

777026

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOĞU KARADENİZ BÖLGESİNDE YETİŞEN KARALAHANALARDA
(*Brassica oleracea var. acephala*) BAZI ELEMENT TAYİNLERİ

Ali GÜNDOĞDU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 04.01.2005
Tezin Savunma Tarihi : 27.01.2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2005

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Doğu Karadeniz Bölgesi'nde bol miktarda yetiştirilen ve tüketilen karalâhananın içerdiği bazı element düzeylerinin belirlenmesi amaçlandı. Yetiştirilen karalâhanalarda besin elementi seviyeleri önerilen ve diğer seviyelerle karşılaştırıldı. Tezde aynı zamanda değişik numune tipleri için çözünürleştirme ve tayin tekniklerinden bahsedildi.

Çalışmalarımız tamamlandığında, beklentilerimiz doğrultusunda, özellikle Trabzon'da yetiştirilip tüketilen karalâhanaların element içerikleri hakkında kısmi bir veri oluştu. Besin elementleri açısından zengin olduğu görülen karalâhananın tüketilmesi tavsiye edilirken, fazla tüketilmesi halinde ise iyot eksikliğine neden olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca incelenen karalâhanaların yetiştirildiği bazı topraklarda birkaç eser element miktarının yüksek çıkması, bölge halkının bilinçlendirilmesi gereğini düşündürmektedir.

Tezin başlangıcından tamamlanmasına kadar geçen sürede, başta her türlü destek, yardım ve değerli fikirleriyle tezin şekillenmesine olan katkılarından dolayı değerli hocam sayın Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar aşamaları ve tezin yazılmasına kadar tüm çalışmalarım esnasında sözlü ve fiili her konuda bana yardımlarını esirgemeyen değerli hocam sayın Öğr. Gör. Dr. Celal DURAN'a da en içten şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını ve fikirlerini aldığım saygıdeğer hocalarım sayın Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye ve sayın Y. Doç. Dr. Murat KÜÇÜK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Değerli katkılarından ve gösterdikleri ilgiden dolayı Arş. Gör. Volkan N. BULUT'a, Arş. Gör. Dr. Yaprak UYGUR'a ve Ormancılık Araştırma Müdürlüğü çalışanlarından Orman Yüksek Mühendisi Ayhan USTA'ya çok teşekkür ederim.

Son olarak, zor zamanlarımda bana manevi destek olan ve her konuda yardımcı olan eşim Ayşe GÜNDOĞDU'ya da teşekkür ederim

Ali GÜNDOĞDU

Trabzon 2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Besin Elementlerinin Sınıflandırılması.....	2
1.2.1. Mineral Olmayan Besin Elementleri.....	3
1.2.2. Mineral Besin Elementleri.....	4
1.2.2.1. Makro Besin Elementleri.....	5
1.2.2.2. Mikro Besin Elementleri (Eser Elementler).....	5
1.3. İnsan Vücudundaki Mineral Besin Elementleri ve Önemi.....	6
1.3.1. Florür.....	9
1.3.2. Klorür.....	10
1.3.3. İyot.....	10
1.3.4. Sodyum.....	11
1.3.5. Potasyum.....	12
1.3.6. Kalsiyum.....	12
1.3.7. Magnezyum.....	13
1.3.8. Demir.....	13
1.3.9. Bakır.....	14
1.3.10. Mangan.....	15
1.3.11. Çinko.....	15
1.3.12. Bor.....	16
1.3.13. Molibden.....	16

