Bu durum hastalarda civa intoksikasyonuna bağlı olarak oksidatif stresin varlığını göstermiştir [19].



Co metali canlılarda B12 vitamininin metabolizma reaksiyonlarında kullanımını katalizleyen bir madde olmakla beraber aşırı miktarlarda toksik etkiye sebep olmaktadır. İnsan, büyük ve küçükbaş besi hayvanlarında beslenmede Co'nun rolü toprak, su, bitki ve gübre örneklerinde Co tayinine olan ilgiyi arttırmaktadır [20].

Cu ise çevrede oldukça yaygın bulunan, biyolojik olarak etkisi demire eşdeğer olan bir metaldir. Cu bitkilerde fotosentez reaksiyonlarında insanlarda ise enzimatik aktivitenin gerçekleşmesinde gereksinim duyulan bir metaldir. Bu sebeplerle Cu canlılar için yüksek gereksinim duyulan maddelerden biri olmaktadır [20].

Son yıllarda endüstriyel faaliyetlerin eliyle Cu üretimi oldukça artmış ve bu durumun sonucu olarak doğal çevredeki bulunma düzeyleri de yükselmiştir [20]. Özellikle  $CuSO_4$  formunun yüksek miktarlarda alımı sonucu sinir sistemi rahatsızlıkları, karaciğer, böbrek hasarı sonucu ölümlere sebebiyet vermektedir. Yapılan çalışmalarda kan dolaşımında aşırı düzeylerde bulunması sonucu kardiyovasküler sistemde hasara sebep olduğu ve içme sularındaki 2 mg/L'nin üzerindeki Cu miktarı da diyare, kusma, karın ağrısı gibi semptomlara sebep olacağı gözlenmiştir [20,21].

Ni elementinin alerjik reaksiyonlar ile ilişkili olması ve kimi inorganik Ni kompleksleri ile kanser vakaları arasındaki pozitif korelasyon [22] Ni'nin çevre örneklerinde ve besin ürünlerinde araştırılması konusunu gerekli kılmıştır. "İnsanlarda Nikel Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite'nin" (ICNCM) 1990 yılındaki raporu ile alakalı Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu'nun (IARC) kararları aşağıdaki gibi sıralanmıştır [23].

- Ni'in sülfat ve sülfürlü bileşikleri ile geniz ve akciğer kanseri vakaları arasında ilişki kurulması adına yeterli kanıt mevcuttur.
- Ni ve alaşımları ile alakalı kansere sebep olduğuna yönelik ilişki kurabilmek için yeterli kanıt henüz bulunmamaktadır.
- Ni'in metalik hali, alaşımları ve çeşitli Nikel tuzlarını ihtiva eden bileşiklerin karsinojen olmasına yönelik yalnızca hayvansal deneyler ile sınırlı olmak üzere kanıt mevcuttur.

IARC Ni'in gıdalardaki sınır değerini 20 mg/gün olarak kabul etmiştir. İçme sularında bulunabilecek maksimum Ni derişimi Avrupa Birliği (EU) tarafından 50  $\mu g/L$  olarak kabul ederken WHO bu değeri 70  $\mu g/L$  olarak kabul etmiştir [24,25].



### 3. KİMYASAL ANALİZ METOTLARI

Kimyasal analiz numunedeki element ve bileşiklerin cinslerinin, yapılarının, sahip oldukları fonksiyonel grupların ve miktarlarının belirlenmesi işlemidir. Yapılan analizin nitelik belirlenmesi kısmına kalitatif analiz, nicelik belirleyici kısmına ise kantitatif analiz denir [26].

Kalitatif analiz sayısal veriler ve tekniklerden ziyade numunenin içerisinde bulunan atom ve moleküllerin türlerinin belirlenmesinde kullanılırken, kantitatif analiz, kimyasal reaksiyonların başlıca sebeplerini, analitik metodun uygulama yöntemini ve hesaplamaları açıklayan kimyasal verilerin alınmasını sağlar [26].

Kantitatif analiz başlıca şu başlıklar altında toplanabilir;

- Gravimetrik Analiz; çöktürme, elektroliz, uçurma.
- Volumetrik Yöntemler; titrimetri, gazometri, volumetri.
- Fizikokimyasal Yöntemler (Enstrümantal Yöntemler); spektrofotometri, kolorimetri, potansiyometri, kondüktometri, polarografi [26].

#### 3.1 Örneklerin Analize Hazırlanması

Spektroskopik metotlar ile yapılan kimyasal analizlerde numunenin homojen bir çözelti matriksinde bulunması gerekir. Optik temellere dayanan bu metot, çözelti matriksinde aranan analit maddenin spesifik bir dalga boyunda radyasyonu absorplaması ilkesine göre çalışır. Bu kısımda analiz edilecek numunenin cihaza gönderilmeden önce tamamen çözülmüş olması ve matriksin homojen olması için uygulanabilecek çeşitli çözünürleştirme metotları bulunmaktadır [27].

##### 3.1.1 Oksidatif çözünürleştirme

Numunenin, çözünürleştirilmesinin kimyasal oksidasyona (oksijen ile yükseltgeme) uğratılarak sağlanmasıdır.

Bu yöntem açık veya kapalı kaplarda uygulanırken kuru kül etme ve yaş çözme gibi teknikleri içerebilir. Bahsedilen metotların teknikleri aşağıda açıklanmıştır [27].

### **3.1.2 Kuru kül etme**

Bu metotta numune 450 – 500 °C fırında ısıtılarak tamamen beyaz renkli kül elde edilir. Bu beyaz kül bakiyesi duruma göre HCl, HNO<sub>3</sub> ya da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve HNO<sub>3</sub> gibi asit ve karışımları ile ıslatılarak kuruluğa kadar tekrar ısıtılır ve ardından seyreltik asit karışımları ile çözülerek elde edilen berrak çözelti analiz edilir [27].

Bu metodun avantajları ve dezavantajları düşünüldüğünde, basit bir yöntem olması, az miktarda çözücü kullanılması, örnek gramajında bir sınırlama olmaması gibi artıları ile birlikte, yüksek sıcaklıklarda bazı metallerin klorürlerinin oluşması, ısıtma esnasında kap yüzeyinin adsorpsiyon ile metal tutması ve bazı metallerin organik bileşiklerinin oluşarak buharlaşma ile kayba uğraması ya da hiç kül olmaması eksi yönleri arasında sayılabilir [27].

### **3.1.3 Yaş çözünürleştirme**

Bu metotta numune geri soğutucu takılmış bir reaksiyon balonuna konur ve HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, gibi asit ve HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> asit karışımı ya da tüm bu sayılan asitleri birbirleri ile farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan asit çözeltileri kullanılarak ısıtıcı üzerinde çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilir [27].

Bu yöntemde gerekli sıcaklık 200 °C'yi geçmediğinden buharlaşma kaynaklı kayıplar As, Se gibi bazı elementlerin dışında neredeyse yok denecek kadar azdır. Ancak, fazla miktarda çözücü kullanılması ve dolayısıyla çözücü kaynaklı kirlenmeler ve numune gramajı sınırlaması dezavantajları arasında sayılabilir. Bunun dışında kap yüzeyinin adsorpsiyonundan kaynaklı kayıpları önlemek için genellikle pyrex cam, platin ve teflon kaplar tercih edilir. Bazı asitlerin yüksek sıcaklıklarda ki kimyasal davranışları değişerek tehlikeli durumlar yaratmaktadır. Örneğin, HClO<sub>4</sub> doğrudan ısıtıldığında patlayıcı özellik gösterebildiğinden reaksiyon kabının kurumamasına dikkat edilmelidir [27].

### **3.1.4 Doğrudan seyreltme**

Hali hazırda sıvı fazda bulunan numuneler - nehir ya da göl suyu gibi - ısıtılmadan, saf su, HNO<sub>3</sub>, HCl gibi asitlerin (v/v) %1'lik çözeltileri, %1'lik NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>, Triton X-100 gibi ıslatıcı reaktifler ya da histidin ve kuersetin gibi şelatlayıcı ajanlar eklenerek AAS ve ICP gibi cihazlar ile doğrudan analiz edilebilir [28].

### **3.1.5 Kapalı kapta çözünürleştirme**

Buharlaşma kayıplarını tamamen engellemek için kullanılan bu metotta kapaklı teflon bombalar içerisinde yaş çözünürleştirme metodunda kullanılan asit çözeltileri kullanılarak etüv içerisinde 100 °C civarında sıcaklık altında bekletme ile numuneler analize hazırlanabilir. Bu işlem aynı şekilde mikrodalga fırın içerisinde de yapılabilmektedir. Mikrodalga desteği örneğin normalden çok daha kısa sürede tamamen homojen olarak çözünmesini sağlayarak süre bakımından oldukça karlıdır [29]. Bu çalışmada da örneklerin analize hazırlanması aşamasında mikrodalga destekli çözünürleştirme metodu kullanılmıştır.

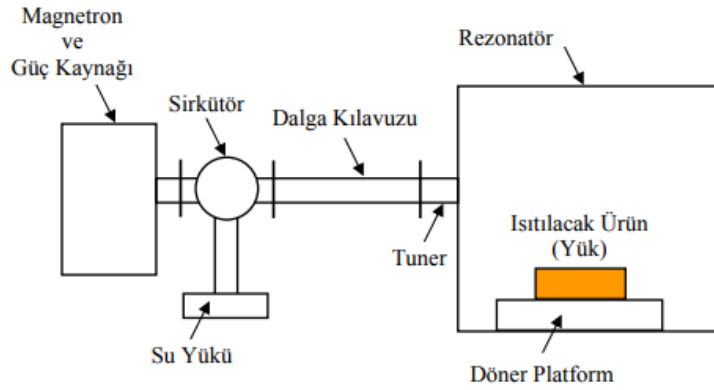
### **3.1.6 Mikrodalga enerjisinin çözünürleştirmede rolü**

Mikrodalga enerjisi bir elektromanyetik ışımaya türüdür. Elektromanyetik teori maddeleri iletken ve yalıtkan olarak gruplandırır. İletken maddeler elektromanyetik alan içerisine girdiklerinde üst katmanlarında bir yüzey akımı oluşur ve pratikte bu akım maddenin iç katmanlarına geçmez. Yalıtkan bir madde elektromanyetik bir alana girdiğinde ise madde içerisinde bulunan elektron bulutları çok az da olsa bu alandan etkilenerek yer değişimine uğrayabilir. Bu durum yalıtkanın polarize olduğu anlamına gelir. Oluşan elektronik dipol içerisinde pozitif çekirdek ve negatif elektron barındırır. Yalıtkan içerisinde elektrik alanın giderek değişmesi ile oluşan dipoller salınım yapmaya başlarlar. Enerjinin korunumu prensiplerine göre salınım yapan madde içerisinde bulunduğu elektromanyetik alandan enerji soğurmaya mecburdur. Etkilediği ortamda titreşim sonucu ısıya dönüşen bu enerji türüne mikrodalga enerjisi denir. Bu mekanizmanın prensibi maddenin, elektromanyetik alan uygulandığında iyonların elektroforetik yetenekleri sonucu oluşan iletme ve dipol dönme hareketi ile mikrodalga enerjisinden etkilenmesi esasına dayanır [30].

Ticari mikrodalga sistemlerinde kullanılan enerji frekansı 2450 MHz olup bu frekansta oluşan dipoller bir dakikada  $4,9 \times 10^9$  kez aynı hizada sıralanıp tekrar bozulurlar. Bu durum moleküllerin ısınmasına sebep olur ve ısıya dönüşen bu enerji her madde için spesifik olan dielektrik sabiti, elektrik alan büyüklüğü, sapma açısı ve frekansa bağlı olarak değişir [30].

Çözücünün mikrodalga enerjiyi absorplama kabiliyeti dağılıma faktörüyle doğrudan alakalıdır. Bu değer elde edildiği denklem  $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$  şeklindedir.  $\epsilon''$  = dielektrik kaybı (mikrodalga enerjisinin verimini belirtir),  $\epsilon'$  = dielektrik sabiti (elektrik alanda molekül polarizasyonunu belirtir). Suyun molekülleri için bakıldığında sapma açısı büyük olduğundan mikrodalga enerjisinden etkilenen madde içerisindeki H<sub>2</sub>O moleküllerinin miktarı madde içerisinde oluşan ısı miktarı ile doğru orantılıdır. Hem basıncın artmasıyla hem de enerjinin devamlı olmasıyla kapalı bir kaptaki bulunan çözücü kaynama noktasından çok daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılabilir [30].

Laboratuvar ortamında kullanılan tipik bir mikrodalga fırın diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir.



**Şekil 3.1** : Mikrodalga fırın komponentlerini gösteren diyagram [31].

Tipik mikrodalga cihazlarda güç kaynağı olarak genellikle 500 W ile 2 kW arasında güç uygulayabilecek ve 2,456 GHz frekansa sahip magnetron kullanılır.

Mikrodalga ısıtmanın mekaniğine göre ısıtılan yükteki tüm moleküller aynı anda etkilenerek klasik metotlardan çok daha kısa sürede ısınma sağlanır [31]. Enerjinin aktarılması çok daha güçlü olduğundan verim de yüksektir.

Mikrodalga, etkilediği organik yapılarda herhangi bir kimyasal değişikliğe sebebiyet vermemektedir ve teflon kap tarafından da soğurulmamaktadır.

Bu sayede enerjinin tamamı yük üzerinde toplanarak çok kısa sürede maksimum ısınma ve çözünürleştirme sağlanır [32,34].

Mikrodalganın gücü çözülecek örnek türüne göre belirlenebilir ve çözücü derişimi ve miktarı rahatlıkla kontrol edilebilir [35]. Mikrodalga enerjisi yükün moleküllerini yalnızca dışarıdan değil aynı zamanda iç kısımdan da etkilediği için enerji aktarımı moleküllerin çarpışması ile değil polarizasyon ile aktarılır. İç kısımda gerçekleşen bu ısınma dış katmana doğru polarize olarak kabuk tabakanın bozulmasını hızlandırır ve örnek asit karışımı ile daha kolay muamele edilmiş olur. Sistem kapalı kaplara uygulandığında artan basınç ile kaynama noktasına çok daha kısa sürede ulaşması sağlanır, keza yapılan çalışmalarda, örneklerin çözünme süresinin 3 dakikaya kadar düştüğü görülmüştür [34,36].

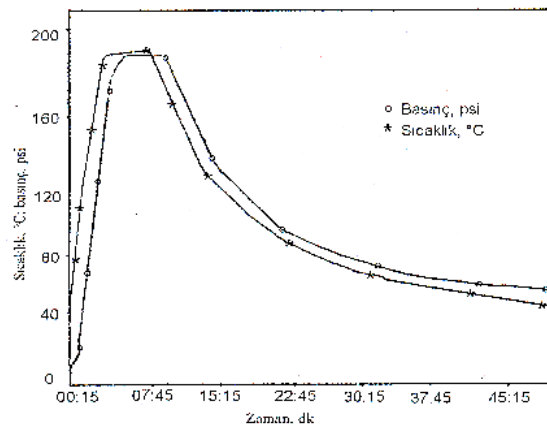
Örnek çözünürleştirmede mikrodalga radyasyonun kullanılmasının ilk örneği 1975 yılında Abu Samra tarafından biyolojik örnekleri asit ile çözme amacıyla yaptığı başarılı uygulamalarda görülmüştür [32]. Bu başlangıçla diğer tüm örnek türlerinin çözünürleştirilmesinde de uygulanmaya başlanmıştır. İlerleyen dönemlerde mikrodalga sistemi yalnızca örnek çözünürleştirilmesiyle sınırlı kalmayıp, buharlaştırma, spesiasyon, nem ölçümü, adsorpsiyon, desorpsiyon, kromojenik reaksiyon, ekstraksiyon, saflaştırma ve sentez uygulamalarında da uygulama alanı bulmuştur [33].

Element analizi için uygulanabilecek analitik metotlarda en önemli basamak örneğin analize hazırlanmasıdır. Element analizinden önce örnekte bulunan organik yapıların tamamen parçalanması ya da matriks ortamından uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi durumda organik yapıların adsorpsiyon kapasitelerine bağlı olarak toplam element derişimde azalma ya da analiz sırasında girişimlere sebep olabilmektedir. Bu tip etkilerden kurtulabilmek adına yapılması gereken, örneğin organik bileşiminden kurtulmaktır. Bu işlem için seyreltme, parçalama, çözüdürme ve ayrıştırma gibi metotlar uygulandıktan sonra herhangi bir enstrümental analiz tekniği uygulanabilir.

Gıda numunelerinde ilk olarak mikrodalga destekli çözünürleştirme işlemi için nitrik asit, hidrojen peroksit, hidroklorik asit gibi asitler veya bunların karışımları kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir [34,35].

Kimyasal analiz tekniklerinde yapılan uygulamanın bazı özellikleri göz önüne alındığında; doğruluk, kesinlik parametreleri, uyulama kolaylığı, kullanılan çözeltilerin ve standartların hafıza etkisi (memory effect), geri kazanım sonuçları, organik maddelerin yükseltgenme kabiliyetleri, inorganiklerin çözünme – çökme durumları gibi analizi doğrudan etkileyen veriler, bilgisayar destekli teknolojiler ve mikrodalga ile birleştiğinde elektromanyetik enerjinin analitik kimyada kullanılmasının önü oldukça açılmıştır. Uluslararası akreditasyon süreçlerinde yer alan; Amerikan Test ve Malzeme Derneği (ASTM), Çevre Koruma Örgütü (EPA), ve Fransız Ölçümler Birliği (AFNOR) gibi laboratuvarlar standart metotlar içerisinde mikrodalga kullanılması tavsiye etmektedirler. Sertifikalı Referans Maddeler (CRM), Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST), ve Avrupa Komisyonu Referans Maddeler Bürosu (BCR) gibi sertifikalı standart referans maddeler ile mikrodalga sistemi kullanılarak yapılan analizlerde, toprak, bitki, endüstriyel atık, jeolojik örnek gibi birçok çevre örnekleri için geri kazanım sonuçları Al ve Si hariç diğer tüm metallerde oldukça başarılı bulunmuştur [34].

Mikrodalga ile çözünürleştirme yöntemi açık ve kapalı sistemler kullanılarak iki farklı yolla yapılabilmektedir. Kapalı sistemlerde asit karışımının buharlaşması ve kimyasal ayrışma reaksiyonları sonucu açığa çıkan gazlar yardımıyla oluşan basınç atmosfer basıncının çok daha üzerine çıkmakta ve sıcaklık şiddetli biçimde artmaktadır. Tüm bunlar göz önünde bulundurularak mikrodalga cihazının çalışma parametreleri dikkatle programlanmalıdır [34,35].



**Şekil 3.2 :** Mikrodalgada kapalı kap içerisindeki sıcaklık ve basıncın zamana bağlı değişimi [34].

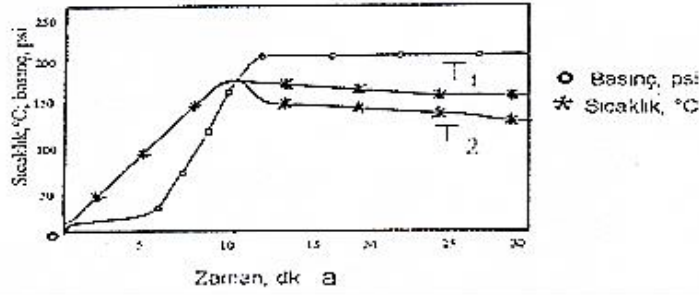


Mikrodalga destekli ısıtmada basınç, sıcaklık ve zaman parametreleri arasındaki ilişkiyi açıklamak için yapılan çalışmalarda; denemenin ilk 5 ile 10 dakikalık kısmında basınç ve sıcaklığın maksimum seviyeye ulaştığı görülmüştür (Şekil3.2). Örnek içerisindeki organik yapıların tamamen parçalanması ve artık gaz çıkışı gerçekleşmemesi sebebiyle bu dakikadan sonra enerjinin polarizasyonu da azaldığından basınç ve sıcaklık değerleri üstel biçimde azalarak sabit bir değere dönmektedir [34].

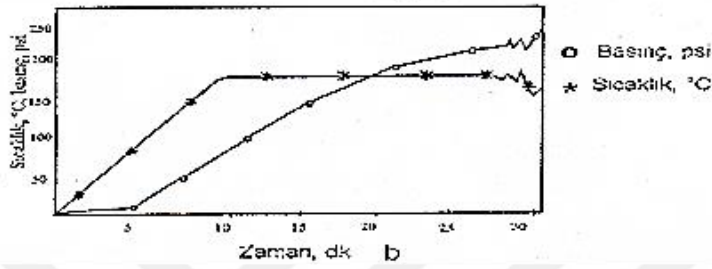
Mikrodalga sistemi içerisinde bulunan numune matriksleri açık kaplarda ya da sıkıca kapatılmamış kapalı bombalarda kuruluğa kadar buharlaştırılırsa ortamda salt katı madde bulunmasından dolayı yansıma gücünün artmasından ve istenmeyen kazaların yaşanmasından kaçınmak için mikrodalga fırın içerisine bir veya birkaç kap saf su konulmalıdır [37]. HNO<sub>3</sub> asidi bulunan kapta, parçalanmış organik maddelerden CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub> gibi gazlar açığa çıkmakta ve bu gazlar sayesinde nitrik asidin tek başına sağlayacağından çok daha iyi bir çözünme sağlanır. Bu durumda daha az asit ile temiz, güvenli ve ekonomik bir proses sağlanabilmesinin yanında çözünme süresinin biraz daha uzun olduğu bir gerçektir. Bu gibi durumlarda ihtiyaçlar, istenilenler ve imkanlar dahilinde optimum asit derişimi belirlenmeli ve mikro dalga enerjisinin tehlikeli sonuçlara yol açabilecek potansiyellere ulaşmasının önüne geçilmelidir [36,38].

Çözelti matriksinde bulunan organik maddenin parçalanmasında oksidasyon süreci oldukça önemlidir.

Bu sebeple özellikle bitki örnekleri gibi organik içeriğin çok yüksek olduğu numuneler ile çalışırken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> önemli bir yükseltgeyici ajan olarak öne çıkar. Çözelti ortamında peroksitin varlığı çözeltinin şeffaflığını ve oksitlenmeyi arttırarak belirli basınç değerlerinde sıcaklığın yüksek değerlerde tutulmasına yardımcı olur [27]. Şekil 3.3'te yalnız HNO<sub>3</sub> ve Şekil 3.4'te HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışımı ile gerçekleştirilen deneylerde kap içerisindeki sıcaklık ve basınç değişimleri görülmektedir.



**Şekil 3.3 :** HNO<sub>3</sub> ile çözünürleştirmede kap içerisindeki basınç ve sıcaklık değişim grafiği [34].



**Şekil 3.4 :** HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışımı ile çözünürleştirmede kap içerisindeki basınç ve sıcaklık değişim grafiği [34].

### 3.2 Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopi, enerji yüklü parçacıkların ve elektromanyetik ışınların madde ile etkileşimi sonucu oluşan absorpsiyon, emisyon, saçılma, yansıma olaylarını konu alan bir bilim dalıdır [39]. Spektroskopinin temeli bir atom veya moleküldeki elektronların maruz kaldıkları etki sonucu alt veya üst enerji seviyelerine geçişlerinde yayımlanan ya da soğurulan elektromanyetik enerjinin gözlenmesi ve ölçülmesi esasına dayanır [40].

Atom ve bileşiklerdeki değişimler ayrı disiplinler ile incelendiğinden spektroskopiye de atomik ve moleküler spektroskopi olarak iki dala ayırabiliriz.

Bu çalışmada serbest metal tayinleri ile ilgili çalışmalar yapıldığından atomik spektroskopiye detaylı olarak inceleyeceğiz.

### 3.2.1 Atomik spektroskopisi

Atomik spektroskopide atomların elektromanyetik etkileşimi sonucu gerçekleşen absorpsiyon (soğurma), emisyon (yayılma) ve fluoresans (tutulma, çıkarılma) olayları incelenir. Atomik spektroskopide sonuçlar, elektromanyetik spektrumun morötesi, görünür bölge ve x-ışınları bölgesine denk gelen alanlardan elde edilir [41].

Morötesi ve görünür bölgeye denk gelen atomik spektrumların elde edilmesi için örneğin atomlaştırılması gerekmektedir. Atomlaştırma sırasında bileşikler tamamen parçalanarak buhar fazında elementel tanecikler oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyon, emisyon ve fluoresans durumları sonucu her element için spesifik dalga boyunda çizgiler görünür. Atomize halde taneciklerin titreşim ve dönme kuantum durumları mevcut olmadığından elektronik geçiş ihtimalleri azalır ve bant spektrumlar oluşmaz [41,43].

Atomik spektroskopisi temeline dayanan enstrümental yöntemler emisyon, absorpsiyon ve fluoresans durumları baz alınarak Çizelge 3.1’de sınıflandırılmıştır.

**Çizelge 3.1 : Atomik spektroskopik metotların sınıflandırılması.**

	<b>Spektroskopi Adı</b>	<b>Atomizasyon</b>	<b>Işıma Kaynağı</b>	<b>Numune Transferi</b>
<b>Emisyon</b>	Ark	Elektron Arkı		Örnek Elektroda Konur.
	Spark	Elektron Sparkı		
	Argon Plazma	Argon Plazma	Örnek	Örnek Çözelti Alevle Püskürtülür.
	AE	Alev		
	X-Işın Emisyon	Elektron Bombardımanı		
<b>Absorpsiyon</b>	Alevli AA	Alev		Örnek Çözelti Alevle Püskürtülür.
	Alevsiz AA	Sıcak Yüzey	Oyuk katot lambası ve X-ışını tüpü	Örnek Çözelti Isıtılmış Yüzeyle Püskürtülür.
	X-Işını Absorpsiyon	-		Örnek X-Işınlarında Tutulur
<b>Fluoresans</b>	Alevli AF	Alev	Lamba ile	Örnek Çözelti Alevle Püskürtülür.
	Alevsiz AF	Sıcak Yüzey	Uyarılmış Örnek	Örnek Çözelti Isıtılmış Yüzeyle Püskürtülür
	X-Işını Floresans	-	X-Işını ile Uyarılmış Örnek	Örnek X-Işınlarında Tutulur

\*AA: Atomik Absorpsiyon, AE: Atomik Emisyon, AF: Atomik Floresans.

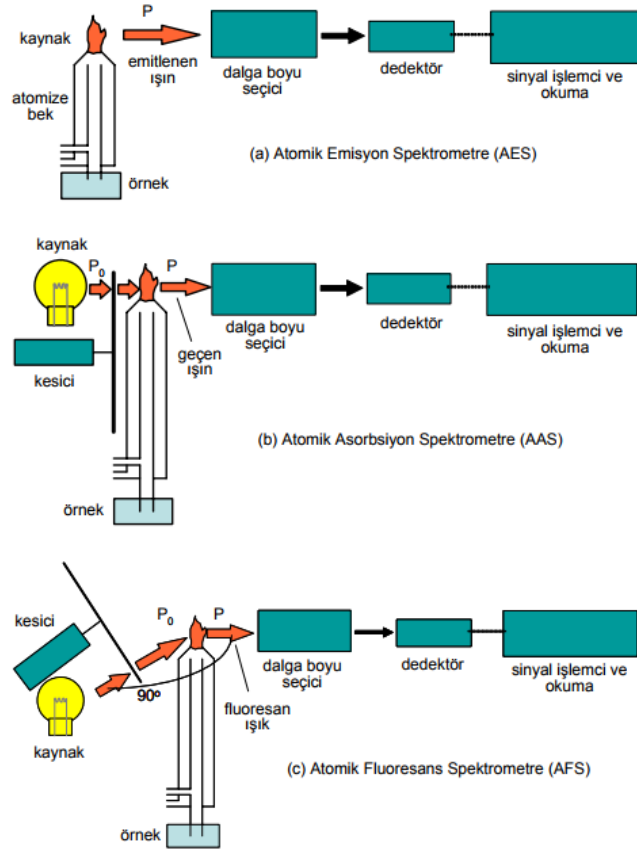
### 3.2.2 Alev spektroskopisi

Metallerin anorganik tuzlarının bulunduğu çözelti alev ortamına püskürtüldüğünde çözelti içerisindeki pozitif yüklü metal iyonları redükte olarak sıfır değerlikli elementel hale geçerler. Total metal yükünün bir kısmı ise tek atomlu iyonik halde kalabilir. Bu şekilde alev odasında elementel tanecikleri içeren bir gaz yükü ya da plazma oluşur. Alevli spektroskopik yöntemlerde bu elementel taneciklerin yaptığı absorpsiyon, emisyon ve floresans ölçülür [41].

Şekil 3.5(a)'da alevli emisyon spektroskopisi oluşumu görsellenmiştir. Sıcak alev ya da plazma içerisine püskürtülen atomların spesifik dalga boyunda yayımladıkları ışınların ölçülmesi esasıyla uygulanır. Alevi oluşturan gazların ve örnek çözeltilde bulunan diğer maddelerin yayımladıkları ışınları ölçülmek istenen ışınlardan ayırmak için bir monokromatör veya ışın dalga boyu seçici filtre kullanılır [41].

Şekil 3.5(b)'de alevli absorpsiyon spektroskopisi cihazının çalışma diyagramı gösterilmiştir. Bu sistemde alevin kendisi UV spektrofotometrelerdeki örnek hücresiyle eşdeğer görevdedir. Alev aynı zamanda buharlaştırılmış elementel taneciklerin bir bulutudur. Genelde ışın kaynağı olarak kullanılan oyuk katot lambasından gelen ışın örnek bulutunun püskürtüldüğü alev ortamından yayımlanan ışın bir monokromatörden geçerek detektöre düşer. Alev emisyonu ve kaynak lambanın emisyonunu birbirinden ayırmak için kaynak lambanın ışını alev odasına girmeden önce bir de kesici üzerine düşürülerek kaydedilir. Dedektör komponenti monokromatörün arkasına konumlandırılarak doğrudan alevden gelen ışıdan korunur ancak örneğin ve kaynağın alternatif akım sinyallerini toplayabilir [41].

Şekil 3.5(c)'de atomik fluoresans spektroskopisinin çalışma diyagramı gösterilmiştir. Bu teknikte alev içerisinde Atomize olmuş olan örneğe  $90^\circ$  açıyla kaynak ışını gönderilerek atomik taneciklerin uyarılması sağlanır ve uyarılan taneciklerin oluşturduğu fluoresans sinyali spektrofotometre ile ölçülür.



**Şekil 3.5 :** Atomik spektrometre cihazının emisyon (a), absorpsiyon (b) ve floresans (c) temellerine dayanan çalışma diyagramları [41].

### 3.2.3 Absorpsiyon prensibi

Atomik absorpsiyon spektrumunun temelleri 1860'lı yıllara dayanmaktadır [34]. Cihazın geliştirilmesi Walsh ve arkadaşları 1955 yılında ürettikleri prototip ile başladı ve 1965 yılından beri ise ticari olarak piyasada yaygın kullanımı başladı [44]. Bu yıllardan itibaren çözeltilerdeki metallerin analizi için yaş metotların yerini alarak 70 civarında eser metal analizi için kullanılmaya devam etmektedir [27].

Kuantum teorisi mekanik prensiplerine göre, belirli enerjideki foton atom tarafından absorplanır ise atomun temel enerji düzeylerindeki elektronlar uyarılarak yörüngede ki yüksek enerji düzeyine geçiş yaparlar [27].

Bu geçiş için gereken enerji miktarı;

$$E_i - E_o = h\nu = hc / \lambda \quad (3.1)$$

(1) eşitliği ile hesaplanır.

$E_i$  : Elektronun geçiş yaptığı düzeyin enerjisi.

$E_o$  : Elektronun temel düzeyinin enerjisi.

$h$  : Plank sabiti.

$\nu$  : Fotonun frekansı.

$c$  : Işık hızı.

$\lambda$  : Fotonun dalga boyu.

Absorplanan monokromatik fotonun dalga boyu atomik hat olarak adlandırılır.

Absorplanan ışığın şiddeti ise;

$$I = I_o e^{-k_\nu l} \quad (3.2)$$

(2) eşitliği ile bulunur.

$I$  : Örnekten çıkan ışığın şiddeti.

$I_o$  : Gelen ışın şiddeti.

$k_\nu$  :  $\nu$  frekanstaki absorpsiyon katsayısı.

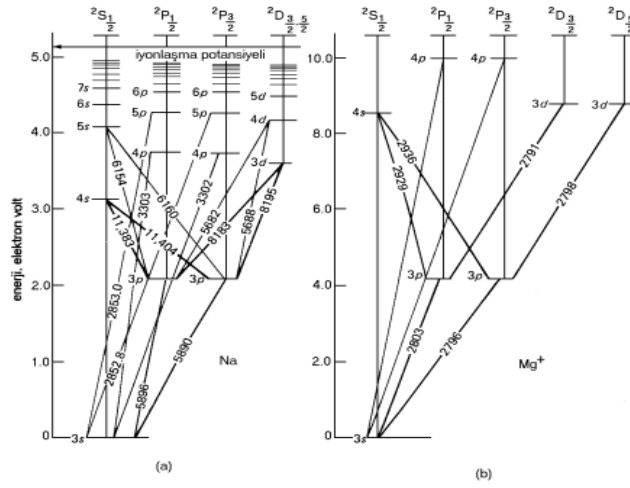
$l$  : Absorpsiyon yolunun uzunluğu.

2 numaralı denklemde iki tarafın da logaritması alınıp düzenlendiğinde,

$$A = \log I_o / I = 0,4343 k_\nu l \quad (3.3)$$

(3) denklemi oluşur [27].

Atom taneciğinin çekirdekten uzakta bulunan dış enerji düzeylerindeki elektronların diyagramları atomik spektroskopi tekniğinin temelini oluşturur. Buna örnek olarak şekil 3.6'da sodyum atomu ve magnezyum iyonu elektronlarının enerji düzeyleri diyagramı verilmiştir [41].



