

**TRAKYA BÖLGESİNDE ÜRETİMİ YAPILAN  
BUĞDAY VE ARPANIN  
AĞIR METAL BULAŞANLARININ  
TESPİTİ**

**Nevzat TEZCAN**

**Yüksek Lisans Tezi  
Zootekni Anabilim Dalı**

**Danışman. Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT**

**2009**

**T.C.**  
**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TRAKYA BÖLGESİNDE ÜRETİMİ YAPILAN BUĞDAY VE ARPANIN  
AĞIRMETAL BULAŞANLARININ TESPİTİ**

**Nevzat TEZCAN**

**ZOOTEKNİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. CEMAL POLAT**

**TEKİRDAĞ-2009**

**Her hakkı saklıdır**

Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT danışmanlığında, Nevzat TEZCAN tarafından hazırlanan bu çalışma 05/02/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Zootekni Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Aydın ADİLOĞLU

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Fisun KOÇ

İmza:

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU**  
**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Trakya Bölgesinde Üretimi Yapılan Buğday ve Arpanın Ağır Metal Bulaşanlarının Tespiti

Nevzat TEZCAN

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Zootekni Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT

Bu araştırmada, Trakya Bölgesinin Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli illerinden toplanan ve hayvan beslemede büyük önemi olan yem hammaddelerinden buğday ve arpadaki ağır metal kirlilik düzeyinin hangi derecede olduğu ve il içinde nasıl değişim gösterdiğinin saptanarak, bu düzeylerin yasal tolerans sınırlarını aşıp aşmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Her ilden, taşıt trafiğinin yoğun olduğu karayolları yakınlarındaki ve sanayileşmiş bölgelerdeki tarlalardan alınan numuneler ile aynı ilin karayollarından ve nispeten sanayi bölgelerinden uzak tarlalarından alınan numunelerin ağır metal analizleri yapılarak karayolları taşımacılığı ile sanayinin çevre ağır metal kirlilik düzeyine etkisi, il içinde “Temiz Bölge” ve “Kirli Bölge” karşılaştırması ve iller arası ağır metal kirlilik düzeylerinin karşılaştırması amaçlanmıştır.

Toplanan buğday ve arpa numunelerinde, kurşun (Pb), arsenik (As), kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), nikel (Ni) ve çinko (Zn) ağır metallerinin ölçümleri AAS-Grafit ve ICP-OES cihazlarında yapılmıştır.

Trakya bölgesindeki Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli illerinden 2007 hasat döneminde toplanan arpa ve buğday numunelerinin analiz sonuçları, Tarım Köyişleri Bakanlığı 2008/26 no’lu Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ EK-4’ deki limit değerlerini hiçbiri aşmamıştır. İl içinde “Temiz Bölge” ve “Kirli Bölge” karşılaştırması ve iller arası ağır metal kirlilik düzeyleri karşılaştırması yapılmış ancak anlamlı sonuçlara ulaşılamamıştır. Bunun nedeni olarak analiz sonuçlarında ağır metal kirlilik düzeylerinin çok düşük seviyede olması görülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Ağır metal seviyesi, Trakya Bölgesi, buğday, arpa

2009, 56 Sayfa

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

Determination of High Metal Contaminants of Wheat and Barley Produced in Trakya Region

Nevzat TEZCAN

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Animal Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Cemal POLAT

In this survey, heavy metal contamination levels in wheat and barley which are feed raw materials that have a great significance for feeding of animals and which were collected from Tekirdağ, Edirne, Kırklareli provinces in Trakya Region were tried to determine. In addition, alterations of levels at individual provinces and if these levels exceeded or not exceeded the legal tolerance limits were aimed to assign. Samples were provided from all provinces where are near highways that have intense vehicle traffic, from fields in industrialised regions, over highways and from fields relatively far from industrial regions. These samples were exposed to heavy metal analysis, thus it was aimed to determine the effects of highway transportation and industry on environmental heavy metal contamination levels, to compare “Clean Region” and “Dirty Region” at individual provinces and to compare heavy metal contamination levels between the provinces.

Heavy metal measurements of lead (Pb), arsenic (As), cadmium (Cd), crom (Cr), copper (Cu), nickel (Ni) and zinc (Zn) at collected wheat and barley samples were realized by AAS-Graphite and ICP-OES devices.

The analysis results of wheat and barley samples that were collected at 2007 harvest period from Tekirdağ, Edirne, Kırklareli provinces in Trakya Region did not exceed the values which is at the Ministry of Agriculture and Rural Affairs no 2008/26 Communique Appendix-4 of Maximum Residue Level in Foodstuffs. Also, the levels of studied heavy metals at all of the feed raw materials were found under detection limit. “Clean Region” and “Dirty Region” comparison at individual provinces and comparison of heavy metal contamination levels between provinces were realized, but meaningful results were not achieved. The reason of that is thought as very low degrees of heavy metal contamination levels at analysis results.

**Keywords:** Heavy metal level, Trakya Region, wheat, barley

**2009, 56 Pages**

## İÇİNDEKİLER

Sayfa  
No:

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Buğday.....	1
1.2. Arpa.....	2
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
2.1. Ağır Metal.....	4
2.2. Ağır Metallerin Etkileri.....	7
2.3. Ağır Metallerin Bulaşma Kaynakları-Hava, Su ve Toprak Kirliliği.....	9
2.4. Atmosferden Kaynaklanan Kirleticilerin Zarar Şekilleri ve Ekolojik Sonuçları.....	10
2.5. Araştırmaya Konu Teşkil Eden Ağır Metaller.....	12
2.5.1. Kurşun (Pb).....	12
2.5.2. Arsenik (As).....	15
2.5.3. Kadmiyum (Cd).....	17
2.5.4. Krom (Cr).....	19
2.5.5. Bakır (Cu).....	22
2.5.6. Nikel (Ni).....	25
2.5.7. Çinko (Zn).....	27
2.6. Analitik Cihazlarda Ölçme Metotları.....	28
2.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve ICP-OES.....	29
2.6.1.1. Işın Kaynakları.....	30
2.6.1.2. Atomlaştırma Sistemleri.....	32
2.6.1.3. Monokromatör ve Dedektör.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.2. Yöntem (Ağır Metal Analiz Metodu).....	35
3.2.1. Amaç Kapsam.....	35
3.2.2. Alet ve Ekipmanlar.....	35
3.2.3. Kullanılan Kimyasallar.....	36
3.2.4. Numunenin Hazırlanması.....	37
3.2.5. Seyreltme.....	37
3.2.6. Cihazın Analize Hazırlanması ve Okuma.....	38
3.2.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre.....	38
3.2.6.2. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrophotometer).....	38
3.2.7. Hesaplamanın Yapılması, Sonuçların Değerlendirilmesi.....	39
3.2.8. Dikkat Edilecek Hususlar.....	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	41
4.1. Buğday analiz sonuçları.....	42

4.2. Arpa Analizleri.....	46
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	51
6. KAYNAKLAR.....	53
TEŞEKKÜR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	56

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa  
No:

Şekil 2.1.	Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları.....	6
Şekil 2.2.	Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri.....	8
Şekil 2.3.	Kurşun yayınımları (katı ve sulu ortam toplam) kg/km <sup>2</sup> /yıl 2001.....	13
Şekil 2.4.	Kadmiyum yayınımları (katı ve sulu ortam toplam) kg/km <sup>2</sup> /yıl 2001.....	18



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
	No:
Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri .....	5
Çizelge 2.2. Oyuk Katot Lambaların dalga boyları ve akım aralıkları.....	31
Çizelge 2.3. ICP-OES Optima 2000 DV cihazımızda kullanılan ölçüm parametreleri...	31
Çizelge 2.4. Bazı gaz yanmalı alevlerin karakteristik sıcaklıkları.....	32
Çizelge 2.5. Pb için kullanılan program.....	33
Çizelge 2.6. Cd için kullanılan program.....	34
Çizelge 2.7. As için kullanılan program.....	34
Çizelge 3.1. Mikrodalga Fırın Programı.....	37
Çizelge 4.1. Varyans analiz kombinasyon çizelgesi.....	41
Çizelge 4.2. Çoklu karşılaştırma testi LSD yöntemine göre ikili karşılaştırma çizelgesi...	41
Çizelge 4.3. Tekirdağ ili buğday ağır metal analiz sonuçları.....	42
Çizelge 4.4. Edirne ili buğday ağır metal analiz sonuçları.....	42
Çizelge 4.5. Kırklareli ili buğday ağır metal analiz sonuçları.....	42
Çizelge 4.6. Buğday varyans analiz çizelgesi, Kurşun (Pb).....	43
Çizelge 4.7. Buğday varyans analiz çizelgesi, Arsenik (As).....	43
Çizelge 4.8. Buğday varyans analiz çizelgesi, Kadmiyum (Cd).....	44
Çizelge 4.9. Buğday varyans analiz çizelgesi, Krom (Cr).....	44
Çizelge 4.10. Buğday varyans analiz çizelgesi, Bakır (Cu).....	44
Çizelge 4.11. Buğday varyans analiz çizelgesi, Nikel (Ni).....	45
Çizelge 4.12. Buğday varyans analiz çizelgesi, Çinko (Zn).....	45
Çizelge 4.13. Tekirdağ ili arpa ağır metal analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.14. Edirne ili arpa ağır metal analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.15. Kırklareli ili arpa ağır metal analiz sonuçları.....	47
Çizelge 4.16. Arpa varyans analiz çizelgesi, Kurşun (Pb).....	47
Çizelge 4.17. Arpa varyans analiz çizelgesi, Arsenik (As).....	47
Çizelge 4.18. Arpa varyans analiz çizelgesi, Kadmiyum (Cd).....	48
Çizelge 4.19. Arpa varyans analiz çizelgesi, Krom (Cr).....	48
Çizelge 4.20. Arpa varyans analiz çizelgesi, Bakır (Cu).....	48
Çizelge 4.21. Arpa varyans analiz çizelgesi, nikel (Ni).....	49
Çizelge 4.22. Arpa varyans analiz çizelgesi, Çinko (Zn). .....	49

## 1. GİRİŞ

Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde artan sanayileşme ve nüfusun çevreye olumsuz etkileri küçümsenmeyecek kadar fazladır. Karayolları kenarlarındaki topraklarda ağır metal konsantrasyonları, araç egzoz gazından, araçlardan akan mineral yağlar ve yıpranmış metal parçalarının saçılmasından dolayı yüksektir. Toprak kirliliğinin çevre sağlığı açısından en önemli etkisi, topraktaki kirleticilerin bitki bünyesine geçerek ya doğrudan ya da bu bitkilerle beslenen hayvanların besini olarak tüketilmesi sonucu insan bünyesine geçmesidir. (Anonymous 1989).

Yem bileşenlerinin, ekim, gübreleme, hasat, taşıma, depolama, işleme, ulaştırma ve çiftlikte kullanımı kapsayan vb aşamaları çiftlikten sofraya izlenebilir olmalıdır. Pestisit kalıntıları ya da ağır metallerle bulaşık yemler çiftlik hayvanları tarafından tüketildiğinde et, süt ve yumurta gibi ürünlere geçmektedir. Tüm Dünya’da kalıntı unsurlarının ortadan kaldırılması veya en aza indirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Karma yemlere giren hammaddeler üzerinde bazı çalışmalar bulunmakla beraber, hayvanın yediği son ürün olan yemlerin pestisit ve ağır metal düzeyleri üzerine yapılmış çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Yapılan çalışmada Edirne, Tekirdağ ve Kırklareli illerinde üretilen, karma yem hammaddesi olarak yaygın kullanılan buğday ve arpainn ağır metal düzeyleri, karayolu taşımacılığı ile sanayinin ağır metal kirliliği düzeyine etkisi ve her ilin içinde “Temiz Bölge” ve “Kirli Bölge” karşılaştırması ile iller arası ağır metal kirlilik düzeyleri karşılaştırması amaçlanmıştır.

### 1.1. Buğday

Bilindiği gibi buğday insanların temel besin kaynağı olmasının yanında önemli miktarda hayvan yemi olarak da tüketilmektedir. Türkiye'nin hemen her bölgesinde üretimi yapılabilen buğday, tarla bitkileri içerisinde ekiliş alanı ve üretim miktarı bakımından da 1. sıradadır. 2007 yılında dünya buğday üretimi; 603 milyon ton iken tüketim 616 milyon ton olmuştur. Verilerden anlaşılacağı gibi toplam üretim tüketimin 13 milyon gerisinde kalmış, aradaki fark stoklardan karşılanmıştır. 2007 dünya buğday stoku 111 milyon ton civarındadır.

Dünya 2007 yılı buğday üretimi, Avrupa Birliği (AB-27); 120 milyon ton, Çin; 106 milyon ton, Hindistan; 75 milyon ton, Amerika Birleşik Devletleri (ABD); 56 milyon ton, Rusya; 49 milyon tondur. Dünya 2007 yılı buğday ihracatı, Amerika Birleşik Devletleri (ABD); 32 milyon ton, Kanada; 14 milyon ton, Rusya; 12 milyon ton, Avrupa Birliği (AB-27); 9 milyon tondur (Aysu 2008).

Dünya buğday ihracatçısı ülkeler hava koşullarının kötüleşmesi nedeniyle buğday ihraç etmemeye yönlenmişlerdir. Ayrıca AB 2008'den itibaren zorunlu olarak nadasa bıraktığı ve toplamın % 10'u olan arazilerin üretime açılması yönünde karar almıştır.

Türkiye'de son 17 yılda buğday ekim alanlarında ve üretimde çok büyük bir değişiklik yaşanmamıştır. Buğday ekim alanlarımız 9-9,5 milyon hektardır. Bu alanların yaklaşık yüzde 19'unda yani 1,8 milyon hektarında durum buğdayı ekilmekte ve üretim ise 18-21,5 milyon ton arasında değişmektedir. Bu üretim miktarı 2007'de biraz gerilemiştir. 2007 yılında buğday üretimimiz, ABD Tarım Bakanlığına göre 15,5 milyon ton, Türkiye Ziraat Odaları Birliğine göre 16 milyon ton, Toprak Mahsulleri Ofisine (TMO) göre ise 17,3 milyon tondur (Aysu 2008).

2005'de 21,5 milyon ton, 2006'da 20 milyon ton olan buğday üretimimiz en yüksek olan TMO'nun verilerini esas aldığımızda 2007'de yüzde 13,3 oranında azalarak 17,3 milyon tona gerilemiştir. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) verilerine göre buğday tüketimimiz, 19 milyon ton olup kişi başına tüketimimiz 155-160 kg. Tüketime dağılımı şöyledir; 12 milyon tonu gıda, 2,4 milyon tonu hububat işleme sanayi (un, makarna, irmik, bisküvi, nişasta), 2 milyon ton tohumluk (hektara 200 kg) ve 1,5-2 milyon tonu hayvan yemi olarak tüketilmiştir. (Aysu 2008).

## **1.2. Arpa**

Türkiye'nin hemen her bölgesinde üretimi yapılır. Tarla bitkileri içerisinde ekiliş alanı ve üretim bakımından buğdaydan sonra 2. sırada yer alır. Son 10 yılda üretimimiz 7,5-9,5 milyon ton arasındadır. Arpa tüketimimiz her yıl artarak son yıllarda 9 milyon tonu aşmıştır.

Arpa yem sanayinin hammaddesi olarak kullanılmasının yanında bir bölümü doğrudan hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Çok az kısmı da bira hammaddesi olarak

tüketilmektedir. Dünya arpa üretimi giderek azalmakta, temini güçleşmektedir. 2004'te 153 milyon ton olan arpa üretimi 2007'de 133 milyon tona gerilemiştir.

Dünya 2007 yılı arpa üretimi, Avrupa Birliği (AB-27); 58 milyon ton, Rusya; 16 milyon ton ve Kanada; 11 milyon tondur. Avrupa Birliği (AB-24); 4 milyon ton, Avustralya; 2 milyon ton, Kanada; 2 milyon ton ve Ukrayna; 2 milyon ton arpa ihraç etmiştir. Suudi Arabistan; 6 milyon ton, Japonya; 1 milyon ton ve Çin; 1 milyon ton arpa ithal etmiştir. 2007'de dünya arpa tüketimi üretiminden 5 milyon ton fazla olarak gerçekleşmiş 138 milyon tonu bulmuştur. 2007'de dünya arpa stokları 5 milyon ton düşüşle 15 milyon tona gerilemiştir. (Aysu 2008).

Türkiye'de, 2007'de arpa üretimimiz, 7,4 milyon tondur. Arpa tohumu olarak tüketimimiz 700 bin ton civarındadır. Arpa kendine döllen bir cins olduğu için tohumluğu üç yılda bir değiştirilir, yıllık ihtiyaç 230-240 bin ton civarındadır. Tüketimse 8 milyon tondur. Dolayısıyla verilerden de anlaşılacağı gibi üretimimiz tüketimimizi karşılayamamaktadır (Aysu 2008).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Ağır Metal

Antik çağlarda metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmıştır.

