

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

**GÜBRELEME YAPILMAYAN SEBZELERDE AĞIR
METAL TAYİNİ VE SONUÇLARIN TEK
DEĞİŞKENLİ ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşenur YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR

Haziran 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜBRELEME YAPILMAYAN SEBZELERDE AĞIR
METAL TAYİNİ VE SONUÇLARIN TEK
DEĞİŞKENLİ ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşenur YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 15 / 06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....
Jüri Başkanı

.....
Üye

.....
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ayşenur YILMAZ

15.06.2015

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın gerçekleşmesinde her konuda daima yakın ilgi, anlayış ve desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda yardımını ve zamanını esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a ve Celal CANER'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM.1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM.2.	
GENEL BİLGİ	4
2.1. Organik Tarım Nedir	4
2.2. Organik Tarıma Genel Bakış Ve Tarihçesi.....	4
2.2.1. Organik tarım ilkeleri.....	5
2.2.1.1. Organik tarımın önemi	5
2.2.2. Türkiye’de organik tarım	6
2.2.2.1. Tarımsal ilaçlarının olumsuz etkileri	6
2.3. Topraklarda Eser Element	7
2.4. Gübreler ve Kimyasallar.....	8
2.4.1. Gübreleme ve zararlı etkileri	8
2.4.1.1. Toprak tuzluluğu	8
2.4.1.2. Ağır metal birikimi	10
2.4.1.3. Diğer olumsuz etkiler	11

BÖLÜM.3.

BİTKİLERDE ESER ELEMENT	12
3.1. Bitkilerin Beslenmesi İçin Gerekli Olan Elementler	12
3.2. Makro Elementler	12
3.3. Mikro Elementler	13
3.4. Ağır Metaller İle İlgili Genel Bilgi	13
3.4.1. Kadmiyum (Cd)	13
3.4.2. Bakır (Cu)	14
3.4.3. Çinko (Zn).....	15
3.4.4. Demir (Fe)	15
3.4.5. Mangan (Mn)	16
3.4.6. Nikel (Ni)	16

BÖLÜM.4.

İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA - OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ	17
4.1. ICP-OES	17
4.2. Çalışma Prensipleri	18
4.3. Numune Girişi.....	19
4.3.1. Sıvı numune girişi	19
4.3.2. Gaz numune girişi	19
4.3.3. Katı numune girişi.....	20
4.4. Girişimler	20
4.4.1. Kimyasal ve fiziksel girişimler	20
4.4.2. İyonlaşma girişimleri	20
4.4.3. Zemin ve spektral girişimler	21

BÖLÜM.5.

ESER ELEMENTLER İÇİN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	22
5.1. Yaş Yakma Yöntemi.....	22
5.2. Kuru Yakma Yöntemi	22
5.3. Mikrodalga Yöntemi.....	23
5.4. Varyans Analizi	24
5.4.1. Tek yönlü ANOVA analizi	24

BÖLÜM.6.

MATERYAL VE METOT	25
6.1. Kullanılan Cihazlar	25
6.2. Kullanılan Kimyasallar	25
6.3. Deneysel Yöntem	26
6.3.1. Yaş yakma yöntemi	26
6.3.2 Standart hazırlama	26
6.3.3 Geliştirilen yöntemin validasyonu ve uygulanmasın	27

BÖLÜM.7.

SONUÇLAR	28
7.1. Metodun Validasyonu	28
7.2. Metodun Gerçek Numunelere Uygulanması Kullanılan.....	28
7.3. Metodun Analitik Performansı	31
7.4. ANOVA Test Sonuçları	31

BÖLÜM.8.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER	33
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	41

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GF-AAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı gübrelere ait EC (elektriksel iletkenlik) değerleri (gr/gübre/Lt).....	9
Tablo 2.2. Bazı sebze ve meyvelerin toprak tuzluluğuna göre ürün kaybı	10
Tablo 6.1. ICP-OES çalışma şartları	25
Tablo 7.1. Ağır metallerin belirlenmesi için geliştirilen metodun sertifikalı referans maddelere uygulanması ve % geri kazanım değerleri.....	28
Tablo 7.2. Kurutulan sebzelerin Latince isimleri.....	29
Tablo 7.3. Ağır metallerin tahmini alımı (79 kg erişkin için) ve maksimum limit değerleri	29
Tablo 7.4. Kurutulan sera numunelerindeki ağır metal miktarı (µg/g).....	29
Tablo 7.5.1. Kurutulan Beşköprü ve Erenler sebzelerinde ağır metal miktarı (µg/g).....	30
Tablo 7.5.2. Kurutulan Karasu ve Söğütlü sebzelerinde ağır metal miktarı (µg/g).....	30
Tablo 7.6. Sera sebzeleri ANOVA test sonuçları.	31
Tablo 7.7.1. Kimyasal gübreleme yapılmayan Beşköprü ve Erenlerdeki sebzelerde ANOVA test sonuçları.	32
Tablo 7.7.2. Kimyasal gübreleme yapılmayan Karasu ve Söğütlüdeki sebzelerde ANOVA test sonuçları.....	32

ÖZET

Anahtar kelimeler: Mikrodalga yöntemi, ağır metal, sebze numuneleri, ICP OES

İçinde bulunduğumuz yüzyılda, su ve gıda numunelerindeki ağır metal kirliliği tarım, trafik, endüstri prosesleri gibi insan faaliyetlerinin bir sonucu olarak düşünülmektedir. Toprakta eser metal içerikleri hem endüstriyel ve hem de tarımsal operasyonların katkılarıyla artmıştır. Kimyasal gübreler toprakta besin maddelerinin dengesinin bozulmasına neden olur. Bunlar göz önüne alındığı zaman aşırı gübreleme işlemi sonucunda sebzelerde ağır metal birikimi olabilir. Bu da canlı metabolizması için risk oluşturmaktadır. Son yıllarda kimyasal gübreleme işlemi uygulanmayan sebzelere ilgi artmıştır. Bu çalışmada sera ve kimyasal gübreleme işlemi uygulanmayan dört farklı bölgedeki sebze numunelerindeki Cd, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn gibi bazı ağır metal içerikleri mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılarak ICP- OES ile belirlendi. Metodun doğruluğu sertifikalı referans madde (Tomato Leaves (NIST 1573a)) ile kontrol edildi. Geri kazanım değerleri % 95'in üzerinde bulundu. Deneysel sonuçlara tek değişkenli ANOVA testi uygulandı. Sebze numunelerinin her biri için Sig. değeri $p > 0,05$ ve $F < F_k$, olduğundan dolayı, grupların varyanslarının homojen olduğu ve dört bölgedeki toprak numuneleri arasında anlamlı bir farkın olmadığını görüldü.

DETERMINATION OF HEAVY METAL IN VEGETABLES THAT FERTILIZATION IS NOT APPLIED AND UNIVARIATE ANALYSIS OF THE RESULTS

SUMMARY

Keywords: Microwave digestion, heavy metal, vegetable sample, ICP OES

Heavy metal contamination in water and food samples is thought as the result of human activities such as agriculture, traffic and industrial process in this century. Trace metal contents in the soil have increased with the contributions of both industrial and agricultural operations. Chemical fertilizers cause unbalance of the food in the soil. When these facts considered heavy metal accumulation in the vegetables may be occurred because of the over fertilization. This cause risk for living metabolism. In recent years interest on vegetables that fertilization is not applied has increased. In this study some heavy metal contents such as Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn have determined via ICP-OES by using microwave solubilisation system in vegetable samples from four different regions on which greenhouse and chemical fertilization process is not applied. The validity of the method is controlled with certified reference material (Tomato Leaves (NIST1573a). Recycle values have found over 95 % percent. Univariate ANOVA test is applied on experimental results. Since Sig. value is $p > 0.05$ and $F < F_k$ for each vegetable samples, it is seen that group variants are homogenous and there is not a significant difference between the soils of the four region. The increase in production quantity which came with technological improvements has made important quality and supplier selection. Every company has its own Purchasing System. Purchasing period begins with determination of absent materials and ends with the return of the material after necessary tests in Material Control Unit or acceptance of it to the production.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz yüzyılda, su ve gıda numunelerindeki fark edilir ağır metal kirliliği tarım, trafik, endüstri prosesleri vb. gibi insan faaliyetlerinin bir sonucu olarak düşünülmektedir. Zaman geçtikçe büyük bir risk haline gelen bu metaller insanlar, hayvanlar ve bitkiler tarafından çevreden besin yoluyla kolaylıkla alınabilir [1].

Eser elementlerin vücuttaki işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktiflerken bir kısmı da enzimlerin yapısında bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır. Hatta bazıları bağışıklık sistemi için çok gereklidir. Vücuda bir eser elementin çok alınması bir diğerinin az alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Canlılar için hayati öneme sahip bir eser element çevre kirlenmesi sonucu biraz yüksek dozda alındığı takdirde organizma üzerinde zehir etkisi yapmaktadır. Bu nedenle birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış olup, günümüzde de çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [2].

Sebzeler önerilen şekilde tüketildiğinde insan metabolizması için hemen hemen tüm temel besinleri içerir [3]. Minimal işlemler de (yıkama, kesim ve paketlenme) sebzenin metabolik hızı artar, hızla giden bozulmaya neden olur ve besin değeri ve lezzeti düşer [4,5].

Bitkiler de kendi ihtiyaçlarına göre mineraller birikir; ancak, mineral içeriği genetik faktörler, toprak ve hava koşulları, gübre kullanımı ve hasatta bitki olgunluğu etkilenebilir [6,7]. Aynı zamanda gübreleme işlemi de çoğu sebzedeki ağır metal içeriğinin artmasına neden olarak insan sağlığını olumsuz etkileyebilmektedir. Sebzelerdeki mineral analizleri yaygındır ve literatürde sayısız teknikler vardır. Bunlar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) [8]

İle Alev (FAAS) veya elektro-atomizasyon (EAA) ve İndüktif Plazma Spektroskopisi (ICP) [9] atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) [10], optik emisyon spektrometresi (ICP OES) [11,3] ya da kütle spektrometresi ile birleştğinde (ICP-MS) [12].

Örtü altı sebze yetiştiriciliği, ülkemizde ekonomiye katkı sağlayan önemli bir tarımsal üretim koludur. Türkiye'de toplam 617.760'da alanda örtü altı ürün yetiştiriciliği yapılmaktadır [13]. Örtü altı yetiştiriciliğinde üretim döneminin uzun olması, daha fazla verim alınması vb. nedenlerle açıkta yapılan yetiştiriciliğe göre daha fazla gübre kullanımı gereklidir. Seralarda bilinçsiz ve aşırı kimyasal gübre kullanımı ile sürekli aynı tür bitkinin yetiştirilmesi; sera topraklarının doğal yapısının bozulması, tuzluluk ve toprak yorgunluğu gibi olumsuz koşulların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu sorunların önlenmesinde toprağın organik madde düzeyinin yükseltilmesi ve organik gübre kullanımı önemli bir çözüm yolu olarak görülmektedir [14,15].