**Şekil 3.6 :** Na atomu ve  $Mg^+$  iyonunun tipik elektron enerji seviyeleri diyagramı [41].

Şekilde Na atomu için verilen diyagramda 3s orbitalinin enerji değeri 0'dır ve Na atomundan bir elektron koparıp  $Na^+$  iyonu elde etmek için gerekli olan enerji 5,2 eV'tur ve diyagramın üst sınırında gösterilen iyonlaşma potansiyeli değerine eşittir [41].

Diyagramdaki yatay çizgiler atomik orbitallerin sahip oldukları enerjileri temsil eder. Orbital içerisinde bulunan bir elektronun spin yönü orbitalin spin yönü ile aynı ya da zıt yönlü olabilir. Orbital ile zıt yönlü spine sahip olan elektronun yarattığı manyetik alan ile orbitalin spininden doğan manyetik alanlar birbirlerini çekerken aynı yönlü spinlerden doğan manyetik alanlar ise birbirlerini iterler. Bu manyetik itme ve çekme kuvvetlerinden doğan sonuç zıt spinlerdeki elektronun enerjilerinin aynı yönlü spindeki elektronun enerjisinden büyük olmasıdır. Bu sebepten dolayı normal şartlarda p orbitallerinin enerji seviyeleri birbirlerinden az farklı iki seviyeye ayrılır. d ve f orbitalleri için de aynı durum geçerlidir. Ancak p orbitallerinde ki bu fark Na atomu için ölçülemeyecek kadar küçük olduğundan Şekil 3.6(a)'da d orbitalleri tek enerji seviyesinde görülmektedir. Yüksek enerjiye sahip p, d, f orbitallerinin enerji seviyesinde ki bölünme dış elektronu tek olan bütün atomlarda gözlenir. Bu yüzden Şekil 3.6(b)'de ki tek dış elektronlu  $Mg^+$  iyonunun da enerji seviyeler diyagramı Na iyonunununkine benzer şekildedir.





$$N_i = N_o g_i / g_o e^{-E_i/kT} \quad (3.4)$$

$N_i$  : Uyarılmış düzeyde bulunan atom sayısı.

$N_o$  : Temel düzeyde bulunan atom sayısı.

$g_i$  : i düzeyde istatistiki ağırlık.

$g_o$  : Temel düzeyde istatistiki ağırlık.

$E_i$  : i düzeyde uyarılma enerjisi.

$k$  : Boltzmann sabiti.

$T$  : K cinsinden sıcaklık.

Boltzmann denkleminde (4) görüldüğü gibi herhangi bir i düzeyine uyarılma durumu sıcaklık (K) ve uyarılma enerjisi ( $E_i$ ) ile ilişkilidir. Çizelge 3.2'de bazı metaller için  $N_o/N_i$  oranının sıcaklığa bağlı sayısal değişimi gösterilmiştir [27].

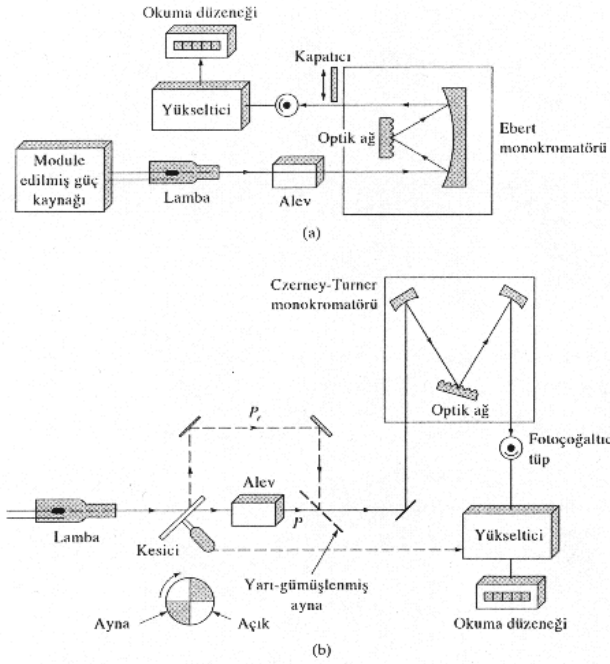
**Çizelge 3.2** : Bazı elementler için sıcaklık ile  $N_o/N_i$  oranlarının değişimi [27].

Element	Hat (Å)	$g_i/g_o$	$E_i$ (eV)	2000K	3000K	4000K	5000K
Cs	8521	2	1,46	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
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	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$

### 3.2.4 Atomik absorpsiyon spektrometresi

AAS cihazları tek ve çift ışın yollu cihazlar olmak üzere iki farklı tasarıma sahiptir. Cihazda girişime sebep olan ve ölçüm duyarlılığını azaltan emisyon çizgileri ile örneğe ait ölçüm çizgisini birbirinden ayırmak için yeterli bant genişliği sağlanabilmelidir. Alkali metallerin çoğu görünür bölge içerisinde birkaç rezonans çizgisine sahip olduklarından bunların girişimini engellemek için basit cam filtreler kullanılır. Analiz edilecek her element için kullanılan filtre elemente spesifiktir. Absorpsiyon spektroskopisi cihazlarının çoğu 1 Å bant genişliğine çıkabilen UV-Visible monokromatörler ile desteklenmiştir. AAS cihazlarında dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler sıklıkla kullanılmaktadır. Buradaki elektronik sistem alev ile kaynak ışımalarını birbirinden ayıracak yeteneindedir. Bu ayırım bağlı oldukları mikroişlemci sayesinde gerçekleşirken aynı zamanda analiz verilerinin işlenmesi ve cihaz değişkenlerinin takibi ve kontrol edilmesini de sağlar [27].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazının kısımları ve işleyiş diyagramı şekil 3.8’de verilmiştir.



**Şekil 3.8 :** AAS çalışma diyagramı. (a) Tek ışın yollu, (b) çift ışın yollu sistem [27].

Şekil 3.8(a)' da gösterilen sistem tek ışın yollu AAS cihazı olmakta ve ışın kaynağı olarak oyuk katot lambası, pulslu güç kaynağı, atomizer, fotoçöğaltıcı transdüser ve monokromatör bileşenlerinden oluşmuştur. Burada ilk olarak dedektör ışından izole edilerek akım değeri sıfırlanır. Sonrasında bir şahit çözelti atomlaştırıcıya gönderildikten sonra yüzde geçirgenlik ayarı için sinyal kaydedilir. Son olarak numune çözeltisi atomlaştırılıp sinyal değeri alınarak transmittans değeri hesaplanır [27].

Çift ışın yollu AAS örneği ise Şekil 3.8(b)'de görülmektedir. Burada ise oyuk katot lambasından gelen kaynak ışını ilk olarak aleve ulaşmadan bir kesici yardımıyla iki yola ayırılır. Bir ışın aleve gönderildikten sonra çıkış bloğunda diğer ışın ile bir gümüş ayna üzerinde birleştirilir ve monokromatöre gönderilir. Işın buradan sonra bir fotoçöğaltıcı dedektöre girer ve ışını bölen kesici ile senkronize bir yükseltici ile beslenerek şahit ve numune çözeltisinden gelen ışınlar burada yükseltilip okuyucuya gönderilir.

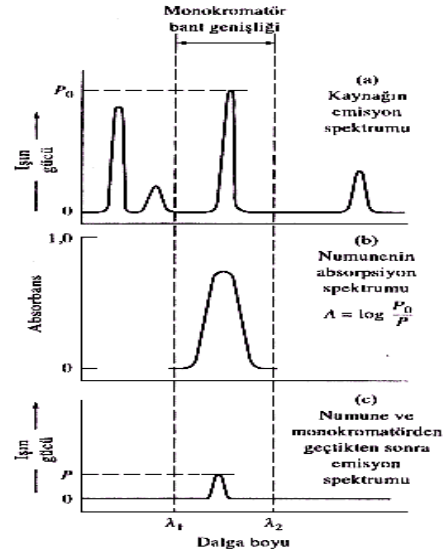
Bu sistemde kesici tarafından yansıtılan referans ışın alevin içinden geçmediği için geçen kısımda alev tarafından oluşan saçılmalar ve ışın kayıpları tolere edilemez [27].

AAS sistemini oluşturan bileşenler aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak açıklanmıştır.

#### **3.2.4.1 Işıma kaynakları**

Atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemiyle yapılacak analizlerde elementlerin absorpsiyon bantlarının 2 ile 5 pm genişliğinde bulunması kullanılacak ışımaya kaynağı seçimini oldukça önemli hale getirmektedir. Sürekli ışımaya kaynaklarının bant genişlikleri absorpsiyon bantlarından çok daha büyük olmasından dolayı bu tip ışımaya kaynakları oldukça yüksek absorpsiyon değerleri vereceğinden kalibrasyon eğrileri derişim ve absorpsiyon oranı gerçekte bağdaşmayacak ve doğrusallıktan önemli ölçüde sapma göstereceklerdir. Ayrıca bu tip ışımaya kaynaklarında ışının çok küçük bir kısmı monokromatör slidinden geçtikten sonra absorblanacağı için kalibrasyon grafiğinin eğimi de çok küçük olacaktır. Bu sebeple dar bir bantta emisyon gösteren çizgi ışımaya kaynakları kullanılması gerekmektedir. Örneğin Na tayininde 589,6 nm dalga boyundaki absorpsiyon piki kullanılacak ise kaynaktan gelen ışının bu dalga boyundaki kısmı izole edilip örneğe düşürülür. Çizgisel elektrik akışı ile örnekteki sodyumun uyarılmasından sonra örnekten yayılan filtre ve monokromatörler ile süzöldükten sonra ışımaya kaynağı, doppler kayma miktarı, alevin kendisi ve diğer atomlaştırıcılardan kaynaklanan absorpsiyon piklerinden ayrılacak şekilde seçilir ve böylece kaynağın enerjisi atomlaştırıcının enerjisinin altında tutularak örnekten gelen sinyal izole şekilde kaydedilir [27].

Şekil 3.9(a)'da bir ışımaya kaynağından çıkan ve 4 emisyon çizgisi içeren tipik bir spektrum görölmektedir.



**Şekil 3.9 :** Işıma kaynağı, örneğin emisyon ve absorpsiyon spektrumları [27].

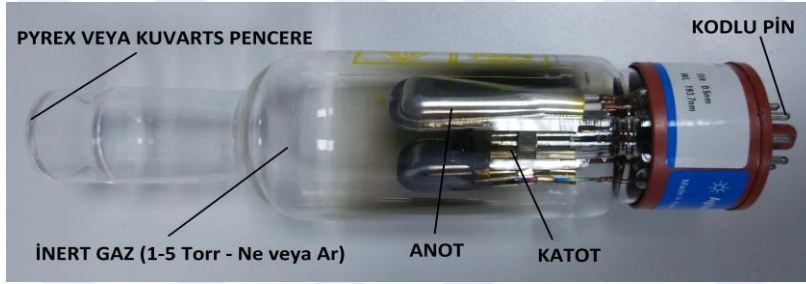
Işıma kaynağından gelen dört emisyon bandında üç tanesi uygun bir filtre veya monokromatör yardımıyla ayıklanır ve Şekil 3.9(b)'de görüldüğü gibi  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  arası monokromatör bant genişliği kadar ışın izole edilerek numuneye düşürülür. Numunenin uyarıldıktan sonra verdiği emisyon spektrumu ise Şekil 3.9(c)'de görülmektedir. Kaynaktan gelen ışın şiddeti ise  $\Delta P=(P_0-P)$  kadar azalır ve numune absorbansı ile derişim arasındaki ilişki  $\log(P_0/P)$  ile doğrusaldır. Bu gibi bir metotta kantitatif olarak ölçülecek her element için spesifik bir ışın kaynağı kullanılması dezavantaj olarak söylenebilir [27].

### Oyuk katot lambaları (OKL-HCL)

Atomik spektroskopide en yaygın kullanılan ışın kaynaklarından biri oyuk katot lambalarıdır. İlk olarak 1916 yılında Paschen tarafından tasarlanır ve ileri dönemlerde AAS'de kullanılmaya başlanmasının ardından Walsh ve arkadaşları tasarımı daha da geliştirerek basitleştirmiştir [45,46].

Oyuk katot lambaları silindirik cam tüp içerisinde argon veya neon gibi inert bir gaz ortamında bulunan anot ve katot elektronlardan oluşur. Elektrotlara uygulanan 300 – 600 V elektrik potansiyeli dolgu gaz atomlarını hareketlendirerek hızla katot üzerine çarptırılması sağlanır. İncelenen metal veya bu metalin tuzunun bulunduğu katottan kopartılan tanecikler uyarılmış halde ortamda dolaşırken temel hale döndüklerinde yaydıkları ışın karakteristik çizgi ışınımın kaynağını oluşturur.

Temel hale dönüş yapan metal tanecikleri tekrardan katot elektrot üzerinde toplanırlar, böylece lamba daha uzun vadede kullanım gösterir. Lambanın silindirik yapısı metal atomlarının toplanmasını katoda doğru odaklamayı sağlar ve cam duvarda birikmenin önüne geçer. Ancak lambanın verimliliği çalışma potansiyeli ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek potansiyelde iyonlaşma ve uyarılma artarken doppler genişlemesi de artar ve taneciklerin katoda geri dönüşü de azalacağından lambanın ömrü kısalmır. Yine yüksek potansiyelde katottan gereğinden fazla tanecik koparılmasına yol açarken koparılan atomların tamamı uyarılmadığından uyarılmış atomların yaydığı ışımının bir kısmı self-absorpsiyon etkisiyle lamba içerisinde bulunan uyarılmamış metal atomları tarafından absorplanarak örneğe ulaştırılacak ışımının şiddetinin düşmesine sebep olur [27,48,47]. Oyuk katot lambası Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.10 :** Oyuk katot lambası ve kısımları (orijinal).

### **Çok elementli lambalar**

Yapı ve çalışma prensibi itibariyle oyuk katot lambaları ile aynı özelliklere sahiptir. Ancak bunlarda katot elektrodun kaplaması veya içerdiği metalik yapı çok sayıda metal ya da metal tuzlarından oluşmaktadır. Metallerin birbirleri ile yaptıkları bileşikler de çok elementli lambalarda katot olarak kullanılabilir. Bu tip lambaların dezavantajı ise 3 ve daha fazla sayıda metalin bir arada bulunması metallerin ışımalarının emisyon şiddetini düşürmekte ve tayin limitini yükseltmektedir [49].

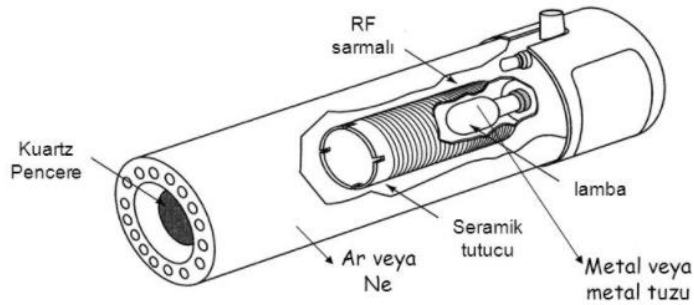
### **Yüksek ışımalı lambalar**

Bu tip lambalar da oyuk katot lambalarına benzer şekilde çalışırlar. Yüksek ışımının sağlanması için bir çift yardımcı elektrot daha bulunan lambalarda ilk ışımada uyarılmayan atomlar yardımcı elektrotlar sayesinde tekrardan iyonlaştırılarak emisyon şiddetinin yükselmesine yardımcı olur.

Ayrıca bu gibi bir lamba için ek enerji kaynağı gerekmesi ve emisyonun karalı hale gelmesi için bekleme süresinin uzaması gibi olumsuzluklar mevcuttur [50].

### **Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL)**

Şekil 3.11’de görülen bir elektrotsuz boşalım lambasının ara kesit diyagramıdır. Bu tip lambalar oyuk katot lambalarına göre neredeyse yüz kat fazla emisyon şiddeti oluşturabilirler. Elektrotsuz boşalım lambaları içerisinde birkaç Torr’luk basınçta inert gaz ve spesifik metali veya bu metale ait tuzu bulundurur. Lambanın kendisi ise yüksek kaliteli pyrex veya kuvars camdan oluşur. Bu tip lambalarda anot veya katot gibi elektrot sistemi bulunmamakla birlikte atomların uyarılması radyo frekansı veya mikrodalga frekanslı ışınlar ile sağlanır. Uyarılma sistematığı öncelikle ortamda bulunan inert gaz ile başlar. İyonlaşmaya başlayan gaz tanecikleri uygulanan elektromanyetik alanın yüksek frekanslı bileşeni tarafından hızlandırılarak spektrumu alınacak atomlara çarpıp bunların uyarılmasını ve yine temel hale dönüşlerde emisyon yapmasını sağlar [51].



**Şekil 3.11** : Tipik bir elektrotsuz boşalım lambası (EDL) kesit diyagramı [52].

Arsenik, selenyum, antimon gibi küçük dalga boylarında soğurma gösteren ve uçucu olan metaller gibi 15’ten fazla metalin tayininde kullanılabilen elektrotsuz boşalım lambaları oluşturdukları ışın şiddeti bakımından oyuk katot lambalarından çok daha güçlü olsalar da performans olarak düşük kaldıkları için kullanım alanları kısıtlıdır [51].

### **Buhar boşalım lambaları**

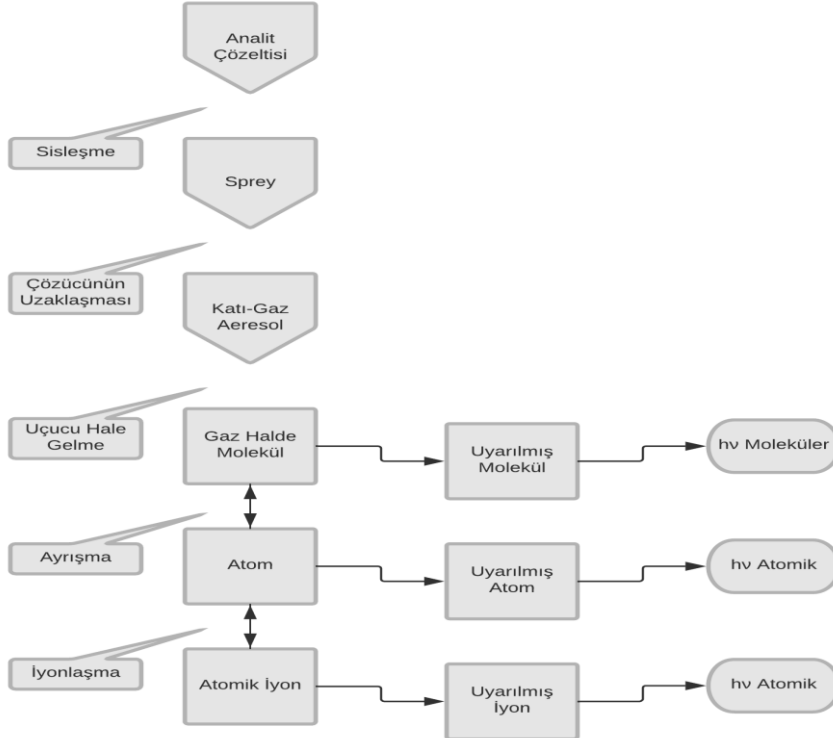
Bu tip lambalarda analiz edilecek metalin buhar fazı kullanılır.

Lamba içerisinde uygun elektrik akımı geçirilerek buhar fazında bulunan metalin uyarılması sağlanır. Buhar boşalım lambaları uçuculuğu çok yüksek olan civa, talyum, çinko ve kadmiyum gibi metallerin analizinde kullanılabilir. Burada uygulanan elektrik akım yükü OKL'dekinden daha fazladır. Buhar boşalım lambalarının dezavantajı lamba içerisinde uyarılmayan atom miktarının oldukça fazla olmasıyla self-absorpsiyonun yüksek olmasıdır. OKL'lerin gelişmesiyle buhar boşalım lambaları da popülerliğini yitirmiştir [46,53].

### 3.2.4.2 Atomlaştırma prensibi

Örnek içerisindeki tayin edilmek istenen metalin temel halde atomlaştırılması analizin başlıca püf noktasıdır. Kaliteli bir atomlaştırma sayesinde analizin dedeksiyon duyarlılığı da yükselir. Atomlaştırma işlemi alev ile de yapılabilirken alevsiz – elektrotermal- atomlaştırma teknikleri de mevcuttur.

Alevli atomlaştırma tekniğinde, numune atomlaşmanın gerçekleştiği alev içerisinde yanıcı gaz ile karışan oksidatif gaz karışımı ile birlikte püskürtülür. Şekil 3.12'de atomlaştırma süreci diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 3.12 : Atomlaşmanın oluşum basamakları.



Atomlaşma sürecinde ilk olarak çözücünün uzaklaştırılması işlemi, çözeltilinin alev içerisine spreylenerek yüksek sıcaklıkta çözücü moleküllerinin buharlaştırılması ile sağlanır. Sonraki aşamada çözücüye ait moleküllerin ayrılması ile analitin oluşturduğu bir atomik gaz ortamda kalır. Burada bulunan atomlar elektron vererek iyonlaşırlar ve katyon taneciklerini oluştururlar. Ancak ortamda bulunan yanıcı ve yükseltgen gazların etkileşimleri sonucu oluşan başka molekül ve atomlar da yüksek sıcaklığın etkisiyle uyarılırlar. Bu etkiyle ekstradan farklı atomik moleküller ve iyonik emisyon spektrumları oluşmaktadır. Bu basamak atomlaşmanın en kompleks ve kritik işlem olduğunu ve analizin kesinliğinin bu basamak ile sınırlandırıldığı gerçeğini ortaya koymaktadır. Atomlaşma basamağının önemi ile birlikte atomlaşmanın olduğu alev ortamını da tüm detayları ile anlamak gerekmektedir [51].

Çeşitli yanıcı ve yükseltgen gaz karışımları kullanılarak 1700 – 3150 °C arasında değişen sıcaklık profili ile 39 – 2480 cm/s arasında yanma hızları elde edilebilir. Bu işlemde yükseltgen olarak hava gazı ile farklı yanıcı gaz karışımlarında 1700 – 2400 °C sıcaklıklara ulaşılabilirken, oksijen ve nitröz oksit gazları yükseltgen seçildiğinde yanma sıcaklıkları 2500 – 3100 °C'lere çıkar. Çizelge 3.3'te verilen maksimum yanma hızları ile sistemdeki gazların akış hızları arasında bir korelasyon bulunmaktadır. Eğer ki gaz akış hızı yanma hızından küçük ise alev stabil olmayacak ve bek içerisinde kendiliğinden azalacaktır. Akış hızının yanma hızından yüksek olduğu durumda ise alev bekin sönmüldüğü yüksekliğe kadar çıkacaktır. Optimum alev yüksekliği için akış hızı yanma hızı ile eşit oluncaya kadar yükselttilerek ayarlanmalıdır. Burada belirlenecek olan akış hızı kullanılan yükseltgen ve yanıcı gaz karışımının cinsine göre değişkenlik gösterir [51,54].

**Çizelge 3.3 : Kullanılan gazın cinsine göre alevin özellikleri [46].**

Yanıcı –Yükseltgen Gaz Karışımı	Sıcaklık (°C)	Max. Yanma Hızı (cm/s)
Doğal Gaz-Hava	1700-1900	39-43
Doğal Gaz-Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen-Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen-Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen-Hava	2100-2400	158-266
Asetilen-Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen-Nitröz Oksit	2600-2800	285

### Alev profilleri

Tipik bir alev yapısı önemli üç bölgeden oluşmaktadır. Bunlar; birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesi olarak sayılabilir. Şekil 3.13'te bu üç bölge gösterilmiştir. Bu bölgelerin oluşturduğu görünüm ve bağlı büyüklükleri yanıcı ve yükseltgen gazların tür ve karışım oranlarına bağlı olarak değişiklik gösterir.

Hidrokarbon türevi bir gaz ile oluşturulan alevde birincil yanma bölgesinden yayılan mavi lüminesans emisyonu ortamda ki  $C_2$ ,  $CH$  gibi moleküller ve radikalik tanecikler tarafından oluşturulur. Birincil yanma bölgesinde termodinamik açıdan bir denge sözü konusu olmadığından taneciklerin etkileşimleri stabil değildir ve alevli spektroskopide kullanılması tercih edilmez.



**Şekil 3.13 : Bir alev profilinin bölgeleri [41].**

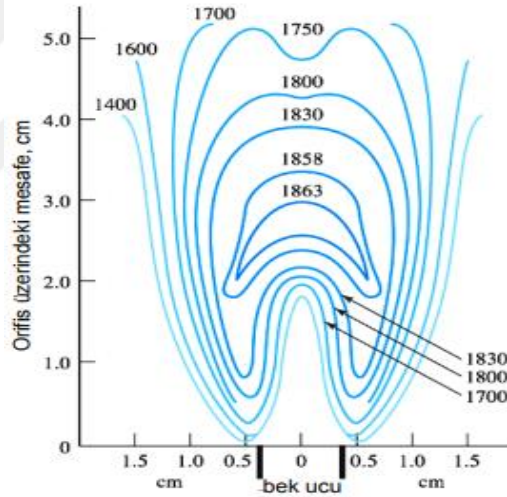
Hidrokarbonlar tarafından oluşturulan stokiyometrik alev profilinde ara bölge, gaz türüne bağlı olarak oksijen-asetilen veya nitröz oksit-asetilen karışımları ile oluşturulan alevlerde birkaç santimetre boya ulaşır ve numuneden gelen serbest atomlarca zengindir. Alev spektroskopisinde yaygın olarak kullanılan bu bölge termal olarak diğer kısımlara göre daha dengelidir.

İkincil yanma bölgesinde ise alev merkezinde oluşan ürünler kararlı oksitlere dönüşerek alev dışına doğru dağılım gösterirler [27].

### Sıcaklık profilleri

Atomik spektroskopide oluşan tipik bir sıcaklık profili Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Oluşturulan alevde en yüksek sıcaklık bölgesi iç koninin yaklaşık 1 cm üzerinde, bek çıkış noktasının ise 2,5 cm üzerinde oluşmaktadır. Analitik ölçüm sırasında ve kalibrasyonda alevin bu bölgesinin aynı şekilde giriş slidine odaklanması emisyon tekniklerinde oldukça önemlidir [55].

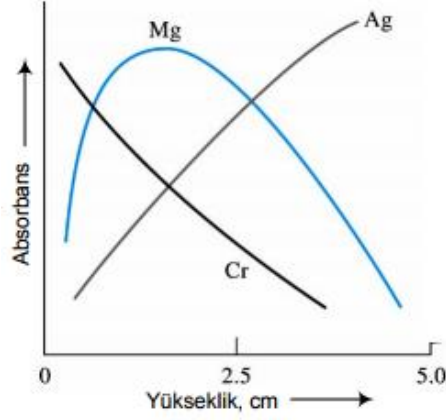
Bölüm 3.2.3'te verilen Boltzmann eşitliğinde (4) verildiği gibi T sıcaklık değeri ile uyarılmış haldeki atom ve molekül sayısı doğrudan ilişkili olduğundan alevin sıcaklık profilinin dikkate alınması analiz metodunun kesinliğini önemli ölçüde etkilemektedir.



Şekil 3.14 : Atomik spektroskopide oluşan tipik sıcaklık dağılımı grafiği [55].

### Absorbans profilleri

Şekil 3.15'te magnezyum, gümüş ve kromun atomik spektroskopide gösterdiği absorbans profillerinin karşılaştırmalı grafiği verilmiştir.



**Şekil 3.15** : Mg, Ag ve Cr absorpsiyon profili grafiği [55].

Magnezyum, alevin ortasında en fazla absorpsiyon gösterir. Bu durumun sebebi bek ucundan uzaklaştıkça ısının artmasıyla birlikte oluşan atomik magnezyum taneciklerinin sayısı da artar ve bu durumda absorpsiyon miktarı da yükselir. Reaksiyon bölgesine ulaşan magnezyum tanecikleri oksitlenerek atomik hali terk eder, bu durum absorpsiyonun azalmasına neden olur.

Kolaylıkla oksidasyona uğramayan gümüşün davranışı ise oldukça farklıdır, alevin tabanından periferine kadar atom sayısındaki sürekli bir artışın ardından oksitlenme de olmadığı için sürekli yükselen bir absorpsiyon profili çizer.

Gümüşteki durumun tam tersi olarak krom atomları doğrudan oksitlenmeye başlayarak kararlı oksitler oluşturur ve bek ucunun yakınından itibaren absorpsiyonda sürekli bir azalma olduğu gözlenir.

Alev absorpsiyon profilinin her element atomu için spesifik olduğu bilindiğinden, her element analizinde alev profilinin farklı bölgelerinin kullanılması gerekmektedir. Bu durum için farklı element analizlerinde kullanılmak üzere spesifik alev başlıkları geliştirilmiştir [27,41,55].

### 3.2.4.3 Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırma işleminde numune aleve gönderilmeden önce kompresör ile sisleştirilerek aleve püskürtülür. Aleve giren numunede öncelikle çözücü tanecikleri buharlaşır. Burada buharlaşma işleminin süresi sisleşmenin kalitesine, yani çözücü taneciklerinin boyutuna bağlı olarak değişir.

Çözücü moleküllerinin buharlaşmasından sonra geriye kalan katı tanecikler alevde karşılaştıkları sıcaklığın etkisi ile çeşitli reaksiyonlara uğrarlar. Organik yapılar yanarak karbonize olurken inorganik yapılar ise gaz faza geçer ya da yükseltgen ve yanıcı gazlar ile reaksiyon vererek farklı yapıda bileşikler oluştururlar. Alev içerisinde ki tüm yapılar gaz fazına geçtikten sonra termal olarak parçalanarak atomlarına ayrılırlar. Alev içerisinde analit taneciklerinden başka CO, CO<sub>2</sub>, C, H, H<sub>2</sub>, OH, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> ve NO gibi yanma reaksiyonu oluşan ürünler de bulunur [56-58].

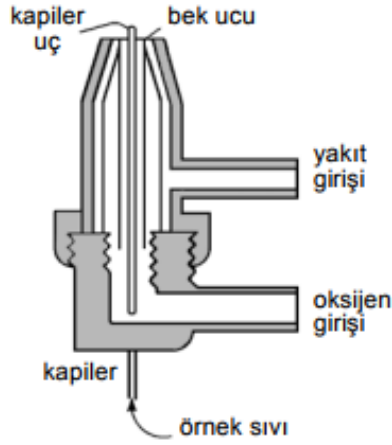
Alevi atomik spektroskopide alevi oluşturan yanıcı gazlar ve yükseltgen gazların akış hızları kontrolü oldukça önemlidir. Atomlaşmanın gerçekleştiği en uygun şartlar yanıcı ve yükseltgen gazların akış hızlarını büyük bir skalada değiştirerek deneysel olarak tespit edilir. Her iki gaz birbirleri ile en uygun stokiometrik miktarlarda karıştırılır ancak Cr gibi kolaylıkla okside olup kararlı bileşikler oluşturabilen metaller için yanıcı gazın baskın olduğu bir karışım kullanılması gerektiği gibi karışım belirlenirken bu tip spesifikasyonlar göz önünde bulundurulmalıdır. Gaz akış hızları genellikle çift diyaframlı regülatörler ile kontrol edilebilirken bu işlem için iğneli musluklar ya da rotametre tipi akış ölçerler kullanılabilir [27,41].

Alevli atomlaştırıcılar performans olarak değerlendirildiğinde, AAS'de sıvı numune girişi için geliştirilmiş en uygun yöntem olduğu söylenebilir. Ancak numunenin verimli kullanılması ve duyarlılık yönünden diğer tekniklerin gerisinde kalmıştır. Bunun sebebi olarak verilen numunenin % 90'a yakın olarak büyük kısmının doğrudan atığa geçmesi ve atomların optik hat içerisinde 10<sup>-4</sup> saniye gibi çok kısa bir süre kalmaları ve ardından ayrılmalarıdır [27,55].

Atomlaşmanın gerçekleştiği alevin oluşturulması için ticari olarak kullanılan laminar ve türbülent akışlı bekler (yakıcılar) mevcuttur.

### **Türbülent akışlı yakıcılar**

Türbülent yakıcılarda yükseltgen ve yanıcı gaz karıştırılmadan ayrı ayrı olarak bekin altına gelir ve burada karışma sağlanır. Örnek çözeltisi ise bekin ortasında bulunan bir kapiler borudan geçerek doğrudan alevin içine püskürtülür (Şekil 3.16) [47].

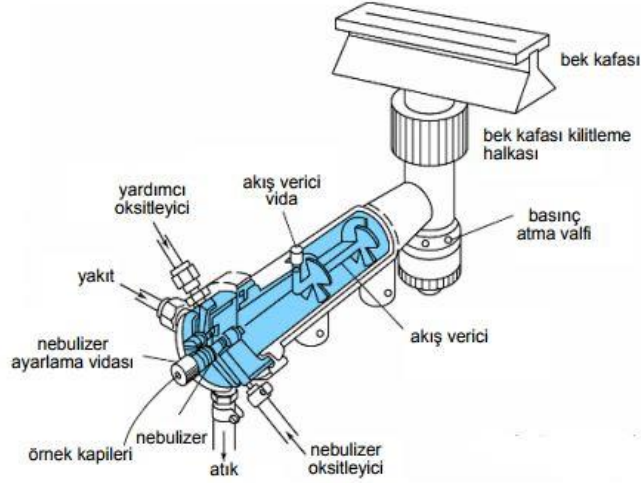


**Şekil 3.16 :** Türbülent akışlı bekin kesiti [41].

Bu sistemde örnek çözelti kapiler tüpün ucundaki gaz akışının vent etkisiyle dakikada 1-3 mL akış ile gaz ile karışarak aerosol oluşturur. Türbülent akışlı beklerde alev örnek tarafından bolca beslenmektedir. Bu durum kapiler boru ucunda zaman zaman tıkanmalara sebebiyet verebilir. Akış hızının yüksek olmasından dolayı geri kaçma ve ya patlama gibi durumlar oluşmaz. Ancak alev boyunun kısa olmasından dolayı emisyon bantlarının şiddeti düşük olabilmektedir [41].

