

157

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MALATYA İLİNDE YETİŞEN KAYISILARDA  
BAZI ELEMENT (Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Co, Zn,  
Ni, Mn) DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI

TÜRKAN ESEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

1987  
MALATYA

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
GENEL KÜTÜPHANESİ

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MALATYA İLİNDE YETİŞEN KAYISILARDA  
BAZI ELEMENT (Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Co, Zn,  
Ni, Mn) DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI

TÜRKAN ESEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez.23-2-1987..Tarihinde Aşağıdaki Jüri tarafından  
kabul edilmiştir.

(İmza)

(İmza)

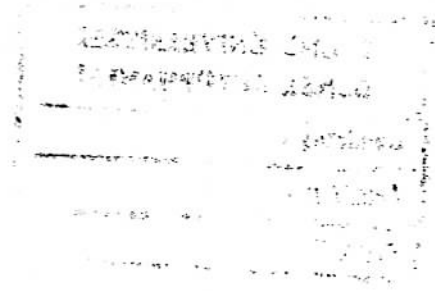
(İmza)

Prof.Dr.Şeref GÜÇER

Prof.Dr.Suphi KÖRMALİ

Doç.Dr. Ersin KARAGÖZLER

09. 9. 1994  
Prof. Dr. ESREK YÜKSEL  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
1923  
MALATYA



## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın başından itibaren her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, beni bu çalışmaya yönlendiren sayın Hocam Prof.Dr. Şeref GÜÇER' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

Bu çalışma ile, Malatya ilinde üretilen kuru kayısı örneklerindeki bazı elementlerin Alev Fotometresi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile analizlenebilirliği incelenmiştir. AAS ile analizi yapılan bazı elementler ( Fe, Cu, Mn, Ni, Co) için bir ön deriştirme yöntemi gerekli olmuş ve aktif karbon ile deriştirme yöntemi seçilmiştir. Yapılan deriştirme işleminden önce elementlerin çeşitli kompleksleştiricilerle muamele edilip, metal kompleksleri oluşturulduktan sonra aktif karbon yüzeyinde adsorplanması sağlanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalar sonunda incelenen elementler için en uygun kompleksleştiricinin Amonyumpirolidinditiyokarbomat (APDC) ve en uygun pH aralığının 6.0-6.5 olduğu görülmüştür.

Çinko analizinde platin halka tekniği uygulanmış ve duyarlık artışının 10 kat olduğu görülmüştür. Bu teknik kayısı örneklerinde uygulandığında 1.0 gramlık örnek asit karışımında çözünürleştirildikten sonra doğrudan çinko analizi yapmak mümkün olmuştur.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
I. GİRİŞ.....	1
II.KAYISININ KÜLTÜR TARİHİ.....	3
II.1.Kayısı Türleri ve Pomolojik Özellikleri...	4
III. KAYISININ BESLENMEDEKİ ÖNEMİ.....	10
IV. BİTKİ BESİN ELEMENTLERİ.....	13
IV.1.Toprak-nutrient Element Derişiminin Bitki-nutrient Element Derişimine Etkisi.	15
IV.2.Eser Elementlerin Bitkilerdeki biyolojik Rolü.....	18
V. HALK SAĞLIĞI AÇISINDAN ELEMENTLERİN BİYOLOJİK SİSTEMLERDEKİ ROLÜ .....	19
VI. YİYECEKLERDE ELEMENT ANALİZİ .....	26
VI.1.Yiyeceklerde Element Tayininde Kullanılan Analitik Teknikler .....	26
VI.2.Örnek Hazırlama .....	27
VI.3.Mikro Analiz Yöntemleri .....	28
VI.3.1.Çözünürleştirme .....	28
VI.3.2.Ayırma veDeriştirme .....	30
VI.3.2.1.Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile deriştirme .....	31
VI.3.2.2.Aktif karbon adsorpsiyonu ile deriştirme .....	32
VI.3.3.Ölçüm Yöntemleri.....	34
VI.3.3.1.Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	35
VI.3.3.2.Atomik Absorpsiyon Spektrometri- si ve çalışma ilkeleri .....	38
VII. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	42
VII.1.Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler.....	42
VII.2.Ölçümlerle ilgili Deneysel Parametreler.	42
VII.3.Standart Çözeltilerin ve Reaktiflerin hazırlanması .....	43
VII.4.Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrileri- nin Çizimi.....	46

VII.5.Aktif Karbon ile Deriştirme için Optimi- zasyon alışması .....	54
VII.6.Halkalı AAS ile ilgili alışmalar .....	67
VII.7.Alev Fotometresi ile Yapılan alışmalar...	72
VII.8.Kayış Analizi ile ilgili alışmalar.....	76
VIII. SONUÇLAR .....	84
KAYNAKLAR.....	93

## I. GİRİŞ

Bu çalışma ile, Malatya ilinde üretilen kuru kayısı örneklerindeki bazı elementlerin düzeyleri alevli AAS' de enjeksiyon ve platin halka teknikleri uygulanarak incelenmiştir.

Örnek hazırlama ve ölçüm basamağına kadar geçen analiz sürecindeki sorunlar ele alınmaktadır. Kurutulmuş kayısı örneğinin çözeltiliye alınması için uygulanan çeşitli yöntemlerden,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  ve  $H_2O_2$  ile çözünürleştirme yöntemi seçilmiştir. Bazı elementlerin analizinde örnek çözeltiliye alındıktan sonra bir deriştirme işlemine gerek duyulmuştur. Deriştirmek için, metal iyonlarının komplekslerinin oluşturulmasını takiben aktif karbon filtresinden süzülmesi ile aktif karbon yüzeyinde metal-komplekslerinin adsorplanarak deriştirme işlemi seçilmiştir. Kompleks oluşturucu olarak Amonyumpirolidinditiyokarbomat (APDC), 8-Hydroxchinolin(Oxin) 1,10-Fenantrolin, 1,5-Difenilkarbazid, Cupferron, EDTA gibi çeşitli kompleksleştiriciler önerilmektedir. Bu kompleksleştiricilerin her biri metallerle farklı pH'larda kompleks oluşturmaktadır. Yapılan ön denemeler sonunda pH-6'da APDC kompleksleştiricisinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Element analizleri için bugün çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Bu teknikleri belirleyici olan analizlenecek örnekteki maddenin nitelik ve niceliğidir. Mesela klasik yöntemlerden olan gravimetride tartılabilir miktarda madde gereklidir. Oysa birçok örnekteki mikrogram hatta pikogram düzeydeki maddenin tayini istenir. Özellikle klinik ve gıda kimyasında bu tür analizlere ihtiyaç duyulur. Bu durumda yapılacak iki şey vardır: ya örnekteki analizlenecek madde deriştirilerek klasik yöntemin duyarlık sınırlarına kadar çıkarılır veya örnekteki maddeyi algılayabilecek kadar duyarlı bir yöntem uygulanır.

Analiz tekniklerindeki gelişmeler bu iki koşulu da yerine getirme doğrultusundadır. Bir yandan deriştirme teknikleri geliştirilerek örnek hacmi olabildiğince azaltılırken,

diğer yandan daha az maddeyi duyabilecek yöntemler geliştirilmektedir. Amaç en az örnekle duyarlılığı en yüksek analizi yapmaktır. Bu amaca yönelik olarak geliştirilen analiz tekniklerinden biri özellikle element analizlerine yönelik olan, alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) tekniğidir

Çalışmamızda deriştirme yöntemiyle birlikte AAS tekniği kullanılmış ve analiz sürecindeki sorunlar ele alınmıştır.



Botanik adı olan *Prunus armeniaca* L. (*Armeniaca vulgaris* Lam.)'a bakılarak başlangıçta ana vatanının Ermenistan olduğu zannedilmiş isede, yapılan araştırmalar, bu meyve türünün yayılma alanının Türkistan'dan Batı Çine'e kadar uzandığını ortaya koymuştur.(43) Rus kayısı adı altında tanınan ve soğuklara daha çok dayanıklı olan türleri Sibirya'da yetiştirildiği ispatlanmıştır.(43)

Kayısı bu anavatan bölgesinden ve İran Kafkasya yoluyla ilk olarak Anadolu'ya, oradan Yunanistan'a ve daha sonralarında (İsa'nın doğum yılları sırasında) Romalılar devrinde İtalya'ya geçmiş buradan Avrupa memleketlerine yayılmıştır. İngiltere'ye götürülüşü ise 13.yüzyıllara rastlamaktadır. Amerika'ya ise 1700'lu yıllarda götürülmüştür.(43)

Kayısı memleketimizin yerli bitkilerinden olan ve çok eski çağlardan beri bilinen eriklerle karıştırılarak buna "sarı erik" veya "erik" adı verilmiştir. Meselâ Maraş'ta kayısıya "sarı erik", Erzincan'da ise sadece "erik" denmektedir. Aslında zerdali (zerd-alü) terimi de sarı erik anlamına gelir.

Kayısı memleketimizde, bağ ikliminin hakim bulunduğu her yerde yetişmektedir. Fazla nemden hoşlanmadığı için Karadeniz'in doğu bölgesindeki bir kısım yerlerde, kış soğuklarının çok şiddetli olduğu doğu Anadolu'nun yüksek yaylalarında iyi yetişmemektedir.

Kayısı dünya üzerinde Asya'da İran, Afganistan ve Türkistan'da; Avrupa'da; Afrika ve Avusturalya'da, Güney Amerika'da, Arjantin ve Şili'de Amerika Birleşik Devletlerinde geniş ölçüde yetiştirilmektedir.(43)

## II.1. Kayısı Türleri ve Pomolojik Özellikleri

1.HACİHALİLOĞLU : Meyve orta irilikte karın çizgisi belirgin dilimler eşit meyve uzunca sarı zemin üzerine - güneş gören taraf kırmızı serpmeye, tam yarma, susuz çok tatlı, şeker ve kuru maddesi fazla, asit miktarı az çok iyi bir kurutmalık çeşit çekirdek bademi tatlı.

2.ÇÜLOĞLU : Orta irilikte; Meyve yuvarlağa yakın karın çizgisi hafif belirgin yarma, meyve tam sarı, suluca çok tatlı lifsiz kuru maddesi ve şeker oldukça yüksek asit miktarı az çekirdek bademi tatlı orta derecede kurutmalık ve iyi bir sofralık çeşittir.

3.ÇATALOĞLU : Orta irilikte hacihaliloğlu kayısıasına çok benzer karın çizgisinin daha derin ve havsız olmasıyla hacihaliloğlu çeşidinden ayrılır. Kuru madde miktarı fazla iyi bir kurutmalık çeşit çekirdek bademi tatlı.

4.HASANBEY : Meyve iri, dilimler eşit, karın çizgisi hafif belirgin, meyve uzun sarı zemin üzerine çok hafif pembe havsız az sulu, çok tatlı kuru maddesi ve şekeri oldukça yüksek, asiti az iyi sofralık çeşit orta derecede kurutmalık, çekirdek bademi iri ve tatlı.

5.ŞEKERPARE : Malatya şartalarında orta irilikte, meyve uzunca karın çizgisi hafif belirgin, dilimler eşit, sarı zemin üzerine pembe-kırmızı meyve sap çukuru oldukça derin, yarma sulu ve tatlı lifsiz kuru maddesi orta, çekirdek bademi tatlı iyi bir sofralık çeşit, yarma şeklinde kurutmak mümkündür.

6.KURU KABUK: Oldukça iri meyveler yuvarlağa yakın tam sarı renkli, yarma, lifsiz, sulu hafif ekşimsi kuru maddesi orta, asit miktarı fazla çekirdeği tatlı, iyi bir sofralık çeşit yarma şeklinde kurutulabilir.

7.İSMAİLAĞA : Hasanbey çeşidine benzemekte, meyve daha uzunca basık, karın çizgisi derin, meyve rengi sarı zemin üzerine hafif kırmızı-pembe havsız parlak meyve eti kalın suluca çok tatlı kuru maddesi oldukça yüksek, sofralık bir çeşit kurutmada yapılabilir.

8.ÇEKİRGE 52 : Meyve uzunca karın çizgisi çok derin meyve kırmızı-pembe çok tatlı, renkli, yarma hafif lifli suluca hafif ekşimsi çok verimli iyi bir sofralık çeşit, çekirdeği acı.

9.HACIKIZ: Meyve uzunca, uç tarafı sivri hatta üçgenimsi yeşil zemin üzerine çok hafif sarı renkli, yarma, meyve eti çok gevşek susuz çok hafif ekşimsi şekeri az ancak yarma şeklinde kurutulmaktadır.

10.POLAİNAİSE: Meyve iri uç tarafı sivrice, çok sulu aromalı hafif lifli karın çizgisi hafif belirgin, dilimler eşit ekşimsi, yarma, sarı zemin üzerine kırmızı erguvanı renkli meyve eti çok kalın, sanai tipi olup, sofralık olarakta değerlendirilebilir.

11.ALYANAK : Çok iri meyve uzunca uç tarafa doğru hafif basıkça karın çizgisi belirgin dilimler eşit. Yarma çok sulu hafif ekşimsi, lifsiz meyve eti gevşek dokulu meyve pembe-koyu kırmızı renkli çok verimli iyi bir sofralık çeşit.

12.SOĞANCI: Meyve oldukça iri yuvarlak veya yuvarlağa yakın yeşil zemin üzerine sarı renkli yarma meyve eti kalın ve lifsiz az sulu, çok tatlı kuru madde ve şeker oranı yüksek asit az çekirdeği tatlı iyi bir kurutmalık çeşit.

13.KARACABEY: Oldukça iri meyve iki tarafı basık, uç kısma doğru sivrice; koyu kırmızı-pembe renkli yarma lifsiz hafif ekşimsi şeker miktarı az suluca, yarma iyi bir sofralık çeşit.

14.TOKALOĞLU (Erzincan'da yetişiyor):Bilinen hakiki tokaloğlu çeşidi olup, meyve iri, uzunca, karın çizgisi hafif belirgin, dilimler eşit yarma, lifsiz sulu, aromalı tatlı çok iyi bir sofralık çeşit.

15.TOKALOĞLU (Ereğli/KONYA):Tokaloğlu çeşidine çok benzemekte, ancak lifli susuz ve tatsız az aromalı oluşu ile ayrılabilir.

16.TOKALOĞLU (Yalova):Oldukça iri meyve yuvarlağa yakın, uç kısmı hafif ibreli, karın çizgisi çok hafif belirgin dilimler eşit yarma, çok sulu tatlı aromalı sarı zemin üze-

rine pembe-kırmızı renkli iyi bir sofralık çeşit.

17.STARK EARLY ORANGE : Meyve iri yuvarlağa yakın pembe al renkli yarma suluca hafif tatlı , lifsiz aromalı iyi bir sofralık çeşit.

18.ROYAL : Meyve çeşit itibariyle Hacıhaliloğluna benzemekte, orta irilikte uzunca karın çizgisi belirgin dilimler eşit sarı zemin üzerine hafif kırmızı yarma hafif suluca tatlı kuru maddesi fazla iyi bir kurutmalık çeşit. Çekirdeği acıdır.

19.ETHEMBEY : Oldukça iri, meyve yuvarlağa yakın uc kısmı hafif sivrice basık dilimler eşit karın çizgisi çok hafif belirgin meyve rengi kırmızı-al yarma, lifsiz suluca, çok hafif aromalı orta sofralık bir çeşit.

20.PAVİOT : Meyve iri, yuvarlağa yakın karın çizgisi çok belirgin dilimler eşit erguvani al renkli yarma, lifsiz hafif sulu tatlıca aromalı iyi bir sofralık çeşit.

21.ŞAM : Orta irilikte meyve yuvarlak yuvarlağa yakın yarma karın çizgisi az belirgin dilimler eşit meyve eti kabuğu ince suluca hafif aromalı ve ekşimsi oldukça şekerli orta derecede bir sofralık çeşit.

22.İMRAHOR : Meyvesi irice Şam çeşidinde çok benzemekte biraz lifli az şekerli oluşu ile Şam'dan ayrılmaktadır.

23.RAWKOSKY : Buda İmrahor kayısına çok benzemekte, daha az sulu ve daha az şekerli oluşu ile onlardan ayrılmaktadır.

24.UNGARİSTE : (Beste Macar):Buda Rawkosky kayısına çok benzemekte, hemen aynı özellikleri göstermektedir.

25.WILSON DELİUS: Meyve orta irilikte, Şam-İmrahor-Rawkoky ve Ungariste beste macar birbirine çok benzemekte bunlardan Şam en iyisi olup, diğerleri orta derecede sofralık kıysılardır.

26.APRİKOZ: Meyve çokiri uzunca karın, karın çizgisi hafif belirgin dilimler eşit meyve kabuğu çok ince, yarma lifsiz suluca, tatlı ve aromalı çekirdeği tatlı çok iyi bir sofralık çeşit.

27.AÇERİK:Meyve yuvarlağa yakın sarı zemin üzerine çok hafif serpmeli kırmızı renkli, karın çizgisi hafif belirgin yarma,meyve kabuğu kalın, meyve eti lifsiz çok tatlı hafif sulu iyi bir sofralık çeşit yarma olarak kurutulmaktadır.

28.PRECOSE DE BOULBON: Meyve irice, uç kısmına doğru hafif sivrice, karın çizgisi hafif belirgin, dilimler eşit değil, yarma lifsiz, az şekerli ekşimsi oldukça asitli, hafif aromalı meyve rengi yeşil zemin üzerine çok hafif pembe-kırmızı oldukça iyi bir sofralık çeşit.

29.PAŞA MİŞMİŞİ: Meyve uzunca uç kısma doğru basık, sarı zemin üzerine koyu kırmızı al renkli, yarma meyve dış kabuğu kalın, meyve iri sulu ve tatlı lifsiz aromalı iyi bir sofralık çeşit.

30.YEĞEN: Meyve ufak ve yuvarlak karın çizgisi belirgin çok tatlı sarı renkli yarma, aromalı suluca hafif ekşimsi verim orta,sofralık çeşit olabilir.

31. TURFANDA: Orta irilikte sarı zemin üzerine kırmızı benekli,erken olan, hafif ekşimsi lifsiz az şekerli sofralık bir kayısı çeşidi.

32.İRİBİTİRGEN: Orta irilikte; yuvarlak veya yuvarlağa yakın yeşil zemin üzerine sarı serpmeli, susuz az ekşimsi lifsiz oldukça iyi bir kurutmalık çeşit.

33.KABA AŞI: Çok iri meyve uzunca, karın çizgisi belirgin, dilimler eşit, tam sarı renkli, lifsiz az sulu, kuru madde ve şeker miktarı yüksek asiti az oldukça iyi bir kurutmalık çeşit.

Yukarıda kayısı türlerinin pomolojik özelliklerinde belirtildiği gibi bazı türler kurutmaya elverişli, bazı türler ise sofralık ve sanayi (meyve suyu üretiminde) de kullanılmaya elverişlidir. Bu kayısı türlerinden Malatya ilinde yetiştirilenler; Hacıhaliloğlu, çöloğlu, çataloğlu, hasanbey, şekerpare, ismailağa, hacıkız, soğancı,ethembey, şam, yeğen ve kaba aşI. Bunlardan hacıhaliloğlu,çöloğlu,soğancı,hasanbey ve kaba aşI kurutmalık diğerleri sofralık olarak yetiş-

tirilmektedir.

Kayısı yetiştiriciliği Malatya ilinin ekonomisinde önemli yer tutar. Malatya iline ait kuru kayısı üretimi ve ihracat ile elde edilen gelir çizelge.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.Yıllara göre Malatya ticaret borsasında kuru kayısı fiyat ve miktarları

Yılı	Kuru kayısı üretimi yıllık (Ton)	Borsa Fıatı Ort.TL.	İhracat %	Yıllık gelir TL.
1976	5000	22	95	110 000 000
1977	12000-15000	22	95	300 000 000
1978	6000	56	95	360 000 000
1979	10000-12000	67	95	700 000 000
1980	60000	257	95	1 500 000 000
1981	6000	370	95	2 000 000 000
1982	27000	290	95	7 100 000 000
1983	25000	370	95	10 000 000 000
1984	22000	900	95	20 000 000 000

Çizelge.1'de verilen değerlerden ihracat yüzdesinin %10-20 si stok devredebilir. Bir sonraki yıl ihraç edilebilir. İç piyasada genellikle %5' i tüketilir. Kuru kayısı üretiminde darende, hekimhan, akçadağ ve merkez ilçeler ön planda gelmektedir.(39)

Yurdumuzda kayısı Rize, Trabzon, Zonguldak ve Ordu hariç bütün illerde yetiştirilmektedir. İllere göre kayısı üretimi çizelge.2' de verilmiştir.(51)

Bu illerde çok eski yıllardan beri kayısı üretimi yapılmaktadır. Meyve gerek iklimin gerekse hastalıkların tesiriyle yıldan yıla düzenli bir verim göstermeyip üretimde de çok fazla değişiklik göstermektedir. Ağaç sayısında de-

Çizelge 2. İllere göre kayısı ağacı(adet) ve kayısı üretimi Ton olarak

İLLER	AĞAÇ	ÜRETİM	İLLER	AĞAÇ	ÜRETİM
ADANA	25096	621	İSTANBUL	20750	537
ADİYAMAN	66304	18 286	İZMİR	138844	2737
AFYON	70326	2 219	KARS	155688	10756
AĞRI	3227	8	KASTAMONU	526	8
AMASYA	48029	2504	KAYSERİ	254579	9176
ANKARA	458331	6925	KIRKLARELİ	16659	282
ANTALYA	42046	1273	KIRŞEHİR	68290	10156
ARTVİN	14926	321	KONYA	266374	8082
AYDIN	49714	1425	KÜTAHYA	17953	177
BALIKESİR	65481	767	MALATYA	2877564	68622
BİLECİK	28721	343	MANİSA	89677	1541
BİNGÖL	18879	150	MARAŞ	116833	4334
BİTLİS	12350	217	MARDİN	66331	903
BURDUR	22741	339	MUĞLA	25216	495
BURSA	3082	36	MUŞ	1545	16
ÇANAKKALE	41636	751	NEVŞEHİR	245219	6875
ÇANKIRI	7021	148	NİĞDE	100405	1024
ÇORUM	71340	832	SAKARYA	870	8
DENİZLİ	39912	611	SAMSUN	577	5
DİYARBAKIR	104880	745	SİİRT	38690	360
EDİRNE	27251	569	SİNOP	4718	43
ELAZIĞ	232750	3105	SİVAS	260037	531
ERZİNCAN	267142	3857	TEKİRDAĞ	23386	454
ERZURUM	115706	1347	TOKAT	26922	737
ESKİŞEHİR	76321	1327	TUNCELİ	24906	240
GAZİANTEP	98203	722	URFA	52015	401
GİRESUN	10215	64	UŞAK	30286	258
GÜMÜŞHANE	33599	585	VAN	32297	96
HAKKARİ	8444	77	YOZGAT	97888	2877
HATAY	88092	1277			
İSPARTA	28047	501			
İÇEL	265149	4180			

vamlı bir artış olmasına rağmen meyve veriminde aynı düzenli artış görülmemektedir.

Türkiye kayısı üretiminin üçte biri Malatya ilinde olmaktadır. Buradaki üretimin %80'ni kurutmaya %20 kadarı da taze olarak tüketime ayrılmaktadır. Diğer illerdeki üretimin hemen hemen tamamı taze olarak tüketime ayrıldığı göz önüne alınırsa denilebilir ki Malatya kayısı kurutmacılığında en önemli tek il durumundadır.

Kayısı taze ve kuru olarak tüketildiği gibi gıda endüstrisinde meyve suyu üretiminde de tüketilmektedir. Kayısı ve zerdali ayrıca mahalli olarak reçel ve pestil yapılarak da tüketilmektedir.

Kayısı Türkiye'nin bir çok bölgelerinde yetiştirildiği gibi Dünyanın da bir çok ülkelerinde çok eskiden beri yetiştirilmektedir. 1984 yılı dünya kayısı üretimi olan 1806000 ton kayısının % 50 si Avrupa Ülkelerinden (Türkiye, Yunanistan, İspanya, Yugoslavya, Romanya, İtalya, Macaristan, Fransa, Bulgaristan) sağlanmaktadır. Daha sonra A.B.D., Afrika, Rusya ve Orta Doğu Ülkeleri gelmektedir.(20)

Ülkelere göre kayısı üretimi çizelge 3.de gösterilmiştir.

Türkiye'nin kuru kayısı ihraç ettiği ülkelerin başında A.B.D., Batı Almanya, Fransa, İngiltere gelmektedir. 1984 yılında 6.202 574 kg A.B.D.'ne ihraç edilmiş ve II 624320 dolar gelir sağlanmıştır. 2 560 695 kg Batı Almanya'ya ihraç edilmiş ve 4 039927 dolar gelir sağlanmıştır. 1951098 kg Fransa'ya ihraç edilmiş ve 3810170 dolar gelir sağlanmıştır. 1945400 kg İngiltere'ye ihraç edilmiş ve 3607969 dolar gelir sağlanmıştır.(3)

### III? KAYISININ BESLENMEDEKİ ÖNEMİ

Türkiye'de en fazla Malatya ilinde yetiştirilmekte olan kayısı, besleyici özelliği ve yararlı olan meyvelerden biridir. Kayısının hem meyve et kısmında insanlara yararlı maddeler bulunmaktadır. Bunlar Protein, yağ, karbonhidrat A Vitamini, C Vitamini, Thiamine, Riboflavin, Niacin folik asit ve minerallerdir.(33)



Çizelge 3. Ülkelere göre kayısı üretimi (Ton) (20)

ÜLKE	YIL		
	1982	1983	1984
TÜRKİYE	205 000	245 000	195 000
RUSYA	180 000	230 000	175 000
İSPANYA	181 000	151 000	216 000
İTALYA	168 000	157 000	170 000
A.B.D.	107 000	85 000	115 000
YUNANİSTAN	85 000	141 000	100 000
FRANSA	73 000	102 000	80 000
SURİYE	81 000	79 000	60 000
İRAN	55 000	55 000	55 000
CEZAYİR	40 000	61 000	50 000
FAS	65 000	66 000	67 000
MACARİSTAN	46 000	50 000	40 000
ROMANYA	36 000	39 000	42 000
AFGANİSTAN	36 000	36 000	36 000
GÜNEY AFRIKA	40 000	35 000	40 000
IRAK	33 000	32 000	31 000
PAKİSTAN	44 000	44 000	44 000
MISIR	23 000	19 000	20 000
TUNUS	15 000	20 000	19 000
ARJANTİN	19 000	26 000	29 000
ŞİLİ	13 000	13 000	14 000
HİNDİSTAN	15 000	16 000	17 000
LÜBNAN	25 000	26 000	25 000
BULGARİSTAN	41 000	32 000	35 000
YUGOSLAVYA	28 000	32 000	20 000
DÜNYA	1773 000	1913 000	1806 000

Bu maddelerin 100 g kayısında bulunan miktarları çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. 100 g kayısında bulunan maddeler.

Protein	%1,0	Thiamine	0,03 mg
Yağ	%0,2	Riboflavin	0,04 mg
Karbonhidrat	%12,8	Niacin	0,6 mg
A Vitamini	2700IU	Su	%85,3
C Vitamini	10,0 mg	Enerji	51 cal

Hayvansal ve bitkisel tüm canlı hücrelerin protoplazmasının yapısını ve tüm canlı dokularının temel maddesini, bir çok hormon ve enzimlerin bileşenlerini proteinler oluşturur. İnsanlar proteinleri, bitkilerden veya bitki ile beslenen hayvanlardan aldıkları proteinlerin sindirim ürünleriyle kendi proteinlerini yaparlar. Proteinler canlılar tarafından vücudun yeni dokularının yapılmasında ve eskimiş hücrelerin onarılmasında kullanılır. Karbonhidratlar ve yağlar enerji kaynağı olarak kullanılan besin maddeleridir.

İncelemeler, metabolizmanın kontrolünde minerallerle birlikte, vitamin, hormon ve enzimlerin birbirine bağlı olarak çalıştıklarını göstermiştir. Organizma kendi enzim ve hormonlarını kendisi yaparken, vitamin sentezini yapamamaktadır. Bu nedenle organizma için gerekli vitaminler besin maddelerinden sağlanır. Besinlerde bulunan serbest vitaminler veya, A ve D vitaminlerinde olduğu gibi provitamin halinde dışardan alınmalıdır. Provitaminler organizma tarafından özel vitaminlere dönüştürülebilen organik bileşiklerdir.

Vitaminler canlıların gelişme ve yaşamlarını sürdürebilmesi için gerekli az miktarlarda etkilerini gösteren organik maddeler olup enerji vermezler, fakat enerji değişimi ve besin elementlerinin metabolizmasının düzenlenmesinde rol alırlar. Bir çok vitaminler enzimlerin, koenzim veya koenzimin bir kısmı olarak, bölümlerini oluştururlar.

Kayısıda bol miktarda bulunan A vitamini eksikliği insanlarda göz hastalıkları, gece körlüğü, vereme ve enfeksiyonlara karşı genel bir dayanıksızlık doğurur. Yetişkin bir insanın bir günlük A vitamini ihtiyacı 5000 IU kadardır. Bu miktar 200-300 g. taze kayısıdan sağlanabilir.

Kayısıda A vitamininden başka C vitamini, Thiamine( $B_1$  vitamini), Riboflavin ( $B_2$  vitamini) ve niacin bulunmaktadır. C vitamini eksikliği vücudun mikroplu hastalıklara karşı direncini azaltır. Bu vitaminin aşırı derece de eksikliği skorbüt hastalığına neden olur ve önce diş etlerinde daha sonra deride kanamalar görülür. Thiamin eksikliği beriberi hastalığı, felç ve kramplar yapar bu sırada kanda piruvik asit miktarı artar. Aynı zamanda karbonhidrat metabolizmasının bozulması ile iştahsızlık, halsizlik ve sinir bozuklukları baş gösterir. Riboflavin eksikliğinde kulak, burun, gözde anormallikler dilde yanma, genel bir yorgunluk ve iştahsızlık hissedilir.(33)

Vücudumuzun protein, yağ ve su ile birlikte inorganik maddeleride içerir. Bunlar vücudumuzun yapısına ve fonksiyonuna katılırlar. Yaşam olayları bazı inorganik element ve iyonların belirli miktarda vücutta bulunmalarını da gerektirir. Bu inorganik maddeler yiyeceklerden sağlanır.

#### IV. BİTKİ BESİN ELEMENTLERİ

Bitkiler normal gelişimlerini sürdürebilmek için bazı elementlere ihtiyaçları vardır. Bu elementlere lüzumlu elementler veya bitki besin elementleri denir. Bunlardan fazla miktarda tüketilen ve bitki bünyesinde fazla oranda bulunanlara makro besin elementleri, bitkinin yaşam devrimini tamamlayabilmesi için alınması gereken fakat çok azı yeterli olan elementlere de mikro besin elementleri denir.(19)

Cyril G. Hopkins, 1910 yılında yayınladığı kitabında bitki besin elementi olarak 10 elementten bahseder. Bunların kolay hatırlanabilmesini sağlamak içinde şu şekilde sıralamıştır.(52).