1.3.14.	Sülfür.....	17
1.3.15.	Fosfor.....	17
1.3.16.	Selenyum.....	18
1.3.17.	Kobalt.....	18
1.3.18.	Krom.....	19
1.3.19.	Vanadyum.....	19
1.3.20.	Lityum.....	19
1.3.21.	Germanyum.....	20
1.4.	Bitkilerdeki Mineral Besin Elementleri ve Önemi.....	20
1.4.1.	Besin Elementlerinin Bitkilerdeki Miktarları.....	21
1.4.2.	Besin Elementlerinin Bitkilerdeki Genel İşlevleri.....	23
1.4.3.	Bitkilerin Besin Elementi Alım Kaynakları.....	26
1.4.3.1.	Toprak.....	26
1.4.3.2.	Havasal Kaynaklar.....	31
1.4.4.	Eser Elementler ve Bitkiler İçin Önemi.....	32
1.5.	Lâhana.....	37
1.5.1.	Lahananın Faydaları.....	39
1.5.2.	Lahananın Türleri.....	40
1.5.3.	Karalâhana.....	41
1.6.	Bitki ve Toprağın İnorganik Analizi.....	46
1.6.1.	Bitki Analizleri.....	46
1.6.1.1.	Bitkilerden Numune Alma.....	47
1.6.1.2.	Bitki Numunelerinin Saklanması ve Ön İşlemler.....	51
1.6.2.	Toprak Analizleri.....	51
1.6.2.1.	Tarla Toprağından Numune Alma.....	52
1.6.2.2.	Toprak Numunelerinin Saklanması ve Ön İşlemler.....	54
1.6.3.	İnorganik Analiz İçin Numune Hazırlama.....	55
1.6.3.1.	Ayrıştırma Teknikleri.....	55
1.6.3.1.1.	Kuru Kül Etme.....	56
1.6.3.1.2.	Yaş Kül Etme (Yaş Yakma).....	57
1.6.3.1.3.	Mikrodalga İle Parçalama.....	62
1.6.3.1.4.	Sızdırmaz Bir Kapta Oksijen İle Yakma.....	65
1.6.3.1.5.	Eritiş İle Parçalama.....	66

1.6.3.1.6.	Seçimli Ekstraksiyon Yöntemleri.....	68
1.6.4.	Bitki ve Toprakta Azot ve Fosfor Tayinleri.....	70
1.6.4.1.	Toplam Azot Tayini.....	70
1.6.4.2.	Fosfor Tayini.....	74
1.7.	Atomik Spektrometri.....	79
1.7.1.	Atomik Spektrumlar.....	81
1.7.1.1.	Absorpsiyon Spektrumları.....	81
1.7.1.2.	Emisyon Spektrumları.....	82
1.7.2.	Atomik Absorpsiyon ve Atomik Emisyon Spektrometri.....	83
1.7.2.1.	Alevli Atomlaştırıcılar.....	83
1.7.2.2.	Alevlerin Özellikleri.....	84
1.7.2.2.1.	Atomik Spektrometride Alev Türleri.....	84
1.7.2.2.2.	Alev Sıcaklığının Etkileri.....	85
1.7.2.3.	Atomik Absorpsiyon Spektrometri.....	86
1.7.2.3.1.	Beer–Lambert Kanunları.....	86
1.7.2.3.2.	Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Kısımları.....	88
1.7.2.3.3.	AAS'de Çizgi Kalınlıkları (Bant Genişlemesi).....	94
1.7.2.3.4.	AAS'de Girişimler.....	95
1.7.2.4.	Atomik Emisyon Spektrometri.....	97
1.7.2.4.1.	Alevli Atomik Emisyon Spektrometri (FAAS).....	98
1.7.2.4.2.	Endüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektrometri (ICP–AES).....	99
1.8.	Analiz Yöntemleri.....	101
1.8.1.	Kalibrasyon Yöntemleri.....	101
1.8.1.1.	Standart Kalibrasyon Eğrisi.....	101
1.8.1.2.	En Küçük Kareler Yöntemi.....	102
1.8.1.3.	Korelasyon Katsayısı.....	105
1.8.1.4.	Standart Ekleme Yöntemi.....	106
1.8.1.5.	İç Standardı Yöntemi.....	108
1.9.	Verilerin Değerlendirilmesinde Genel Kavramlar.....	110
1.9.1.	Kesinlik (Tekrarlanabilirlik).....	110
1.9.2.	Doğruluk.....	110
1.9.3.	Duyarlılık.....	111
1.9.4.	Gözlenebilme Sınırı.....	111