### **Laminar akışlı yakıcılar**

Tipik bir laminar akışlı bek örneği Şekil 3.17’de gösterilmiştir. Laminar yakıcılarda örnek yükseltgen gaz ile karışarak aerosol oluşur. Aerosol yanıcı gaz ile karıştıktan sonra ince taneciklerin geçebileceği bir dizi yüzeye çarptırılır ve iri tanecikler karışma odacığına geçmeden atık kısma iletilir. Bu sistemde örnek ve gaz karışımı 5-10 cm uzunluğunda bir alev içerisinde yakılır. Laminar beklerde oluşturulan alev stabildir ve uzun bir ışın yolu oluşturur. Bu özellik sayesinde analizin duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği artırılmış olur. Laminar akışlı beklerde gaz karışımının bulunduğu oda, düşük akış hızı nedeniyle alevin içeri doğru çekilmesi sonucu patlayıcı olabilecek bir potansiyele sahiptir. Bu tip durumların engellenmesi amacıyla bekin birçok yerinde basıncı dengeleyici delikler bulunmaktadır.



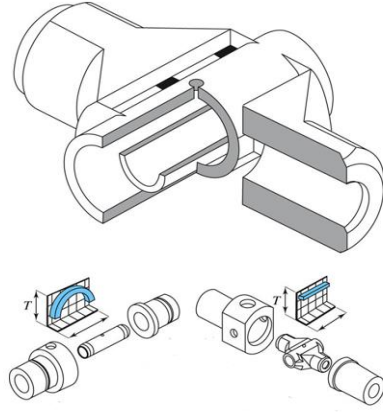
**Şekil 3.17 :** Laminar akışlı yakıcı kesiti [55].

### 3.2.4.4 Elektrotermal atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılar sınıfında bulunan elektrotermal atomlaştırıcıların en çok tercih edileni grafit fırınlı atomlaştırma tekniğidir. 1970'li yıllardan beri kullanılan bu yöntemde örneğin tamamı atomlaştırılabilmekte ve alevli atomlaştırma tekniklerine göre örneğin ışın yolundaki alıkonma süresi yaklaşık 1 saniye gibi bir değer ile oldukça fazladır [41].

Elektrotermal atomlaştırma tekniğinde birkaç  $\mu\text{L}$  örnek hacmi analiz için yeterlidir. Numune grafit bir tüp içerisinde elektrik akımı verilerek ısıtılır ve buharlaştırılır. Kademeli ısı artışı ile örnek kül edilir ve ardından atomlaştırılır. Atomlaştırma tüp içerisinde bulunan yine grafitten yapılmış bir şerit üzerinde gerçekleşir. Bu esnada akım değere 100 A'i geçerken sıcaklık ise 3000 °C'a kadar yükselir ve örnek birkaç dakika içerisinde atomlaşır. Isıtmanın gerçekleştiği şeridin biraz üzeri bir mesafede atomlaşmış taneciklerin absorpsiyon veya floresans şiddeti ölçülür. Absorpsiyon veya floresans değeri belirli bir yere kadar yükselir ve ardından sıfıra inerek pik oluşturur. Değer sıfıra düştüğünde taneciklerin ortamdan uzaklaştıkları anlaşılır. Derişim hesaplaması oluşan pikin yüksekliği veya altında kalan alan integrasyonuna göre yapılır. Ortamda yüksek sıcaklıklarda oksidasyonu engellemek amacıyla inert gaz kullanılır [41,46].

Şekil 3.18'de bir elektrotermal atomlaştırıcının grafit tüp ve atomlaştırma şeridini içeren görsel kesiti verilmiştir.



**Şekil 3.18** : Elektrotermal atomlaştırıcı kesiti [55].

Elektrotermal atomlaştırmada sıcaklık programı kademeli olarak 4 aşamada gerçekleştirilir. İlk olarak 100 °C civarında kurutma işlemi tamamlanır ardından 200 – 700 °C arasında çözeltideki bileşenler parçalanarak kül etme aşaması gerçekleştirilir. Sıcaklık 1800 – 2500 °C arasında getirildiğinde ise analit atomlaştırılır. Son aşamada ise ortam temizliği için sıcaklık 100 – 200 °C arasına düşürülerek ikinci kullanım için hazırlanır [46].

Elektrotermal tekniğin kullanıldığı atomlaştırıcıların imalatı alev atomlaştırıcılara göre daha zor ve maliyetli olmaktadır.

Bunun yanında küçük hacimlerde örnekleme yapmak, viskoz sıvılar ile kolay çalışabilmek, alevli yöntemlere göre daha düşük LOD, LOQ değerleri elde etmek, daha verimli atomlaşma ve ısı denge oluşturmak gibi avantajları bulunmaktadır [46].

### 3.2.4.5 Spesifik atomlaştırma teknikleri

Alevli ve grafit fırınlı atomlaştırma tekniklerinin yanında bazı element analizlerinde kullanılan özel atomlaştırma teknikleri mevcuttur. As, Hg, Se, Sn, Pb, Ge gibi elementlerin klasik atomlaştırma tekniklerinde düşük absorpsiyon göstermeleri nedeni ile bu elementlerin analizlerinde spesifik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

#### **Hidrür oluşturma tekniği**

As, Hg, Se gibi hidrürleşme reaksiyonu verebilen elementlerin spektrometreye gönderilmeden önce ayrı bir numune aktarma sistemi içerisinde asidik ortamda sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ile tepkimeye sokulur.



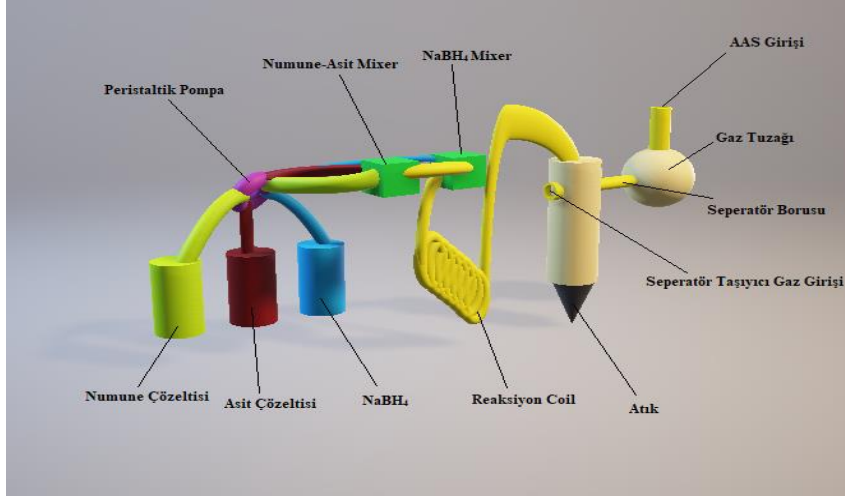
Oluşan atomik taneciklerin direkt olarak ya da bir tuzak içerisinde biriktirilip topluca optik hatta gönderilmesi şeklinde uygulanır [59].

Numunenin doğrudan transferine dayanan teknik farklı uygulama şekillerine yapılabilir. Bunlardan biri olan sürekli akış metodunda örnek çözeltisi sabit akış ile ilerleyen  $\text{NaBH}_4$  ile karıştırılır ve ardından taşıyıcı gaz ile birleşerek gaz fazına geçen metal hidrürleri atomlaştırıcıya gönderilir. Atık sıvı faz ize sistemden tahliye edilir. Bir diğer yöntem ise akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma tekniğidir. Bu teknikte de sürekli akış tekniğine benzer sistem kullanılırken numune  $\text{NaBH}_4$  ile karıştırılmadan önce yine sabit akış ile ilerleyen asit çözeltisi ile birleşir ardından bor hidrür ile muamele edilir. Buna alternatif olarak numune asit içerisinde hazırlanarak  $\text{BH}_4^+$  ile muamele edildiğinde de aynı reaksiyon gerçekleştirilir [60].

Burada püf noktası asidik çözeltinin  $\text{BH}_4^+$  ile muamelesinde metallerin hidrür oluşturmalarına zaman tanınması ve oluşan hidrür elementin buhar fazında mümkün olduğunca sürekli halde optik hatta gönderilmesidir. Bunun için hidrür jeneratör sisteminde reaksiyon için gerekli süre çözeltilerin içinden geçtikleri boruların, karışımın ilerlediği kısımda sarmal şekillerde imal edilerek akış süresini uzatmak suretiyle sağlanır.

Aynı zamanda hidrürleşen elementlerin buharı, seperatör içerisinde taşıyıcı gaz yardımıyla sıvı fazdan bir tuzağa ya da doğrudan hatta geçirilir. Sarmal boruların (Coil) çapları 0,3 – 1,0 mm arasında tutularak numunenin hat içerisinde basınçlı şekilde ilerlemesi sağlanırken boru çapı arttırıldığında numunenin ilerleme süresi artarken aynı zamanda kimyasal madde tüketimi ve analiz süresi de artmaktadır.

Şekil 3.19'da basit bir şekilde hidrür jeneratör sistemi ve oluştuğu temel kısımlar görsellenmiştir.



**Şekil 3.19 :** Hidrür jeneratör sistemi.

Sıvı ve gazı ayırmak için farklı seperatör düzenekleri kullanılmaktadır. Sperateörler genel olarak hidrostatik, emmeli ve membran filtrelili düzenekler şeklinde sınıflandırılabilir. Hidrostatik düzenekler en basit olanlarıdır, bu sebeple sıklıkla kullanılırlar. Genellikle modifiye bir U borusu şeklindedirler ve ayrılan sıvı faz atık borusu ile dengelenir ve buradan akıp gider. Emmeli seperatör sisteminde yüksek basınçlı ortamda performans yükselmektedir. Ancak reaksiyonu tamamlanmış sıvı fazın ortamdan ayrılması için ayrı bir pompa yoluyla sıvının çekilmesi gerekmektedir. Membran filtrelili gaz-sıvı seperatörlerde genellikle yalnızca gaz geçirgenliğine sahip politetrafloroetilen (PTFE) veya lastik silikondan borular tercih edilir. Sıvı faz bu boru içerisinde ilerleyip atık kısmına geçerken taşıyıcı argon gazı yardımıyla sıvıdan ayrılan hidrür buharı bu boru yüzeyinden geçip atomlaştırıcıya doğru ilerler.

Bu tip seperatörlü sistemlerden reaksiyon coiline ihtiyaç duyulmaz bu işlem membran boru içerisinde gerçekleşir, aynı zamanda diğer sistemlerde görülen atomlaştırıcıya çözelti aerosolü taşınımı problemi membran seperatörlerde görülmez [60].

Hidrür oluşturma tekniği analitin gözlenebilme sınırını ppb ve altı düzeylere kadar indirilebilmektedir. Bunu destekleyici nedenin 50 mL hacme kadar numunenin birkaç saniye içerisinde tamamen hidrürleştirilip buharın doğrudan atomlaştırıcıya gönderilmesidir.

Bunun yanında analit metalin tamamen çözültü ortamından uzaklaştırılması, gerçekleştirilebilecek olası girişimleri de minimuma indirmektedir [61].

Hidrür sistemlerde atomlaştırıcı olarak kullanılan ısıya dayanıklı kuvars tüpler iki gruba ayrılır. İlk grup tüp içerisinde alev oluşturulan sistemlerdir. Bu sistemde hidrürleşen analit buharı hidrojen ile tüp içerisine sürüklenip diğer uçtan da oksijen gazı gönderilmesiyle T bağlantılı kılcal borunun ucunda –burası kuvars hücrenin tam ortasına denk gelmektedir– ufak bir hidrojen alevi oluşturulmasıyla gerekli uyarılma sağlanır. Diğer grupta ise kuvars hücre ışın yolunun üzerine yerleştirildikten sonra dışarıdan alev veya elektrik akımı ile tüp ısıtılır. Alevde ısıtma hava–asetilen gaz karışımı ile sağlanır. Elektrikli ısıtmada ise hücre etrafına tel sarılarak bobin haline getirilir ve bu sarmaldan elektrik akımı geçirilerek ısıtma sağlanır, bobin sarımı sayesinde ısı kaybı da engellenmiş olur [60].

### **Soğuk buhar tekniği**

Soğuk buhar tekniği ile atomlaştırma işlemi yalnızca Hg metali analizlerini kullanılan bir tekniktir. Hg buharı düşük sıcaklıkta bile analiz için yeterli buhar basıncına sahip bir element olduğu için alev veya elektrik ile ısıtılmasına gerek olmadan absorpsiyon yaparak bu sinyal ölçülebilir. Bu yöntemde öncelikli olarak civa bir yükseltgen çözültü ile karıştırılarak  $Hg^{2+}$  iyonu oluşturulur ve ardından  $SnCl_2$  ile muamele edilerek  $Hg^0$ 'a indirgenir ve argon gibi bir inert gaz ile uzun bir absorpsiyon hücresine iletilir. Bu analizde LOD ve LOQ değerleri ppb düzeyinde hesaplanabilir [27].

Civa analizlerinde  $NaBH_4$  ile hidrürleşme reaksiyonu sonucu elde edilen elementel civa tanecikleri yine soğuk buhar tekniğinde olduğu gibi ısıtılmadan absorpsiyon hücresine gönderilerek analiz edilebilir.

### **3.2.4.6 Monokromatörler**

Monokromatörler prizmalardan ve yansıtıcı düzeneklerden oluşan optik düzenleyici sistemler olarak tanımlanabilir. İşlev olarak numuneden gelen analit rezonans ışınmasını alev veya diğer kaynak ışınlarından ayırmak amacıyla kullanılır. Yapıları genel olarak bir ışın giriş sliti, toplayıcı mercekler ve aynalar, dalga boyu ayırıcı prizma sistemi, ışın odaklayıcı mercekler ve çıkış slitinden oluşur.

AAS cihazlarında genel olarak şebekeler ve grating (optik ağ) monokromatörler kullanılmaktadır. Prizma sistemlerinde ışının dalga boyuna göre farklı kırılım indislerine sahip olması prensibine dayanır. Burada prizma farklı açılarda pozisyonlanarak farklı dalga boyunda ışının yarıktan geçmesi sağlanır [62].

### **3.2.4.7 Dedektörler**

AAS'de analitten toplanan ışının elektrik sinyallerine dönüştürülüp işlenmesi için dedektör sistemler kullanılır. Dedektör sistemleri olarak çoğunlukla fotoçoğaltıcı (fotomultiplier) tüpler tercih edilir. Fotoçoğaltıcı tüp sistemi öncelikle ışığa duyarlı bir katot elektrot ve ardına dizilmiş sıralı diyotlar ile en sonda anot elektrot düzeninden oluşur. Fotoçoğaltıcı sistemler spektrumun UV-Visible bölgenin kısa dalga boyları için antimon veya sezyum, görünür bölgenin tamamı için ise selenyumdan imal edilir. Sistemde ilk olarak katot yüzeyine düşen fotonlar buradan elektron koparır ve iki elektrot arasındaki elektromanyetik alanda hızlanarak sırayla diyotlardan geçerek anota ulaşır. Her bir elektron diyot panellerden geçerken daha fazla elektron kopararak güçlenir ve en son anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Sıralı 12 diyottan geçen elektron kopardığı elektronlar ile beraber  $1,7 \times 10^7$  e<sup>-</sup> sayısına ulaşarak yüksek genlikte bir elektrik sinyali oluşturur [58,62].

### **3.2.5 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler**

AAS'de girişim, analitin absorpsiyon ve emisyon çizgilerinin başka bir element, bileşik, fiziksel ya da kimyasal olgu tarafından manipüle edilmesi, markajlanması veya dedektör tarafından algılanmasını engelleyici bir etki olarak tanımlanabilir.

Bu etkileri gruplandırarak olursak AAS'de gerçekleşen girişimleri spektral, fiziksel, kimyasal, iyonlaşma ve zemin girişimleri olarak sınıflandırabiliriz [46,48].

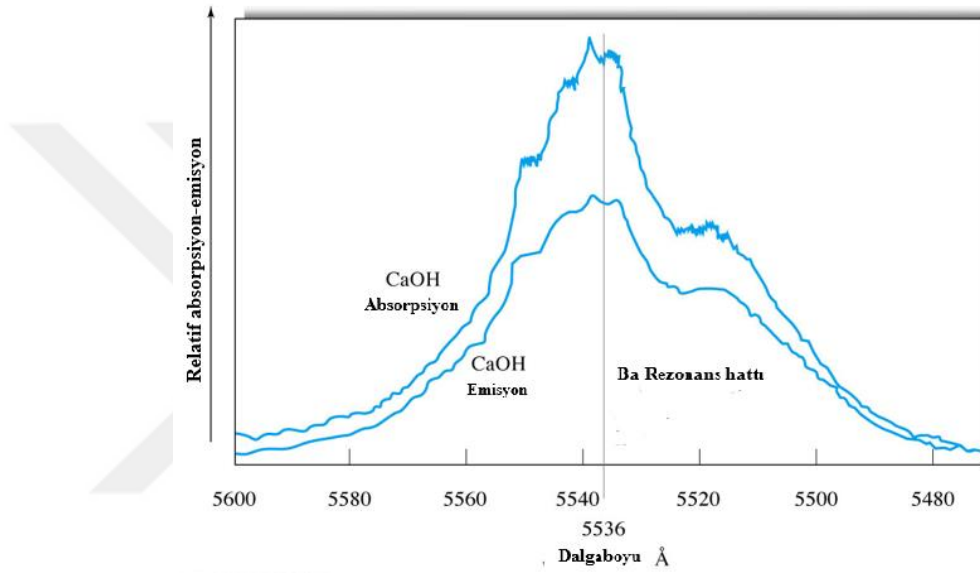
#### **3.2.5.1 Spektral girişimler**

Atomlaştırıcıya giren türlerden herhangi birinin analit atom ile aynı dalga boyunda ışın absorplaması veya emisyonu ile hatların çakışması sonucu oluşan girişim türüne spektral girişim denir [45,46].

Buna örnek olarak Al'nin 3082,15 Å' da ki rezonans hattı ile V'nin 3082,11 Å' da ki hatları birbirlerine çok yakın oldukları için girişim göstermesi verilebilir.

Bu girişimi engellemek için Al'nin 3092,7 Å' da ki hattı kullanılarak analiz gerçekleştirilebilir [46].

Numune çözeltisinde bulunan diğer bileşiklerden kaynaklanan spektral girişimleri engellemenin farklı yolları bulunmaktadır. Baryum elementi tayininde baryumun 5536 Å dalga boyundaki rezonans hattı numune matrisinde bulunan  $\text{Ca(OH)}_2$  tarafından girişime uğratarak markajlanır. Bu etkinin giderilmesi için hava yerine nitröz oksit gazı kullanılarak daha yüksek sıcaklıkta  $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin bozundurulması yeterlidir.  $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin geniş absorpsiyon bandı şekil 3.20'de görülmektedir [55].



**Şekil 3.20** :  $\text{Ca(OH)}_2$  bileşiğinin alevde moleküler absorpsiyon ve emisyon bantları.

Ti, W, Zr gibi bazı elementlerin konsantre çözeltileri alev ortamında kristal yapıda oksitler oluşturabilmekte ve bu yapıların boyutları ışımanın dalga boyundan büyük ise kaynak ışınlarının saçılmasına sebep olarak spektral girişimi arttırmırlar. Saçılma sebebiyle oluşan spektral girişimler numune matrisinde bulunan organik içerikten de ileri gelebilir.

Tamamen yanmayan organik yapılar ardında karbonlu tanecikler bırakabilir. Bu gibi etkiler çoğunlukla yakıt ve yükseltgeyici gaz karışımlarının oranı ile oynayarak sıcaklığın yükseltilmesi ile giderilir [27].

### 3.2.5.2 Fiziksel girişimler

Atomik spektroskopide karşılaşılan fiziksel girişimler, numune ve standart çözeltilerin yoğunluk, yüzey gerilimi ve viskozite gibi fiziksel parametrelerinin sisleşmeye uygun olmamasından kaynaklanır.

Fiziksel özellikler çözeltinin püskürtülmesi esnasında oluşan taneciklerin boyutunu doğrudan etkilediği için atomlaşma verimini de artırıp azaltabilir. Eğer ki tuz ilavesi ile çözelti viskozitesi artırılıyor ise tanecik boyu artacak ve aleve ulaşan numune bakiyesi azalacaktır ya da çözeltide organik solventler kullanılmış ise yüzey gerilimi, yoğunluk ve viskozite azalacağı için sisleşme verimi yükselir ve aleve aynı sürede daha fazla örnek iletimi sağlanabilir [63-65].

Fiziksel girişimler analit ve numune matriksinin aynı solventler kullanılarak ve aynı ön işlemlerden geçirilerek hazırlanması ile azaltılabilir. Fiziksel girişimlerin oluşumu sisleşme verimine bağlı olarak ortaya çıktığından aynı sebep ile oluşan girişimler grafit fırınlı AAS'de görülmez. Ancak burada da çözeltinin viskoz olmasından dolayı analit taneciklerin grafit yüzey ile temasının engellenmesinden dolayı ısı iletiminin azalması sonucu geç atomlaşma ya da atomlaşmadan örneğin uzaklaşması gibi sonuçlar oluşabilir. Bunun sonucu olarak analiz duyarlılığı azalır [48].

### 3.2.5.3 Kimyasal girişimler

Çözelti matriksinin içerdiği anyonlar analit metal ile reaksiyon vererek kararlı yapıda tuzların oluşması sonucu kimyasal girişimler gözlenir. Oluşan metal tuzları kimi zaman yüksek sıcaklıkta dahi bozunmadan kalabildiğinden analiz duyarlılığını düşürür. Örneğin kalsiyum analizinde ortamda bulunan fosfat iyonu Ca ile birleşerek  $Ca_3(PO_4)_2$  bileşiğini oluşturur. Fosfat anyonu miktarı ne kadar fazla ise o kadar Ca ortamdan uzaklaşarak absorpsiyon yapamaz.

Bu durumu önlemek için ya bozucu anyon başka bir metal ile etkileştirilip ortamdaki uzaklaştırılır ya da analit metal absorpsiyonunu etkilemeyecek bir şelatlayıcı ajan ile korunabilir. La ve Sr fosfatı uzaklaştırmak için etkili ajanlardandır.

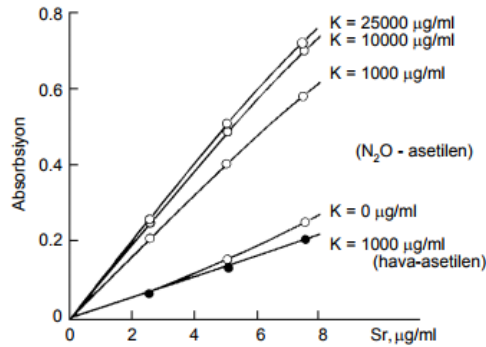
Şelatlayıcı bileşik olarak ise etilendiamintetraasetikasit (EDTA) veya 8-hidroksikinolin kullanılarak kararlı ve kolay buharlaşabilen metal kompleksleri oluşturulabilir [57].

### 3.2.5.4 İyonlaşma girişimleri

Alevde ki atom-iyon dengesi spektroskopik yöntemlerde oldukça önemlidir. Potasyum, sezyum, lityum, stronsiyum gibi bazı elementlerin absorpsiyon hatları sıcaklığa bağlı olarak önemli ölçüde değişim göstermektedir. Boltzmann eşitliğine göre artan sıcaklıkla uyarılan atom sayısı artmakta bunun yanında yine sıcaklığın artmasıyla iyonlaşmanın da arttığı ve numunedeki element derişimin azaldığı görülmektedir [51].

Sıcaklık ile iyonlaşmanın arttığı durumlarda analiz edilecek metal atomu elementel halden iyonik hale geçmekte ve absorpsiyon yapmamaktadır. Bu durumu engellemek için ya alev sıcaklığı düşürülebilir ya da ortamdaki elektron yoğunluğunu arttıracak iyonlaşma katsayısı daha yüksek bir elemen ilave edilebilir. Ortamda yüksek derişimde elektron bulunması analitin iyonlaşma kesrini düşürerek temel halden uzaklaşmasını zorlaştıracaktır. Stronsiyum tayininde ortama potasyum tuzlarının ilave edilmesiyle öncelikle potasyumun iyonlaşması sonucu elektron yoğunluğu artarak Sr'un bozunması engellenmiş olur [41].

Şekil 3.21'de ortama eklenen potasyumun, stronsiyum kalibrasyon eğrisi üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 3.21 : Potasyum derişiminin, Stronsiyum kalibrasyon eğrisine etkisi [41].

### 3.2.6 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kantitatif analiz

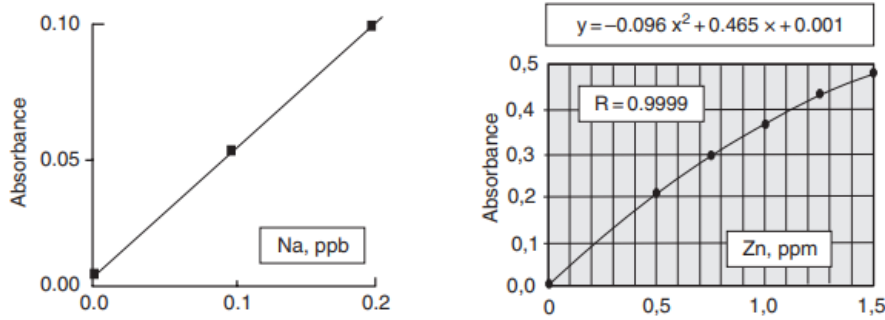
AAS'de her element spesifik dalga boyunda ışın absorplayarak elektronlar uyarılır. Uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalga boylarında yarılarak absorpsiyon bantlarını oluşturur. Spektroskopik analizlerde elementin en şiddetli absorpsiyon bandı oluşturduğu dalga boyu referans alınır. Bu dalga boyu elektronun uyarılarak bir üst elektronik seviyeye geçtiği noktaya denk gelir.

Bu nokta elementin rezonans hattıdır [46]. AAS’de metallerin kantitatif analizlerinde standart ekleme ve kalibrasyon eğrileri kullanılır.

### 3.2.6.1 Kalibrasyon eğrileri

Atomik absorpsiyon spektrometresinde teorik olarak Lambert-Beer yasasına göre element derişimi ile absorbansı arasında orantılı bir doğrusallık bulunur. Ancak deneysel tekniklerde görülmüştür ki girişimler ve hata kaynakları sebebiyle bu doğrusallıktan sapmalar görülür. Bu nedenle analizden önce absorpsiyon ve derişim arasındaki doğrusallık deneysel olarak belirlenmeli ve numunedeki derişim aralığını kapsayacak bir uzunlukta kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Bu eğri oluşturulurken derişimleri bilinen standartlar sisteme verilerek absorbansları ölçülür ve derişime karşılık absorbans grafiğı çizilir. Numune absorbansı alındıktan sonra değer bu grafik üzerine yerleştirilerek derişim değeri bulunur [66].

Şekil 3.22’de AAS’de kullanılan grafik tiplerine örnekler verilmiştir.



Şekil 3.22 : Solda, ppb düzeyinde lineer Na kalibrasyon grafiğı. Sağda, ppm düzeyinde kvadratik Zn kalibrasyon eğrisi [66].

Na analizinde kullanılan kalibrasyon grafiğı Zeeman polarizörü kullanılarak elde edilmiş bir doğrudur ve ppb düzeyinde analize olanak verir. İkinci grafikte görülen eğri ppm düzeyinde Zn analizi için alev atomlaştırıcılı bir AAS cihazında elde edilmiş kvadratik eğridir. Bu tip doğrusal olmayan grafiklerin kullanımına tekrarlı analizlerde gözlemlenen tutarlılık neticesinde karar verilir. AAS cihazının yazılımı farklı tiplerde kalibrasyon eğrilerinin çizilmesine olanak verir [66].

### 3.2.6.2 Standart ekleme yöntemi

Kantitatif analizde örnek matrisinden kaynaklanan birçok girişim onucunda analizi bozabilecek etmenler ile karşılaşılır.



Bu girişimleri engellemek için kullanılacak tekniklerden biri numuneye standart ilavesidir. Bu metotta örnek birkaç eşit kısma ayrılır ilk örneğe hiçbir şey yapılmadan saf su ile belirli bir hacme seyreltilir. Diğer kısımlara artan miktarlarda analit standardı eklenerek ilk örnek ile aynı hacme saf su ile tamamlanırlar. Her bir örnek analiz edilerek absorbans değerleri okunur. Bu değerlere karşılık eklenen standart derişimleri arasında kalibrasyon grafiği çizilir. Grafiğin apsis eksenini kestiği noktanın – bu nokta negatif kısma denk gelir – ters işaretli değeri numunede bulunan analit derişimini verir. Analiz edilecek numune miktarının çok az olması ve ön işlemlerin uzun ve yorucu olması durumlarında standart ekleme metodunun uygulanması mümkün olmayabilir [46].

### **3.2.6.3 Spektroskopik metotların uygulanması ve bazı analitik terimler**

Spektroskopik yöntemler ile yaklaşık 70 metal veya yarı metal tayin edilebilir. Ametal elementlerde rezonans dalga boyu 2000 Å'un altında olduğu için spektrometre vakum ortamında bulunmadığından tayin yapılamaz. Ancak optik emisyon spektrometresi gibi bazı tekniklerde 1600 Å dalga boyuna inilebildiğinden kükürt, fosfor gibi bazı ametallerin analizine olanak verir [66].

#### **Gözlenebilme sınırı**

Alevli AAS'de birçok element için gözlenebilme aralığı 1-20 ng/ml arasındadır. Grafit fırınlı atomlaştırıcı kullanılan AAS tekniklerinde ise bu sınırlar 2-10 µg/ml arasına inmektedir. Çizelge 3.5'te alev ve elektrotermal atomlaştırıcılar ile diğer spektroskopik metotlarda bazı elementlerin tayin limitleri karşılaştırılmıştır. Farklı metotlarda limitler 2-3 kat farklı değerlere ulaşmadıkça aradaki fark önemli görülmez [66].

**Çizelge 3.5 :** Spektroskopik metotlarda bazı elementlerin ng/mL mertebesinde gözlenebilir sınırları [27].

Element	AAS Alev	AAS Grafit Fırın	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

### Doğruluk

Doğruluk yapılan ölçümün gerçek değerlere yakınlığını belirtir. Kesinlik değerinden farklı olarak tekrarlı ölçümlerinden alınan değerler yerine kabul edilen gerçek değerler ile analiz sunucunun uyuşup uyuşmadığı değerlendirilir. Mutlak ve bağıl hata değerleri doğruluğun ifadesinde kullanılır [27,66].

$E = X_i - X_t$  eşitliğinde  $X_i$  büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hatayı verirken,  $X_t$  değeri ölçümün gerçek kabul edilen değerinin ifadesidir.

Bağıl hata ise mutlak hatadan farklı bir büyüklük olarak yüzdece  $E = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 100$  eşitliği ile hesaplanır.

### Kesinlik

Yapılan tekrarlı ölçümlerin birbirleri arasındaki yakınlık ilişkisini ifade eder. Kesinlik ile ilgili yorum yapılabilmesi için okuma yapılan her bir örneğin aynı yol ile hazırlanıp analiz edilmesi gerekir. Kesinlik değeri genellikle standart sapma değeri ile birlikte verilir [66].

## Standart sapma

Tekrarlı ölçümlerde alınan çok sayıda verinin kesinlik kriteri olan standart sapma değeri;

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

eşitliği ile hesaplanır [27,66].

$N$ : Eleman sayısı.

$X_i$ :  $X$ . eleman.

$\mu$ : Aritmetik ortalama.

## Güvenilirlik

Analiz işlemi az sayıda tekrar ile yapıldığında elde edilen ortalama değer gerçek değer ile aynı olmayabilir. Elde edilen sonucun hangi hata sınırları içerisinde ve güvenilirlik düzeyinde kabul edilebileceği belirtilir. Genellikle kabul gören güvenilirlik sınırı % 95'tir ve buna karşılık hata sınırı  $(S) \pm 1,96$ 'dır [66].

## Duyarlılık

Spektroskopik metotlarda derişime karşılık absorbands değeri ile çizilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık parametresi olarak tanımlanır. AAS cihazında ise duyarlılık 1/eğim değeri kabul edilir ve iletilen ışık yoğunluğunun % 1'ine denk gelen 0,0044 absorbands değerine sahip derişim duyarlılık sınırı olarak belirlenir. Mümkün olduğunca bu değerın 20 ile 200 katı aralığa sahip bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır [66].

## Tayin sınırı

Tayin sınırı blank çözelti ile ya da çok seyreltik çözeltiler kullanılarak % 95 güvenilirlik seviyesinde yapılan analizlerden elde edilen standart sapmanın 3 katı derişimdeki absorbands sinyaline eşit gelen derişimdir. Uygulamada güvenilir ölçümlerin elde edilmesi için tayin sınırı standart sapmanın 10 kat üzerinde alınmalıdır [66].

### **Sinyal-gürültü oranı**

Analizin tekrarlanabilirliği cihazdan alınan sinyal-gürültü (S/N) oranının büyüklüğü ile alakalıdır. S/N değeri ne kadar büyük olursa analizin tekrarlanabilirliği de o kadar yüksek olur.

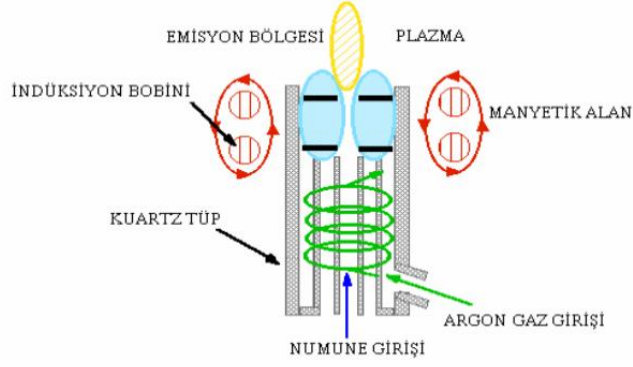
S/N değeri küçüldüğünde analit piki zeminde belirginliğini kaybederek standart sapma değeri yükselir ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın donanımı, kullanım ömrü ve örneklemelerin başarısına bağlıdır [66].