Son zamanlarda ağır metal tanımı ile kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zarar genelleştirilerek gazete haberlerinde sık sık ağır metallerin, çevresel problemlere neden olduklarını yer almaya başlamıştır. Bunun nedeni çevresel problemler söz konusu olduğunda “ağır metal” tanımı sanki çok tanımlı ve kesin bir grupmuş gibi bu kavramın çok sık “nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal” olarak kullanılmasıdır. Bu yaygın kanıya, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallere kıyasla akümülyasyonunun fazla olması ve bunun sonucu negatif etkinin giderek artması yol açmaktadır. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu  $3,65 \text{ g/cm}^3$  olan baryumun veya  $4,51 \text{ g/cm}^3$  olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum ( $8,65 \text{ g/cm}^3$ ), kurşun ( $11,34 \text{ g/cm}^3$ ) veya lantanit grubu metallerden ( $5,25\text{--}9,84 \text{ g/cm}^3$ ) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır. Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla

geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva, 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3 kat) daha fazladır (Rether 2002).

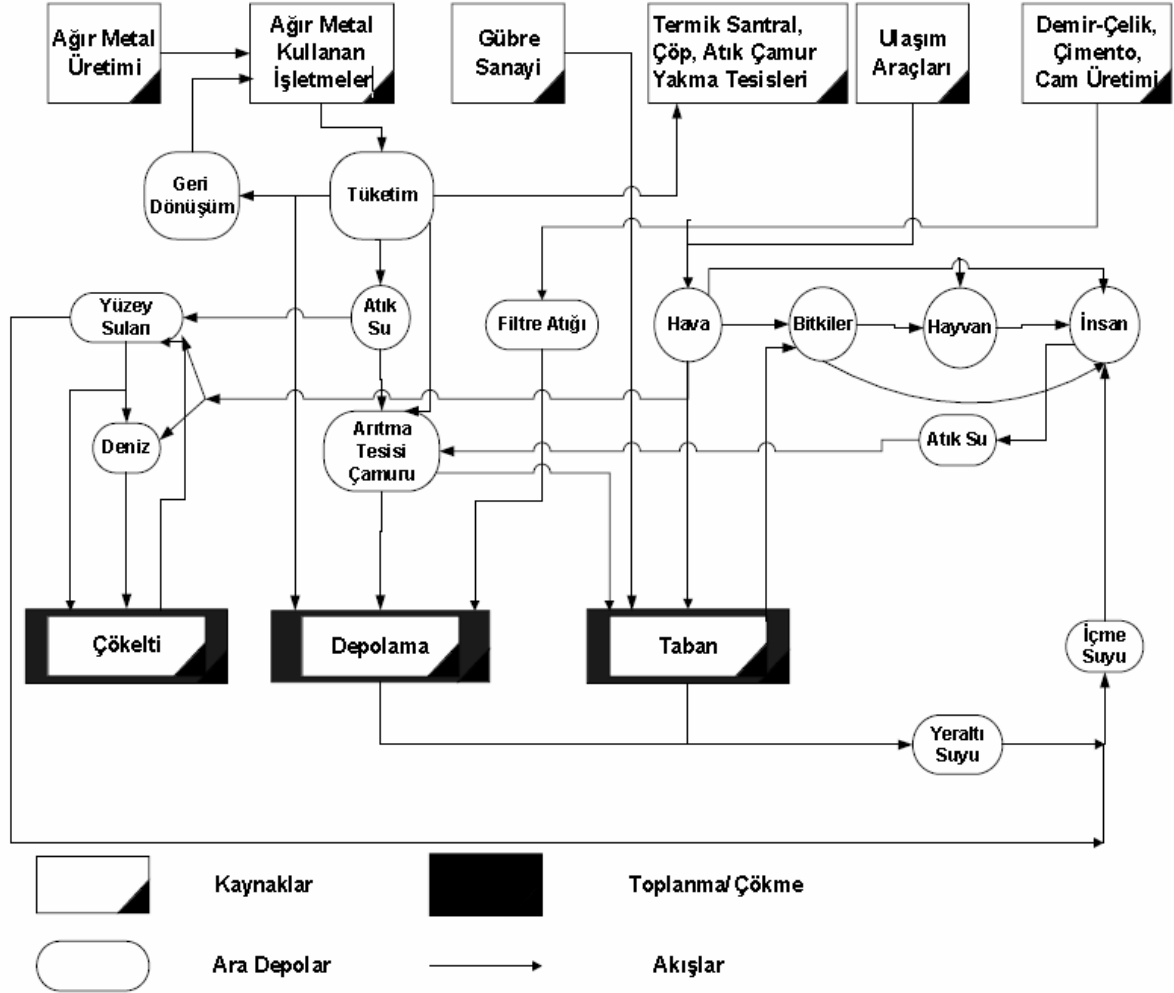
Ağır metallerin çevreye yayınımlarında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2.1.'de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir (Rether 2002).

Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 2.1.'de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları (Duffus ve Worth 1996).

Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve akümüle olurlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar taban, hava veya sularda rastlanılan konsantrasyonlardan çok daha yüksek oranda ağır metal konsantrasyon değerlerine ulaşılsa dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal akümülyasyon sınırına ulaşılır.

Hayvan beslemede kullanılan yemlerde ağır metal kontaminasyonu ve etkilerinin araştırılması üzerine dünya çapında çalışmalar yapılmaktadır. Li ve ark. (2005), Amerika'nın Wisconsin eyaletindeki 54 süt sığırı işletmesinde kullanılan 203 adet rasyonda ağır metal içeriklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada en düşük ağır metal içeriği yonca otu, yonca kuru otu, dane mısır ve mısır silajında bulunduğu, en yüksek ağır metal içeriğinin ise işletmelerin dışarıdan temin ettikleri özellikle mineral katkılı ve mısır veya soyaya dayalı olarak hazırlanan karma yemlerde bulunduğunu saptamışlardır. Çinko ve bakır içeriklerinin bütün rasyonlarda yüksek düzeylerde olduğunu, bu nedenle hayvanların besin madde gereksinimlerinin karşılanmasında rasyonlara söz konusu metaller ilave edilirken dikkatli davranılması gerektiği bildirilmektedir. Nicholson ve ark. (1999), İngiltere ve Galler'de bulunan çiftliklerden aldıkları 183 yem ve 85 hayvan gübresi örneğinin ağır metal içeriklerini saptamışlardır. Çalışmalarda domuz yemlerinde bakır ve çinko içerikleri sırasıyla 18–217 ppm KM ve 150–2920 ppm KM, kanatlı yemlerinde 5–234 ppm KM ve 28–4030 ppm KM arasında değiştiğini bildirmektedirler. Araştırmacılar süt ve besi sığırı rasyonlarının kanatlı ve domuz rasyonlarına göre daha düşük yoğunlukta ağır metal içerdiğini saptamışlardır. Ülkemizde ise yapılan birçok çalışma sonucu özellikle direkt; yani çevresel kirlenmeden dolayı hayvansal ürünlerde (özellikle sütte) ağır metal miktarları ve etkisi üzerine araştırmalar yapılmış olup bazı araştırmalarda özellikle endüstriyel bölgelerimizde yapılan çalışmalarda kritik değerin üzerinde ağır metal içeren süt ve süt ürünlerine rastlanmıştır (Kılınç 2006).

Toprak (2007), süt ve besi sığırı, buzağı ve kuzu büyütme yemlerinde ağır metal içeriklerini incelediği çalışmada, yemlerde bakır, kurşun, kadmiyum içeriklerinin ortalama değerlerinin sırasıyla 0,62–7,36 ve 1,53 ppm olarak tespit etmiştir. Araştırmacı yemlerde istenmeyen maddelerin kabul edilebilir teşhis limitleri olarak bakır, kurşun, kadmiyum içeriklerinin sırasıyla 0,02–0,40 ve 0,15 ppm olduğunu söz konusu yemlerin ağır metal içeriklerinin teşhis limit değerlerinin çok üzerinde olduğunu bildirmektedir.

## **2.2. Ağır Metallerin Etkileri**

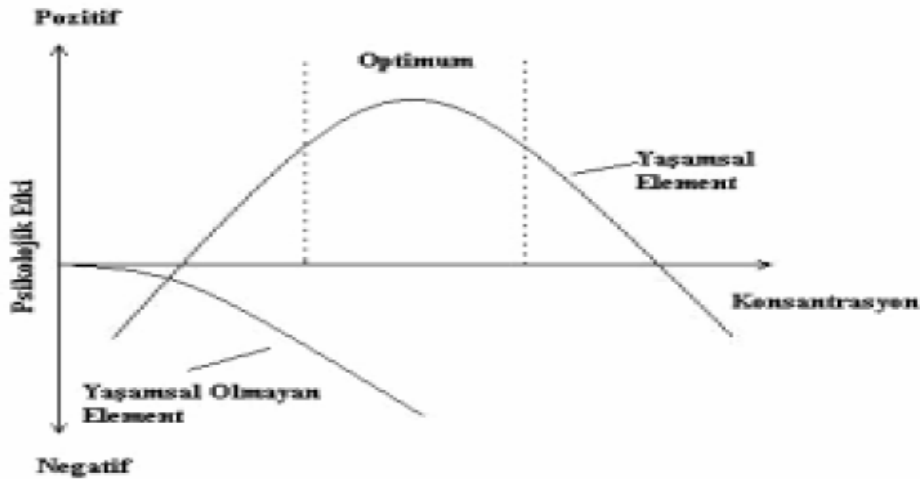
Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır



hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (Bigersson ve ark. 1988).

Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır (Duffus ve Worth 1996).

Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Şekil 2.2.'de ağır metallerin vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak etkileri şematik olarak verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri belirlenmiştir ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur.



Şekil 2.2. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamaları ana sistemler açısından kısaca ele alırsak bunları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür;

- Kimyasal reaksiyonlara etki edenler,
- Fizyolojik ve Taşınım sistemlerine etki edenler,
- Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler,
- Alerjen olarak etki edenler,
- Spesifik etki edenler.

### **2.3. Ağır Metallerin Bulaşma Kaynakları-Hava, Su ve Toprak Kirliliği**

Toprak bitki örtüsünün beslendiği kaynakların ana deposudur. Toprak en önemli kaynaklardan biri olup; tarım dışı amaçlarla kullanılması, ağır metaller ile kirlenmesi ve erozyon sonucu oluşan etkiler ile kayıplara uğramakta ve verim düşmektedir. Dünya üzerindeki bütün topraklar çok yönlü baskı altında bulunmaktadır. Bunun sonucunda verimli toprakların yerini kıraç ve çorak araziler ile çöller almaktadır. Hava ve su kirlenmesi, küresel iklim değişimi, hızlı nüfus artışı gibi temel ekonomik sorunlar hiç kuşkusuz toprak kirliliğinde önemli roller oynamaktadır. Ancak bu faktörlerin yanında, yoğun tarım işletmeciliği uygulamaları da etkili olmaktadır. Gerçekten, aşırı derecede mineral gübre kullanımı, hatalı sulama, tarımsal zararlılar ile mücadelede kullanılan kimyasal maddeler, toprağın verimliliğini ve bunun sürekliliğini tehlikeye sokmaktadır. Toprağın kirlenmesine neden olan süreçler ve kaynaklar iki grupta toplanabilir, birincisi toprak dışındaki ekosistemlerde meydana gelen çevre kirlenmesinden kaynaklanan kirleticilerdir. Diğer ise, insanlar tarafından tarımsal faaliyetler sonucu toprağın içine ve üstüne verilen zararlı maddelerdir. Bunlar, tarımsal aktivitelerle toprağa verilen mineral gübreler, (sıvı ve katı gübreler) zararlı mücadelesinde kullanılan pestisitler, tarımsal endüstri atık maddeleridir. Havadaki kirlenici maddelerin toprağı kirletmesi; fabrika bacalarından, termik santrallerden ve konut bacalarından gaz, aerosol (gaz-toz veya gaz-sıvı karışımı) ve katı parçalar halinde çıkan zararlı maddeler, çeşitli yollarla toprağa ulaşarak, toprakta birikirler, bazı kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara girerek toprağa zarar verirler. Zarar şekilleri toprağın verim gücü üzerinde rol oynayan fiziksel ve kimyasal toprak özelliklerini bozmak, toprak canlılarını öldürmek şeklinde olabilir. Hava kirlenici olarak toprağa ulaşan, kirlilik yaratan gaz maddeler, özellikle sıvı maddelerden sülfürik asit içeren yağışlardır. Atmosferden toprağa ulaşan katı parçacıklar (tozlar), kimyasal bileşim bakımından çeşitlidir. Bunlar sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, mangan ve demir gibi mineral maddelerdir. Hava yoluyla toprağa gelen ağır metal parçacıkları toprağa çok yönlü zararlı etkilerde

bulunmaktadır. Sulardaki toprak kirletici maddeler, endüstriyel ve kentsel atık sular içindeki zararlı maddeler ile çöplerden kaynaklanan yüzey ve sızıntı sular, çiftlik gübrelerine ait çözeltiler sulardaki toprak kirleten başlıca kirleticilerdir. Bunlar ya doğrudan ya da kontrolsüz sulamalarla toprağa girerek içerdikleri zararlı maddelerle toprağın doğal özelliklerini bozmakta verimini azaltmaktadır. Tarımsal aktivitelerin yarattığı toprak kirleticileri ve bu hususta toprağı kirleterek zarar veren başlıca kaynaklar şunlardır:

1. Toprağa verilen mineral maddeler, özellikle azotlu gübreler,
2. Tarımsal zararlılara karşı kullanılan kimyasal mücadele ilaçları,
3. Tarımsal sanayi kuruluşlarında meydana gelen atık maddeler, bunlar genellikle, et kombineoları, deri işleyen sanayi, yağ ve yem fabrikaları, şeker ve bira sanayi üretim işletmeleri, tekstil ve konserve fabrikalarıdır.

Ayrıca petrol, radyoaktif maddeler, katı atık maddeler, mineral yağlar, uçucu küller, tuzlar ve tarımsal amaçla kullanılan alet ve ekipmanlar da diğer toprak kirletici madde kaynaklarıdır (Toprak 2007).

#### **2.4. Atmosferden Kaynaklanan Kirleticilerin Zarar Şekilleri ve Ekolojik Sonuçları**

Ağır metallerin verdiği zararlar hakkında, kesin bir yargıya varmak güçtür. Çünkü bunların bir kısmı, bitkiler için gerekli besin maddeleridir. Bunların bitki tarafından alınan miktarları ve bitkiler için zararlı olabilecek sınır değerleri, bitki türüne göre çok değişmektedir. Ayrıca, bunların zararlı hale dönüşmelerinde, toprak asitliği, toprağın organik madde içeriği, diğer elementlerle birlikte bulunup bulunmadığı gibi çok çeşitli faktörler rol almıştır. Toprağa girmiş bulunan ağır metallerin en tehlikeli yanı, bunların bitki yapısına girmeleri, buradan besin zinciriyle diğer canlılara geçmeleridir. Ayrıca bu ağır metaller serbest iyon haline geçtiklerinde, taban suyuna kadar sızarak, buradan elde edilecek kullanma ve içme sularının niteliğini bozmaktadır. Bunun dışında, ağır metallere maruz kalan toprak canlıları işlevlerini sağlıklı şekilde yerine getiremeyeceğinden ekolojik döngü olumsuz yönde etkilenir. Ağır metallere karşı bitki türlerinin toleransı değişir. Bazı bitki türleri, çok az yoğunluktaki ağır metallere zarar gördükleri halde, bazıları hiç zarar görmeden bünyelerinde bol miktarda ağır metal biriktirebilir. Ağır metaller içinde şiddetli zehir etkisi olanlar kadmiyum, kurşun ve cıvadır. O nedenle, özellikle maden ocaklarına yakın topraklarda bulunan ve benzeri ağır metallerin yoğunluğu mutlak surette belirlenmeli

ve zamana bağlı olarak değişimleri izlenmelidir. Çünkü ağır metallerin çevreye verdikleri zarar derecesi, diğer faktörler yanında, bunların topraktaki yoğunluğu ile değişir. Toprakta asitlik derecesi artınca hareketli hale gelen ağır metal iyonlarının miktarları da artar. Bu durum topraktaki iyon dengesini bozacağından bitkiler için mutlaka gerekli besin elementlerinden, potasyum, kalsiyum ve magnezyum ile beslenme dengesi bozulur (Toprak 2007).

Havada toprağa ulaşan gaz halindeki kirleticilerin zarar şekilleri ve ekolojik sonuçları ise şöyledir; fabrikalar, özellikle termik santrallerin bacalarından çıkan duman içindeki bol miktarda kükürt dioksit gibi gazlar bulunmaktadır. Bunlar atmosferin yüksek katlarına çıkmakta ve buradaki hava akımıyla binlerce kilometre uzaklara taşınmaktadır. Bu hareket esnasında, havadaki su damlacıklarıyla kimyasal reaksiyona girerek asit oluşturmaktadır. Bu yolla meydana gelen sülfürik asit, daha sonra kar, yağmur ve sis yağışlarıyla yeryüzüne ulaşır. Solunumla doğrudan doğruya alınırsa solunum organlarındaki nem ile birleşir ve aynı şekilde aside dönüşür. Bitkiler üzerinde ise, bazı enzimlerin bileşimini bozarak klorofil hücrelerini takip eder. Karbonlu hidrojen gazları organ kanserlerine neden olur. Karbon dioksit, metan, ozon gazları küresel ısınmaya neden olduğu gibi ozon tabakasının incelmesine neden olur. Bunun sonucu olarak da mor ötesi ışınlar, yeryüzünde katarakt ve cilt kanseri hastalıklarının artmasına neden olur (Toprak 2007).