DDT'nin 1939 yılında tarımsal ilaç olarak kullanılabilirliğinin ortaya çıkması keşfi ile tarım ilaçlarının kullanımında büyük bir artış olmuştur [16]. Tarımda yeşil devrimin başladığı 1960-1970'li yıllarda ise sentetik kimyasal tarım ilaçlarının kullanımı artmıştır [16]. Zararlıların mücadelesinde kullanılan kimyasal ilaçlar, kısa vadede çözüm olarak görünse de yanlış uygulamaların olumsuz etkileri zamanla ortaya çıkmıştır. Kuşlar, balıklar ve arılar yok edilerek doğal denge bozulmuş ve hatta besin zincirine katılan DDT'nin yağ dokusunda birikmesiyle insanlarda da toksik etkiler ortaya çıkmıştır [16].

Bunlar göz önüne alındığı zaman aşırı gübreleme işlemi sonucunda sebzelerde ağır metal birikimi olabilir. Bu da canlı metabolizması için risk oluşturmaktadır. Son yıllarda kimyasal gübreleme işlemi uygulanmayan sebzelere ilgi artmıştır.

Bu çalışmada Sakarya'nın dört farklı bölgesi Erenler, Söğütlü, Karasu ve Beşköprü'den toplanan kimyasal gübreleme uygulanmayan numuneler ile serada yetiştirilen domates, sivribiber, biber, salçalık biber, salatalık, taze fasulye, patlıcan, mısır, patates ve havuç gibi sebze numunelerinde ağır metal tayini yapıldı. Sebze numuneleri çeşme suyu ve ultra su ile sırasıyla iyice yıkandı. Sonra numuneler 65 °C'de 48 saat boyunca etüvde kurutuldu ve son olarak da porselen havanda öğütüldü. Toz haline getirilmiş sebze numunelerinin

özündürölmesi için, örneğın 1.0 g'ı 7 mL HNO₃ (% 65) ve 1 mL H₂O₂ (% 30) ile mikrodalga sisteminde parçalandı. Parçalama işleminde sonra, çözelti hacmi 10 mL'ye ultra saf su tamamlandı. ICP-OES kullanılarak ağır metal tayini yapıldı. Elde edilen sonuçlara tek değişkenli varyans analiz testi uygulandı.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİ

2.1. Organik Tarım Nedir

Organik tarım, hatalı uygulamalar sonucu kaybolan doğal dengeyi yeniden kurmaya yönelik, insan ve çevreye dost üretim sistemlerini içermekte olup esas itibariyle sentetik kimyasal ilaçlar ve gübrelerin kullanımının yasaklanması yanında organik ve yeşil gübreleme, münavebe, toprağın muhafazası, bitkinin direncini artırma, parazit ve predatörlerden yararlanmayı tavsiye eden ve bütün bu olanakların kapalı bir sistemde oluşturulmasını talep ederek üretimde miktar artışı yanında ürünün kalitesinin de yükseltilmesini amaçlayan bir üretim şeklidir [17].

2.2. Organik Tarıma Genel Bakış ve Tarihçesi

Organik tarımın ilermesi için en büyük çabayı dünyanın en büyük ikinci organik ürünler pazarı olan Almanya yapmıştır. Almanya'da organik tarım, 1893-1925 döneminde başlamıştır.

Organik tarımın öncü ülkelerinden bir diğeri ise İsviçre'dir. 1930'lu yıllarda biyodinamik çiftçiliğin başladığı İsviçre'de 1974 yılında Organik Tarım Araştırma Enstitüsü (FİBL) kurulmuştur. İngiltere'de 1946 yılında oluşturulan ve ülkedeki organik hareketlerin organizasyonuna ilişkin toprak birliklerinin (Soil Associations) temelini Albert Howar ve Eve Balfour'un toprak verimliliği ve sağlığına ilişkin çalışmalar oluşturmaktadır [18].

Konvansiyonel tarımdaki bazı pestisitlerin kullanımı sonucunda insan organizması için olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Akut ve kronik zehirlenmelere, sinir sistemi tahribatlarına ve kanser gibi hastalıklara neden olmaktadır. Aynı zamanda hücre içi DNA moleküllerinde mutasyonlara neden olmuştur [18].

2.2.1. Organik tarım ilkeleri

- a. Üretimde sürdürülebilir bir sistem kurularak yüksek kalitede üretim yapmak,
- b. Üretim sisteminde canlı sistemler ile uyumlu olmak,
- c. Geleneksel tarım sistemlerinin önemini anlamak, bu korumak ve yararlanmak,
- d. Doğal proseslerin işleyişini kavrayarak uygulamak,
- e. Toprak verimliliğini üretim kapasitesinin temeli olarak ele almak ve uygun toprak işleme, yeşil gübreleme, hayvansal gübre kullanarak toprak verimliliğini uzun dönemde korumak ve artırmak
- f. Tarımsal faaliyetlerin sonucunda çevre, insan ve hayvan sağlığını etkileyebilecek her türlü kirliliği azaltmak, sentetik kimyasal gübre, ilaç ve katkı maddelerini mümkün olduğunca kullanmamak,
- g. Üretimde tarımsal ve doğal biyoçeşitliliği korumak,
- h. Üretimde enerji tüketimini azaltmak, yerel ve yenilenebilir kaynakları doğru kullanmak,
- i. Organik tarım yöntemiyle üretilen ürünlerin tüm aşamalarında (işleme, paketlenme vb.) organik ürün özelliklerini korumak,
- j. Ulusal ve/veya uluslararası organik tarım kurallarına uygun üretim yaparak tüketicilere organik ürün güvencesi vermek.

2.2.1.1. Organik tarımın önemi

Giderek artan kimyasal gübre kullanımının yarattığı sağlık ve çevre sorunlarının çözümü olarak organik tarım bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle organik tarımın her geçen gün önemi artmaktadır. Ortaya çıkan organik tarımın önemini;

- a. Doğal dengeyi korumak.
- b. Doğadaki canlıların sürekliliğini sağlamak.
- c. Gelecek nesilleri korumak.
- d. İnsanı ve çevreyi kimyasalların olumsuz etkilerinden korumak.
- e. Doğal yollarla uzun dönemde toprak verimliliğini sağlamak ve toprak erozyonunu önlemek.

- f. Su miktarı ve kalitesini korumak.
- g. Yenilebilir enerji kaynaklarını kullanmak ve enerji tasarrufu yapmak.

2.2.2. Türkiye'de organik tarım

Ülkemizde organik tarım, 1984-85 sezonunda geleneksel ihraç ürünlerimizden kuru üzüm ve kuru incir ihracatı ile başlamış ve daha sonraki yıllarda hızla gelişme göstererek 2008 yılı verilerine göre hammadde bazında 250 ürüne yaklaşmıştır [19]. Başlangıçta organik tarımın gelişmesine yardımcı olan kuru ve kurutulmuş meyveler ile organik pamuk pazarında Türkiye halen lider ülke konumundadır. Son yıllarda destek politikaları ve sivil toplum kuruluşlarının çabalarıyla iç pazarda ekolojik ürünlere olan ilgi de artış göstermektedir. Ancak proje dışında kalan bireysel sertifika alan organik üreticilerin sayısının çok az ve verilen desteklerin yetersiz olması ve dış pazardakine benzer sözleşmeye dayalı bir sistemin kurulamaması sonucu iç pazarda gelişim istenen düzeye çıkarılamamaktadır [19].

Ülkemizde, organik tarım ürünlerinin üretimi ilk olarak çekirdeksiz kuru üzüm ve kuru incir gibi dünya pazarlarında yerleşmiş olan ürünlerimizin ekolojik olarak üretilmesinin ithalatçı firmalarca talebi doğrultusunda başlamıştır. Günümüzde, Türkiye genelinde 46 ilimizde organik tarım üretimi yapılmaktadır [20].

2.2.2.1. Tarımsal ilaçlarının olumsuz etkileri

Giderek artış gösteren tarımsal mücadele ilaçlarının, insan nüfusunun beslenmesi ve tarımsal üretimin sürdürülebilirliği açısından faydaları oldukça yüksektir. Ancak, beklenen faydaların sınırları doğru olarak çizilmediğinde veya amaç dışı kullanıldıklarında olumsuz etkileri ile karşılaşmamız her zaman mümkündür. Bu olumsuz etkilerin başında da zararlıların ilaçlara direnç kazanması gelmektedir [21].

DDT'nin 1939 yılında tarımsal ilaç olarak kullanılabilirliğinin ortaya çıkması keşfi ile tarım ilaçlarının kullanımında büyük bir artış olmuştur. Tarımda yeşil devrimin başladığı 1960-1970'li yıllarda ise sentetik kimyasal tarım ilaçlarının kullanımı artmıştır. Zararlıların mücadelesinde kullanılan kimyasal ilaçlar, kısa vadede çözüm olarak görünse de yanlış uygulamaların olumsuz etkileri zamanla ortaya çıkmıştır. Kuşlar, balıklar ve arılar yok edilerek doğal denge bozulmuş ve hatta besin zincirine

katılan DDT'nin yağ dokusunda birikmesiyle insanlarda da toksik etkiler ortaya çıkmıştır [21].

Kimyasal mücadelede özellikle sentetik böcek öldürücülerin kullanımının yaygınlaşması ile zararlıların bunlara karşı dayanıklılığı artış göstermiş ve zararlılar kontrol edilemez duruma gelmiştir. Günümüzde ise dayanıklı böcek türü sayısı 500'ü aşmıştır [21].

2.3. Topraklarda Eser Element

Topraklarda bulunan eser element konsantrasyonu oldukça düşüktür (mg.kg^{-1} veya daha az). Bakır (Cu), çinko (Zn), mangan (Mn), demir (Fe), molibden (Mo) ve bor (B) elementleri bitki büyümesi için gerekli olan elementlerdir ve mikroelementler olarak isimlendirilir. Bor hariç bu elementler aynı zamanda ağır metallerdir ve bunların yüksek konsantrasyonları bitkiler için toksiktir. Kobalt (Co), selenyum (Se) gibi diğer bazı eser elementler bitki büyümesi için gerekli değildir fakat bu elementler insan ve hayvanlar için gereklidir. Kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), krom (Cr), nikel (Ni), civa (Hg) ve arsenik (As) gibi diğer bazı eser elementler ise yaşayan organizmalara toksik etki ederler ve genelde kirletici olarak isimlendirilirler [22].

Topraklarda eser elementler çeşitli insan aktiviteleri sonucunda toprağa girmiştir. İnsan aktivite prosesleri: gübrelerde eser elementlerin kullanımı, endüstriyel ve şehrsel atıklar, sulama ve kuru atıkların kullanılmasıdır. Bunun sonucunda eser element toprağa girebilmektedir. Metal kaynaklı kimyasalların uzun süre kullanılması, kimyasal gübrelerin kullanımı ve atık su kullanımı kontaminasyona neden olabilir. Toprakta ağır metaller gibi eser elementlerin birikmesi toprak fraksiyonunu sınırlar, bitkilerde toksik etkiye ve besin zincirinin kirlenmesine neden olur.