### **3.2.7 Optik emisyon spektrometresi (OES)**

Optik emisyon spektrometresi prensibi alevde ısıtılan elementin UV-Visible bölgede yayımladıkları spesifik emisyon çizgilerinin ölçümüne dayanır. UV bölgede alınan spektral çizgileri birbirinden ayırmak için prizma yerine yansıtıcı ızgara sistemleri kullanılır. Işın şiddeti ise sıklıkla kullanılan CCD (charge – coupled device) sensör dedektörler ile ölçülür ve analit elementlerin yüzde kütleleri hesaplanır. Normal sıcaklıklarda numunenin buharlaştırılması ve emisyon spektrumları almak mümkün olmadığından yüksek sıcaklık ihtiyacı ark/spark uygulamaları ya da plazma oluşturma ile sağlanır. OES metodu analiz süresinin kısa olması ve analiz sonucunun doğruluğu ve kesinliği açısından iyi sonuçlar vermesi yönünden avantajlıdır [68].

### **3.2.8 Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi**

Plazma katyon ve elektron yapılarından meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortamdır. Argon gazı ile oluşturulan bir plazmada elektron koparılan argon katyonları ile serbest elektronlar ile analit ve numuneden gelen katyonlar bulunur. Argon katyonları ve elektronlar denge halindeyken numune kaynaklı katyon miktarları bunlardan çok daha az miktarda bulunur. Bu yüzden plazma ortamındaki negatif ve pozitif yük miktarı neredeyse eşit kabul edilir. Argon plazmasında oluşan iyonlar plazmanın sürekliliğini sağlamak için enerji absorplayarak ortam sıcaklığını yaklaşık 10000 K'de sabitler. ICP tekniğinde oluşturulan argon plazmasında alev benzer bir yapı oluşur. Plazmanın merkezi parlak beyaz renkte ve optik olarak geçirgen değildir. Bu merkez, argonun spektrumunu maskeleyen baskın bir sürekli spektrum oluşturduğundan indüksiyon bobininin üzerindeki 15 ile 20 mm'lik aralıktan optik gözlemler yapılır [68].



**Şekil 3.23 :** Plazma kaynağı temel bileşenleri.

Üç farklı tip yüksek sıcaklık plazması mevcuttur. Bunlar doğru akım plazma (DCP), mikrodalga uyarmalı plazma (MIP) ve indüktif eşleşmiş plazma (ICP) olarak sınıflandırılır [69].

### 3.2.8.1 Doğru akım plazma (direct current plasma, DCP)

Özel bir düzenek ile oluşturulan doğru akım boşalımı ile oluşturulur. İlk olarak 1959 yılında Margoshes ve Schribner tarafından keşfedilmiştir. Bu plazma, eğimli iki elektrot arasında bulunan gaz akımında oluşturulur. Elektrik iletkenliğini değiştirmek için ortama aktif olan alkali metaller eklenerek bunların iyonlaşmasıyla iletkenlik değeri istenildiği gibi değiştirilir [69].

### 3.2.8.2 Mikrodalga uyarmalı plazma (microwave-induced plasma, MIP)

MIP diğer plazma oluşturma tekniklerinden oldukça farklıdır. Burada bir çukur içerisindeki rezonatörden değişken elektrik alanda bir mikrodalga oluşturulur. Elektrik alanın en yüksek olduğu noktada plazma oluşur. Sistemin gücü 50-200 W arasında ve frekans mikrodalga frekansı olan 2,45 GHz değerindedir. Plazma oluşturmak için He veya Ar gazı kullanılabilir. Plazma düşük ve normal basınçlı ortamda oluşturulabilir. Plazmanın oluşumu için uyarılma sıcaklığı 4000-600 K ve gazın sıcaklığı Ar için 1500-3000 K değerindedir. He için daha yüksek sıcaklıklara çıkılabilir. Bu teknikte numunenin plazmaya ulaşmadan önce kurutulmuş olması gerekmektedir. MIP sistemler genellikle gaz kromatografi sistemlerinde element seçici dedektör olarak kullanılır [69,70].

### 3.2.8.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma (inductively coupled plasma, ICP)

ICP en sık kullanılan plazma oluşturma tekniğidir. Burada ki plazma ortamı katyon ve elektronlardan oluşan elektriksel iletkenliğe sahip argon gazı ile oluşturulur. Argonun iyonlaştırılabilmesi için elektromanyetik ortamda indüksiyon bobinin içinde bir radyo frekans (rf) jeneratörü tarafından uyarılır [70]. Plazmanın oluştuğu kısım iç içe geçmiş kuvars boruların olduğu torch borusudur (Şekil 3.24).



Şekil 3.24 : ICP torch kısımları.

Üç kuvars boru arasından 10-17 mL/dk hızda argon gazı geçer. Dış burunun çapı 2,5 cm kadardır ve bunun dışında indüksiyon bobini bulunur. Radyo frekans jeneratörünün gücü 0,5 ile 2 kW, frekansı ise 27 veya 41 MHz değerlerindedir. Sürekli argonun iyonlaşması fiber optik bir tesla bobininden gelen bir kıvılcım ile gerçekleşir. Plazmanın sürekliliği ise oluşan ilk iyonların indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımları ile etkileşmesi ile sağlanır. Bu etkileşim sayesinde katyon ve elektronlar eş yönlü olarak akmaya başlar ve ortamın bu akışa karşı direnç göstermesi sonucu 10000 K'e çıkan sıcaklıklara ulaşılır [51,69,70]. Ar plazma oluşturma sisteminde birkaç farklı görevde kullanılır. Bunların ilki plazmanın oluşturulması için gerekli iyon kaynağını sağlamaktır. Bunun haricinde oluşan yüksek sıcaklık dolayısıyla kuvars materyalin zarar görmesini engellemek için soğutma görevindedir. Ayrıca numunenin hat boyunca ilerlemesini sağlamak, dedektör ortamından nem ve oksijeni arındırmak gibi işlemler için de Ar gazı kullanılır.

Tüm bu işlemler için %99,999 saflıkta argon gazına ihtiyaç duyulurken bir ICP-OES sistemi saatlik 10 litre civarında Ar tüketimi yapar. Yüksek sarfiyat sebebiyle genellikle sıvılaştırılmış argon tüpleri kullanılmaktadır [71].

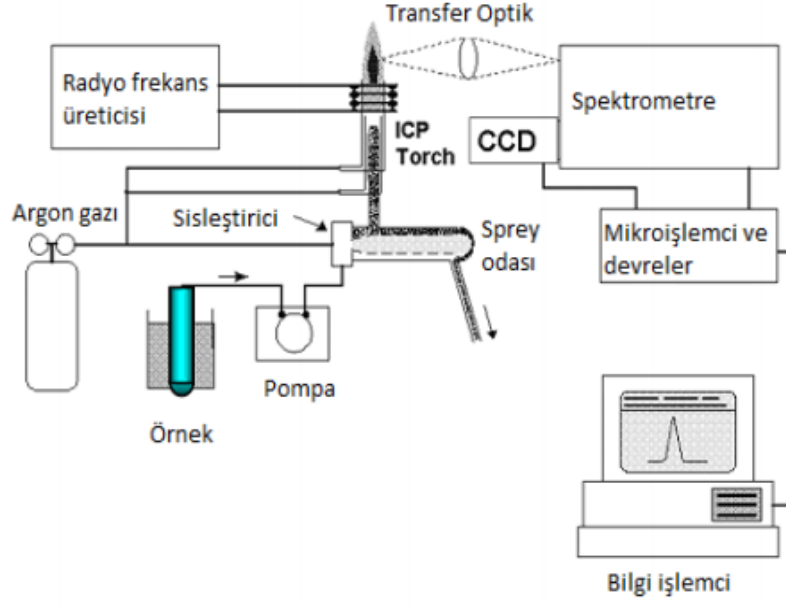
### 3.2.9 ICP-OES Cihazı

ICP-OES sistemi element derişimlerinin yüksek doğruluk ile belirlenebilmesi için kullanılan en hızlı ve güvenilir cihazlardan biridir. ICP-OES 70 kadar elementin belirlenebilmesine olanak tanıdığı için birçok araştırma alanında kendine yer bulmuştur. Bu sistemde çok sayıda elementin aynı anda hızlı bir şekilde belirlenebilmesi mümkün olduğundan özellikle çevre örneklerinin analizinde tercih edilmektedir [70].

ICP-OES cihazı Cu, Ni, Cr, Zn gibi metallerin analizinde yüksek performans sağlarken, Ti, W, V gibi iz elementlerin ve S, P gibi ametallerinde belirlenebilmesi için yeterli imkana sahiptir. Teorik olarak katı, sıvı ve gaz fazda tüm örneklerin okunması mümkün iken pratikte performans açısından çoğunlukla numune olarak sıvı çözeltiler tercih edilmektedir. Bunun haricinde entegre hidrür jeneratör sistemler kurularak As, Hg, Se, Sb gibi hidrürleşebilen elementler gaz fazda analiz edilebilir. ICP-OES sistemi oldukça geniş bir kalibrasyon aralığına sahip olduğundan, tek örnekte aynı anda farklı kalibrasyon aralıklarında aynı veya farklı elementlerin ölçümleri yapılabilmektedir [70].

Analit tanecikleri taşıyıcı argon gazı sayesinde yaklaşık 10000 K sıcaklıktaki bölgeye ulaşırlar ve burada 2 ms gibi bir süre kalırlar, bu esnada atomlaşma gerçekleşir. Bu kadar yüksek sıcaklık ortamında diğer spektroskopik tekniklerde karşılaşılan girişim sorunları bu teknikte pek sık oluşmaz. Kimyasal girişim durumları az da olsa görülebilirken, iyonlaşma sorunları yok denecek kadar azdır. Plazmanın sıcaklığı her bölgede stabil olduğundan self-absorbsiyon etkisi gözlenmez [69].

ICP-OES sistemine ait şematik gösterim Şekil 3.25'te verilmiştir.



**Şekil 3.25 :** ICP –OES cihazı kısımlarını gösteren diyagram [69].

Bu akış içerisinde temel basamaklar plazma kaynağında argon plazmasının oluşumu, numunenin plazma kaynağına gönderilmesi, atomlaştırma, emisyonun spektrometre tarafından ölçülmesi ve sinyalin veriye dönüştürülerek analiz sonucunun alınması olarak sıralanabilir.

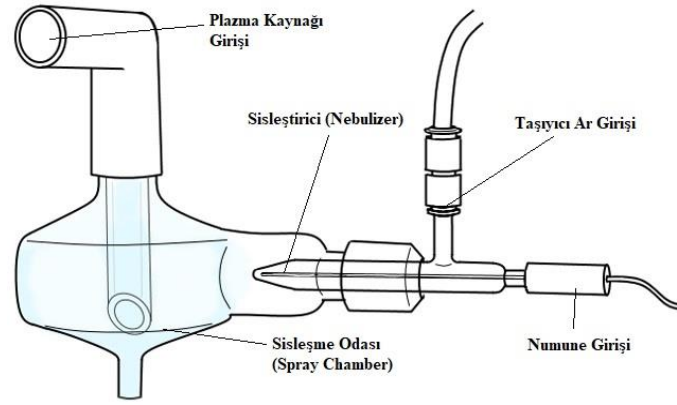
Plazma oluşumu 3.2.8. Bölümde anlatılmıştır. Diğer basamakları sonraki bölümlerde incelenmiştir.

### 3.2.9.1 Numune aktarım sistemi

ICP’de zemin girişimleri ve gürültü kaynaklarının en büyük nedeni numune verme işleminden kaynaklanır.

Numuneyi argon plazma içerisinde gönderebilmek için çeşitli optimize teknikler mevcuttur. Bu teknikler içerisinde en yaygın kullanılan sistemler pnömatik sisleştircilerdir. Numune peristaltik pompa yardımıyla bir sisleştirci (nebulizer) içerisine çekilir ve argon akışına çapraz akışlı bir şekilde sisleşme odasına (spray chamber) gönderilir. Spray chamber içinde oluşan aerosol taşıyıcı argon yardımıyla torchun numune girişinden plazma kaynağına ulaşarak atomlaştırılır (Şekil 3.26) [51].





**Şekil 3.26 : ICP sisleştirme sistemi.**

Bu işlemde kullanılan farklı yapılarda ve yeteneklerde nebulizer ve spray chamberlar ticari olarak üretilmiştir. Örneğin sisleştirme için ultrasonik kaynaklı bir cihaz numune aktarım sistemine entegre edilerek yüksek verimli sisleşme sağlanabilir.

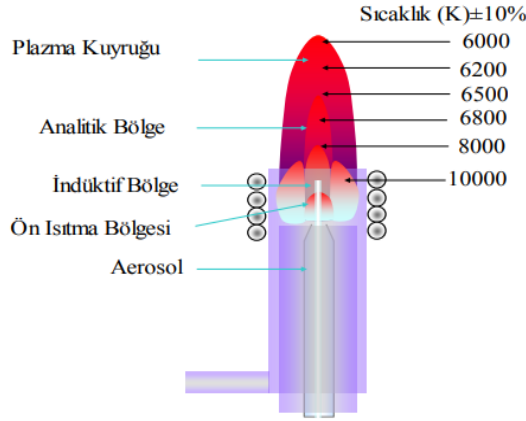
Katı veya sıvı numune aktarımı için kullanılan başka bir yöntem ise elektrotermal buharlaştırıcılardır. Bu teknikte numune elektrotermal (grafit fırın) bir atomlaştırıcıda buharlaştırılır. Ancak bu sistem atomlaştırmadan çok buharlaştırma işlemi için gereklidir, plazma ortamı atomlaşma için gerekli enerjiyi ve uyarılmayı sağlar. Elektro termal yöntemde numune elektrikle ısıtılmış bir grafit çubuk üzerinde buharlaştırılır. Oluşan analit buharı taşıyıcı Ar gazı yardımıyla torcha doğru sürüklenir. Buradan elde edilen sinyaller grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi cihazındaki piklere benzer geçişli piklerdir. Elektrotermal yöntemde çok az miktarda numuneler ile çalışılabilirken çok düşük tayin sınırlarına ulaşılabilir ve oluşabilecek girişimler mümkün mertebe engellenmiş olur [51].

Katı numuneler için kullanılabilecek lazer aşındırma buharlaştırma sistemleri mevcuttur. Bu tip sistemlerde lazer ışını, elektrik arkı veya kıvılcım ile katı madde yüzeyi etkileştirilerek oluşturulan aerosol yine taşıyıcı Ar gazı yardımıyla plazma kaynağına iletilir [51].

### **3.2.9.2 Atomlaşma ve iyonlaşma**

Şekil 3.27’de plazmanın bölgelerine göre sahip olduğu sıcaklık değerleri K cinsinden gösterilmiştir. Plazma kaynağı ile atomlaştırma da alevli tekniklerde nitroz oksit – asetilen ile elde edilen en yüksek sıcaklık değerinden 3 kat fazla sıcaklık elde edilir.

Bunun sonucunda alevli yöntemlere göre çok daha iyi bir atomlaşma elde edilir ve olası bir kimyasal girişim durumunun da önüne geçilmiş olur. Ayrıca Ar plazması ile birlikte oluşan  $Ar^+$  ve  $e^-$  yoğunluğu numuneden gelebilecek herhangi bir iyon topluluğundan çok daha büyük olduğu için iyonlaşma girişimleri de minimum düzeyde kalır. Ayrıca plazma kaynaklı atomlaştırma da ortam oksijenden izole olduğu için analitin oksitlenmesi gibi bir durum oluşmaz ve numune ömrünü uzatan kimyasal açıdan inert bir atmosfer oluşur [51].

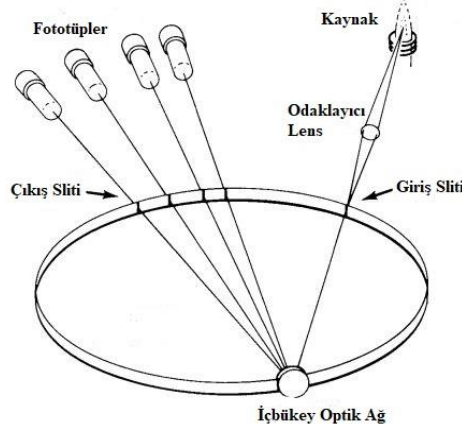


Şekil 3.27 : Plazma kaynağının bölgelere göre sıcaklık skalası.

### 3.2.9.3 Spektroskopik Ölçüm

Plazma kaynağında oluşan 6000 ile 10000 K sıcaklıkta moleküler bağların parçalanmasıyla oluşan atom ve iyonlar plazma içerisinde uyarıldıktan sonra temel hallerine dönüşlerinde spesifik dalga boylarında emisyon gösterirler. Optik emisyon spektrometresi bu spesifik dalga boylu ışımaların yoğunluğunu ölçer.

Elde edilen ışın yoğunluğu ile element derişimi arasında kurulan ilişkiden analit derişimi ppb düzeylerine kadar inebilen bir skalada tayin edilir. Emisyon ölçümü için kompleks bir polikromatör ve dedektör sistemleri kullanılır [72,73].



**Şekil 3.28 :** OES cihazında emisyon ölçümü için kullanılan Rowland çemberi.

Rowland çemberinde dalga boylarına ayrılan emisyon ışın yoğunlukları fotoçoğaltıcı tüpler ile dedekte edilir. Buradan bilgisayara aktarılan sinyaller mikro işlemciler tarafından sayısal datalara dönüştürülür.

### 3.2.9.4 Tayin sınırları

ICP ve AAS tekniklerinin analiz parametreleri açısından kıyaslanması Çizelge 3.6’da verilmiştir.

**Çizelge 3.6 :** Atomik analiz metotlarının karşılaştırılması.

	FAAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
<b>Tayin sınırı*</b>	10-1000	0,01-1	0,1-10	$10^{-5}$ - $10^{-4}$
<b>Lineer aralık</b>	$10^2$	$10^2$	$10^5$	$10^8$
<b>Spektrum</b>	Çok Az	Çok Az	Fazla	Az
<b>Kimyasal sarfiyat</b>	Fazla	Çok Fazla	Çok Az	Az
<b>Analiz hızı</b>	10-15 element/saat	3-4 element/dakika	6-60 element/dakika	>60 element/2- 5 dakika
<b>Katı çözünürleştirme</b>	% 0,5-5	< % 20	% 1-20	% 0,1-0.4
<b>Numune sarfiyatı</b>	Fazla	Çok Az	Az	Az
<b>Bağlı maliyet</b>	1	2	4-9	10-15

\*ug/L

Aşağıda bazı elementlerin doğru akım arkı, spark ve indüktif eşleşmiş plazma içerisinde gözlenebilme sınırları  $\mu\text{g/L}$  cinsinden verilmiştir.

**Çizelge 3.7 :** ICP, ark ve sparkta bazı elementlerin tayin sınırları ( $\mu\text{g/L}$ ) [74].

Element	Doğru Akım Arkı	Spark	ICP
Ag	0,6	20	4
Al	50	50	0,08
As	100	5000	2
Au	50	100	40
Ba	5	20	0,01
Be	0,6	0,2	0,003
Bi	30	100	50
Ca	10	50	0,0001
Cd	20	1000	0,2
Ce	20	300	0,4
Co	100	50	3
Cr	10	50	0,8
Fe	10	500	0,09
Hg	70	1000	10
Mg	7	50	0,003
Mn	3	10	0,02
Na	5	100	0,02
Ni	20	50	0,1
Pb	5	100	1
Sb	70	2000	200
Si	100	200	10
Sn	50	300	3
Sr	0,03	2	0,03
V	20	20	0,06
Zn	10	500	0,01
Zr	4	10	0,06

## 4. MATERYAL

Analiz işleminde ilk ve önemli basamak, numunenin ve alınacak noktaların seçilmesi, numunenin doğru bir şekilde toplanması ve analiz edilene kadar uygun koşullarda muhafaza edilmesidir. Doğru şekilde toplanmayan ve muhafaza edilmeyen örneklerin analiz sonuçları da doğru olmayacağından örnekleme basamağı analiz için oldukça büyük bir önem teşkil etmektedir. Numuneler toplandıktan sonra fiziksel yapıda ve kimyasal içerikte herhangi bir değişiklik olmaksızın laboratuvara ulaştırılmalıdır [70].

### 4.1 Örnekleme Noktaları

Bu çalışma kapsamında Trakya Bölgesi tarım arazilerinde, Ergene ve Meriç Havzaları içerisinde bulunan çeltik üretimi yapılan bölgeler değerlendirilip, Ergene, Meriç nehirlerinden ve baraj göletinden doğrudan sulama yapılan üç bölge çalışma sahası olarak belirlendi. Örnekleme noktaları Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 : Çalışma kapsamında örnekleme yapılan noktalar.

Belirlenen her nokta için; çeltik ekim ve hasat dönemleri göz önünde bulundurularak 2016 yılı içerisinde Temmuz (ekim dönemi) ve Eylül (hasat dönemi) ayları içerisinde iki kez örnekleme yapıldı. Örnekleme için seçilen çeltik tavalarında her bir tavanın tamamını temsil edecek şekilde üç nokta belirlenip bu noktalardan tava suyu, toprak ve bitki örnekleme yapıldı. Ekim döneminde yapılan örneklemede bitki varlığı bulunmadığından yalnız toprak ve su hasat döneminde ise –en geç hasattan 5 gün önce– her üç örnekleme de yapıldı. Tava suyu numuneleri ‘S’, sediment numuneleri ‘SD’, bitki numunelerinde ise çeltik daneleri ‘PR’, kavuzları ‘KV’ kısaltmalarıyla kodlandı.

Edirne ili Merkez ilçe sınırlarında bulunan Üyükütatar köyünde Meriç Nehri kenarından doğrudan nehirden sulama yapılan  $41^{\circ}32'19.7''N$   $26^{\circ}36'14.4''E$  koordinatlarındaki araziden örnekleme yapıp, arazinin uydu görüntüsü Şekil 4.2’de verilmektedir. Bu noktadan alınan numunelerin ekim dönemi örnekleme ‘2,’ hasat dönemi örnekleme ise ‘22’ sayısı ile kodlandı.



Şekil 4.2 : Edirne/Üyükütatar örnekleme noktası.





**Şekil 4.3** : Edirne/Üyüklütatar çeltik tavası (orijinal).

Seçilen ikinci bölge Ergene Havzası içerisinde kalan ve Kırklareli ili Pehlivan köyü ilçesi güneyinde Edirne ili Uzunköprü ilçesine bağlı Muhacirkadı köyüdür. Bu bölgede çiftçi ile yapılan görüşmede sulamanın DSİ'ye ait sulama kuyularından yapıldığı çiftçiler tarafından beyan edilmiş ancak arazide yapılan gözlemler neticesinde dalgıç pompalar ve alıcı borular yardımıyla doğrudan Ergene Nehri'nden tava içerisine sulama yapıldığı tespit edilen  $41^{\circ}20'17.8''N$   $26^{\circ}52'31.6''E$  koordinatlarının içinde bulunduğu araziden örnekleme yapıldı. Örnekleme noktasına ait uydu görüntüsü Şekil 4.4'te verilmektedir. Ergene Nehri kenarından yapılan örneklemlerin ekim dönemi '3', hasat dönemi '33' sayısıyla kodlandı.



**Şekil 4.4** : Edirne/Uzunköprü/Muhacirkadı örnekleme noktası.



**Şekil 4.5 :** Edirne/Uzunköprü/Muhacirkadı çeltik tavaşı (orijinal).



**Şekil 4.6 :** Edirne/Uzunköprü/Muhacirkadı hasat dönemi numune alımı (orijinal).

Örnekleme için üçüncü nokta ise Edirne ili İpsala ilçesine bağlı Yenikarpuzlu köyünde bulunan ve Sığırcı Baraj Göleti çevresinde bulunan ve barajdan sulama yapılan arazilerden seçildi. Bu bölge çeltik tarımının yoğun olduğu bölgelerden olup sulamanın durgun su kaynaklarından yapıldığı bir bölge olması sebebiyle örnekleme noktaları içerisine alındı.

40°48'25.0"N 26°18'58.9"E koordinatlarının içinde bulunduğu örnekleme yapılan arazinin uydu görüntüsü Şekil 4.7'de verilmektedir.



Baraj suyu ile sulanan noktalardan yapılan örneklemelerin ekim döneminde toplanan numuneleri '1', hasat döneminde toplananları ise '11' numaralarıyla kodlandı.

Kodlamalar yapılırken ilk olarak lokasyonu ve dönemi belirten sayı (1, 2, 3, 11, 22, 33), sonrasında numune türünü belirten kısaltma (S, SD, PR, KV), en son ise tava içerisinde geneli temsil edecek şekilde seçilen üç noktayı ifade eden 1, 2, 3 sayıları aralarında '-' işaretiyle ayrılarak ifade edilmiştir. Örneğin hasat döneminde Edirne ili, Uzunköprü ilçesi, Muhacirkadı köyündeki çeltik tavasından üç farklı noktadan alınan sediment numuneleri 33-SD-1, 33-SD-2, 33-SD-3 şeklinde kodlanmıştır.



**Şekil 4.7 :** Edirne/İpsala/Yenikarpuzlu örnekleme noktası.



**Şekil 4.8 :** Edirne/İpsala/Yenikarpuzlu numune alımı (orijinal).

## 4.2 Örnekleme Tarihleri

Numune alım zamanı için daha önce belirtildiği gibi çeltik ekim ve hasat dönemleri baz alınarak örnekleme yapıldı. Ekim dönemi örnekleme 2016 yılı Temmuz ayı içerisinde yapılarak, hasat dönemi örnekleme ise hasattan en erken 5 gün önce olmak koşuluyla 2016 yılı Eylül ayı içerisinde tamamlandı. Çizelge 4.1’de örnekleme tarihleri ve kodları verilmektedir.

**Çizelge 4.1 : Örnekleme kodları ve tarihleri.**

EKİM DÖNEMİ			HASAT DÖNEMİ		
Kod	Örnekleme Tarihi	Sulama Kaynağı	Kod	Örnekleme Tarihi	Sulama Kaynağı
1-S	20.07.2016	Baraj Gölü	11-S	22.09.2016	Baraj Gölü
1-SD			11-SD 11-PR 11-KV		
2-S	27.07.2016	Meriç Nehri	22-S	23.09.2016	Meriç Nehri
2-SD			22-SD 22-PR 22-KV		
3-S	02.08.2016	Ergene Nehri	33-S	21.09.2016	Ergene Nehri
3-SD			33-SD 33-PR 33-KV		

## 4.3 Cihazlar, Ekipmanlar ve Kimyasallar

Toplanan numunelerin analize hazırlanması aşamasında kullanılan cihazların listesi Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2 : Analiz öncesi işlemlerde kullanılan cihazlar.**

Cihaz	Marka	Model	Menşei
Terazi	OHAUS	Adventurer®Analytical AX224 (0.1 mg)	ABD
Öğütücü	BOSCH	MCM3501M	Almanya
Randıman Cihazı	Yaşar Makine	CRM 125-2T	Türkiye
U. Saf Su Cihazı	ELGA	Purelab Options-Q7	İngiltere
Etüv	NÜVE	KD 400	Türkiye
Mikrodalga	CEM	MARS 6	ABD
Vessel	CEM	MARSXpress	ABD
Santrifüj	Hettich	Universal 320	Almanya
Mikropipet	ISOLab	Tek kanallı hacim ayarlı otoklavlanabilir.	Hollanda



**Şekil 4.9 :** Örnek çözünürleştirme işlemleri için laboratuvarında kullanılan mikrodalga cihazı (orjinal).

Çizelge 4.3'te analizlerin yapıldığı spektroskopik cihaz ve ekipmanlar listelenmiştir.

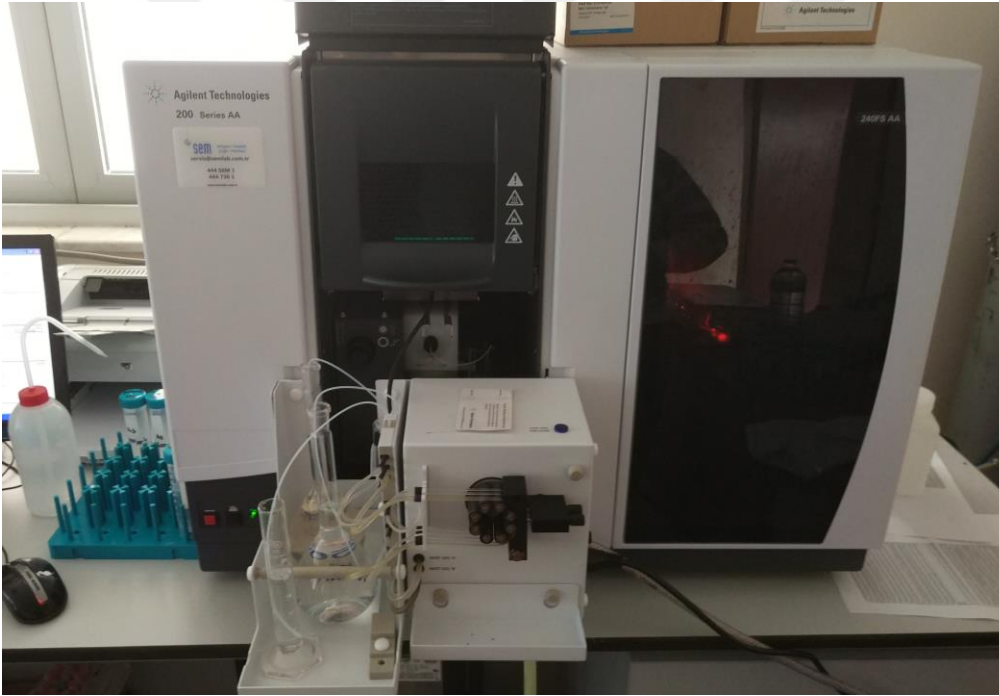
**Çizelge 4.3 :** Analiz için kullanılan cihazlar.

<b>Cihaz</b>	<b>Marka</b>	<b>Model</b>	<b>Menşei</b>
ICP-OES	SPECTRO	ARCOS	Almanya
AAS	Agilent Technologies	240FS AA	ABD
Hydride Generator	Agilent Technologies	VGA77	ABD

Analiz işlemleri esnasında laboratuvarında kullanılan analitik standartların, kimyasal maddelerin ve gazların listesi Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.10 : ICP-OES cihazı (orjinal).



Şekil 4.11 : AAS cihazı ve hidrür sistem (orjinal).

**Çizelge 4.4 : Laboratuvarında kullanılan kimyasallar.**

<b>Kimyasal</b>	<b>Marka</b>	<b>Menşei</b>
HCl %37 EMSURE®	MERCK	Almanya
Nitrik Asit %65 EMSURE® (max. 0,005ppm Hg)	MERCK	Almanya
Hidrojen Peroksit %35 EMSURE®	MERCK	Almanya
NaBH <sub>4</sub> Granül	MERCK	Almanya
ICP kalibrasyon standartları 1000 ppm	SCP Science	Kanada
AAS kalibrasyon standartları 1000 ppm Certipure®	MERCK	Almanya
San Joaquin soil NIST® SRM® 2709a	Sigma-Aldrich	ABD
Trace elements in spinach leaves NIST® SRM® 1570a	Sigma-Aldrich	ABD
Trace elements in natural water NIST® SRM® 1640a	Sigma-Aldrich	ABD
Asetilen - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> % 99,999 Saflıkta	HABAŞ	Türkiye
Nitröz Oksit - N <sub>2</sub> O % 99,999 Saflıkta	HABAŞ	Türkiye
Argon - Ar % 99,999 Saflıkta	HABAŞ	Türkiye
Argon - Ar (Sıvı) % 99,999 Saflıkta	HABAŞ	Türkiye
Diğer Kimyasal ve Sarflar		



## 5. METOT

Numuneler, kurutma, öğütme, homojenleştirme, çözünürleştirme ve seyreltme aşamalarının ardından ağır metal içeriklerinin belirlenmesi için ICP-OES ve HGAAS cihazlarında analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerdeki toplam Co, Ni, Cd, Cr, Pb, Zn, V ve Ti element derişimi ICP-OES cihazında belirlenmiştir. Analiz sırasında plazma ve taşıyıcı gaz olarak Ar kullanılmıştır. Bu elementler için kullanılan dalga boyları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Toplam As ve Hg derişimi için HGAAS cihazında kullanılan dalga boyları ve lamba akımları Çizelge 5.2’ de gösterilmektedir.

**Çizelge 5.1 : ICP-OES’ de çalışılan dalga boyları.**

	Co	Ni	Cd	Cr	Pb	Zn	V	Ti
<b>Dalga boyu (nm)</b>	228,616	231,604	214,438	267,716	220,353	213,856	311,071	334,941

**Çizelge 5.2 : HGAAS için çalışma koşulları.**

	Dalga Boyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	Alev	Hücre	Slit Aralığı (nm)
<b>Hg</b>	253,7	4,0	-	Mercury Cell	0,5
<b>As</b>	197,2	10,0	Hava/Asetilen	Quartz VGA Cell	1,0

Hidrür sistemde, analiz sırasında hidrürleştirici olarak 0,1 M NaBH<sub>4</sub>’ün 0,1 M NaOH içerisinde hazırlanmış çözeltisi kullanılmıştır. Numune 8 M HCl ile asitlendirildikten sonra reaksiyon sarmalı içerisinde NaBH<sub>4</sub> ile karıştırılarak Hg ve As metallerinin hidrürleşip sıfır değerlikli buharlarının oluşması sağlanmıştır. Hg elementi analizinde yalnızca soğuk buhar tekniği kullanılırken As elementi analizinde, soğuk buhar akan kuartz hücre bir yandan da hava/asetilen alevi ile ısıtılarak atomların aktifleştirilmesi sağlanmıştır.

ICP-OES analizlerinde çözünürleştirilen numuneler başka bir işleme tabii tutulmadan doğrudan cihaza gönderilmiştir.