Asitli yağışlar toprak içine girerek toprakta önemli ekolojik zararlar meydana getirmektedir. Bu zararlar:

- Toprağın bitki besin maddeleri bakımından fakirleşmesi,
- Zehir etkisi yapan metal katyonlarının toprakta serbest hale geçmesi,
- Havada iyonik maddelerin toprağa verdiği zararlar.

Yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlara göre endüstri kuruluşlarından kentlerden ve trafik araçlarından kaynaklanan çok sayıdaki organik madde doğrudan doğruya atmosferden gaz halinde ve yağışla toprağa gelerek zararlı etkilerde bulunmaktadır. Yerleşim alanlarından çıkan çöplerin boşaltıldığı alanlar ile kanalizasyon şebekelerinin arıtılmaksızın doğrudan toprağa verildiği alanlarda toprak kirliliği meydana gelir. Egzoz gazları, kükürt dioksit, kurşun ve kadmiyum gibi zehirli maddeler havaya yayılmakta ve solunum yoluyla büyük bir kısmı canlılar tarafından alınmaktadır. Geriye kalan ise rüzgarlar ile uzak mesafelere taşınmakta ve yağışlarla yere inerek topraktaki birikimi artmaktadır.

Hava kirliliği yaratan ve genellikle insanların çeşitli aktivitelerinden kaynaklanan, atmosferdeki fiziksel ve kimyasal kirleticilerin en önemlileri küller, kuşun klorür ve öteki ağır metaller, kükürt bileşikleri, azot bileşikleri, hidrokarbonlar, katranlar ve radyoaktif gazlardır. Hava kirliliğinin derecesi, kirletici kaynaklarının çokluğu, bunlardan çıkacak zararlı maddelerin çeşidi, miktarı ve etki süresine göre değişir. Hava kirleticileri içinde zarar derecesi miktarı ve yayılış alanının genişliği bakımından kükürt oksit başta gelmektedir. Yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlara göre, hava kirleticiler olarak kükürt oksidin yaptığı zarar miktarı, tüm diğer kirleticilerin yaptığı zararın yarısı kadardır. Bu nedenle kükürt oksidin havadaki miktarı, hava kirliliği veya zarar derecesi için, genellikle bir ölçü olarak alınmaktadır (Toprak 2007).

## **2.5. Araştırmaya Konu Teşkil Eden Ağır Metaller**

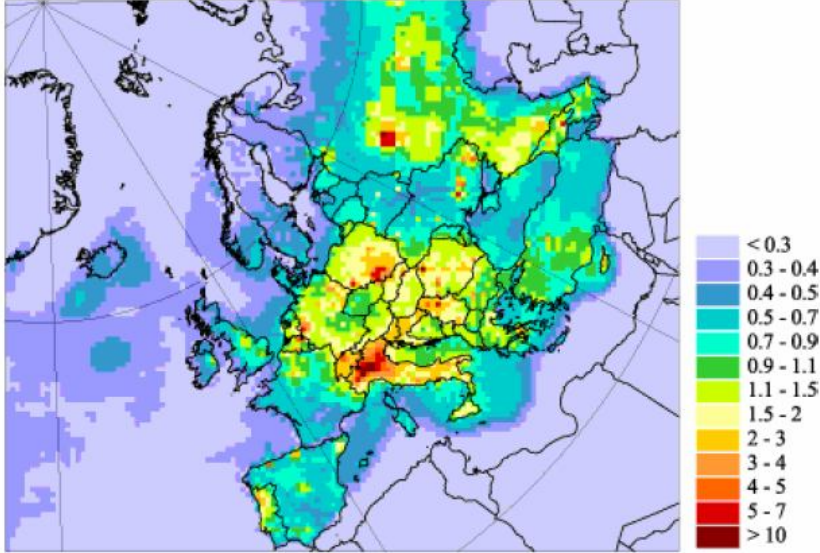
### **2.5.1. Kurşun (Pb)**

Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak önemli oranda yayılan kurşun, günümüzden 4000–5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir. Kurşun, Roma İmparatorluğunda su borularında, su saklama haznelerinde kullanılmıştır ve günümüz bilim adamları ve tarihçiler bu kullanım şeklinin Roma İmparatorluğunun sonunu hazırladığı görüşünü ortaya atmaktadırlar. Kurşun zehirlenmesi sonucu, yönetici sınıfının düşünme kapasitesinin düşmesi, doğum oranlarındaki azalış ve kısalan yaşam süresinin bu çöküşün temelini oluşturduğu iddia edilmektedir.

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararlı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır  $0,1 \text{ mg/m}^3$ ) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikleri (Kurşuntetraetil  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) benzine ilave edilmeye başlanmıştır (227 250 ton/yıl ABD) ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımlarında önemli rol oynamaktadır.

Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayınımlarını azaltmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayınımlarını devam ettirmektedir. Dünyada en

yaygın kurşun kullanımı Kuzey Amerika'dadır ve yıllık tüketim 1 300 000 ton seviyelerine ulaşır ve bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600 000 ton seviyelerine ulaşır. Şekil 2.3.'de Avrupa üzerinde kurşun emisyonu dağılımı verilmiştir. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımı ile kurşun yayınımları arasındaki ilişki açıkça ortaya görülmektedir.



Şekil 2.3. Kurşun yayınımları (katı ve sulu ortam toplam) kg/km<sup>2</sup>/yıl 2001 (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Kurşun 20. y.y.'da yüksek oranlarda paslanmaya karşı oksit boya hammaddesi olarak kullanılmıştır. Kurşun oksidin hafif tatlımsı bir tadının olması çocukların bu boya maddelerinin döküntülerini yemelerine ve dolayısıyla özellikle kurşuna karşı hassasiyetleri daha fazla olan küçük çocuklarda ciddi problemlere sebep olmuştur. Almanya ve diğer gelişmiş ülkelerde 1971'de boya maddelerindeki kurşun kullanımı ve 1979'da ise yemek saklama kutularındaki kurşun kullanımını sınırlayıcı yasalar çıkarılmıştır. Kurşunun diğer önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımly kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler vb alanlardır. Kurşunlu benzin ve boya maddelerinin yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulundurur. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlarda, kurşunun suya karışmasına sebep olabilmektedir. Kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddelerde kurşun bulundurulur. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilirler. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altın rafinasyon ve geri kazanımı esnasında uygulanan "Kal" işlemi illegal olarak önemli oranda kurşunun oksit halinde atmosfere atılmasına neden olmaktadır.

İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125–200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1–2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Birçok kişinin maruz kaldığı günlük miktar 300–400 mg'ı geçmemektedir. Buna rağmen çok eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizleri günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızdakininin 500–1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir (Duffus 1980, Bigersson ve ark. 1988).

Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde %5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte ya da dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun bir nevi nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. Diğer taraftan kurşun nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da yol açmaktadır.

Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebekler ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, ilerleyen yaşla beraber, kurşuna maruz kalınmasıyla artış göstermektedir. Kanda 40 mg/L seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Diğer taraftan kronik kurşun alınımı ile sperm sayısı ve morfolojisinde sınırlanır. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre kurşun 2. sınıf kanserojen gruptadır (European Commission 2002).

Ekolojik olarak kurşun katı olarak çökme eğilimindedir ve özel durumlar dışında kompleks oluşturmaz. Genellikle doğaya salınan kurşun zor çözünür bileşikler (( $Pb_3(PO_4)_2$ ,  $Pb_4O(PO_4)_2$ ,  $Pb_5(PO_4)_3OH$ ), ( $PbCO_3$ ) ( $PbS$ )) oluşturur, bu nedenle beslenme zincirinde yer alan bitkilerden kurşun alınımı söz konusu değildir (Rether 2002).

Besin zincirinde kurşun yayılımı genellikle midye türü kalsiyumlu kabuklular üzerinden ve kalsiyuma bağlı olarak gerçekleşir. Tek hücreli canlıların ve balıkların 0,04–0,198 mg/l inorganik kurşun içeren suları tolere edebildikleri ancak daha düşük miktarlarda kurşunun besin yoluyla alınmasında akut zehirlenme gösterdikleri bilinmektedir (European Commission 2002).

Kurşun endüstrideki kullanım nedeniyle kurşun biyosferde yoğun olarak bulunmaktadır. Özellikle kuzey yarım küredeki havada 1000 ton civarında kurşun sirkülasyonu söz konusudur (Grandjean 1992).

Petrol bağımlı iş kolları, tamirhaneler ve yoğun trafik de önemli faktörlerdir (Kaiser ve Henderson 2001). Araç trafiğinin çok az olduğu tarımsal topraklarda 3,75 kg/dekar kurşun; kent tozlarında ise 250 kg/dekar kurşun tespiti, büyük ölçüde egzozla atılan kurşun bileşikleriyle ilişkilidir (Günay 1993).

Kurşunun vücuttaki etkileri ve kurşun zehirlenmesi; kurşunun toksik etkileri akut ve kronik olarak ayrımlansa da, bu iki kategori arasında keskin bir sınır yoktur (Grandjean 1992). Düşük dozlarda kurşun alımında akut etkiler, çoğunlukla hissedilmez. Öte yandan yüksek miktarda ve tekrarlanarak alınan kurşun, ağızda metalik tat, mide ağrısı, kusmadan başlayan; sinir sistemi hasarına bağlı intoksikasyon, koma, solunum durması ve hatta ölüme kadar uzayan sonuçlar doğurabilir (WHO 1992).

### **2.5.2. Arsenik (As)**

Arsenik, yer kabuğunda geniş bir alana yayılmış ve yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonu 2 ppm olan, 5,78 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahip olan bir metaloiddir. Arsenik 200'den fazla mineral türünde bulunmakla beraber doğada jeolojik olarak geniş bir alana yayılmış trivalent ve pentavalent formlarda yiyecek ve yeraltı sularında mevcut olup en çok bilinen minerali (FeAsS) arsenopirittir (World Health Organization 1996).

Endüstride arseniğin en bilinen uygulamaları yarı iletken teknolojilerinde ve laser üretimindedir. Bunun yanında antik çağlardan beri bilinen bir kullanım alanı da zehir olarak kullanımınıdır. İnorganik arsenik bileşikleri 60 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda oral yolla vücuda alındığında insanlar için sonuç ölümdür (Habashi 1997, ATSDR 2000)

Arseniğin metalik formda kullanılmasının herhangi bir faydası olmadığı için bu tür çalışmalar genellikle yapılmamaktadır. Elementel arsenik suda çözünmezken inorganik arsenik tuzları, pH ve iyonik ortama bağlı olarak geniş aralıklı çözünürlükler gösterir. Madencilik, demir-dışı metallerin eritilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel prosesler arseniğin hava, su ve toprağa yayılarak kirletmesine sebep olmaktadır.



Arsenik içeren tarımsal ilaçların kullanılması ve kereste muhafazasında arsenik kullanılması çevre kirliliğine neden olmaktadır (World Health Organization 1996, ATSDR 2000).

Kırsal bölgelerde havadaki ortalama toplam arsenik konsantrasyonu 0,02 ile 4 ng/m<sup>3</sup> arasında değişirken bu miktarlar kentsel bölgelerde 3 ile 200 ng/m<sup>3</sup> arasındadır. Okyanusa açık deniz suyunda arsenik konsantrasyonu 1-2 µg/litre civarındadır. Arsenik, yeryüzü sularına geniş oranda yayılmış olup nehir ve göllerdeki konsantrasyonu genelde 10 µg/litre'nin altındadır. Yeraltı sularındaki arsenik seviyesi, volkanik kayalar ve sülfürlü minerallerin depolandığı yerler hariç, ortalama 1–2 µg/litre'dir. Ortalama sediment konsantrasyonu 5–3000 mg/kg arasında değişirken kirliliğin fazla olduğu yerlerde bu değer yükselmektedir. Topraktaki zemin konsantrasyonu 1–40 mg/kg arasında olup ortalama değerler 5 mg/kg civarındadır (ATSDR 2000).

Arseniğin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır. Aslında düşük miktarlardaki arsenik (yetişkinler için 20 µg/gün) insan vücudu için gerekli bir mineraldir (World Health Organization 1996).

Doğal olarak yeryüzünde ve yiyeceklerde bulunan arsenatlar şeklindeki organik arsenik bileşikleri çok zehirli değildir. Vücut tarafından böbreklerde kolaylıkla giderilirler. Arseniktrioksitler gibi, inorganik arsenik bileşikleri endüstriyel olarak kullanılırlar ve toprağı, dolayısıyla yiyecek maddelerini kirleterek esas problemi teşkil ederler. Bunlar vücutta, saçta, ciltte, tırnaklarda ve iç organlarda birikirler. Ortalama olarak insan vücudunda 10–20 mg'ın üzerindeki oranlarda bulunan arsenik problem yaratır. Böbrek fonksiyonlarındaki azalma da arsenik birikimini arttırır. Arsenik absorpsiyonu en fazla % 5 gibi düşük oranlarda gerçekleşir ve büyük kısmı dışkı ve idrar yoluyla vücuttan atılır. Tavsiye edilen güvenlik limiti yetişkinlerde 15 µg/kg (vücut ağırlığı/hafta) dır (World Health Organization 1996, ATSDR 2000).

Çözünebilen inorganik arsenik bileşikleri kuvvetli zehir olduklarından yüksek dozlarda emilimi, sindirim sistemi semptomlarına, kardiyovasküler ve sinir sistemi fonksiyonlarında bozukluklara ve sonuçta ölüme sebebiyet vermektedir. İçme suyundaki arseniğin ( $\leq 50 \mu\text{g As/L}$ ) uzun süreli etkileşimi sonucunda deri, akciğer ve böbrek kanserine yakalanma riski çok yüksek olup aynı zamanda deri görüntüsünün değişimi görülmektedir.

Mesleki arsenik alınımı büyük oranda soluma yoluyla olup genelde akciğer kanseri ile sonuçlanmaktadır (Habashi 1997, ATSDR 2000).

Besin maddelerinden alınan günlük toplam arsenik, çoğunlukla 20 ile 300 µg/gün'dür. Besinlerin içindeki arseniğin yaklaşık % 25'i inorganik olup, bu durum besinin emilim şekline yüksek oranla bağlıdır. Arseniğin akciğerlere etkisi sigara içenlerde yaklaşık 10 µg/gün iken, sigara kullanmayanlarda 1 µg/gün'dür (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

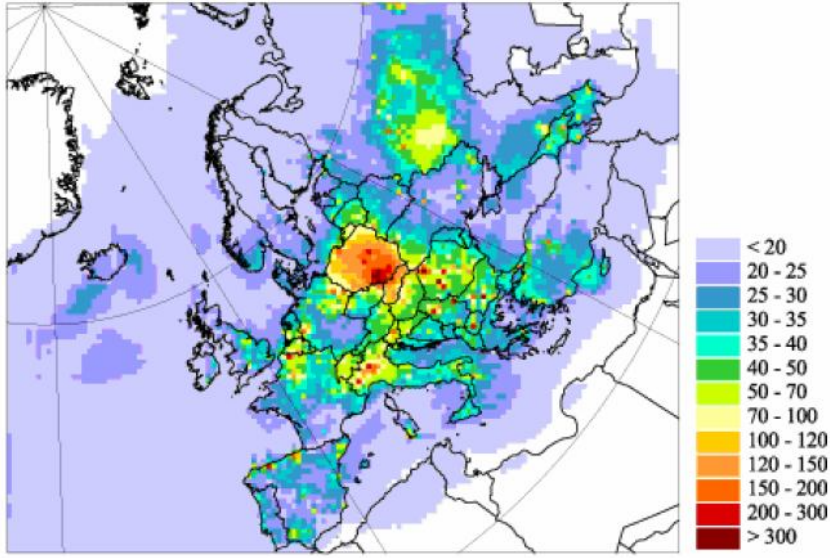
Amerika Birleşik Devletleri'nde izin verilen limit değerler; kalsiyum arsenat için 0,2 mg/m<sup>3</sup>, arsin için 0,2 mg/m<sup>3</sup>, tüm inorganik arsenik bileşikleri için 0,01 mg/m<sup>3</sup> ve organik arsenik bileşikleri için ise 0,5 mg/m<sup>3</sup>'dür. Japonya'da arseniktrioksitin havada izin verilen maksimum konsantrasyonu 0,5 mg/m<sup>3</sup> ve arsinin 0,2 mg/m<sup>3</sup>'dür. İsveç'te bu değer tüm arsenik bileşikleri için 0,05 mg/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir (Habashi 1997 ve ATSDR 2000).

### **2.5.3. Kadmiyum (Cd)**

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

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25000–30000 tondur ve bunun 4000–13000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Şekil 2.4.'de Avrupa üzerinde kadmiyum yayılımı görülmektedir. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren

boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır (Kahvecioğlu ve ark. 2004).



Şekil 2.4. Kadmiyum yayınıını (katı ve sulu ortam toplam) kg/km<sup>2</sup>/yıl 2001 (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada ve benzer yapılarda bulunurlar. Bu iki metal insan vücudunda da benzer strüktürel ve fonksiyonel özellikler göstermektedirler. Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmektedir ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Zn ve Cd'un vücut içindeki oranları, Cd zehirlenmesi Zn yetersizliğiyle arttığından çok önemlidir. Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte ve dolayısıyla Zn eksikliği ve Cd zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir.