Toprakta eser metal içerikleri hem endüstriyel ve hemde tarımsal operasyonların katkılarıyla artmıştır. Özellikle madenle ilgili endüstriyel ürünler metal kaynaklarıdır. Tarımda metal içeren maddelerin kullanımı ürün üretimini arttırmaktadır. Bitki büyümesi için kullanılan elementlerden B, Cu, Fe, Mn ve Zn, bitkiler için gerekli elementlerdir ve bu elementler bitkilerde eksiklikleri gidermektedir [23].

2.4. Gübreler ve Kimyasallar

Gübrelerin çoğu eser miktarda eser element içermektedir. Süperfosfat ve kalsiyum/magnezyum fosfat gibi fosfatlı gübreler değişik konsantrasyonlarda Cd içermektedir. Bazı P'lı gübrelerde, Cd konsantrasyonu $> 50 \text{ mg.kg}^{-1}$ dir ve bazı ülkelerde bunların kullanımı yasaklanmıştır [24].

Çiftlik gübreleri, bioatıklar ve çürümüş yapraklar gibi organik materyaller, büyük konsantrasyonda eser element içerirler. Biokatılar ve çürümüş yapraklarda Cd, Cu, Fe, Mn, Pb ve Zn'nin toplam miktarını arttırdığı ifade edilmiştir [25]. Biokati/çürümüş yaprakların tekrar tekrar kullanılmasıyla toprakların kontamine olduğu yazılmıştır [26].

Meyve üretiminde kimyasalların püskürtülmesiyle Cu ve As $1\text{-}2 \text{ kg hektar}^{-1} \text{ yıl}^{-1}$ ve Zn ve Pb $5\text{-}9 \text{ kg hektar}^{-1} \text{ yıl}^{-1}$ ilave olabilir. Metal içeren kimyasallar elma, turinçgiller, üzüm, kiraz ve şeftalilerin hastalıklarına engel olmak amacıyla kullanılır. Üzüm, turinçgil ve elmalarda Cu, Zn, Pb ve As topraklarda metal içeren kimyasalların tekrar tekrar kullanılmasıyla birikir. Çin'de 15 yıllık üzümde Cu konsantrasyonunu yükselmiştir [27]. Amerika'da yüksek Cu konsantrasyonlu fungusitler, turinçgillerdeki hastalıklara engel olmak amacıyla kullanılmaktadır [28].

2.4.1. Gübreleme ve zararlı etkileri

Gübreleme işleminin çevreye olan zararlı etkileri, etki dereceleri ve süreleri daha fazla önem taşımaktadır. Aşırı ve uzun süreli gübre kullanıldığında; topraklarda tuzlanma, ağır metal birikimi, besin maddesi dengesizliği, mikroorganizma etkinliğinin bozulması, sularda ötrofikasyon ve nitrat birikimi, havaya azot ve kükürt içeren gazların verilmesi, ozon tabakasının incilmesi, sera etkisi gibi çevresel problemler oluşmaya başlamaktadır. Kimyasal gübrelemenin çevreye olan olumsuz etkilerinden en önemlileri aşağıda belirtilmiştir.

2.4.1.1. Toprak tuzluluğu

Tuzluluk; toprakta veya sularda birim hacimde çözünebilir tuzların miktarını belirtir. Bu birikim doğal veya yapay olarak gerçekleşebilmektedir. Gübreleme ile oluşan tuzluluk yoğun yetiştiricilik yapan alanlarda yüksek konsantrasyonlarda kullanılan gübrelerin

uzun yıllar boyunca birikimi ile oluşmaktadır [29,30]. Kimyasal olarak bileşimi nötral tuzlar olan gübrelerin toprağa artan oranlarda uygulanması toprak tuzluluğunu artırmakta ve böylece ürün verimi ve kalitesi olumsuz etkilemektedir (Tablo 2.1.).

Tablo 2.1. Bazı gübrelere ait EC (Elektriksel İletkenlik) değerleri (gr/gübre/Lt) [31].

Gübre ismi	EC dS.m ⁻¹
Monoamonyum fosfat	0,86
Monopotasyum fosfat	0,72
Potasyum nitrat	1,30
Potasyum sülfat	2,05
Magnezyum sülfat	2,70
Amonyum nitrat	1,45
Amonyum sülfat	2,90

Tablo 2.1.'de de görüldüğü üzere kimyasal gübrelerin tuz içeriklerinin yüksekliği, ihtiyaç fazlası kullanımında birikim etkisiyle ciddi sorunlar oluşturabilmektedir. Ayrıca gübrelerin ayrı veya birbirleriyle kombine kullanımları sonucu tuzluluk değerinin artabileceği göz önüne alınarak analiz sonuçlarına göre gübre programları belirlenmelidir.

Yüksek tuz konsantrasyonu bitkilerin verim ve kalitelerinde azalmaya neden olabilir. Ayrıca toprağın fiziksel yapısında da özellikle Na iyonunun baskın olması durumunda önemli zararların oluşmasına neden olmaktadır [29]. Nitekim [32] tek ürün domates yetiştiriciliğinde tuzluluğun 2,5 dS.m⁻¹'ten 3,5 dS.m⁻¹'e çıkarılmasıyla üründe % 10 kayıp, 5 dS.m⁻¹'ye çıkarılmasıyla üründe % 25 ve 7,6 dS.m⁻¹'ye çıkarılmasıyla üründe % 50 oranında azalma olduğunu belirlemişlerdir. Bazı sebzeler için EC sınır değerleri Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı sebze ve meyvelerin toprak tuzluluğuna göre ürün kaybı [32].

Bitki	Eşik Değer	Toprağın EC değeri dS.m ⁻¹		
		Ürün kaybı %		
		10	25	50
Domates	2,5	3,5	5,0	7,6
Biber	1,3	2,2	3,3	5,1
Ispanak	3,7	5,5	7,0	8,0
Marul	1,3	2,1	3,2	5,2
Havuç	1,0	1,7	2,8	4,6
Patates	1,7	2,5	3,8	5,9
Elma	1,7	2,3	3,3	4,8
Çilek	1,0	1,3	1,8	2,5

2.4.1.2. Ağır metal birikimi

Tarımda kullanılan gübreler ve ilaçlardan da önemli oranlarda topraklara toksik element bırakılmaktadır. Bu toksik elementlerden en önemlileri kadmiyum, kurşun, nikel, arsenik ve bakırdır. Bu ağır metallerin toprağa ulaşması daha çok fosforlu gübreler ve bu gübrelerin hammaddelerinden kaynaklanmaktadır. Yapılan araştırmalarda fosforlu gübre üretmek için yurt dışından ithal edilen ham fosfat kayasının ağır metal içerikleri önemli oranda yüksek bulunmuştur. Diğer gübrelere kıyasla fosfat kayasının en yüksek Cd ve As konsantrasyonuna sahip olduğu saptanmıştır [33].

Son yıllarda fosforlu gübre üretiminde ham kaya fosfatının yerini alan fosforik asitin hacim ilkesine göre maksimum As, Cd, Ni ve Pb konsantrasyonu ise sırayla 114, 11,201 ve 81 mg.L⁻¹ P olarak belirlenmiştir [31]. Toprak ve sudaki Cd düzeyinin artması su canlıları, toprak verimliliği ve ekosistem faaliyetlerinde etkili olmakla birlikte bitki bünyesine geçerek fotosentez, solunum, iyon alımı, büyüme ve gelişme gibi birçok metabolik aktiviteyi etkilemektedir. Bu metabolik faaliyetleri etkilemesi nedeniyle verim ve kalitenin azalmasına yol açmaktadır [34].

Türkiye’de üretilen suni gübrelerin yaklaşık % 87’sinde Cd içeriği 8 mg.kg⁻¹ gübre sınır değerine yakın (7,5 mg.kg⁻¹ gübre) ya da 2-5 kat üzerindedir [33].

Topraktan bitkiye geçiş oranı çok ysek olan ve toprakta oldukça hareketli olan kadmiyumun çok düşük konsantrasyonlarda bile özellikle çinko noksanlığında bitkiler tarafından kolaylıkla alınması ve bitkinin yenen kısımlarında birikmesi bu metalin evre sağlığı açısından bk bir tehlike potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir [33].

2.4.1.3. Diğer olumsuz etkiler

Ysek düzeyde azotlu gübrelerin kullanıldığı topraklardaki bitkilerde nitrozamin gibi kanserojen maddeler oluşabilmektedir. Artan azotlu gübre kullanımı havayı olumsuz etkileyen amonyak ve azot oksit gazlarının çıkışlarına neden olabilmektedir [35]. Ayrıca stratosfere ulaşan N₂O ve NO gazları ise stratosferde yer alan ozonun parçalanmasına neden olmaktadır ve bu da azotlu gübrelerin aşırısı kullanımından kaynaklanmaktadır [36].

Ayrıca atmosferde bulunan ve sera etkisi oluşturduğu kabul edilen su buharı, karbondioksit, metan, hidrojen sülfür, klorlu florlu gazlar ve alt katmanlardaki troposferik ozon gibi azot oksitler de sera etkisi oluşumuna neden olmaktadır [37]. Sera etkisi, doğal bir ısınma sürecidir. Atmosferde sürekli bulunan karbondioksit ve belirli bazı gazlar tıpkı seralarda olduğu gibi Dünya'nın gerekli sıcaklığının korunmasını sağlarlar. Ancak, insan etkisiyle atmosfere daha yoğun olarak salınan bu gazlar, dünya yüzeyinin istenilenden daha fazla ısınmasına yol açar [38].

Kimyasal gübreler toprakta besin maddelerinin dengesinin bozulmasına neden olur. Bu denge bozukluğu topraktan bitkiye geçerek bitkinin verim kalitesi olumsuz etkilenmektedir. Gereğinden fazla N'lu ve P'lu gübre uygulanması topraktaki mikro besin elementleri dengesini de bozmaktadır. Ayrıca, fazla miktarda verilen P'lu gübreler toprakta mevcut olan Ca ile birlikte Zn ve Fe'in bitkiler tarafından alınmasını engeller [39].

BÖLÜM 3. BİTKİLERDE ESER ELEMENT

Bitkilerin büyümesi ve gelişmesi toprak özellikleri, iklim faktörleri ve bitkinin genetik yapısının bir fonksiyonudur. Dış faktörler; hava, ısı, ışık, su mekanik tutunma yeri ve bitki besin elementleri şeklinde sıralanabilir. Bu faktörlerden bazılarını kontrol etmek mümkün iken, bazıları kontrol dışındadır. Örneğin hava, ısı ve ışık gibi dış etkenleri kontrol etmek ve değiştirmek mümkün iken; sulama, gübreleme, tarımsal savaş ve mekanizasyon gibi uygulamaları iyileştirmek suretiyle optimum büyümeyi sağlamak mümkündür.

3.1. Bitkilerin Beslenmesi İçin Gerekli Olan Elementler

Bitkiler ihtiyaç duydukları elementleri kökleri vasıtasıyla toprak çözeltisinden alırlar. Yapılan çalışmalarda bitkinin değişik organları içerisinde 60 farklı elementin varlığı tespit edilmiştir [40]. Ancak bitki bünyesinde bulunan bu denli çok sayıdaki elementin, sadece 16 tanesi bitki gelişmesi için mutlak gerekli olan elementlerdir (B, C, Ca, Cl, Cu, Fe, H, K, Mg, Mn, Mo, N, O, P, S, Zn). Bunun dışında diğer birkaç elementin de (Al, Na, Si vs) mutlak gerekli elementler arasında yer alması gerektiğinde ileri sürülmekte ise de, bu konuda kesin bir fikir birliği mevcut değildir [40].