Numune aktarım sistemi modifiye lichte nebulizer, cyclonic spray chamber ve 1,8 mm torch konfigürasyonundan oluşmaktadır. Atomlaştırma için plazma gücü 1400 W olarak ayarlanmıştır.

### **5.1 Suda Ağır Metal Analizleri**

Çalışma kapsamında belirlenen noktalardan bitki ekim ve hasat dönemlerinde numuneler toplandı. Su numuneleri 2 L hacimli polietilen şişelere alınarak 5 mL HNO<sub>3</sub> eklenip asitlendirildi ve soğuk zincir şeklinde laboratuvara ulaştırıldı.

Su örnekleri EPA 3015a metoduna göre analize hazırlandı [75]. 45 mL su numunesi dereceli silindir ile ölçülüp 5 mL der. HNO<sub>3</sub> eklenerek metot spesifikasyonlarını içeren mikrodalga programında çözünürleştirme tamamlandı. Hazırlanan örnekler ICP-OES ve HGAAS' de analiz edildi. Analiz metodunun doğruluğu ve kesinliği NIST® CRM® 1640a sertifikalı referans madde (doğal kaynak suyu) analizi ile kontrol edilerek sonuçlar standart sapma limitleri içerisinde bulunmuştur. Analiz sonuçları 6. Bölümde değerlendirilmiştir.

### **5.2 Sedimentte Ağır Metal Analizleri**

Sediment numunesi alınırken ise yine 3 nokta için ayrı ayrı 3 m çaplı alan içerisinde birkaç numune alınıp paçal yapıldıktan sonra temsili tek numune yüksek yoğunluklu polietilen (PE-HD) kaplara alınarak etiketlenerek laboratuvara getirildi.

Sediment numuneleri laboratuvara getirildikten sonra ilk olarak süzülüp, ardından geniş PE-HD kaplara yayılarak 30 - 35 °C sıcaklığa ayarlı etüvde 36 ile 48 saat arasında kurutuldu. Kurumuş örnekler 100 mesh elekten geçirildikten sonra çözünürleştirme işlemine geçildi.

Homojen örnekten 0,5 g tartım alınarak teflon bombalara konuldu ve 1 mL % 35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendikten sonra 5 dk. bekletildi. Ardından 9 mL der. HNO<sub>3</sub> ve 3 mL der. HCl ilave edilerek ağızları sıkıca kapatıldıktan sonra mikrodalga fırın içerisine yerleştirildi. Çözünürleştirme işleminin ardından sedimentten arta kalan silikat bakiyesi mavi bant filtre kağıdından süzülerek uzaklaştırıldı ve son hacim 50 mL olacak şekilde ultra saf su ile seyreltildi.



Ham örnek sonuçları seyreltme faktörü ile çarpılarak gerçek numune derişimi hesaplandı. Analiz metodunun doğruluğu ve kesinliği NIST® CRM® 2709a sertifikalı referans madde (San Joaquin toprağı) analizi ile kontrol edilerek doğrulanmıştır.

Uygulanan mikrodalga çözümlerleştirme metodunun parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

### 5.3 Bitkide Ağır Metal Analizleri

Bitki örneklemesinde, çeltik tavası içerisinde seçilen 3 noktadan 3'er kök bitki toplanarak numune saklama poşetlerine konulup etiketlenip laboratuvara getirildi.

Bitki numuneleri laboratuvara getirildikten sonra çeltik başaklarındaki daneler başak saplarından ayıklandı. Kavuzlu daneler sırasıyla saf su, teepol çözeltilisi, saf su, seyreltik HCl çözeltilisinden geçirildikten sonra ultra saf su ile iyice durulandı ve 30 - 35°C'ye ayarlı etüvde 48 saat kurutuldu. Ardından daneler çeltik randıman makinesinden geçirilerek kavuz ile pirinç kısımları birbirinden ayrıldı ve her iki kısım da blender yardımıyla öğütölüp 100 mesh elekten geçirilerek steril numune kaplarında çözümlerleştirme işlemine kadar saklandı.

Çözümlerleştirme işleminden önce kavuz ve pirinç örneklerinden 0,25 g numune tartılıp teflon kaplara alınmıştır. Örneklere ilk olarak 1 mL % 35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek 5 dk. bekletildi. Bu sayede örnek içerisinde bulunan organik içeriğin yükseltgenmesi sağlandı. Ardından 10 mL der. HNO<sub>3</sub> ilave edilerek kapların ağızları kapatılıp mikrodalga fırın içerisine yerleştirildi. Çözümlerleştirme işleminin ardından numuneler santrifüj cihazında 5 dk. boyunca oda sıcaklığında ve 7000 rpm devirde tutulduktan sonra sıvı matriks alınarak 50 mL hacme ultra saf su ile tamamlanmıştır ve analiz işlemine geçilmiştir. Analiz metodunun doğruluğu ve kesinliği doğruluğu ve kesinliği NIST® CRM® 1570a sertifikalı referans madde (ıspanak yaprağı) analizi ile doğrulanmıştır. Uygulanan mikrodalga metoduna ait bilgiler Çizelge 5.1' de verilmiştir.

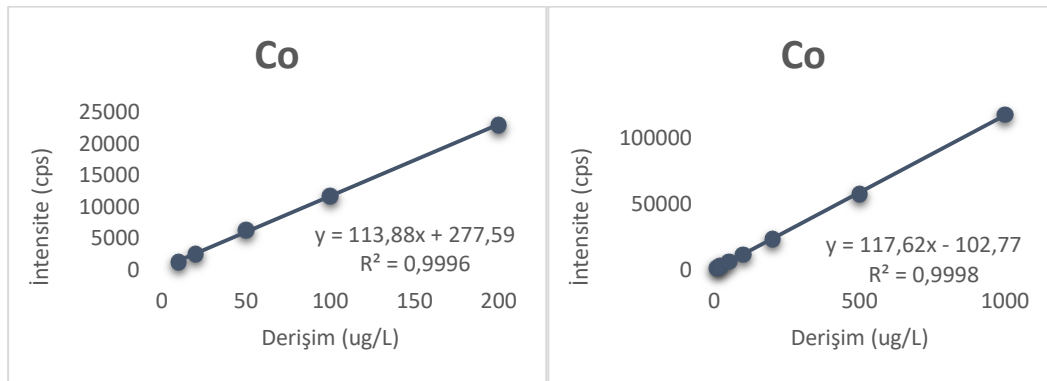
**Çizelge 5.3 :** Mikrodalga çözünürleştirme metodu parametreleri.

	Güç (W)	1. Kademe		2. Kademe		Bekleme Süresi (dk.)
		Artış Süresi (dk.)	Sıcaklık (°C)	Artış Süresi (dk.)	Sıcaklık (°C)	
<b>Sediment</b>	600	20	220	-	-	10
<b>Bitki</b>	600	20	100	1	180	5

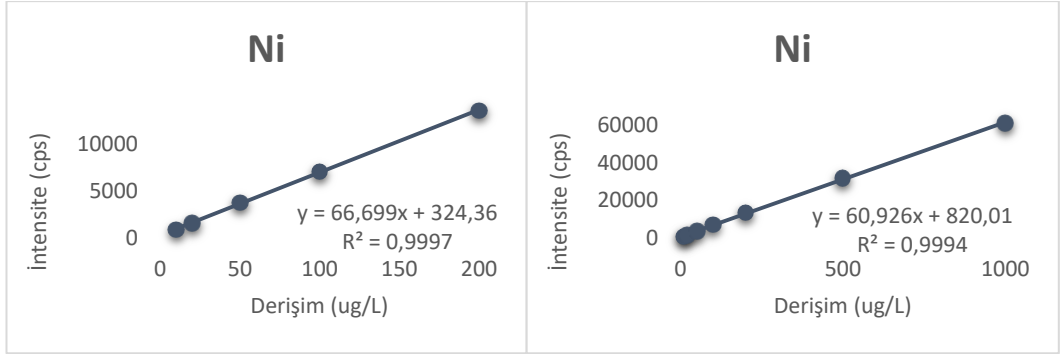
#### 5.4 Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi

Analiz işleminden önce cihaz kalibrasyonu için Cr, Co, Cd, Ni, Ti, V, Zn ve Pb metallerinin 1000 mg/mL derişimdeki stok standart çözeltilerinden 10, 20, 50, 100, 200, 500 ve 1000 µg/L derişimdeki standartları hazırlanarak ICP-OES cihazına verildi. Derişimlere karşılık ICP-OES cihazından alınan intensite değerleri kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Numunelerin ağır metal derişimlerini hesaplamak için kullanılan ICP-OES verilerine ait kalibrasyon grafikleri aşağıda verilmiştir.

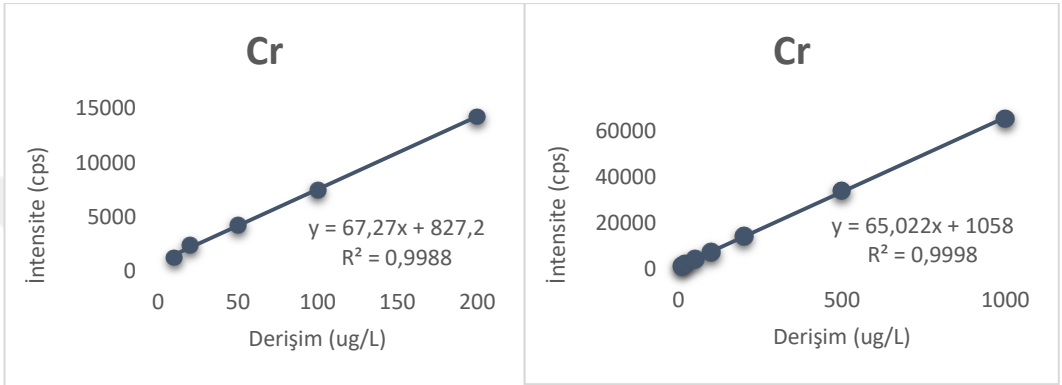
Kalibrasyon eğrileri üzerinden numune derişimi hesaplanırken, numunede bulunan analit derişimi aralığı göz önüne alındığında su numuneleri için 0 – 200 ppb aralığında çizilen kalibrasyon eğrileri kullanılırken, sediment ve bitki numuneleri için 0 – 1000 ppb aralığında çizilen kalibrasyon eğrileri kullanılmıştır.



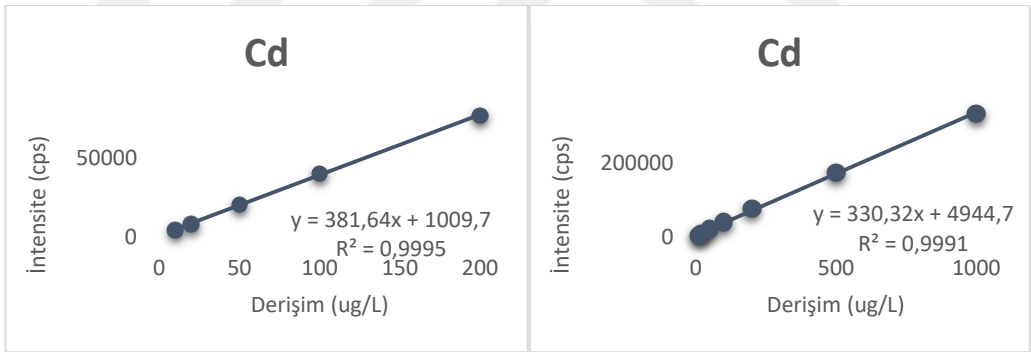
**Şekil 5.1 :** Co tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri.



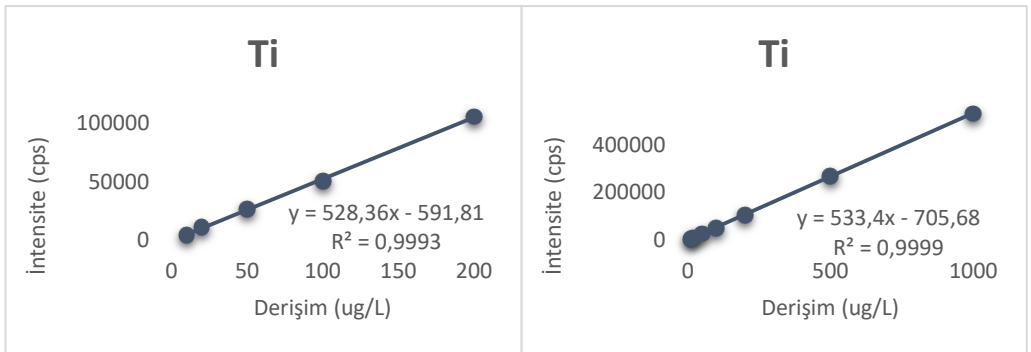
Şekil 5.2 : Ni tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri.



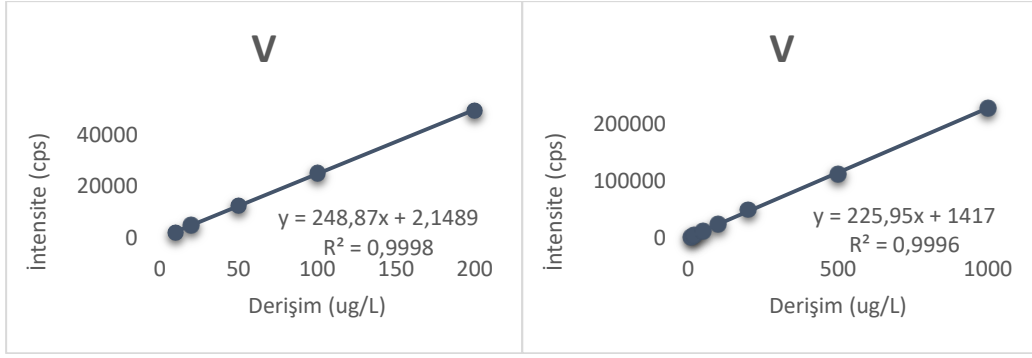
Şekil 5.3 : Cr tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri.



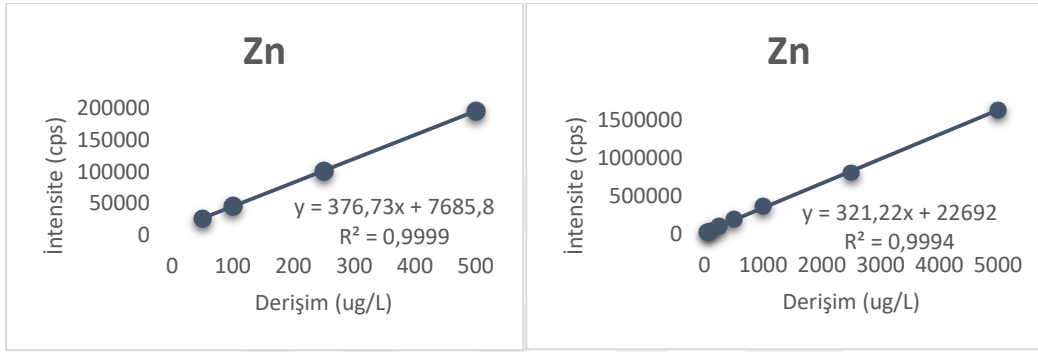
Şekil 5.4 : Cd tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri.



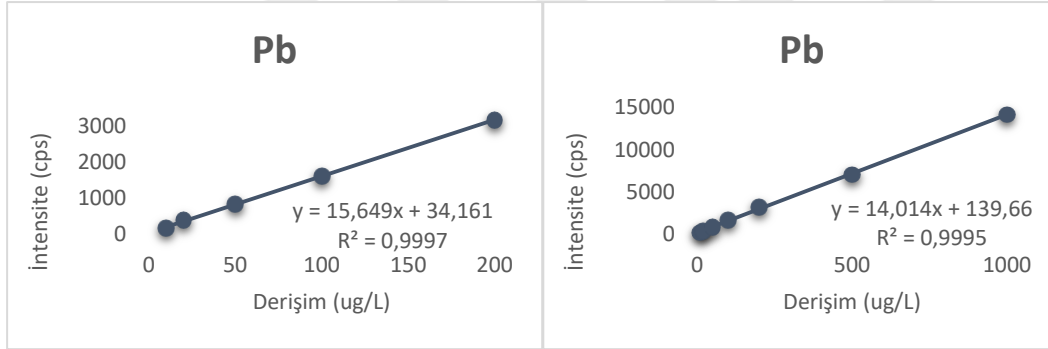
Şekil 5.5 : Ti tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafikleri.



**Şekil 5.6 :** Co tayininde kullanılan linear kalibrasyon grafikleri.

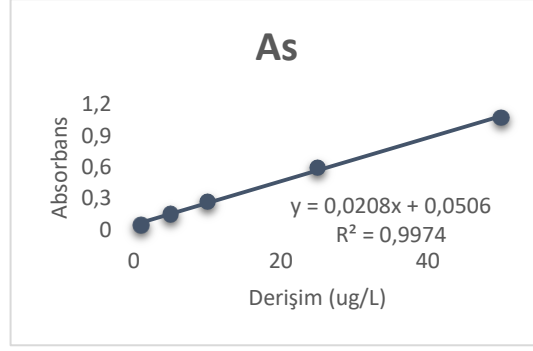


**Şekil 5.7 :** Zn tayininde kullanılan linear kalibrasyon grafikleri.

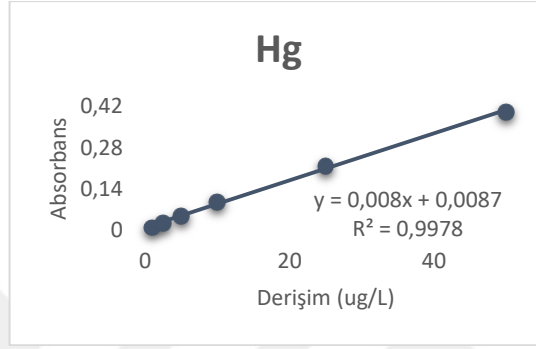


**Şekil 5.8 :** Pb tayininde kullanılan linear kalibrasyon grafikleri.

Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresinde yapılan Hg ve As metallerinin analizleri için yine 1000 µg/L derişimdeki stok standart çözeltilerden 1, 2,5, 5, 10, 25 ve 50 µg/L derişimdeki kalibrasyon standartları hazırlanmış ve HGAAS cihazından alınan absorbans verilerine karşılık oluşturulan kalibrasyon grafikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.9 : As tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.10 : Hg tayininde kullanılan lineer kalibrasyon grafiği.

Analiz edilen her bir metal için 7 ayrı noktadan regresyon eğrileri çizildikten sonra 13 paralel blank örnek analizi yapılarak bu sonuçlar üzerinden standart sapma değerleri hesaplandı. LOD değeri, standart sapma değerinin 3, LOQ değeri ise standart sapma değerinin 10 ile çarpımı sonucu elde edilmiştir.

Çizelge 5.4 : ICP-OES ve HGAAS cihazlarında yapılan analizlerin standart sapma, LOD, LOQ ve %RSD değerleri.

	Pb	Cr	Ni	Co	Zn	Cd	V	Ti	As	Hg
<b>Std.Sap.</b>	0,0651	0,11	0,039	0,0017	0,2473	0,013	0,01	0,006	0,025	0,089
<b>LOD*</b>	0,1953	0,33	0,117	0,0051	0,742	0,039	0,03	0,018	0,075	0,267
<b>LOQ*</b>	0,651	1,1	0,39	0,017	2,4732	0,13	0,1	0,06	0,25	0,89
<b>%RSD</b>	2,836	4,945	1,033	0,354	0,048	3,467	0,411	3,247	1,365	0,397

\*µg/L derişimde.



## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

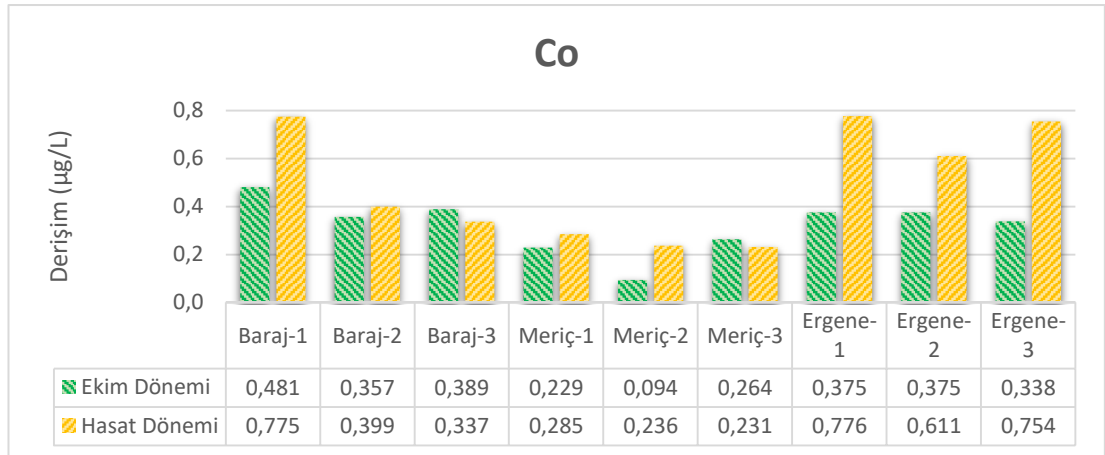
Elde edilen tüm analiz bulguları çizelgeler halinde EK A'da verilmiştir.

### 6.1 Kobalt (Co)

#### 6.1.1 Su örneklerinde belirlenen Co derişimleri

Tüm örnekler içerisinde Co derişimi maksimum 11-S-1 noktasında 0,775  $\mu\text{g/L}$  olarak bulunurken, minimum 2-S-2 noktasında 0,094  $\mu\text{g/L}$  tespit edilmiştir. Hasat döneminde ortalama maksimum Co derişimi 33-S noktasında 0,714  $\mu\text{g/L}$  olarak belirlenmiştir.

Ekim dönemi ortalamaları “Kıta İçi Yerüstü Su Kaynakları Yönetmeliği’ne” (EK B) göre belirlenen yıllık ortalama (0,3  $\mu\text{g/L}$ ) düzeyinde bulunmaktadır. Bunun dışında tüm sonuçlar yönetmelikte belirtilen maksimum kabul edilebilir düzey olan 2,6  $\mu\text{g/L}$ 'nin altında tespit edilmiştir. Ayrıca yine tüm sonuçların FAO (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü) tarafından sulama sularında Ni için belirlenen 0,05 mg/L değerinin altında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.1 : Çeltik tava suyunda tespit edilen Co derişimi grafiği.

### 6.1.2 Sediment örneklerinde belirlenen Co derişimleri

Ergene Nehri lokasyonu değerlendirmeden ayrı tutulduğunda Sığırcı Barajı ve Meriç Nehri lokasyonları için sediment örneklerinde minimum değer 2-SD-1 noktasında 4,418 mg/kg, maksimum değer ise 11-SD-1 noktasında 9,553 mg/kg tespit edilmiştir.

Sığırcı Barajı ve Meriç Nehri lokasyonlarında tespit edilen Co miktarı “Toprak Kirliliği Yönetmeliği’nde” belirtilen sınır değer olan 23 mg/kg’ın altında tespit edilmiştir. Ancak, Ergene Nehri lokasyonunda tayin limitinin çok üzerinde görülen Co derişimi numuneler uygun seyreltme işlemlerinden sonra tekrar analiz edilerek ortalama olarak yaklaşık 13500 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir. Bu değer yönetmelikte belirlenen değer yaklaşık olarak 6000 kat üzerinde bulunmuştur.



Şekil 6.2 : Sedimentte belirlenen Co derişimi grafiği.

### 6.1.3 Bitki örneklerinde belirlenen Co derişimleri

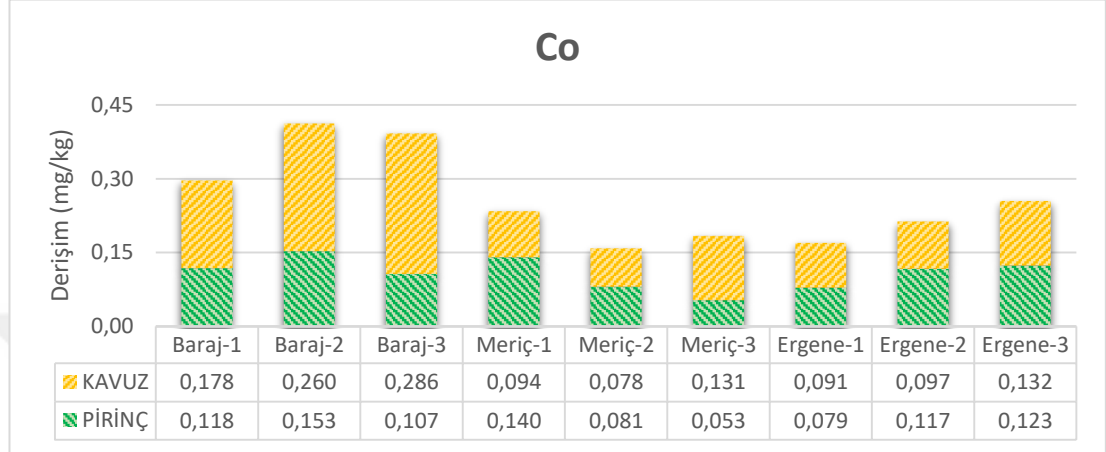
Pirinç ve kavuzda bulunan toplam Co içeriği ortalama olarak en düşük Meriç Nehri sulama arazisinde tespit edilirken, en yüksek ise Sığırcı Barajı bölgesinde bulunmuştur. Sedimentte Co içeriği dikkat çeken Ergene sulama alanından alınan bitki örneklerinde ise dikkat çekici bir bulguya rastlanılmamıştır. Bu durum Co elementinin topraktan bitkiye geçişte yarıyışlılığının ve transfer faktörünün düşük olmasıyla açıklanabilir.

Co içeriği kavuz ve pirinç arasında ortalama bir denge halinde bulunurken her iki aksamda da bulunabildiği tespit edilmiştir.

“Türk Gıda Kodeksi Tebliği’nde” Co elementi için herhangi bir sınır değeri belirtilmemiştir. Luo ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada



Çin'in güneyindeki Fujian şehri tarım arazilerinde toprak ve pirinçte ki total Co miktarları belirlenmiş ve 3,5 ile 21,7 mg/kg arasında Co içeren topraklarda yetişen pirinçlerde ortalama  $15,5 \pm 10,4$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  düzeyinde Co tespit edilmiştir [76]. Bir başka çalışmada ise Sumczynski ve arkadaşları 2018 yılında Macaristan'da yetişen pirinç kavuzlarında Co içeriğini  $69,5 \pm 1,00$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  olarak belirlemişlerdir [77].



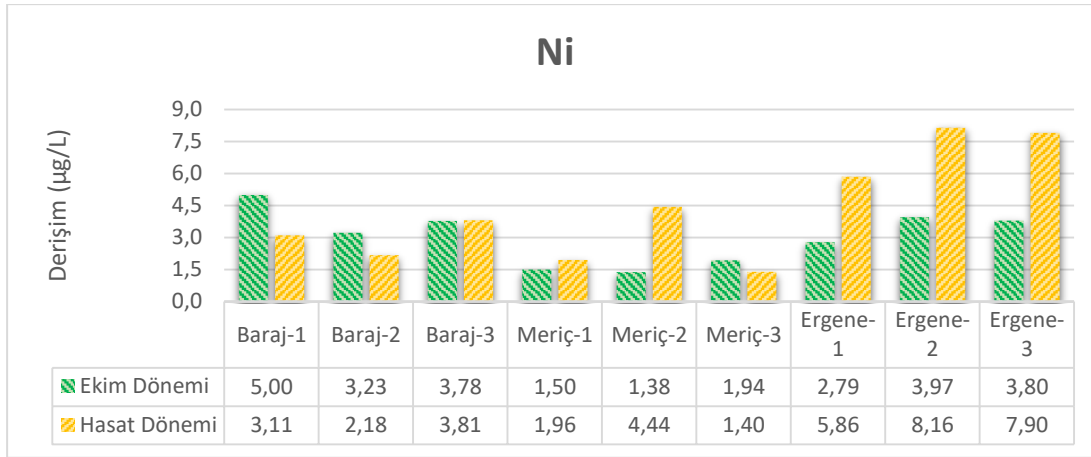
**Şekil 6.3 :** Pirinç ve kavuzda belirlenen Co derişimi grafiği.

## 6.2 Nikel (Ni)

### 6.2.1 Su örneklerinde belirlenen Ni derişimleri

Tüm örneklemeler içerisinde en yüksek Ni derişimi 33-S-2 noktasında  $8,15$   $\mu\text{g}/\text{L}$  olarak belirlenmiştir. Diğer lokasyonlara göre hasat dönemi Ergene Nehri sulama alanında belirgin bir artış olduğu belirlenmiştir. Bu durum aynı lokasyonda sediment örneklerinde belirlenen Ni sonuçlarının bir yansıması olarak görülebilir.

Tüm sonuçlar FAO tarafından sulama suları için belirlenen  $5$   $\text{mg}/\text{L}$  standart limit değerinin çok altında tespit edilmiştir. “Kıta İçi Yerüstü Su Kaynakları Yönetmeliği’nde” belirtilen, Ni için maksimum kabul edilebilir düzey olan  $34$   $\mu\text{g}/\text{L}$  değeri çalışmada ki maksimum numune değerinin dahi yaklaşık 4 kat üzerinde bulunmaktadır.



**Şekil 6.4 :** Tava suyunda belirlenen Ni derişimi grafiği.

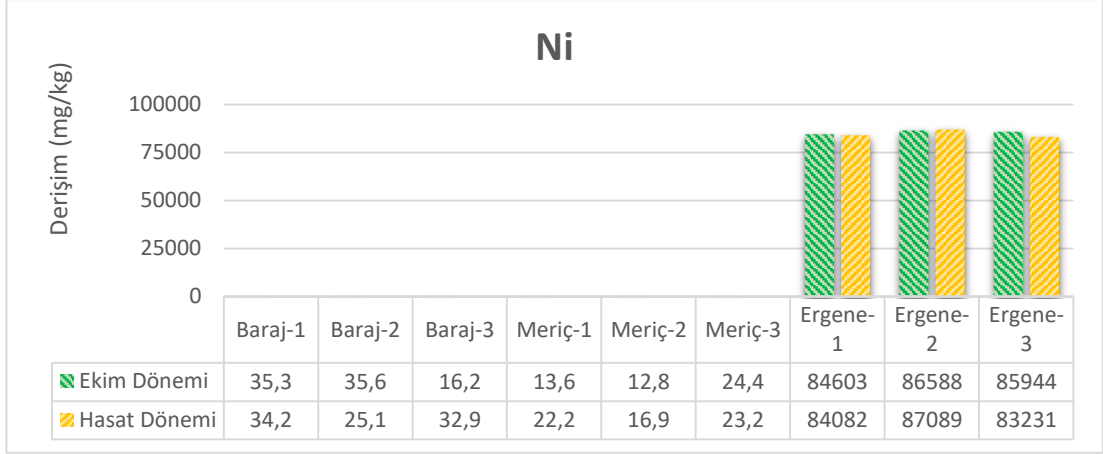
### 6.2.2 Sediment örneklerinde belirlenen Ni derişimleri

Ergene Bölgesi ayrı tutulduğunda, Meriç Nehri ve Sığırıcı Barajı sulama bölgelerinde tespit edilen minimum değer 2-SD-2 noktasında 12,8 mg/kg iken maksimum değer 1-SD-1 noktasında 35,3 mg/kg'dır. Bunun dışında Ergene Bölgesinden alınan numunelerin Ni içerikleri tayinin limitinin üzerinde tespit edildiğinden numuneler uygun seyreltme işlemlerine tabi tutularak yeniden analiz edildiklerinde ortalama değer yaklaşık 85 g/kg düzeyinde bulunmuştur.

Ergene Bölgesi sonuçları değerlendirildiğinde Ni elementi için "Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'nde" (EK B) jenerik kirletici sınır değeri olarak kuru toprakta belirlenen 1561 mg/kg'ın üzerinde bulunmaktadır. Bu noktada ki kirliliğın sebebi olarak doğrudan Ergene Nehrinden gelen su içeriğindeki Ni bakiyesinin durulma esnasında sedimente mobilize olduğu şeklinde açıklanabilir.

Dökmeci'nin 2005 yılında yaptığı bir çalışmada Edirne ili Gala Gölü sedimentinde Ni içeriğini 4,3 ile 84,25 mg/kg arasında belirlemiştir [78].

Avci'nın 2012'de ki çalışmasında Gaziantep Bölgesinde atık su ile sulama yapılan tarım arazileri toprağında belirlediği Ni derişimi 38 – 200 mg/kg aralığındadır [79].

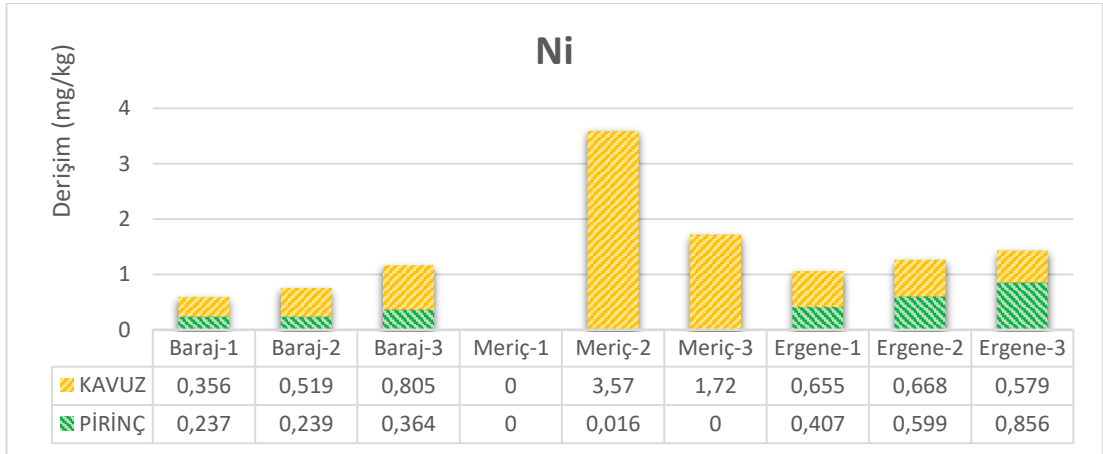


**Şekil 6.5 :** Sedimentte belirlenen Ni derişimi grafiği.

### 6.2.3 Bitki örneklerinde belirlenen Ni derişimleri

Pirinç ve kavuz örneklerinde minimum ve maksimum Ni içeriği sırasıyla 22-PR-1 ve 22-KV-1 noktalarında TE mg/kg ve 22-KV-2 noktasında 3,57 mg/kg olarak belirlenmiştir.