Kadmiyum diğer ağır metallere içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayını hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd<sup>2+</sup> halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50'li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Yiyecekler yoluyla alınan kadmiyumun yanı sıra su boruları yoluyla, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da

diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

Kadmiyum vücutta % 20 lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0,01 mg/m<sup>3</sup> havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0,05 mg/kg kadmiyum alınımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0,005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmede öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıya beraber kusmayla 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek 1 hafta içinde yeni bir yüklemeye sözkonusu değil ise kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük moleküllü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alınımı (60–480 µg/gböbrek) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açar ve etkisi kuşlar da dahil olmak üzere tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülür. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesi de önemli etkilerdir (Duffus 1980).

#### **2.5.4. Krom (Cr)**

Vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her yerde bulunan bir metal olup havada > 0,1 µg/m<sup>3</sup> ve kirlenmemiş suda ortalama 1 µg/L bulunur. Pek çok toprakta az miktarda krom (2–60 mg/kg) bulunurken, kirlenmemiş bazı topraklarda bu değer 4 g/kg'a kadar çıkmaktadır (Mertz 1987).

Günümüzde özellikle alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması neticesinde doğada (hexavalent) altı değerlikli krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri

redüklenir. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çökelir.

Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı oksidasyon kademesine ve oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına bağlıdır. Günde ortalama krom alımı (tüm değerliklerde) ortalama 30–200 µg'dır bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar. Günde 250 µg'a kadar alınan kromun vücut sağlığına zararı yoktur.

Yaklaşık olarak alınan  $Cr^{3+}$  ün % 0,5 – 3'ü vücut tarafından adsorbe edilirken  $Cr^{6+}$ 'ın sindirim sistemindeki adsorbsiyonu  $Cr^{3+}$  un 3–5 kat (yaklaşık % 3–6  $Cr^{6+}$ ) daha fazladır. Adsorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak atılır ve günlük atılan krom 0,5–1,5 µg olup bu da günlük alınan kroma yaklaşık olarak eşittir. Çözültideki krom deri tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbrekler gider ve dışarı atılır (Mertz 1987).

Günlük alınan krom miktarı tüketilen besin maddeleri ile ilintilidir. Et, hububat, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır, süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve ise az miktarda krom ihtiva eder. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker hastalığı olarak kendini gösterir (World Health Organization 1996).

Krom eksikliği, kurşunun toksikliğini arttırırken, biyolojik sistemlerdeki aşırı  $Cr^{6+}$  farklı tipte kanser oluşumuna sebep olmaktadır. Kromat bilenen en genel alerjen maddedir. Ancak krom kaynaklı cilt kanserine rastlanmamıştır. Pek çok araştırma sonucunda, solunum ve deri teması sonucunda kroma maruz kalan kişilerin sağlık sorunu ile karşılaştıkları tespit edilmesine rağmen kesin sınır değerleri belirlenmemiştir.  $Cr^{6+}$ 'nın hava yoluyla vücuda alınması ile burun akmaları, burun kanamaları, kaşınma ve üst solunum yollarında delinmelerin yanı sıra kroma karşı alerji gösteren insanlarda da astım krizleri görülmektedir.  $Cr^{3+}$  un hava ile alınması solunum yollarına  $Cr^{6+}$  kadar negatif etki yapmamaktadır. Yetişkin bir insan için ağızdan alınan öldürücü doz 50–70 mg  $Cr^{n+}$ /kg'dır (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Mertz (1987)'e göre Hezavalent krom ( $Cr^{6+}$ ) trivalent kroma ( $Cr^{3+}$ ) göre daha toksiktir. Krom üç bileşikleri kullanılan işletmelerde çalışan insanlarda kanser vakalarına

rastlanmamıştır, ayrıca  $Cr^{3+}$  ile yapılan testlerde deney hayvanları üzerinde her hangi bir negatif etki gözlenmemiştir. Kimyasal ve biyolojik olarak stabil özellik gösteren  $Cr^{3+}$ , oksidant ve tahrip edici özellikte olmadığından ve hücre zarından geçmediğinden dolayı kanserojen bir madde olarak düşünülmemektedir. Ancak  $Cr^{6+}$  hücre zarından kolaylıkla geçerek  $Cr^{3+}$ a indirgenir hegzavalan kromun biyolojik etkisi bu indirgenmede reaksiyonundan kaynaklanır.  $Cr^{6+}$  hücre içindeki öğelere  $Cr^{3+}$  gibi bağlanarak bu öğelerin fonksiyonlarına zarar verdiği ve bu redüksiyonun toksik özellik taşıdığı varsayılmaktadır (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Yüksek dozda  $Cr^{6+}$  bileşiklerinin alımına bağlı olarak şiddetli ve sıklıkla ölümlerle sonuçlanan patolojik değişimler ortaya çıkar. Günlük doz sınırları içinde alınan  $Cr^{3+}$  bileşiklerinin insanlara veya hayvanlara zararları görülmemiştir. Altı değerlikli krom bileşikleri deri, sindirim sistemi ve akciğerler için temas ettikleri durumlarda tahriş edici ve korozif özellik gösterirler. Hegzavalent krom bileşiklerinden en yaygın olanı kromik asit ( $CrO_3$ ) tir. Kromik asit laboratuvar cam malzemelerinin ıslatılmasında ve temizlenmesinde kullanılmaktadır ve laboratuvar koşullarında bu uygulama hayati risk oluşturmaktadır.

Laboratuvar denemelerinde  $Cr^{6+}$  nın kanserojen özelliği tespit edilmiştir ve kanserojen etki özellikle bronş sisteminde etkindir. Krom uzun süreli temas durumunda kimyasal kansere yol açar. Kromatlaşma yapan ve krom üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, cevherden dikromatların ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçilerde bronşit kanserinin arttığı tespit edilmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber  $Cr^{6+}$  nın çift-iplikli deoksiribonükleik asit (DNA) ile bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla,  $Cr^{6+}$  gen kopyalanmasını, onarımını ve duplikasyonunu değiştirmektedir (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Krom, metal alaşımlandırmada ve boyalar, çimento, kağıt, kauçuk ve diğer malzemeler için pigment olarak kullanılmaktadır. Düşük seviyelerde kroma maruz kalındığında, deride iritasyon ve ülser meydana gelir. Uzun süreli maruz kalındığında böbreklerde ve karaciğerde hasara yol açabildiği gibi kan dolaşım sistemini ve sinir dokularını tahrip edebilir. Krom daha çok sulu ortamlarda birikerek çoğalır. Dolayısıyla yüksek seviyelerde kroma maruz kalmış balık yemek oldukça tehlikelidir.

### 2.5.5. Bakır (Cu)

Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir ve dünya bakır rezervlerinin % 68'ine Şili, ABD, Rusya, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada; % 32'sine ise diğer ülkeler olmak üzere yaklaşık 650x106 ton olarak tahmin edilmektedir. Yıllık üretim miktarı, 14 milyon ton (2001 yılı) civarındadır (Bigersson 1988, European Commission 2002).

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vd.) değişik amaçlı kullanılmaktadır (Holleman ve Wiberg 1995).

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır “Lithofil” (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1'i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çöker (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5–50 ng/m<sup>3</sup> iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg/L ve tatlı suda ise 1–20 µg/litre'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çöker ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16–5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2–740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2–250 mg/kg) seviyelerindedir (Bigersson 1988).

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

olarak kullanılır. Örneğin % 1–20 CuSO<sub>4</sub> içeren kireç sütü karışımı “Bordo-Karışımı” olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir.

Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0,1–2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3,7–5,0 mg/kg’ a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3–19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200–400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır (Bigersson ve ark. 1988, Duffus 1996).

Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortama 50–120 mg bulunan bakır, aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir. Birçok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir.

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LD<sub>Lo</sub>, 100 mg/kg’dır, ancak 600 mg/kg’a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet 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 10mg/gün, 6–10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (Duffus 1996, Baldwin 1999).

Bakırın, yüksek yapılı hayvan ve insanlardaki yoğunluğu kg canlı ağırlıkta 1,5–2,5 mg kadardır. Ancak yeni doğanlarda vücut önemli miktarda bakır rezervine sahiptir. Organizma



ortalama bakır varlığına göre karaciğer, dalak, böbrekler, kıllar ve beyinde daha yüksek bir yoğunluğa sahiptir. Yiyeceklerle fazla alınımı halinde önce bu organlarda birikim meydana gelir. Yetersizliği halinde ise öncelikle bunlarda azalma meydana gelir. Bireysel laktasyon seyri açısından da süt bakır düzeyinde önemli bir varyasyon görülür. Örneğin bazı hallerde aşırı miktarda süt bakır miktarı azalır. Bu durum toprak bakır varlığı az olan meralarda otlayan sürülerde daha sık görülür. Sağlığın bozulması, yalama hastalığı, anemi, iştah en tipik belirtileridir. Dolayısıyla yetersizlik görünümünü şu şekilde inceleyebiliriz;

- 1) Anemiler, yani tüm hayvanlarda kan teşkilinin azalması,
- 2) Koyun, sığır, at, domuz ve özellikle genç kümes hayvanlarında kemik teşkilinin aksaması,
- 3) Buzağı ve kuzularda sinir sisteminin bozulması,
- 4) Tavşan, keçi, koyun ve sığırlarda kıl pigmentasyonunun bozulması,
- 5) Aynı hayvanlarda kıl ve yün keratin yapısının bozulması ve haliyle gerek yün veya kıl veriminin düşmesi,
- 6) İneklerde döl veriminin azalması,
- 7) Ağır patolojik ishaller.

Bakır organizmada hemoglobin sentezi için önemli ve gereklidir. Demirden daha iyi faydalanmayı, demirin serbest hale geçmesini ve demirin kolay absorpsiyonunu sağlar. Vücuttaki demir miktarını artırır. Organizmada bakır miktarı azaldıkça hemoglobin sentezinin de azaldığı ancak bakırın hemoglobinin yapısına girmediği tespit edilmiştir. Bakır kemik gelişimi üzerine etki etmektedir. Ayrıca merkezi sinir sisteminin düzenli çalışmasını sağlar. Birçok enzimlerin yapılarına girer ve aktivitelerini temin eder. Bakırca fakir topraklarda otlayan genç hayvanlarda raşitizme, gelişkinliklerinde ise osteomalacia' ya benzer kemik hastalıklarına rastlanmaktadır. Günlük rasyonlarla optimum yada gereksinimin üzerinde bakır alınımı, günlük ağırlık kazancı, yemden yararlanma ve besi verimi üzerine olumlu bir etkiye sahiptir. Bakır kullanımından sonra genel olarak mikroorganizma sayısı azalır. Bu etki kullanılan bakır bileşiklerinin mide, bağırsak yolunda çözünme durumuna büyük ölçüde bağlılık gösterir. Karaciğer gibi bazı iç organlarda bakır içeriğinin artması hali pek arzu edilmez. Geviş getirenlerde 100–250 ppm yem dozajı sığır ve koyunlar için mutlaka toksik etkili olmaktadır. Koyunlarda günlük bakır atılımı 3 mg veya biraz daha azdır. Bazı bölgelerde çayır ve meralar 3 mg bakır ihtiva ettiği halde, yinede koyunlarda bakır yetersizliği semptomları görülmektedir. Yapağı koyunlarının günlük bakır ihtiyaçlarının 10 mg veya rasyon kuru maddesinde 10 ppm e kadar yükseldiği bilinmektedir. İhtiyaçtan fazla alınan

bakır, karaciğer ve diğer dokularda birikmeye başlar. Türlerle göre değişmekle beraber karaciğerdeki yoğunlaşma yükseldikçe çeşitli fizyolojik düzensizlikler ortaya çıkmaktadır. Geviş getiren hayvanlarda normal dozun 10 misli bakır tüketildiğinde ve bu beslenme devam ettiğinde zehir etkisini gösterir. Bakırın absorpsiyonu çok yavaş olduğundan ancak çok yüksek dozları zehirli olmaktadır. Yüksek dozda bakır alınması büyümenin ve yem tüketiminin azalmasına, çok hızlı ağırlık kaybına ve kısa zamanda ölüme sebep olmaktadır. Yüksek dozda bakır tüketildiğinde karaciğerde bakır konsantrasyonunun artması nedeniyle kanda serbest bakır miktarı da artmaktadır. Bu artış kırmızı kan hücrelerin hemolize olmasına ve sarılığa sebep olur. Koyunlarda kronik bakır zehirlenmesi diğer türlerden oldukça farklılıklar gösterir. Bakır zehirlenmesi dolayısıyla koyunlarda büyük kayıplarla ortaya çıkmaktadır (Kılıç 1984).

#### **2.5.6. Nikel (Ni)**

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli mineralojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Nikelin başlı başına bir element olduğu 1775’de Torbern Bergman ve arkadaşları tarafından kanıtlanmış ancak 1804’e kadar herhangi bir üretimi yapılmamıştır. İlk saf metal üretimi Jeremias Richter (1804) tarafından yapılmıştır. İlk bulunuşundan sonra uzun bir süre boyunca nikel içeren alaşımlar üretilmiştir. 1830’larda “Alman Gümüşü” olarak bilinen bakır-nikel-çinko alaşımları İngiltere ve Almanya’da büyük miktarlarda üretilmiştir. 1870’de çelik alaşımlandırma elementi olarak önem kazanan nikel daha sonra elektrolitik olarak kaplama teknolojisinin geliştirilmesiyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Toprakta eser element olarak bulunan nikel, demir ve alüminyum silikatların latisinde yer almaktadır. Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama konsantrasyonu % 0,008’dir. Toplam rezerv  $130 \times 10^6$  ton olarak tahmin edilmektedir. Parlak gümüşümsü sert bir ferromanyetik olan nikel metali nitrik asitte çözünebilirken seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünebilmekte, sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünürlük göstermemektedir. Nikelin büyük bir çoğunluğu (% 80), korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır. Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu

olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır. Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların külleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0–0,51 µg/sigara) bulunmaktadır. Derideki etkileşim nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Nikel madenciliği ve ergitme endüstrisinde mesleki maruziyet görülmektedir. Kimyasal endüstride ise nikel elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır. Bazı bitki türleri, örneğin; baklagiller, için yararlı bir element olan nikel, belli bir doz aşımında (0,18–5 ppm) zehirleyici olmaktadır (Habashi 1997).

Nikel hem altın için mükemmel bir beyazlaştırıcı olduğu gibi hem de bakır ile birlikte kullanıldığında mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri iyi olan bir alaşım eldesini mümkün kılan önemli bir alaşım elementidir. Kompakt nikel ve nikel alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki nikel ve nikelin kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1 (kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar. Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar;

- Kanserojen etki,
- Solunum sistemine etki ve
- Dermatolojik (alerjik) etkidir (Emre 2000).

Kadınlar tarafından sık ve sürekli olarak kullanılan takıların nikel veya nikel alaşımları içermesi nedeniyle özellikle kadınlar nikel alerjisi tehlikesi altındadır. İlk kez 1923 yılında tanımlanan ve 1930 yıllarında araştırılmaya başlanan nikel alerjisi özellikle 1970'li yılların sonlarından itibaren bu alerjenin yaygınlaşarak artmakta olduğunu ve günümüzde bazı araştırmacılara göre kadınlarda % 40, erkeklerde % 5–10 seviyelerine ulaştığını ileri sürmektedir. Diğer ilginç bir bulgu ise kulağı delinmiş kişilerde nikel alerjisi görülme sıklığının, kulağını deldirmemiş kişilere nazaran kesinlikle daha yüksek olmasıdır. Aynı etki kulağını deldiren erkeklerde de söz konusudur.

Bu nedenle, küpe, kolye, bilezik, saat kayışı gibi deriyle sürekli ve yakın teması olan eşyalarla ilgili olarak Avrupa'da bir takım yasal düzenlemeler yapılmıştır. Örneğin,

Danimarka Haziran 1989'dan itibaren, çözünen nikel miktarının  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  hafta değerinden fazla olan mücevherlerin satışını yasaklamıştır. Almanya küpe saplarında nikel kullanımını yasaklamakla beraber diğer ürünlerin satılmasını yanlarında uyarıcı bir etiket bulunması kaydıyla serbest bırakmıştır. İsveç ise küpelerde kullanılabilir nikel miktarını maksimum % 0,05 ile sınırlandırmıştır (Emre 2000).

Besin olarak toplam nikel alınımı, hayvan yiyecikleri veya bitkilerin tükettikleri miktarlara bağlıdır. Günlük nikel alınımının yaklaşık yarısı ekmek, içecek ve tahılların tüketilmesiyle olmaktadır. Besinlerin günlük  $150 \mu\text{g}$ 'dan az nikel içermesi tavsiye edilmektedir. İngiltere'de günlük değer; yetişkinler için  $140-150 \mu\text{g}$ , çocuklar için  $14-250 \mu\text{g}$ , A.B.D'de  $69-162 \mu\text{g}$ , ve Danimarka'da ortalama  $130 (60-260) \mu\text{g}$ 'dır (World Health Organization 1996).

### 2.5.7. Çinko (Zn)

Kompleks cevherlerden yapılan bakır bazlı alaşımların üretiminde ortaya çıkmasına rağmen, metalik çinkonun üretimi hakkında kesin bir bilgi mevcut değildir. İlk çinko üretimi destilasyonla yapılmış ve işletme 1743'de Bristol'de açılmıştır. Miktar olarak en çok üretilen 3 renkli metal olan çinkonun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu  $70 \text{ppm}$ 'dir. Toplam rezerv  $180 \times 10^6$  ton olarak tahmin edilmektedir (Küchler ve Verlag 1986, Habashi 1997).