Makro ve mikro kavramları, bu elementlerden bazılarının daha çok önemli olduğu biçiminde yorumlanmaktadır. Bu elementlerin tümü bitki gelişmesi için mutlak gerekli elementlerdir. Ancak bunlardan bir kısmı fazla miktarda, bir kısmı ise az miktarda kullanılır. Bunlardan hangisi olursa olsun, bitki tarafından yeterince alınamadığı takdirde ürünün miktar ve kalitesi olumsuz yönde etkilenir [40].

3.2. Makro Elementler

Bitkiler tarafından topraktan alınan 13 elementten altısı diğerlerine göre daha fazla kullanılmaktadır. Bu elementler; azot, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve kükürttür. Bitki tarafından fazla miktarda kullanıldıklarından, bu elementler makro

elementler olarak isimlendirilmiştir. Bu elementlerin toprakta yeterli düzeyde olmaması bitki büyümesi yavaşlar [40].

3.3. Mikro Elementler

Demir, mangan, bakır, çinko, bor, molibden ve klor bitkiler tarafından çok az miktarlarda kullanılan besin elementleridir. Bu nedenle bunlara mikro, minor veya eser elementler adı verilir [40]. Demir ve mangan hariç, çoğu topraklar yeterli miktarda mikro element içerirler. Bu gibi mikro element noksanlığının sorun olduğu üç tür toprak mevcuttur. Bunlar; kumlu topraklar, organik topraklar ve kuvvetli alkalın topraklardır [40]. Bunun sebebi, kumlu topraklar ile organik topraklarda az miktarda mikro element bulunması ve kuvvetli alkalın koşullarda ise, bu elementlerin çoğunun elverişliliğinin düşük olmasıdır [41].

3.4. Ağır Metaller İle İlgili Genel Bilgi

Ağır metal, periyodik cetvelin geçiş elementleri adı verilen atom kütlesi nispeten büyük, kendine özgü fiziksel yapıları olan ve özgül ağırlığı 5 g/cm³'ten daha fazla olan elementleri ifade etmektedir. Fakat bu gruba atom ağırlığı 24 olan krom ile metal olmayan arsenik ve selenyumda dahil edilir [42].

Bu çalışmada analiz edilen, kadmiyum, bakır, çinko, nikel, demir, ve mangan, özellikleri şöyledir:

3.4.1. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum tabiatda çinko filizleri ile birlikte bulunur ve görünüşü ve bileşikleri itibarı ile çinkoya benzer [43]. Kadmiyum yumuşak, gümüş beyazlığında, oldukça elektropozitif ve işlenebilir bir metaldir [43]. Kadmiyum özellikle yeniden şarj edilebilen pillerde ve alaşımlarda kullanılır. Kadmiyum yerkabuğunda 1 mg/kg'dan az miktarda bulunur [43]. Atmosfere ulaşan kadmiyum çok çabuk oksitlenerek kadmiyum oksit haline dönüşür ve serpinti yoluyla tekrar yeryüzüne döner. Kadmiyumun insanlarda özellikle karaciğer ve böbrekte biriktiği belirlenmiştir [43].

Kadmiyum kirliliği jeolojik kaynaklardan değil, başta kaplama olmak üzere, atık suların alıcı ortamlara deşarj edilmesi sonucunda meydana gelmektedir. Kadmiyum zehirlenmesi karaciğer hasarı, böbrek yetmezliği ve akciğer hastalıklarına neden olur. Bu zehirlenmenin nedeni enzimlerde çinko yerine kadmiyumun geçmesidir. Çinko kullanımı arttıkça, çinko içinde bulunan kadmiyumdan ileri gelen zehirlenmeler de artar [44].

İnsan ve hayvan beslenmesinde Cd birikerek zehirli etkiye sebep olur. Cd hem hava ve hem de toprak kaynaklardan bitkilere geçtiği için kirli bölgelerde yetişen bitkilerde konsantrasyonu hızlı bir şekilde artmaktadır. Cd ile kirlenmiş bitkilerde en fazla Cd köklerde ve yapraklarda birikmektedir. En yüksek Cd değerleri buğday taneleri (14,2 ppm) ve kahverengi pirinç (5,2 ppm) için verilmiştir [40].

3.4.2. Bakır (Cu)

Bakır atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63,546 olan (29 Cu 63,546) 1B grubu elementidir [45]. Kırmızımsıtrak renkli bir metaldir [45]. Metal işletmelerinde, yakıt olarak kullanılan bazı maddelerde, elektrik kablosu, ev aleti imalinde kullanılmaktadır. Bakır, proteinlerde, oksijen, kükürt ya da azot atomları içeren bağlanma bölgelerinde sıkıca bağlanır [45].

İnsanların normal beslenme rejimi her gün 2-5 mg arasında bakır gerektirir. Kalıtsal protein seruloplazmin (Kan plazmasında bulunan protein) eksikliği aşağı yukarı bütün dokularda, özellikle beyin ve karaciğerde bakır miktarının artmasıyla birlikte gelişir [46].

Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, 100 mg/kg'dır, ancak 600 mg/kg'a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için sınır değeri 1 mg/m³tür. Ayrıca alınan doza bağlı olarak karaciğer hasarlarına, koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gün'dür [47].

3.4.3. Çinko (Zn)

Çinko mavimsi açık gri renkte, kırılgan bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Dökülmüş halde sert ve kırılgandır [44].

Bağıışıklık sisteminin düzenli çalışabilmesi için vücutta bol miktarda çinko bulunması gerekiyor. Yaraların iyileşmesi, görme duyusunun güçlenmesi diyabet hastalığı böbrek hastaları, çinko eksikliği tehlikesiyle karşı karşıyadırlar. Kırmızı et, karaciğer yumurta, deniz ürünleri, fasulye, bezelye ve fındık bol miktarda çinko içerir [47].

Topraktaki çinko birikiminin kaynağı hem endüstriyel kirlilikler hem de fazla miktarda çinko içeren ve gübrelerde bulunan doğal ham fosfattır. Yol kenarlarındaki topraklarda biriken çinkonun kaynağı ise motor alışımalarında ve oto lastiğı yapımında katkı maddesi olarak kullanılan çinko bileşikleridir [48].

3.4.4. Demir (Fe)

Demir gümüş parlaklığında, gri renkte, dövülebilen, işlenebilen, kolayca tel ve levha haline getirilebilen orta sertlikte (kobalt ile nikel arasında) bir metaldir [45]. Çekme direnci 20-25 kg/mm², uzama kabiliyeti % 40-50'dir [45]. Isı ve elektrik akımını iyi iletirse de bakıra göre düşüktür. Nemli havalarda kolay paslanır. Demirin en belirli fiziksel özelliğı, bir manyetik alan veya elektrik akımı tesiriyle manyetik olabilmesidir ki, bu özellik kobalt ve nikel gibi diğere metallere nazaran çok üstündür. Karbon, kobalt ve nikel gibi elementlerin mevcudiyeti, demirin manyetik olabilme gücünü artırır [49, 50].

Bitkilerde uygun Fe miktarı hem bitki sağlığı ve hemde insan ve hayvanlara besi sağlama açısından önemlidir. Bitkiler arasında Fe absorpsiyonu toprak, iklim ve bitki yetiştirme basamaklarına bağlıdır. Fe kolaylıkla çözünür, bitkiler oldukça fazla miktarda Fe'yi alabilir [40].

3.4.5. Mangan (Mn)

Vücutta protein sentezlenmesinde, sindirimde ve besinlerden enerji üretilmesinde görev alan önemli minerallerin içinde bulunan etkili bir elementtir. Eksikliğinde sürekli yorgunluk, hafıza problemleri, kısırlık, kilo kaybı, özellikle çocuklarda ve bebeklerde büyüme gerilimi gibi belirtiler görülür. Mangan bitkiler için de çok önemli bir elementtir ve günümüz modern tarım sektöründe vazgeçilmez bir gübresidir.

Mn alımı metabolik olarak kontrol edilmekte ve Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi iki değerlikli katyonlarınkine benzemektedir. Fakat Mn'nin pasif absorpsiyonu oluşmaktadır. Mn'nin çabucak alınıp, bitki içerisinde yerleştiği bilinmektedir. Bu nedenle Mn'de çözünmeyen organik ligantlara ne de kök dokularına bağlanmaz. Genelde kullanılabilir. Mn, asidik ve sulanmış topraklarda bulunur [40].

3.4.6. Nikel (Ni)

Beyaz renkli, yumuşak ve işlenebilir bir metal olan nikel, ferromanyetiktir ve değişik ortamlarda korozyona dayanıklıdır [45]. Orta kuvvette ve sertliktedir, elektriksel iletkenliği iyidir. Nikel, alaşımlarda, madeni paralarda, metal levha yapımında ve katalizör olarak kullanılır [45]. 1000 g toprakta 10 ile 50 mg arasında olan nikel miktarı ise kabul edilebilme sınırlarında sayılmaktadır. Nikel genelde bazı motorlu araç parçalarının krom kaplamasında kromla birlikte kullanılmaktadır.

Nikel kirliliği başta endüstriyel faaliyetler olmak üzere, mineral ve organik gübreler, kimyasal ilaçlar, nikel katkılı dizel yakıtlar ve motor yağlarının egzozla yayılması, yerleşim yeri, endüstri, rafineri ve kanalizasyon atıklarından kaynaklanmaktadır. Bu atıklardaki nikel ağır metali toprağa ve havaya dağılır, bitkilere de geçişi kolay olur [51]. Ni, topraktan bitkiler tarafından hemen alınır. Bitki ve iklim faktörleri bitkilerle Ni alımını etkiler. Fakat en önemlisi toprağın pH'sıdır.

Çevresel Ni kirlenmeleri, bu metalin bitkilerdeki konsantrasyonunu etkiler. Aerosol kirliliği olan ekosistemlerde bu metal bitkinin yukarı kısımlarda fazla konsantre olur. Fakat yaprak yüzeylerinde yıkamayla kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Kanalizasyon çamurları bitkilerde Ni kirliliğinin çok ciddi kaynaklarıdır [52].

BÖLÜM 4. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ

ICP-OES elementlerin aynı anda nicel tayinin de kullanılan analitik metotlardan bir tanesidir. ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşma bir plazmayı üretir. Argon gazı akımında ilk elektronları oluşturulması, bir elektron kaynağı ile sağlanır. Argon gazı ile çarpışmalar böylece argon iyonları daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlar. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 10000 K'e kadar yükselir. Plazmanın içine giren örnek çözeltisi, atomlaşır ve uyarılır. ICP yönteminin avantajları; yüksek sıcaklıklara ulaşabilmesi, plazma sıcaklığında her bölgede aynıdır ve bu nedenle self absorpsiyon ve self dönüşüm etkileriyle karşılaşmaması, örnek çözeltinin plazma içerisinde oldukça uzun alıkonma süresine sahip olması ve atomlaştırılması, uyarma işlemlerinin inert kimyasal çevrede gerçekleşmesidir [44].