2018 yılında Sumczynski ve arkadaşlarının çalışmasında Kanada, Kamboçya, Yunanistan ve Macaristan'da yetişen pirinçlerin kavuzlarında ağır metal içerikleri belirlemişlerdir. Her ülkede ikişer farklı alanda yapılan çalışmada Ni düzeyleri Kanada'da  $47,9 \pm 1,5$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  ve  $61,0 \pm 1,3$   $\mu\text{g}/100\text{g}$ , Kamboçya'da  $73,5 \pm 1,1$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  ve  $50,8 \pm 1,3$   $\mu\text{g}/100\text{g}$ , Yunanistan'da  $18,9 \pm 0,9$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  ve  $29,0 \pm 1,1$   $\mu\text{g}/100\text{g}$ , Macaristan'da ise  $123,8 \pm 6,0$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  ve  $180,3 \pm 7,0$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  bulunmuştur [77].



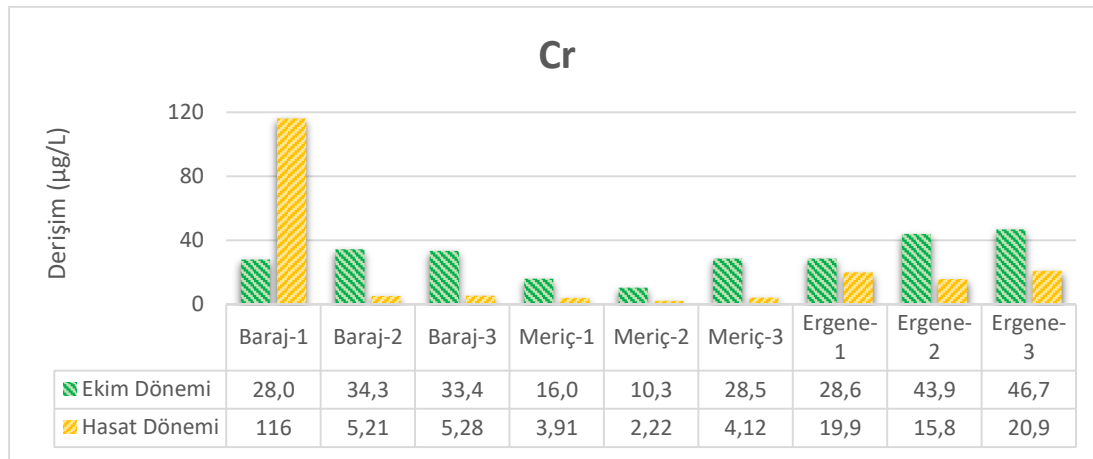
**Şekil 6.6 :** Pirinç ve kavuzda belirlenen Ni derişimi grafiği.

## 6.3 Krom (Cr)

### 6.3.1 Su örneklerinde belirlenen Cr derişimleri

Su örneklerinde belirlenen Cr içeriği minimum ve maksimum olarak sırasıyla 22-S-2 noktasında 2,22  $\mu\text{g/L}$  ve 11-S-1 noktasında 116  $\mu\text{g}/100\text{g}$  bulunmuştur. 11-S-1 noktasında belirlenen derişimin ortalama değerlerden büyük ölçüde farklı olduğu tespit edildiğinden bu numune noktasında dışarıdan bir kontaminasyon olduğu düşünölmektedir.

11-S-1 noktası hariç tüm değerlerin FAO tarafından belirlenen sulama sularında Cr sınır değeri olan 0,1 mg/L değerinin altında olduğu tespit edilmiştir.

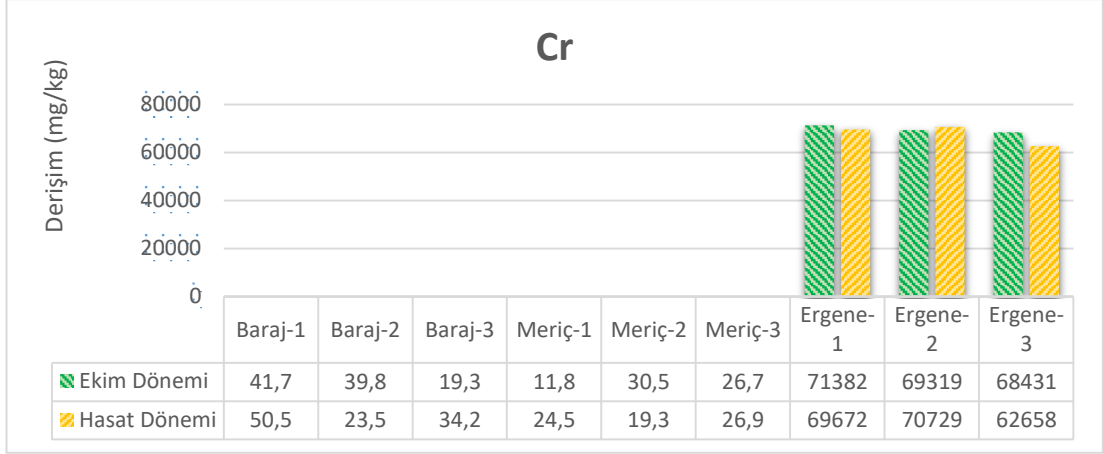


Şekil 6.7 : Tava suyunda belirlenen Cr derişimi grafiği.

### 6.3.2 Sediment örneklerinde belirlenen Cr derişimleri

Ergene lokasyonu haricinde en yüksek Cr derişimi 11-SD-1 noktasında 50,5 mg/kg, en düşük ise 2-SD-1 noktasında 11,8 mg/kg bulunmuştur. Ergene sulama alanından alınan örneklerin Cr içerikleri tayin limitinin oldukça üzerinde tespit edildiğinden uygun seyreltme işlemlerine tabi tutulduktan sonra yeniden analiz edilmiştir ve örneklerde ortalama 65 g/kg Cr tespit edilmiştir.

“Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği’nde” toplam Cr için jenerik kirletici sınır değeri 235 mg/kg belirtilmiştir. Ergene lokasyonunda belirlenen değer bu değerin yaklaşık 25 kat üzerinde bulunmaktadır.



**Şekil 6.8 :** Sedimentte belirlenen Cr derişimi grafiği.

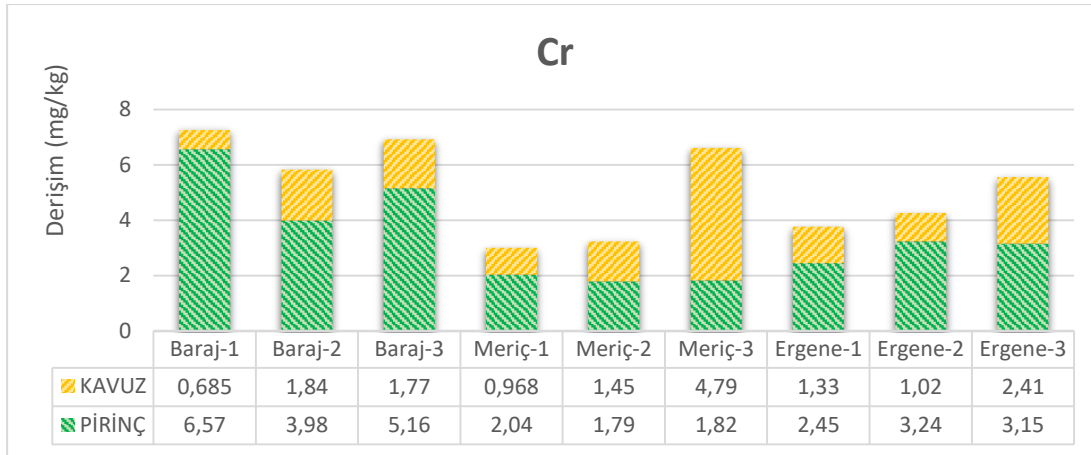
### 6.3.3 Bitki örneklerinde belirlenen Cr derişimleri

Bitki örneklerinde maksimum ve minimum Cr değerleri sırasıyla 11-PR-1 noktasında 6,57 mg/kg, 11-KV-1 noktasında 0,685 mg/kg bulunmuştur. 22-KV-3 noktası dışında toplam Cr içeriğinin pirinç bünyesinde kavuza oranla daha fazla birikim gösterdiği söylenebilir.

“Türk Gıda Kodeksi’nde” Cr elementi ile ilgili bir sınırlama bulunmamakla birlikte, Arda ve arkadaşları 2015 yılında İpsala yöresinde yaptıkları çalışmada pirinç materyalinde mg/kg düzeyinde Cr belirleyememişlerdir [80].

Beşer ve arkadaşlarının 2007’de yaptığı çalışmada Ergene Nehri’nden ve diğer su kaynaklarından sulanan pirinç bitkisinde belirledikleri Cr miktarı ortalama olarak  $0,317 \pm 0,190$  mg/kg bulunmuştur [81].

Ancak Sumczynski ve arkadaşlarının 2018’deki çalışmasında pirinç kavuzunda araştırdıkları Cr derişimini Kanada’da  $45,2 \pm 0,9$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  ile  $64,0 \pm 1,0$   $\mu\text{g}/100\text{g}$ , Kamboçya’da  $42,2 \pm 0,9$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  ile  $47,9 \pm 1,0$   $\mu\text{g}/100\text{g}$ , Yunanistan’da  $42,4 \pm 1,2$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  ile  $39,6 \pm 1,3$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  ve Macaristan’da  $35,6 \pm 1,2$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  ile  $31,3 \pm 1,0$   $\mu\text{g}/100\text{g}$  olarak belirlemişlerdir [77]. Bu çalışma ile kıyaslandığında yalnızca 11-KV-1 noktasında benzer değerler bulunurken diğer noktaların daha kirli düzeyde olduğu söylenebilir.

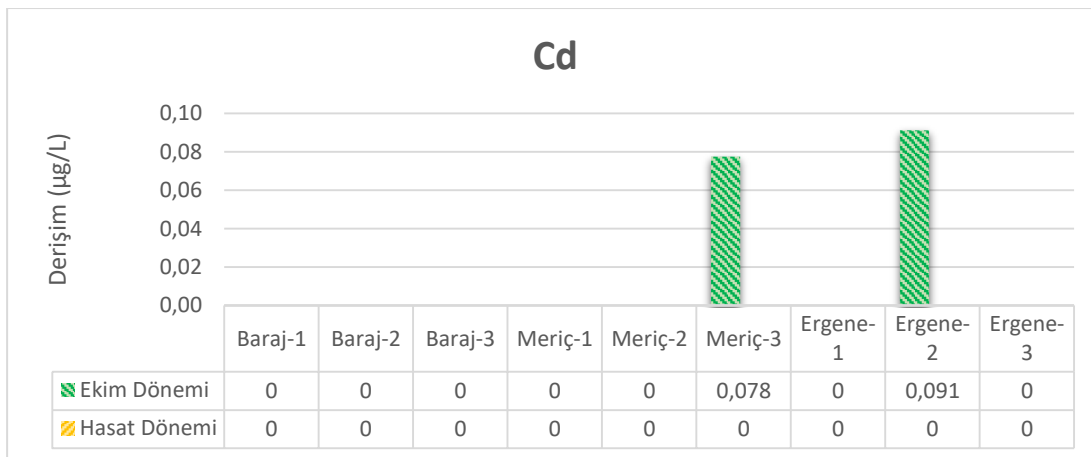


**Şekil 6.9 :** Pirinç ve kavuzda belirlenen Cr derişimi grafiği.

## 6.4 Kadmiyum (Cd)

### 6.4.1 Su örneklerinde belirlenen Cd derişimleri

Cd derişimi yalnızca ekim dönemi numuneleri içerisinde 2-S-3 ve 3-S-2 noktalarında sırasıyla 0,078 ve 0,091  $\mu\text{g/L}$  düzeyinde tespit edilmiştir. Bu değerler açısından “Yerüstü Su Kaynakları için Öncelikli Maddeler ve Çevresel Kalite Standartları’nda” belirtilen sınır değerlere göre Cd elementi için yıllık ortalama bazında 3. Sınıf, maksimum kabul edilebilir düzey olarak 1. Sınıf su kalitesinde değerlendirilebilir.



**Şekil 6.10 :** Tava suyunda belirlenen Cd derişimi grafiği.

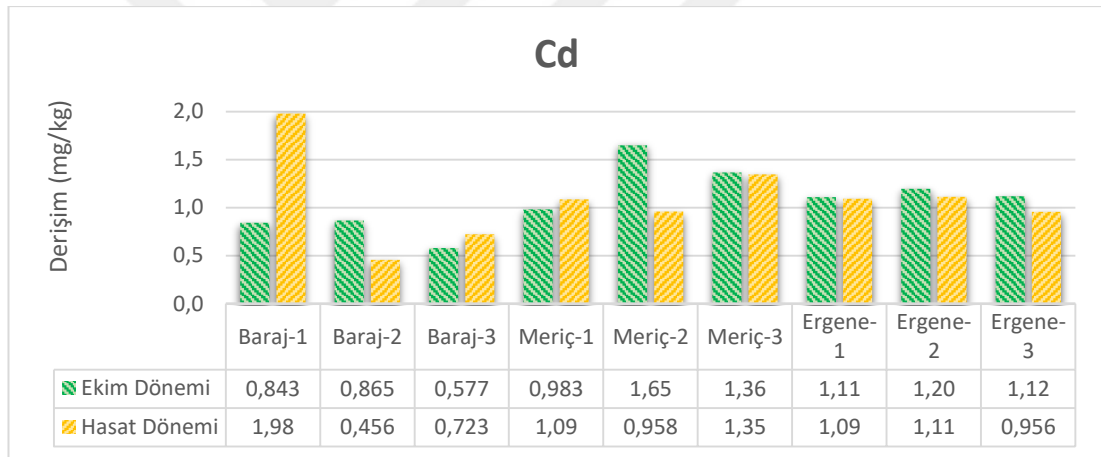
#### 6.4.2 Sediment örneklerinde belirlenen Cd derişimleri

Sediment örneklerinde belirlenen minimum ve maksimum derişim sırasıyla 11-SD-2 noktasında 0,456 mg/kg ve 11-SD-1 noktasında 1,98 mg/kg bulunmuştur. Tespit edilen tüm değerler “Jenerik Kirletici Sınır Değerleri’nde” belirtilen 70 mg/kg’ın oldukça altında bulunmaktadır.

Avcı ve Deveci 2013 yılında Gaziantep yöresindeki toprak örneklerinde Cd elementi miktarını 0,3 ile 1,0 mg/kg aralığında belirlemiştir [79].

Dökmeci 2005 yılındaki çalışmasında Gala Gölü sedimentinde Cd derişimini TE ile 14,2 mg/kg aralığında belirlemiştir [78].

Sedimentte ağır metal sınır değerlerinin düzenlendiği yönetmeliğe göre 11-SD-1, 2-SD-2, 2-SD-3, 22-SD-3 ve 33-SD-2 noktalarında ERM orta etki aralığı ve diğer tüm değerler ERL düşük etki aralığı limitlerinin altında bulunmaktadır.



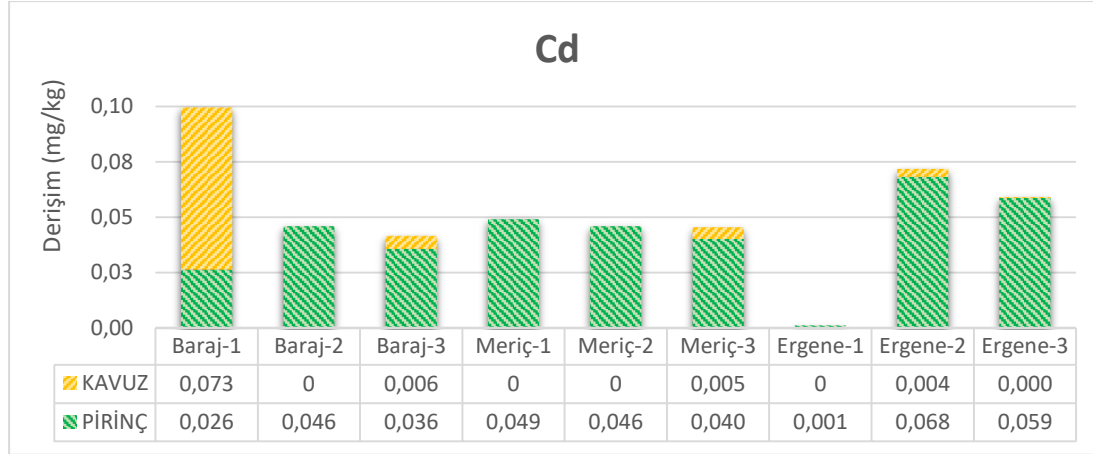
Şekil 6.11 : Sedimentte belirlenen Cd derişimi grafiği.

#### 6.4.3 Bitki örneklerinde belirlenen Cd derişimleri

Bitki örneklerinde Cd elementi için birikim genel olarak pirinç aksamında olduğu görülmektedir. Derişimler en fazla 11-KV-1 noktasında belirlenmiştir.

Tüm sonuçlar, “Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ’de” belirtilen pirinç için Cd sınır değeri olan 0,2 mg/kg’ın altında bulunmuştur.

Sumczynski ve arkadaşları 2018'deki çalışmasında kavuzda maksimum derişimi; Kanada'da  $354 \pm 8$  ng/100g, minimum derişimi ise Macaristan'da  $33 \pm 2$  ng/kg düzeyinde bulmuşlardır [77].



**Şekil 6.12 :** Piriñ ve kavuzda belirlenen Cd derişimi grafiği.

## 6.5 Titanyum (Ti)

### 6.5.1 Su örneklerinde belirlenen Ti derişimleri

Su numunelerinde Titanyum elementi tespit edilememiştir.

### 6.5.2 Sediment örneklerinde belirlenen Ti derişimleri

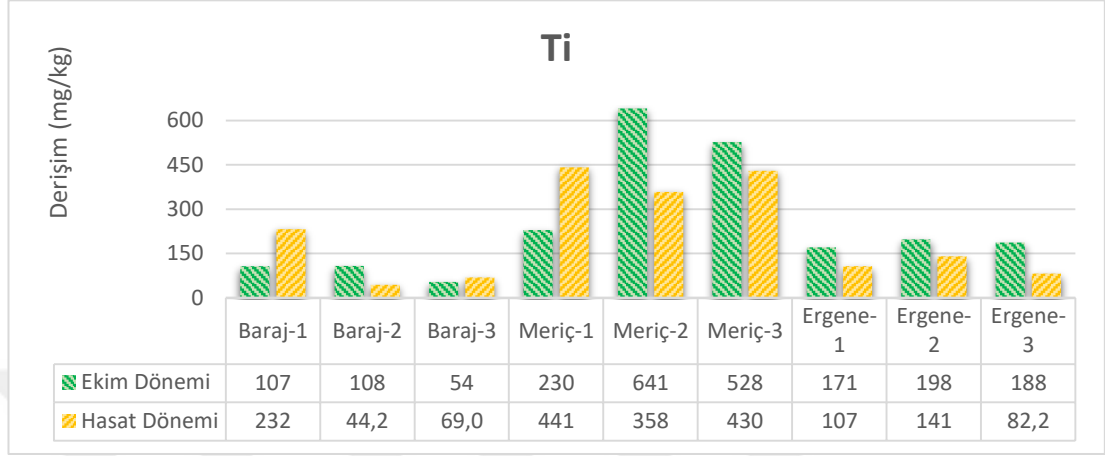
Yapılan sediment analizlerinde en yüksek Ti derişimi 2-SD-2 noktasında 641 mg/kg iken en düşük 11-SD-2 noktasında 44,2 mg/kg bulunmuştur. Bölgeler arasında ekim ve hasat dönemi ortalamaları incelendiğinde Meriç Bölgesi sedimenti için yaklaşık 438 mg/kg, Ergene Bölgesi sedimenti için yaklaşık 148 mg/kg ve Sığırcı barajı bölgesi için yaklaşık 102 mg/kg düzeyinde Ti belirlenmiştir.

“Toprak Kirliliği Yönetmeliği”, “Jenerik Kirletici Sınır Değerleri” içerisinde Ti için yaklaşık sınır 312 g/kg olarak belirlenmiştir.

Hasnine ve arkadaşları 2017 yılında Bangladeş'teki tarım topraklarında ağır metal kontaminasyonunu araştırdıkları çalışmasında örneklerinde Ti derişimini yüzey toprağı için 2958 ile 8335 mg/kg, yüzey altı toprakta ise 3274 mg/kg ile 4297 mg/kg aralığında belirlemişlerdir.



Bu durum Ti elementinin yüzey toprağında daha fazla bulunduğunu göstermektedir. Bunun yanında söylenebilecek bir diğer durum bitkilerin Ti elementinden faydalanabilmeleri de sınırlıdır. Dünya genelinde bitkilerde ortalama 0,1 ile 10 mg/kg aralığında Ti bulunmaktadır [82].

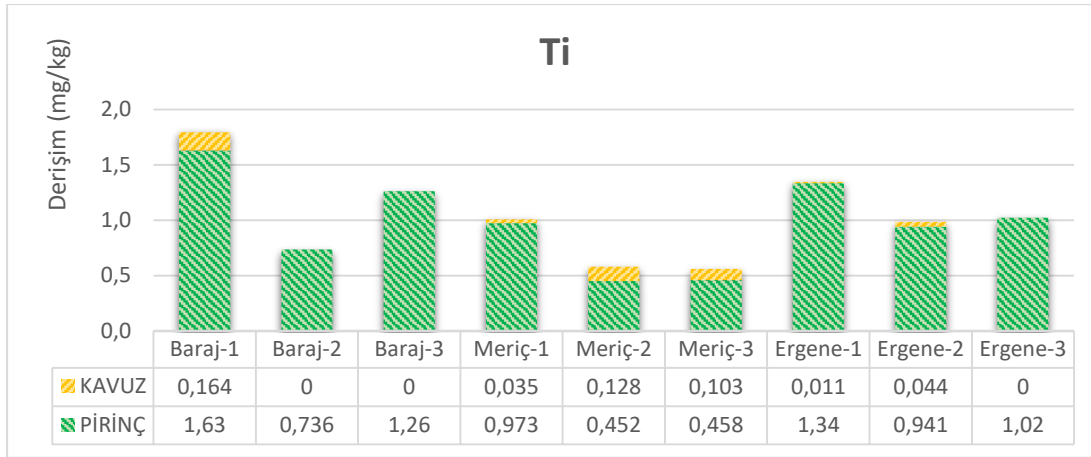


**Şekil 6.13 :** Sedimentte belirlenen Ti derişimi grafiği.

### 6.5.3 Bitki örneklerinde belirlenen Ti derişimleri

Bitki örneklerinde Ti derişimi maksimum 11-PR-1 noktasında 1,63 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bununla beraber Ti derişimi bölgesel olarak belirgin farklar içeren bir dağılım göstermemekle birlikte ortalama olarak en düşük Meriç Bölgesinde 0,358 mg/kg'dır. Titanyum'un pirinç ve kavuz arasındaki dağılımı incelendiğinde aşağıdaki grafikte de açık bir şekilde görüldüğü gibi asıl birikimin pirinç üzerinde olduğu söylenebilir. Kavuz üzerindeki birikim pirince göre yaklaşık % 85'e varan oranla daha düşük olduğu söylenebilir.

Sumczynski'nin 2018'de yaptığı çalışmada dünya genelinde farklı 4 bölgede pirinç kavuzu içeriğindeki Ti belirlenmiş ve Yunanistan topraklarında maksimum değer  $106,6 \pm 1,6 \mu\text{g}/100\text{g}$  bulunmuştur [77]. Bu çalışmada ise Trakya Bölgesinde kavuz içeriğinde belirlenen ortalama değer  $5,4 \mu\text{g}/100\text{g}$  ile çok daha düşük düzeyde olduğu görülmektedir.



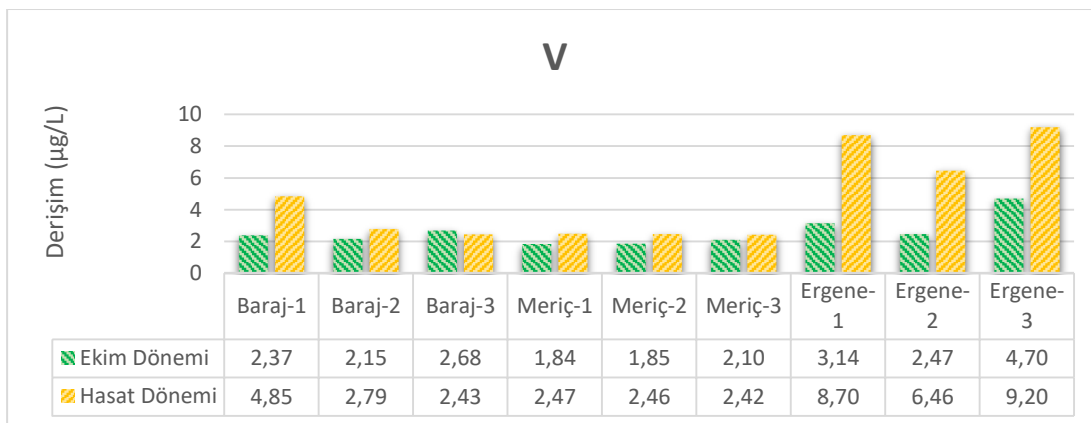
**Şekil 6.14 :** Pirinç ve kavuzda belirlenen Ti derişimi grafiği.

## 6.6 Vanadyum (V)

### 6.6.1 Su örneklerinde belirlenen V derişimleri

Su örneklerinde özellikle hasat dönemi Ergene Bölgesinden alınan numunelerde V elementi derişimi belirgin bir artış göstermiştir. En yüksek derişim 33-S-3 noktasında 9,2 µg/L, en düşük derişim ise 2-S-1 noktasında 1,84 µg/L olarak belirlenmiştir.

“Yerüstü Su Kaynakları İçin Belirli Kirleticiler ve Çevresel Kalite Standartları” yönetmeliğinde belirtilen maksimum kabul edilebilir derişim sınır değeri 97 µg/L, yıllık ortalama değeri ise 1,6 µg/L’dir. Analiz sonuçları yıllık ortalamanın üzerinde olmakla birlikte kabul edilebilir düzeyin ise oldukça altında olduğunu göstermektedir.



**Şekil 6.15 :** Tava suyunda belirlenen Cr derişimi grafiği.

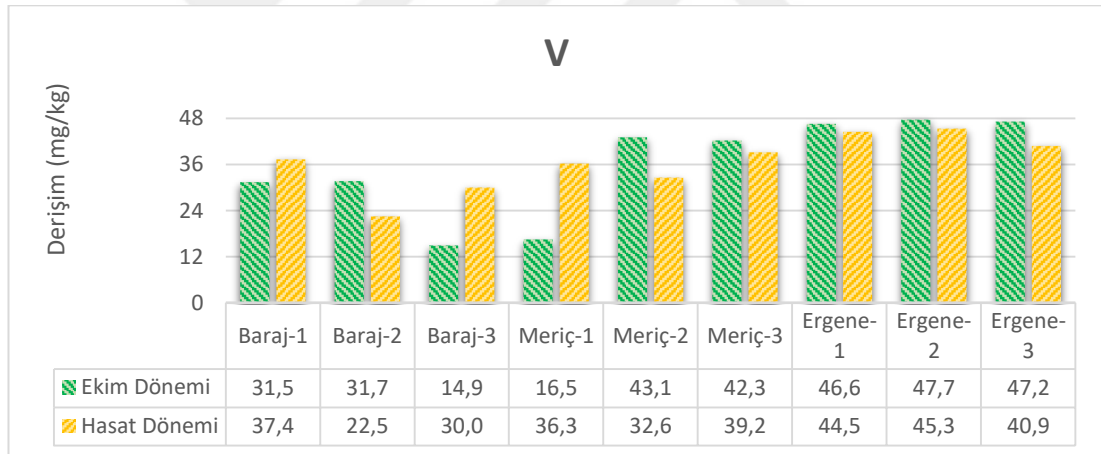
### 6.6.2 Sediment örneklerinde belirlenen V derişimleri

Sediment örneklerinde maksimum ve minimum değerler sırası ile 2-SD-2 noktasında 47,7 mg/kg ve 1-SD-3 noktasında 14,9 mg/kg olarak belirlenmiştir. Ortalama bazda bakılacak olursa hem ekim hem hasat dönemi örneklemlerinde Ergene Bölgesinde V yoğunluğunun diğer bölgelere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

“Toprak Kirliliği Yönetmeliği”, “Jenerik Kirletici Sınır Değerleri” içerisinde V için sınır değer 548 mg/kg olarak belirlenmiştir.

V için gelişmiş topraklarda normal eşik değeri 100 mg/kg olarak belirtilmektedir [83]. Analiz sonuçları bu eşik değeri ile kıyaslandığında yarı değerden de düşük olduğu söylenebilir.

Hasnine 2017 yılındaki çalışmasında Bangladeş topraklarında V derişimini yüzey için  $265,82 \pm 163,59$  mg/kg, yüzey altı toprakta ise  $198,42 \pm 55,24$  mg/kg olarak belirlemiştir [82].



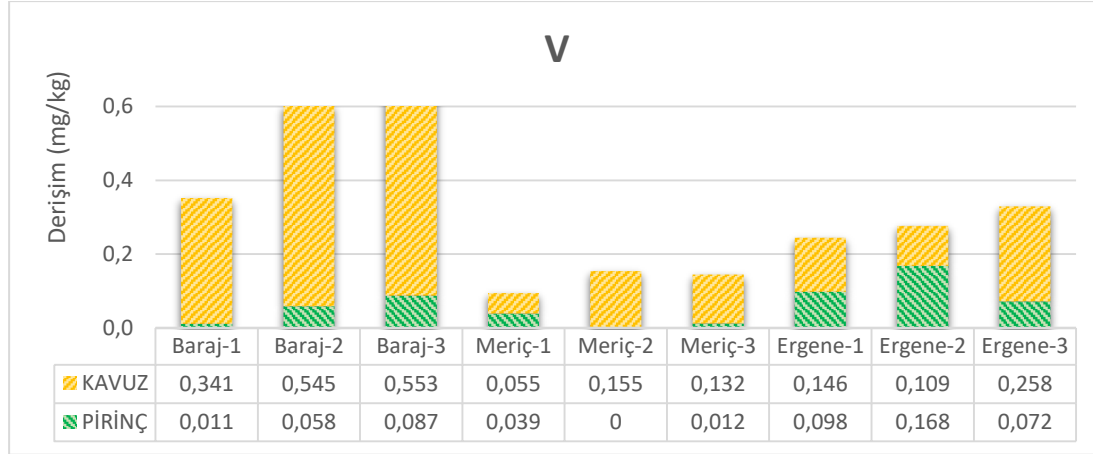
Şekil 6.16 : Sedimentte belirlenen V derişimi grafiği.

### 6.6.3 Bitki örneklerinde belirlenen V derişimleri

Bitki örneklerinde V derişimi en yüksek 11-KV-3 noktasında 0,553 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Grafikten yola çıkarak V elementinin bitkideki dağılımı incelendiğinde kavuz içerisinde pirince göre daha fazla birikim gösterdiği söylenebilir. V elementinin yarıyışlılık konusunda toprakta bulunan miktardan bağımsız bir mekanizma izlediği düşünülmektedir.

Vanadyumun çeltik kavuzunda birikimini araştıran Sumczynski, 2018 yılındaki çalışmasında maksimum V derişimini Yunanistan bölgesinde 1676 ng/100g, minimum derişimi ise Kanada bölgesinde 242 ng/100g olarak belirlemiştir [77].



**şekil 6.17 :** Pirinç ve kavuzda belirlenen V derişimi grafiği.

## 6.7 Çinko (Zn)

### 6.7.1 Su örneklerinde belirlenen Zn derişimleri

Su numunelerinde çinko elementi tespit edilememiştir.

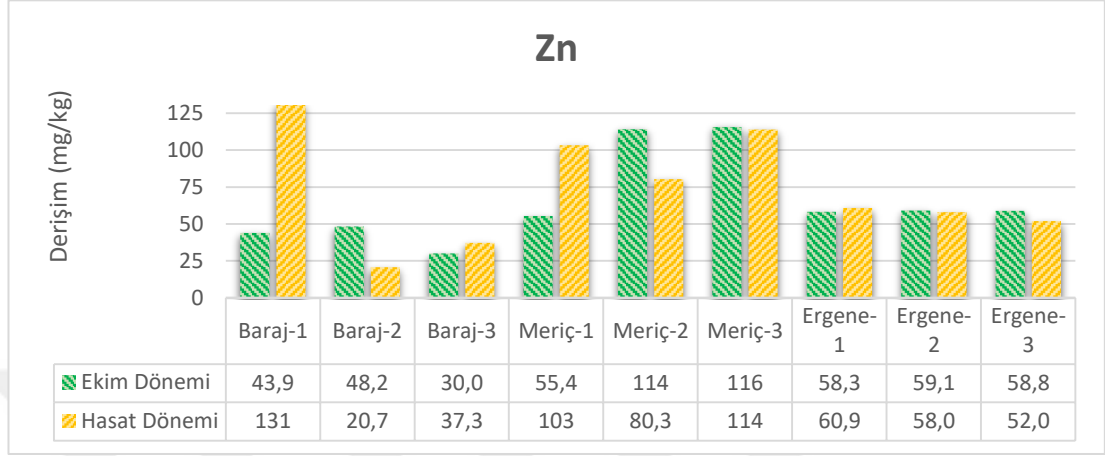
### 6.7.2 Sediment örneklerinde belirlenen Zn derişimleri

Zn için en yüksek derişim 11-SD-1 noktasında 131 mg/kg, en düşük derişim ise 11-SD-2 noktasında 20,7 mg/kg olarak bulunmuştur.