C HOPKINS Ca Fe Mg  
(See Hopkin's Cafe might good)

1910' larda işaret edilen bu elementlerden yalnız demir mikro besin elementi idi. O zamanlar, daha bir çok elementin bitkiler için gerekli olduğu bilinmesine rağmen kanıtlanamıyordu. Çünkü saf kabul edilen bir çok bileşikte bile, az veya çok mikro besin elementi bulunmaktadır. Mesele saf su bile, bitkilerde eksikliğe neden olmayacak kadar bakır, çinko veya bor elementlerini içerebilmektedir. Bor, mangan ve çinkonun bitkiler için gerekli olduğu 1923 yılında, bakırın ki 1931 yılında, molibdenin ise 1942 yılında kanıtlanabilmiştir.(52) Bu güne kadar 19 elementin bitkiler için gerekli olduğu anlaşılmıştır. Bunlar, C,H,O,P,K,N,S,Ca, Mg,Fe,Mn,B,Mo,Cu,Zn,Cl,Na,Co ve Ni dir.(19,52) Bunlardan ilk dokuzu makro besin elementi (makro nutrient), sonraki 10 element ise mikro besin elementidir. Bazı araştırmacılar mikro besin elementi listesine I,Si,Sn,F,Se,Cr,V (50) ve Ag,Al,As,Au,Ba,Be,Cd,Cs.Hp,Li,Pb,Rb,Sr,Ti (22) elementlerini de eklemektedirler.

Yukarıda sayılan elementlerden C,H ve O su ve havadan, geri kalanlar ise topraktan alınır. Üte yandan makro besin elementlerinden kalsiyum, magnezyum ve potasyum çoğunlukla mineral maddelerden, fosfor ve kükürt hem mineral hem de organik maddelerden, azot ise organik maddelerden sağlanır.(19,52) Canlı bir bitkinin dokularınının %94-99.5 'u karbon, hidrojen ve oksijenden oluşur. Üteki elementlerden en çok rastlanan ilk sekizinin çoğu bitkilerdeki dağılımı şu şekildedir: Azot %1.52, potasyum %1.47, kalsiyum %0.77, klor %0.73, sodyum %0.37,magnezyum %0.30, kükürt %0.26 ve fosfor %0.22 (52)

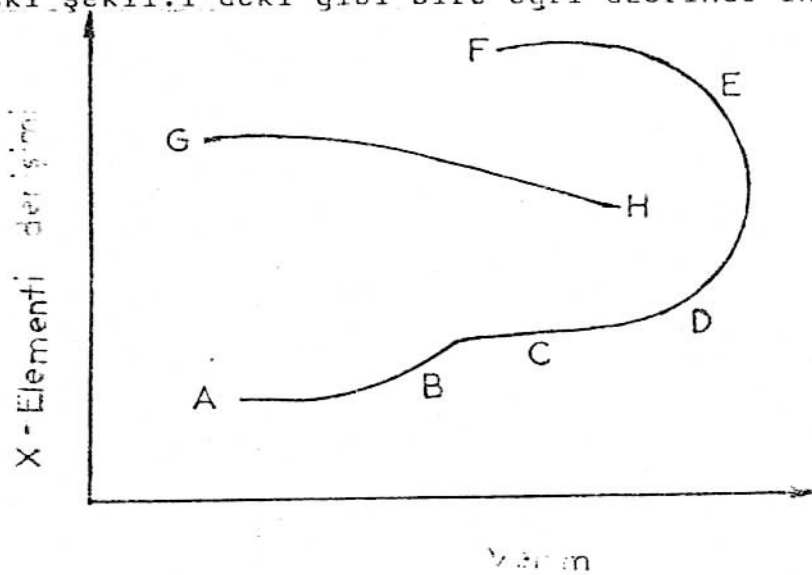
Toprak çözeltilerindeki nütrient katyonlar ile toprağın katı fazındaki kolloidal yüzeylerde adsorplanan katyonlar arasında sıkı bir ilişki vardır. Bu organik ve inorganik kolloidaller,bitki nütrientleri için ikinci bir kaynak niteliğindedir..

Çok asidik (pH 4.5 ve daha düşük) veya çok bazik (pH 8.5 veya daha yukarı) topraklarda çözünme olayı daha fazla olduğundan bitkilerde toksik etki görülebilir. Çeşitli nütrient elementler için ideal toprak pH'sı 6.0-7.5 arasındadır.

Makro besin elementlerinden kalsiyum, magnezyum ve potasyum hidroliz ve çözünme sonucu mineral bileşiklerden ayrılırlar. Bunların büyük bir kısmı toprakta kalır. Öte yandan bakır, kobalt, çinko gibi mikro besin elementleride benzer bir tepkimeye uğrarlar. Ancak bunlar toprak organik maddelerinden daha fazla etkilenirler. Bunların bir kısmı kısmen zayıf şelat kompleksleri oluşturduğundan bitkiler tarafından alınmaları kolay olur. Öteki bir kısım elementler ise sağlam şelat kompleksi oluşturduğundan, toprak mikroorganizmaları tarafından parçalanmadıkça bitkiler tarafından alınmaları söz konusu değildir.

#### IV.1. Toprak-nütrient element değişiminin bitki-nütrient element değişimine etkisi

Nütrient elementlerin topraktaki değişimleri ile bitkilerdeki değişimi arasındaki ilişki en çok çalışılan konulardan biridir. Buradaki en önemli nokta, topraktaki inorganik maddelerin bitkiler tarafından alınabilir halde olmasıdır. Bitkiler mineral gereksinimi ile büyümeleri arasındaki ilişki şekil.1'deki gibi bir eğri üzerinde incelenebilir.



Şekil.1 Bitkilerin mineral gereksinimi ile büyümeleri arasındaki ilişki.

Şekildeki ADF eğrisi, bir x elementinin toprağa verilmesiyle, bu elementin bitki dokularındaki derişimi arasındaki ilişkiyi vermektedir. Eğer bitki normal gelişimi için x elementinin bitki dokularındaki derişimi BC ile gösterilirse, AB eğrisi bitki için x elementinin noksanlığını gösterir. Bunun sonucu olarak da verimde düşüklük, sağlıklı bir bitki, belki de hastalık belirtileri görülür. AB boyunca topraktaki x'in artması verimde artışa ve bitki dokularındaki x derişiminin artmasına neden olur.

BC boyunca bitki normal büyümesi ve üremesi için gerekli x elementini alır. Bu aralık boyunca x elementinin elementinin topraktaki artışı, verimde artışa neden olduğu halde bitki dokularında artış olması beklenmez. Çünkü topraktan alınan x, bitkinin yeni dokularında yer alacağından birim bitki dokusundaki derişimde bir artışın olması söz konusu olamaz.

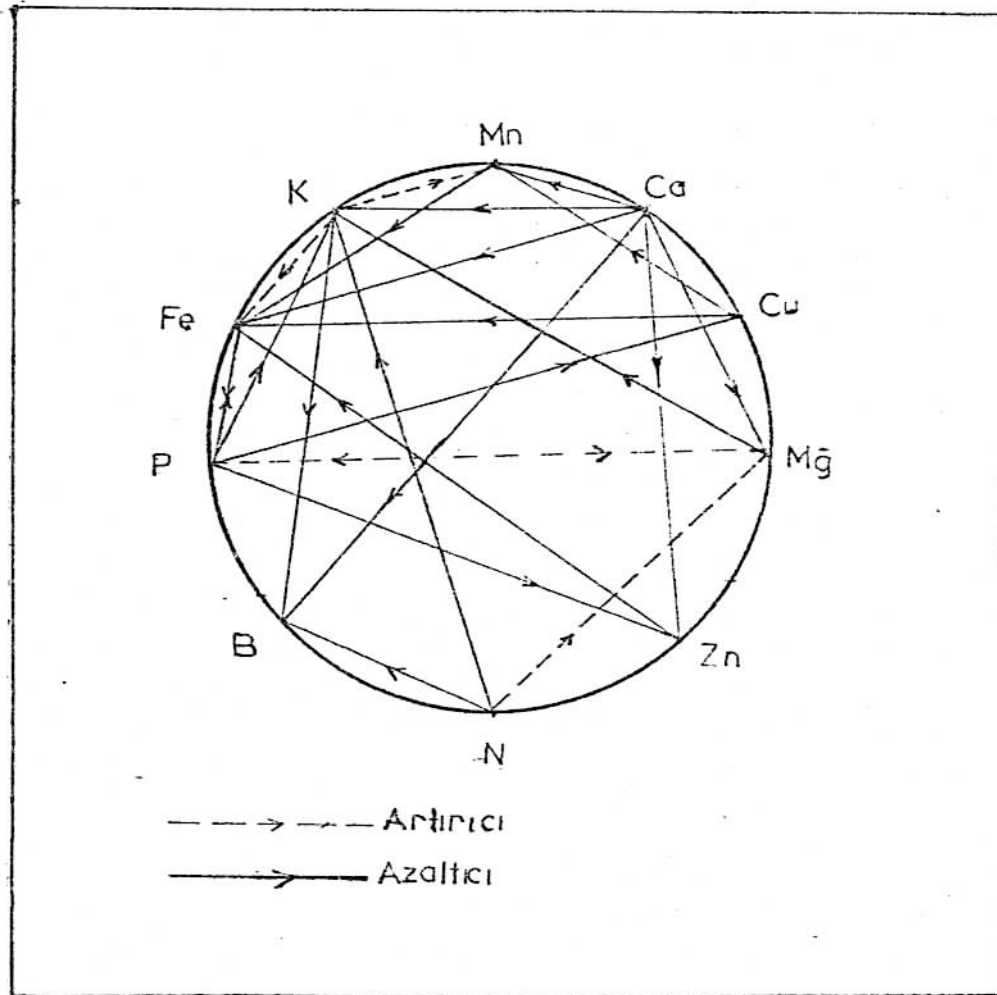
CD eğrisi, topraktaki alınabilir x'in artmasıyla hem verimde artışı hemde bitki dokularındaki artışı göstermektedir. Burada bitki x elementinin gerekli olandan daha fazlasını almaktadır. DE eğrisi ise gereksiz nutrient tüketimini tanımlamaktadır. Bitki x'e bağlı olmaksızın büyümesini tamamladığı halde x elementini almaya devam etmektedir.

EF eğrisi, x elementi açısından toksik etki bölgesidir. Toprakta bulunan yüksek orandaki x gerekenden fazla alındığından, bitki metabolik fonksiyonlarını yerine getirememekte ve verimde düşme görülmektedir.

Şekil. 1'deki GH eğrisi, öteki elementlerin bitki dokularındaki derişim eğrisidir. Bitkiye x elementi verilmesiyle bitki gelişiminde bir artış görülürken, mesela Y nutrient elementinin bitki dokularındaki derişiminde bir azalma görülecektir. Bunun nedeni öteki elementlerin büyüme olmadan önceki kadar bünyeye alınmış olmasıdır. Dolayısıyla seyrelme söz konusudur. Bu durum topraktaki alınabilir elementin sınırlı olduğu durumlarda görülür.

Bitki, toprak ve insan dokularındaki optimum element

düzeylemi değişmez. Çünkü element derişimi; (ve dolayısıyla bunların etkileri) birbirinden bağımsızdırlar. Her ne kadar bu bağımsızlık, bütün yaşayan türler için geçer bir kaide ise de genelleme yapmak yine de mümkün değildir. Mesela çinkonun fosfor, demir ve kalsiyumdan bağımsız olduğunu söylemek mümkün değildir. Bu bağımlılık türlere göre değişir. Bazı bağımlı elementler metal iyonunun aktivitesini artırırken öteki bir kısım elementler bu etkiyi azaltabilirler. Bir etkiyi azaltma durumuna antogonizm denir. Şekil.2'de Mulder'in bitki beslenmesi açısından, eser element bağımlılık şeması verilmiştir. Bu şemaya göre, mesela yüksek derişimdeki fosfor, çinko, bakır ve potasyum alımını azaltırken magnezyum alımını artırmaktadır.(4,21)



Şekil 2. Mulder'in bitki besin element ilişkisi şeması.(21)

#### IV.2. Eser elementlerin bitkilerdeki biyolojik rolü

Mikro nutrientler, canlıların ana yapı taşlarından değildirler. Ancak yoklukları halinde canlı yaşamında önemli semptomlara neden olur.

Bor veya molibden gibi anyon oluşturucu mikro nutrient elementlerin bir kısmı enzim moleküllerinin yapılarında yer alır. Bu tür elementlerin çok azı, bitkilerdeki temel işlevlerin yerine getirilmesinde gerekli enzimi sağlarlar. Bakır gibi bazı katyon oluşturucu elementler ise, daha çok koenzim görevi yaparlar. Bunlar enzim moleküllerinin yapısında yer almadıkları halde enzimleri aktive ederler.

Bakır, demir, mangan gibi farklı değerlerde olabilen bazı mikro nutrientler, bitki metabolizmasında yükseltgenme indirgenme tepkimelerinde görev alırlar. Bakır, demir, mangan gibi farklı değerliklerde olabilen elementler, değerliklerini değiştirerek yükseltgenme-indirgenme olaylarına katılırlar.(52) Mesela kobaltın azot tesbitini sağlayan enzimlerin aktivasyonu için gerekli olduğu (49), demirin klorofil yapımına katkıda bulunduğu , solunumdan sorumlu enzimlerde bulunduğu (47) ve azot assimülasyonu ile nitrit ve sulfat indirgenmesi için gerekli olduğu (58) belirtilmektedir. Bakırın ise bitki büyümesinde enzim aktivatörü olarak etki ettiği, mono ve polifenol oxidase, lactase, ascorbic asit oxidase gibi birçok solunumdan sorumlu yükseltgeyici enzimlerin yapısında bulunduğu, protein metabolizmasında ve klorofil yapımında (50) ve RNA, DNA sentezlerinde (58) görev aldığı işaret edilmektedir.

Manganın klorofil yapımında ve bazı enzimlerde bulunduğu, fotosentez için gerekli olduğu, nitrat indirgenmesinde katalitik olarak etki ettiği, solunum zincirinde görev alan bazı enzimlerin ve protein sentezinden sorumlu enzimlerin yapısında bulunduğu belirtilmektedir.(49,58)

Mikronutrientlerin bitkiler tarafından alımı, topraktaki metal konsantrasyonuna bağlı olduğu gibi öteki kimyasal koşullara da bağlıdır. Mesela topraktaki bitki besin



elementleri alımında topraktaki killer, iyon değiştiriciler, organik ligandlar ve bitki kökleri arasında bir yarış vardır. Bir başka deyişle kökler metal iyonunu doğrudan toprak zltisinden alabileceği gibi, eğer metal iyonu killerdeki iyon değiştiriciler tarafından tutulmuş ve bitki bunu koparıp alamıyorsa, topraktaki organik ligandların aracılığından da yararlanabilir. Organik ligandlar, killer tarafından adsorplanmış metal iyonlarını, kuvvetli bağlar oluşturduğundan koparıp alırlar. Köklerin metal iyonlarını organik ligandlardan almaları çok daha kolay olur.

Eser elementlerin bitkiler tarafından alımı, bitkilerin normal gelişimleri açısından ne kadar önemli ise insan ve hayvan açısından da aynı lde önemlidir. Çünkü lüzumlu eser elementler biyolojik sistemlerde birçok görevler üstlenmişlerdir.

#### V. HALK SAğLIğI AÇISINDAN METALLERİN BİYOLOJİK SİSTEMLERDEKİ ROLÜ (24,44,59,60)

Biyolojik sistemler dediğimizde ametallerin oluşturduğu organik bileşikler akla gelir. Oysa bu sistemlerde metaller de en az ametaller kadar önemlidir. Canlı bir bünye, esas olarak karbon, hidrojen, oksijen ve azot olmak üzere 4 Ametalden oluşur. Bunlar toplam ağırlığın %96'sını oluşturur. Mesela canlı bir bünyenin ağırlıkça %61 oksijen, %23 karbon, %10 hidrojen, %2-6 azot'tur.

Canlı bir bünyenin yaklaşık %3,2'sini 7 element oluşturur mesela 70 Kg'lık bir insanda bulunan bazı elementlerin miktarları şöyledir;

	g/insan		g/insan
Ca	1700	Mn	<1
P	680	Fe	6
S	100	Co	<1
K	250	Cu	<1
Na	70	Zn	1-2
Cl	115	Ni	<1
Mg	42	Mo	<1

Bu gösteriyorki canlılarda ametallerin yanında metal-lerinde önemli işlevleri olduğu anlaşılır. Sağlıklı bir bünyede en az 25 elementin bulunması gerekir. Bunlar bünyede buldukları miktara göre şu şekilde sıralanabilir; H,C,N, O,Ca,P,K,Cl,S,Na,Mg,Fe,Zn,Cu,Co,Mn,Mo,I,Si,V,Cr,Se,Br,Sn,F. Ancak sağlıklı olunabilmesi için bu 25 elementin bünyede bulunması yeterli değildir. Bunların bünyedeki miktarları, buldukları yer, birleştikleri kimyasal gruplar ve yükseltgenme basamakları canlı bünye için çok önemlidir.(60)

Bu elementlerin canlı yaşamındaki işlevleri için bazı genellemeler yapmak mümkündür. Altı element (C,H,O,N,P,S) canlı organizmaların amino asit, yağ asitleri, purin, pyrimidine ve nucleotide gibi temel yapı taşlarını meydana getirirler. Bu moleküller, bazı biyokimyasal işlevleri bağımsız olarak yürütmenin yanı sıra proteinler, glikojen, nişasta, lipidler ve nucleic asit gibi daha büyük moleküllerin bir bileşeni durumundadırlar. 20 civarında amino asitin yapısında karbon, hidrojen, oksijen ve azotun yanı sıra kükürt de bulunur. Fosfor, adenosine trifosfat (AIP) gibi bazı nükleotidlerde önemli rol oynar.

Canlılar için lüzumlu ikinci grup elementler organizmada elektiriksel dengeyi sağlayan elementlerdir. Canlı maddenin elektrokimyasal özelliği elementlerin suda çözündüklerinde elektron alma veya verme, dolayısıyla iyon oluşturma özelliklerine bağlıdır. Pozitif yük, esas olarak 4 element (K,Na,Ca,Mg), negatif yük ise 3 element tarafından (S,Cl,P) sağlanır. Kükürt ve fosfor sülfat ve fosfat iyonları halinbu görevi yaparlar. Bu yedi iyon vücut sıvılarındaki ve hücrelerdeki elektiriksel nötralliği sağlar.

Canlı yaşamındaki üçüncü grup elementleri eser elementler oluşturur. Bunların çoğu, hayati işlevleri olan enzim veya vitaminlerin yapılarında bulunurlar. Mesela bu tür moleküllerden olan hemoglobin kanda oksijen taşıma ve depolama gibi işlevleri yerine getirirken eser elementlerin en ağırlarından olan iyot tiroid hormonlarının yapısında bulunmaktadır. Çizelge 5' de eser elementleri içeren çeşitli enzimler ve bunların işlevleri görülmektedir.

Çizelge 5 Eser element içeren bazı enzimler ve işlevleri (22)

Metal	Enzim	Biyolojik işlevleri
Demir	Ferredoxine	Fotosentez
	Aldehyd oxidase	Aldehit yükseltgenmesi
	Succinatedehydrogenase	Karbonhidratların aero-bik yanması
	Cytochromes	Elektron transferi
	Catalase	Hidrojen peroksitten koruma
	Hemoglobin, Miyoglobin	Oksijen transferi
Bakır	Ceruloplasmin cytochrome oxidase	Demiri faydalı kılma oksitleme
	Lysine oxidase	Kalp damarlarının duvar elastikliğini sağlamak
	Tyrösinase	Deri rengini verme
	Plastocyanin	Fotosentez
	Hemocyanin	Oksijen transferi
Çinko	Carbonic anhydrase	CO <sub>2</sub> oluşumu, asitliği düzenleme
	Carboxypeptidase	Protein sindirimi
	Alcohol dehydrogenase	Alkol metabolizması
Mangan	Arginase	Üre oluşumu
	Pyruvate carboxylase	Pyruvate metabolizması

Çizelge 5.'in devamı

Metal	Enzim	Biyolojik işlevleri
Kobalt	Ribonucleotide reductase	DNA sentezi
	Glutamat mutase	Amino asit metabolizması
Molibden	Xanthine oksidase	Purine metabolizması
	Nitrat reductase	Nitrataı faydalı kılma

**Demir;** Hemoglobin ve miyoglobindeki işlevlerin yanı sıra Succinatedehydrogenase gibi enzimlerin yapısında da bulunmaktadır. Bu enzim şeker ve nişastadan sağlanan enerjiyi faydalı hale çevirir. Çinko içeren enzim, korbondiyoksit oluşumunu kontrol eder ve protein sindirimini sağlar. Bakır, bir düzineden fazla enzimin yapısında bulunur. Bunların işlevleri demirin faydalı kılınmasından deriye renk verilmesine kadar değişir. Kobalt, DNA oluşumunu sağlayan enzimlerde ve amino asit metabolizmasında yer alır.

Cytochrome oxidase, hücredeki en önemli enzimlerden biridir. Çünkü bu enzim elektronun oksijene taşınması ve suyun oluşmasından sorumludur. Elektron taşınmasını sağlayan iki bakır atomu içerir.

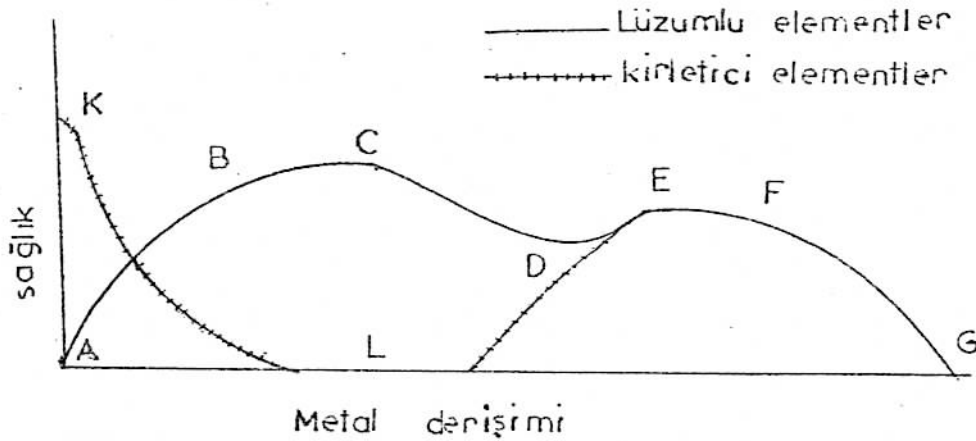
Cysteamine oxygenase, cysteamine molekülüne oksijen katılması tepkimesini katalizler, yapısında demir, bakır ve çinko atomlarından birer tane bulundurur.

Metal içeren proteinler de bir başka grubu oluşturur. Bunlar metaloenzimlere (geçiş elementleri ile bağ oluşturan enzimlere) benzerler, ancak katalitik etkileri yoktur.

Hemoglobin, oksijen taşıma işlevini yürüten hemocyanin, çinkonun absorplanması ve depolanmasından sorumlu metallothionein ve kanda demir taşınmasını sağlayan transferin

metal içeren proteinlere örnek olarak verilebilir.

Bünyedeki eser elementler için "lüzumlu" deyimini yalnız, "eğer element bütün sağlıklı dokularda bulunuyorsa, farklı hayvan veya insanlardaki derişimi hemen hemen sabit ise ve bünyeden atıldığında tedavi edilebilir fizyolojik anormallikler ortaya çıkıyorsa ve bu elementler tekrar alındığında etki ortadan kalkıyorsa" kullanılır. (21) Bu tanıma uyan element sayısı 18 dir ( C, N, O, P, S, Cl, I, H, Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo). Öte yandan bir grup element daha vardır ki bunlarsız yaşam mümkündür. Fakat bulunmadıklarında sağlık bozuklukları görülür. Bunlara "yararlı" elementler denir. Bu gruptaki bilinen elementler Si, F, Br, Sn, Ni, V, Cr, Se' dir. Bu tanımların dışında kalan bir dizi element daha vardır ki bunlar hemen hemen her dokuda bulunurlar. Ancak derişimleri değişkendir ve fizyolojik etkileri tanımlanamamıştır. Bunlara "luzumsuz" veya "kirletici" elementler denir. İster lüzumlu, ister yararlı isterse lüzumsuz olsun bütün elementlerin belli organ veya sıvılardaki nitelik veya niceliğine bağlı olarak belli biyolojik etki spektrumları vardır. Aşağıdaki şekil 3' de bir organın sağlıklı oluşunun o organdaki element derişimine nasıl bağımlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. Biyolojik sistemlerde eser element sağlık eğrisi(21)

Elementlerin derişimi A'dan B'ye doğru arttığında organ, adım adım daha sağlıklı hale gelmektedir. B-C aralığında organ en sağlıklı halindedir. Element derişimi artmaya devam ettiğinde toksik etki görülmeye başlar ve sağlık bozuklukları görülür. (Mesela aşırı demir alımı halinde görülen siderosis etkisi gibi). Bu durum D'ye kadar devam eder. D-E bölgesi, ilaç olarak alınan bu elementlerin farmakolojik etkisini göstermektedir. Böylece sınırlı da olsa E-F düzlüğü boyunca sağlıklı olmak mümkün olmaktadır. Ancak, doz arttığında, tekrar hızlı bir sağlık bozukluğu görülmektedir. Öte yandan lüzumsuz veya toksik bir element bünyeye alındığında K-L boyunca sağlıkta hızlı bir düşme hatta ölüm görülmektedir. Ancak bu elementlerin bazıları sağlıklı bir bünyeye ilaç olarak alındığında, sağlığın kazanılmasına da katkıda bulunabilmektedir. (L-D eğrisi)

Böyle bir eğrinin şekli elementten elemente değişmektedir. Bazılarında elementin sağlıklılık derişim aralığı (B-C) daha geniş, bazılarında ise dardır. Bazılarında fayda derişimi ile zehirlilik derişimi birbirine çok yakın, bazılarında ise çok uzaktır. Mesela selen derişimi 0.1 ppm'in altına düştüğünde karaciğer hastalıkları ve adalelerde zayıflıklar görülürken, 10 ppm'in üzerine çıktığında toksik hatta kanserojen etki görülmektedir.

Bir elementin sağlıklı olmak için gerekli derişimi, bitkilerde olduğu gibi insan ve hayvanlarda (biyolojik sistemlerde de) başka bir elementin derişimi ile doğrudan ilişkili olabilmektedir. Bunlardan birinin derişimi arttığında ötekinin derişimi azalmaktadır. Mesela demir ile kobalt, bakır ile mangan, bakır ile molibden, bakır ile çinko ve kalsiyum ile potasyum derişimleri arasında ters bir ilişkinin bulunduğu belirtilmektedir. (21)

İnsanda selen, kobalt ile birlikte alındığında toksik etkisi daha da artmaktadır. Böyle bir olay 1965-66 yıllarında OHAMA, Mineapolis ve öteki bir çok şehirlerde görülmüş ve çok sayıda insanın ölümüne neden olmuştur. (21) Ticari

şaraplara köpüğün daha uzun süre kalmasını sağlamak için kobalt iyonu eklenmektedir. Ancak bu kobalt şarapta bulunan selenin etkisinin toksik düzeye çıkmasına neden olmaktadır.

Birçok elementin, çok az derişimi toksik veya kanserojen etki gösterir. Mesela berilyum, yitriyum, arsenik, selen, kadmiyum, kurşun, bizmut bu elementlerdendir. Berilyum ve yitriyumun kanserojen etkisinin, bunların magnezyum ve kalsiyum iyonlarının etkilerini bloke etmeleri, kadmiyumun kanserojen etkisinin fizyolojik yönden önemli olan çinkonun etkisini taklit etmesi, arseniğinkinin fosforu, seleninkinin ise kükürdü taklit etmesi olduğu sanılmaktadır.(21)

Şekil. 3' deki K-L eğrisi toksik elementlerin önemini vurgulamaktadır. Çünkü çok az derişimleri bile ölümle sonuçlanabilecek bir zehirlenme için yeterlidir. Bu durum çevre kirliliği açısından bir başka önemi vardır. Bunlar çevreye doğal kaynakların yanı sıra hava kirliliği, su kirliliği veya endüstriyel kirlilik gibi değişik kirlenme kaynaklarından yayılabilmektedir. Bir başka deyişle doğal denge, insanların elementleri yeryüzüne tekrar dağıtmaları nedeniyle bozulmaktadır. Konu ile ilgili çeşitli çalışmalar bu görüşü doğrulamaktadır. Mesela Yiğit ve arkadaşlarının (62) çeşitli yiyecek ve içeceklerdeki arsenik, kurşun, civa ve kadmiyum düzeyleri ile ilgili bulguları, İ. Türkan' ın, İzmir il merkezi ve çevre yolları kenarında yetişen bitkilerde kurşun, çinko ve kadmiyum kirlenmesiyle ilgili bulguları (54), Güçer ve Yaramaz'ın (25) İzmir körfezindeki kadmiyum ve kurşun kirlenmesiyle ilgili bulguları, Kırımhan, Sağlam ve Karakaplan'ın (35) Erzurum' da kentsel atık sular ile sulanan topraklarda Co,Cu,Fe,Mn,Zn gibi ağır metal birikimleri ile ilgili bulguları bu doğrultudadır. Öte yandan özellikle toksik elementlerin kirlenme kaynakları konusunda çeşitli bulgular vardır. Bunların en başında, endüstriyel ve evsel atıklar, kullanılan fosil kökenli yakıtlar, tarımsal ilaçlar, ve kullanılan tarımsal gübreler gelmektedir. Kocakerim'in (36), Demir, Güçer ve Karagözler'in (16), Kırımhan, Sağlam ve Karakapla'

ın (35), Seleseni'nin bulguları bu doğrultudadır.

## VI. YİYECEKLERDE ELEMENT ANALİZLERİ

Yiyeceklerin arzu edilen kalitede tutulması amacıyla, kimyasal, fiziksel ve biyolojik analizler yapılmaktadır. Geleneksel analiz metotları örnek içindeki makro besin bileşenlerinin (toplam protein, karbonhidrat, yağlar vb.) bozulmasını kontrol amacıyla yapılırken, eser elementlerin analizleri özel enstrümental yöntemlerle incelenmektedir.

Mikro düzeydeki elementlerden sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve demir insan vücudu için lüzumlu bileşenler olduğu ve bunların yiyeceklerden sağlandığı bilinmektedir. Son yıllarda mikro analiz sahasında çalışabilen hassasiyeti yüksek analitik metotların kullanılmasıyla eser düzeydeki elementlerin analizi de mümkün olmuştur.

### VI.1. Yiyeceklerdeki element tayininde kullanılan analitik teknikler:

Aynı anda birden çok element analizi söz konusu ise AES yöntemlerinden doğru veya alternatif akımlı ark kaynaklı olanı kullanılır. Bunun yanında sayılabilecek diğer yöntemler içersinden nötron aktivasyon analizi, elektrokimyasal metotlar (voltametri ve polarografi), X-ışınlı fluorensans ile kütle spektrometrisi sayılabilir. Tekli element tayininde AAS girişimler açısından AES' ye oranla daha çok tercih edilmektedir. Çizelge 6 'da yiyeceklerde element analizinde önerilen yöntemler sıralanmıştır.(5 )

Çizelge.6' daki kısaltmalar şu şekildedir:

NAA- Nötron aktivasyon analiz

RNAA- Radyo kimyasal nötron aktivasyon analiz

FAAS/FAES-Alevli atomik absorpsiyon ve emisyon spektrometrisi

GAAS-Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi

ICP-Inductively coupled plasma atomik emisyon spektrometrisi

POT-Potansiyometri

POL-Voltametri, Polarografi



Çizelge 6. Element analizinde önerilen yöntemler

NAA	RNAA	FAAS/FAES	GAAS	ICP	Hidrit sistemli AAS	POL- POT
Fe	Cr	Ca	Cd	Cu	Se	Cd
Se	I	Cu	Cr	Cd	As	Cu
Co	Mn	Fe	Cu	Fe	Hg	Pb
Ca	Mo	K	Fe	Mn		
Cl	V	Mg	Mn	K		
	As	Na	Ni	Mg		
	Fe	Zn	Pb	Na		
		Li	Al	Ni		
				P		
				Pb		

Yiyeceklerin analizinde analizcinin karşılaştığı en önemli sorun elindeki mevcut yöntemine göre örneği analize hazırlamaktır. Uygun bir örnek hazırlamada, kurutma veya diğer işlemler sırasında element kayıplarının olması yani bileşenlerin kararlılığı söz konusudur. Kurutma, öğütme ve çözünürleştirme basamakları çözeltilerde analiz yapma metodları için gereklidir. Bu basamaklar sonuçların kesinlikleri üzerine etkili olabildikleri gibi sistem hatalarına da neden olabilirler. Uygun bir örnek hazırlama tekniği ile bu hatalar minimuma indirilebilir.(5)

#### VI.2. Örnek hazırlama:

Analiz sonuçlarının anlamlı olabilmesi için kayısı örneklerinin nereden alındığı, türü, kurutma şekli, örnekleme şekli, bitkinin yetiştiği toprağın türü, kullanılan gübrelere gibi hususların bilinmesi gerekir. Alınan örnekler, laboratuvarında yapılacak analiz yöntemine göre işleme tabi tutulur. Bunlar, meyve örneklerini küçük parçalar halinde kesmek, kurutma ve homojen hale getirmek için yapılan öğütme işlemi ve örneğin çözünürleştirilmesi gibi. Numunelerin

analizi iki şekilde yapılır. Bunlar makro bileşenlerin analizi ve mikro bileşenlerin analizidir. Biz burda yalnız mikro bileşenlerin analiz yönteminden bahsedeceğiz.