Çinko demir konstrüksiyon malzemelerine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ), boya pigmenti olarak kullanılır. Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın ( $\text{ZnCrO}_4$ ) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği  $\text{Zn}^{2+}$  yüzünden değil anyonik  $\text{CrO}_4^{2-}$  bileşeni sebebiyledir (Habashi 1997).

Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da

Çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süre ZnO buharı soluyanlarda “inko-Ateşi” olarak adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ve semptomlar herhangi bir yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur. Akut zehirlenme semptomları sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklinde ortaya çıkar. Aırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik (zayıf) ve yazmada zorluk çekme gibi semptomlar gözlenir.

Diğer taraftan, çinko insanlar ve tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve günlük dozu 10–20 mg olan yaşamsal elementlerden biridir. Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi ve karbohidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik prosesler için gereklidir. Alkol dehidrojenazı, karbonik anhidraz ve karboksipeptidaz gibi 70’den fazla metaloenzim fonksiyonu için ko-enzim bileşeni olarak gereklidir. Fizyolojik miktarlardaki Zn, Cd, Hg, Pb ve Sn gibi diğeri ağır metal iyonlarının zehirleyici etkilerini azaltmaktadır (Habashi 1997).

Çinko yetersizliğı, gelişim bozuklukları, cinsiyet ve iskeletin gelişmemesi, kol ve bacak gibi uzuvlarda ve açık yerlerde deri iltihabı, ishal, kellik, iştah azalması ve davranışlarda değışikliklere yol açmaktadır.

Yaşamsal gerekli bir metal olan çinko, sindirim prosesinde, besin çinko halinde düzenlenir ve ince bağırsağın alt kısmında emilir ve geniş bir oranda proteinlere bağlanır. Boşaltım bağırsaklarda baskın olmakla birlikte bir kısmı da üre ve ter ile atılır. redeki boşaltım 12,2 mmol/gün’ e kadar çıkabilir; daha yüksek değerlerde çinko zehirlenmesi söz konusudur.

Çinko kan harici dokularda ve vücut sıvılarında rastlanan en yaygın metal iyonudur. 70 kg ağırlığında bir insanın kanında 2,3 g çinko bulunmaktadır. Bu miktarın % 64’ kaslarda ve % 28’i de kemiklerde bulunmaktadır (Küchler ve Verlag 1986, Habashi 1997).

## **2.6. Analitik Cihazlarda lme Metotları**

Aletli metotlarla element analizi, elementlerin çeşitli ayırt edici özelliklerinin llmesi esasına dayanır. Eser elementlerin analizinde uygulanan metotlar çok çeşitlidir. Bunlar genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir.

1. Spektroskopik metotlar
2. Elektrokimyasal metotlar
3. Termokimyasal metotlar
4. Kromotografik metotlar
5. Diğer metotlar.

Burada sadece araştırma konumuzla ilgili olan spektroskopik metotlar incelenecektir. Spektroskopik metotlar içerisinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) özellikle element analizleri için uygundur. Bu metot seçiciliğinin ve hassasiyetinin diğer metotlara göre daha yüksek ve aletin nispeten daha ucuz olması nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Öte yandan AAS' de duyarlılığın arttırılması için çalışmalar devam etmiş, çeşitli cihazlar piyasaya sürülmüş ve sürülmektedir. Bunlar içinde bizim araştırmamızda kullandığımız Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP) de yer almaktadır.

### **2.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve ICP-OES**

Işınların atomlar tarafından absorplanması 19.yüzyıldan beri özellikle fizikçilerin dikkatini çekmiştir. 1802 yılında Wollaston, 1814 yılında Frounhofer güneş ışınları spektrumlarını incelediklerinde çok sayıda siyah çizgilerin bulunduğunu fark etmişlerdir. Bu siyah çizgilerin nedeni ancak 1869 yılında Bunsen ve Kirchoff tarafından açıklanabilmiştir. Bu iki araştırmacı NaCl ihtiva eden bir alevin içinden sürekli ışın geçtiğinde ışığın sarı renkli bileşeninin kaybolduğunu görmüşlerdir. Böylece siyah çizgilerin güneşten yayılan sürekli ışının dıştaki soğuk güneş atmosferinde bulunan bazı elementler tarafından absorplanmasından meydana geldiği görüşü ortaya atılmıştır. 1955 yılında Walsh ve aynı yılda Alkemade ve Millatz'ın çalışmalarına kadar AAS gerçekte doğmamıştır. O zamandan bu yana geçen süreçte AAS, en popüler ve en önemli analiz tekniklerinden biri haline gelmiştir. Bütün bileşiklere uygulanabilen evrensel bir analiz tekniği yoktur. Elementlerin büyük bir kısmında atomik absorplama tekniği kullanılırken, diğer bir kısmında alevli emisyon, nötron aktivasyon analiz tekniği gibi tekniklerde kullanılmaktadır.

İlk ticari AAS aleti 1960 yıllarında piyasaya sürülmüştür. Bugüne kadar değişik firmalar tarafından değişik markalarda birçok model geliştirilmiştir. Bu alandaki gelişmeler iki yönde sürmektedir. Bir yandan daha hassas sonuçların alınmasını sağlayıcı yönden gelişmeler sürdürülürken, diğer yandan analiz sırasında karşılaşılan bir takım girişimleri ve

zemin absorplamasını giderici yönde otomasyonu sağlayıcı yönde alet geliştirilmesine çalışılmaktadır. Mesela normal alevli atomlaştırıcılar yerine grafit fırın veya ark sistemlerinin kullanıldığı alevsiz atomlaştırıcılar, zemin absorplamasını giderici çeşitli zemin düzeltme teknikleri, uçuculuğu yüksek olan As, Se, Hg gibi elementlerin analizinde duyarlılığı arttıran soğuk buhar veya hidrür sistemleri, numunenin doğrudan aleve verildiği platin halka teknikleri gelişmelere örneklerdir.

AAS'nin kısımları şu şekildedir;

- 1: Işın kaynağı
- 2: Atomlaştırma Sistemleri
- 3: Monokromatör ve Dedektör
- 4: Kaydedici

#### **2.6.1.1. Işın Kaynakları**

Oyuk katot lambaları AAS'de en çok kullanılan ışın kaynaklarıdır. Bu lambalar çok dar çizgi genişliğinde rezonans ışın kaynaklarıdır. Bu lambalar çok dar çizgi genişliğinde rezonans ışın yayar. Bu genişlik çoğu elementin AAS'de tayini için yeterlidir. Oyuk katot lambaları bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot bulunduran cam bir koruyucu içine alınmış lambalardır. İçleri 2 torr basınç altında inert Argon veya neon gazı ile doldurulmuştur. Anot titan, tantal veya tungsten gibi metallerden yapılmıştır. Katot ise tayini yapılacak olan elementten müteşekkildir. Mümkün olan en yüksek saflıkta element kullanılmıştır.

Belli bir gerilim altında lamba 1–40 mA'lık akım aralığında çalışır. Anot ve katot arasında zayıf bir akım oluşur ve inert gazın iyonlaşması sağlanır. Katot metalinin atomları bombardıman sonucu yüzeyden koparılır ve temel haldeki bu atomlar inert gaz iyonları ile çarpışması sonucu uyarılırlar. Uyarılan elektronlar tekrar geri döndüğünde karakteristik dalga boyunda bir ışın yayarlar. Bu lambalar çalışırken bakıldığında çok sıcakmış izlenimini doğurur. Ancak katot sıcaklığı 300–400 °C'yi geçmez. Oyuk katot lambalarının ömürleri katot elementinin türü, kullanım süresi, uygulanan akım şiddeti gibi faktörlere bağlı olarak 1–2 yıl arasındadır. Diğer ışın kaynakları arasında buhar boşalım lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları sayılabilir. Çizelge 2.2.'de bu çalışmada AAS'de analizi yapılan elementler için kullanılan Oyuk Katot Lambaların dalga boyları ve akım aralıklarını verilmiştir.

Çizelge 2.2. Oyuk Katot Lambaların dalga boyları ve akım aralıkları

Element	nm	Slit aralığı	mA
Hg	253,7	0,5	4
Fe	248,3	0,2	10
Mn	279,5	0,2	5
As	197,2	0,5R	10
Cd	228,8	0,5	4
Pb	283,3	0,5R	10

ICP-OES cihazlarında ışın kaynağı kullanılmaz. Bu sistemde bir enerji şekli olan plazma içinde elementlerin son elektronlarının aldıkları yüksek enerji sebebiyle bir üst yörüngeye geçmesi ve burada kaldıkları kısa süreden sonra ( $10^{-7}$ - $10^{-12}$  saniye) tekrar eski yörüngelerine dönerken yaydıkları ışının ölçülmesi esasına dayanır. Oluşan bu ışınlar her elementin kendisine özgüdür ve insanlardaki parmak izi gibi adlandırılabilirler. Bu sırada plazma içerisinde oluşan enerjinin ısı karşılığı yaklaşık  $9000^{\circ}\text{K}$ 'dir. Plazma ortamının oluşturulması için kullanılan gaz inert olan argondur. Ayrıca Azot gazı da yardımcı gaz olarak kullanılmaktadır. ICP cihazının AAS cihazlarına oranla en büyük avantajları metotta istenildiği kadar elemente aynı anda bakabilmesi ve bu işlemi AAS-Grafit tekniğine göre oldukça hızlı gerçekleştirmesidir. Aynı zamanda bu cihazla hem  $\mu\text{g/L}$  ve  $\text{mg/L}$  ölçümleri yapılabilen ve bu ikisi yine aynı anda gerçekleştirilebilmektedir. AAS-Grafit tekniğine göre dezavantajları ise tespit limiti o kadar düşük değildir ve sarf malzeme ihtiyacı daha fazladır. Cr, Cu, Ni, Zn için ICP-OES Optima 2000 DV cihazımızda kullanılan ölçüm parametreleri aşağıdaki Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. ICP-OES Optima 2000 DV cihazımızda kullanılan ölçüm parametreleri

Okuma Süresi	60 saniye		
Plasma (L/dakika)	18		
Aux (L/dakika)	0,4		
Nebuliser (L/dakika)	0,55		
Power (watts)	1450		
Plasma View	Axial		
View Dist	15		
Örnek Akış Hızı (ml/dakika)	1,5		
Ölçüm Şekli	Peak Area		
İntegrasyon	7 noktalı		
Flush Time (saniye)	10		
Element	Dalga Boyu (nm)	Alt Sınır (nm)	Üst Sınır (nm)
Cr	267,716	267,599	267,833
Cu	327,398	327,244	327,542
Ni	231,604	231,501	231,707
Zn	206,200	206,108	206,292



### 2.6.1.2. Atomlaştırma Sistemleri

Atomik absorpsiyonun olabilmesi için araştırılan elementin temel haldeki atomlarının oluşturulması gerekir. Serbest atomların oluşumu ise atomlaştırıcılarda gerçekleşir. Çeşitli atomlaştırıcı isimleri mevcuttur. Bunlar alevli ve alevsiz olmak üzere iki grupta incelenir.

**A: Alevli atomlaştırıcılar:** Alevli sistemler çözelti halindeki anorganik numunelerin serbest atomlarının oluşturulmasında oldukça uygundur. Numune alevli sis (aerosol) halinde verilebileceği gibi platin halka veya Delvas Kabı gibi özel düzeneklerle de verilebilir. Numunedeki metalik iyonların tamamı veya bir kısmı serbest atomlarına dönüştükten sonra, bunların konsantrasyonları Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) veya Atomik Floresans Spektroskopisi (AFS) ile kantitatif olarak ölçülebilir.

Atomlaşmayı sağlayan alev uygun yakıt/oksitleyici karışımı ile sağlanır. Bu karışımlarla 3500 <sup>0</sup>K'e varan sıcaklıklar elde edilebilir. Yanıcı gaz olarak propan, hidrojen ve asetilen, oksitleyici olarak da hava ve nitroz oksit kullanılmaktadır. Hava-asetilen alevi en çok kullanılır. Ancak daha yüksek sıcaklıklar istenildiğinde nitroz oksit-asetilen alevi tercih edilir. Örneğin Sn analizinde Hava-Asetilen aleviyle normal olarak tayin edilen metaller Ca, Cr, Fe, Co, Mg, Cu, Zn, Mn sayılabilir. Bazı gaz yanmalı alevlerin karakteristik alev sıcaklıkları Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı gaz yanmalı alevlerin karakteristik sıcaklıkları

Oksitleyici (Yakıcı Gaz)	Yanıcı Gaz	Yaklaşık Sıcaklık( <sup>0</sup> k)
Hava	Doğal Gaz	2100
Hava	Metan	2150
Hava	Propan	2200
Hava	Hidrojen	2300
Hava	Asetilen	2550
N <sub>2</sub> O	Asetilen	3200
N <sub>2</sub> O	Hidrojen	2900
Hava	Bütan	2175
N <sub>2</sub> O	Propan	2900
Oksijen	Propan	3125
Oksijen	Hidrojen	2950
Oksijen	Asetilen	3400
Oksijen	Doğal Gaz	3000
Oksijen	Bütan	3175

Numune çözeltisinin absorbans ölçmenin yapılacağı yerde atomik buharlara dönüştürülmesi nebulizer sistemleri ile gerçekleştirilir. İşlem sıvı numunenin sis veya aerosollara dönüştürülmesi, uygun aerosol büyüklüğünün seçimi ve oluşan aerosolların burnere verilmesi gibi işlemleri ihtiva eder. Alevli spektrometreler sıvı numunenin pinometrik olarak düzenli aerosollar halinde alev verilmesi temeline dayanır (Demir 1986).

**B: Alevsiz atomlaştırıcılar:** Alevli sistemlerde numune çözeltisinin çok azının alev ulaşabilmesi, az numune ile çalışmanın güç oluşu, katı numunelere uygulanabilirliğinin zor oluşu nedeniyle elektro termal atomlaştırıcılar geliştirilmiştir. Bugün en çok uygulanan elektro termal atomlaştırıcı, Massman tipi grafit fırınlardır. Ayrıca karbon çubuk ve flamanlar, numune kayıkçıları ve metal flamanlar kullanılmaktadır. Grafit fırın sistemlerinde yürütücü gaz olarak inert olan argon gazı kullanılmaktadır. Numune grafit fırın içinde bulunan küçük bir delikten fırın içine enjekte edilmekte ve işlem başlamaktadır. Bu sistemde 3 kademede işlem gerçekleşmektedir. Bu kademeler sırasıyla kurutma, külleme ve atomlaştırma basamaklarıdır. Bu çalışmada analizi yapılan analizler için (Pb, Cd ve As) kullanılan programlar aşağıdaki çizelge 2.5, çizelge 2.6 ve çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Pb için kullanılan program

Örnek İnjesiyonu	2 defa				
Modifier (Palladyum) Miktarı (µg/L)	2				
Toplam Numune Hacmi (µg/L)	20				
Örnek Hacmi (µg/L)	12				
Standart Konsantrasyonu (µg/L)	40				
	Sıcaklık (°C)	Süre (saniye)	Akış (L/dakika)	Okuma Aşaması	Sinyal Alımı
1	95	5	0,3	Hayır	Hayır
2	100	40	0,3	Hayır	Hayır
3	125	5	0,3	Hayır	Hayır
4	550	5	0,3	Hayır	Hayır
5	550	1,1	0,3	Hayır	Hayır
6	550	2	0	Hayır	Evet
7	2400	1	0	Evet	Evet
8	2400	2	0	Evet	Evet
9	2400	0,1	0,3	Hayır	Evet
10	40	21,1	0,3	Hayır	Hayır

Çizelge 2.6. Cd için kullanılan program

Örnek İnjesiyonu	2 defa				
Modifier (Palladyum) Miktarı ( $\mu\text{g/L}$ )	2				
Toplam Numune Hacmi ( $\mu\text{g/L}$ )	20				
Örnek Hacmi ( $\mu\text{g/L}$ )	12				
Standart Konsantrasyonu ( $\mu\text{g/L}$ )	4				
	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Süre (saniye)	Akış (L/dakika)	Okuma Aşaması	Sinyal Alımı
1	85	5	0,3	Hayır	Hayır
2	95	40	0,3	Hayır	Hayır
3	120	10	0,3	Hayır	Hayır
4	250	5	0,3	Hayır	Hayır
5	250	1	0,3	Hayır	Hayır
6	250	2	0	Hayır	Evet
7	1800	0,8	0	Evet	Evet
8	1800	2	0	Evet	Evet
9	1800	2	0,3	Hayır	Evet
10	40	21,1	0,3	Hayır	Hayır

Çizelge 2.7. As için kullanılan program

Örnek İnjesiyonu	2 defa				
Modifier (Palladyum) Miktarı ( $\mu\text{g/L}$ )	5				
Toplam Numune Hacmi ( $\mu\text{g/L}$ )	20				
Örnek Hacmi ( $\mu\text{g/L}$ )	10				
Standart Konsantrasyonu ( $\mu\text{g/L}$ )	50				
	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Süre (saniye)	Akış (L/dakika)	Okuma Aşaması	Sinyal Alımı
1	85	5	0,3	Hayır	Hayır
2	95	40	0,3	Hayır	Hayır
3	120	10	0,3	Hayır	Hayır
4	1400	5	0,3	Hayır	Hayır
5	1400	1	0,3	Hayır	Hayır
6	1400	2	0	Hayır	Evet
7	2700	0,6	0	Evet	Evet
8	2700	2	0	Evet	Evet
9	2700	2	0,3	Hayır	Evet
10	40	21,1	0,3	Hayır	Hayır

### 2.6.1.3. Monokromatör ve Dedektör:

Monokromatörün görevi absorplanan belli dalga boyundaki ışını diğer ışınlardan ayırmaktır. Işın ayırıcı olarak prizma veya optik ağ kullanılır. Ayrılan ışın elektrik sinyaline dönüştürülmek üzere dedektöre gönderilir. Şu anda en yaygın kullanılan dedektör Photomultiplier tüptür. Foto alıcılar vasıtasıyla elektrik sinyalleri dijital, analog veya bir yazıcıdan absorbans olarak verilir. Bilgisayar bağlantısı ile doğrudan konsantrasyon okunabilir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

Çalışmanın materyallerini Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli illerinden toplanan yem hammaddesi olarak kullanılan buğday ve arpa oluşturmuştur. Numunelerin yarısı illerin sanayi bölgelerine ve/veya karayollarına yakın ağır metal kirlilik düzeyinin fazla olması beklenen “Kirli Bölge”lerden diğer yarısı da karayollarından ve nispeten sanayi bölgelerinden uzak ağır metal kirlilik düzeyinin düşük olması beklenen “Temiz Bölge”lerdeki tarlalardan 30’ar adet arpa ve buğday numunesi 2008 yılı harman mevsiminde rasgele örnekleme metodu ile toplanmıştır. Toplanan numunelerin Ağır Metal analizleri İstanbul İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü Mineral Analizleri laboratuvarında yapılmıştır.