4.1. ICP-OES

İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisinin temel prensibi yüksek derişimde katyon ve buna eşdeğer derişimde elektron içeren, elektriksel olarak iletken bir gaz ortamı olan plazmada, atomlar ve iyonların uyarılması ile yaydıkları emisyonun ölçülmesidir.

Plazma görüntüsü alev gibi olmakla beraber bir yanma olayı yoktur. ICP kaynağı iyonlaşması bir argon gazı akışı ile genellikle 27 veya 40 MHz'lik güçlü bir radyo frekans alanını eşletirmesi ile elde edilir. Örnek genellikle sıvı fazda, aerosol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir. ICP-OES cihazında, aerosol tanecikleri plazmada içerisinde ilk olarak kurur daha sonra da parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve

oluşan atom ve iyonlar uyarılır. Analit elementin atomik ve iyonik çizgileri bir spektrometre ve uygun bir bilgisayarla değerlendirilerek analiz edilir [53].

Bir radyo frekansı yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağıdır. (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için argon gaz akısı girdaplı olarak geçirilir. Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir [54].

Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin deger emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağı, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır. ICP'de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında birçok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hatta için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir [54,55].

4.2. Çalışma Prensibi

İç içe yerleştirilmiş üç kuartz tüpten en içteki, bir sisleştirme odacığı ve nebulizöre bağlanır. Diğer iki tüp ise argon gazı gönderilir. İçinden su geçen bakır boru şeklindeki indüksiyon bobini ile kuartz tüpün üst tarafı sarılmıştır. En dış boruya, boru çeperine teğet şekilde 15 L/dak hızla gönderilen argon gazı plazmanın korunmasını sağlar, soğutucu görevi görür ve böylece plazmanın kuartz tüpü erimesini engeller. En içteki

borudan 1 L/dak hızla akan argon ise örneğin plazmaya taşınması sağlanır. Organik çözücülerde çalışıldığında ortadaki tüpe argon gazı 1 L/dak hızla da gönderilebilir.

Plazmayı başlatmak için tesla bobini ile argonda ilk iyonlaşma yapılır ve oluşan ilk çekirdek elektronlar güçlü radyofrekans alanda yüksek enerjiye ulaşarak çarptıkları diğer argon atomlarını da iyonlaştırırlar. Elektron derişimi ve enerjisindeki artışı sonucu çarpışma ile uyarma gerçekleşir ve bunun sonucu alev benzeri boşalım gözlenir. Aerosol gaz akışı plazmanın merkezine girer ve torroidal bir yapı oluşturur. Örnek çözeltisi sis biçiminde uzun ve dar merkez kanalı boyunca ilerleyip, 5000-10000 °C sıcaklığa erişmiş plazma ortamına ulaşır [56].

Enerjinin korunumu yasasına göre; bir atom ışıma yapacaksa, öncelikle bu atomun plazma gibi yüksek enerjili bir harici kaynak tarafından yayılan yüksek enerjiyi absorplaması gereklidir. Sonra, atomlara sağlanacak daha fazla enerji ile elektronlar uyarılmış seviyeye geçerler [57].

4.3. Numune Girişi

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı numunelerin cihaza girişi için gerekli olan birçok değişik aletle kullanılabilir bir cihazdır [48].

4.3.1. Sıvı numune girişi

Sıvı örneklerin kullanımında çoğunlukla sisleştirme yöntemi kullanılır. Metotta sıvının girişi, uyarılma kaynağına aerosol halinde gönderilmesiyle sağlanır. Sisleştirme teknikleri basittir, güvenilir ve bağıl olarak ucuzdur. Dezavantajı ise yavaş olusu, girişimlerin oluşması ve % 99,5 oranına kadar numunenin atık olmasıdır [48].

4.3.2. Gaz numune girişi

Gaz numuneleri herhangi bir isleme tabii tutulmadan doğrudan ICP'ye gönderilebilirler [58].

4.3.3. Katı numune girişi

Katı numune girişi, sıvılara ait yapılan araştırmalar kadar ayrıntılı araştırılmamıştır. Kalibrasyon, numune ortamı ve analitik performans göz önüne alındığında bazı tekniklerin zorluğu vardır. Buna rağmen, doğrudan girişi, ark ya da kıvılcım kaynaklı aletler, elektrotermal buharlaştırma ve lazer aşındırma uygulamaları katı numune girişi için başarılı olarak uygulanmaktadır [48].

4.4. Girişimler

Mevcut analitik tekniklerin hiçbiri için girişim tamamen yoktur denilemez. Belirli bir analiz için tercih edilen cihaz, o analize ait gerekliliklere sahip olmalıdır. ICP-OES tekniğine ait bazı temel girişimler aşağıda anlatılmaktadır [59].

4.4.1. Kimyasal ve fiziksel girişimler

Argon plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık nedeniyle (10000 K) ICP'deki kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrılması için oldukça yeterlidir. Plazma oksijen içermemektedir. Fiziksel girişimler; numune tüketimi, numune taşınma hızında değişimler ve damlacık oluşum işlemi nedeniyle oluşur. Tüketim hızı oldukça küçük olduğundan, bu işlemlerin ICP üzerinde belirgin bir etkileri yoktur. ICP'de numune akış hızı peristaltik pompa ile kontrol edilir. Bu sayede fiziksel girişimler en aza düşürülür ve numune alım hızı numune viskozitesinden bağımsız hale gelir [48].

4.4.2. İyonlaşma girişimleri

Numune içerisindeki analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve tayin edilecek türlerin atom veya iyon derişimlerinin değişmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının elektronca zengin olması yüksek sıcaklık ortamının iyonlaşma etkisini tamponlar ve ICP de oluşan iyonlaşma oranının sabit kalmasını sağlar [60,61].

4.4.3. Zemin ve spektral girişimler

Zemin değeri girişimleri; uyarıcı kaynağının analitin dalga boyunda ışık yaymasından kaynaklanır. Spektral girişimler ise, numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşur. Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değeri düzeltilmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılmasıyla en aza indirgenebilir [60,61].

BÖLÜM 5. ESER ELEMENTLER İÇİN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Örneklerin çözülmesinde için genellikle üç temel yöntem kullanılır: Yaş yakma, kuru yakma, mikrodalgada çözünürleştirme. Bu yöntemlerden hangisinin seçileceği gıdanın tipine, kullanılacak donanım ve analizi yapılacak olan elemente bağlıdır. Kül etme yöntemleri aynı zamanda gıdalarda bulunan çok özel minerallerin analizi için örnek hazırlamanın ilk basamağı olarak kullanılır.

5.1. Yaş Yakma Yöntemi

Bu yöntemde, katı örnekler homojenize edildikten sonra sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Bir beher içerisinde kurutulan örnekten belirli bir miktarda tartılarak üzerine çözünürleştirmede kullanılacak olan reaktif ilave edilir. Kullanılabilecek reaktifler genellikle inorganik asit veya karışımlarıdır. Reaktif ilavesinden sonra örneğin bulunduğu beher üzerine saat camı kapatılarak sıcak plaka üzerinde örnek çözülür. Çözünme zamanı kullanılan reaktiflere (örneğin $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ için bu süre 10 dakika) göre değişir. Çeker ocakta çözelti berraklaşmaya kadar çözünürleştirme işlemine devam edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti deiyonize su ile seyreltildikten sonra süzülür ve analiz edilir [62].

5.2. Kuru Yakma Yöntemi

Bu yöntemde ise homojen hale getirilen katı örnekler kroze alınır. Bazı çalışmalarda kül etme işlemi hızlandırmak için katı örnekler üzerine etil alkol eklenerek 400 °C'de ön yakma işlemi yapılır. Krozeler kül fırınına yerleştirilir. Daha sonra kül fırının sıcaklığı 500-700 °C'ye ayarlanır. Krozede yanmamış madde kalmayana kadar (yaklaşık 2 saat) yakma işlemine devam edilir. Krozede elde edilen kül rengi açık gri ise yakma işlemi tamamlanmıştır. Daha sonra krozeler oda sıcaklığına kadar soğutulur ve asit/asit karışımları ilave edilerek örnek çözülür. Son olarak çözelti deiyonize su ile seyreltildikten sonra süzülür ve analiz edilir. Kuru yakma yönteminde sadece fırına

ihtiyaç duyulması ve çok çeşitli örneklere uygulanabilir olması avantaj gibi görünmekle beraber bazı elementlerin bu işlem sırasında buharlaşması ve bazı kirlenmelerin oluşması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Kuru yakmada kullanılan krozeler de oldukça önemlidir. Kuartz krozeler özellikle asit ve halojenlere dayanıklı olup bazlara karşı dayanıklı değildir. Porselen krozeler ise kuartzta benzer özellik gösterirler. Ancak bazı elementler bu krozelerin çeperlerine yapışabilir. Bu nedenle kullanılmadan önce asitlerle yıkanmalıdır. Paslanmaz çelik krozeler asit ve bazlara dirençli olmalarına karşın elementlerin analizinde kullanılamaz. Platin kroze inert olmasından dolayı analizlerde tercih edilmelidir. Ancak platin krozeler diğer krozelere göre çok pahalıdır [63].

5.3. Mikrodalga Yöntemi

Geleneksel kullanılan yaş ve kuru örnek hazırlama yöntemlerinde büyük hacimli reaktifler kullanılır ve fazla zaman tüketilir. Ayrıca açık kaplarda ve yüksek miktarda reaktiflerle çalışıldığından örneğin kirlenme riski yüksek olur. Bu çalışmalar sırasında çıkan dumanlar aşındırıcı oldukları için, analizi yapan kişiye ve çevreye zarar verir. Bu nedenle bir diğer çözme tekniği olan mikrodalga çözünürleştiriciler temiz kimya prensibiyle bu sistemlerin yerini almaya başlamıştır. Mikro dalga ilk kez 1975 yılında yaş yakma açık sistemlerde hızlı ısıtma amacıyla kullanılmıştır. Biyolojik örneklerin erlenmayer içinde asitle parçalandığı konvansiyonel yöntemle 1-2 saat süren parçalama süresi mikrodalga ısıtma ile 5-15 dakikaya indiği belirlendikten sonra mikrodalga ile yeni örnek hazırlama teknikleri hızla gelişmeye başladı. Başlangıçta bu işlemler cam kaplarda ve açık teflon kaplarda yapılırken şimdi bu işlem için kapalı kaplar tercih edilmektedir. Çözünürleştirme için kapalı kapların kullanılması zararlı buharların yayılmasını ve örnek kirlenmesini engellerken, kolay uçucu minerallerin de örnekten uzaklaşmasını önler. Bu sistemde basınç ve sıcaklık programı yardımıyla çözünürleştirme yapılır. Bu nedenle mikrodalga ile çözünürleştirmede basınç, sıcaklık, süre ve çözünürleştirme için kullanılan reaktif seçimi önemlidir. Çözünürleştirme için genellikle nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit, sülfürik asit, perklorik asit kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ve bunların değişik kombinasyonları da kullanılabilir. Ayrıca katı örneklerin çözülmesi için 10 ml gibi diğer yöntemlere göre oldukça az miktarda çözücüler kullanılır. Ayrıca geleneksel ısıtma metotlarında ısı, gıda maddesine konduksiyon, konveksiyon ve/veya radyasyon ile transfer olurken mikrodalga ısıtmada tersine ısı direkt olarak gıda maddesinin içine girer. Bu yüzden mikrodalga ısıtma geleneksel ısıtmaya göre daha hızlıdır. Bunun yanında mineral

asitler, mikrodalga enerjisini aniden ısıya dönüştürdüklerinden örneğin ısınması hızlı olur ve reaksiyon kısa sürede tamamlanır. Modern analiz laboratuvarlarında mikrodalga çözünürleştirme yöntemleri eser ve ultra eser elementlerin analizinde örneğin çözünürleştirilmesinde gittikçe yaygınlaşarak kullanılmaktadır. Özellikle un, buğday, yenilen deniz ürünleri, şarap gibi farklı gıda maddelerinde ve referans maddelerde eser element analizlerinde farklı çözünürleştirme yöntemleri kullanılmış ve en iyi sonucun mikrodalga çözünürleştirmenin verdiği görülmüştür [64,65].