### VI.3. Mikro analiz yöntemleri:

Elementlerin analizi için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Ancak her yöntemin kendine özgü belli özellikleri vardır. Her bir yöntemde, numunenin analize hazırlanması veya yöntemin o bileşene (elemente) olan duyarlılığı farklıdır. Analiz tekniği açısından eser element, bir ortamda elementin ppm mertebesinde veya daha az oranda bulunması haline denir.

Eser element analizleri, örnek matriksinin inorganik veya organik oluşuna göre farklı şekillerde ele alınır. Bu iki tür örnek arasındaki en büyük fark, örnek maddesinin analize hazırlanması aşamıdır. Numunenin çözünürleştirilmesi ve organik matriks içinden analizlenecek elementin ayrılması ve eğer gerekiyorsa deriştirilmesi, inorganik numunelerde organik numunelerden farklıdır. Bir elementin veya bileşiğin analizlenmesi genel olarak şu aşamalardan oluşur:

- 1-Numunenin çözünürleştirilmesi
- 2-Analizlenecek maddenin matriksten ayrılması ve gerekiyorsa deriştirilmesi
- 3-Analizin yapılması

#### VI.3.1. Çözünürleştirme:

Numunenin çözünürleştirilmesi analizin en önemli basamaklarından biri olup, numunenin organik veya inorganik yapı göstermesine göre farklı şekillerde ele alınır.

Organik yapıli numunelerin çözünürleştirilmesi: Organik yapıli numunelerin başında bitkisel ve biyolojik örnekler gelir. Bunların çözeltiliye alınmasında en çok baş vurulan yöntem "yaş yakma" veya "asit çözünürleştirilmesi" gibi adlarla anılan asitte çözme yöntemidir. Asitte çözme tek bir asitle gerçekleştirilebileceği gibi birden fazla derişik asitlerin karışımı ile de gerçekleştirilebilir.

Mesela Varzu (56) alkollü içkilerde demir, bakır ve

magnezyumu AAS tekniği ile tayin ederken numuneyi önce kuruluğa kadar buharlaştırmakta, daha sonra 9/1 oranında karıştırdığı  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  karışımında çözerken, Jagner ve Vesterlud (31) yine alkolü içkilerde kurşun, bakır, kadmiyum tayinlerini potansiyometrik teknikle gerçekteştirirken numuneyi 0.1 M olacak şekilde HCl ile asitlendirmekle yetinmiştir.(18)

Organik yapılı numunelerin analize hazırlanmasında etkin yollardan biride "kül etme" yöntemidir. Böylece organik matriksten kurtulunur. Kül, bir kuvvetli asitle veya eritişle çözeltiliye alınarak analiz gerçekteştirilir. Kül etme yönteminin en önemli dezavantajı, kül etme sırasında uçucu elementlerin uzaklaşma tehlikesidir. Civa, kurşun, kadmiyum, arsenik gibi elementler. Hatta bor, krom, bakır, demir, nikel, fosfor, vanadyum, çinko gibi elementler de metalik halde klorürleri halinde veya organometalik bileşikleri halinde buharlaşabilirler.(57) Bitkisel maddelerin  $450^\circ\text{C}$  de yakılmasıyla kurşun, kadmiyum gibi eser elementler dahil bir çok elementin kaybı minimuma inmektedir. Ancak civa, arsenik, selen gibi elementlerin kaybı hala söz konusudur.

Yaş yakma veya kül etme yönteminde; kuru kül etme yönteminde ısıtma işlemleri sonucu görülen kayıplar hemen hemen görülmez. Ancak bu yöntemdeki en önemli dezavantaj, kullanılacak kimyasal maddelerden gelecek safsızlıkların örneği kirletmesidir. Verloo (57), bitkisel örneklerdeki kalsiyum, potasyum, mangan, magnezyum, demir, bakır, çinko, kurşun, kadmiyum, nikel, kobalt ve krom tayinleri için numuneyi  $450^\circ\text{C}$ 'de kül edip, külü HCl' de çözmeyi, civa, arsenik, selen, antimon, tellür gibi oldukça uçucu elementlerin tayini için ise  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  katalizörlüğünde yaş yakmayı önermektedir. Hoenig ve Borger (27), bitkisel örneklerin çözeltiliye alınmasında  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  karışımının oldukça hızlı ve rutin analizler için uygun olduğu belirtilmektedir. Bu yöntemde 10/5/1 oranının en uygun olduğu görülmüştür.(17)

Genellikle bitki ve yiyecek örnekleri analizinde numu-

neyi çözeltiliye almak için şu yaş yakma yöntemleri kullanılmaktadır. (5,56,31,57,27,17,53,2,37,28,61,46)

- 1-Derişik  $H_2SO_4$  ve derişik  $HNO_3$  karışımı
- 2- Derişik  $H_2SO_4$  ve %50' lik  $H_2O_2$  karışımı
- 3-Derişik  $HNO_3$  ve %72 'lik  $HClO_4$  karışımı
- 4-Derişik  $HNO_3$ , derişik  $H_2SO_4$  ve  $HClO_4$  karışımı
- 5-Derişik  $HNO_3$  ve  $HCl$  karışımı
- 6- $Fe^{+2}$  katalizörlüğünde %30 'luk  $H_2O_2$
- 7-Derişik  $H_2SO_4$ - $HNO_3$ - $H_2O_2$  karışımı

### VI.3.2. Ayırma ve deriştirme:

Eser elementin analizinde ayırma işlemi, başlıca 3 şekilde gerçekleştirilir.

1. Örnekteki ana bileşenler ayrılır, eser bileşenler çözeltide kalır. Buna makro-mikro ayırma denir.
- 2-Eser bileşenler ana bileşenlerden ayrılır, ana bileşen çözeltide kalır. Buna mikro-makro ayırma denir.
- 3-Ön ayırma işleminden sonra, örnekteki eser bileşenler birbirinden ayrılır. Buna da mikro-mikro ayırma denir.

Bir ayırma yönteminin etkinliği başlıca şu faktörlerle karakterize edilir.

- a-işlemin seçiciliği
- b-işlemin hızı
- c-kullanılan gereçlerin bulunabilirliği ve performansı
- d-analizlenecek bileşenlerin daha sonraki işleme uygunluğu
- e-deriştirme faktörü

Bu parametreler, uygulanan deriştirme yöntemine ve analizlenecek elementlere göre oldukça farklılık taşır. Bir başka deyişle uygulanan yöntem belli elementler için çok uygun olduğu halde ötekiler için uygun olmayabilir. Bazan da ölçüm için uygulanan analiz tekniklerinden biri için, deriştirme yöntemi uygun iken öteki için uygun olmayabilir.

Örnekteki maddenin analizinde, analizlenecek maddenin miktarına göre ya yalnız ayırma işlemi veya hem ayırma iş-

lemi hem de deriştirme işlemleri uygulanır. Ancak söz konusu olan eser element analizi ise, genellikle bu iki işlem birlikte uygulanır. Ayırma ve deriştirme işlemleri genellikle 4 ayrı grupta incelenir.(18)

1-Çöktürme ve birlikte çöktürme ile ayırma ve deriştirme

2-Uçucu bileşik oluşturma ile ayırma ve deriştirme

3-Sıvı- sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ve deriştirme

4-İyon değiştirme reçineleriyle ayırma ve deriştirme

Bu ayırma ve deriştirme işlemlerinden çalışmamızda sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ve deriştirme yöntemi ile metal şelatların aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu ile deriştirme yönteminden yararlanılmıştır.

#### VI.3.2.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile deriştirme (42)

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kimyasal bileşiğin birbiri içinde karışmayan iki sıvı fazın, birinden ötekine taşınma olayıdır. Eser element analizinde fazların biri genellikle su, öteki ise organik çözücüdür. Çözücü iki faz arasında öyle dağılırki, denge halinde iken çözünenin iki fazdaki derişimlerinin oranı, verilen bir sıcaklık için sabittir. Bu durum,

$$K = \frac{C_o}{C_w}$$

formülü ile ifade edilir. Burada K, dağılım sabitini,  $C_o$ , çözünenin organik fazdaki derişimini,  $C_w$  ise sulu fazdaki derişimini belirtir. Bu eşitlik yalnız çözünenin, her iki fazda da aynı kimyasal halde olduğunda doğrudur. Bu pratikte her zaman geçerli değildir. Bu nedenle daha kullanışlı bir parametre olan dağılım katsayıları kullanılır, ve şu şekilde verilir.

$$D = \frac{\sum (C_A)_o}{\sum (C_A)_w}$$

Burada,  $\sum (C_A)_o$ : A bileşenini organik fazdaki denge halinde iken ki toplam derişimi

$$\sum (C_A)_W : A \text{ bileşeninin, denge durumunda sulu fazdaki toplam derişimi}$$

dir. İdeal durumda eğer ekstrakte edilen bileşik her iki fazda da tepkimeye girmiyor, yani değişmeden kalıyorsa, dağılım katsayısı D ile, dağılım sabiti K birbirine eşit olur.

Ekstraksiyon işlemini daha nicel bir tanımla ifade edebilmek için, ekstraksiyon verimi kavramı kullanılır. Bu kavram ekstrakte edilen bileşiğin her iki fazdaki ağırlıklarının oranıdır.

$$E = \frac{\sum (A)_o}{\left[ \sum (A)_W + \sum (A)_o \right]} \times 100$$

Burada,  $(A)_o$  ve  $(A)_W$  : A bileşiğinin organik ve sulu fazdaki mümkün hallerin denge durumundaki ağırlıklarıdır.

Ekstraksiyon verimi E ve dağılım katsayısı D arasındaki ilişki;

$$\% \text{ Verim } E = \frac{D}{D + (V_W/V_o)} \times 100$$

şeklindedir. Burada  $V_o$  ve  $V_w$  ; organik ve sulu fazın hacmidir. Ayırma faktörü de, analitik olarak önemli bir kavramdır. Belli bir ayıraçla ekstrakte edilebilir şekilleri olan iki metelin birbirinden ayrılması, ayırma faktörü ( $\alpha$ ) ile tanımlanır.

$$\alpha_{1,2} = \frac{D_1}{D_2}$$

#### VI.3.2.2. Aktif karbon adsorpsiyonu ile deriştirme

Aktif karbonun adsorplayıcı özelliği 1773 yılından beri bilinmekte ise de, dikkate değer çalışmalar 1900 yıllarında başlamıştır. Aktif karbon organik veya inorganik yapıllı maddelerin her ikisinde adsorplayabilmekte ise de, organik maddelerin adsorplanması daha kolay olmaktadır. Bu nedenle daha çok çözeltilerdeki organik maddelerin adsorplanmasında kullanılmaktadır.

Aktif karbonda çözelti fazındaki adsorpsiyonlar tek katmanlıdır. Organik bileşiklerin çözeltilerden aktif karbon yüzeyinde adsorplanmasında şu faktörlerin etkili olduğu bilinmektedir.(18)

- 1-Aromatik maddeler, alifatik maddelerden daha kolay adsorplanmaktadır.
- 2-Homolog serilerde, molekül ağırlığı artıkça adsorplanan maddenin miktarı artmaktadır.
- 3-Dallanmış organik maddeler, düz zincirli olanlara oranla daha kolay adsorplanmaktadır.
- 4-Halkadaki fonksiyonel grupların orto, meta veya para konumlarına göre, adsorplanan madde miktarı değişmektedir.
- 5-Organik maddelerdeki fonksiyonel grubun türüne göre adsorplanan madde miktarı değişmektedir.

Çözeltilerden organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında aktif karbonun uygunluğu uzun süreden beri bilinmektedir. Oysa ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılması 1970'li yıllarda gündeme gelmiştir.

Metallerin aktif karbon yüzeyinde doğrudan adsorplanması düşük oranlarda gerçekleşirken metal-organik şelatları halinde adsorplanma yüksek oranlarda gerçekleşmektedir. Organik bileşiklerin aktif karbon yüzeyinde adsorplanmasında etkili olan yukarıdaki 5 faktör, metal-şelatlarının adsorplanmasında da etkili olan faktörlerdir.

Metallerin aktif karbonda adsorplanmasında uygun kompleksleştirici seçimi önemlidir. Uygun kompleksleştirici ile uygun bir pH da, metal-şelatlarının oluşturulmasıyla seçimli olarak ayırma ve deriştirme mümkündür. Kompleksleştirici molekülünde bulunan hetero atomlar ve metal şelatlarının kararlılıklarının pH' a bağımlı olması, seçimli ayırmada da etkili olan faktörlerdir. Mesela hetero atomlu kompleksleştiriciler alkali ve toprak alkali metallerle koordine olmazlarken, geçiş metalleri ile sağlam koordinasyon bileşikleri yapmaktadırlar. Metal-şelatlarının çözünürlüklerinin düşük olması tercih edilme nedenleri arasındadır.

Aktif karbonda adsorplanma mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Bu konuda değişik fikirler vardır. Bu görüşler arasında, aktif karbonun çözünürlüğü çok küçük kompleksler için mekanik bir filtre gibi davrandığı(29), aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendiği ve daha sonra aktif karbonun onu, mekanik olarak süzdüğü (45), aromatik halkalı şelatlarda halkadaki pi-orbitalleri ile aktif karbon yüzeyindeki  $\pi$  orbitallerinin örtüşerek (overlapping) etkileşmeleri (29,55,40) sayılabilir.

Adsorpsiyon sırasında şelat yapısının (metal/ligand oranının) değişmediği saptanmıştır.(45) Dolayısıyla metal şelatı molekülünün adsorpsiyon olayında bir bütün olarak etkinlik gösterdiği söylenebilir.(14,15,30,34,38,41)

### VI.3.3. Ölçüm yöntemleri

Analitik kimyada analiz teknikleri, klasik ve aletli yöntemler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Eser element analizi söz konusu olduğunda, klasik yöntemler nitel analiz düzeyinde anlam ifade ederken, nicel analiz için aletli yöntemler önem kazanmaktadır.

Aletli yöntemlerle element analizi, elementlerin çeşitli özelliklerinin ölçülmesi esasına dayanır. Eser element analizinde uygulanan yöntemler çok çeşitlidir. Bunlar genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilirler;

- 1-Spektroskopik yöntemler
- 2-Elektrokimyasal yöntemler
- 3-Termokimyasal yöntemler
- 4-Kromatografik yöntemler
- 5-Diğer yöntemler

Spektroskopik yöntemler içinde, atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), özellikle element analizleri için uygundur. Seçiciliği ve duyarlılığının öteki yöntemlere göre daha yüksek oluşu nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Diğer yandan AAS' de duyarlılığın artırılması ile ilgili çalışmalar vardır ve bunlardan biri de halka tekniğidir.

Bu çalışmada kayısı örneklerinde element analizi tayi-



ninde çinko için halkalı-AAS tekniği seçilmiştir. Çalışmamızda AAS tekniği kullandığımızdan burada yalnız AAS tekniği konusunda bilgiler verilecek, diğer tekniklere değinilmeyecektir.

### VI.3.3.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi

Atomik spektra bir atomdaki elektronlar, enerjisi  $E_2$  olan yüksek enerjili bir yörüngede enerjisi  $E_1$  olan düşük enerjili bir yörüngeye geçerse, frekans  $\nu$  (nü) olan bir ışık yayımlar ve bu ışığın dalga boyu  $\lambda$  (lamda) dır.

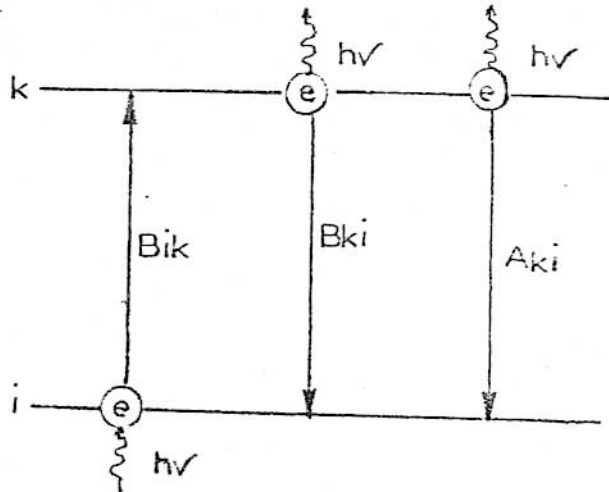
$$E = h\nu$$

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h} = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E}$$

Burada  $h$  ve  $c$ , plank sabiti ve ışık hızıdır. Dolayısıyla elektronik geçişler frekans, enerji ve dalga boyu cinsinden tanımlanabilmektedir. Dalga boyu AAS'de en çok kullanılanıdır. Belli bir elektronik geçiş için  $\Delta E$ ,  $\nu$  ve  $\lambda$  değerlerinin tek bir değeri vardır. Bir element bir çok elektronik geçiş yapabilir. Bu, elemente özgü olan ve spektrum adı verilen piklere karşılıktır.

Işığın emisyonu ve absorpsiyonu: Işığın emisyonu ve absorpsiyonu, bu olaya iştirak eden atomun bir enerji durumundan diğerine geçmesi ile meydana gelir. Olayı basitçe canlandırabilmek için atomun iki enerji seviyesini alalım. Bunlar  $i$  ve  $k$  seviyeleri enerjileri de  $E_i$  ve  $E_k$  olsun



Şekil 4-  $i$  ve  $k$  enerji seviyeleri arasında muhtemel geçişler. (26)

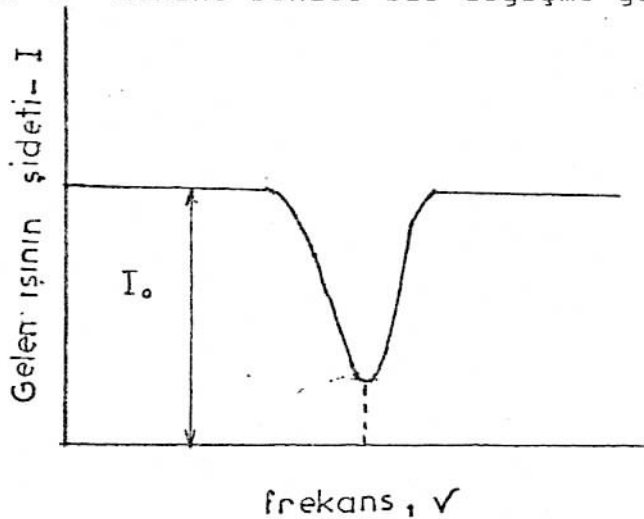
$E_k > E_i$  olarak kabul edelim. Elektronun  $i \rightarrow k$  seviyesine geçişi ışığın absorpsiyonu sonucudur. Elektronun  $k \rightarrow i$  geçişi frekansı aşağıdaki eşitlik ile verilen bir ışımaya meydana getirir ki bu da ışığın emisyonudur.

$$\nu_{ki} = \frac{E_k - E_i}{h}$$

Bu iki enerji seviyesi arasındaki muhtemel geçişler; Einstein'ın kuantum teorisine göre incelenirse;

- $i$  enerji seviyesindeki bir elektronun frekansı ( $\nu_{ik}$ ) eşit bir fotonu yakalayıp  $k$  enerji seviyesine geçer. Bu geçiş ( $i \rightarrow k$ ) absorpsiyon geçişi olarak isimlendirilir.
- Elektron bir müddet  $k$  enerji seviyesinden kaldıktan sonra tekrar  $i$  enerji seviyesine dönebilir. Bu geçişte ( $k \rightarrow i$ ) istemli emisyon geçişi olarak isimlendirilir.

Elektronun burada olduğu gibi temel durumdan uyarılmış duruma veya uyarılmış durumdan temel duruma geçmesi olayına rezonans denir. Soğurum bandı ve derişim; şiddeti  $I_0$  olan paralel, sürekli bir ışın, bir elementin atomlarının bulunduğu bir ortamdan geçirilirse, geçen ışığın şiddetinde şekil 5' deki benzer bir değişme görülür.



Şekil 5. Sürekli spektrum kaynağından gelen ışık şiddetinin serbest atomlar tarafından absorplanması

Bu durum ortamda bulunan atomlar  $\sqrt{\nu}$  frekansında absorpsiyon çizgisi (bandı) gösterdi denir. Normal olarak soğurum bandının genişliği  $10^{-4} \text{Å}^\circ$  mertebesinde dir. Ancak kendi kendine soğurum, Doppler etkisi veya basınç etkisi gibi çeşitli nedenlerle soğurum bandında genişlemeler görülür.

Basınç genişlemesi, ortamdaki yabancı gaz molekülleri ile soğurum yapan atomların çarpışmalarından doğan genişlemedir. Bu Lorenz genişlemesi olarakta bilinir. Basınç genişlemesi, çalışılan elementin atom ağırlığına, ortamın sıcaklığına ve çalışılan dalga boyuna bağlıdır.

Soğurum yapan atomların ısı etkisi ile düzensiz hareketlerinin ve hızlarındaki farklılıkların sonucu Doppler genişlemesi oluşur. Doppler genişlemesi elementin atom ağırlığına, kaynağın sıcaklığına ve çalışılan dalga boyuna bağlıdır.

Işığın bir ortam tarafından soğurulması Lambert Beer yasasına göre olur. Lambert yasasına göre geçirgen bir ortamdaki ışığın soğurulması, gelen ışının şiddetinden bağımsızdır. Soğurum ortamdaki her bir kesit soğurulan ışının eşit kesrini soğurur. Beer yasasına göre ise ışığın soğurulması, ışın yolu üzerindeki soğurum yapan parçacıkların sayısı ile exponansiyel olarak orantılıdır. Buna göre  $I_0$  şiddetinde bir ışın  $b$  uzunluğundaki ve  $c$  derişimindeki, soğurum yapan ortamdan geçtiğinde şiddeti  $I$  oluyorsa, buradaki soğurum ( $A$ ),

$$\log \frac{I_0}{I} = A = abc$$

şeklinde verilir. Burada  $a$  sisteme özgü bir sabittir. bu ifadeye Lambert-Beer yasası denir ve  $a$  ve  $b$  sabit kalmak koşuluyla soğurum ve derişim arasında doğrusal bir ilişkinin olduğunu gösterir.

Soğurum, derişimi bilinen örneklerde ölçüm yapılarak, soğurum değerleriyle bir çalışma grafiği çizilmesi ve analiz örneğinin, soğurum değerine karşılık olan derişimin grafikten okunmasıyla yapılır. Dolayısıyla sistem için  $a$  ve  $b$  birer sabittir.

### VI.3.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve çalışma ilkeleri

AAS tekniği 1960' lı yıllarda kullanılmaya başlandığında örnek yalnız sürekli aspirasyon tekniği ile verilebiliyordu. 1970 yıllarında alevli AAS tekniğinde mikro miktarda çözeltilerin kullanılabileceğinden söz edilmeye başlanmış 1972 yılında bunun uygulamaları görülmüştür. Böylece sürekli aspirasyon ile elde edilen pik yüksekliğinin hemen hemen %95' i 100 µl örnek çözeltisi ile sağlanabilmıştır.

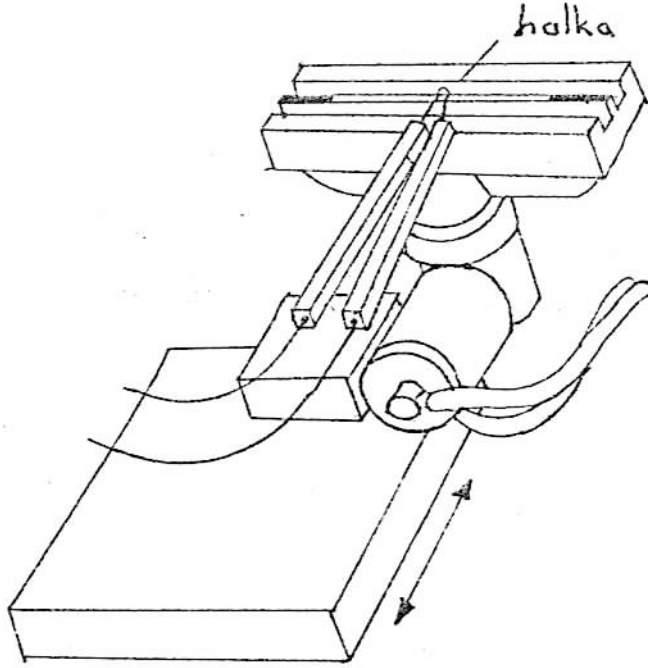
Alevli AAS'de örneğin "kayıkçık" veya "kab" ile verilmesiyle daha düşük hacimlerle daha yüksek duyarlıkta analiz yapmak mümkün olmuştur. Bu teknikle As,Bi,Cd,Pb,Hg,Se,Ag,Te,tl,Zn gibi elementlerin tayin sınırı,sürekli aspirasyona göre 20-50 kat artırılabilmiştir. Ancak bu tekniğin bazı dezavantajları vardır. Mesela örneğin içine konduğu kayıkçığın ömrünün kısa oluşu, nikel kabın kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmayışı ve analiz süresinin uzun oluşu birer dezavantajdır. Ayrıca ulaşılabilecek sıcaklığın sınırlı olması nedeniyle yalnız uçuculuğu yüksek elementlerin analizine (As,Bi,Cd,Pb,Hg,Se,Ag,Te,tl,Zn gibi) olanak vermesi de bir başka dezavantajdır.

Kayıkçık ve kab teknikleri, özellikle farklı matrislerdeki biyolojik ve jeolojik örneklerin analizinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Alevli AAS' de halka tekniği: Bu teknik, AAS' de klasik nebülizasyon ile kayıkçık ve kab tekniklerinin dezavantajlarını gidermek çok daha az bir örnekle çok daha duyar sonuçlar almak amacıyla geliştirilmiştir.(7) Bu yöntemle kolaylıkla uçuculaşabilen (atomlaşabilen) elementleri (Zn, Cd,Bi,Ag,As,Hg,Te,tl,Sb,Pb,Se,li,Na,K,Cs,Sr,Ba gibi) alevli AAS veya AES ölçümleri yaparak tayin etmek mümkündür.

Halka düzeneği; şekil 6' da görüldüğü gibi 10-40 µl çözeltili alabilecek büyüklükte bir platin halkayı ısıtmak ve aleve gönderebilmek için bir mekanik ünite ve güç kaynağından oluşmaktadır. Bu düzenek AAS aletinin burner sisteminin

ön kısmına monte edilmektedir. Ancak sistemin burada kurulu olması AAS aletiyle enjeksiyon veya sürekli aspirasyon teknikleri ile ölçüm yapılmasına engel değildir. Hatta sistem üzerinde hiç bir değişiklik yapmadan, aynı anda hem platin halka hemde sürekli aspirasyon yöntemiyle ölçüm almak mümkündür.



Şekil 6. Platin halka düzeneği

Analizlenecek örnek çözeltilisi bir mikro pipet yardımıyla 10 ile 40  $\mu$  arasında alınır ve platin halka üzerine konur. Güç kaynağından sağlanan düşük voltaşlı akım ile tel ısıtılarak çözeltilinin buharlaşması sağlanır. Böylece tel üzerinde yalnız katı artık bırakılır. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra mekanik bir düzencekle halka, alev sokulur ve halkanın tam alevde bulunduğu sırada tele elektrik şoku verilir. Böylece alev sıcaklığı ve şok ısıtma yardımıyla hızlı bir atomlaşma sağlanır.

Yöntemin üstünlükleri ve dezavantajları şu şekilde özetlenebilir.

1. Analizi gerçekleştirmek için, sürekli aspirasyon tekniğinde en az bir kaç mililitre, enjeksiyon sisteminde en az 50-100  $\mu$ l örnek çözeltisi gerekirken halka tekniğinde 10  $\mu$ l yeterli olabilmektedir.

2. Nebülizasyon sisteminde örnek çözeltisinin ancak %10 kadarı alev ulaşır atomlaşabilirken, halka tekniğinde tamamını atomlaştırabilmek mümkündür.

3. Halka tekniğinde, elektrikle şok ısıtma ve alev sıcaklığı ile ani olarak yüksek sıcaklık sağlanır ve bunun sonucu olarakta hızlı bir atomlaşma olur. Bu şekilde, optik yol üzerindeki serbest atomların derişiminin klasik sistemlere oranla daha yüksek olması sağlanır. Bu da, önemli ölçüde duyarlık artışı sağlar.

4. Tantal kayıkçık ve nikel kab tekniklerinde de benzer avantajlar söz konusu iken, bu materyallerin asitlere karşı dirençlerinin düşük oluşu veya şok ısıtma olmadığından, atomlaşmanın daha yavaş oluşu halka tekniğine göre dezavantajdırlar. Halka tekniğinde şok ısıtma ile örnek alevde 0.2-2 saniye aralığında tutulmakta, deneyimli bir analizci tek bir tel ile 2-3 bin ölçüm rahatlıkla alabilmektedir.(6)

5. Yöntemin görünen en önemli dezavantajlarından biri, tayin edilebilen element sayısının sınırlı oluşudur. Platin, yüksek ısı iletkenliği, asitlere dayanıklı oluşu, kolay şekil verilebilir olması gibi avantajlarının yanı sıra, ergime noktasının düşük oluşu(1769<sup>o</sup>C)bir dezavantajdır. Bu nedenle yalnız uçuculuğu yüksek (atomlaşma sıcaklığı platinin ergime noktasından düşük) elementler tayin edilebilmektedir. (10)

6. Platin tel yerine ergime noktası daha yüksek olan (2454<sup>o</sup>C ) İridyum tel kullanılmasıyla (6,9,10), uçuculuğu daha yüksek elementlerin (Ag,Ca,Co,In,Hg,Mn,Ni) tayini de mümkün olmaktadır. Bu alanda halen argon atmosferinde wolfram tel kullanılarak ( k.n 3410<sup>o</sup>C), uçuculuğu daha da yüksek elementlerin tayini araştırılmaktadır.

7. Duyarlığın artırılması için, alev adaptöründe olduğu gibi, burner üzerine monte edilen ve ışın yolunun için-

den geçtiği bir seramik tüp yerleştirilmiştir.(9) Böylece oluşan serbest atomların tüp içinde, ışın yolu üzerinde daha uzun süre kalması sağlanarak ek bir duyarlık artışı sağlanmıştır.(9)

Denebilirki AAS' de halka tekniğinin uygulanmasıyla kayıkçık ve kab teknikleriyle elde edilen değerlere eşdeğer veya daha iyi sonuçlar, çok daha basit bir düzenele ve çok daha basit bir işlemle elde edilebilmektedir.(7-13)

## VII. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### VII.1. Ölçümlerde kullanılan düzenekler

Çalışmada, Perkin-Elmer Model 400 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi, 5 cm' lik bek başlığı ve tekli ve 5' li oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır. Halka ölçümleri için kullanılan düzenek Almanya-Dortmund Spektrokimya Enstitüsünde Berndt ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir.