Sedimentte ağır metaller için sınır değerlerinin belirtildiği yönetmelikte Zn için ERL düşük etki aralığı sınır değerleri 150 mg/kg olarak belirlenmiştir. Tüm sonuçların ERL düşük etki aralığı değerinin altında olduğu tespit edilmiştir.

Avcı 2012 yılında Gaziantep yöresinde atık su ile sulanan tarım arazilerinde ağır metal tespiti çalışmasında 17 farklı numune içerisinde Zn miktarını 30 ile 140 mg/kg aralığında tespit etmiştir [79]. Ulaşılan bulgular bu literatür ile kıyaslandığında düşük olduğu sonucuna ulaşılır.

Başka bir çalışmada ise 2015 yılında İpsala bölgesindeki çeltik arazilerinden alınan topraklarda Zn birikim düzeyi belirlenmiş ve 42 örnek içerisinde en yüksek değer 76,9 mg/kg bulunmuştur [80]. Yakın bir lokasyonda yürütülen bu çalışmada ise sonuçlar 2015 yılına göre daha yüksek olarak belirlenmiştir.



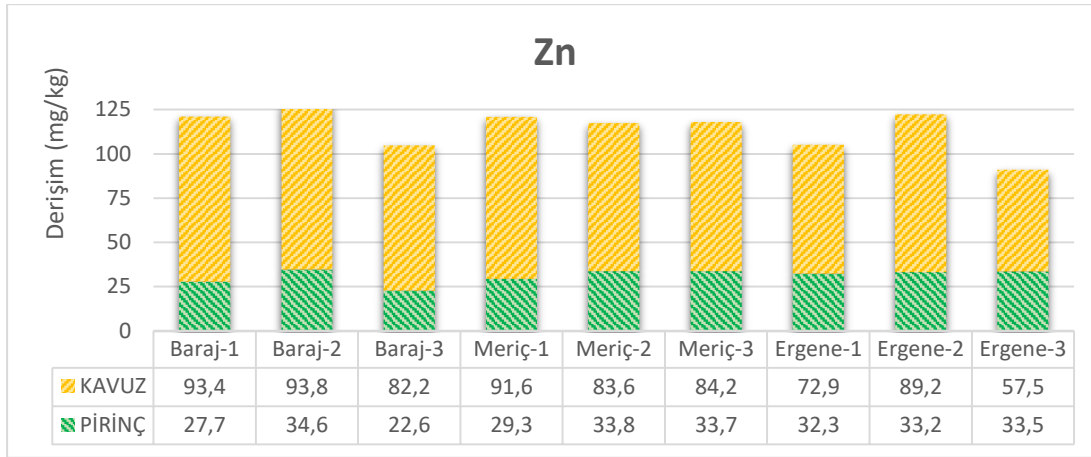
**Şekil 6.18 :** Sedimentte belirlenen Zn derişimi grafiği.

### 6.7.3 Bitki örneklerinde belirlenen Zn derişimleri

Bitki örneklerinde Zn derişimi en yüksek 11-KV-2 noktasında 93,8 mg/kg olarak belirlenirken en düşük ise 11-PR-3 noktasında 22,6 mg/kg olarak belirlenmiştir. Zn elementinin kavuz ve pirinç arasındaki dağılımı incelendiğinde grafikten açıkça görüldüğü gibi yoğunlaşmanın kavuz içeriğinde olduğunu ve tüm lokasyonlarda pirinç örnekleri için Zn açısından doygunluk gösterdiğini söyleyebiliriz.

Sumczynski'nin 2018'deki çalışmasında çeltik kavuzundaki maksimum Zn derişimini Macaristan'da yetişen örneklerde  $4,67 \pm 0,04$  mg/100g olarak belirlemiştir [77]. Bu literatür ile kıyaslandığında Trakya Bölgesinde kavuz içeriğindeki Zn derişimi yaklaşık 2 kat yüksek bulunmuştur.

Arda ve arkadaşlarının 2015 yılındaki çalışmasında ise İpsala yöresindeki pirinçlerde Zn içeriğini 7,2 mg/kg ile 19,05 mg/kg aralığında tespit etmişlerdir [80]. Ve 2015 yılındaki bu sonuçlar ile kıyaslama yapıldığında yaklaşık 1,5 kat kadar yüksek olduğu söylenebilir.



Şekil 6.19 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Zn derişimi grafiği.

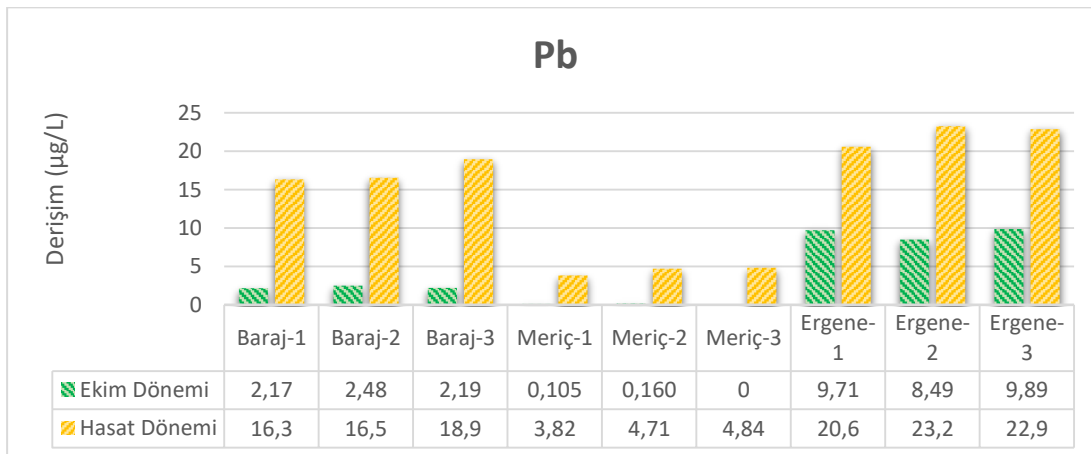
## 6.8 Kurşun (Pb)

### 6.8.1 Su örneklerinde belirlenen Pb derişimleri

Su örneklerinde Pb derişimi en yüksek ekim döneminde ortalama 9,36  $\mu\text{g/L}$ , hasat döneminde ise ortalama 22,2  $\mu\text{g/L}$  ile ergene bölgesinde tespit edilmiştir. Meriç Bölgesinde ekim döneminde eser miktarda kurşuna rastlanırken hasat döneminde de yine diğer bölgelere göre en düşük 4,45  $\mu\text{g/L}$  değeri belirlenmiştir.

2005 yılında Dökmeci'nin Gala Gölü suyunda yaptığı çalışmada Pb derişimini Temmuz ayında 1,285 mg/L olarak belirlemiştir [78].

Tüm değerler FAO'nun belirlediği sulama için standart değeri olan 2 mg/L'nin oldukça altında tespit edilmiştir [84].



Şekil 6.20 : Tava suyunda belirlenen Pb derişimi grafiği.

## 6.8.2 Sediment örneklerinde belirlenen Pb derişimleri

Sedimentte en yüksek derişim hasat dönemi Meriç Bölgesinde bulunurken, en düşük ortalamanın hem ekim hem hasat dönemlerinde Ergene Bölgesinde olduğu görülmektedir.

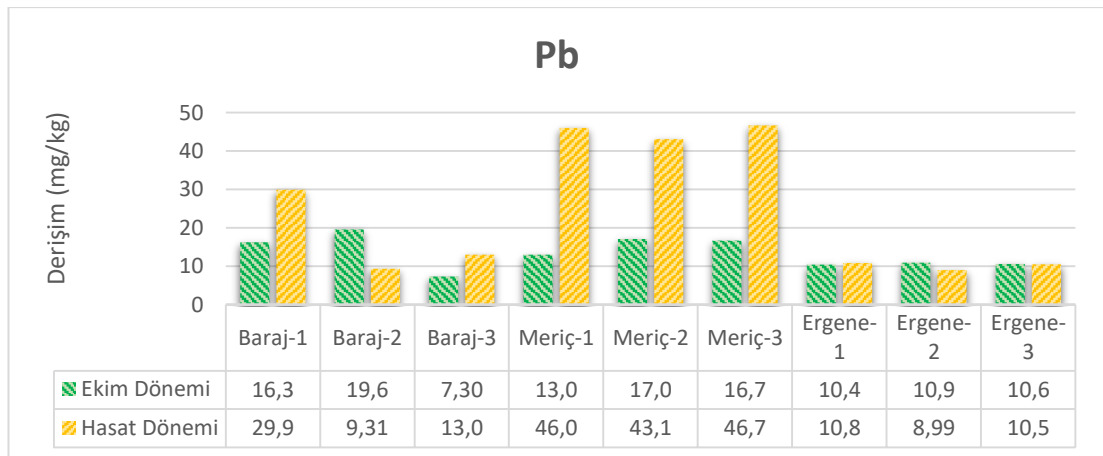
“Toprak Kirliliği Yönetmeliği’nde” Pb için jenerik kirletici sınır değeri 400 mg/kg olarak belirtilmekte ve elde edilen sonuçların tamamı bu değerin en az 10 kat altında bulunmaktadır.

Avcı 2012 yılında Gaziantep yöresindeki tarım topraklarında Pb içeriğini 4,92 mg/kg ile 45,8 mg/kg arasında belirlemiştir [79].

Arda ve arkadaşları 2015 yılında İpsala yöresinde çeltik toprağında yaptığı çalışmada 42 örnek içerisinde Pb elementini minimum 0,55 mg/kg ile maksimum 39,75 mg/kg aralığında belirlemiştir [80].

Bir başka çalışmada ise Dökmeci 2005 yılında Gala Gölü sedimentinde Pb içeriğini Kasım 2004’te 198,9 mg/kg olarak belirlemiştir. [78].

Ağır metaller için sedimentte ERL ve ERM yönetmeliğine göre tespit edilen değerler 22-SD-3 noktası hariç ERL düşük etki aralığında bulunurken, 22-SD-3 noktası değeri tam sınır değeri olarak belirlenmiş ve ERM orta etki aralığının altında olarak değerlendirilmiştir.

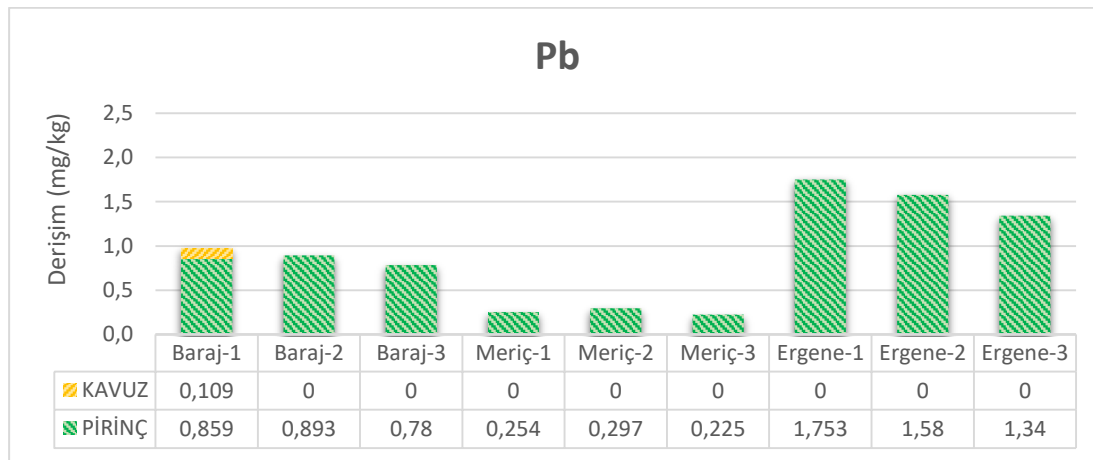


Şekil 6.21 : Sedimentte belirlenen Pb derişimi grafiği.

### 6.8.3 Bitki örneklerinde belirlenen Pb derişimleri

Bitki örneklerinde en yüksek derişim 33-PR-2 noktasında 2,58 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Yine göz alıcı bir nokta olarak Pb elementinin kavuz ve pirinç aksamları arasındaki dağılımına bakıldığında, örneklerin yalnızca bir tanesi hariç tamamı Pb'nin yalnızca pirinçte birikim yaptığı ve kavuzda hiç bulunmadığını göstermiştir.

Arda ve arkadaşları İpsala yöresinde yaptığı çalışmada pirinç örneklerinde Pb elementini hiç tayin etmezken, Beşer ve arkadaşları 2007 yılında Ergene Nehri suyu ile sulanan pirinçte Pb içeriğini ortalama olarak 0,21 mg/kg olarak belirlemişlerdir [80,81].



Şekil 6.22 : Pirinç ve kavuzda belirlenen Pb derişimi grafiği.

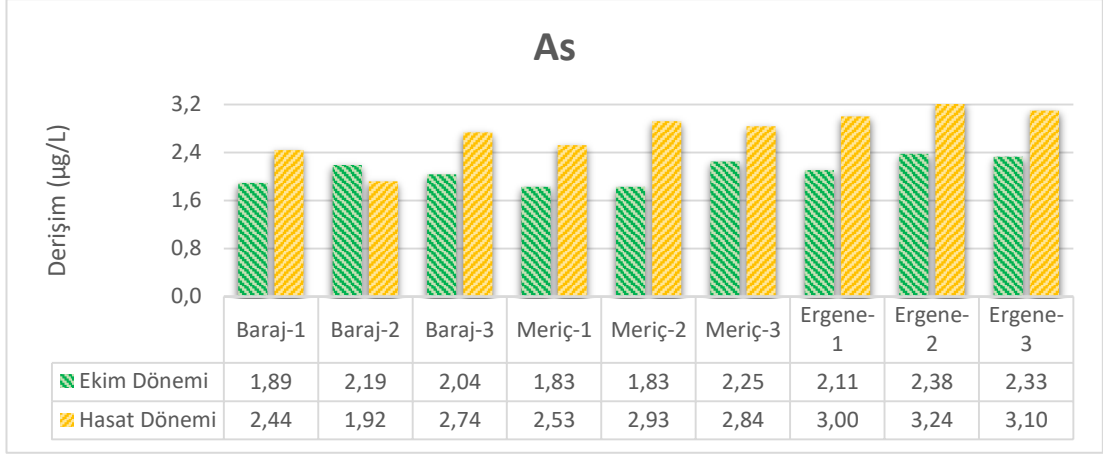
### 6.9 Arsenik (As)

#### 6.9.1 Su örneklerinde belirlenen As derişimleri

Su örneklerindeki As derişimleri incelendiğinde genel olarak yüksek sapma göstermeyen dengeli bir dağılım olduğu görülmektedir. Tespit edilen maksimum ve minimum derişimler sırası ile 1,83  $\mu\text{g/L}$  ile 3,24  $\mu\text{g/L}$ 'dir.

“Yerüstü Su Kaynakları için Belirli Kirleticiler ve Çevresel Kalite Standartları Yönetmeliği'nde” belirtilen değerler yıllık ortalama ve maksimum kabul edilebilir derişim olarak 53  $\mu\text{g/L}$ 'dir. Tespit edilen tüm sonuçlar bu değerlerin oldukça altında bulunmaktadır.





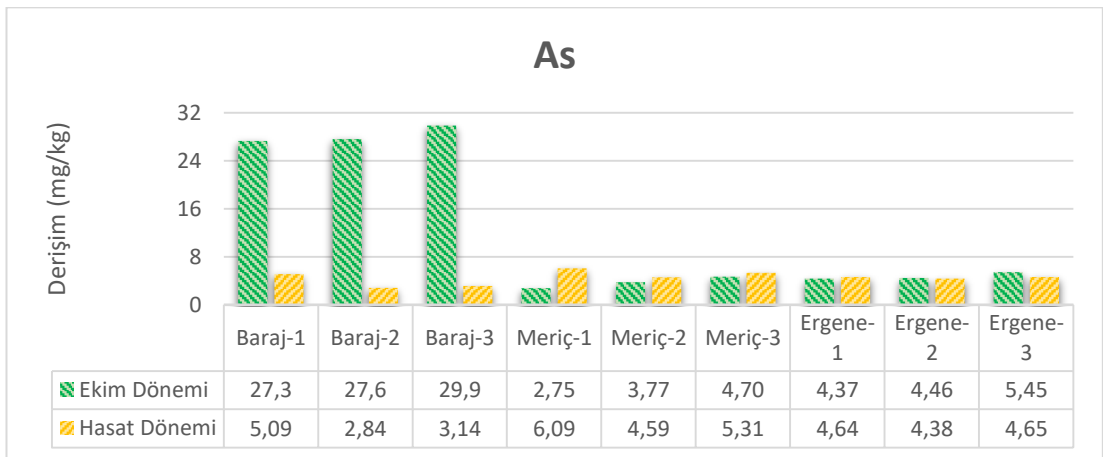
**Şekil 6.23 :** Tava suyunda belirlenen As derişimi grafiği.

### 6.9.2 Sediment örneklerinde belirlenen As derişimleri

Ekim döneminde Sığırcı Barajı lokasyonundan alınan örnekler As içeriği açısından belirgin bir şekilde yüksek değerlere sahiptir.

Cowdhury ve arkadaşları 2018 yılında Bangladeş'te yaptıkları çalışmada 6 farklı jeomorfolojik karaktere sahip topraklarda As elementini araştırmışlar ve toplam arsenik derişimlerini  $1,4 \pm 0,2$  mg/kg ile  $8,48 \pm 9$  mg/kg olarak belirlemişlerdir [85].

Sedimentte As ağır metali için ERL ve ERM yönetmeliğinde belirtilen sınır değerler sırası ile 8,2 mg/kg ile 70 mg/kg'dır. Sonuçlar bu değerlere göre kıyaslandığında yalnızca eki dönemi Sığırcı barajı örnekleri ERM orta etki aralığında iken diğer tüm değerler ERL düşük etki aralığının altında olarak değerlendirilir.



**Şekil 6.24 :** Sedimentte belirlenen As derişimi grafiği.

### 6.9.3 Bitki örneklerinde belirlenen As derişimleri

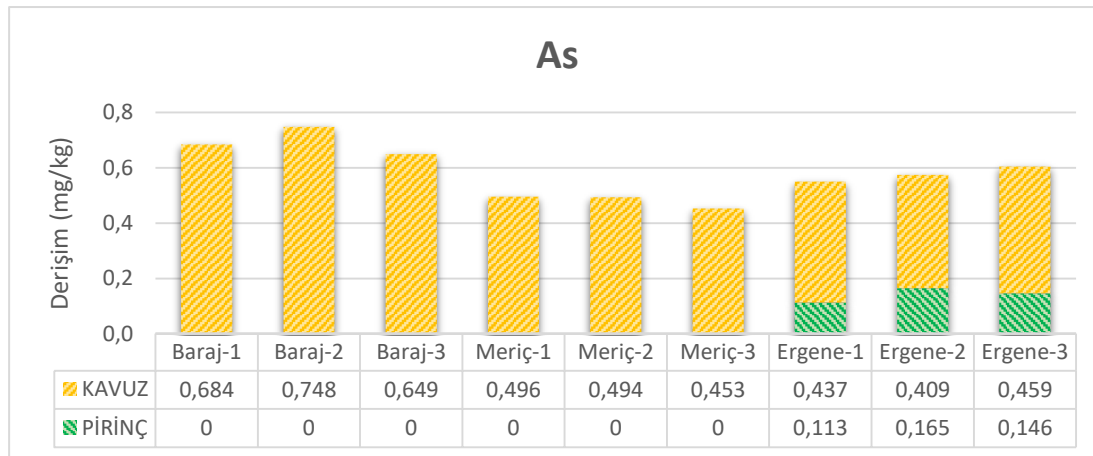
Bitki örneklerinde As derişimi en yüksek 22-KV-2 noktasında kavuz örneğinde 0,748 mg/kg olarak belirlenmiştir. As elementi pirinç örneklerinde yalnızca Ergene lokasyonunda ortalama olarak 0,141 mg/kg değerinde belirlenmiştir.

Bitki aksamalarında As dağılımı grafikten de görüldüğü gibi kavuz üzerinde yoğunlaşmakta ve pirinçte birikim kavuza oranla çok daha düşük olmaktadır. Baraj bölgesinde Sedimentte tespit edilen yoğunluğun bitkiye aynı oranla yansımadağı görülmekle birlikte yüne sonuçların yüksekliğine bu yoğunluğun sebep olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6.1’de farklı ülkelerde yapılan çalışmalarda kavuzlu ve cilalanmış pirinç örneklerinde belirlenen toplam As içeriklerinin karşılaştırması çizelge halinde verilmiştir.

**Çizelge 6.1 :** Farklı ülkelerde yetişen pirinçte belirlenen toplam As derişiminin karşılaştırılması [86].

Ülke	Kavuzlu pirinç (mg/kg)	Cilalı Pirinç (mg/kg)
Bangladeş	0,61	0,13
Çin	0,21	0,14
İtalya	0,23	0,15
Japonya	0,25	0,19
İspanya	0,213	0,189
ABD	0,225	0,25
Brezilya	0,348	0,223



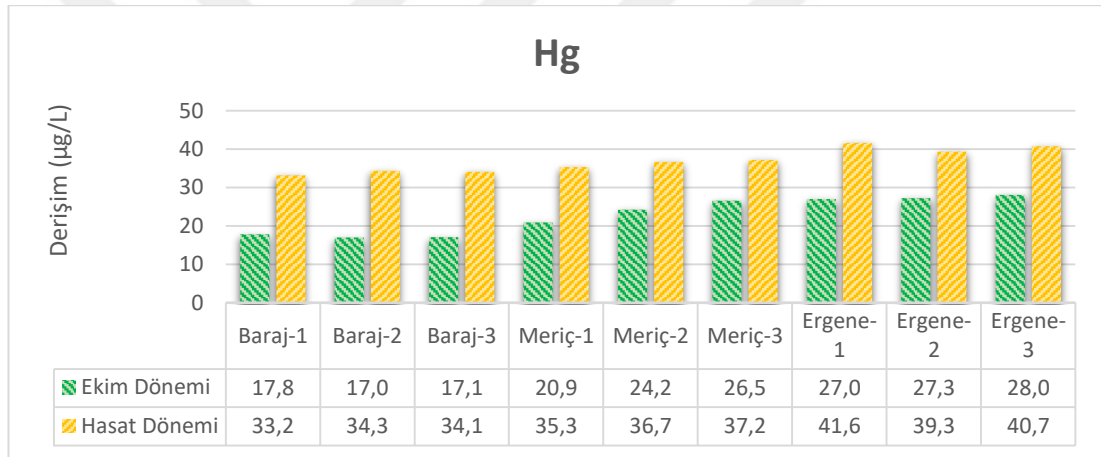
**Şekil 6.25 :** Pirinç ve kavuzda belirlenen As derişimi grafiğı.

## 6.10 Civa (Hg)

### 6.10.1 Su örneklerinde belirlenen Hg derişimleri

Su örneklerinde Hg derişimi en fazla 33- S-1 noktasında 41,6 µg/L, en az ise 1-S-2 noktasında 17,0 µg/L bulunmuştur. Hem ekim hem hasat döneminde en yüksek ortalama Ergene Bölgesinde görülmektedir. Ayrıca hasat döneminde alınan suların Hg içerikleri ekim döneminde alınan sulara oranla daha yüksek bulunmuştur.

“Yerüstü Su Kaynakları için Belirli Kirleticiler ve Çevresel Kalite Standartları” yönetmeliğinde belirtilen Hg sınır değeri bulunmamakla birlikte 2013/39/EU sayılı “Avrupa Birliği Direktifi’nde” listelenen öncelikli maddeler ve çevresel kalite standartlarında belirtilen Hg için maksimum kabul edilebilir derişim nehir ve göller için 0,07 µg/L olarak belirtilmiştir.



Şekil 6.26 : Tava suyunda belirlenen Hg derişimi grafiği.

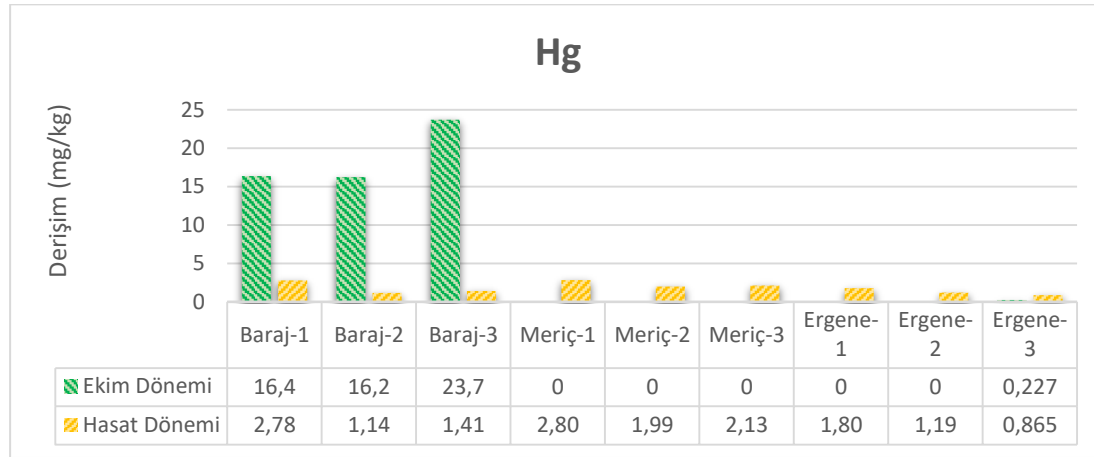
### 6.10.2 Sediment örneklerinde belirlenen Hg derişimleri

Sedimentte Hg sonuçları yalnızca Sığırcı Barajı bölgesinde ekim döneminde belirgin bir şekilde yüksek bulunmuştur. 1-SD-3 noktasında tespit edilen en yüksek derişim 23,7 mg/kg’dır.

“Toprak Kirliliği Yönetmeliği’nde” Hg elementi için jenerik kirletici sınır değeri olarak 23 mg/kg verilmiştir. Bu değeri açısından yalnızca 1-SD-3 noktası kirli olarak değerlendirilebilir.

Hg metali için, sedimentlerde ağır metal düzeylerinin belirtildiği ERL ve ERM yönetmeliğine göre 0,15 mg/kg değerinin altı düşük etki aralığı ve 0,71 mg/kg'ın altı ise orta etki aralığı olarak değerlendirilmektedir.

Wang ve arkadaşları 2005 yılındaki çalışmasında Çin'deki tarım topraklarında Hg kirlilik düzeyini 30 ng/g ile 2140 ng/g olarak bulmuştur [87]. Sonuçlar bu değerler ile kıyaslandığında yalnızca ekim dönemi baraj bölgesi örneklerinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.27 : Sedimentte belirlenen Hg derişimi grafiği.

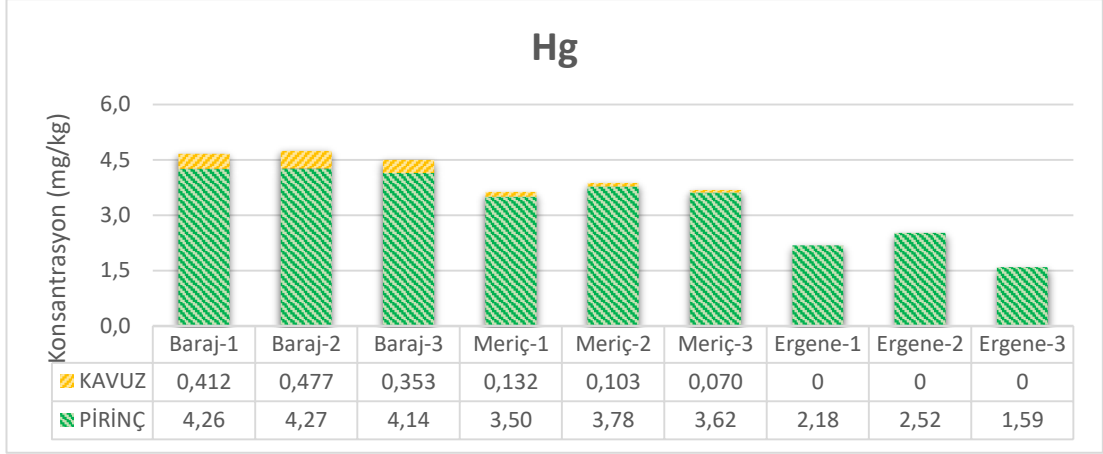
### 6.10.3 Bitki örneklerinde belirlenen Hg derişimleri

Bitki örnekleri Hg içerikleri açısından değerlendirildiğinde en yüksek ortalama 4,22 mg/kg ile Sığırcı Baraj'ından sulanan pirinçte tespit edilmiştir. Hg elementinin As'nin aksine büyük oranda pirinç içeriğinde birikim gösterdiği grafikten oldukça açık bir şekilde anlaşılmaktadır.

Sumczynski'nin 2018 yılındaki çalışmasında pirinç kavuzlarında Hg derişimi maksimum olarak Macaristan'da yetişen bitkilerde  $12,20 \pm 20 \mu\text{g}/100\text{g}$ , en düşük ise Kanada'da yetişen bitkilerde  $5,36 \pm 0,1 \mu\text{g}/100\text{g}$  olarak belirlenmiştir [77].

“Çin Ulusal Standart Komitesi'nin” 1994 yılı raporunda belirlediği, gıda ürünlerindeki maksimum bulunabilecek Hg derişimi 20 ng/g'dır [88].

Başka bir çalışmada Wu ve arkadaşları 2018 yılında Çin'de atık sularla sulanan çeltik alanlarında yaptıkları çalışmada, pirinç içeriğindeki toplam Hg miktarını  $24,2 \pm 7,60$  ve  $28,0 \pm 12,6$  ng/g aralığında tespit etmişlerdir [89].



**Şekil 6.28 :** Pirinç ve kavuzda belirlenen Hg derişimi grafiği.

Çalışmada pirinç ve kavuz örneklerinde analizi yapılan metallerden Pb ve Hg hariç diğer metallerin daha çok kavuzda birikim gösterdiği belirlenmiştir. Pb ve Hg metalllerinde ise daha çok pirinçte birikim göstermiştir.



## 7. DEĞERLENDİRME

Ergene Havzası çevresinde bulunan yoğun sanayi faaliyetlerinin su, hava ve toprak kirliliğine doğrudan etki ettiği bilinmektedir. Bu çalışma çerçevesinde bazı bulgular özellikle Ergene Nehri kaynaklı sulanan alanlarda kirlilik düzeyinin Meriç ve Sığırcı Baraj bölgelerinden yüksek olduğunu göstermiştir.

Ergene sulama kaynaklı çeltik tavalardan alınan sediment örneklerinde özellikle Co, Ni ve Cr elementlerinde sırasıyla ortalama yaklaşık 13 g/kg, 85 g/kg ve 70 g/kg değerleriyle cevher düzeyine yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Meriç sulama kaynaklı tavalardan alınan sedimentlerde hem ekim hem hasat döneminde Ti ve hasat döneminde Pb elementi için sırasıyla ortalama yaklaşık 45 mg/kg ve 450 mg/kg diğer bölgelere göre anlamlı şekilde yüksek bulunmuştur.

Baraj sulama kaynaklı arazilerden alınan sediment örneklerinde ise As ve Hg birikim düzeyleri sırasıyla yaklaşık ortalama 27 mg/kg ile 18 mg/kg bulunmuştur. Bu değerlerin diğer bölgelere göre anlamlı şekilde yüksek olduğu söylenebilir.

Ergene Nehri ile sulanan arazilerden alınan tava suyu örneklerinde özellikle hasat dönemi örneklemelerinde Pb için 21 µg/L, V için 8 µg/L, Co için 0,7 µg/L ve Ni için 7 µg/L yaklaşık ortalama değerler elde edilmiştir. Bu değerler diğer bölgelere göre anlamlı şekilde yüksek tespit edilmiştir. Buna rağmen Ergene nehri sulama suyu örnekleri beklenenden düşük görülmüştür. Bunun sebebi tavada durgun bekleyen sudan numune alınmış olması ve su içeriğindeki metallerin sediment ve derin toprağa mobilize olması olarak söylenebilir. Hatta sediment numunelerindeki sonuçların da yüksek bulunmasının bu sebepten olduğu düşünülmektedir.

Baraj kaynaklı sulanan arazilerden alınan tava suyu örneklerinde ise Pb elementi 17 µg/L ile hasat döneminde neredeyse Ergene bölgesine yakın tespit edilmiştir.

Kavuz ve pirinç örnekleri analiz sonuçları değerlendirildiğinde özellikle As ve V elementleri birikiminin tamamına yakını kavuz aksamında toplandığı görülmektedir.

V elementi baraj bölgesinde 0,5 mg/kg ile diğer bölgelerden yüksek birikim göstermiştir. As elementi ise yalnızca Ergene bölgesinde pirinç örneklerinde tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak bitkiye geçişin kökten farklı bir yolla gerçekleşebileceği düşünülmektedir.

Pb elementi su sonuçlarına da benzer şekilde en yüksek derişimi 1,5 mg/kg ile Ergene ve 0,5 mg/kg ile baraj kaynağında göstermiştir.

Ti, Cd, Cr, Hg elementlerinin bitki aksamı üzerinde yüksek yoğunlukla pirinç içerisinde yoğunlaştığı belirlenmiştir.

Ayrıca Sığırcı Barajı kaynaklı sulanan çeltikte hem pirinç hem kavuz aksamının Co içeriği yaklaşık ortalama 0,2 mg/kg derişim ile diğer bölgelerden anlamlı yüksek sonuç verdiği tespit edilmiştir.

Başlangıçta kontrol noktası olarak seçilen Sığırcı Baraj göleti kaynağının bazı parametrelerde Ergene Nehri kaynağına yakın sonuçlar vermesi şaşırtıcı olmuştur. İleride yapılacak olan çalışmalarda İpsala, Yenikarpuzlu yöresinde var olabilecek kirlilik kaynakları üzerine araştırmaların yapılması tavsiye edilebilir.