#### **3.2. Yöntem (Ağır Metal Analiz Metodu)**

Bu çalışmadaki, örneklerin analize hazırlanması aşamasında kapalı sistem yaş yakma ünitesi olan mikrodalga cihazıyla çalışılmış ve NMKL No 161 – 1998 Nordic Committee On Food Analysis metodu kullanılmıştır. Pb (Kurşun), As (Arsenik), Cd (Kadmium) ölçümleri AAS-Grafit cihazı ile Cr (Krom), Cu (Bakır), Ni (Nikel) ve Zn (Çinko) ölçümleri ise ICP-OES Optima 2000 DV cihazı ile yapılmıştır.

##### **3.2.1. Amaç ve Kapsam**

Metot, basınç altında mikrodalga fırında yakmadan sonra atomik absorpsiyon spektrofotmetre (AAS) veya ICP-OES ile yürütülür. Metod yalnızca kuru maddeler için test edilmiştir, fakat kesin şartlar altında su içeren numuneler için de kullanılabilir.

Numune, mikrodalga tarafından ısıtılan kapalı bir kapta nitrik asit, hidroklorik asit ve hidrojen peroksit ile yaş olarak yakılır. Numune çözeltisi su ile seyreltilir ve metal konsantrasyonu AAS veya ICP-OES ile belirlenir.

##### **3.2.2. Alet ve Ekipmanlar**

Tüm plastik ve cam malzemeler dikkatlice temizlenmeli ve metal bulaşmasından korunmak için 1/10’luk nitrik veya hidroklorik asitle çalkalanmalıdır.

- Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre: Arkaplan düzeltmesi ve grafit fırını
- ICP-Optical Emission Spektrofotometre
- Boş Katod Lambası veya Elektrodsuz Deşarj Lambası (EDL Lamba) (Pb, Cd, As için)
- Grafit Tüpleri\_prolitik olarak kaplanmış, Pb, Cd ve As platformları için.
- Mikrodalga fırın laboratuvar kullanımı için tasarlanmış
- Yakma vesselsleri 100 ml civarında 1.4 MPa (200 psi) basınca dayanıklı
- Hassas terazi
- Etüv (termostatlı)
- Süzgeç Kağıdı (Külsüz),
- Tek kullanımlık vidalı kapaklı polipropilen vialler (50 ml'lik)
- Mikro Pipet (100-5000 mikrolitre),
- Puar,
- Piset.

### 3.2.3. Kullanılan Kimyasallar

Kimyasallar en az analitik seviyede olmalı, tercihen suprapur kalitede olmalıdır.

- Su, bidistile veya deiyonize (millipor veya buna denk kalitede)
- Nitrik asit, konsantre ( % 65 a/a )
- Nitrik asit 0.1 mol/l
- Nitrik asit 3 mol/l
- Hidrojen peroksit, % 30 a/a
- Hidroklorik Asit (% 37 a/a )
- Kurşun Standard Çözeltisi, 40 µg/l
- Kadmiyum Standard Çözeltisi, 1 µg/l
- Çinko Standard Çözeltisi, 50–100–250 µg/l
- Bakır Standard Çözeltisi, 50–100–250 µg/l
- Arsenik Standard Çözeltisi, 50 µg/l
- Nikel Standard Çözeltisi, 50–100–250 µg/l
- Krom Standard Çözeltisi, 50–100–250 µg/l
- Standart çalışma çözeltileri

### 3.2.4. Numunenin Hazırlanması

Gerekliyse, numuneyi belli bir ağırlığa kadar 105 °C’de kurutulur. Her bir ürün için uygun olan aletle numuneyi homojenize edilir. Eğer ekipman metal kısımlar içeriyorsa koroze edici metalleri kontrol edilir.

**Yaş Yakma:** Yakma tüpünün içine 0,2-2 g numune tartılır. Numune kuru değilse, numune miktarı 2 g ile sınırlandırılmıştır. Her bir çevrim için bir kör numune koyulur. Yakma tüpünün içine 6 ml konsantre nitrik asit eklenir. Gerekli görüldüğünde 1–2 ml hidroklorik asit ve 2 ml hidrojen peroksit eklenebilir. Tüp kapatılır ve mikrodalga fırın içine yerleştirilir ve fırının kapağı kapatılır. Tablo 3.1.’e göre fırın programı ayarlanır ve program başlatılır.

Çizelge 3.1. Mikrodalga Fırın Programı

Adım	Güç, Watt	Çıkış Süresi, dk	Sıcaklık, °C	Psi	Kalış Süresi, dk
1	1200	20:00	180	210	10:00

Program en fazla 12 numunenin aynı anda yakılması için uygundur. Eğer 1-3 numune hazırlanacaksa güç 300 Watt, 4-6 numune hazırlanacaksa 600 Watt, 6-12 numune hazırlanacaksa 1200 Watt güç uygulanmalıdır.

### 3.2.5. Seyreltme

Yakma tüplerini mikrodalga fırından alınır ve ağızlarını açmadan önce oda sıcaklığına kadar soğumaları beklenir. Tüpler açılır, kapağı ve kabın çeperleri iyice çalkalanır. Çözelti 50 ml’lik viallere aktarılır ve istenen hacme (25–50 ml) kadar suyla seyreltilir. Kör’de aynı işlemlere tabi tutulur. Böylece analitik cihazlarımızda eser element bakılabilecek çözeltiler hazırlanır. Konsantrasyonu yüksek bazı eser elementler için gerekli görüldüğünde analiz sırasında seyreltmeler uygulanır.

### 3.2.6. Cihazın Analize Hazırlanması ve Okuma

#### 3.2.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre

Metalin konsantrasyonu kullanılan teknik tarafından (grafit fırın) belirlenir. En uygun dalgaboyu, gaz karışımı/sıcaklık programı ve diğer cihaz parametreleri her bir metal için cihazla beraber verilen elkitaplarından bulunabilir.

Grafit Fırını Tekniği, genellikle Pb, Cd ve As tayini için gereklidir. Prolitik olarak platformlarla kaplanmış tüpler kullanılır. Metot numunelerin büyük oranlarda seyreltilmesi sonucu teknik metal tayininde (örneğin Cu) genellikle kullanışlı olmaktadır.

Doğrusal bölgede mümkün olduğunca geniş bir absorbans veren ve 0,5 absorbans biriminden daha fazla arka plan absorbansı üretmeyen grafit fırınına hacim aktarmak için autosampler'ı programlayın. Çok düşük konsantrasyonları tespit etmek için, çoklu enjeksiyon kullanılabilir.

**Kalibrasyon Eğrisi:** En az 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan çalışma standart çözeltileri ile, her biri en az 3 tekrar olmak üzere okuma yapılır, elde edilen standart çözelti okuma sonuçları ile bir kalibrasyon eğrisi çizdirilir. Kalibrasyon doğruluk değeri (r) en az 0,995 ise kabul edilebilir. Değil ise standartlar tekrar hazırlanır ve tekrar okutulur. Her çalışma öncesinde ve aynı gün içerisinde 30 örnek çalışılmış ise 30 örnekte bir kalibrasyon eğrisi bir standart çözelti ile kontrol edilir. Eğer kalibrasyon eğrisinin, standart çözelti ile yapılan kontrolleri sırasında kabul edilemez sonuçlar elde ediliyorsa, yani standart çözelti okumada % 10'luk bir sapma varsa yeni bir kalibrasyon eğrisi çizdirilmelidir.

#### 3.2.6.2. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrophotometer)

Metalin konsantrasyonu kullanılan teknik tarafından belirlenir. En uygun dalga boyu, gaz karışımı/sıcaklık programı ve diğer cihaz parametreleri her bir metal için cihazla beraber verilen elkitaplarından bulunabilir. Eğer yüksek konsantrasyonlarda (mg/L) çalışılacaksa radial tekniği, düşük konsantrasyonlarda çalışılacaksa ( $\mu$ /L) axial tekniği kullanılır. Pik alanı yedi noktada ölçülerek count'a karşılık konsantrasyon kalibrasyon grafiği elde edilir.

**Kalibrasyon Eğrisi:** En az 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan çalışma standart çözeltileri ile her biri en az 3 tekrar olmak üzere okuma yapılır, elde edilen standart çözeltilerle okuma sonuçları ile lineer bir kalibrasyon eğrisi çizdirilir. Kalibrasyon doğruluk değeri (r) en az 0,995 ise kabul edilebilir. Değil ise standartlar tekrar hazırlanır ve tekrar okutulur. Her çalışma öncesinde ve aynı gün içerisinde 30 örnek çalışılmış ise 30 örnekte bir kalibrasyon eğrisi bir standart çözeltilerle kontrol edilir. Eğer kalibrasyon eğrisinin, standart çözeltilerle yapılan kontrolleri sırasında kabul edilemez sonuçlar elde ediliyorsa, yani standart çözeltilerle okumada % 10'luk bir sapma varsa yeni bir kalibrasyon eğrisi çizdirilmelidir.

### 3.2.7. Hesaplamanın Yapılması, Sonuçların Değerlendirilmesi

Yüksekliği değil, pik bölgesini ölçülür. Standard bir eğri kurulur ve metalin konsantrasyonunu eğriden okunur. Metalin konsantrasyonunu C (mg/kg) olmak üzere hesaplanır;

$$C = [(a-b) \times V] / m$$

a: numune çözeltilerindeki konsantrasyon (mg/l)

b: kör çözeltilerinde ortalama konsantrasyon (mg/l)

V: numune çözeltilerinin hacmi (ml)

m: numunenin ağırlığı (g)

Eğer (a-b) değeri teşhis limitinin altındaysa, hesaplama için (a-b) yerine teşhis limiti konur.

Eğer numune seyreltilmişse, seyreltme faktörü hesaba katılır.

### 3.2.8. Dikkat Edilecek Hususlar

- Bilinmeyen numuneleri yakarken, fazla miktardaki numune yakma tüplerinin çeperlerinin güvenliğini tehlikeye atabileceğinden dikkat edilmelidir.
- Mikrodalga fırınını kullanırken, süre/sıcaklık programını ayarlamak gerekebilir.
- Mikrodalga fırının gücünü istenen verimi elde etmek için düzenli olarak kontrol edilir. Ölçülen etki istenen özelliklerle uyuşmuyorsa, programı uygun şekilde ayarlanır. Örnek bir kalibrasyon şöyle yürütülmelidir: Oda sıcaklığında 1000 g saf suyla bir plastik beheri doldurulur. Sıcaklığı ölçülür (T<sub>b</sub>). Beheri fırına koyulur ve maksimum ayarda 120 saniye ısıtılır. Beher alınır, suyu karıştırılır ve sıcaklığı ölçülür (T<sub>a</sub>). Watt olarak verilen güç  $P = 35 \times (T_a - T_b)$  'dir.



- Numunedeki yüksek asit konsantrasyonu, daha düşük asitli çözeltilerle karşılaştırıldığında sinyali nmlendirecektir. Ayrıca, asidin cihaz ve laboratuar ekipmanı için korozif etkisi vardır. Numune çözeltileri AAS ölçümlerinden önce seyreltilmelidir.
- Grafit fırını tekniği parametrelerini optimize etmek için (en iyi hale getirmek için) yeni kül/atomizasyon eğri matirsleri elde edilir.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Analiz sonuçlarına varyans analizi ve çoklu karşılaştırma testi uygulayarak değerlendirmek için çizelge 4.1.'de belirtilen 3 il ile kirli ve temiz olmak üzere 2 bölgenin çarpımından 6 kombinasyon oluşturulmuştur.

Varyasyon kaynakları sırasıyla, “İller, Temiz/Kirli bölge ve İller\*Temiz/Kirli bölge” şeklinde değerlendirilmiştir. Varyans analiz sonucunda  $P < 0,05$  olasılıkta çıkan farklar önemli bulunmuş ve LSD yöntemine göre çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Bu çalışmada illere ve bölgelere göre 15 ikili karşılaştırma yapılmış ve çizelge 4.2.'da belirtilmiştir.

Çizelge 4.1. Varyans analiz kombinasyon çizelgesi.

Kombinasyon No	İl	Bölge
1	Tekirdağ	Kirli
2	Tekirdağ	Temiz
3	Edirne	Kirli
4	Edirne	Temiz
5	Kırklareli	Kirli
6	Kırklareli	Temiz

Çizelge 4.2. Çoklu karşılaştırma testi LSD yöntemine göre ikili karşılaştırma çizelgesi.

İkili Karşılaştırma	Kombinasyon No	İl	Bölge	İkili Karşılaştırma	Kombinasyon No	İl	Bölge
1 – 2	1	Tekirdağ	Kirli	2 – 6	2	Tekirdağ	Temiz
	2	Tekirdağ	Temiz		6	Kırklareli	Temiz
1 – 3	1	Tekirdağ	Kirli	3 – 4	3	Edirne	Kirli
	3	Edirne	Kirli		4	Edirne	Temiz
1 – 4	1	Tekirdağ	Kirli	3 – 5	3	Edirne	Kirli
	4	Edirne	Temiz		5	Kırklareli	Kirli
1 – 5	1	Tekirdağ	Kirli	3 – 6	3	Edirne	Kirli
	5	Kırklareli	Kirli		6	Kırklareli	Temiz
1 – 6	1	Tekirdağ	Kirli	4 – 5	4	Edirne	Temiz
	6	Kırklareli	Temiz		5	Kırklareli	Kirli
2 – 3	2	Tekirdağ	Temiz	4 – 6	4	Edirne	Temiz
	3	Edirne	Kirli		6	Kırklareli	Temiz
2 – 4	2	Tekirdağ	Temiz	5 – 6	5	Kırklareli	Kirli
	4	Edirne	Temiz		6	Kırklareli	Temiz
2 – 5	2	Tekirdağ	Temiz	--	-	--	--
	5	Kırklareli	Kirli		-	--	--

#### 4.1. Buğday analiz sonuçları

Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli İllerinden kirli ve temiz bölgelerden 5'er adet olmak üzere 2008 yılı hasat döneminde toplanan 30 adet buğday numunesinin ağır metal düzeylerine bakılmıştır. Sonuçlar, çizelge 4.3, çizelge 4.4 ve çizelge 4.5'de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Tekirdağ ili buğday ağır metal analiz sonuçları.

no	İL	İLÇE	BÖLGE	Pb (ppb)	As (ppb)	Cd (ppb)	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Ni (ppb)	Zn (ppb)
1	TEKİRDAĞ KİRLİ BÖLGE	ÇERKEZKÖY	KAPAKLI	58,454	TEDB	80,773	TEDB	7445,058	2101,449	8530,210
2		ÇERKEZKÖY	KAPAKLI	26,438	TEDB	55,193	TEDB	6628,084	2740,343	8403,745
3		ÇERKEZKÖY	KIZILPINAR	47,423	TEDB	63,444	TEDB	7359,581	863,776	7576,251
4		ÇERKEZKÖY	KAPAKLI	40,739	TEDB	66,773	TEDB	4232,558	1402,463	8133,254
5		ÇERKEZKÖY	KIZILPINAR	34,471	TEDB	56,130	TEDB	4609,286	672,115	7723,818
1	TEKİRDAĞ TEMİZ BÖLGE	MALKARA	İBRİBEY	38,816	77,694	23,735	TEDB	9277,948	1038,163	55157,884
2		HAYRABOLU	ŞALGAMLI	40,470	TEDB	15,965	TEDB	9488,142	1197,772	53003,712
3		HAYRABOLU	KARABABA	25,936	TEDB	16,872	271,921	8703,001	1572,167	37561,825
4		ŞARKÖY	YAYAAĞAÇ	35,738	80,357	18,690	497,381	8059,241	1395,714	39062,646
5		MALKARA	ÇAVUŞKÖY	38,150	TEDB	62,125	TEDB	10941,979	1400,750	12325,741
<b>Ortalama</b>				38,664	15,805	45,970	76,930	7674,488	1438,471	23747,909
<b>Standart Sapma</b>				9,509	33,326	24,459	170,667	2114,288	604,850	20076,114