Çalışma sırasında kullanılan diğer yardımcı gereçler şunlardır:

- a- pH metre
- b- Çalkalayıcı, Hetofrig marka, 160 rpm
- c- Santrifüj, Hettich marka, 5000 rpm
- d- Heat-plate ısıtıcı, Rodwell marka
- e- Elektronik terazi, Sortorius marka, type 2432
- f- Etüv, Nüve marka, FN 400
- g- Mikropipet, Witeg witoped marka, 10 ve 100 ul
- h- Nuçe hunisi, 9 cm (porselen) ve 2.5 cm (teflon)
- i- Platin tel, 2 mm çap ve 5 cm uzunluğunda
- j- Seramik tüp, Almanya Dortmund Spektrokimya Enstitüsünde sağlanan 7 mm iç çaplı

### VII.2. Ölçümlerle ilgili deneysel parametreler

Atomik absorpsiyon ölçümleri sırasında kullanılan parametreler çizelge 7' de gösterilmiştir.

Çizelge 7. Atomik absorpsiyon ölçümleri ile ilgili parametreler.

Element	Lamba model	Dalg boyu(nm)	Slit(nm)	Akım(mA)
Mg	S/C Juniper	285,2	2,0	7,5
Fe	Perkin-Elmer combine	248,3	2,0	25
Cu	S/C Juniper combine	324,7	2,0	15



Çizelge 7 'in devamı

Element	lamba model	Dalga boyu(nm)	Slit(nm)	Akım(mA)
Zn	S/C Juniper	213,8	2,0	10
Mn	S/C Juniper combine	279,4	2,0	15
Co	S/C Juniper combine	240,7	2,0	15
Ni	S/C Juniper combine	232,0	2,0	15

## VII.3. Standart çözeltilerin ve reaktiflerin hazırlanması

a- Standart çözeltilerin hazırlanması:

Önce, incelenen her bir elementin 1000 ppm'lik stok çözeltileri ilgili tuzlarından hazırlandı:  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Merck 5854;  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , Riedel 12336;  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , Merck 2731;  $ZnCl_2$ , Riedel 60504;  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , Merck 5959;  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Merck 2534;  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Merck 6743.

Daha sonra her bir elementin optimum çalışma aralığında olacak şekilde 2 M  $HNO_3$  ortamdaki 6 ayrı karışım çözeltileri hazırlandı. Çizelge 8

Çizelge.8 Kalibrasyon grafiği için hazırlanan karışım çözeltileri, 2 M  $HNO_3$  ortamda,  $\mu g/g$

Element	Karışım No					
	1	2	3	4	5	6
Mg	0,5	1	2	4	6	8
Fe	10	20	40	60	80	100
Cu	1	2	4	6	8	10
Zn	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2
Mn	0,5	1	2	3	4	5
Co	1	2	4	6	8	10
Ni	2	4	6	8	10	12

b- Aktif karbonun hazırlanması:

Aktif karbon (Merck 2514), derişik HCl içinde 3 saat tutuldu. Mavi band süzgeç kağıdında (Schleicher-Schüll, 589) süzöldü deiyonize su ile yıkandı. Etüvde kurutuldu. Kral suyunda (1/3 HNO<sub>3</sub>/HCl) bir gece bekletilmiş ve tekrar mavi band süzgeç kağıdından süzölmüştür. Deiyonize su ile, süzöntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkanmış ve etüvde 110 C ' de kurutulmuştur. Bu aktif karbondan 4.0 g alınıp 100 ml deiyonize su ile karıştırılmış, bu şekilde 40 mg/ml' lik aktif karbon süspansiyonu hazırlanmıştır.

c-Aktif karbon zenginleştirmesi için kompleksleştirici ayıraçların hazırlanması:

1-Amonyumpirolidinditiyokarbamat (APDC): APDC' nin (Hopkin-William 153700) %50' lik alkoldeki %0.2' lik çözeltisi.

2-8-Hydroxychinolin(oxin): Oxin' in (Merck 7098) etil alkoldeki %0.2' lik çözeltisi

3-1,5-Diphenylcarbaziid: 1,5-Diphenylcarbaziid' in (Merck 3091), etil alkoldeki %0.1'lik çözeltisi

4-1,10-Phenantroline: 1,10-Phenantroline' nin (Merck 7225) etil alkoldeki %0.1'lik çözeltisi

5-Cupferron: Cupferron'un (Merck 5227), etil alkoldeki %0.1' lik çözeltisi

6-EDTA: EDTA' nın (Merck 7225), deiyonize sudaki çözeltisi.

d-Tampon çözeltilerin hazırlanması:

pH-2 tamponu: 197 g NaSO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O (Merck 6642) ve 69 g NaHSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (Riedel 33060), 1 litre suda çözülmüştür.

pH-4 tamponu: 154 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (Merck 1115) ve 576 ml derişik CH<sub>3</sub>COOH (Merck 62), deiyonize su ile litreye tamamlanmıştır.

pH-6 tamponu: 117 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ve 5 ml derişik CH<sub>3</sub>COOH deiyonize su ile litreye tamamlanmıştır.

pH-8 tamponu: 8 ml NH<sub>4</sub>OH (Merck 5422, d=0.91) çözeltisi ve 107 g NH<sub>4</sub>Cl (Merck 1142), deiyonize su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

pH-10 tamponu: 570 ml derişik  $\text{NH}_3$  ( $d=0.91$ ) ve 70 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , deiyonize su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

e- Kayısı örneklerini çözümlerleştirmek için kullanılan kimyasal maddeler:

1-Derişik  $\text{HNO}_3$  (Merck 443,  $d=1.40$ )

2-Derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck 713)

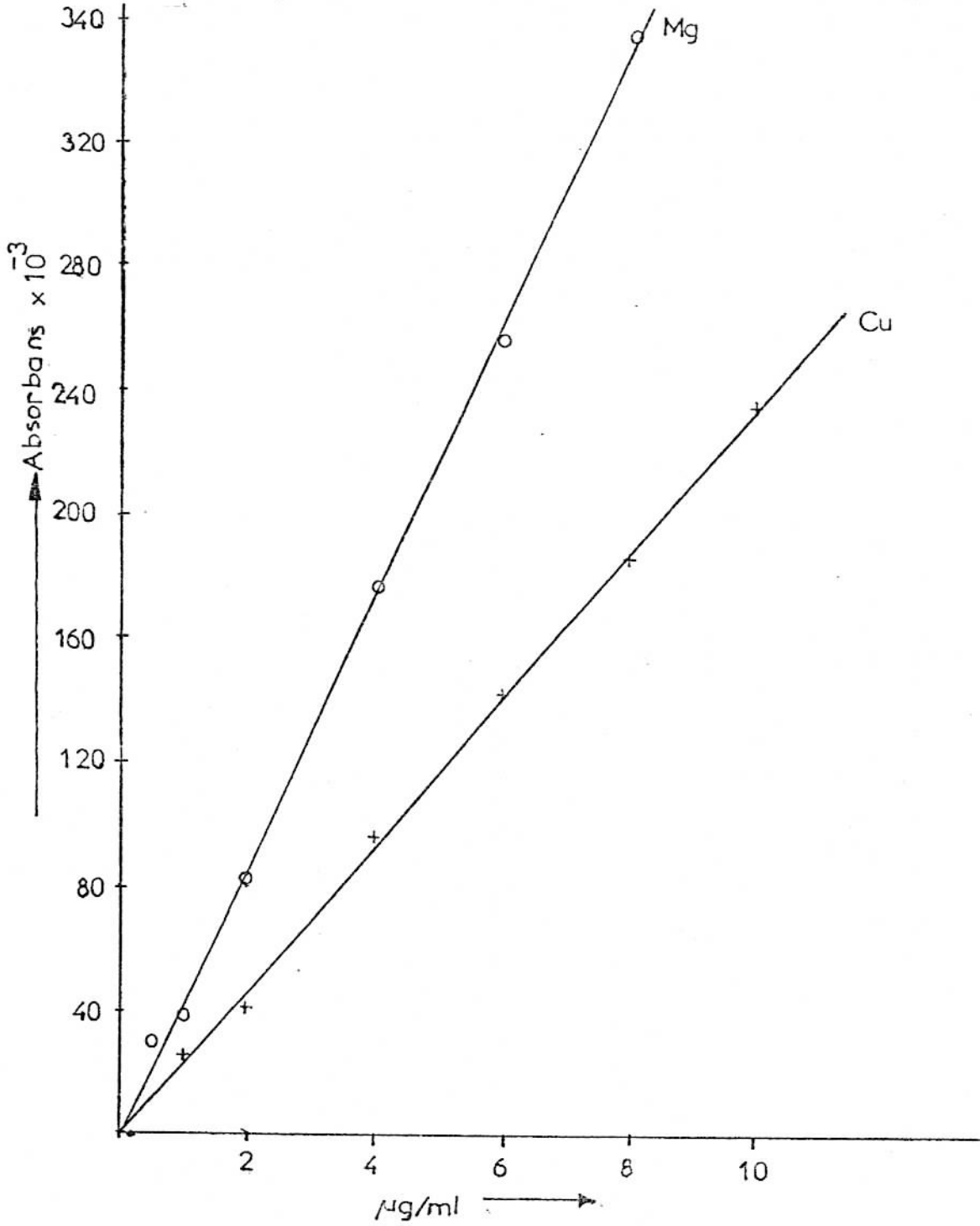
3- %35' lik  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Riedel 10279)

4-Derişik  $\text{NH}_3$  (Merck 5422,  $d=0.91$ )

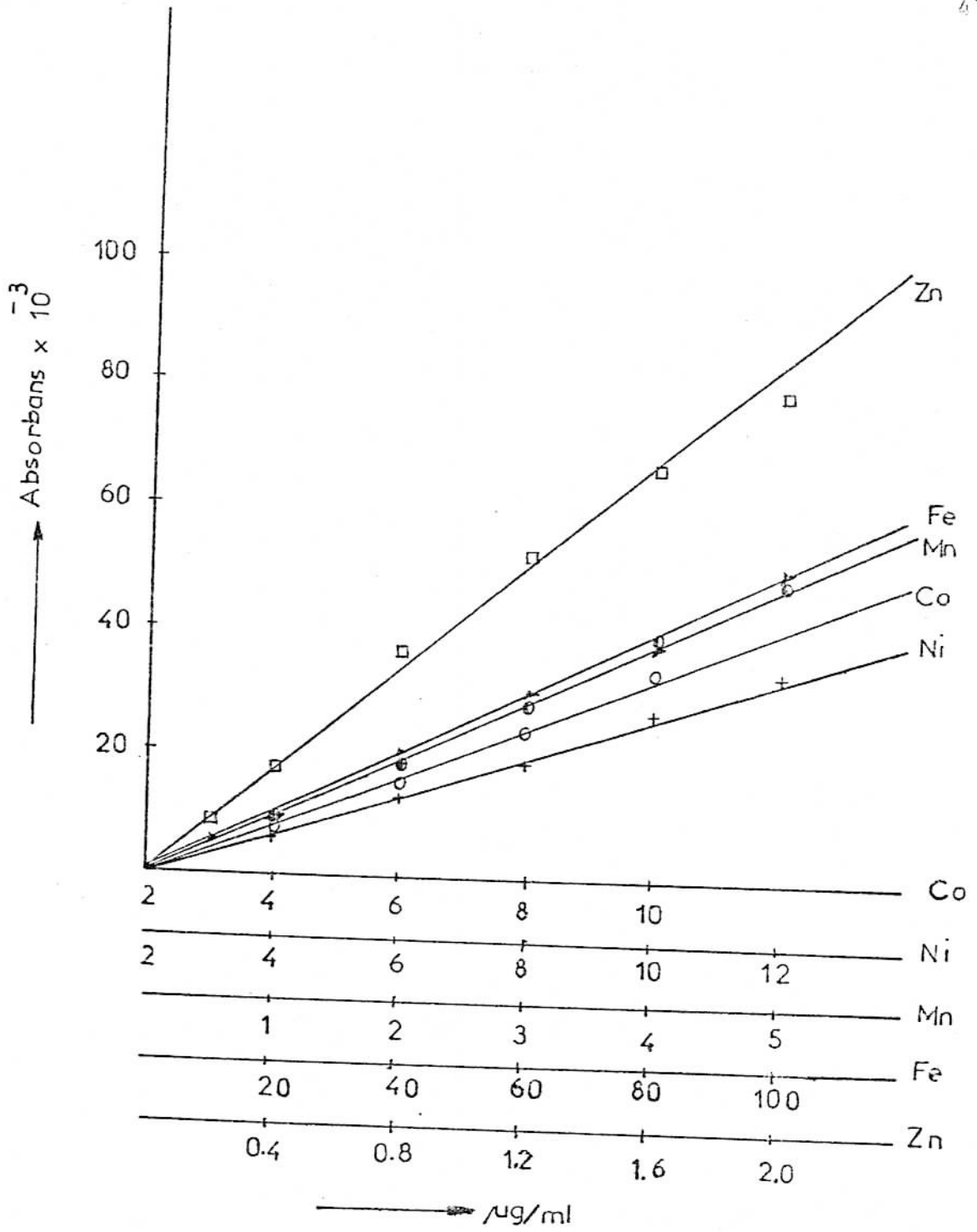
5-2 M  $\text{HNO}_3$ : 140 ml derişik  $\text{HNO}_3$  deiyonize su ile litreye seyreltilmiştir.

#### VII.4. Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi

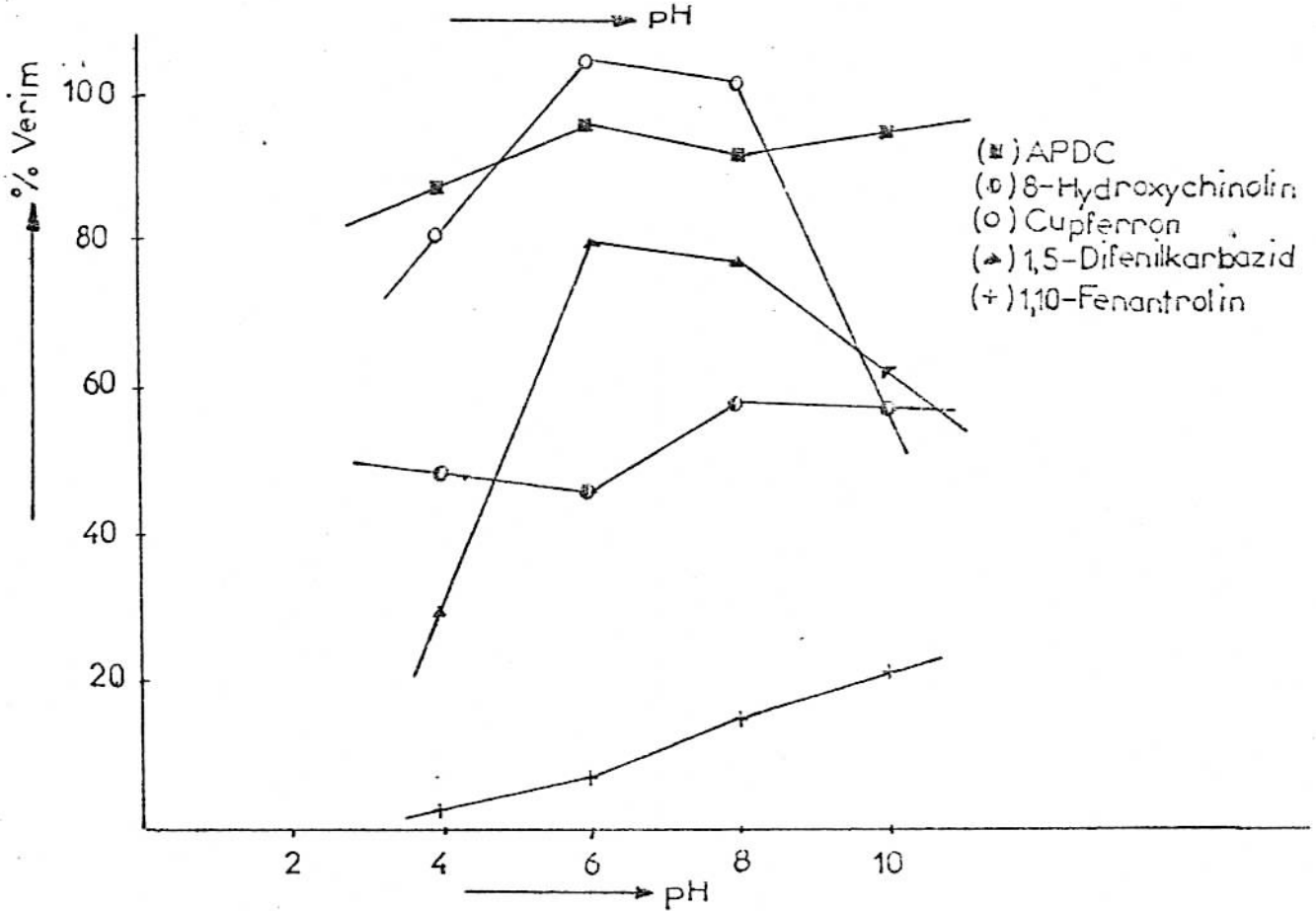
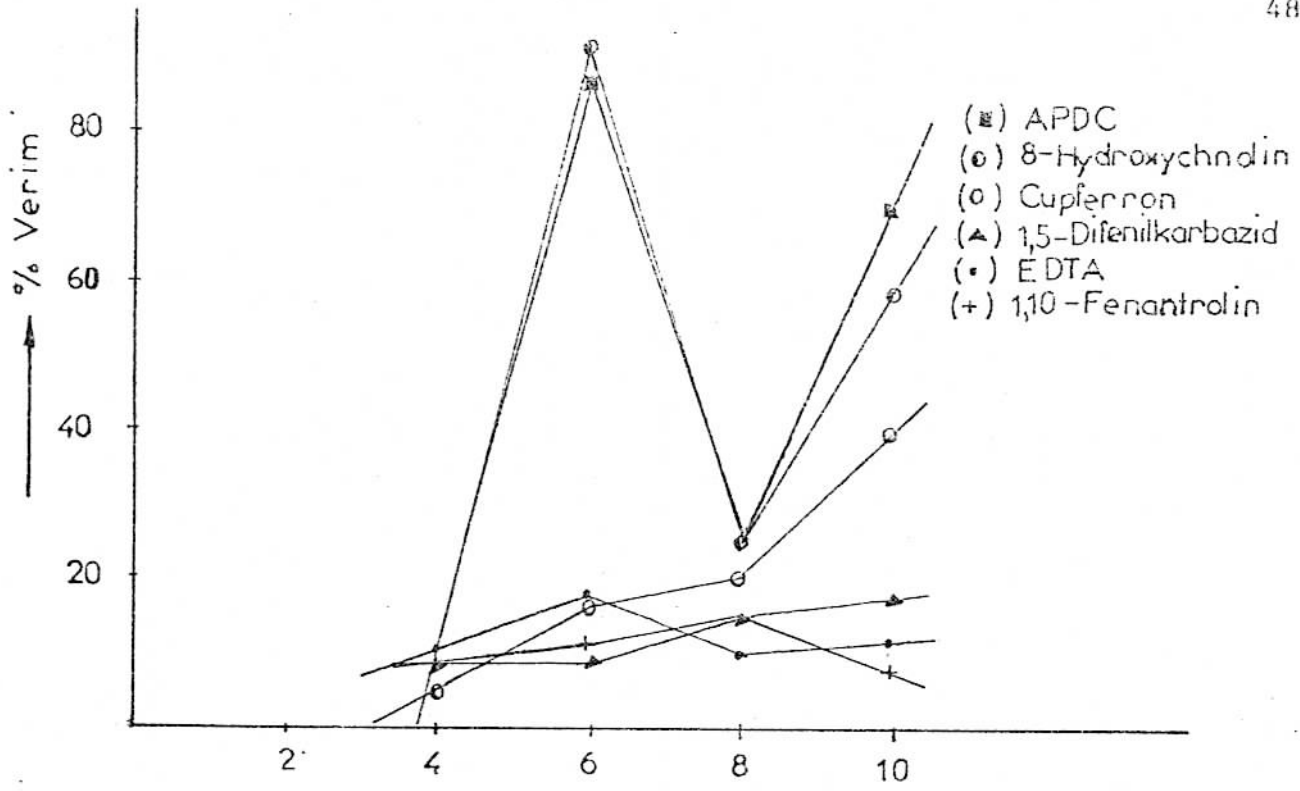
Her bir element için hazırlanan 6 ayrı standart çözelti ile, 100  $\mu$ l enjekte edilerek AAS' de absorbanans degerleri okunmuş ve elde edilen bu değerler çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek şekil 7-8 elde edilmiştir.



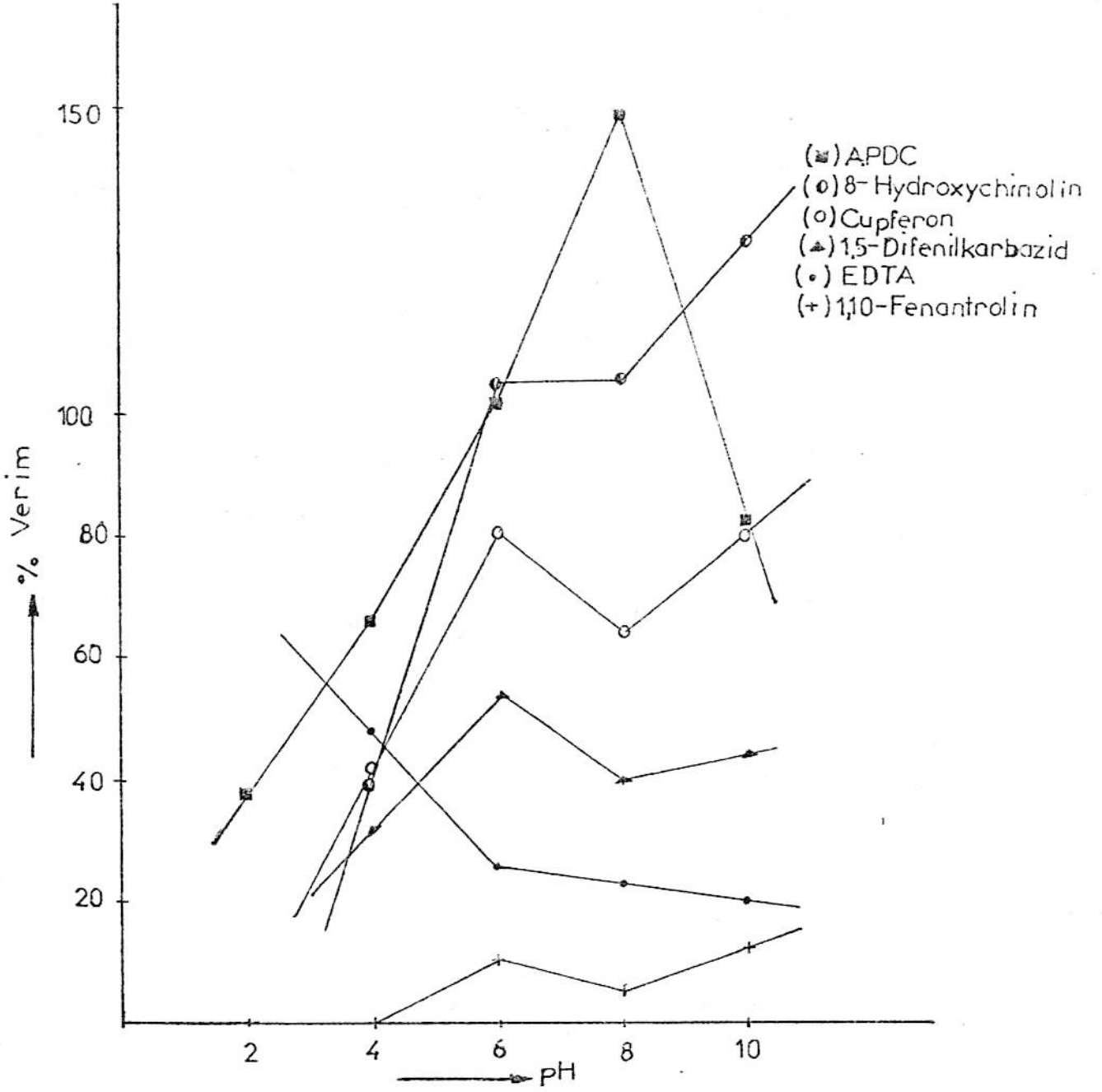
Şekil 7. Mg ve Cu için kalibrasyon grafiği.



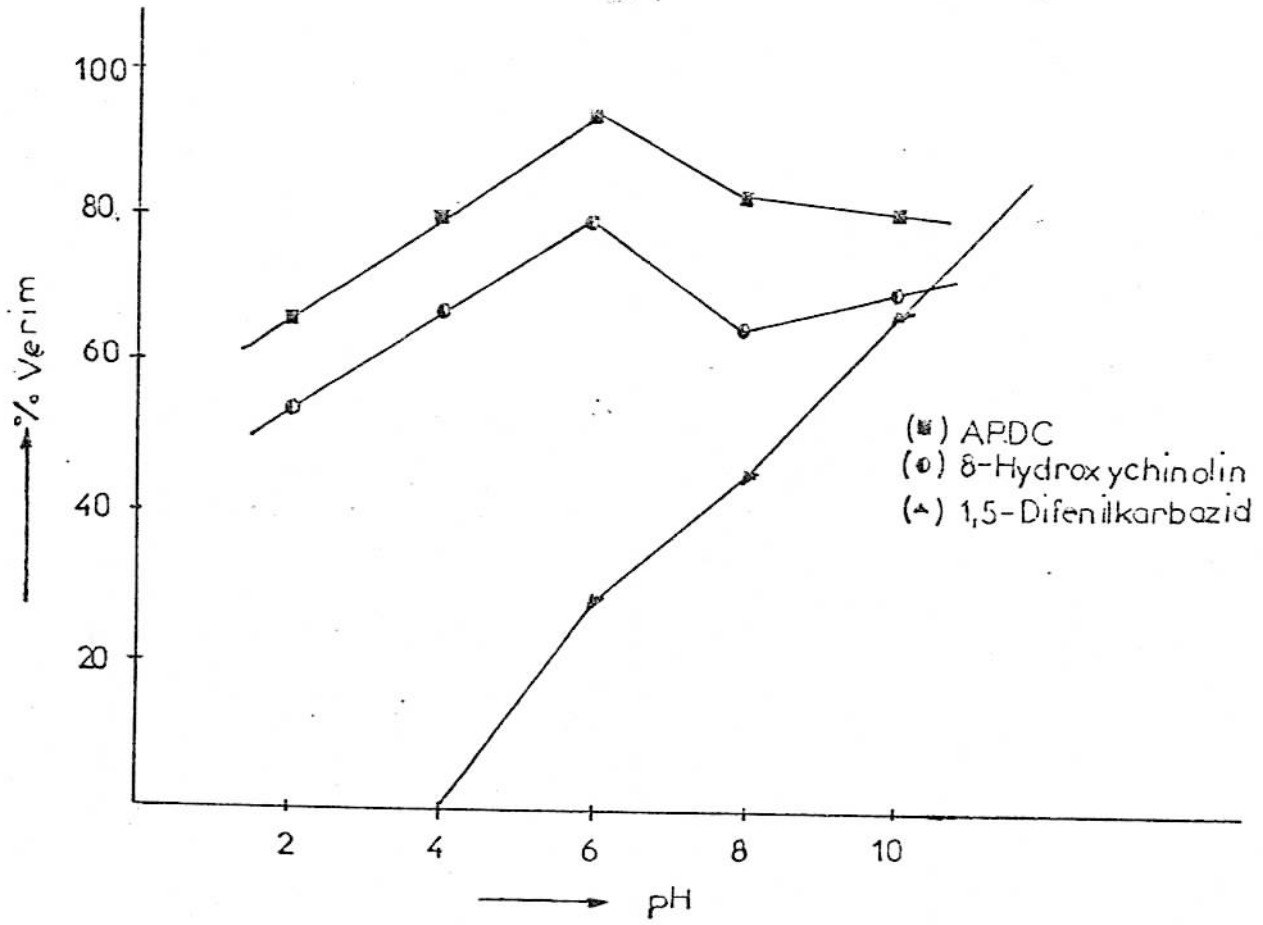
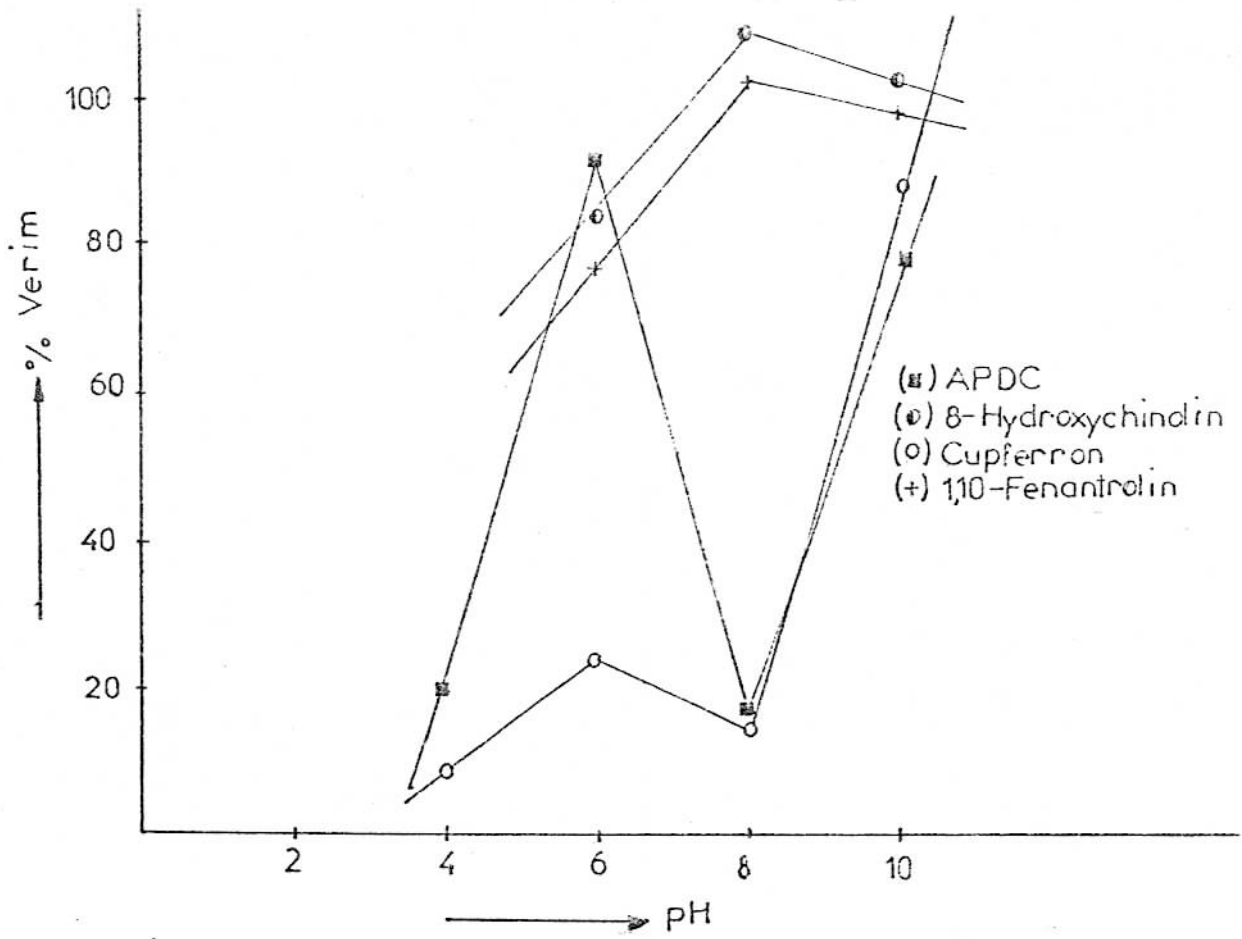
Şekil 8. Mangan, demir, çinko, nikel, kobalt için kalibrasyon grafiği.