Bu bağlamda su, sediment ve bitki örneklerinde özellikle Cr, Hg ve Pb metalleri öncelikli olmak üzere ağır metal kirliliği açısından daha sık ve düzenli takibi önerilmektedir. Yapılan çalışmanın benzer şekilde bölgeye özgü diğer tarım ürünleri üzerinde de yapılması bölgede oluşan kirlilik durumu ile ilgili daha net fikir verebilecektir.

Elde edilen bulgular genelinde Ergene havzası içerisinde bulunan tarım alanlarının kirlilik parametreleri açısından hem toprak hem de bitki için değerlendirilmesi ve bu alanlar içerisinde Ergene nehrine alternatif sulama kaynakları yaratılmasının –YAS kuyularının sayılarının arttırılması gibi- faydalı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca geçmiş yıllara ait çalışmalar da göstermektedir ki Ergene Nehri'deki kontaminasyon düzeyi zaman içerisinde sürekli olarak artma eğilimindedir. Bu noktada tavsiye edilen, kirliliğin primer sebeplerinden olan sanayi faaliyetlerinin çevreye verdiği zararın azaltılması ve önlenmesidir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** <<http://www.who.int/ceh/publications/ceh-Infographics-2017english.pdf?ua=1>> alındığı tarih: 23.11.2017.
- [2] **Şener, Ş.** (2010). Çevre için jeoloji; ağır metallerin çevresel etkileri. *SDUGEO*, e-dergi, 3, 33.
- [3] **Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S.** (2004). Metallerin çevresel etkileri-I, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- [4] **Tok, H., H.** (1997). Çevre kirliliği. Anadolu Matbaacılık, İstanbul.
- [5] **Gür, N., Topdemir, A., Munzuroğlu, Ö ve Çobanoğlu, D.** (2004). Ağır metal iyonlarının ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ) Clivia Sp. bitkisi polenlerinin çimlenmesi ve tüp büyümesi üzerine etkileri. *F.Ü. Fen ve Matematik Bilimleri Dergisi*, 16, 177-182.
- [6] **Tezcan, N.** (2009). *Trakya bölgesinde üretimi yapılan buğday ve arpanın ağır metal bulaşanlarının tespiti*, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- [7] **Duffus, J., H., Worth, H., G.,J.** (1996). *Fundamental toxicology for chemist*, Cambridge, UK : *Royal Society of Chemistry Information Services*.
- [8] **Tolunay, D.,** (1997). Atık su arıtma tesislerinden arta kalan çamurların tarım ve orman topraklarına karıştırılmasının etkileri. *Trakya'da Sanayileşme ve Çevre Sempozyumu II*.
- [9] **Buszewski, B., Jastrzębska, A., Kowalkowski, T. ve Górna Binkul, A.** (2000). Monitoring of selected heavy metals uptake by plants and soils in the area of Toruń, Poland, *Polish Journal of Environmental Studies*, 9, 511-515.
- [10] **Peralta-Videa, J., Lopeza, M., Narayana, M., Saupea, G., and Gardea-Torresdey, J.,** (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain, *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41, 1665–1677.
- [11] **Zitka, O., Krystofova, O., Hynek, D., Sobrova, P., Kaiser, J., Sochor, J., Zehnalek, J., Babula, P., Ferrol, N., Kizek, R. ve Adam, V.** (2013). Metal transporters in plants, *Heavy Metal Stress in Plants*, 19-41.
- [12] **Yolal, M.,** (2014). *Ergene nehri çevresinde ve Trakya'da yaşayan ürotelyal tümörlü olguların tümörlü ve normal epitelinde, kanda ağır metallerin incelenmesi ve nehir kirliliği ile ilişkisinin araştırılması*, Tıpta Uzmanlık Tezi, Trakya Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Üroloji Anabilim Dalı, Edirne.
- [13] **WHO** (2000). Fifty-Third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, *WHO Technical Report Series 896*, Geneva, Switzerland.
- [14] **Waalkes, M., P.** (2003). Cadmium carcinogenesis in review. *Mutation Research*, 533, 107–120.

- [15] **WHO** (2005). Sixty-third report of the joint FAO/WHO expert committee on food additives, *WHO Technical Report Series 928*, Geneva, Switzerland.
- [16] **WHO** (1996). Trace elements in human nutrition and health, *WHO Library Cataloguing in Publication Data*, Geneva.
- [17] **WHO** (2007). Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution, *WHO Regional Office for Europe*, Germany.
- [18] **Yüksel, D., A.** (2005). *İntrauterin gelişme geriliğinde maternal kan, kordon kanı ve plasentada ağır metal düzeyi*, Tıpta Uzmanlık Tezi, Ankara Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Kadın Hastalıkları ve Doğum Anabilim Dalı, Ankara.
- [19] **Dalkıran, T.** (2012). *Akut civa intoksikasyonunda kandaki oksidatif stres biyomarkırlarının değerlendirilmesi*, Tıpta Uzmanlık Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- [20] **Patrick, L.** (2006), Lead toxicity, a review, *Alternative Medicine Review*, 11, 1.
- [21] **Narin, I., Soylak, M.** (2003). Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination, *Analytica Chimica Acta*, 493, 205-212.
- [22] **Denkhaus, E., Salnikow, K.** (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology Hematology*, 42, 35-56.
- [23] **Grimsrud T. K. and Andersen A.** (2000). Unrecognized risks of nickel-related respiratory cancer among Canadian electrolysis workers: Review, *Scand J Work Environ Health*, 26, 338-345.
- [24] **WHO** (2007). Nickel in drinking water, *Guidelines for Drinking-water Quality*, 1-30.
- [25] **Yaman M.** (2000). Nickel speciation in soil and the relationship with its concentration in fruits, *Bulletion of Environmental Contamination and Toxicology*, 65, 545- 552.
- [26] **Biryol İ.** (1995). Analitik kimya ders kitabı, Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayınları, No:72, Ankara.
- [27] **Özcan C.** (2005). *Bazı tıbbi bitkilerde yararlı bileşiklerin ekstraksiyonu ve tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Elazığ.
- [28] **Schelkoph, G., M., Milne, D., B.** (1988). *Anal. Chem.*, 60, 2060-2062.
- [29] **Zhou, C., Y., Wong, M., K., Koh, L., L., Wee, Y., C.** (1996). Mikrowave assisted dilute acid extraction of trace metals from biological samples for atomik absorption spektrometric determination, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 585-590.
- [30] **Eskilsson, C., S., Björklund, E.** (1998). Analytical-scale microwave-assisted extraction, *Journal of chromatography A*, 902, 227-250.
- [31] **Akagün, H., Y.** (2006). *Mikrodalga ısıtma sistemlerinde yarık anten tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [32] Dolgoplova, A., Weiss, D. J., Seltmann, R., Stanley, C., Coles, B., ve Cheburkin, A., K. (2004). Closed-vessel microwave digestion. technique for lichens and leaves prior to determination of trace elements (Pb, Zn, Cu) and stable Pb isotope ratios, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 889-899.
- [33] Burguera, M., Burguera, J., L. (1998). Microwave - assisted sample decomposition in flow analysis, *Analytica Chimica Acta*, 366, 63-80.
- [34] Lattimer, R. P., Schulten, H. R. (1989). *Anal. Chem.*, 61, 1201.
- [35] Filguerias, A., Carelo, J., Lavilla, I., Bendicho, C. (2000). comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of Mg, Mn and Zn plant samples by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 53, 433-441.
- [36] Ajasa, A.M.O., Bello, M.O., İbrahim, A.O., Ogunwande, I.A., Olawore N.O. (2004). Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants Nigeria, *Food Chemistry*, 67, 71.
- [37] Gülçin, İ., Küfrevioğlu, Ö. İ., Oktay, M., Büyükkuroğlu, M. E. (2004). Antioxidant, antimicrobial, antiulcer and analgesic activities of nettle (*Urtica dioica* L.), *Journal of Ethnopharmacology*, 205-215.
- [38] Walas, S, Wojtowicz, M., Mrowiec and Zegar, W. (2004). Comparison of wet microwave digestion methods of plant materials for the determination of metals by flame atomic absorption spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1023-1032.
- [39] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. (1993). Enstrümental analiz yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*.
- [40] Url-2 <[http://www.profdrmehmetyan.com/ders\\_notlari](http://www.profdrmehmetyan.com/ders_notlari)> alındığı tarih: 15.02.2018.
- [41] Url-3 <[http://www.bayar.edu.tr/besergil/11\\_BOLUM\\_8.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/11_BOLUM_8.pdf)> alındığı tarih: 15.02.2018.
- [42] Url-4 <<https://www.universetoday.com/50883/atomic-spectra/>> alındığı tarih: 18.02.2018.
- [43] Url-5 <<https://schoolworkhelper.net/the-bohr-atomic-theory/>> alındığı tarih: 18.02.2018.
- [44] Walsh, A., Shelton, J., P., Russell, B., J. (1957). *Spectrochimica Acta B*, 317.
- [45] Wilhard, H., H. (1998). *Instrumental Methods of Analysis*, 224-253.
- [46] Tuncay, A., F. (2012). *Bakır, kurşun ve bizmutun atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalı, Kayseri.
- [47] Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H. (1997). Enstrümental analiz ilkeleri, Ankara, Bilim Yayıncılık, 673-695
- [48] Çolak, G. (2013). *Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Cu(II) tayini için akışa enjeksiyon sistemine dayalı önderiştirme yöntemi geliştirilmesi*, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Analitik Kimya Programı, Manisa.
- [49] Tokaloğlu, S. (1993). *XAD-1180 reçinesi ile bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

- [50] **Kariper, A., İ.** (2008). *Katı faz ekstraksiyonu ile eser element zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [51] **Skoog, D., A, Holler, F., J, Nieman, T., A.** (1998). Enstrümental analiz ikeleri, Çev :Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., *Bilim Yayıncılık*, Ankara.
- [52] **Kara, Şatana, E., H.** (2014). Spektrokimyasal yöntemlere giriş, Ders Notu.
- [53] **Baysal, A.** (2005). *Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı İstanbul.
- [55] **Bhuiyan, A., A.** Ders Notu, Arkansas Tech University, Chemistry Department of Physical Sciences, Russellville.  
<http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem%204414/Chapter%209.ppt>
- [56] **Arsav, S.** (2009). *Şelat yapıcı polimer kullanarak katı faz ekstraksiyon ile krom türlemesi ve FAAS ile tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [57] **Weldon, F.** (1999). Atomic spectroscopy and related topics, Semester 1.
- [58] **Özdemir N.** (1999) *Amberlit XAD-8 ile dolgulu bir kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) iyonlarının türlemesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [59] **Dedina, J., Tsalev, D., L.** (1995). Hydride generation atomic absorption spectrometry, *Willey*, Chichester, 274-310.
- [60] **Erol, E.** (2006). *Tavuk eti, yemi ve yumurtasında hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile selenyum tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara.
- [61] **Madrid, Y., Camara, C.** (1994). Lead hydride generation atomic absorption spectrometry: an alternative to electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst*, 119, 1647-1658.
- [62] **Aydın, F.** (2008). *Birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [63] **Tek, S.** (2005). *Bakır iyonlarının karmosin kaplanmış XAD-16 reçinesi üzerinde zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] **Aygün, S.** (1988). Atomik spektroskopi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Böl., Trabzon.
- [65] **Karatepe, A.** (2006). *Chromosorb-105 reçinesi ve membran filtre kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve türlemesi*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [66] **Rouessac, F., Rouessac, A.** (2007). Chemical analysis : Moder instrumentation and techniques, Second Edition, *Wiley*.
- [67] **Uzun A, Soylak, M., Elçi, L.** (2001). Preconcentration and separation with amberlite XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at trace levels at waswater and water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 54, 197-202
- [68] **Gündüz, T.** (2003). Enstrümental analiz, Gazi Yayıncılık, Ankara.

- [69] **Yeşil, E.** (2007). *Alünit cevherinin ICP-OES çalışması*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.
- [70] **Yumuşakbaş, H.** (2013). *Malatya'nın farklı yörelerinde yetiştirilen bazı kırmızı meyvelerin mineral madde miktarlarının ICP ile tayini ve yöntemin validasyonu üzerine çalışmalar*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Malatya.
- [71] **Gökgöz, B., Girgin, E.** (2016). ICP-OES indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi, *İnovatif Kimya Dergisi*, 4, 32-38.
- [72] **Kacar, B., İnal, A.** (2008). Bitki analizleri, Nobel yayını, 1, 892.
- [73] **Url-6** <[http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile\\_18407.pdf](http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_18407.pdf)> alındığı tarih: 27.03.2018.
- [74] **Demirkol, Ö.** (2014). *İndüktif eşleşmiş plazma ile metal analizleri*, Dönem Projesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, Ankara.
- [75] **Url-7** <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf>> alındığı tarih: 29.03.2018.
- [76] **Luo, D., Zheng, H., Chen, Y., Wang, G.** (2010). Ding Fenghua transfer characteristics of cobalt from soil to crops in the suburban areas of Fujian Province, southeast China, *Journal of Environmental Management*, 91, 2248-2253
- [77] **Sumczynskia, D., Koubová, E., Šenkárová, L., Orsavová, J.** (2018). Rice flakes produced from commercial wild rice: Chemical compositions, vitamin B compounds, mineral and trace element contents and their dietary intake evaluation, *Food Chemistry*, 264, 386–392
- [78] **Dökmeci, A., H.** (2005). *Gala Gölü ve gölü besleyen su kaynaklarında ağır metal kirliliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, Edine.
- [79] **Avci, H.**, (2012). Trace metals in vegetables grown with municipal and industrial wastewaters. *Toxicol. Environ. Chem.* 94 (6), 1125–1143.
- [80] **Arda, H., Helvacıoğlu, İ., A., Tokath, C.** (2015). İpsala ilçesi (Edirne) toprak ve pirinç kalitesinin bazı esansiyel ve toksik element birikimleri açısından değerlendirilmesi, *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 8, 07-13.
- [81] **Beşer, N., Karahan, A., Şenyurt, M., Sürek, H.** (2007). Ergene Nehrinden ve diğer su kaynaklarından sulanan çeltiklerden elde edilen pirinçlerde ağır metal içeriklerinin belirlenmesi, *Trakya Univ J Sci*, 8, 49-53.
- [82] **Hasnine, T., Huda, E., Khatun, R., Saadat, A., Ahasan, M., Akter, S., Uddin, F., Monika, A., N., Rahman, M., A. ve Ohiduzzaman, M.** (2017). Heavy metal contamination in agricultural soil at DEPZA, Bangladesh, *Environment and Ecology Research*, 5, 510-516.
- [83] **Krishna, A., K., Govil, P., K. ve Reddy, G., L., N.** (2004). Soil contamination due to toxic metals in Talcher industrial area, Orissa, India. *Journal of Applied Geochemistry*, 6, 84–88.
- [84] **Alghobar, M., Suresha, S.** (2017). Evaluation of metal accumulation in soil and tomatoes irrigated with sewage water from Mysore city, Karnataka, India, *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16, 49-59

- [85] **Tanvir, M., Chowdhury, A., Deacon, M., C., Steel, E., Huq, S., M., I., Paton, G., I., Price, A., H., Williams, P., N., Meharg, A., A., Norton, G., J.** (2018). Physiographical variability in arsenic dynamics in Bangladeshi soils, *Science of The Total Environment*, 612, 1365-1372.
- [86] **Lee, S., G., Kim, D., H., Lee, Y., S., Cho, S., Y., Chung, M., S., Cho, M., J., Kang, Y., W., Kim, H., J., Kim, D., S. ve Lee, K., W.** (2018). Monitoring of arsenic contents in domestic rice and human risk assessment for daily intake of inorganic arsenic in Korea, *Journal of Food Composition*, 69, 25-32.
- [87] **Wang, X., Sato, T., Xing, B., Tao, S.** (2005). Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish, *Science of The Total Environment*, 350, 28-37,
- [88] **CNSA** (1994) CNSA Tolerance limit of mercury in foods Chinese National Standard Agency, In Chinese, 171-173.
- [89] **Wu, C., Wu, G., Wang, Z., Zhang, Z., Qian, Y. ve Ju, L.** (2018). Soil mercury speciation and accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown in wastewater-irrigated farms, *Applied Geochemistry*, 89, 202-209.

## EKLER

### EK A: Analiz sonuçları.

**Çizelge A.1:** Ekim dönemi tava suyu örnekleri ağır metal derişimleri.

<b>Kod</b>	<b>Pb</b> µg/L	<b>Cr</b> µg/L	<b>Ni</b> µg/L	<b>Co</b> µg/L	<b>Zn</b> µg/L	<b>Cd</b> µg/L	<b>V</b> µg/L	<b>Ti</b> µg/L	<b>As</b> µg/L	<b>Hg</b> µg/L
<b>1-S-1</b>	2,17±0,15	28±0,6	5,00±0,052	0,481±0,002	TE	TE	2,37±0,14	TE	1,89±0,17	17,8±0,0
<b>1-S-2</b>	2,48±0,13	34,3±0,8	3,23±0,22	0,357±0,005	TE	TE	2,15±0,06	TE	2,19±0,01	17,0±0,3
<b>1-S-3</b>	2,19±0,12	33,4±0,8	3,78±0,04	0,389±0,037	TE	TE	2,68±0,1	TE	2,04±0,08	17,1±0,3
<b>2-S-1</b>	0,105±0,101	16±1,7	1,50±0,17	0,229±0,018	TE	TE	1,84±0,12	TE	1,83±0,12	20,9±1,0
<b>2-S-2</b>	0,16±0,065	10,3±0,3	1,38±0,2	0,094±0,017	TE	TE	1,85±0,25	TE	1,83±0,03	24,2±0,6
<b>2-S-3</b>	TE	28,5±0,8	1,94±0,27	0,264±0,022	TE	0,078±0,003	2,10±0,21	TE	2,25±0,11	26,5±0,2
<b>3-S-1</b>	9,71±0,87	28,6±1,3	2,79±0,06	0,375±0,027	TE	TE	3,14±0,26	TE	2,11±0,15	27,0±0,1
<b>3-S-2</b>	8,49±0,49	43,9±0,9	3,97±0,27	0,375±0,039	TE	0,091±0,013	2,47±0,15	TE	2,38±0,09	27,3±0,2
<b>3-S-3</b>	9,89±0,64	46,7±1,8	3,80±0,36	0,338±0,017	TE	TE	4,70±0,35	TE	2,33±0,22	28,0±0,1

Sonuçlar  $p \leq 0,05$  güven aralığında hesaplanmıştır.

TE: Tespit edilemedi.

**Çizelge A.2:** Hasat dönemi tava suyu örnekleri ağır metal derişimleri.

<b>Kod</b>	<b>Pb</b> µg/L	<b>Cr</b> µg/L	<b>Ni</b> µg/L	<b>Co</b> µg/L	<b>Zn</b> µg/L	<b>Cd</b> µg/L	<b>V</b> µg/L	<b>Ti</b> µg/L	<b>As</b> µg/L	<b>Hg</b> µg/L
<b>11-S-1</b>	16,4±1,2	116±4	3,11±0,32	0,775±0,032	TE	TE	4,85±0,41	TE	2,44±0,11	33,2±0,2
<b>11-S-2</b>	16,5±0,8	5,21±0,49	2,18±0,19	0,399±0,022	TE	TE	2,79±0,25	TE	1,92±0,15	34,3±0,1
<b>11-S-3</b>	18,90±0,7	5,28±0,59	3,81±0,53	0,337±0,042	TE	TE	2,43±0,01	TE	2,74±0,1	34,1±0,3
<b>22-S-1</b>	3,82±0,25	3,91±0,23	1,96±1,02	0,285±0,027	TE	TE	2,47±0,12	TE	2,53±0,3	35,3±0,1
<b>22-S-2</b>	4,71±0,67	2,23±0,1	4,44±2,66	0,236±0,004	TE	TE	2,46±0,03	TE	2,93±0,19	36,7±0,1
<b>22-S-3</b>	4,84±0,38	4,12±0,66	1,40±0,81	0,231±0,025	TE	TE	2,42±0,1	TE	2,84±0,17	37,2±0,1
<b>33-S-1</b>	20,6±1,2	19,9±0,85	5,86±0,36	0,776±0,008	TE	TE	8,70±0,21	TE	3,00±0,13	41,6±0,9
<b>33-S-2</b>	23,2±0,6	15,8±0,3	8,16±0,76	0,611±0,022	TE	TE	6,46±0,25	TE	3,24±0,12	39,3±0,2
<b>33-S-3</b>	22,9±0,2	20,9±1,1	7,90±0,07	0,754±0,026	TE	TE	9,20±0,25	TE	3,10±0,25	40,7±0,1

Sonuçlar  $p \leq 0,05$  güven aralığında hesaplanmıştır.

TE: Tespit edilemedi..



**Çizelge A.3:** Ekim dönemi tava sedimenti örneklerinde ağır metal derişimleri.

<b>Kod</b>	<b>Pb</b> mg/kg	<b>Cr</b> mg/kg	<b>Ni</b> mg/kg	<b>Co</b> mg/kg	<b>Zn</b> mg/kg	<b>Cd</b> mg/kg	<b>V</b> mg/kg	<b>Ti</b> mg/kg	<b>As</b> mg/kg	<b>Hg</b> mg/kg
<b>1-SD-1</b>	16,3±1,8	41,7±2,5	35,3±0,5	9,52±0,11	43,9±0,3	0,843±0,113	31,5±2,7	107±28	27,3±1,3	16,4±3,6
<b>1-SD-2</b>	19,6±4,8	39,8±3,1	35,6±3,7	8,67±0,30	48,2±2,9	0,865±0,106	31,7±2,4	108±1	27,6±0,4	16,2±2,3
<b>1-SD-3</b>	7,30±0,12	19,3±0,3	16,2±0,5	4,55±0,19	30,0±5,6	0,577±0,125	14,9±0,1	54,0±0,5	29,9±2,0	23,7±2,2
<b>2-SD-1</b>	13,0±0,8	11,8±0,4	13,6±1,3	4,42±0,26	55,4±9,1	0,983±0,140	16,5±3,2	230±17	2,75±0,01	TE
<b>2-SD-2</b>	17,0±3,1	30,5±2,2	12,8±0,5	8,29±0,10	114±2	1,65±0,18	43,1±0,9	641±28	3,77±0,36	TE
<b>2-SD-3</b>	16,7±7,25	26,7±0,3	24,4±0,5	8,72±0,32	116±1	1,36±0,02	42,3±0,8	528±24	4,70±0,12	TE
<b>3-SD-1</b>	10,4±0,1	71382±2838	84603±2048	13406±141	58,3±2,5	1,11±0,07	46,6±4,3	171±79	4,37±0,09	TE
<b>3-SD-2</b>	10,9±0,3	69319±4628	86588±1008	13460±340	59,1±2,1	1,20±0,01	47,7±3,2	198±57	4,46±0,31	TE
<b>3-SD-3</b>	10,6±1,0	68431±4409	85944±811	13466±183	58,8±1,0	1,12±0,06	47,2±3,7	188±102	5,45±0,63	0,227±0,133

Sonuçlar  $p \leq 0,05$  güven aralığında hesaplanmıştır.

TE: Tespit edilemedi.

**Çizelge A.4:** Hasat dönemi tava sedimenti örneklerinde ağır metal derişimleri.

<b>Kod</b>	<b>Pb</b> mg/kg	<b>Cr</b> mg/kg	<b>Ni</b> mg/kg	<b>Co</b> mg/kg	<b>Zn</b> mg/kg	<b>Cd</b> mg/kg	<b>V</b> mg/kg	<b>Ti</b> mg/kg	<b>As</b> mg/kg	<b>Hg</b> mg/kg
<b>11-SD-1</b>	29,9±0,5	50,5±2,2	34,2±0,9	9,55±0,32	131±4	1,98±0,11	37,4±1,3	232±18	5,09±0,43	2,78±0,33
<b>11-SD-2</b>	9,31±0,7	23,5±0,5	25,1±0,9	7,33±0,15	20,7±0,9	0,456±0,027	22,5±0,5	44,2±2,3	2,84±0,04	1,14±0,16
<b>11-SD-3</b>	13,0±0,7	34,2±3,1	32,9±0,8	8,67±0,35	37,3±0,9	0,723±0,022	30,0±1,2	69,0±0,3	3,14±0,19	1,41±0,20
<b>22-SD-1</b>	46,0±2,1	24,5±1,6	22,2±1,6	8,27±0,23	103±3	1,09±0,02	36,3±1,7	441±45	6,09±0,44	2,80±0,05
<b>22-SD-2</b>	43,1±2,1	19,3±0,6	16,9±0,1	6,70±0,14	80,3±1,3	0,958±0,012	32,6±0,6	358±89	4,59±0,17	1,99±0,30
<b>22-SD-3</b>	46,7±2,7	26,9±0,8	23,2±0,3	8,48±0,13	114±12	1,35±0,04	39,2±0,6	430±19	5,31±0,15	2,13±0,11
<b>33-SD-1</b>	10,8±0,7	69672±2301	84082±1137	13591±232	60,9±0,6	1,09±0,03	44,5±1,1	107±2	4,64±0,12	1,80±0,09
<b>33-SD-2</b>	8,99±0,5	70729±3488	87089±1438	13656±312	58,0±1,8	1,11±0,07	45,3±1,2	141±20	4,38±0,30	1,19±0,07
<b>33-SD-3</b>	10,5±0,7	62658±1223	83231±971	13026±91	52,0±1,8	0,956±0,041	40,9±1,1	82,2±5	4,65±0,14	0,865±0,123

Sonuçlar  $p \leq 0,05$  güven aralığında hesaplanmıştır.

**Çizelge A.5:** Hasat dönemi kavuz örneklerinin ağır metal derişimleri.

<b>Kod</b>	<b>Pb</b> mg/kg	<b>Cr</b> mg/kg	<b>Ni</b> mg/kg	<b>Co</b> mg/kg	<b>Zn</b> mg/kg	<b>Cd</b> mg/kg	<b>V</b> mg/kg	<b>Ti</b> mg/kg	<b>As</b> mg/kg	<b>Hg</b> mg/kg
<b>11-KV-1</b>	0,109±0,042	0,685±0,029	0,356±0,1	0,178±0,026	93,4±5,9	0,073±0,006	0,341±0,087	0,164±0,019	0,684±0,085	0,412±0,053
<b>11-KV-2</b>	TE	1,84±0,36	0,519±0,03	0,260±0,022	93,8±5,8	TE	0,545±0,03	TE	0,748±0,087	0,477±0,029
<b>11-KV-3</b>	TE	1,77±0,17	0,805±0,06	0,286±0,037	82,2±7,9	0,006±0,002	0,553±0,1	TE	0,649±0,019	0,353±0,08
<b>22-KV-1</b>	TE	0,968±0,16	TE	0,094±0,028	91,6±5,7	TE	0,055±0,009	0,035±0,01	0,496±0,044	0,132±0,044
<b>22-KV-2</b>	TE	1,45±0,41	3,57±0,01	0,078±0,022	83,6±2,7	TE	0,155±0,023	0,128±0,033	0,494±0,077	0,103±0,007
<b>22-KV-3</b>	TE	4,79±0,76	1,72±0,47	0,131±0,037	84,2±1	0,005±0,002	0,132±0,025	0,103±0,014	0,453±0,144	0,070±0,011
<b>33-KV-1</b>	TE	1,33±0,26	0,655±0,029	0,091±0,036	72,9±5,0	TE	0,146±0,036	0,011±0,006	0,437±0,058	TE
<b>33-KV-2</b>	TE	1,02±0,25	0,668±0,077	0,097±0,048	89,2±4,7	0,004±0,001	0,109±0,013	0,044±0,009	0,409±0,033	TE
<b>33-KV-3</b>	TE	2,41±0,26	0,579±0,075	0,132±0,008	57,5±3,7	TE	0,258±0,073	TE	0,459±0,065	TE

Sonuçlar  $p \leq 0,05$  güven aralığında hesaplanmıştır.

TE: Tespit edilemedi.

**Çizelge A.6:** Hasat dönemi pirinç örneklerinin ağır metal derişimleri.

<b>Kod</b>	<b>Pb</b> mg/kg	<b>Cr</b> mg/kg	<b>Ni</b> mg/kg	<b>Co</b> mg/kg	<b>Zn</b> mg/kg	<b>Cd</b> mg/kg	<b>V</b> mg/kg	<b>Ti</b> mg/kg	<b>As</b> mg/kg	<b>Hg</b> mg/kg
<b>11-PR-1</b>	0,859±0,028	6,57±0,03	0,237±0,01	0,118±0,006	27,7±1,9	0,026±0,003	0,011±0,005	1,63±0,03	TE	4,26±0,05
<b>11-PR-2</b>	0,893±0,165	3,98±0,08	0,239±0,03	0,153±0,02	34,6±1,8	0,046±0,009	0,058±0,004	0,736±0,03	TE	4,27±0,06
<b>11-PR-3</b>	0,78±0,048	5,16±0,17	0,364±0,06	0,107±0,009	22,6±1,9	0,036±0,004	0,087±0,004	1,26±0,01	TE	4,14±0,04
<b>22-PR-1</b>	0,254±0,039	2,04±0,05	TE	0,140±0,028	29,3±1,7	0,049±0,008	0,039±0,004	0,973±0,071	TE	3,50±0,11
<b>22-PR-2</b>	0,297±0,028	1,79±0,02	0,016±0,001	0,081±0,007	33,8±2,7	0,046±0,004	TE	0,452±0,02	TE	3,78±0,065
<b>22-PR-3</b>	0,225±0,02	1,82±0,76	TE	0,053±0,006	33,7±1,6	0,040±0,001	0,012±0,001	0,458±0,025	TE	3,62±0,061
<b>33-PR-1</b>	1,75±0,18	2,45±0,26	0,407±0,029	0,079±0,008	32,3±1	0,001±0,0001	0,098±0,002	1,34±0,03	0,113±0,027	2,18±0,09
<b>33-PR-2</b>	1,58±0,38	3,24±0,25	0,599±0,07	0,117±0,01	33,2±1,4	0,068±0,003	0,168±0,008	0,941±0,012	0,165±0,037	2,52±0,18
<b>33-PR-3</b>	1,34±0,16	3,15±0,26	0,856±0,075	0,123±0,01	33,5±1,3	0,059±0,005	0,072±0,004	1,02±0,02	0,146±0,025	1,59±0,27

Sonuçlar  $p \leq 0,05$  güven aralığında hesaplanmıştır.

TE: Tespit edilemedi.

**EK B: Yasal sınır değerleri.**

**Çizelge B.1: Toprak kirliliği yönetmeliği jenerik kirleticilerin sınır değerleri.**

Kirletici	CAS No	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)
Arsenik	7440-38-2	0,4
Cıva	7439-97-6	23
Çinko	7440-66-6	23464
Kadmiyum	7440-43-9	70
Kobalt	7440-48-4	23
Krom	7440-47-3	235
Kurşun	7439-92-1	400
Nikel	7440-02-0	1564
Titanyum	7440-32-6	312857
Vanadyum	7440-62-2	548

**Çizelge B.2: Yerüstü su kaynakları için belirli kirleticiler ve çevresel kalite standartları.**

Kimyasal Adı	CAS No	YO-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	MAK-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	YO-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)	MAK-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)
Arsenik	7440-38-2	53	53	10	20
Çinko	7440-66-6	5,9	231	5,33	76
Krom	7440-47-3	1,6	142	4,2	88
Titanyum	7440-32-6	26	42	26	42
Vanadyum	7440-62-2	1,6	97	1,6	16

YO: Yıllık ortalama.

MAK: Maksimum kabul edilebilir konsantrasyon.

**Çizelge B.3: Yerüstü su kaynakları için öncelikli maddeler ve çevresel kalite standartları.**

Madde Adı	CAS No	YO-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	MAK-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	YO-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)	MAK-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)
Kadmiyum	7440-43-9	< 0,08 (Sınıf 1)	< 0,45 (Sınıf 1)	0,2	< 0,45 (Sınıf 1)
		0,08 (Sınıf 2)	0,45 (Sınıf 2)		0,45 (Sınıf 2)
		0,09 (Sınıf 3)	0,6 (Sınıf 3)		0,6 (Sınıf 3)
		0,15 (Sınıf 4)	0,9 (Sınıf 4)		0,9 (Sınıf 4)
		0,25 (Sınıf 5)	1,5 (Sınıf 5)		1,5 (Sınıf 5)
Kurşun	7439-92-1	1,2	14	1,3	14
Cıva	7439-97-6	-	0,07	-	0,07
Nikel	7440-02-0	4	34	8,6	34



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad** : Barış Can Körükçü

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Kırklareli, 30.10.1992

**E-Posta** : bariscankorukcu@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

**Lisans** : 2015, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü.

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

2015 yılından bu yana Atatürk Toprak Su ve Tarımsal Meteoroloji Araştırma Enstitüsü'nde kimyager olarak çalışmaya devam etmekteyim.

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Körükçü B., C., Özcan C., 2017. Trakya'da Pirinç Yetiştirilen Alanlardaki Toprak Ve Sulama Sularında Ağır Metal Birikim Düzeyi Tespit Çalışması. *Trakya Üniversiteler Birliği II. Lisansüstü Öğrenci Kongresi*, Mayıs 15-16, 2017 Edirne, Türkiye.
- Körükçü B., C., Torlak C., Özcan C., 2017. Ergene Nehri İle Sulanan Çeltik Tavalalarının Sediment ve Sulama Suyunda Kobalt (II) ve Nikel (II) Birikim Düzeyleri Analizi. *V. Uluslararası Katılımlı Toprak ve Su Kaynakları Kongresi*, Eylül 12-15, 2017 Kırklareli, Türkiye.

### DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Korukcu B., C., Torlak C., Kursun F., Ozcan C., 2018. Optimization of Endosulfan Pesticide in Water Samples by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy. *8<sup>th</sup> Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry*, May 09-11, 2018 Sile/Istanbul, Turkey.