Çizelge 4.4. Edirne ili buğday ağır metal analiz sonuçları.

no	İL	İLÇE	BÖLGE	Pb (ppb)	As (ppb)	Cd (ppb)	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Ni (ppb)	Zn (ppb)
1	EDİRNE KİRLİ BÖLGE	UZUNKÖPRÜ	KAVACIK	41,974	104,923	59,564	TEDB	3691,658	974,103	13318,690
2		KEŞAN	PAŞAYİĞİT	53,020	TEDB	36,609	TEDB	4297,548	915,099	16313,117
3		MERKEZ	TAYAKADIN	49,725	TEDB	58,050	699,000	3769,479	1949,750	13030,741
4		KEŞAN	TÜRKMEN	41,946	TEDB	14,754	271,675	8042,902	1707,635	36231,776
5		UZUNKÖPRÜ	MERKEZ	74,534	TEDB	11,667	TEDB	9075,067	769,118	33251,722
1	EDİRNE TEMİZ BÖLGE	HAVSA	TAPTİK	65,625	TEDB	43,634	TEDB	4062,812	728,704	14840,093
2		MERKEZ	KORUCU	92,340	58,399	45,887	161,256	3163,592	683,744	10337,687
3		UZUNKÖPRÜ	ÖMERBEY	77,638	TEDB	60,302	TEDB	3431,112	666,332	14433,907
4		HAVSA	KUZUCU	36,090	TEDB	26,611	TEDB	3464,668	756,398	14139,604
5		KEŞAN	SULUCA	43,855	TEDB	10,654	196,285	9366,161	1453,271	44585,788
<b>Ortalama</b>				57,675	16,332	36,773	132,822	5236,500	1060,415	21048,312
<b>Standart Sapma</b>				18,807	36,135	19,879	223,737	2520,102	468,711	12131,979

Çizelge 4.5. Kırklareli ili buğday ağır metal analiz sonuçları.

no	İL	İLÇE	BÖLGE	Pb (ppb)	As (ppb)	Cd (ppb)	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Ni (ppb)	Zn (ppb)
1	KIRKLARELİ KİRLİ BÖLGE	BABAESKİ	KATRANCA	34,037	TEDB	27,111	TEDB	4961,036	344,672	11327,381
2		BABAESKİ	KATRANCA	46,111	TEDB	18,283	TEDB	4064,075	399,242	7838,620
3		LÜLEBURGAZ	KAVUNLUK	30,575	53,496	11,217	TEDB	3283,682	795,575	5482,157
4		LÜLEBURGAZ	KARABEYLİ	38,175	TEDB	14,425	TEDB	2976,979	694,250	4145,741
5		LÜLEBURGAZ	KARABEYLİ	29,049	TEDB	20,885	432,301	2361,116	723,009	2320,653
1	KIRKLARELİ TEMİZ BÖLGE	VİZE	MERKEZ	29,606	TEDB	7,118	TEDB	2451,769	383,251	2485,470
2		MERKEZ	DOKUZHÖYÜK	89,233	TEDB	63,441	306,931	3874,281	1127,228	2577,969
3		VİZE	TOÇUKÖY	30,413	TEDB	15,505	211,193	4388,882	580,963	5486,521
4		VİZE	MERKEZ	36,897	TEDB	13,522	474,384	4400,045	1086,700	5396,800
5		VİZE	HASBUĞA	37,976	TEDB	21,000	229,476	4637,812	647,143	2481,694
<b>Ortalama</b>				40,207	5,350	21,251	165,428	3739,968	678,203	4954,301
<b>Standart Sapma</b>				18,019	16,917	15,857	191,406	920,631	273,051	2889,423

TEDB: Tespit Edilebilir Düzeyde Bulunmamıştır.

Pb (Kurşun) Teşhis Limiti: 21 ppb

As (Arsenik) Teşhis Limiti: 50 ppb.

Cd (Kadmium) Teşhis Limiti: 3 ppb

Cr (Krom) Teşhis Limiti: 150 ppb

Cu (Bakır) Teşhis Limiti: 250 ppb

Ni (Nikel) Teşhis Limiti: 250 ppb

Zn (Çinko) Teşhis Limiti: 250 ppb

Çizelge 4.6. Buğday varyans analiz çizelgesi, Kurşun (Pb).

Buğday varyans analiz çizelgesi			Kurşun (Pb)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	2 229,7	1 114,9	4,23	0,027
Temiz/Kirli	1	173,3	173,3	0,66	0,426
İller*Temiz/Kirli	2	416,0	208,0	0,79	0,466
Hata	24	6 329,9	263,7		
Toplam	29	9 149,0			

Buğday numunelerinde kurşun (Pb) sonuçlarının varyans analizi sonucu iller arasındaki fark  $P < 0,027$  bulunarak önemli çıkmıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre kurşun (Pb) ortalamaları arasındaki önemli farklar ikili karşılaştırmalara göre sırasıyla (1–4) için  $P < 0,046$ , (2–4) için  $P < 0,013$  ve (3–4) için  $P < 0,013$  bulunmuştur. Diğer ikili karşılaştırmalar arasındaki farklar önemsiz çıkmıştır. Sonuçlar çizelge 4.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Buğday varyans analiz çizelgesi, Arsenik (As).

Buğday varyans analiz çizelgesi			Arsenik (As)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	767,4	383,7	0,43	0,654
Temiz/Kirli	1	112,3	112,3	0,13	0,725
İller*Temiz/Kirli	2	2 888,4	1 444,2	1,63	0,218
Hata	24	21 322,5	888,4		
Toplam	29	25 090,5			

Buğday numunelerinde arsenik (As) sonuçlarının varyans analizi sonucu hiçbir varyasyon kaynağında  $P < 0,05$ ’den küçük çıkmadığından fark önemli bulunmamıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi yapılmamıştır. Sonuçlar çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Buğday varyans analiz çizelgesi, Kadmiyum (Cd).

Buğday varyans analiz çizelgesi			Kadmiyum (Cd)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	3 121,9	1 561,0	4,87	0,017
Temiz/Kirli	1	748,2	748,2	2,33	0,140
İller*Temiz/Kirli	2	2 757,9	1 379,0	4,30	0,025
Hata	24	7 697,8	320,7		
Toplam	29	14 325,8			

Buğday numunelerinde kadmiyum (Cd) sonuçlarının varyans analizi sonucu varyasyon kaynaklarından iller arasındaki fark  $P < 0,017$  ve İller\*Temiz/Kirli  $P < 0,025$  bulunarak önemli çıkmıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre kadmiyum (Cd) ortalamaları arasındaki önemli farklar ikili karşılaştırmalara göre sırasıyla (1–2) için  $P < 0,003$ , (1–3) için  $P < 0,019$ , (1–4) için  $P < 0,025$ , (1–5) için  $P < 0,0004$  ve (1–6) için  $P < 0,0015$  bulunmuştur. Diğer ikili karşılaştırmalar arasındaki farklar önemsiz çıkmıştır. Sonuçlar çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Buğday varyans analiz çizelgesi, Krom (Cr).

Buğday varyans analiz çizelgesi			Krom (Cr)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	40 063	20 032	0,54	0,587
Temiz/Kirli	1	29 821	29 821	0,81	0,377
İller*Temiz/Kirli	2	129 315	64 657	1,76	0,194
Hata	24	883 261	36 803		
Toplam	29	1 082 460			

Buğday numunelerinde krom (Cr) sonuçlarının varyans analizi sonucu hiçbir varyasyon kaynağında  $P < 0,05$ ’den küçük çıkmadığından fark önemli bulunmamıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi yapılmamıştır. Sonuçlar çizelge 4.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. Buğday varyans analiz çizelgesi, Bakır (Cu).

Buğday varyans analiz çizelgesi			Bakır (Cu)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	78 879 473	39 439 737	12,55	0,000
Temiz/Kirli	1	5 558 475	5 558 475	1,77	0,196
İller*Temiz/Kirli	2	24 018 607	12 009 303	3,82	0,036
Hata	24	75 441 084	3 143 379		
Toplam	29	183 897 639			

Buğday numunelerinde bakır (Cu) sonuçlarının varyans analizi sonucu varyasyon kaynaklarından iller arasındaki fark  $P<0,000$  ve İller\*Temiz/Kirli  $P<0,036$  bulunarak önemli çıkmıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre bakır (Cu) ortalamaları arasındaki önemli farklar ikili karşılaştırmalara göre sırasıyla (1–2) için  $P<0,0080$ , (2–3) için  $P<0,0044$ , (2–4) için  $P<0,00041$ , (2–5) için  $P<0,000029$ , (2–6) için  $P<0,000075$  ve (1–5) için  $P<0,033$  bulunmuştur. Diğer ikili karşılaştırmalar arasındaki farklar önemsiz çıkmıştır. Sonuçlar çizelge 4.10’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.11. Buğday varyans analiz çizelgesi, Nikel (Ni).

Buğday varyans analiz çizelgesi			Nikel (Ni)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	2 890 065	1 445 033	6,52	0,005
Temiz/Kirli	1	181 632	181 632	0,82	0,374
İller*Temiz/Kirli	2	442 979	221 490	1,00	0,383
Hata	24	5 316 201	221 508		
Toplam	29	8 830 878			

Buğday numunelerinde nikel (Ni) sonuçlarının varyans analizi sonucu varyasyon kaynaklarından iller arasındaki fark  $P<0,005$  ve bulunarak önemli çıkmıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre nikel (Ni) ortalamaları arasındaki önemli farklar ikili karşılaştırmalara göre sırasıyla (1–4) için  $P<0,027$ , (1–5) için  $P<0,0034$ , (1–6) için  $P<0,013$ , (2–5) için  $P<0,021$  ve (3–5) için  $P<0,033$  bulunmuştur. Diğer ikili karşılaştırmalar arasındaki farklar önemsiz çıkmıştır. Sonuçlar çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Buğday varyans analiz çizelgesi, Çinko (Zn).

Buğday varyans analiz çizelgesi			Çinko (Zn)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	2 065 015 799	1 032 507 900	9,77	0,001
Temiz/Kirli	1	565 497 438	565 497 438	5,35	0,030
İller*Temiz/Kirli	2	1 926 549 796	963 274 898	9,12	0,001
Hata	24	2 535 208 960	105 633 707		
Toplam	29	7 092 271 993			

Buğday numunelerinde çinko (Zn) sonuçlarının varyans analizi sonucu varyasyon kaynakları arasındaki fark iller için  $P<0,001$ , İller\*Temiz/Kirli için  $P<0,030$  ve İller\*Temiz/Kirli için  $P<0,001$  bulunarak önemli çıkmıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre çinko (Zn) ortalamaları arasındaki

önemli farklar ikili karşılaştırmalara göre sırasıyla (1–2) için  $P < 0,000065$ , (1–3) için  $P < 0,037$ , (2–3) için  $P < 0,015$ , (2–4) için  $P < 0,0056$ , (2–5) için  $P < 0,000032$ , (2–6) için  $P < 0,000012$ , (3–5) için  $P < 0,019$ , (3–6) için  $P < 0,0081$ , (4–5) için  $P < 0,049$  ve (4–6) için  $P < 0,021$  bulunmuştur. Diğer ikili karşılaştırmalar arasındaki farklar önemsiz çıkmıştır. Sonuçlar çizelge 4.12’de gösterilmiştir.

#### 4.2. Arpa Analizleri

Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli İllerinden kirli ve temiz bölgelerden 5’er adet olmak üzere 2008 yılı hasat döneminde toplanan 30 adet arpa numunesinin ağır metal düzeylerine (kurşun, arsenik, kadmiyum, krom, bakır, nikel, çinko,) bakılmıştır. Sonuçlar çizelge 4.13, çizelge 4.14 ve çizelge 4.15’de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Tekirdağ ili arpa ağır metal analiz sonuçları.

no	İL	İLÇE	BÖLGE	Pb (ppb)	As (ppb)	Cd (ppb)	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Ni (ppb)	Zn (ppb)
1	TEKİRDAĞ KIRLI BÖLGE	ÇORLU	MERKEZ	48,518	57,337	17,362	1847,739	6830,609	1113,819	39180,138
2		VELİMEŞE	OTOBANALTI	32,524	TEDB	13,908	TEDB	4492,828	3325,243	6997,343
3		VELİMEŞE	M. JEANS YANI	TEDB	TEDB	25,217	TEDB	4752,700	643,874	3786,907
4		VELİMEŞE	BATUKDERE	45,504	86,371	19,516	TEDB	3431,092	485,282	3994,290
5		VELİMEŞE	H. SEREMET YANI	22,044	TEDB	12,004	TEDB	2689,796	351,587	5685,662
1	TEKİRDAĞ TEMİZ BÖLGE	MALKARA	KARACAGÜR	47,723	TEDB	13,498	TEDB	5447,202	996,714	40601,211
2		MALKARA	YÖRGÜÇ	32,251	TEDB	13,033	443,365	3855,664	1786,493	19035,338
3		MALKARA	BALABANCIK	29,649	TEDB	23,465	4151,316	5580,356	1937,500	33498,110
4		ŞARKÖY	YENİKÖY	39,103	TEDB	19,692	TEDB	1477,556	TEDB	6652,023
5		MALKARA	KIRIKALI	21,489	TEDB	13,809	248,936	5078,947	455,532	5853,933
<b>Ortalama</b>				31,880	14,371	17,150	669,136	4363,675	1109,604	16528,495
<b>Standart Sapma</b>				14,878	31,060	4,661	1351,077	1552,027	994,748	15370,245

Çizelge 4.14. Edirne ili arpa ağır metal analiz sonuçları.

no	İL	İLÇE	BÖLGE	Pb (ppb)	As (ppb)	Cd (ppb)	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Ni (ppb)	Zn (ppb)
1	EDİRNE KIRLI BÖLGE	İPSALA	SULTAN	28,333	TEDB	7,667	2502,222	3946,701	1625,556	16256,297
2		KEŞAN	MALTEPE	94,975	TEDB	14,455	191,064	3559,924	935,396	18597,771
3		UZUNKÖPRÜ	HAMİDİYE	45,493	TEDB	30,764	1697,783	4895,119	2709,360	15315,520
4		MERKEZ	DEMİRHANLI	75,600	66,625	12,800	191,250	2719,479	811,500	13765,741
5		KEŞAN	PAŞAYİĞİT	44,951	TEDB	35,025	267,402	7825,067	1547,059	62442,898
1	EDİRNE TEMİZ BÖLGE	HAVSA	KÖSEÖMER	34,793	TEDB	47,409	TEDB	2858,365	480,311	9355,145
2		UZUNKÖPRÜ	KAVACIK	42,955	TEDB	13,136	TEDB	1138,342	420,000	TEDB
3		KEŞAN	KÜÇÜKDOĞANCA	61,809	TEDB	28,618	224,598	6418,549	1463,568	44531,897
4		MERKEZ	SAZLIDERE	43,376	TEDB	39,742	TEDB	3204,994	1276,546	19821,360
5		UZUNKÖPRÜ	GAZİMEHMET	33,158	TEDB	16,732	TEDB	7170,268	1240,132	37204,250
<b>Ortalama</b>				50,544	6,663	24,635	507,432	4373,681	1250,943	23729,088
<b>Standart Sapma</b>				20,919	21,069	13,477	866,907	2157,588	664,831	18709,105

Çizelge 4.15. Kırklareli ili arpa ağır metal analiz sonuçları.

no	İL	İLÇE	BÖLGE	Pb (ppb)	As (ppb)	Cd (ppb)	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Ni (ppb)	Zn (ppb)
1		BABAESKİ	ÇİFTLİKKÖY	28,286	94,343	17,606	TEDB	3327,483	370,657	5514,356
2	KIRKLARELİ	BABAESKİ	ÇİFTLİKKÖY	54,000	TEDB	16,575	236,275	3644,479	705,250	3445,741
3	KIRLI	LÜLEBURGAZ	KARAMUSUL	33,424	TEDB	15,567	766,995	3629,109	787,438	5699,756
4	BÖLGE	LÜLEBURGAZ	KARAMUSUL	42,275	TEDB	14,000	545,500	3681,979	811,250	4023,241
5		BABAESKİ	KAYABEYLİ MERA	41,478	50,468	11,700	688,177	4412,361	648,768	8867,244
1		PEHLIVANKÖY	AKARCA	21,466	TEDB	17,851	TEDB	3666,728	TEDB	5334,878
2	KIRKLARELİ	PEHLIVANKÖY	AKARCA	29,214	TEDB	38,643	TEDB	3775,907	TEDB	7653,122
3	TEMİZ	BABAESKİ	KARUKÖY	40,072	TEDB	13,876	323,923	2726,488	444,019	5970,598
4	BÖLGE	BABAESKİ	DOKUZHÖYÜK	34,532	TEDB	10,493	TEDB	2774,430	344,828	2805,667
5		VİZE	MERKEZ	38,675	TEDB	11,325	492,250	4311,979	721,250	6648,241
<b>Ortalama</b>				36,342	14,481	16,763	305,312	3595,094	483,346	5596,284
<b>Standart Sapma</b>				9,077	32,233	8,114	303,745	550,797	304,390	1860,379

TEDB: Tespit Edilebilir Düzeyde Bulunmamıştır.