Şekil 9. Magnezyum ve bakırın çeşitli kompleksleştiricilerle pH' a bağımlı geri kazanma verimleri.

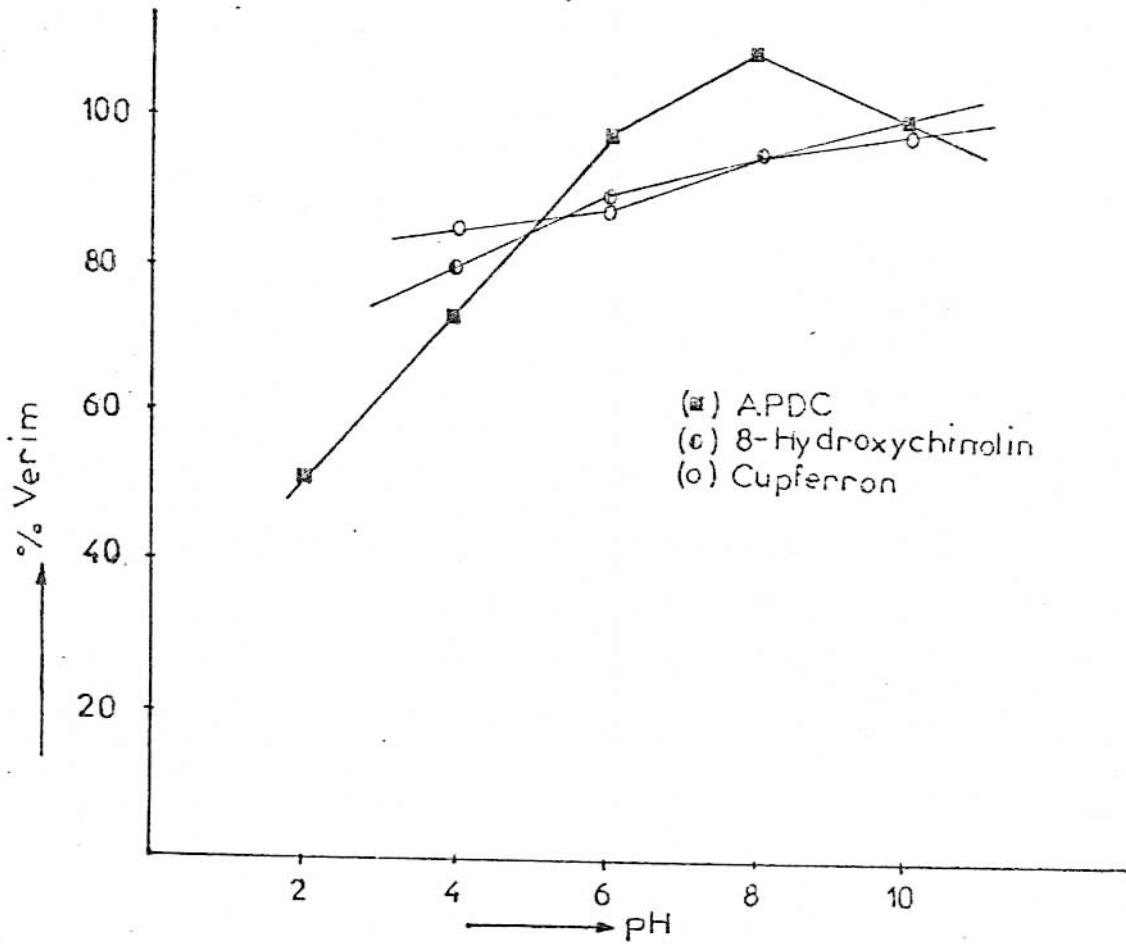
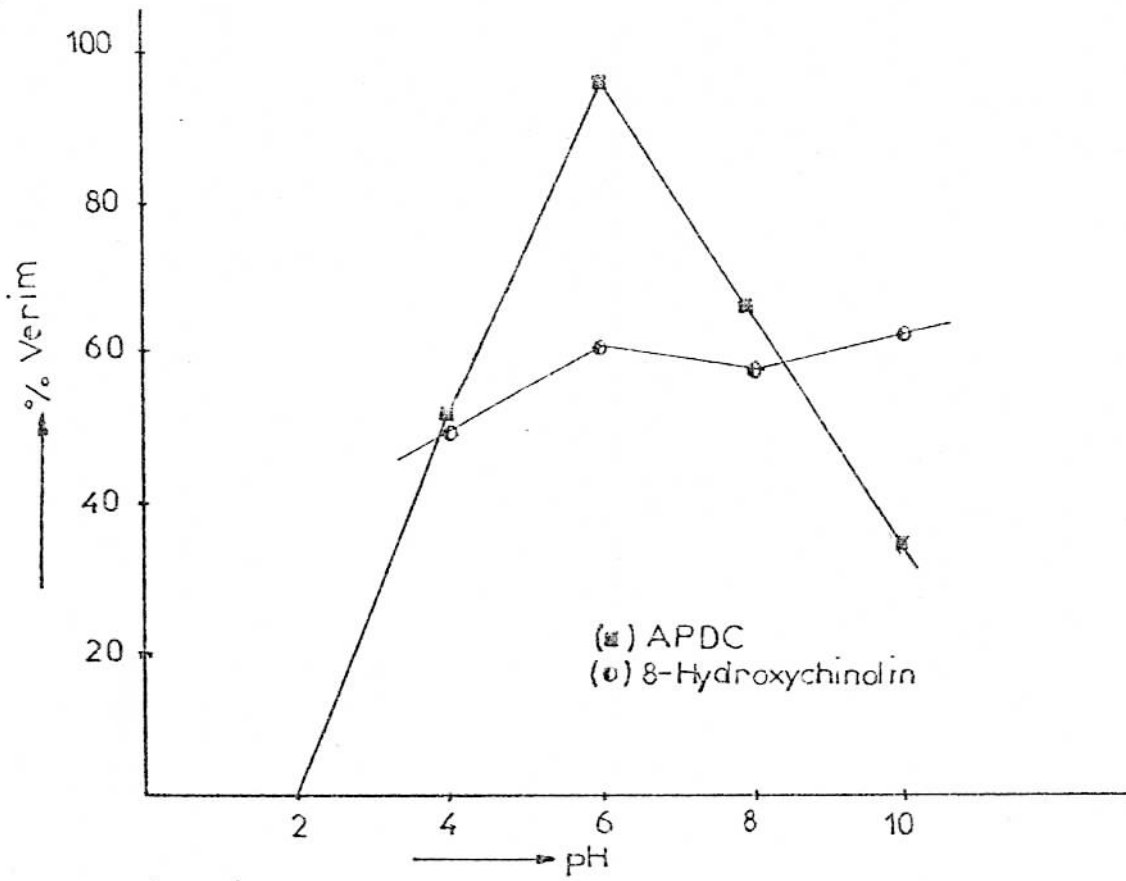


Şekil 10. Çinkonun çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağımlı geri kazanma verimleri.

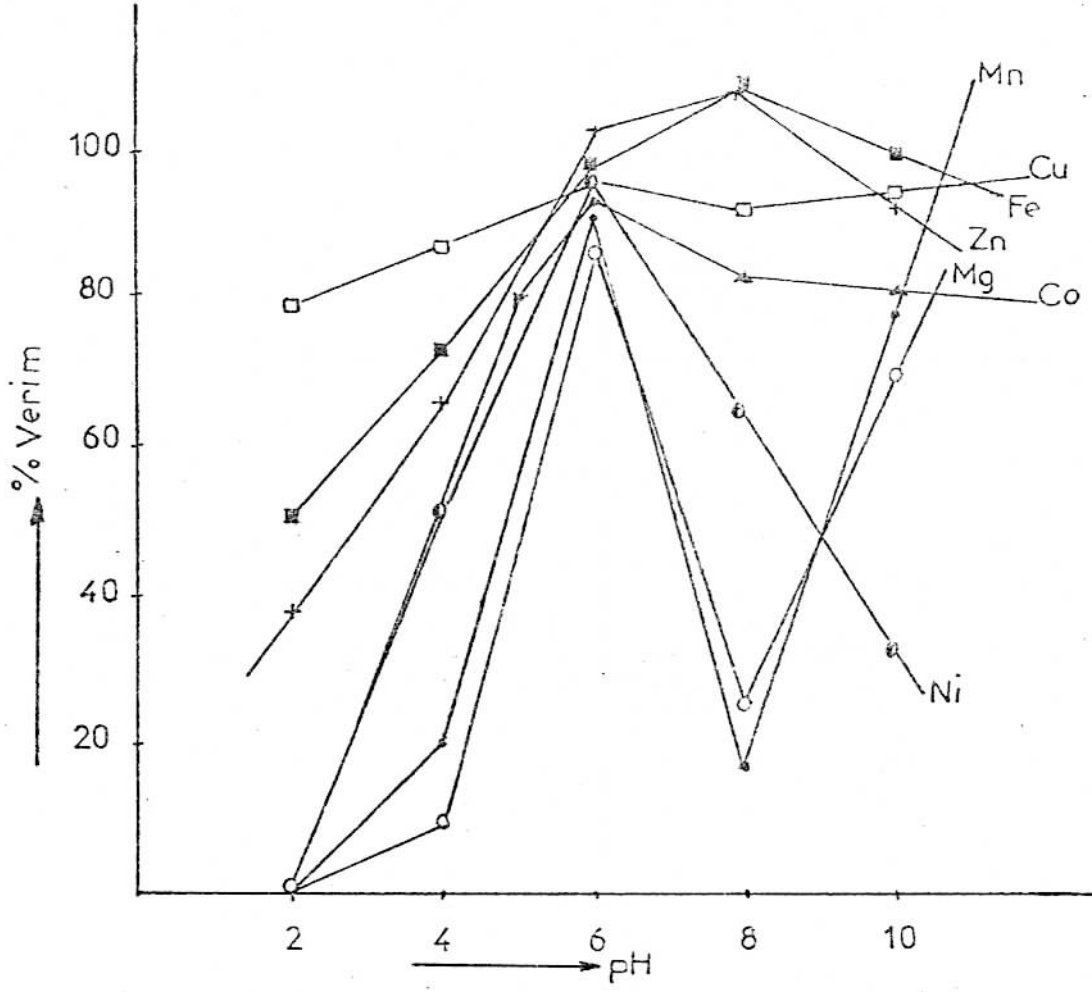


Şekil 11, Mangan ve kobaltın çeşitli kompleksleştiricilerle geri kazanma verimi.





Şekil 12. Nikel ve demirin çeşitli kompleksleştiricilerle geri kazanma verimleri.



Şekil 13. APDC-Aktif karbon zenginleştirme işleminde metallerin geri kazanma verimlerinin pH'a bağımlılığı.

Karışım (5 ml)	A
A + 100 ml su	B
B + 20 ml tampon çözelti	C
pH ayarlaması	D
D + kompleksleştiri- rici (20 ml)	E
E + aktif karbon (100 mg)	F
Çalkalama (1 saat)	G
Süz	H
Etüvde kurut(1 saat)	I
I + 2 ml der. $\text{HNO}_3$	J
Kuruluğa kadar bu- harlaştır	K
K + 2 M $\text{HNO}_3$ (5 ml)	L
Santrifüjle	M
Berrak kısmı al	N

AAS' de ölçüm al.

Şema 1. Aktif karbon deriştirmesi için standart çözeltilerle yapılan çalışmada işlem basamakları.

### VII.5. Aktif Karbon ile Deriştirme için Optimizasyon Çalışması

a- Uygun kompleksleştiricinin seçimi:

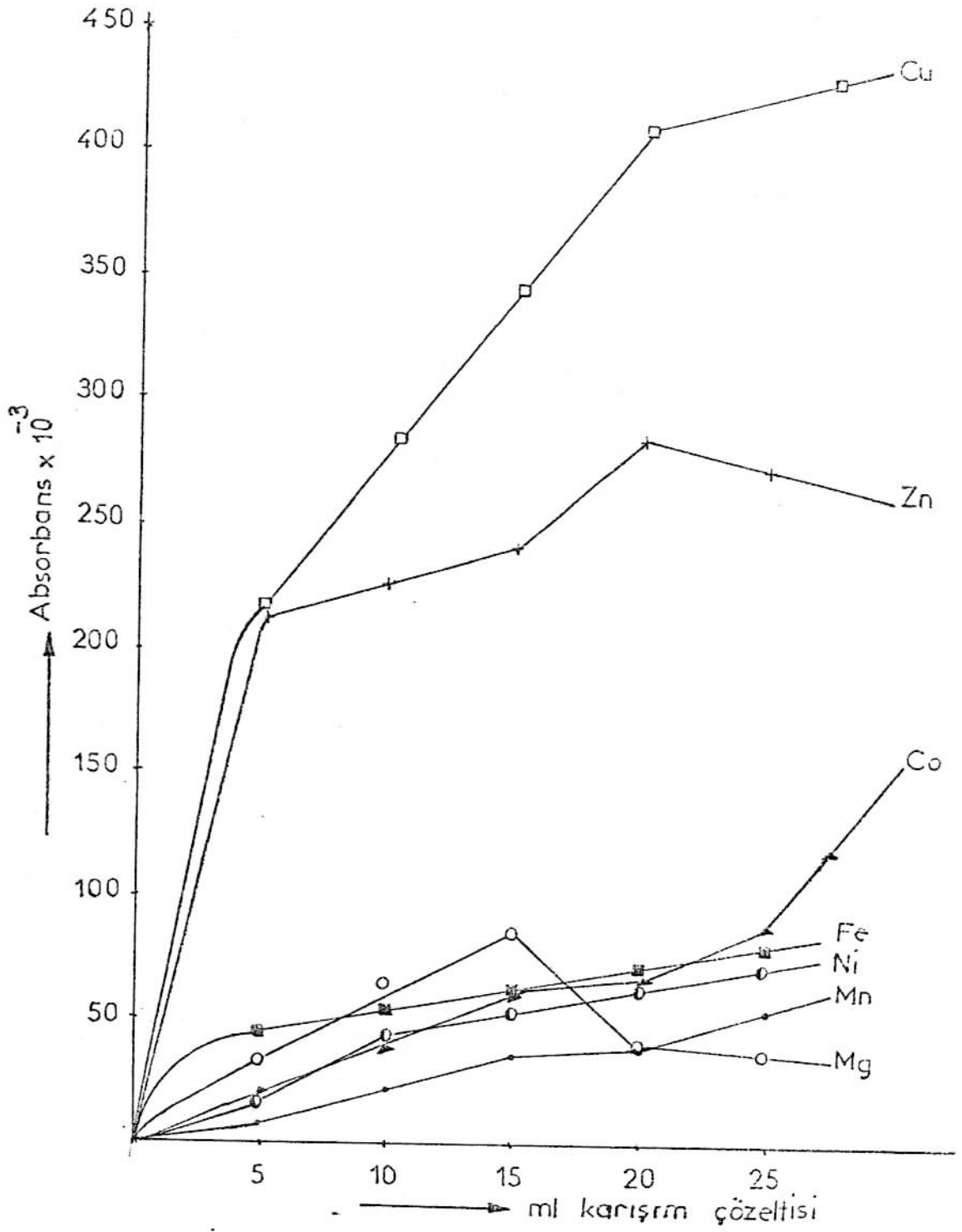
Çizelge.7' de verilen karışım 6 çözeltisinden 5 ayrı kaba 5 ml alınmış ve deiyonize su ile 100 ml' ye tamamlanmıştır. Bunlara sırasıyla pH 2,4,6,8,10 tampon çözeltilerinden 20'şer ml eklenmiş ve pH-metre yardımıyla çözeltilerin pH' ları, gerektiğinde  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{NH}_3$  ekleyerek ilgili pH' lara ayarlanmıştır. Daha sonra 20'şer ml APDC çözeltisi ve 4'er ml aktif karbon süspansiyonu eklenip çalkalayıcıda 1 saat süre ile çalkalanıp 25 mm' lik Schleicher-Schüll 589/2 süzgeç kağıdından süzölmüştür. kağıt 25 ml' lik bir behere alınmış etüvde  $110^\circ\text{C}$  de 1 saat süre ile kurutulmuştur. Üzerine 2 ml derişik  $\text{HNO}_3$  eklenip kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve daha sonra da 5 ml 2 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisine alınıp santrifüjlenmiştir. Berrak kısım alınıp AAS' de absorpsiyon değerleri her metal için ayrı ayrı okunmuştur. Bu şekilde elde edilen değerlerden hesaplanan geri kazanma verimleri pH' a karşı grafiğe geçirilerek şekil. 9-13 elde edilmiştir.

b- Sabit aktif karbon ve APDC' de, değişken metal derişimi ile yapılan çalışma:

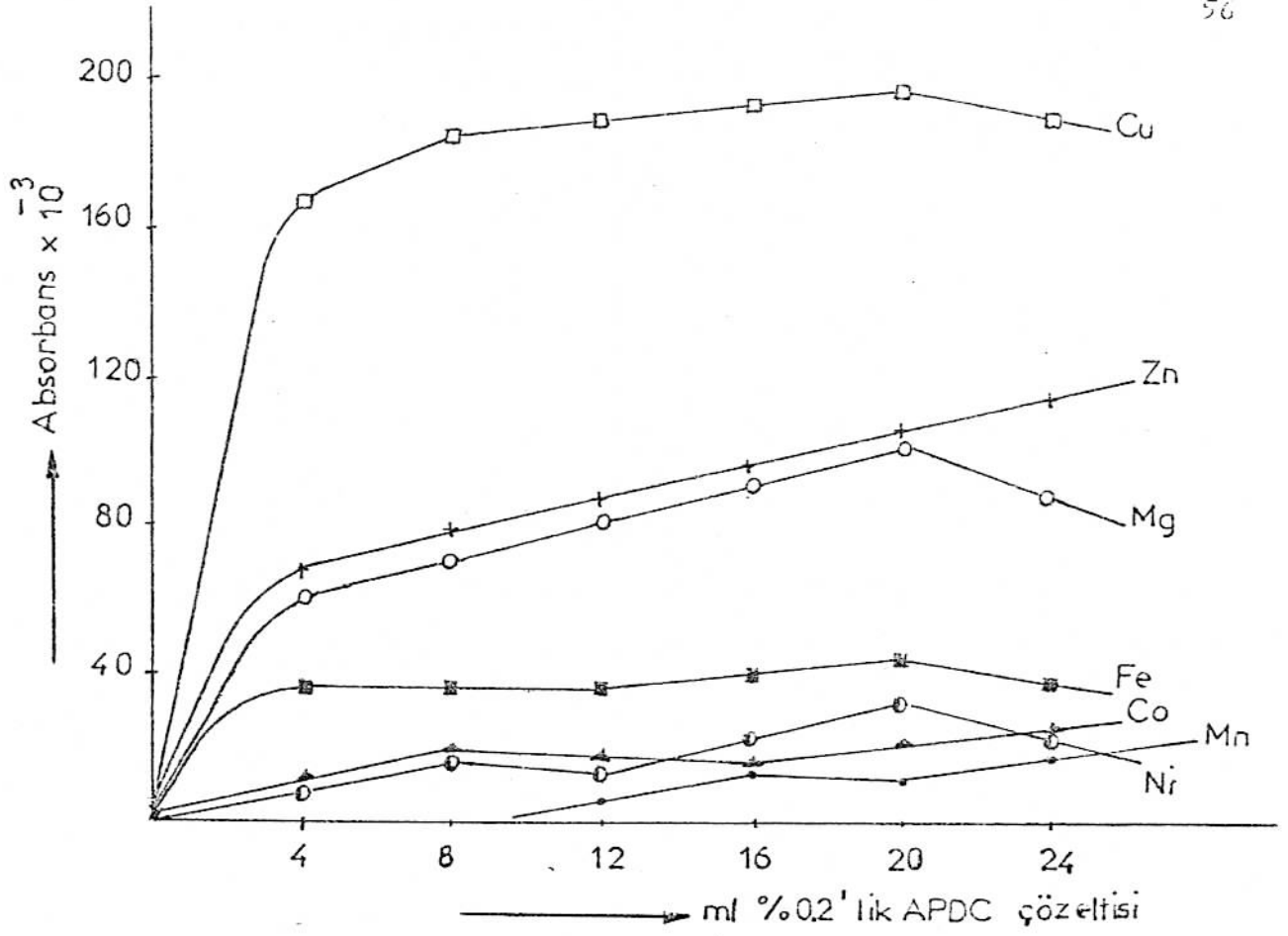
Çalışma sırasında gerekli aktif karbon miktarının tesbiti için 100 mg aktif karbon ve 20 ml APDC çözeltisi kullanılarak pH-6' da, karışım 6 çözeltisi ile şema 1' deki yol izlenerek 5 ayrı örnek hazırlanmıştır. Bu çözeltiler ile okunan absorbans değerleri karışım çözeltisinin hacmine karşı grafiğe geçirildiğinde şekil 14 elde edilmiştir.

c-Sabit aktif karbon ve metal derişiminde, değişen APDC çözeltisi ile yapılan çalışma:

Çalışma sırasında kullanılacak APDC çözeltisi hacminin tesbiti için 100 mg aktif karbon 5 ml karışım 6 çözeltisi ile 4 ml ile 24 ml arasında değişen APDC çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerle alınan absorbans değerlerine karşı kullanılan APDC çözeltisi hacmi grafiğe geçirildiğinde şekil 15 elde edilmiştir.



Şekil 14. Akif karbonun metal-komplekslerini adsorplama kapasitesi.



Şekil 15. Sabit aktif karbon ve metal derişiminde gerekli APDC çözeltisi.

d- Sulu standartlarla, metal iyonlarının metal kompleksleri halinde aktif karbonda tutulmasının incelenmesi:

i) Metal iyonlarının tek tek veya karışım halindeki çözeltilerinin absorpsiyon değerlerinin alınması halinde, aralarında bir farkın olup olmadığı incelenmesi için, metallerin standart çözeltilerinden ve karışım halindeki çözeltilerinden absorbans değerleri okunmuştur. Tek bir metalin iyonunu içeren standart çözeltiden alınan değerler esas alındığında, karışım halindeki iyonların absorbans değerlerinde  $\pm$  %3 kadar bir farklılığın olduğu görülmüştür. Bu farkın hata sınırları içinde olduğu kabul edilerek sonraki çalışmalarda sulu standart olarak 7 metali içeren karışım çözeltileri kullanılmıştır.

ii) Metal iyonlarının çalışılan koşullarda aktif karbon deriştirmesinden sonraki veriminde bir azalmanın olup olmadığını araştırmak için karışım çözeltileri 100 mg aktif karbon ve 10 ml APDC çözeltisi kullanarak pH-6' da şema.1' deki yol izlenerek deriştirme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen çözeltilerin okunan absorbans değerlerinden, standart karışım çözeltilerinden okunan absorbans değerleri esas alınarak geri kazanma verimleri hesaplanmıştır ve çizelge. 9 elde edilmiştir

e- Matriksin örnek hazırlama ve ölçüm safhalarındaki etkisinin incelenmesi:

Kayısı örneğinin makro element bileşeni olan potasyum, sodyum ve kalsiyumun analiz aşamasında matriks etkisinin olup olmadığını incelemek için aşağıda bileşimi verilen 2 M HNO<sub>3</sub> ortamındaki matriks çözeltileri hazırlanmıştır.

Matriks 1...	Karışım 1	+	10000 ppm K	+	1000'er ppm Na, Ca
Matriks 2...	Karışım 2	+	"	"	"
Matriks 3...	Karışım 3	+	"	"	"
Matriks 4...	Karışım 4	+	"	"	"
Matriks 5...	Karışım 5	+	"	"	"
Matriks 6...	Karışım 6	+	"	"	"

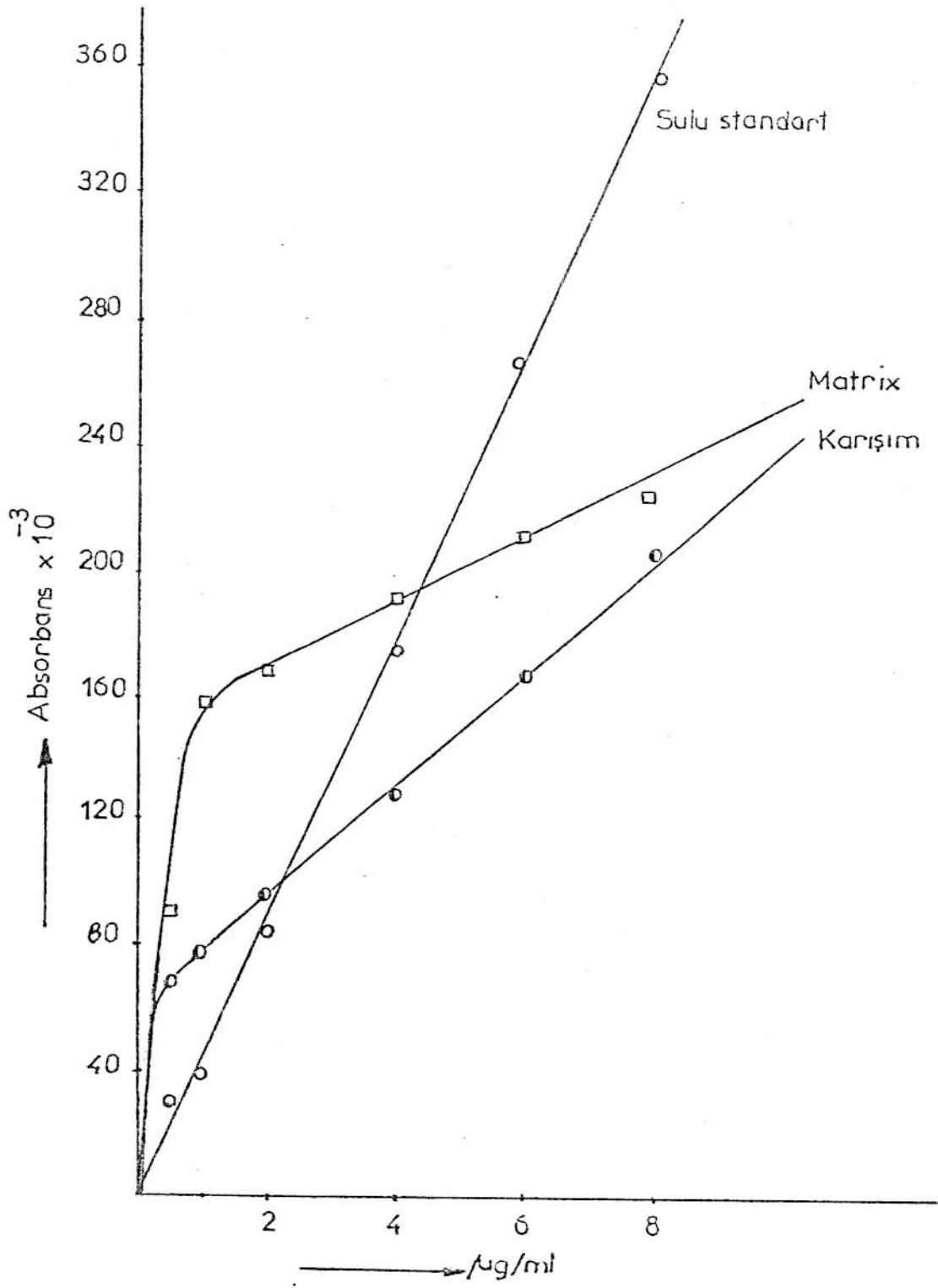
Çizelge 9. Bazı metallerin APDC-A ktif karbon deriş-  
tirmesinden sonraki geri kazanma verimleri

Metal	Eklenen ( $\mu\text{g/ml}$ )	Bulunan ( $\mu\text{g/ml}$ )	Verim %
Mg	8,0	7,05	88
Fe	100	98	98
Cu	10,0	9,6	96
Zn	2,0	2,02	102,5
Mn	5,0	4,6	92
Co	10,0	9,4	94
Ni	12,0	11,6	96,5

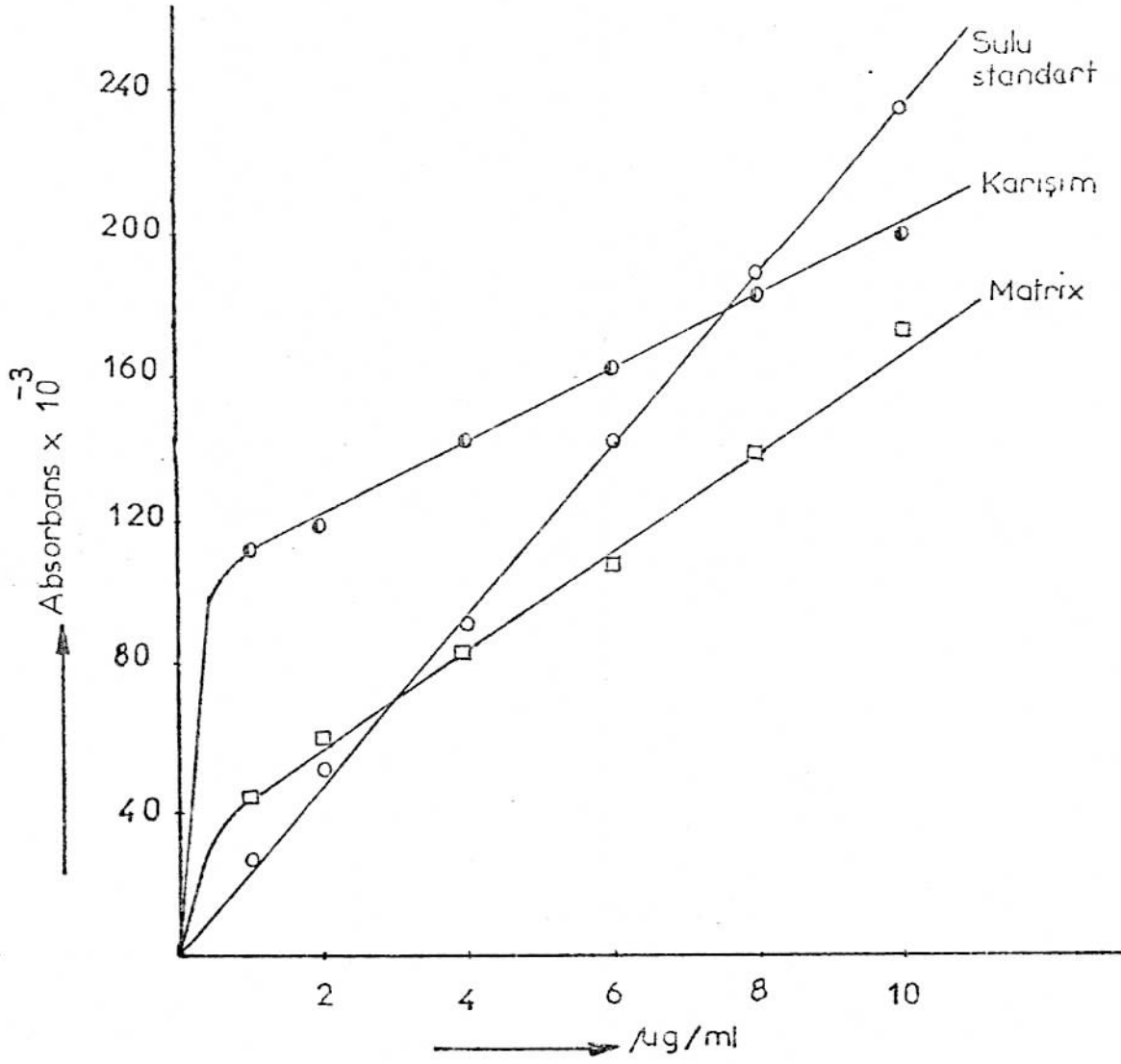
Matriks 1-6 setleri içindeki 7 ayrı elementin absor-  
bans değerleri AAS' de okunmuştur. Elde edilen değerler  
matriks içermeyen karışım 1-6 seti çözeltilerinin değer-  
leri ile karşılaştırıldığında Magnezyum, bakır ve çinko  
hariç diğer elementler için aralarındaki farkın  $\pm$ %3 dola-  
yında olduğu görölmüştür.