1.9.5.	Tayin Sınırı.....	111
1.9.6.	Dinamik (Doğrusal) Aralık.....	112
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	113
2.1.	Giriş.....	113
2.2.	Materyal Ve Metot.....	113
2.2.1.	Numune Toplama.....	113
2.2.2.	Numune Hazırlama Ön İşlemleri.....	115
2.2.2.1.	Karalâhana Numuneleri.....	115
2.2.2.2.	Toprak Numuneleri.....	116
2.2.3.	Analizler.....	117
2.2.3.1.	Toplam Metal Analizleri.....	117
2.2.3.2.	Azot Analizleri.....	118
2.2.3.3.	Fosfor analizleri.....	119
2.2.4.	Sonuçların Hesaplanması.....	120
3.	BULGULAR.....	129
3.1.	Karalâhana Numunelerinin Makro Element İçeriklerinin Karşılaştırılması..	129
3.2.	Karalâhana Numunelerinin Eser Element İçeriklerinin Karşılaştırılması.....	129
3.3.	Toprak Numunelerinin Makro Element İçeriklerinin Karşılaştırılması.....	130
3.4.	Toprak Numunelerinin Eser Element İçeriklerinin Karşılaştırılması.....	130
4.	TARTIŞMA.....	138
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	157
6.	KAYNAKLAR.....	158
	ÖZGEÇMİŞ.....	165

ÖZET

Bitkilerin içerdği elementler, hem bitki hem de bunları tüketen canlılar açısından hayati önem taşır. Özellikle insanların beslenme amacıyla bol miktarda tükettiği sebzelerin içerdği elementlerin, miktarlarının belirlenmesi ve bilinmesi bir ihtiyaç ve gerekliliktir.

Bu çalışmada, Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yetişen karalâhanalarda ve yetiştikleri topraklarda bazı elementlerin miktarları tayin edilmiş, bulunan element seviyeleri, gerek bitkinin kendisi açısından, gerekse onu tüketenler açısından tartışılmış ve yorumlanmıştır. Hem karalâhanalarda, hem de yetiştikleri topraklarda makro element olarak Ca, Mg, Na, K, N ve P, eser element olarak da Fe, Cu, Mn ve Zn miktarları tayin edilmiştir. Buna ek olarak sadece topraklarda Co, Ni ve Pb miktarları belirlenmiştir. Ca, Na ve K analizleri Alev Fotometresi (FP) ile, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Ni ve Pb Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile, N Yakma Metodu (Combustion Method) ile ve P da UV-GB Spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

Farklı bölgelerden toplanan numunelerden elde edilen sonuçlar hem birbirleri ile hem de genel lahanaların literatürde bildirilen değerleriyle karşılaştırılmıştır. Belirlenen 18 pilot bölgeden toplanan karalâhanaların incelenen elementler açısından içeriklerinde farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu sonuç, karalâhanaların yetiştği toprakların ve diğer şartların farklı oluşuna bağlanmıştır.

18 pilot bölgenin dokuzu anayola yakın, dokuzu da anayoldan 6-12 km iç kısımlardan seçilmiştir. Çalışma sonucunda anayol kenarına yakın toplanan karalâhanaların ve yetiştikleri toprakların, özellikle eser element içeriklerinin, anayoldan uzak kısımdakilere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu farkın aşırı olmadığı, genelde literatürde bildirilen değerler içerisinde kaldığı görülmüştür.

İncelenen besin elementleri açısından karalâhananın oldukça zengin olduğu ve insanlar için günlük besin elementi alımının önemli bir kısmını karşılayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Karalâhana (*Brassica oleracea* var. *acephala*), Makro Besin Elementleri, Eser Elementler, AAS

SUMMARY

Partial Elemental Analysis for the Collards (*Brassica oleracea var. acephala*) Grown in Eastern Black Sea Region

The elements contained in plants have vital importance for both plant and for the living creatures consuming them. The determination of the quantity of these elements contained in vegetables which are especially consumed by human beings on a large scale for nourishment is a must and need.

In this study, the quantities of some of the elements contained in the collards grown in Eastern Black Sea Region and in the soils where the collards were grown were determined. These values were discussed and interpreted according to the plants' and from the consumers' point of view. Both for the collards and for the soils where they were grown, the quantities of Ca, Mg, Na, K, N and P as macro elements and Fe, Cu, Mn and Zn as micro elements (trace elements) were measured. In addition this, the quantities of Co, Ni and Pb only in soils were evaluated. The analysis of Ca, Na and K were carried out in Flame Photometer, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Ni and Pb in Atomic Absorption Spectrometer (AAS), N Combustion Method and P, UV-GB Spectrophotometer.