Pb (Kurşun) Teşhis Limiti: 21 ppb

As (Arsenik) Teşhis Limiti: 50 ppb.

Cd (Kadmiyum) Teşhis Limiti: 3 ppb

Cr (Krom) Teşhis Limiti: 150 ppb

Cu (Bakır) Teşhis Limiti: 250 ppb

Ni (Nikel) Teşhis Limiti: 250 ppb

Zn (Çinko) Teşhis Limiti: 250 ppb

Çizelge 4.16. Arpa varyans analiz çizelgesi, Kurşun (Pb).

Arpa varyans analiz çizelgesi			Kurşun (Pb)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	1 899,8	949,9	3,82	0,036
Temiz/Kirli	1	253,1	253,1	1,02	0,323
İller*Temiz/Kirli	2	456,4	228,2	0,92	0,413
Hata	24	5 962,5	248,4		
Toplam	29	8 571,8			

Arpa numunelerinde kurşun (Pb) sonuçlarının varyans analizi sonucu iller arasındaki fark  $P < 0,036$  bulunarak önemli çıkmıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre kurşun (Pb) ortalamaları arasındaki önemli farklar ikili karşılaştırmalara göre sırasıyla (1–3) için  $P < 0,009$ , (2–3) için  $P < 0,025$  ve (3–6) için  $P < 0,018$  bulunmuştur. Diğer ikili karşılaştırmalar arasındaki farklar önemsiz çıkmıştır. Sonuçlar çizelge 4.16’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. Arpa varyans analiz çizelgesi, Arsenik (As).

Arpa varyans analiz çizelgesi			Arsenik (As)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	401,9	200,9	0,28	0,761
Temiz/Kirli	1	4 204,2	4 204,2	5,79	0,024
İller*Temiz/Kirli	2	401,9	200,9	0,28	0,761
Hata	24	17 421,8	725,9		
Toplam	29	22 429,8			



Arpa numunelerinde arsenik (As) sonuçlarının varyans analizi sonucu Temiz/Kirli varyasyon kaynağında  $P < 0,05$ 'den küçük çıkmıştır ancak LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi sonucunda ikili karşılaştırmalarda fark önemsiz bulunmuştur. Bunun nedeni arpa numunelerinde arsenik (As) analiz sonuçlarının içinde çok sayıda TEDB sonucu bulunmasıdır. Sonuçlar çizelge 4.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.18. Arpa varyans analiz çizelgesi, Kadmiyum (Cd).

Arpa varyans analiz çizelgesi			Kadmiyum (Cd)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	393,74	196,87	2,16	0,138
Temiz/Kirli	1	108,89	108,89	1,19	0,286
İller*Temiz/Kirli	2	123,00	61,5	0,67	0,519
Hata	24	2 190,75	91,28		
Toplam	29	2 816,38			

Arpa numunelerinde kadmiyum (Cd) sonuçlarının varyans analizi sonucu hiçbir varyasyon kaynağında  $P < 0,05$ 'den küçük çıkmadığından fark önemli bulunmamıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi yapılmamıştır. Sonuçlar çizelge 4.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. Arpa varyans analiz çizelgesi, Krom (Cr).

Arpa varyans analiz çizelgesi			Krom (Cr)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	664 561	332 208	0,38	0,685
Temiz/Kirli	1	310 087	310 087	0,36	0,555
İller*Temiz/Kirli	2	2 928 477	1 464 239	1,69	0,206
Hata	24	20 784 204	866 009		
Toplam	29	24 687 329			

Arpa numunelerinde krom (Cr) sonuçlarının varyans analizi sonucu hiçbir varyasyon kaynağında  $P < 0,05$ 'den küçük çıkmadığından fark önemli bulunmamıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi yapılmamıştır. Sonuçlar çizelge 4.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. Arpa varyans analiz çizelgesi, Bakır (Cu).

Arpa varyans analiz çizelgesi			Bakır (Cu)		
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	3 990 044	1 995 022	0,73	0,492
Temiz/Kirli	1	631 606	631 606	0,23	0,635
İller*Temiz/Kirli	2	97 805	48 902	0,02	0,982
Hata	24	65 576 745	2 732 364		
Toplam	29	70 296 201			

Arpa numunelerinde bakır (Cu) sonuçlarının varyans analizi sonucu hiçbir varyasyon kaynağında  $P < 0,05$ 'den küçük çıkmadığından fark önemli bulunmamıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi yapılmamıştır. Sonuçlar çizelge 4.20'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.21. Arpa varyans analiz çizelgesi, nikel (Ni).

Arpa varyans analiz çizelgesi				Nikel (Ni)	
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	337 937	1 668 968	3,18	0,059
Temiz/Kirli	1	938 152	938 152	1,79	0,193
İller*Temiz/Kirli	2	201 253	100 626	0,19	0,827
Hata	24	12 578 185	524 091		
Toplam	29	17 055 527			

Arpa numunelerinde nikel (Ni) sonuçlarının varyans analizi sonucu hiçbir varyasyon kaynağında  $P < 0,05$ 'den küçük çıkmadığından fark önemli bulunmamıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi yapılmamıştır. Sonuçlar çizelge 4.21'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.22. Arpa varyans analiz çizelgesi, Çinko (Zn).

Arpa varyans analiz çizelgesi				Çinko (Zn)	
Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
İller	2	1 667 201 111	833 600 555	3,94	0,033
Temiz/Kirli	1	32 850 405	32 850 405	0,16	0,697
İller*Temiz/Kirli	2	202 708 060	101 354 030	0,48	0,625
Hata	24	5 072 066 075	211 336 086		
Toplam	29	6 974 825 652			

Arpa numunelerinde çinko (Zn) sonuçlarının varyans analizi sonucu iller arasındaki fark  $P < 0,033$  bulunarak önemli çıkmıştır. Bunun üzerine LSD yöntemine göre yapılan çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre çinko (Zn) ortalamaları arasındaki önemli farklar ikili karşılaştırmalara göre sırasıyla (3–5) için  $P < 0,041$  ve (3–6) için  $P < 0,043$  bulunmuştur. Diğer ikili karşılaştırmalar arasındaki farklar önemsiz çıkmıştır. Sonuçlar çizelge 4.22'de gösterilmiştir.

Mineral maddelerden bazıları insan ve hayvanlar için esansiyel iken bakır, çinko, kurşun ve kadmiyum gibi bazı metaller ise uygun limitlerin üzerinde vücuda alındığı zaman farklı sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bakır Wilson hastalığı, böbrek bozukluğu ve nörolojik bozukluklara, çinko gastrointestinal bozukluklara, kurşun beyinde hasar, kansızlık

ve kadmiyum organlarda kanser, kemik kırılması ve şiddetli ağrılara neden olmaktadır. Bu ve buna bağlı sağlık sebeplerinden dolayı bu ağır metallerin gıdalardaki miktarı belli limitlerle sınırlandırılmıştır. Bu ağır metallere bakır, çinko, kurşun ve kadmiyumun kabul edilebilir maksimum değerleri sırası ile 20 ppm, 50 ppm, 1 ppm ve 0,1 ppm olarak belirtilmiştir (Anonim 1997).

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü Türk Gıda Kodeksi, 2008/26 nolu Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ EK-4'de tahıllar için maksimum ağır metal limitleri ise kurşun için 0,2 ppm, kadmiyum için 0,1 ppm'dir. Elde edilen örnek sonuçları, gerek anonim limitlerin gerekse tebliğde belirlenen limitlerin altında olduğundan bir tehlikenin olmadığı sonucuna varılmıştır.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Trakya Bölgesi illerinden Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli'nde yetiştirilen yem hammaddesi olarak yaygın olarak kullanılan buğday ve arpanın ağır metal düzeylerinde, karayolları taşımacılığıyla sanayinin etkisinin ve iller arası ağır metal kirliliği farkının olup olmadığının araştırılmış ancak analiz sonuçları üzerinden yapılan istatistik hesaplamalarında fark önemsiz çıkmıştır. Bu çalışmada, ağır metal düzeyinin söz konusu bölgelerde canlıların yaşamlarını olumsuz yönde etkilemeyecek düzeyde olduğu ve limit altında çıkan ağır metal kirliliğinin nedeni olarak bitki koruma ilaçları ve gübre kullanımı olabileceği sonucuna varılmıştır. Bugün için bu veriler bir tehlike arz etmese de gelecekte bir tehlike oluşmaması için tedbirler alınmalıdır.

Bilindiği gibi gıda ve beslenme insanlığın temel ihtiyaçlarından biridir. Ancak tüketime sunulan gıdalarında sağlık açısından da güvenli olması gerekir. Sağlıklı hayvansal gıdalar üretmenin ön koşulu sağlıklı hammadde sağlanmasıdır. Günümüzde sürdürülen hızlı endüstrileşme aşırı kentleşme ve bilinçsizce yapılan tarımsal savaş uygulamaları oldukça karmaşık çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Kentsel ve endüstriyel faaliyetler sonucu bazı değerler sınır değerlerin üzerine çıkmaktadır. Toksik etkiye sahip bu metallerin düşük konsantrasyonları kronik hastalıklara sebep olurken yüksek konsantrasyonları canlıların ölümünün neden olabilmektedir. Bundan dolayı toplum bireylerinin, çevre kirliliği ve sağlıklı beslenme konusunda bilinçlendirilmesi gerekmektedir. Buradaki en büyük görevde yazılı ve sözlü basına düşmektedir.

Halk sağlığının korunmasını sağlamak, kaliteli ve güvenli ürünlerin tüketiciye ulaşmasına yardımcı olmak, halkın sağlıklı ve dengeli beslenmesini sağlamak için gıda ve yem sanayinde kalite ve güvenliği sağlamak amacıyla bilgi ve iletişim teknolojileri ile ARGE faaliyetlerine öncelik verilmelidir.

Bireyler bir tüketici olarak besinlerin satın alınımı ve tüketimi konusunda bilinçlendirilmeli, bunun içinde kamu kuruluşları ve tüketici dernekleri üstüne düşen görevi gerçekleştirmelidir. Besin maddesi üreten ve satanlar beslenme ve özellikle hijyen konusunda bilinçlendirilmeli halk sağlığını tehdit edecek davranışta bulunanlara gerekli cezai yaptırımlar uygulanmalıdır.

Çiftlikten sofraya gıda üretim ve tüketim bilincinin ve uygulamalarının yerleştirilmeye çalışıldığı günümüzde; “gıdaların üretiminden tüketimine kadar olan bütün aşamalarda hijyen anlayışının ve uygulamasının yerleştirilmesi”, sağlıklı gıda üretimin temel dayanağını oluşturmaktadır. Bu amaçla gerek tüketicinin güvenli ve gereği gibi beslenmesinin sağlanması, gerekse uluslararası gıda ticaretinin geliştirilmesi için gıda üretim zincirinde; İyi Üretim Uygulamalarına (Good Manufacturing Practice-GMP) önem verilmelidir:

- İyi Hijyen Uygulamaları (Good Hygienic Practice-GHP),
- Tehlike Analizleri Kritik Kontrol Noktaları (Hazard Analysis Critical Control Points-HACCP) gibi gıda güvenliği sistemlerinin uygulanmaya başlaması;
- Çiftlikten sofraya gıda güvenliği prensibine bağlı olarak bu zincirde yer alan her aşamada çalışanların sorumluluklarının artması;
- Gıda ve yem üretimi, muhafazası ve pazarlanmasında kullanılan yeni teknolojiler kullanılması;
- Gıda sanayi atıkları ve diğer zehirli atıklar ile ilgili çevre sorunlarına karşı duyarlı davranılması gerekmektedir.

İzlenebilirlik üzerine dayanan ve tüketicilere sağlıklı gıda sunmayı amaçlayan çiftlikten sofraya güvenli gıda üretimi uygulamalarına bir an önce tam bir işlerlik kazandırılmalıdır.

## 6. KAYNAKLAR

- Anonymous (1989). Mycotoxins economic and health risks. Council for Agric. Sci. and Tech. Report No: 116, p:91.
- Anonim (1997). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Dünya Yayıncılık, İstanbul, 214s.
- ATSDR (2000), “Toxicological Profile for Arsenic”, Eylül 2000
- Aysu A (2008). BİA Haber Merkezi. Hububat üreticisinin çiftçinin görmediği desteği görecekt [www.bianet.org/bianet/kategori/bianet/105500/hububat-ureticisi-ciftcinin-gormedigi-destegi-sirketler-gorecek](http://www.bianet.org/bianet/kategori/bianet/105500/hububat-ureticisi-ciftcinin-gormedigi-destegi-sirketler-gorecek) (erişim tarihi, 09.01.2009)
- Baldwin DR, Marshall WJ. (1999) “Heavy Metal Poisoning and Its Laboratory Investigation” (Review Article), *Annals of Clinical Biochemistry* 1999; 36: 267–300.
- Bigersson B, Sterner O, Zimerson E, Chemie und Gesundheit “Eine verständliche Einführung in die Toxikologie” VCH Verlagsgesellschaft, 1988, ISBN 3–527–26455–8
- Demir, M., 1986. “Toprak örneklerinde bazı eser elementlerin AAS ile tayininde halka tekniğinin yeri”, Doktora tezi, Malatya.
- Duffus J (1980), “Environmental toxicology”, New York: Wiley
- Duffus J, Worth H (1996). “Fundamental toxicology for chemists”, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry Information Services, c1996
- Emre M (2000), “Nikelli Ve Nikelsiz Altın Alaşımlarının Geniş Bir Bileşim Aralığında Fiziksel, Kimyasal, Mekanik Ve Alerjen Özelliklerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- European Commission (2002) DG ENV. E3 Project ENV. E.3/ETU/2000/0058, “Heavy Metals in Waste” February 2002, Danimarka
- Günay K. (1993). Bitkisel Üretimde Besin Ürün Dengesi 2. Baskı, Sayfa 48-49 TCMB Yayınları, Ankara.
- Grandjean P. (1992). Health Significance of Metals-Lead. *Mavcy Rosenau-Last Buc-Blic Helth And Preventive Medicine* Ed: Last JM, Wallace RB, 13. Pres 389–391.
- Habashi F (1997) “Handbook of Extractive Metallurgy”, Volume II, WILEY-VCH, Germany, Holleman A. F., Wiberg E. (1995), “Lehrbuch der Anorganischen Chemie”, Walter de Gruyter Verlag, New ork, 1995, ISBN 3-11-012641-9
- Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A ve Timur S (2004). İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. *Metallerin Çevresel Etkileri 1-II ve III*.
- Kaiser R, A.K Henderson (2001). Daley WR Et Al. Blood Lead Levels of Primary School Children in Ohaka, Bangladesh *Environ Health Perspect*; 109(6):563–566.
- Kılıç A (1984). Mineral Yemler, Yayın No:1.
- Kılınç O.Ö (2006). Süt ve süt ürünlerinde ağır metaller. Konya Valiliği İl Tarım Müdürlüğü, <http://www.konyatarim.com/indeks.asp?id=1865>.
- Küchler W, Verlag C.H, “Chemische Technology”, Band 4 ISBN 3-446-13182-5, Wien 1986.
- Li Y., McCrory D.F., Powell J.M., Saam H., Smith D.J. (2005) A Survey of Selected Heavy Metal Concentrations in Wisconsin Dairy Feeds. *J. Dairy Sci.* 88: 2911–2922.
- Mertz W (1987), “Trace Elements in Human And Animal Nutrition-15th Edition” Volume 1 1987 Academic Pres
- Nicholson F.A., Chambers J.R., Williams R.J. (1999). Unvin. Heavy Metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technolgy* 70: 23–31.
- Rether A (2002). Doktora Tezi, Münih Teknik Üniveristesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen

- NMKL 161 (1998). Nordice Committee on Food Analysis, Metal Determination By Atomic Absorption Spectrophotometry After Wet Digestion In Microwave Oven.
- TARIM ve KÖYİŞLERİ BAKANLIĞI (2008), Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ (Tebliğ No: 2008/26)
- Toprak P (2007). Karma Yemlerde Bulunan Ağır Metallerin Mevcut Durumu ve Hayvan Besleme Üzerine Etkileri. T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- WHO (1992). Major Poisoning Episodes From Enviromental Chemicals. Geneva, 3–15.
- World Health Organization (1996) “Trace Elements in Human Nutrition and Health”, Geneva.

## **TEŞEKKÜR**

Araştırma konunun belirlenmesi, planlanması, y¼r¼t¼lmesi ve değerlendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT'a, araştırmamın laboratuvar analizleri aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen Y¼ksek Kimyager Arıkan KOCABAŐ'a, analiz sonuçlarının istatistiki olarak değerlendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Eser Kemal G¼RCAN'a ve desteğini her an yanımda hissettiğim eşim Semra TEZCAN'a, kızım Fatma ve oğlum Hasan'a teŐekk¼r ederim.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1968 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokulu Karabük ve Malatya'da, ortaokulu İstanbul Bakırköy'de, liseyi ise Ankara Laborant Meslek Lisesinde okudu. 1986 yılında Laborant olarak Tarım Bakanlığı'na bağlı Şap Enstitüsünde çalışmaya başladı. 1991 yılında İstanbul İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğüne Laborant olarak atandı. 1993 yılında İstanbul Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Tıbbi Laboratuvar Bölümünü bitirdi. 2003 yılında Trakya Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootečni Bölümünden Mühendis unvanı ile mezun oldu. Halen İstanbul İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğünde Mühendis olarak görev yapmaktadır.