Matriks içeren Karışım 1-6 çözeltileri 100 mg ak-  
tif karbon ve 20 ml APDC kullanılarak ve şema.1' deki yol  
izlenerek aktif karbon deriştirmesi işlemine uğratılmıştır.  
Buradan elde edilen çözeltilerden okunan absorbans değer-  
leri standart çözeltilerden okunan absorbans değerleri ile  
karşılaştırıldığında Mg, Zn, Cu, Co, Mn için önemli bir fark-  
lılığın olduğu demir ve nikeldeki farklılığın hata sınır-  
ları içinde olduğu görölmüştür. Bu metaller için okunan  
absorbans değerleri grafiğe geğirildiğinde şekil 16-17'de  
edilmiştir.

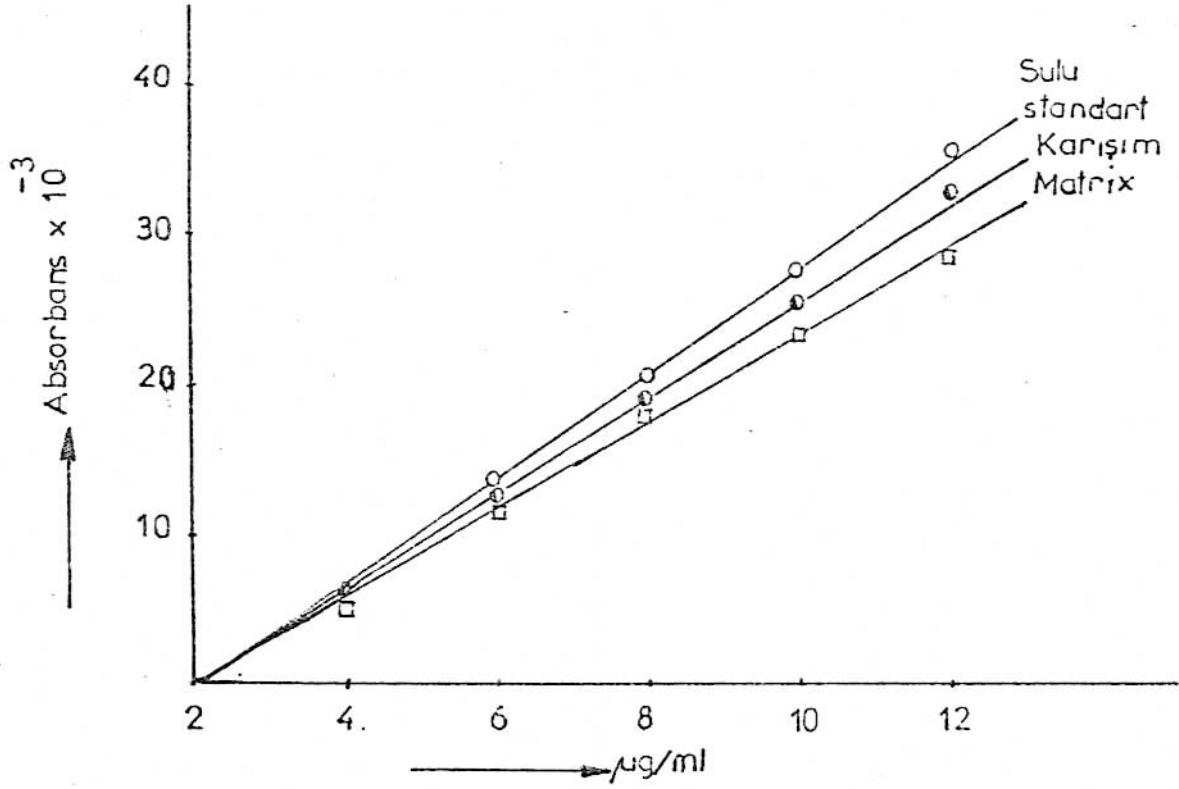
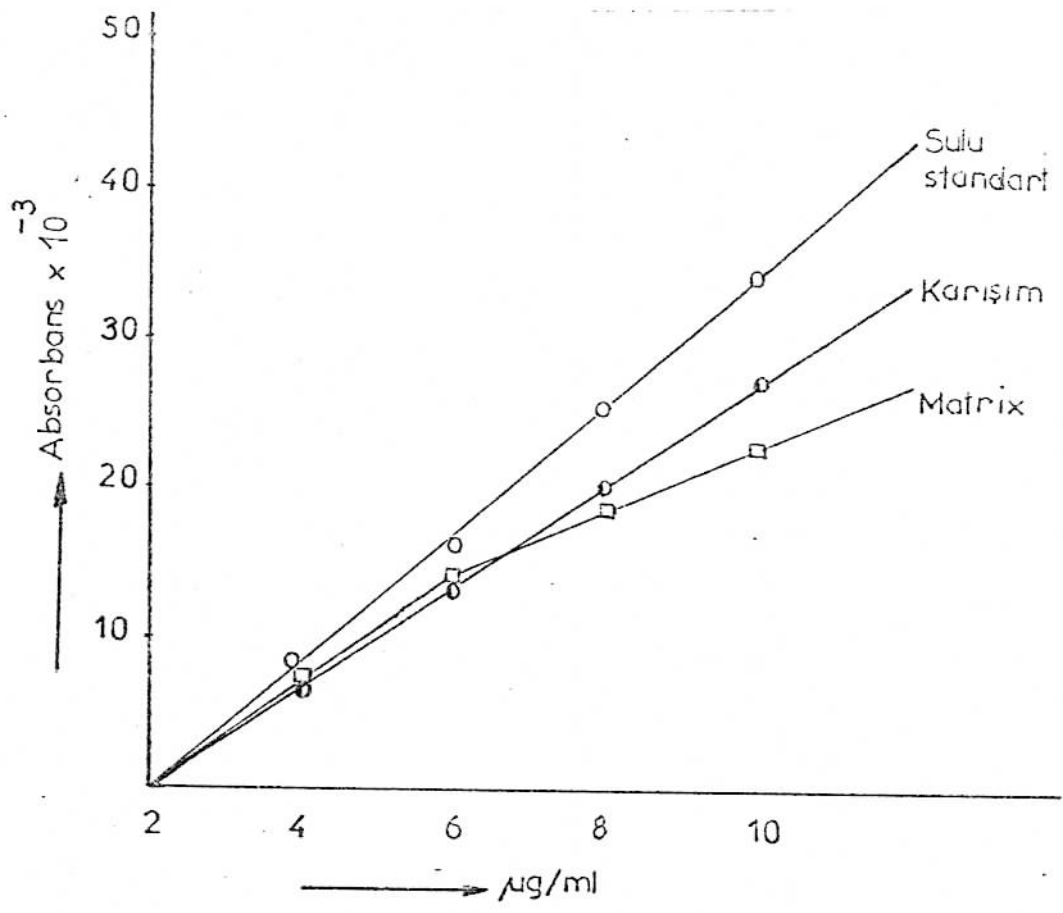




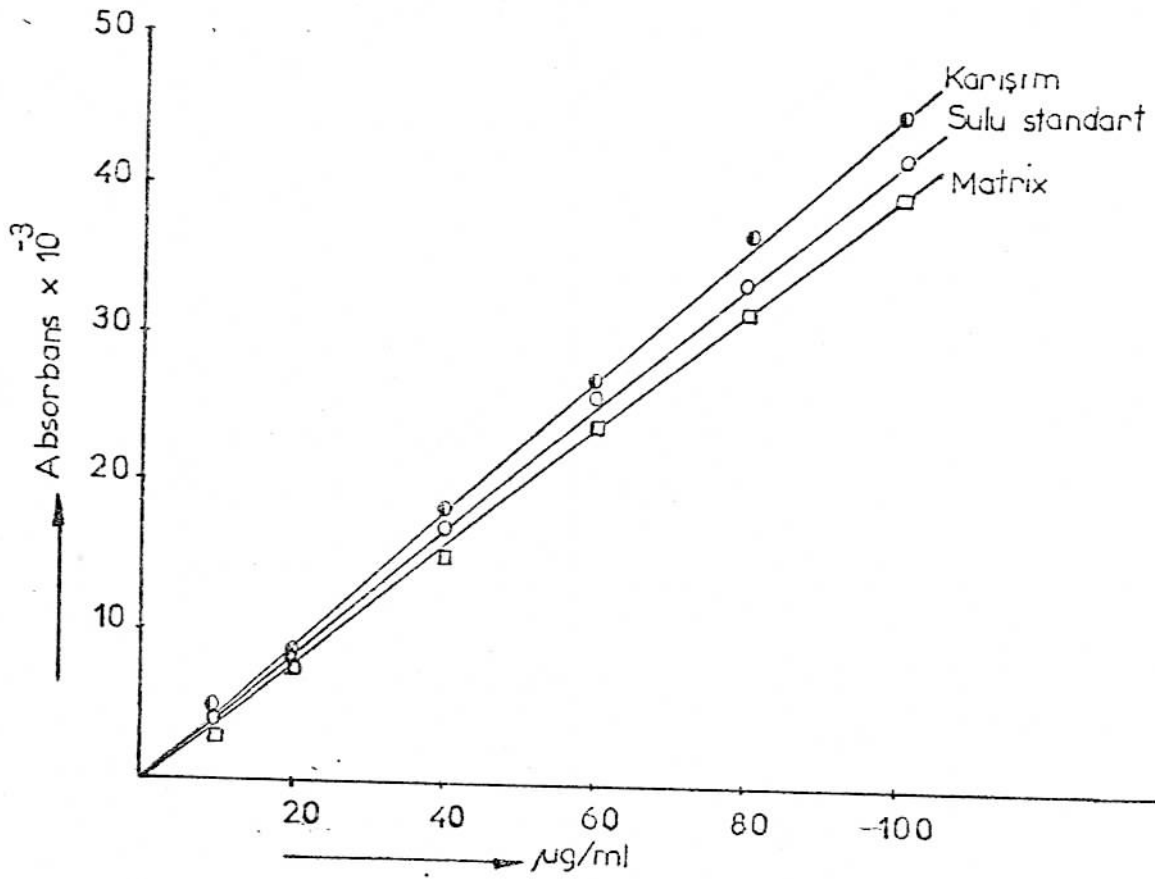
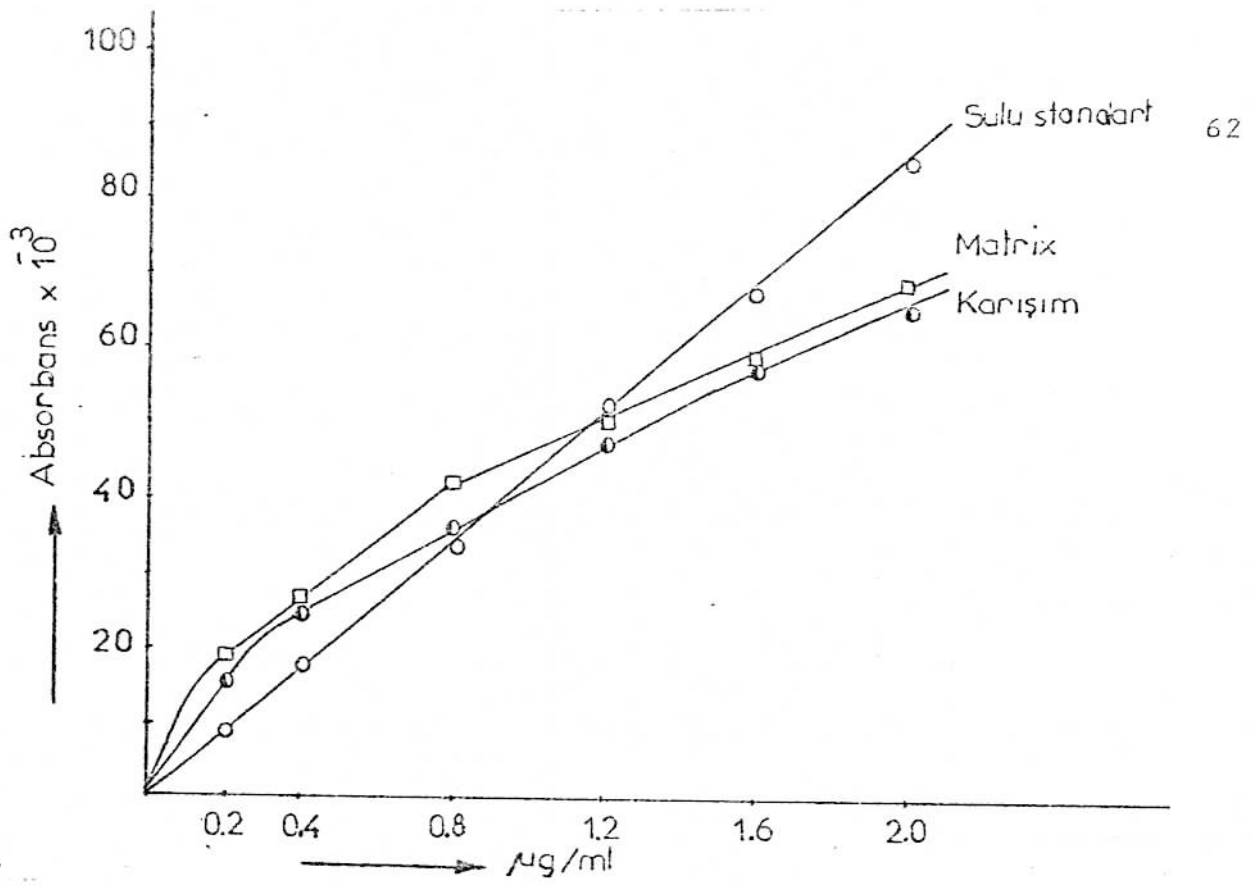
Şekil 16. Mağnezyumun matrisli ortamda aktif karbon ile geri kazanma işleminden sonraki absorban değerleri.



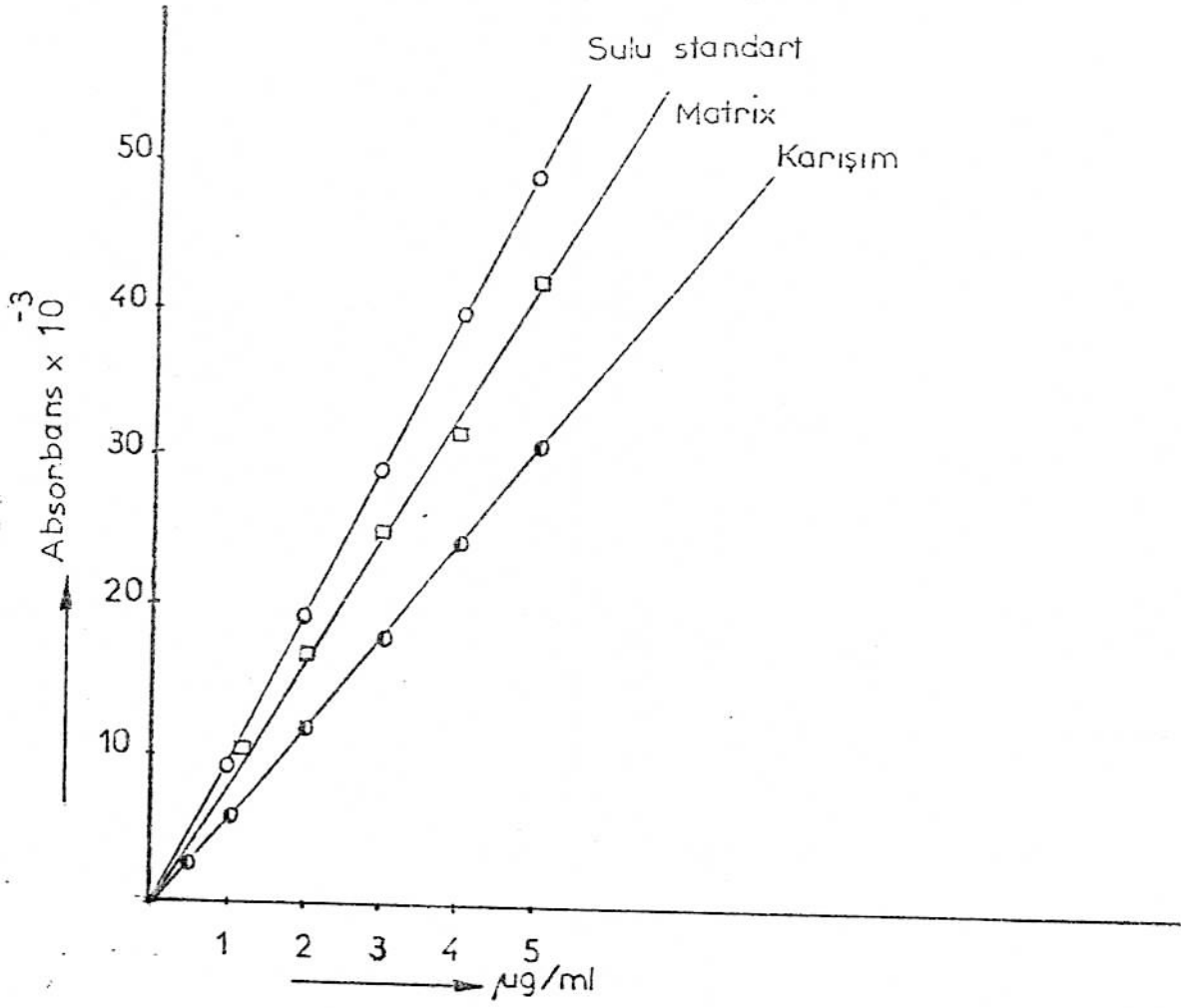
şekil 17. Bakırın matriksli ortamda aktif karbon ile geri kazanma işleminden sonraki absorbans değerleri.



Şekil 18. Kobalt ve nikelin matriksli ortamda aktif karbon ile geri kazanma işleminden sonraki absorban değerleri.



Şekil 19. Çinko ve demirin matriksli ortamda aktif karbon ile geri kazanma işleminden sonraki absorban değerleri.

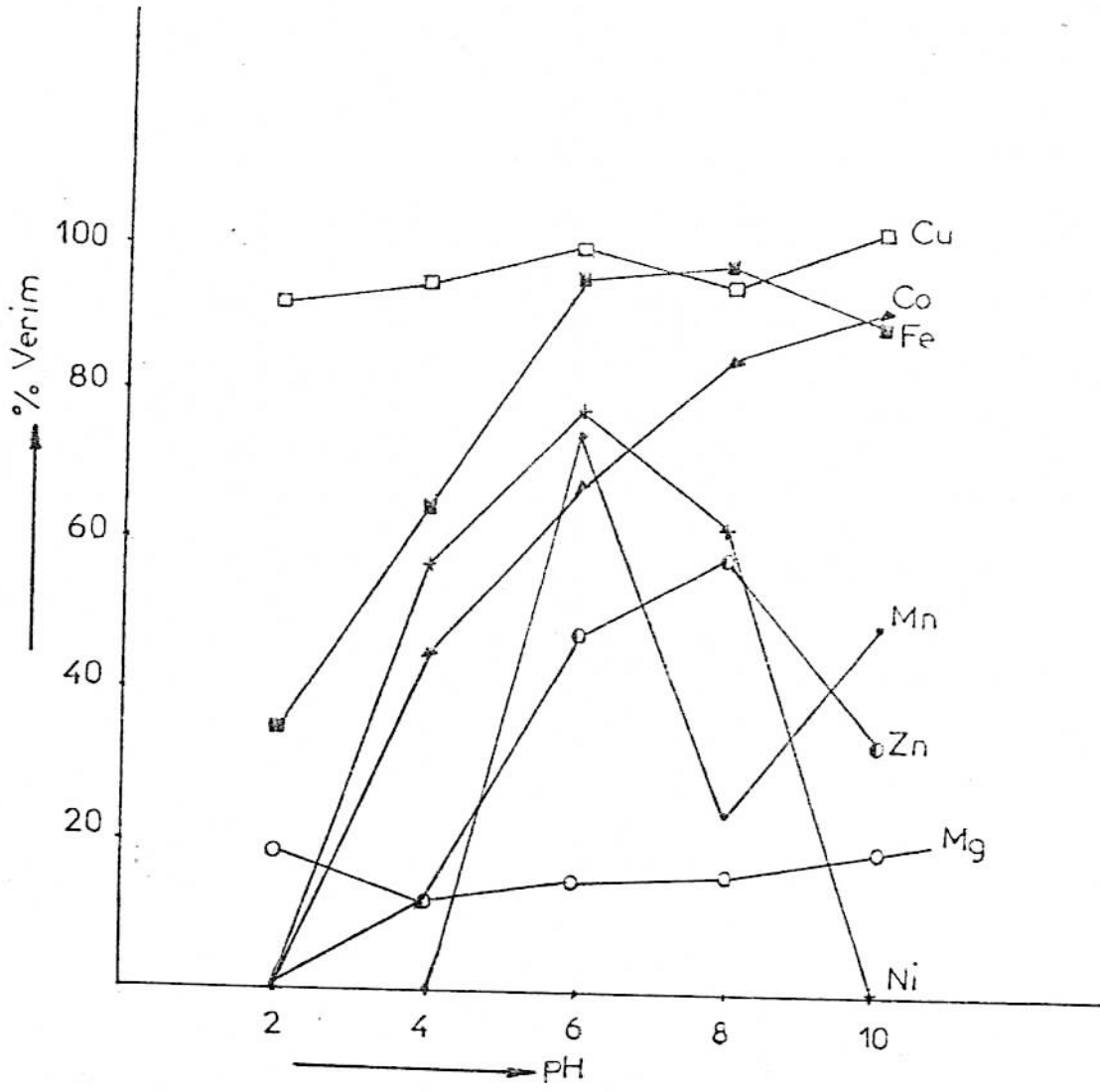


Şekil 20 Manganein matiriksli ortamda aktif karbon ile geri kazanma işleminde sonraki absorbans değerleri.

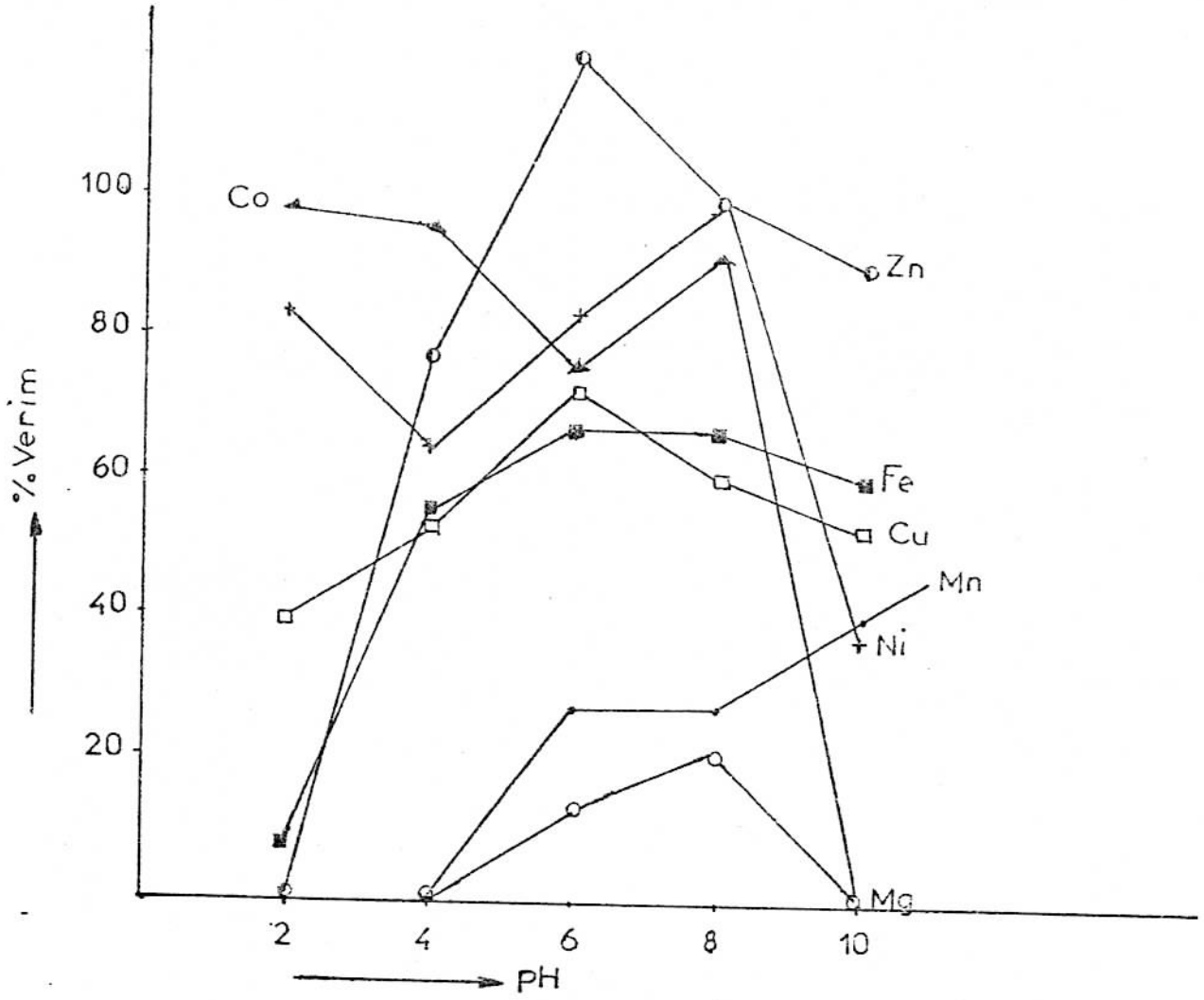
d-Matriksli ortamda APDC-MIBK ekstraksiyonu ve APDC-Aktif karbon deriştirme işleminin pH' a bağımlılığının incelenmesi:

Matriksli ortamda genelde incelenen elementlerin geri kazanma verimlerinde azalma olmuştur. APDC-MIBK (Metil izo bütül keton) ekstraksiyonunda Mn,Fe,Cu,Co,Ni' in geri kazanma verimleri APDC-Aktif karbon deriştirme işlemi ile elde edilen değerlerden daha küçük bulunmuştur. Çinko ise APDC-Aktif karbon deriştirme işleminde elde edilen geri kazanma verimi, APDC-MIBK ekstraksiyonu ile deriştirme işleminde elde edilen değerlere göre daha küçük bulunmuştur.

Matriksli ortamda APDC-Aktif karbon ve APDC-MIBK ekstraksiyonu ile yapılan deriştirme işleminde pH' a bağımlı olarak geri kazanma verimleri şekil 21-22' de verilmiştir.



Şekil 21. Matrisli ortamda APDC-Aktif karbon deriştirme işleminde pH'a bağılı metallerin geri kazanma verimleri.



Şekil 22. Matrisli ortamda APDC--MIBK ekstraksiyonu ile yapılan deriştirme işleminde pH' a bağımlı olarak metallerin geri kazanma verimleri

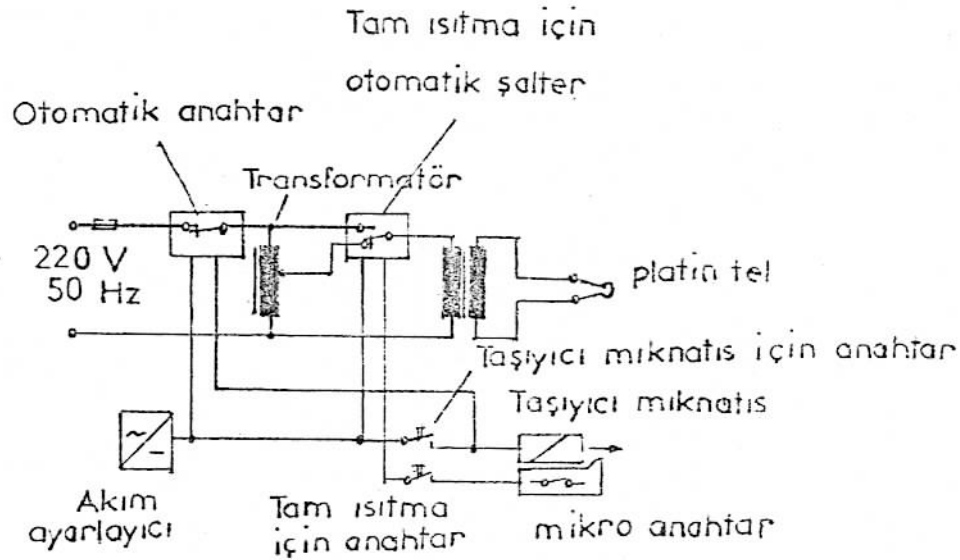


## VII.6. Halkalı AAS ile ilgili çalışmalar

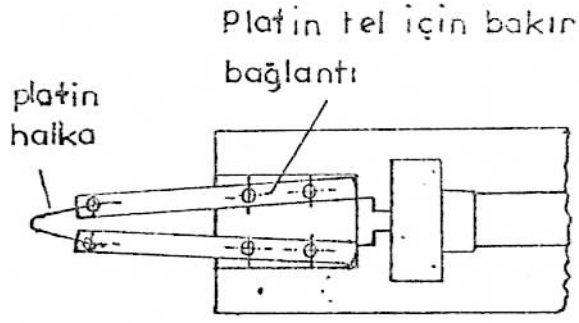
a- Sulu standartlarla kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi:

Bu çalışmalarda kullanılan platin halka düzeneğinin elektrik akım şeması şekil 23' de verilmiştir. Platin halka düzeneğinin üstten görünüşü ise şekil.24' de verilmiştir.