The results obtained for the samples taken from different regions were compared with each other and with the values given for the general cabbages in the literature. It was observed that the elemental contents of the collards collected from 18 different pilot locations were different. This result was attributed to the variation of the soils where the collards were grown and the variation of the conditions.

The collards were selected 9 pilot locations close to the highway and 9 of them 6–12 km away from the highway, which is in the inner part. At the end of the investigation, it was determined that especially the trace element contents of the collards collected from the vicinity of the highway and the contents of the soils where they were grown, was higher than the contents of the samples collected away from the highway. However it was observed that this difference was not too high and was generally within the values reported in the literature.

It is thought that collards are rich in nutritional elements investigated in this study and will provide an important quantity of the daily nutritional intake for humans.

Key Words: Collards (*Brassica oleracea var. acephala*), Macronutrient, Trace Element, AAS

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Besin çözeltilisinde bitki verimi ve metal içeriği üzerinde eser metal konsantrasyonlarının etkisi.....	32
Şekil 1.2.	Toprakta gelen eser elementlerin bitkiler tarafından biriktirilmesi.....	33
Şekil 1.3.	Eser element konsantrasyonunun minimum ve maksimum aralıklarında bitkinin verdiği tepkinin şematik diyagramı.....	35
Şekil 1.4.	Trabzon'un çeşitli kesimlerinde yetiştirilen karalâhanalardan görüntüleri.....	43
Şekil 1.5.	Artan besin elementi konsantrasyonuna karşı bitki gelişimi veya ürün veriminde meydana gelen değişimler.....	47
Şekil 1.6.	Örnekleme noktalarında (V) harfi şeklinde açılan bir çukur.....	53
Şekil 1.7.	Dörtleme yöntemi ile toprak örneğinin bölünerek alınması.....	55
Şekil 1.8.	Ticari bir asit parçalama sisteminin şematik görünümü.....	58
Şekil 1.9.	Bir ısıtıcı tabla kullanarak sediment, pis su ve toprakların asitle parçalanması için EPA'nın önerdiği bir işlem.....	59
Şekil 1.10.	Sediment, pis su ve toprakların bir ısıtıcı tabla üzerinde Sb, Ba, Pb ve As'in tayininde asitlerle parçalamada kullanılacak EPA'nın önerdiği bir işlem.....	60
Şekil 1.11.	Tahıl, et, balık ve sebze gibi yiyecek maddelerinin toplam metal tayini için kullanılacak tipik bir asitle parçalama işlemi.....	61
Şekil 1.12.	Mikrodalga parçalaması için bir orta basınçlı kap.....	64
Şekil 1.13.	Yüksek basınçlı mikrodalga parçalaması için bir bomba.....	64
Şekil 1.14.	12 kap ile kullanılabilen bir mikrodalga etüvü.....	65
Şekil 1.15.	Schöniger yakma aleti.....	66
Şekil 1.16.	Metaller için EDTA'nın kullanıldığı bir tekli ekstraksiyon işlemi.....	69
Şekil 1.17.	Metaller için asetik asidin kullanıldığı bir tekli ekstraksiyon işlemi.....	70
Şekil 1.18.	Hoskins buhar destilasyon cihazı.....	71