5.4. Varyans Analizi Nedir

Varyans analizi veya ANOVA, İngilizce Analysis of Variance sözcüklerinin kısaltmasıdır. Varyans analizi iki yada daha fazla ortalama arasında fark olup olmadığı ile ilgili hipotezi test etmek için kullanılır. Varyans analizinde bağımlı ve bağımsız değişkenlerden bahsedilir. Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisi araştırılır.

En basit şekliyle "Varyans Analizi" birkaç grubun ortalamalarının birbirine eşit mi eşit değil mi olduğunu anlamak için yapılır. İki grup için yapılan t-test sınavasını çoklu-gruplar için genelleştirir. Üç veya daha fazla sayıda (gruplar için veya değişkenler için) ortalamaların istatistiksel anlamlılığının sınama ile karşılaştırılması için Varyans Analizleri daha faydalı olacağı gerçeği ortaya çıkmaktadır [66].

5.4.1. Tek yönlü ANOVA analizi

Eğer gruplar arasında sadece tek bir faktörün etkisine bakılacaksa tek yönlü varyans analizi yapılır. Her yöntem için tekrar ölçümler arasında rastsal bir değişkenlik olacaktır. Ancak bu, rastsal ölçüm hatalarından kaynaklanıyorsa sadece rastsal deney hatalarına ait yaklaşık bir değeri verecektir. k metodun farklı olup olmadığını anlamak için yöntemler arasındaki farklılığın incelenmesi gerekir.

BÖLÜM 6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada incelenen ağır metallere Cd, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn konsantrasyonları SPECTRO ARCOS model ICP-OES ile ölçüldü. Analizler de ultra saf su, analitik saflıkta H₂O₂ ve HNO₃, CRM olarak NIST 1573a Tomato Leaves 100 µg/L multi standart çözeltisi kullanıldı. Tablo 6.1.'de analizi yapılan elementler için ICP-OES cihazı ile ilgili çalışma şartları verilmiştir.

Tablo 6.1. ICP-OES çalışma şartları

Cihaz	SPECTRO ARCOS
Görüş yüksekliği	12 mm
Dalgaboyu	nm
Replikasyon	3
RF	1450W
Plazma gaz akışı	18,0 L/dk
Yardımcı gaz akışı	1,5 L/dk
Pompa hızı	25 rpm

Analizi yapılacak elementlerin (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, ve Zn) kalibrasyon çözeltileri için ICP multielement standart çözeltisi (100 µg/ml) kullanıldı. ICP-OES ile çalışılan tüm elementler için kalibrasyon noktaları (10 nokta) 4-0,08 mg/L aralığında hazırlandı.

6.2. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmanın tüm aşamalarında Merck tarafından üretilmiş analitik saflıkta asitler ve diğer kimyasallar kullanıldı. Kullanılan HNO₃ suprapur kalitedeydi.

Çözeltilerin hazırlaması için destile deiyonize su (Milli-Q Millipore 18,2 MΩ cm⁻¹ direnci) kullanıldı. Tüm plastik ve cam malzemeler bir gece % 10 v/v HNO₃ çözeltisi içinde bekletildi ve daha sonra ultra saf su ile yıkandı. Çalışmada kullanılan multi standart, ICP-OES standart stok multi standart 100 µg.L⁻¹ (Merck) çözeltisinin günlük olarak art arda seyreltilmesiyle elde edildi. Çözünürleştirme için % 65'lik HNO₃ ve % 30'luk H₂O₂ kullanıldı.

Çalışmada Sertifikalı Standart Referans madde olarak NIST 1573a Tomato Leaves kullanıldı.

6.3. Deneysel Yöntem

Farklı bölgelerden toplanan kimyasal gübreleme işlemi uygulanmayan sebze numuneleri ile sera numunelerindeki ağır metal miktarı tayin edildi. Mikrodalga ile çözünürleştirme metodu uygulanarak ICP-OES ile analiz edildi. Ayrıca metodun validasyonunun sağlanması için sertifikalı referans madde kullanıldı.

6.3.1. Yaş yakma yöntemi

Yaş yakma işlemi için sera ve kimyasal gübreleme işlemi uygulanmayan sebze numunelerinden 1'er gram tartıldı. % 65 lik HNO₃ çözeltisinden 7 mL, % 30'luk H₂O₂ çözeltisinden de 1 mL alınıp numune üzerine ilave edildi. Mikrodalga koşulları; 1. Adım 5 dk 90 °C, 2. Adım 4 dk 90 °C, 3. Adım 5 dk 180 °C 4. Adım 16 dk 180 °C ve soğutma 8 dk olarak ayarlandı. Bu işlemten sonra her bir numune ultra saf su ile 10 mL' ye tamamlandı.

6.3.2. Standart hazırlama

100 µg.L⁻¹ multi standart çözeltisi kullanılarak 0,01 ppm, 0,05 ppm, 0,08 ppm, 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,4 ppm, 0,8 ppm, 1 ppm, 2 ppm ve 4 ppm standart çözeltileri % 3,6'lik HNO₃ kullanılarak hazırlandı.

6.3.3. Geliştirilen yöntemin validasyonu

Bu geliştirilen metot NIST 1573a Tomato Leaves ile valide edildi. Standart referans maddelerinin 0,30 g'ı 7 mL HNO_3 (% 65) ve 1 mL H_2O_2 (% 30) ile mikrodalga sisteminde parçalandı.

Parçalama programı; 1. Adım 5 dk 90 °C, 2. Adım 4 dk 90 °C, 3. Adım 5 dk 180 °C, 4. Adım 16 dk 180 °C ve soğutma 8 dk olarak ayarlandı. Bu işlemten sonra her bir numune ultra saf su ile 10mL'ye tamamlandı. Optimum şartlarda ICP-OES ile analiz edildi.

HNO_3 (% 65) ve 1 mL H_2O_2 (% 30) ile mikrodalga sisteminde parçalandı. Parçalama işleminden sonra, çözelti hacmi 10 mL'ye ultra saf su tamamlandı. ICP-OES kullanılarak ağır metallerin tayini yapıldı.

Bu çalışmada, Sakarya'nın dört farklı bölgesi Erenler, Söğütlü, Karasu ve Beşköprü'den toplanan kimyasal gübreleme uygulanmayan numuneler ile sera da yetiştirilen domates, sivribiber, biber, salçalık biber, salatalık, taze fasulye, patlıcan, mısır, patates ve havuç gibi sebze numunelerinde Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, ve Zn tayini yapıldı. Sebze numuneleri önce çeşme suyu sonra da ultra saf su ile iyice yıkandı. Plastik bıçak yardımıyla küçük parçalar haline getirildi. Sonra numuneler 65 °C'de 48 saat boyunca etüvde kurutuldu ve son olarak da porselen havanda öğütüldü. Toz haline getirilmiş sebze numunelerinin çözündürülmesi için, örneğin 1.0 g'ı 7 mL HNO_3 (% 65) ve 1 mL H_2O_2 (% 30) ile mikrodalga sisteminde parçalandı. Parçalama işleminden sonra, çözelti hacmi 10 mL'ye ultra saf su tamamlandı. ICP-OES kullanılarak ağır metallerin tayini yapıldı.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

7.1. Metodun Validasyonu

Bu metod NIST 1573a Tomato Leaves ile valide edildi. Standart referans maddelerin 0,30 g'ı 7 mL HNO₃ (% 65) ve 1 mL H₂O₂ (% 30) ile mikrodalga sisteminde parçalandı. Sonuçlar aşağıdaki Tablo 7.1'de verildi.

Tablo 7.1. Ağır metallerin belirlenmesi için geliştirilen metodun sertifikalı referans maddelere uygulanması ve % geri kazanım değerleri

Elementler	Sertifika değerleri	Elde edilen değerler	% Geri Kazanım
Cd	1,52 ± 0,04	1,48 ± 0,03	97,4
Cu	4,70 ± 0,14	4,0 ± 0,08	95,7
Fe	368 ± 7	350 ± 5	95,1
Mn	246 ± 8	235 ± 4	95,5
Ni	1,59 ± 0,07	1,52 ± 0,03	95,6
Zn	30,9 ± 0,7	30,5 ± 0,2	97,4

Tablo 7.1'de görülebileceği gibi deneysel verilerden elde edilen değerlerle sertifikalı değerler iyi bir uyum içindedir. Bu sonuçlar önerilen mikrodalga ile çözünürleştirme metodunun gerçek numunelerde ağır metal analizi için önerilen yöntemin geçerliliğini göstermektedir.

7.2. Metodun Gerçek Numunelere Uygulanması

Yapılan çalışmada dört farklı bölgeden (Erenler, Söğütlü, Karasu ve Beşköprü) toplanan kimyasal gübreleme işlemi uygulanmayan sebze numuneleri ile serada yetiştirilen domates, sivribiber, biber, salçalık biber, salatalık, taze fasulye, patlıcan, mısır, patates ve havuç gibi sebze numunelerinde Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, ve Zn metallerin tayini yapıldı. Standart referans madde olarakta NIST 1573a Tomato Leaves kullanıldı.