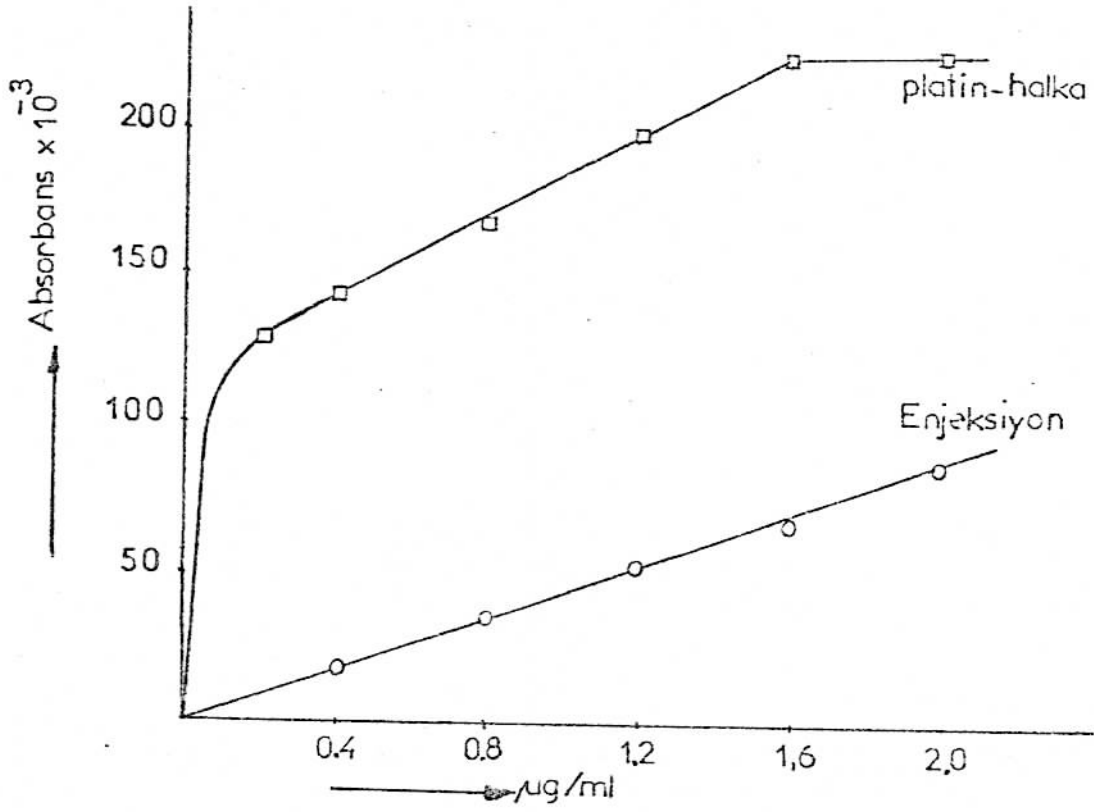
Yapılan ön denemelerden, çalışılan elementlerden yalnız çinko' nun platin halkalı AAS ile tayin edilebileceği anlaşılmıştır. Daha sonra bu metalin çizelge 8' de verilen karışımlardan 10  $\mu$ l alınıp ön kurutma işlemini takiben 0.2 saniyelik şok ısıtma ile birlikte absorbands değerleri okunmuştur. Bu değerler aynı çözeltilerin 100  $\mu$ l'lerinin enjekte edilmesiyle elde edilen absorbands değerleri, platin halka ile elde edilen değerlerle aynı grafikte değişime karşı çizilmiş ve şekil 25 elde edilmiştir.



Şekil 23. Platin halka düzeneğinin elektrik akım şeması.

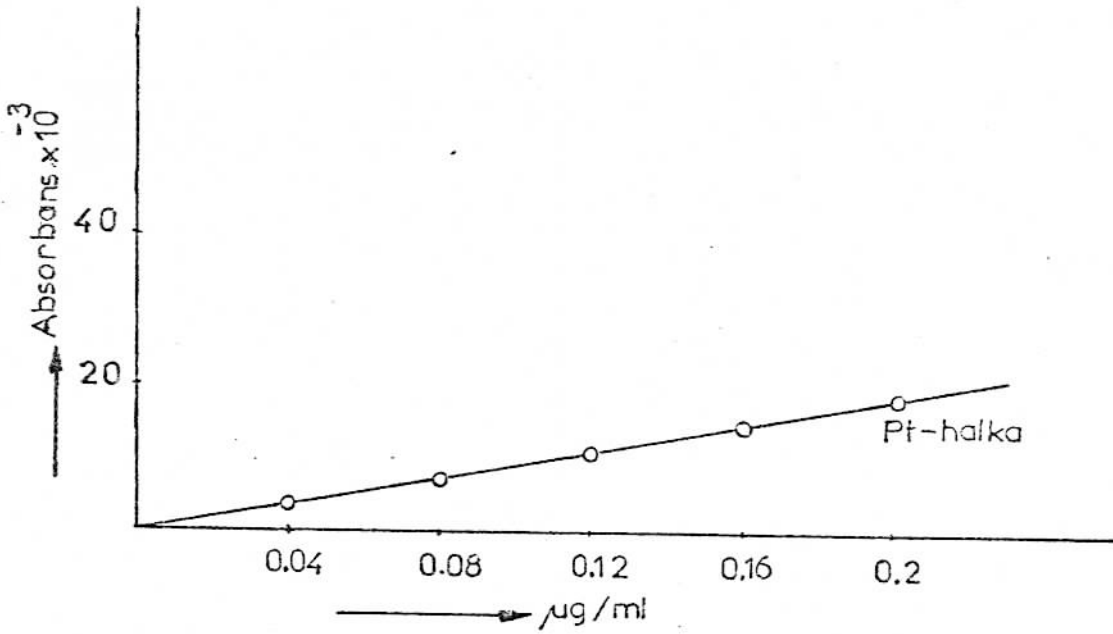


Şekil 24. Platin halka düzeneğinin üstten görünüşü.



Şekil 25. Çinkonun Platin halka tekniği ile verdiği absorbands değerleri.

Şekil 25' in incelenmesinden enjeksiyon için uygun olan derişimlerin halka tekniği için uygun olmadığı görülmüştür. Bunun üzerine çizelge.8' deki krişim çözeltileri 10 kat seyreltilerek çinko derişimleri, krişim 1-6 çözeltili setleri içinde 0.04; 0.08; 0.12; 0.16; 0.20 olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu yeni krişim çözeltileri ile platin halkada absorbens değerleri okunmuş ve derişime karşı grafiğe geçirilerek şekil 26 elde edilmiştir.



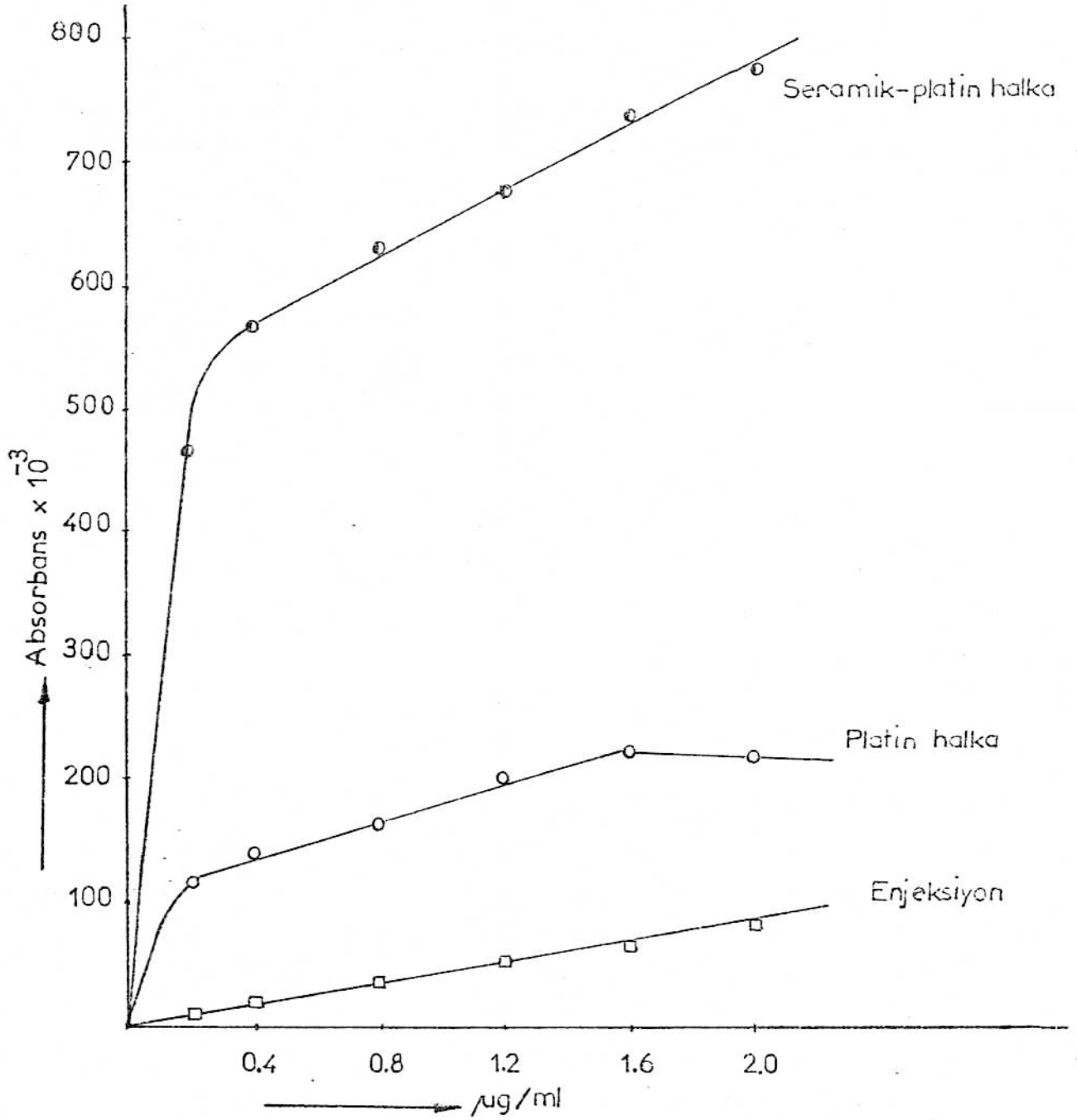
Şekil 26.Çinkonun platin halkalı AAS için kalibrasyon grafiği.

b- Seramik tüp-Halkalı AAS ile kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi:

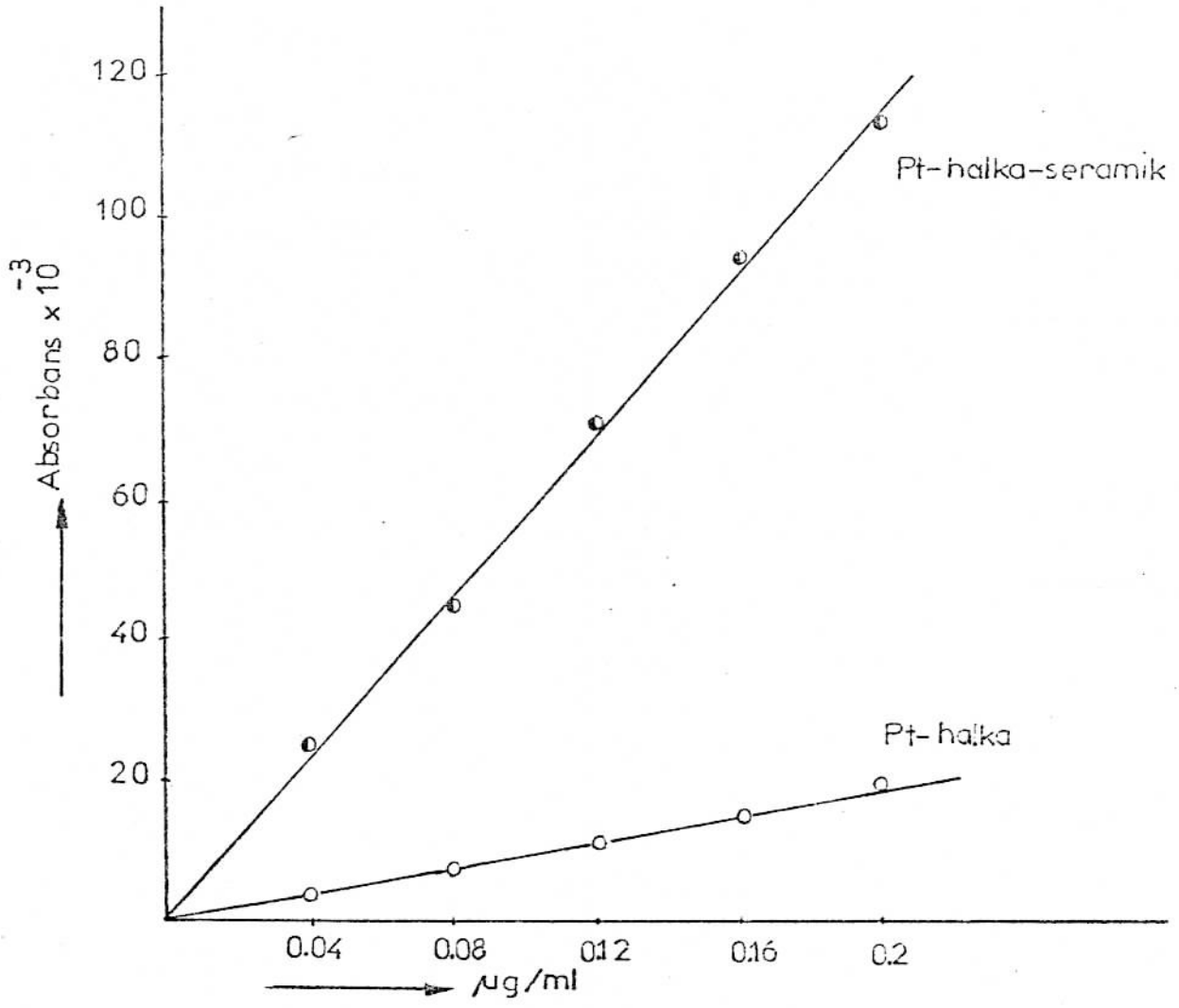
Dortmund spektrokimya enstitüsünden sağlanan 5 cm ' uzunluğundaki seramik tüp, bek başlığı üzerine yerleştirelmıştır. Bu şekilde platin halka üzerinde ve alev içinde şok ısıtma ile atomlaşan elementler, ışın yolu üzerinde yerleştirilmiş olan seramik tüp içinde toplanmış olur.

Çizelge 8' de verilen krişim çözeltilerinden 10 µl kullanılarak okunan absorbens değerleri normal platin halka ve enjeksiyon teknikleri ile elde edilen değerlerle birlikte grafiğe geçirilmiş ve şekil 27 elde edilmiştir.

Şekil 26' da ki kalibrasyon grafiği için hazırlanan yeni karışım çözeltileri ile işlem tekrarlanmış ve şekil 28 elde edilmiştir.



Şekil 27. Çinkonun enjeksiyon, platin halka ve seramik tüp-platin halka ile verdiği absorban değerleri.



Şekil 28. Çinkonun platin halka ve seramik tüp-platin halka için kalibrasyon grafiği

### VII.7. Alev Fotometresi ile yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda Dr. Lange M6A model alev fotometresi kullanılmıştır. Yakıt olarak propan kullanılmış ve analizler 0.6 bar basınçta yapılmıştır.

a-Standart çözeltilerin hazırlanması:

Önce incelenen her bir elementin 1000 ppm' lik stok çözeltileri ilgili tuzlarından hazırlandı; KCl, Merck 4935; NaCl, Merck 6400; CaCO<sub>3</sub>, Merck 2069.

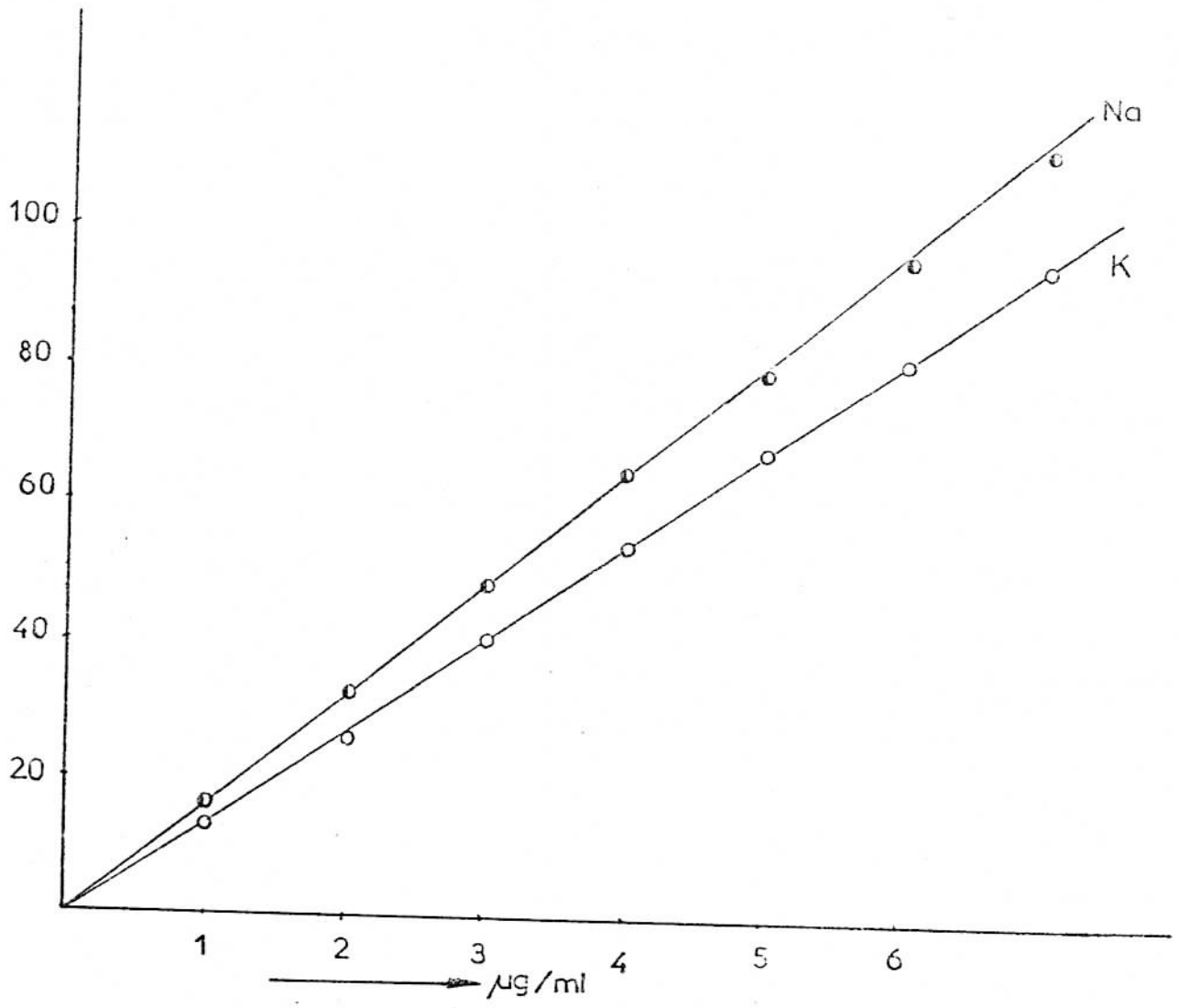
Daha sonra her bir elementin optimum çalışma derişim aralığında olacak şekilde bu 3 elementin bidistile su ile her bir elementin ayrı ayrı standart çözeltileri hazırlandı. Ayrıca 3 elementi içeren 7 ayrı karışım çözeltileri hazırlandı. Çizelge 10'da bu 3 element için hazırlanan çözeltilerin derişimleri verilmiştir.

Çizelge 10. Kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart karışım çözeltileri (µg/ml)

Element	1	2	3	4	5	6	7
K	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Na	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Ca	0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0

b- Sulu standartlarla kalibrasyon eğrilerinin çizimi:

Önce aletin ibresi bidistile su ile sifıra ayarlandı ve karışım 7 'deki derişimlere göre aletin ibresi 100' e ayarlandı. Daha sonra standart çözeltiler alete verilerek aletin ibresindeki sapma değerleri okundu ve elde edilen bu değerler çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek şekil 29-30 elde edilmiştir.



Şekil 29. Potasyum ve sodyum için kalibrasyon grafiği

b- Matriksin örnek hazırlama ve ölçüm safhasındaki etkisinin incelenmesi:

Önce her bir elementin optimum çalışma derişim aralı-ğında ğında yalnız bir elementi içeren çözeltileri ile alev fotometresinde okunan değerlerle, Çizelge 10' daki karışım çözeltileri için alınan değerler karşılaştırıldığında aradaki farkın  $\pm$  %2 kadar olduğu görülmüştür.

Daha sonra yapılan ön çalışmalar sonucuna göre, kayısı örneklerinde potasyum miktarının sodyum ve kalsiyumdan fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle sodyum ve kalsiyumun analizinde potasyumun matriks etkisinin olup olmadığını tesbit etmek için aşağıda verilen matriks çözeltileri hazırlanmıştır.

Matriks 1:	Karışım 1-7	+ 1000	ppm K				
Matriks 2:	10 ppm Ca	+ 100	ppm Na	+ 1000	ppm K		
	20	"	"	"	"	"	"
	30	"	"	"	"	"	"
	40	"	"	"	"	"	"
	50	"	"	"	"	"	"
	60	"	"	"	"	"	"
	70	"	"	"	"	"	"

Matriks 1' deki karışım 1-7 setleri ile kalsiyum ve sodyum için okuma yapılmıştır. Elde edilen değerler, matriks içermeyen karışım çözeltilerinden elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında, aralarındaki farkın  $\pm$  %3 kadar olduğu görülmüştür.

Matriks 2' de hazırlanan çözeltiler ile potasyum ve sodyumun kalsiyum analizine etkisi incelenmiştir. Burada yine matriks içermeyen karışım çözeltileri ile karşılaştırıldığında aradaki farkın  $\pm$  %3 kadar olduğu görülmüştür.



### VII.8. Kayısı örnekleri ile ilgili analizler

#### a-Analizlenen kayısı örneklerinin özellikleri:

Bu çalışmada uygulanan deriştirme tekniği ve halka tekniği ile ilgili bulgular çeşitli kayısı örneklerinin analizlenmesine uygulanmıştır. Bunun için Malatya'nın çeşitli yörelerinde yetişen kayısı örnekleri, Malatya ticaret borsasından borsa görevlilerinden Sinan Öz, Tarım İl Müdürlüğünden ziraat teknisyeni Hasan Gemici, Bitki koruma şubesi müdürlüğünden ziraat teknisyeni Ükyar Kadioğlu, Köy hizmetleri 6. bölge müdürlüğünden A.İ.İllica tarafından yetiştirildiği yörelerden alınmıştır. Ayrıca bir kısım örnek Malatya kuru kayısı kooperatifinden sağlanmıştır. Alınan kayısı örnekleri çizelge 11' de verilmiştir.

#### b- Kayısı örneklerinin analize hazırlanması:

Yapılan ön çalışmalarda kayısı örneklerinin 105°C' de kurutulup öğütüldükten sonra yapılan çözünürleştirme işleminin, örnekleri küçük parçalar halinde kıyılarak yapılan çözünürleştirme işlemine göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu nedenle kükürtlenip güneşte kurutulmuş kayısı örnekleri ince dilimler halinde kesilip, etüvde 105 C' de 48 saat kurutuldu ve havanda toz haline gelinceye kadar öğütüldü. Bu şekilde hazırlanan örnekten belli miktarlar alınarak çözünürleştirme işlemi uygulandı.

#### c- Kayısı örneklerinin çözünürleştirilmesi:

Kayısı örneklerini çözünürleştirmek için mineral asitler veya mineral asit karışımları kullanılabilir. Yapılan ön çalışmalar sonucuna göre en uygun mineral asit karışımı derişik HNO<sub>3</sub>, derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve %35' li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olduğu görülmüştür.

Toz halinde öğütülmüş olan kayısı örneğinden 5.0 g duyarlı olarak tartıldı derişik HNO<sub>3</sub>, derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve %35' lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10/5/1) karışımı ile muamele edildi. Isıtılarak kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve 150 ml deiyonize su ilave edilip 30 dakika ısıtıldı, soğutulup mavi band süzgeç kağıdından süzüldü.

Çizelge 11 Analizlenen kayısı örneklerinin nitelikleri.

Örnek No	Örneğin alındığı yer	Türü	105°C' deki kurutma kaybı % (*)	Üretildiği yıl
1	Merkez kumluyazı-kale	Hasanbey	26	1985
2	Merkez kumluyazı-kale	Hacıhaliloğlu	26,6	1985
3	Merkez-Bent	Hacıhaliloğlu	23,5	1985
4	Merkez-Bent	Hasanbey	23	1985
5	Merkez-Bent	Hacıhaliloğlu	23,5	1985
6	Merkez kumluyazı-kale	Çataloğlu	23,7	1985
7	Darende-Gökçe ören	Hacıhaliloğlu	25,7	1985
8	Darende-Gökçe ören	Hacıhaliloğlu	27	1985
9	Darende-Ilıca	Hacıhaliloğlu	22,5	1985
10	Darende-Ilıca	Hacıhaliloğlu	27,5	1985
11	Darende-Gökçe ören	Hacıhaliloğlu	25,7	1985

Çizelge 11' in devamı

Örnek No	Örneğin alındığı yer	Türü	105°C' deki kurutma kaybı % (*)	Üretildiği yıl
12	Doğanşehir-karaterzi	Hacıhaliloğlu	27	1985
13	Doğanşehir karadere mah.	Hacıhaliloğlu	31,6	1985
14	Hekimhan-sarıkız	Hacıhaliloğlu	25,6	1985
15	Hekimhan-sarıkız	Hacıhaliloğlu	26,8	1985
16	Akçadağ-ikinciler	Hasanbey	19,2	1985
17	Akçadağ-ikinciler	Hacıhaliloğlu	19,2	1985
18	Yeşilyurt-gözene	Hacıhaliloğlu	19,9	1985
19	Yeşilyurt-gözene	Hacıhaliloğlu	29,9	1985
20	Dörende-ıllıca	Hacıhaliloğlu	26,1	1985
21	Merkez-pınarlı köyü	Kaba aşçı	24,2	1985
22	Hekimhan-güzel yurt	Hacıhaliloğlu	19,3	1985

Çizelge 11' in devamı

Örnek No	Örneğin alındığı yer	Türü	105°C' deki kurutma kaybı % (*)	Üretildiği yıl
23	Akçadağ	Hacıhaliloğlu	19,1	1985
24	Merkez-Eskimalatya	Hacıhaliloğlu	18,9	1985
25	Hekimhan	Hacıhaliloğlu	16,2	1985
26	Merkez-izolu	Soğancı	21,5	1985
27	Merkez-bent	Hacıhaliloğlu	27	1985
28	Merkez-bent	Hacıhaliloğlu	28	1985
29	Merkez-tolma boyu	Soğancı	27	1985
30	Ticaret ve sanyı odası	Hacıhaliloğlu	18,8	1985
31	İnönü Üniv. Kam. bahçesi	Hasanbey	27	1986
32	İnönü Üniv. Kam. bahçesi	Hacıhaliloğlu	26	1986
33	İnönü Üniv. Kam. bahçesi	Çöloğlu	24	1986

(\*) 105°C' deki kurutma kaybı, kükürlenip güneşte kurutulmuş kayısı örneğine göre.

d- Aktif karbonla deriştirme işlemi:

Bir nceki işlemden ele geçen sznt amonyak ve asit eklenerek pH-6' ya ayarlandı. 20 ml pH-6 tamponu ilave edildi. 20 ml APDC ve 4 ml aktif karbon süspansiyonu ilave edilip, Hetofrig marka 160 rpm' lik çalkalayıcıda 1 saat çalkalandı. 25 mm' lik Schleicher-Schüll 589/2 süzgeç kağıdından szld. Kağıt 25 ml' lik bir behere alındı ve e-tvde 1 saat 105 C' de kurutuldu. zerine 2 ml derişik HNO<sub>3</sub> eklenip kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve daha sonra da 5 ml 2 M HNO<sub>3</sub> zltisine alınıp santrifüjlenmiştir. Berak kısım alınıp AAS' de absorbands değerleri her metal için ayrı ayrı okunmuştur.

e-Alev fotometresinde yapılan analizler için kurutulup öğütülmüş kayısı örneğinden 1.0 g alınıp AAS ile ilgili analizler için uygulanan znrleştirme işlemi yapılmıştır. znrleştirme işleminden sonra ele geçen zlti 50 ml' ye tamamlanmıştır. Kalsiyum için alev fotometresinde direkt okuma yapılmış, sodyum için bu zlti 100 kat, potasyum için 200 defa seyreltilerek okuma yapılmıştır.

Aletlerden okunan değerler dikkate alınarak izelge 11' deki örneklere bulunan metal derişimleri hesaplanmıştır. Bu değerler izelge 12 ' de verilmiştir.

Alev fotometresi analizi için hazırlanan örneklere magnezyum enjeksiyonla, çinko ise platin halkalı AAS tekniği ile analizlenmiştir.

Çizelge 12 Kayısı örneklerindeki bazı element derişimleri, kükürtlenip güneşte kurutulmuş ağırlığa göre. (ug/g)

Örnek No	Ca	K	Na	Mg	Fe	Cu	Zn	Co	Ni	Mn
1	444	21469	1480	248	14,62	3,58	3,33	3,22	3,07	1,57
2	697	20538	1100	301	22,54	3,20	2,49	3,85	2,98	0,80
3	784	19110	956	281	15,36	2,06	3,36	3,36	3,82	2,48
4	540	17728	1542	258	20,96	4,49	4,24	2,59	2,90	0,88
5	669	14910	1147	271	15,95	1,78	2,8	2,58	3,27	1,54
6	820	23631	1715	293	15,00	2,10	3,58	2,25	2,03	1,98
7	742	19675	742	275	20,32	5,52	3,79	2,54	2,39	1,39
8	689	18853	3081	315	20,30	5,55	3,99	3,41	2,90	1,81
9	968	21299	1162	321	21,33	3,09	4,34	2,67	2,29	1,87
10	739	19111	902	311	19,66	2,11	3,62	3,58	2,36	1,97
11	817	17833	1115	275	20,63	2,06	3,72	2,68	2,28	2,32
12	913	24821	1095	290	26,05	3,15	5,04	3,62	2,17	2,50
13	650	15383	1025	320	18,57	2,16	4,85	2,09	2,03	1,69

Çizelge.12'nin devamı

Örnek No	Ca	K	Na	Mg	Fe	Cu	Zn	Co	Ni	Mn
14	892	19332	1673	263	19,84	2,02	4,46	2,06	2,28	1,54
15	878	17557	914	270	29,77	2,65	3,07	3,05	2,54	1,34
16	928	17362	1009	254	15,95	2,50	4,76	3,17	3,17	1,23
17	888	26649	2625	303	35,93	2,20	3,87	3,75	2,63	0,80
18	600	24832	1001	268	29,48	1,44	3,84	2,52	2,44	1,12
19	525	13658	1400	224	17,33	2,98	3,64	3,19	2,43	1,28
20	664	19566	738	295	35,16	4,91	4,06	3,44	2,49	0,59
21	530	18184	1136	250	23,87	3,26	2,71	3,42	3,20	2,37
22	726	25000	1209	266	18,44	7,45	3,79	2,84	3,07	2,50
23	770	22290	3242	275	22,63	7,84	4,70	3,56	3,64	1,98
24	649	25554	1217	263	20,26	9,56	4,78	3,81	2,92	1,70
25	922	23053	1257	302	17,57	5,69	3,68	3,10	2,93	2,26
26	627	20789	980	263	11,74	6,34	2,35	2,43	3,21	2,94

Çizelge.12'nin devamı

Örnek No	Ca	K	Na	Mg	Fe	Cu	Zn	Co	Ni	Mn
27	492	19325	911	230	18,21	5,03	4,16	2,26	2,48	1,97
28	630	17269	899	234	17,98	3,67	2,01	2,23	3,52	1,65
29	638	20070	730	306	34,28	4,23	1,45	2,26	3,06	2,19
30	832	18669	812	345	25,31	4,58	6,09	3,57	3,89	2,27
31	730	18250	548	321	28,40	3,28	3,65	2,55	2,69	1,35
32	610	14430	740	288	26,51	2,87	2,73	2,36	2,96	1,10
33	627	13300	570	262	32,54	3,41	3,95	2,48	2,71	1,05



## VIII. SONUÇLAR

### I. Analitik Yöntemler:

Kayısı örneklerinin analizinde Ca,K,Na için alev Fotometresi, Mg,Cu,Co,Fe,Ni,Zn,Mn için Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır.