Tablo 7.2. Kurutulan sebzelerin Latince isimleri

Numuneler	Latince isimleri
<i>Salçalık Biber</i>	<i>Capsicum Annuum</i>
<i>Çeri domates</i>	<i>Solanum lycopersicum</i>
<i>Mısır</i>	<i>Zea Mays Var. Rugosa</i>
<i>Salatalık</i>	<i>Cucumis Sativus</i>
<i>Pathcan</i>	<i>Solanum Melongena</i>
<i>Taze Fasulye</i>	<i>Phaseolus vulgaris</i>
<i>Sivri Biber</i>	<i>Capsicum Frutescens</i>
<i>Biber</i>	<i>Capsicum Annuum</i>
<i>Domates</i>	<i>Lycopersicon Esculentum</i>
<i>Patates</i>	<i>Solanum Tuberosum</i>
<i>Havuç</i>	<i>Daucus carot</i>

Tablo 7.3. Ağır metallerin tahmini alımı (70 kg erişkin için) ve maksimum limit değerleri (WHO)

Elementler	Sebzelerde	Maksimum limit	Referans	Maksimum limit (mg/kg) (WHO)
Cd	19,5 lg/hafta	490 lg/hafta	PTWI, WHO	0,3
Cu	0,85 mg/gün	35 mg/gün	PMTDI, WHO	40
Zn	2,04 mg/gün	21 mg/gün	RfD, EPAc	60
Fe	20,13 mg/gün	56 mg/gün	PMTDI, WHO	48

Tablo7.4. Kurutulan sera numunelerindeki ağır metal miktarı (µg/g)

Numuneler	Sera Sebzeleri				
	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Salçalık Biber	3,26±0,01	8,19 ±0,03	3,28 ±0,04	T.E	7,66±0,07
Çeri domates	2,59±0,02	8,78 ±0,03	3,78 ±0,02	T.E	9,42±1,16
Mısır	2,89±0,01	28,91 ±3,32	6,26 ±0,01	2,78±0,02	14,63±1,12
Salatalık	2,49 ±0,07	6,32 ±0,03	4,12 ±0,02	T.E	10,95±0,09
Pathcan	4,29 ±0,02	15,41 ±2,18	4,43 ±0,03	T.E	12,38±1,14
Taze Fasulye	0,84 ±0,04	9,48 ±0,04	2,57 ±0,07	T.E	16,63±2,24
Sivri Biber	5,09 ±0,02	12,7 ±1,1	4,57 ± 0,02	0,26±0,01	13,37±1,09
Biber	4,47 ±0,06	17,45 ±3,10	4,70±0,11	T.E	12,72±2,10
Domates	3,47 ±0,04	8,29 ±0,07	3,16±0,04	T.E	16,46±3,19
Patates	0,97 ±0,01	27,49 ±3,15	2,52±0,02	0,55±0,01	6,20±0,20
Havuç	2,55 ±0,03	7,94 ±1,12	2,33±0,03	1,05±0,02	14,14±2,17

Tablo 7.5.1. Kurutulan Beşköprü ve Erenler sebzelerinde ağır metal miktarı ($\mu\text{g.g}^{-1}$)

Numuneler	Beşköprü sebzeleri				Erenler sebzeleri			
	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu	Fe	Mn	Zn
Salatalık	3,13±0,03	6,93±0,08	2,73±0,04	15,22±1,71	T.E	1,84±0,03	5,88±0,04	9,33±0,04
Salçalık biber	3,17± 0,09	10±1	3,39±0,03	10,2±1,2				
Çeri domates	1,98±0,01	5,58±0,04	2,61±0,01	5,89±0,07	1,58±0,01	6,42±0,02	1,69±0,03	9,1±0,4
Patlıcan	2,5±0,2	8,48±0,04	3,7±0,3	15,82±1,54				
Sivribiber	5,86±0,03	11,74±0,08	4,17±0,02	16,41±2,12				
Biber					3,25±0,03	17,58±1,13	5,08±0,03	11,83±1,10
Domates					3,48±0,01	6,13±0,02	1,75±0,02	11,83±0,07
Havuç					1,75± 0,01	3,77 ±0,01	1,21 ±0,02	7,88 ±0,04

T.E: Test edilemedi.

Tablo 7.5.2. Kurutulan Karasu ve Söğütlü sebzelerde ağır metal miktarı ($\mu\text{g.g}^{-1}$)

Numuneler	Karasu sebzeleri				Söğütlü sebzeleri			
	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu	Fe	Mn	Zn
Salatalık	2,97±0,02	7,57±0,04	3,02±0,01	10,97±0,06	2,48±0,03	8,19±0,04	2,13±0,03	9,93±0,03
Salçalık biber					2,3±0,1	6,64±0,02	1,78±0,03	9,0±1,1
Mısır	0,88±0,02	10,45±0,09	3,34±0,03	19,2±2,3				
Patlıcan	1,71±0,02	7,4±0,4	2,7±0,1	9,33±0,09	0,74±0,02	3,55±0,02	1,77±0,03	7,54±0,06
Tazefasulye	1,57±0,01	13,37±0,02	4,16±0,03	12,85±0,01				
Sivribiber	3,33±0,01	10,96±0,06	3,25±0,02	9,25±0,06	2,04±0,01	7,06±0,06	2,11±0,02	7,68±0,04
Domates	1,92±0,02	7,62±0,03	2,37±0,01	8,04±0,06	2,75±0,04	7,18±0,09	2,16±0,02	7,93±0,01
Patates					2,75±0,03	14,2±0,4	2,0±0,02	10,3±0,02

T.E: Test edilemedi.

7.3. Metodun Analitik Performansı

Çalışmada metodun analitik performansı standart referans madde olarak NIST 1573a kullanılarak optimum koşullar altında değerlendirildi. Standart referans maddelerin 0,30 g'ı 7 mL HNO₃ (% 65) ve 1 mL H₂O₂ (% 30) ile mikrodalga sisteminde parçalandı. Daha sonra ICP–OES ile ağır metal tayini yapıldı. Verilerden elde edilen sonuçlar sonucunda geri kazanım yüzdesi 95'nin üzerinde bulundu.

7.4. Anova Test Sonuçları

ANOVA tablosundaki sig. (anlamlılık (p)) değeri incelenir. $p > 0,05$ ise gruplar arasında anlamlı bir fark yoktur. $p < 0,05$ ise gruplar arasında incelenen özellik bakımından anlamlı fark olduğu anlaşılır. Örneğimize ait ANOVA tablolarında p değerimiz ($p > 0,05$) olduğundan gruplar arasında anlamlı fark olmadığı görülmektedir.

Analiz edilen numuneler de tek farklı etken toprak olduğu için ANOVA tek etken testi uygulandı. Elde edilen sonuçlar tablolar da verildi. $p > 0,05$ ten büyüktür ve $p > 0,05$ ise varyanslar homojen dağılmıştır. Bu da bize elde edilen sonuçlar arasında yani topraklar arasında anlamlı bir fark olmadığını göstermektedir.

$F < F_k$, $p > 0,05$ olduğundan dolayı, sıfır hipotezini kabul edilir, yani toprak özellikleri bakımından anlamlı bir etkiye neden olmamaktadır.

Tablo 7.6. Sera sebzeleri ANOVA Test sonuçları

Sera Sebzeleri			
Elementler	P-değeri	F	F ölçütü
Cu	0,999	0,004	3,354
Fe	0,391	0,971	3,354
Mn	0,998	0,001	3,354
Ni	0,990	0,009	3,354
Zn	0,999	0,000	4,255

Tablo 7.7.1. Kimyasal gübreleme yapılmayan Erenler ve Beşköprüdeki sebzelerin ANOVA test sonuçları

Elementler	Erenler			Beşköprü		
	P-değeri	F	F faktörü	P - değeri	F	F faktörü
Cu	0,990	0,009	4,256	0,999	0,000	3,885
Fe	0,969	0,001	4,256	0,998	0,001	3,885
Mn	0,967	0,033	4,256	0,968	0,032	3,885
Zn	0,975	0,024	4,256	0,986	0,013	3,885

Tablo 7.7.2. Kimyasal gübreleme yapılmayan Karasu ve Söğütlüdeki sebzelerin ANOVA test sonuçları

Elementler	Karasu			Söğütlü		
	P - değeri	F	F faktörü	P değeri	F	F faktörü
Cu	0,974	0,026	3,682	0,979	0,020	3,885
Fe	0,980	0,019	3,682	0,977	0,023	3,885
Mn	0,993	0,006	3,682	0,861	0,151	3,885
Zn	0,914	0,090	3,682	0,598	0,535	3,885

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Sakarya'nın dört farklı bölgesi Erenler, Söğütlü, Karasu ve Beşköprü'den toplanan kimyasal gübreleme uygulanmayan numuneler ile serada yetiştirilen domates, sivribiber, biber, salçalık biber, salatalık, taze fasulye, patlıcan, mısır, patates ve havuç gibi sebze numuneler mikrodalga metodu ile çözünürleştirilerek Cd, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn ağır metallerin ICP-OES ile tayini yapıldı. Geri kazanım değerleri % 95'nin üzerinde bulundu.

Bu metodun doğruluğu sertifikalı referans madde NIST 1573a Tomato Leaves ile analiz edilirdi ve sertifikalı referans değerleriyle bulunan sonuçlar uyumlu çıktı. Daha sonra metod çeşitli sebze numunelerine uygulandı.

Aynı zamanda elde edilen verilere tek değişkenli ANOVA testi uygulandı. ANOVA tablosunda sig. değeri 0,05'ten küçükse karşılaştırılan grupların ortalamaları arasında anlamlı bir fark olduğuna karar verilir. Tek yönlü varyans analizinde iki temel varsayım vardır. Her grup normal dağılımlıdır ve göreceli olarak grupların varyansları homojendir. Grup ortalamalarının aynı olup olmadığı F değeriyle ölçülür.

Sera ve dört farklı bölgedeki (Erenler, Söğütlü, Karasu ve Beşköprü) sebze numunelerinde Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, ve Zn metallerin her birinin "Sig." değeri $p > 0,05$ ve $F < F_k$, olduğundan dolayı, sıfır hipotezini kabul edilir. Yani % 95 güvenle grupların varyansları homojendir, denilebilir ve her bir bölgelerdeki toprak numuneleri arasında anlamlı bir fark olmadığını görülmüştür.

Sonuç olarak sera ve kimyasal gübreleme işlemi yapılmayan çeşitli sebze numunelerinde Cd, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn gibi ağır metaller analiz edildi.

Bunun sonucunda ağır metal içeriği kimyasal gübreleme yapılmayan sebze numunelerinde daha düşüktür. Kimyasal gübreleme yapılmayan sebze numunelerinde en düşük ağır metaller içeriği de Söğütlü sebze numunelerinde bulundu. Bu sebze numuneleri içerisinde en düşük ağır metal havuç ve patlıcandadır.

KAYNAKLAR

- [1] Zeeb, M., Ganjali, M.R., Norouzi, P., Kalaee, M.R., Separation and preconcentration system based on microextraction with ionic liquid for determination of copper in water and food samples by stopped-flow injection spectrofluorimetry. *Food Chem. Toxicol.* 49:1086-1091, 2011.
- [2] Özcan, N., Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi Cadde Tozlarında Eser Element Türleştirme Çalışması Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2010.
- [3] Miller-Cebert, R. L., Sistani, N. A., Cebert, E., Comparative mineral composition among canola cultivars and other cruciferous leafy greens. *Journal of Food Composition and Analysis.* 22(2), 112–116, 2009.
- [4] Conte, A., Conversa, G., Scrocco, C., Brescia, I., Laverse, J., Elia, A., Del Nobile, M., A Influence of growing periods on the quality of baby spinach leaves at harvest and during storage as minimally processed produce. *Postharvest Biology and Technology.* 50(2–3), 190–196, 2008.
- [5] Martinez-Sanchez, A., Luna, M. C., Selma, M. V., Tudela, J. A., Abad, J., Gil, M. I., Baby-leaf and multi-leaf of green and red lettuces are suitable raw materials for the fresh-cut industry. *Postharvest Biology and Technology.* 63(1), 1–10, 2012.
- [6] Grusak, M. A., Dellapenna, D., Improving the nutrient composition of plants to enhance human nutrition and health. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology.* 50(1), 133–161, 1999.
- [7] Sanchez-Castillo, C. P., Dewey, P. J. S., Aguirre, A., Lara, J. J., Vaca, R., Leon De La Barra, P., Ortiz, M., Escamilla, I., James, W. P. T., The mineral content of mexican fruits and vegetables. *Journal of Food Composition and Analysis.* Sanchez-Mata. 11(4), 340–356, 1998.
- [8] Chekril, R., Noel, L., Millour, S., Vastel, C., Kadar, A., Sirot, V., Leblanc, J.-C., Guerin, N. T., Calcium, magnesium, sodium and potassium levels in foodstuffs from the second french total diet study. *Journal of Food Composition and Analysis.* 25(2), 97–107, 2012.

- [9] Cooper, J., Sanderson, R., Cakmak, I., Ozturk, L., Shotton, P., Carmichael, A., Haghghi, R. S., Tetard-Jones, C., Volakakis, N., Eyre, M., Leifert, C., Effect of organic and conventional crop rotation, fertilization, and crop protection practices on metal contents in wheat (*Triticum aestivum*). *Journal of Agricultural and Food Chemistr.* 59(9), 4715–4724, 2011.
- [10] Lisiewska, Z., Gebczyn, Skip., Bernas, E., Kmiecik, W., Retention of mineral constituents in frozen leafy vegetables prepared for consumption. *Journal of Food Composition and Analysis.* 22(3), 218–223, 2009.
- [11] Altundag, H., Tuzen, M., Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. *Food Chem. Toxicol.* 49:2800-2807, 2011.
- [12] Noel, L., Leblanc, J. C., Guerin, T., Determination of several elements in duplicate meals from catering establishments using closed vessel microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry detection: Estimation of daily dietary intake. *Food Additives and Contaminants.* 20(1), 44–56, 2003.
- [13] Anonim, TÜİK verileri, Bitkisel Üretim Örtüaltı Tarımı verileri. 2013.
- [14] Sönmez, S., Kaplan, M., Aksoy, T., Kumluca ve Kale Yörelerindeki Seralarda Yetiştirilen Biberlerin Beslenme Durumlarının Belirlenmesi. *Tr.J.of Agriculture and Forestry* 23. Ek sayı. 2, 365-373, 1999.
- [15] Özkan, F., Arı, N., Arpacıoğlu, E., Demirtaş, E I., Öktüren Asri, F., Aslan, H D., Antalya Bölgesinde Biber Yetiştirilen Sera Topraklarının Verimlilik Durumlarının İncelenmesi. 4. Ulusal Bitki Besleme Ve Gübre Kongresi, Konya. 515-523, 2008.
- [16] <http://www.ekolojimagazin.com/?s=magazin&id=447>. Erişim Tarihi:11 Ocak 2015.
- [17] Marangoz, M., Organik Tarım Ürünleri Pazarının Gelişme Potansiyeli ve Organik Tarım Ürünlerinin Pazarlanması, Harran Üniversitesi Yayını, Şanlıurfa. 2005.
- [18] Güzel H, T., Dünyada ve Türkiye’de Ekolojik Tarım Ürünleri Üretimi ve İhracatı Geliştirme Olanakları, İstanbul Ticaret Odası Yayını. 2001.
- [19] www.eto.org.tr. Erişim Tarihi:11 Ocak 2015.
- [20] Erkan, O., Usal, G., Toros Dağ Köylerinde Organik Tarım Yoluyla Üretici Gelirlerini Arttırma Olanakları. 136, 2006.
- [21] www.ekolojimagazin.com. Erişim Tarihi:10 Ocak 2015.

- [22] Webber, J., Trace metals in agriculture In: Lepp NW, editor. Effect of heavy metal pollution on plants: Metals in the environment, vol. II. London New Jersey: Applied Sci Publ. 84-159, 1981.
- [23] Fageria, N.K., Baligar, V.C., Clark, R.B., Micronutrients in crop production. Adv Agron. 77, 185-268, 2002.
- [24] Mortvedt, J.J., Beaton, J.D., Heavy metal and radionuclide contaminants in phosphate fertilizers. In: Tiessen H, editor. Phosphorus in global environment: transfer, cycles and management, New York: Wiley. 93-106, 1995.
- [25] McBride, M.B., Molybdenum, sulfur, and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application. Commun Soil Sci Plant Anal. 35, 35-517, 2004.
- [26] Valsecchi, G., Gighiotti, C., Farini, A., Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. Biol Fertil Soils. 20, 9-253, 1995.
- [27] Xie, Z.M., Lu, S.G., Trace elements and environmental quality. In: Wu QI, editor. Micronutrients and biohealth. Guiyan, China: Guizhou Sci Technol Pres. 16-208, 2000.
- [28] He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J., Trace elements in agroecosystems and impact on the environment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 19, 125-140, 2005.
- [29] Sönmez, İ., Sönmez, S., Tuzluluk ve Gübreleme Arasındaki İlişkiler. Tarımın Sesi Dergisi, Sayı: 16, 13-16, 2007.
- [30] Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M., Kaptan, H., Toprak Bilimi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitapları Yayınları, Adana. 73:A-16, 574-575, 1999.
- [31] Çolakoğlu, H., Sera yetiştiriciliğinde gübreleme. <http://www.toros.com.tr/resim/Sera%20Yetiştiriciliğinde%20Gübreleme.pdf>. 2008.
- [32] Kotuby, J., R. Koenig, B., Kitchen, Salinity and Plant Tolerance. <http://extension.usu.edu/files/agpubs/agso03.pdf>. 2007.
- [33] Köleli, N., Kantar, Ç., Fosforlu Gübrede Ağır Metal Tehlikesi. Ekoloji Magazin Dergisi Ocak-Mart 9. Sayı, 2006.
- [34] Asri, F. Ö., Sönmez, S., Ağır Metal Toksisitesinin Bitki Metabolizması Üzerine Etkileri. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü. 36-45, 2007.

- [35] Taşkaya, B., Tarım ve Çevre. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, ISSN 1303-8346. 5, 1-8, 2004.
- [36] Çöpür, Z., S. Uysal., Çorum İl Çevre Durum Raporu. http://www.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/corumicd2003.pdf. 2004.
- [37] Boyle, S., J. Ardill., The Greenhouse Effect: A Practical Guide to the Word's Changing Climate. Hodder and Stoughton Ltd., London. 1989.
- [38] Anonim., İklim Değişikliği Koordinasyon Kurulu Arazi Kullanımı, Arazi Kullanım Değişikliği ve Ormancılık. Çevre ve Orman Bakanlığı Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Raporu. 2006.
- [39] Topbaş, M.T., Brohı, A.R., KARAMAN, M.R., Çevre Kirliliği. T.C.Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara. 1998.
- [40] Bakırcıoğlu, D., İbar, H., Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini .Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. 2009.
- [41] Sağlam, T., Bahtiyar, M., Cangir C., Tok, H. A., Toprak Bilimi. Trakya Üniversitesi, Tekirdağ, Ziraat Fakültesi. 1, 2-3,17-23, 1993.
- [42] Akgüç, N., Özyiğit, I.I., Yaşar, U., Leblebici, Z., Yarci, C., Use of *Pyracantha coccinea* Roem. as a possible biomonitor for the selected heavy metals Int. J. Environ. Sci. Tech. 7(3): 427-434, 2010.
- [43] Kahvecioğlu, Ö., Metallerin Çevresel etkileri -I İTÜ. Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2005.
- [44] <http://www.wikipedia.com>. Erişim Tarihi:18 Aralık 2011.
- [45] İsen, H. Determination of heavy metal contamination in roadside surface soil from Sakarya, Turkey by sequential extraction, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2011.
- [46] Kım, K.W., Kım, S.O., Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis, Journal of Hazardous Materials, 85, 195-211, 2001.
- [47] <http://www.genetikbilimi.com>. Erişim Tarihi:24 Ekim 2011.
- [48] <http://www.turkcebilgi.com/ansiklopedi>. Erişim Tarihi:18 Kasım 2011.
- [49] Patnaik, P., Handbook of inorganic chemicals, 2002.

- [50] Akgüç, N., Muğla ilinde ağır metal kirliliğinin tespiti in pyracantho coccinanthin biyomonitör olarak kullanılması, Yüksek lisan tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [51] Kabata-Pendias, A.; Pendias, H., Trace elements in soils. Ed. Boca Raton, London, New York, CRC Press. 413 pp. 2001.
- [52] <http://www.icp-oes.com>. Erişim Tarihi:24 Kasım 2011.
- [53] Altundağ, H., Determination of Thallium After Preconcentration on Amberlite IR-120 by ICP-MS, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.
- [54] Gündüz, T., Kalitatif Analiz Ders Kitabı, Bilge Yayıncılık, Ankara 1989.
- [55] <http://www.perkinelmer.com>. Erişim Tarihi:18 Kasım 2011.
- [56] Omar, A., Khasman, A., Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan, 2004.
- [57] Henden, E., Ağır Metal Türlerinin Analizlerinde Yönelimler ve Gelişmeler, Eser analiz (kimyasal iz analiz) Yaz Okulu, İzmir, 2001.
- [58] Gündüz, T., Enstrümental Analiz, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 556- 560, 1999.
- [59] Daşdemir, F., Şimşir bitkisinin hava kirliliğine sebep olan eser element takibinde bioizleyici olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara. 2008.
- [60] Daşdemir, F., Şimşir bitkisinin hava kirliliğine sebep olan eser element takibinde bioizleyici olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara. 2008.
- [61] Smrkolj, P., Pograjc, L., Hlastan-Ribi, C., STIBILJ, V., Selenium Content in Selected Slovenian Food Stuff sand Estimated Daily Intakes of Selenium. Food Chemistry. 90, 691 697, 2005.
- [62] Mılacı, R. and Kralj, B., Determination of Zn, Cu, Cd, Pb, Ni and Cr in Some Slovenian Food Stuffs. European Food Research and Technology.
- [63] Mantovani, P., Bonazzi, G., Maestri, E., Marmiroli, N., Accumulation of Copper and Zinc from Liquid Manure in Agricultural Soils and Crop Plants. Plant and Soil . 250, 249-257, 2003.

- [64] Valiente, L., Piccinna, M., Ale, E.R., Grillo, A., Smichowski, P., Determination of Selenium in Dietary Supplements by ETAAS and HG-AAS: A Comparative Study. Atomic Spectroscopy. 23, 129-134, 2002.
- [65] http://tr.wikipedia.org/wiki/Varyans_analizi. Erişim Tarihi:13 Ocak 2015.

ÖZGEÇMİŞ

AYŞENUR YILMAZ 23.03.1990 da Çanakkale’ de doğdu. İlk ve orta eğitimini Osman Çaneri İlköğretim Okulunda tamamladı. 2004 yılında Çan Süper Lisesi’nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü’nü 2012 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü’nde Analitik Kimya alanında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.