#### I.1.Alev Fotometresi ile yapılan çalışmalar:

Alev Fotometresi ile analizi yapılacak elementlerin ayrı ayrı sulu standartları ve çizelge.10'da verilen standart karışım çözeltileri hazırlandı. Alev Fotometresi ile yapılan analizde her bir element için ayrı ayrı hazırlanan standart çözeltiler ile standart karışım çözeltileri için elde edilen veriler karşılaştırıldığında önemli bir farkın olmadığı görüldü. Daha sonraki çalışmalarda standart karışım çözeltileri kullanıldı.

#### I.1.1.Kayısı örneklerindeki kalsiyum analizi:

Kayısı örneklerinin derişik  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  karışımında yaş yakma yöntemiyle çözünürleştirilerek 50 ml/g örnek olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. Yapılan ön çalışmalarda bu şekilde hazırlanan örneklerin 200-600 ppm potasyum ve 0-100 ppm sodyum ihtiva ettiği görülmüştür. Bu nedenle potasyum ve sodyum elementlerinin kayısında kalsiyum analizinde matriks etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 0-60 ppm Ca + 100 ppm Na + 1000 ppm K içeren çözelti setleri hazırlandı ve alev Fotometresi ile Ca analizi yapıldı. Bu çözelti seti için alev Fotometresinde alınan değerlerle, çizelge 10' da verilen standart karışım çözeltileri için alınan değerler karşılaştırıldığında yaklaşık  $\pm$  % 3 farklılığın olduğu gözlenmiştir.

Kayısı örnekleri ile alev Fotometresinde yapılan analizlerde Ca için matriks etkisinin hata sınırları içersinde kaldığı kabul edildi.

#### I.1.2. Kayısı örneklerindeki sodyum analizi:

Kalsiyum analizi için hazırlanan kayısı örnek çözeltileri 100 defa seyreltilerek alev Fotometresinin tayin sınırı içersine düşürülmüştür. Seyreltme ile bu çözeltideki kal-

siyum miktarı 0-2 ppm ve Potasyum 0-60 ppm olduğundan bu bu miktarların önemli ölçüde matriks etkisi görülmemiştir.

### I.1.3. Kayısı örneklerinde potasyum analizi:

Kalsiyum örnekleri için hazırlanan kayısı örnekleri 200 defa seyreltilerek alev Fotometresinin tayin sınırı içine düşürülmüştür. Seyreltilerek hazırlanan bu örnek çözeltilerde kalsiyum ve sodyum miktarı çok düşük olduğundan önemli ölçüde matriks etkisinin olmadığı kabul edilmiştir.

Gerek seyrelme gerekse analiz yönteminden gelen hataları belirlemek amacıyla aynı kayısı türünden 10 tane örnek çözeltisi hazırlandı ve her bir elementin analizi için yapılan işlemler uygulandı ve elde edilen değerlerin standart sapmaları ve %RSD değerleri çizelge.13'de verilmiştir.

Table 13. RSD % values for the elements analysed.

Element	X	S	%RSD
Ca (mg/g)	0,7325	0,0559	7,64
K (mg/g)	25,448	0,4402	1,73
Na (mg/g)	1,4975	0,0252	1,684
Mg (mg/g)	0,2553	0,0056	2,19
Fe ( $\mu$ g/g)	23,8709	1,9784	8,27
Cu "	3,2620	0,3197	9,80
Zn "	3,4985	0,2326	6,65
Mn "	2,3709	0,2022	8,53
Co "	3,4193	0,1406	4,11
Ni "	3,2014	0,1249	3,90

### I.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile yapılan çalışmalar:

Şekil.7-8' in incelenmesinden çalışılan 7 elementin alevli AAS ölçümleri için optimum çalışma aralığının çinko için 0.2-2.0  $\mu$ g/ml; mangan için 1.0-5.0  $\mu$ g/ml; kobalt, bakır, magnezyum için 2.0-10.0  $\mu$ g/ml; nikel için 2.0-12.0  $\mu$ g/ml; demir için 10-100  $\mu$ g/ml'ye kadar değiştiği anlaşılmaktadır. Daha yüksek derişimlerde Beer yasasından sapmalar görülür-

ken, daha düşük derişimlerde absorbens değeri elde edilememektedir. Dolayısıyla sonraki çalışmalarda, standart çözeltiler bu derişim aralıklarında hazırlanmıştır.

#### 1.2.1. Kayısı örneklerinde magnezyum analizi:

Kayısı örnekleri derişik  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  karışımında çözümlenilerek 50 ml/g örnek olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. 2 M  $\text{HNO}_3$ 'lü ortamda çizelge 8' deki karışım standart çözeltileri hazırlandı ve kalibrasyon grafiği çizildi. Şekil 9.

Yapılan ön çalışmalarda bu şekilde hazırlanan kayısı örneklerinin 200-600 ppm potasyum, 0-100 ppm sodyum, 0-50 ppm kalsiyum ihtiva ettiği gözlenmiştir. Magnezyum analizinde 0-10 ppm Mg + 100 ppm Na + 50 ppm Ca + 1000 ppm K içeren matriks çözeltisi ile elde edilen absorbens değeri ile çizelge.8'de hazırlanan standart çözeltilerle elde edilen absorbens değerleri karşılaştırıldığında farklılığın yaklaşık  $\pm\%3$  olduğu görüldü. Direkt enjeksiyonla magnezyum analizinde önemli derecede matriks etkisinin olmadığı kabul edildi.

#### 1.2.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Cu, Fe, Mn, Co, Ni analizi:

Kayısı örneklerinde alevli AAS ile Cu, Fe, Mn, Co, Ni analizinde, bu elementlerin örnekteki düzeylerini tayin sınırı içine düşürebilmek için bir deriştirme basamağı gerekmektedir. Bu amaçla kayısı örnekleri çözümlenildikten sonra örnek içindeki elementler kompleksleştirici ayırıcılarla, metal kompleksleri haline getirilip, aktif karbon adsorpsiyonu ile şema.1'deki yol izlenerek deriştirilmektedir.

Çalışmada uygulanacak deriştirme basamağı için aktif karbon deriştirme işlemi seçilmiştir. Aktif karbon deriştirme için uygun bir kompleksleştiricinin ve pH'ın seçilmesi gerekmektedir. Çalışmanın amaçlarından biri de incelen 5 elementin tek bir örnekten analizlenmesidir. Bir başka deyişle her element için ayrı ayrı deriştirme işlemi yerine tek bir işlemle elementlerin tümünün deriştirilmesi amaç-

lanmıştır. Bu amaçla 6 kompleksleştirici seçilmiş ve elementlerin pH 2-10 aralığında kompleksleştiricilerle metal-kompleksleri oluşturulmuş ve aktif karbon filtresinde süzülmüş ve 2 M HNO<sub>3</sub> 'lü ortama alınmıştır. Aktif karbondan geri kazanma verimleri hesaplandığında maksimum verimin pH 6-8 arasında olduğu görülmüştür. (şekil 9-12) şekiller tek tek incelendiğinde pH-6'da Fe,Cu,Mn,Co,Ni'in APDC-aktif karbon deriştirmesinde verim maksimumdur. Diğer kompleksleştiricilerde ise verim 1-2 element için yüksek diğerleri için APDC'ye oranla düşüktür. Bu nedenle, deriştirme basamağında kompleksleştirici olarak APDC, çalışma pH aralığı olarakta 6-6.5 seçilmiştir.

Deriştirme basamağında kullanılacak olan aktif karbonun adsorplama kapasitesinin bilinmesi gerekmektedir. Bunun için, hazırlanan karışım çözeltilisinin en deriştirdiği seçilmiş ve 100 mg aktif karbonun çalışma koşullarında bu çözeltilinin kaç mililitresindeki metal iyonlarının kompleksleriyle doyacağı ölçülmek istenmiştir. Ölçümler sonunda elde edilen grafikte (şekil 14) kullanılan karışım çözeltilisinin 15 ml' sinde aktif karbonun doygunluk noktasına geldiği anlaşılmaktadır. Bu noktadan sonra geri kazanma olayının çok az da olsa devam ettiği görülmektedir.

Çalışma sırasında kullanılacak APDC çözeltilisinin hacmi da aktif karbon miktarı kadar önemlidir. Bunun için yine karışım 6 çözeltilisi seçilmiştir. Bu çözeltilinin 5 ml'sindeki tüm elementleri aktif karbon yüzeyinde adsorplanmasını sağlamak için <sup>7ml</sup> %0.2'lik APDC çözeltilisinin yeterli olduğu görülmüştür. (şekil 15)

Metal iyonlarının çalışılan koşullarda aktif karbon deriştirmesinden sonraki verimin tayin yoluna gidilmiş ve Fe,Cu,Co,Ni,Mn için %90'ın üzerinde verim olduğu görülmüştür. Çizelge 9

Kayısı örneklerinin çözünürleştirilmesinden sonra ana matriksin aktif karbon deriştirme aşamasında etkisi incelenmiştir. Kayısı örneklerinde makro inorganik bileşenler olan K,Na,Ca bulunduğu ortamda yapılan aktif karbon ile ge-

ri kazanma işleminden sonra Cu, Ni, Mn, Co'nun matris ortamdan etkilendiği, demirin ise önemli ölçüde etkilenmediği görülmüştür.

Matriks etkisinin incelenmesinde karşılaştırma yöntemi olarak APDC-MIBK ekstraksiyonu ile deriştirme yöntemi kullanılmıştır. PH-6'da APDC-MIBK ekstraksiyonu ve APDC-aktif karbon deriştirme işleminden sonraki geri kazanma verimleri çizelge 15'de verilmiştir. Fe, Cu, Mn, Co için APDC-aktif karbon deriştirme yöntemindeki geri kazanma verimi APDC-MIBK ekstraksiyonu ile deriştirme yönteminden daha fazladır. Bu nedenle kayısı örneklerinin analizinde APDC-aktif karbon deriştirme yönteminin daha uygun olduğu kabul edilmiştir.

Çizelge 14. PH-6'da bazı elementlerin matrisli ortamda APDC-MIBK ve APDC-aktif karbon deriştirme işleminden sonraki geri kazanma verimleri.

Element	Eklenen µg/g	Bulunan µg/g		% verim	
		APDC-MIBK	APDC-AK.	APDC-MIBK	APDC-AK.
Mg	8,0	1,0	5,6	12,5	15
Fe	100,0	67,0	96,0	67	96
Cu	10,0	7,3	10,0	73	100
Zn	2,0	2,0	0,96	100	48
Mn	5,0	1,35	3,75	27	75
Co	10,0	7,5	9,6	75	96
Ni	12,0	10,0	9,76	83	81

### 1.2.3. Platin halka-Alevli AAS ile çinko analizi:

Platin halka tekniği ile yapılan çalışmalarda önce enjeksiyon tekniğinde kullanılan çözeltilerle absorpsiyon değerleri okunmuştur. Ancak, bu değerler grafiğe geçirildiğinde, söz konusu olan derişimlerin platin halka tekniği için uygun olmadığı görülmüştür (şekil 25,27). Bunun üzerine 10 kez daha seyreltik olan yeni çözeltilerle işlem tekrarlandığında doğrusal grafikler elde edilmiştir (25,28). Bu iki çalışma göstermektedir ki platin halka tekniği ile Zn'un

tain sınırı yaklaşık 10 kat daha artırmak mümkündür.

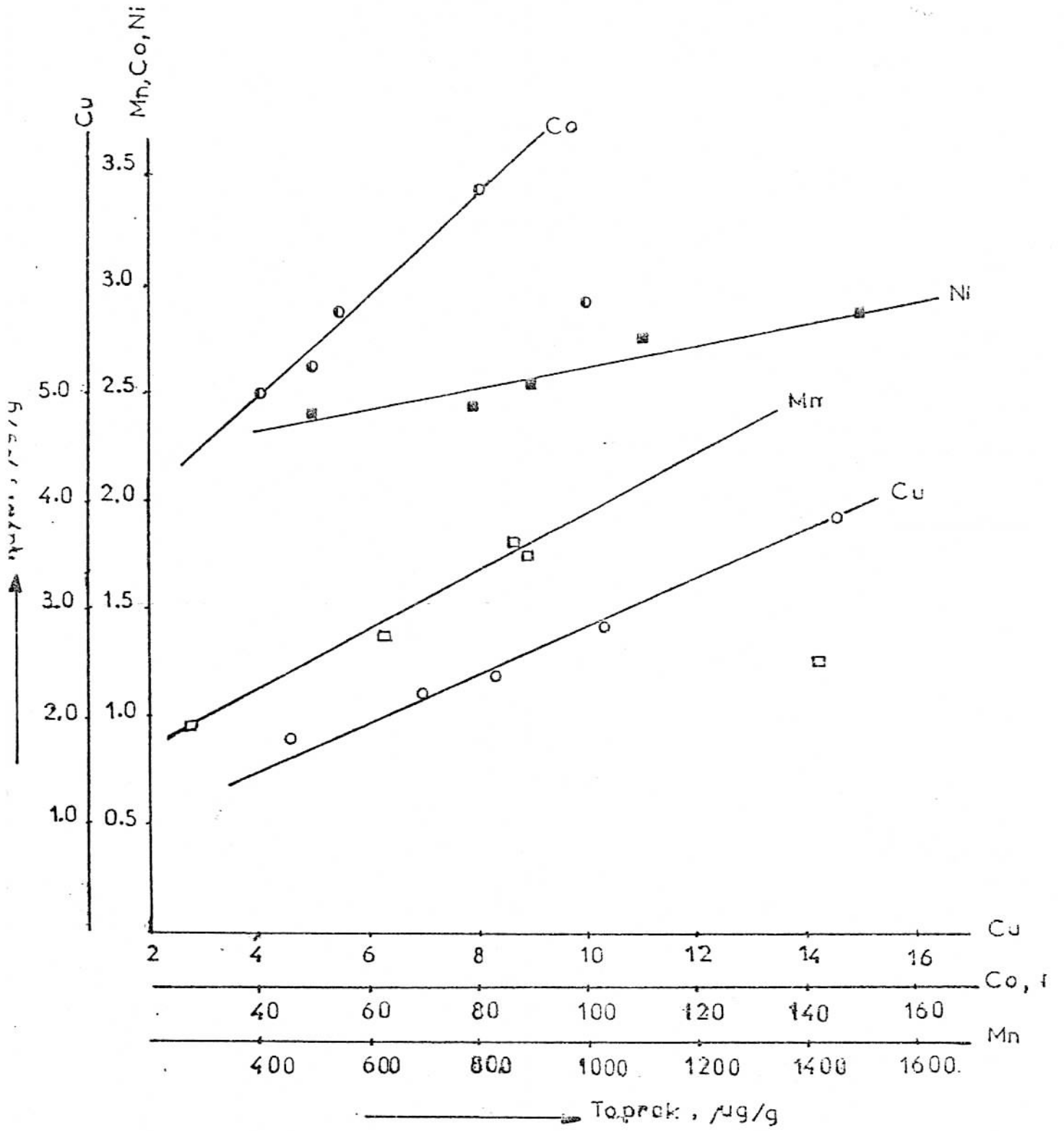
Platin halka tekniğinde duyarlılığı daha da artırmak için sisteme seramik tüp eklenmiştir. Bu şekilde alınan absorpsiyon değerlerinin normal platin halka tekniğine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. (Şekil 26,27) Seramik tüpün devreye girmesiyle platin halka tekniğinde ek bir duyarlılık artışı sağlanmıştır.

Çizelge.15 Kükürtlenip güneşte kurutulmuş Hacıhaliloğlu kayısısında yörelere göre bulunan element miktarları. ( $\mu\text{g/g}$ )

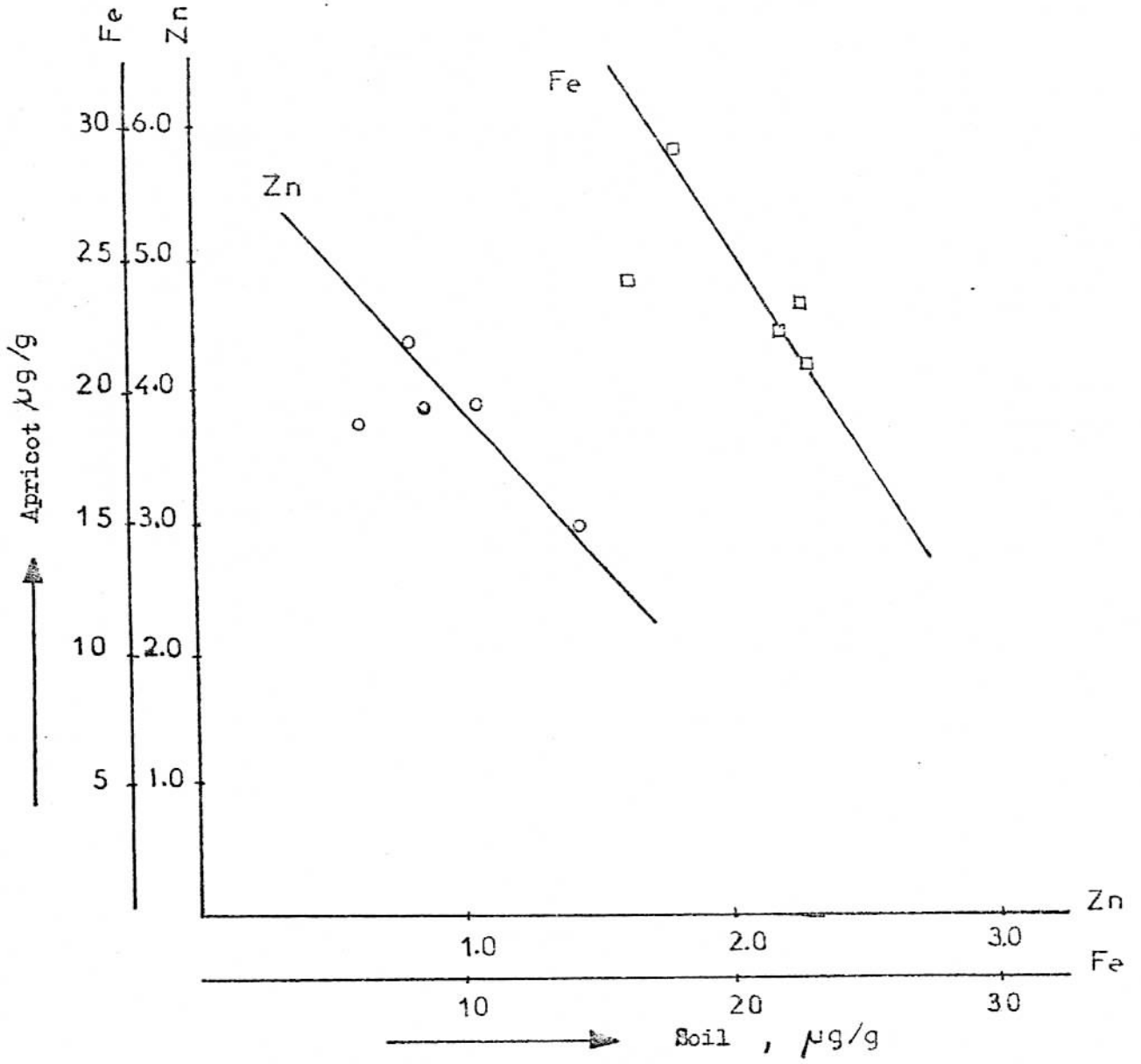
Örneğin alındığı yer	Fe	Cu	Mn	Zn	Co	Ni
Merkez	21,66	2,7	1,72	2,95	2,90	2,78
Akçadağ	29,28	1,82	0,96	4,32	3,46	2,90
Hekimhan	22,68	2,33	1,79	3,92	2,95	2,41
Darende	24,26	3,87	1,38	3,87	2,63	2,53
Yeşilyurt	23,39	2,21	1,25	3,75	2,51	2,43

## II. Kayısı örneklerindeki element içeriklerinin yorumlanması:

Kayısı örneklerindeki mikro besin elementleri (Cu,Fe,Zn,Mn Co,Ni) ile toprak sistemindeki bu elementlerin ilişkileri Şekil 31,32'de gösterilmiştir. Bu elementlerin topraktaki düzeyleri M. Demir'in doktora tezinden alınmıştır. (18) Şekiller incelendiğinde bakır,mangan,kobalt ve nikelin topraktaki düzeyleri arttığında kayısısındaki düzeyleride artmaktadır. Fakat demir ve çinko elementleri için aynı durum gözlenmemektedir. Demir ve çinkonun topraktaki düzeylerindeki artışa karşılık kayısısındaki düzeylerinde azalma gözlenmektedir. Şekil 2 'deki Mulder diyagramı incelendiğinde topraktaki bakır ve manganın artışı bitkinin demir alımında azalmaya neden olmaktadır. Bitkinin besin elementlerini



Şekil 31. Kayısı-Toprak sistemindeki element ilişkileri



Şekil 32. Kayısı-Toprak sistemindeki element ilişkileri.



almasında, elementlerin topraktaki konsantrasyonu ve birbirleriyle olan etkileşmelerinden başka, toprak pH'ı, toprağın kil muhtevası ve organik madde miktarıda etkili olmaktadır.

Malatya ilinde yörelere göre kayısı örneklerindeki element miktarları ve topraktaki element miktarları çizelge 15-16'da verilmiştir. Elementlerin düzeylerinin toprak/kayısı oranı çizelge 17'de verilmiştir.

Çizelge 16. Malatyanın çeşitli yörelerinde alınan toprak örneklerindeki element miktarları  $\mu\text{g/g}$  (18)

Örneğin alındığı yer	Fe	Cu	Mn	Zn	Co	Ni
Merkez	23,0	10,3	885	1,4	55	110
Akçadağ	18,0	4,6	280	0,8	80	160
Hekimhan	22,2	8,3	875	1,1	100	50
Darende	16,2	14,5	625	0,9	50	90
Yeşilyurt	22,9	7,0	1425	0,6	40	80

Not: Çizelge 16'da Fe,Cu,Mn,Zn için amonyumasetat ekstraktındaki, Co için kral suyu ekstraktındaki, Ni için 2 M  $\text{HNO}_3$  ekstraktındaki miktarlar verilmiştir.

Çizelge 17 Malatya ili topraklarındaki element düzeyle-  
ri ile kayısındaki element düzeylerinin oranı

Örneğin alındığı yer	Element	kayısı örneğindeki miktar $\mu\text{g/g}$	toprak kral suyu ekstraktı $\mu\text{g/g}$	oran Toprak/Kayısı
Merkez	Fe	21,66	151500	6993
	Cu	2,72	200	73,4
	Mn	1,76	11700	6661
	Co	2,90	55	19
	Ni	2,78	1140	410
	Zn	2,95	240	81
Akçadağ	Fe	29,28	135000	4610
	Cu	1,82	90	49
	Mn	0,96	3500	3643
	Co	3,46	80	23
	Ni	2,90	1120	385
	Zn	4,32	120	28
Darende	Fe	24,26	168000	6924
	Cu	3,87	360	93
	Mn	1,38	9900	7161
	Co	2,62	50	19
	Ni	2,53	1880	741
	Zn	3,87	220	57
Hekimhan	Fe	22,68	198000	8729
	Cu	2,33	230	98
	Mn	1,79	12200	6799
	Co	2,94	100	34
	Ni	2,40	1340	556
	Zn	3,91	240	61
Yeşilyurt	Fe	23,39	204000	8718
	Cu	2,20	360	163
	Mn	1,25	18600	14848
	Co	2,51	40	16
	Ni	2,43	1880	772
	Zn	3,75	480	128

Çizelge 18.Malatya ilinde yetişen bazı kayısı türlerinin element içeriği (  $\mu\text{g/g}$  )

Element	Hacıhaliloğlu 25*	Hasanbey 3*	Çöloğlu 1*	Çataloğlu 1*	Soğancı 2*
Ca	731	571	627	820	632
K	19876	19149	13300	23631	20429
Na	1284	1190	570	1715	855
Mg	281	276	262	293	284
Fe	22,36	21,33	32,54	15,00	23,01
Cu	3,87	3,72	3,41	2,10	5,29
Zn	3,83	3,74	3,95	3,58	1,91
Co	3,05	2,79	2,48	2,25	2,34
Mn	1,63	1,27	1,05	1,98	2,56
Ni	2,80	2,89	2,71	2,03	2,14

\*- Örnek sayısı

## KAYNAKLAR

1. Agricultural Handbook, No.8, USDA, 1963, Washington D.C
2. APPLGATE, Howard G.; Atomic Spectroscopy Vol.1, No.4, 1980
3. Başbakanlık Hazine ve Diş Ticaret MÜsteşarlık EBİM Kayıtları 81-82, 1985
4. BEESON, K.C; MATRONE, G.; The Soil Factors in Nutrition, Marcel Pekker, New York, 1976
5. BENTON, Jr. JONES J.; Anal. Food Contum. 157-206, 1984
6. BERNDT, H.; Anal. Proc 353, August 1983
7. BERNDT, H.; MESSERSCHİMDT, J.; Spectrochim. Acta, 34B, 241, 1979
8. BERNDT, H.; GÜÇER, Ş.; MESSERSCHİMDT, J.; J. Clin. Chem. Clin. Biochem., 20, 85, 1982
9. BERNDT, H.; MESSERSCHİMDT, J.; Analytica Chim. Acta, 136, 407-411, 1982
10. BERNDT, H.; MESSERSCHİMDT, J.; Arztl. Lab. 28. 133-135, 1982
11. BERNDT, H.; MESSERSCHİMDT, J.; Spectrochimica Acta, Vol. 36B No. 8, 809-819, 1981
12. BERNDT, H.; MESSERSCHİMDT, J.; Z. Anal. Chem. 305, 385-393, 1981
13. BERNDT, H.; Spectrochimica Acta, Vol. 39B, 9-11, 1121-1128, 1984
14. BERNDT, H.; HARMS, U.; SONNEBORN, M.; Z. Anal. Chem. 322, 329-333, 1985
15. DANZ, H. J.; JACKWERTH, E.; Z. Anal. Chem. 318, 22-26, 1984
16. DEMİR, M.; GÜÇER, Ş.; KARAGÖZLER, A. E.; TÜBİTAK Ulusal Çevre Simpozyumu, 12-15 Kasım 1984, ADANA
17. DEMİR, M.; GÜÇER, Ş.; ESEN, T.; 5. Ulusal Spektroskopi Simpozyumu, 23-25 Eylül 1985, SİVAS
18. DEMİR, M.; Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1986
19. ERGENE, A.; Toprak İlminin Esasları, Atatürk Üniversitesi yayınları, ERZURUM, 1982
20. FAO Production year book, 1984

21. FIABANE, A.M.; WILLIAMS, D.R.; The Principles of Bio-Inorganic Chemistry, Chemical Society Monogram series, London, 1977
22. FRIEDEN, E.; Scientific American, July 52-60, 1972
23. GREENFIELD, S.; SIMITH, P.E.; Anal. Chim. Acta, 59, 341, 1972
24. GÜÇER, Ş.; Profesörlük Tezi, Ege Üniversitesi, Bornova İZMİR, 1981
25. GÜÇER, Ş.; YARAMAZ, Ö.; TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi, Çevre Araştırmaları Grubu, 3-7 Kasım 1980, İSTANBUL
26. GÜÇER, Ş.; İnönü Üniversitesi, Spektroskopi Kış Okulu ders notları 24-30 Mart 1986, MALATYA
27. HOENIG, M.; BORGER, R.; Spect. Chim. Acta. 38B (5), 875-880 1983
28. IYENGAR, G.V.; SANSONI, B.; Technical Reports series No.197, International Atomic Energy Agency Vienna, 1980
29. JACKWERTH, E.; Z. Anal. Chem. 271, 120-125, 1974
30. JACKWERTH, E.; LOHMAR, J.; WITTLER, G.; Z. Anal. Chem. 266, 1-8 1973
31. JAGNER, D.; WESTERLUNG, S.; Anal. Chim. Acta, 117, 159-164, 1980
32. KADIOĞLU, R.; ANIL, Ş.; GÖRÜLŞEN, N.; KARABULUT, N.; Sert Çe--kirdekli Meyveleri Araştırma Projesi, Kayısı Islahı 1982 yıl. raporu, MALATYA
33. KESKİN, H.; Besin Kimyası Cilt I, 1981
34. KIMURA, M.; KAWANAMI, K.; Talanta, Vol.26, pp.901-903, 1979
35. KIRIMHAN, S.; SAĞLAM, M.T.; KARAKAPLAN, S.; Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fak. Ziraat Derg. 14. (3-4), 13-22, 1983
36. KOCAKERİM, M.; Çevre Sorunları Araştırma Merkezi, 6-8 Haziran 1983, ERZURUM
37. KORTE, F. (Ed.); Methodium Chemicum, Analytical Methods Vol.1. part B. 1974
38. KOSHIMA, H.; ONISHI, H.; Talanta, Vol.33, No.5, pp.391-396, 1985
39. Malatya Ticaret Borsası Bültenleri, 1980-1985
40. MATTSON, J.S.; MARK, H.B.; Activated carbon, Marcell Dekker New York, 1971

41. MIHM, U.; LEBERL, C.; Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Org. B164, 262-270  
1977
42. MINCZEWSKI, J.; CHWASTOWSKA, J.; DYBCZNSKI, R.; Separation  
and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis  
Ellis Horwood, New York, 1982
43. ÖZBEK, S.; Özel Meyvecilik, Çukurova Ziraat Fak. yayınları,  
128, ADANA, 1978
44. PHIPPS, D. A.; Metals and Metabolism, Clarendon press, Oxford,  
1976
45. PİPERAKİ, E.; BERNDT, H.; JACKWERTH, E.; Anal. Chim. Acta 100,  
589, 1978
46. SAİTO, İ.; KAWAMURA, N.; ARAKAWA, S.; OSHIMA, H.; URO, K.;  
Journal of Food Hygienic Society of Japan Vol. 24, No. 3  
1983
47. SCHNEIDER, E. O.; CHESNIN, L.; JONES, R. M.; Fertilizer solutions,  
12(4), 18-20 1968
48. SELESENİ, P.; Environmental Managemet of Agr. Waterheds  
International Ins. Apl. Sys. Analysis. Luvemburg, Austria,  
1983
49. SILLANPÄÖ, M.; Trace Elements in Soil and Agriculture FAO,  
Rome, 1972
50. STILES, W.; Trace Elements in Plants, Univesity Press,  
Cambridge, 1961
51. Tarımsal Yapı ve Üretim İstatistiği, Başbakanlık devlet  
İstatistik Enstitüsü, 2985
52. THOMPSON, L. M.; Soil and Soil Fertility Mc. Graw. Hill,  
Newyork, 1973
53. TÖLG, G.; Pure Apl. Chem., Vol. 55. No. 12, 1989--2006, 1983
54. TÜRKAN, İ.; Doğa Biyoloji dergisi Cilt 10, sayı. 1, 116-  
121, 1986
55. VANDERBORGHT, B.; GRIEKEN, R. V.; Anal. Chim. Acta, 89, 399-402  
1977
56. VARZU, M. E.; At. Abs. News 1. 11(2), 45, 1972
57. VERLOO, M. E.; Med. Fac. Land. Bouww. Rijksuniv. Gent. 47/4  
1205, 1982

58. WEST, T.S.; Bunseki Kagaku, Special Issue, S.103-115, 1981
59. WILLIAMS, D.R.; The Metals of Life, A solution Chemistry of metals ions in Biological Systems, Van Nostrand Reinhold, Newyork 1971
60. WILLIAMS, D.R.(Ed.); An Introduction to Bio-Inorganic Chemistry, Springfield. 1976
61. WOO, Soon-Ja and RYOO, Si-Saeng.; Korean J.Food.Sci. Technol. Vol.15, No.3, 1983
62. YIĞİT, V. ve diğeri ; TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi, Çevre Araştırma Grubu, 3-7 Kasım 1980, İSTANBUL

İNÖNÜ  
GENEL  
ÜNİVERSİTESİ  
İNFEK