Şekil 1.19. Mikro kjeldahl yöntemi ile toprakta azot tayininin şematik uygulanması.....	73
Şekil 1.20. Topraklarda toplam fosfor tayini için uygulanabilecek bir yöntem.....	77
Şekil 1.21. Topraklarda bitkiler tarafından yararlanılabilir fosfor tayini için uygulanabilecek bir yöntem.....	78
Şekil 1.22. Atomik Spektrometri'nin başlıca bölümleri.....	80
Şekil 1.23. Sodyumun buharı için absorpsiyon spektrumunun bir bölümü ve elektronik geçişler.....	81
Şekil 1.24. Sodyumun üç emisyon çizgisinin kaynağı.....	82
Şekil 1.25. Eş merkezli borulu bir sisleştirici.....	83
Şekil 1.26. Laminer akışlı bir alev başlığı.....	84
Şekil 1.27. Alevin bölgeleri.....	85
Şekil 1.28. Işının numune tarafından absorplanması.....	88
Şekil 1.29. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin başlıca kısımları.....	88
Şekil 1.30. Oyuk katot lambanın şematik görünümü.....	89
Şekil 1.31. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.....	90
Şekil 1.32. Bir grafit fırın kesiti ve grafit tüp.....	91
Şekil 1.33. (a) Soğuk buhar tekniği ile cıvanın atomlaştırılmasında kullanılacak bir sistem (b) Hidrür oluşturarak atomlaştırmak için kullanılacak bir sistem.....	92
Şekil 1.34. Bunsen prizmalı bir monokromatör.....	93
Şekil 1.35. Bir rezonans çizgisinin atomik absorpsiyonu.....	95
Şekil 1.36. Kan serumunda Na ve K tayini için kullanılacak otomatik bir alev fotometresi.....	99
Şekil 1.37. Endüktif eşleşmiş plazma kaynağı.....	100
Şekil 1.38. Cu için kalibrasyon grafiği.....	102
Şekil 1.39. En küçük kareler metodu için noktaların ideal doğru denkleminde dikey sapması.....	103

Şekil 1.40. Standart Ekleme grafiği.....	108
Şekil 1.41. İç Standardı grafiği.....	110
Şekil 2.1. Karalâhana numunelerinin toplandığı pilot bölgeler.....	114
Şekil 2.2. Numunelerin çözünürleştirilmesinde kullanılan teflon beherli çelik blok (Teflon Bomba).....	116
Şekil 2.3. Fe için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	122
Şekil 2.4. Cu için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	123
Şekil 2.5. Mn için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	123
Şekil 2.6. Zn için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	124
Şekil 2.7. Cr için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	124
Şekil 2.8. Ni için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	125
Şekil 2.9. Co için standart Kalibrasyon Grafiği.....	125
Şekil 2.10. Pb için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	126
Şekil 2.11. Na için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	126
Şekil 2.12. K için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	127
Şekil 2.13. Ca için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	127
Şekil 2.14. Mg için Standart Kalibrasyon Grafiği.....	128
Şekil 2.15. Fosfor İçin Standart Kalibrasyon Grafiği.....	128
Şekil 3.1. Karalâhana numunelerinin makro besin elementi içerikleri.....	133
Şekil 3.2. Karalâhana numunelerinin mikro besin elementi içerikleri.....	133
Şekil 3.3. Karalâhanaların yetiştiiği toprakların makro element içerikleri.....	134
Şekil 3.4. Karalâhanaların yetiştiiği toprakların eser element içerikleri.....	134
Şekil 3.5. Karalâhanaların yetiştiiği toprakların Fe ve Mn içerikleri.....	135
Şekil 3.6. Anayol kenarına yakın ve anayoldan uzak olarak toplanan karalahana numunelerinin makro element içerikleri açısından incelenmesi.....	136

Şekil 3.7. Anayol kenarına yakın ve anayoldan uzak olarak toplanan karalahana numunelerinin eser element açısından karşılaştırılması.....	137
Şekil 4.1. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhanalarda makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	142
Şekil 4.2. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhanalarda eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	143
Şekil 4.3. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhana topraklarında makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	143
Şekil 4.4. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhana topraklarında eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	144
Şekil 4.5. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhana topraklarında eser element (Fe ve Mn) içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	144
Şekil 4.6. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhanalarda makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	145
Şekil 4.7. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhanalarda eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	145
Şekil 4.8. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhana topraklarında makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	146
Şekil 4.9. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhana topraklarında eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	146
Şekil 4.10. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhana topraklarında eser element (Fe ve Mn) içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	147
Şekil 4.11. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhanalarda makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	147

Şekil 4.12. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhanalarda eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	148
Şekil 4.13. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhana topraklarında makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	148
Şekil 4.14. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhana topraklarında eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	149
Şekil 4.15. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhana topraklarında eser element (Fe ve Mn) içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	149
Şekil 4.16. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhanalarda makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	150
Şekil 4.17. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhanalarda eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	150
Şekil 4.18. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhana topraklarında makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	151
Şekil 4.19. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhana topraklarında eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	151
Şekil 4.20. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhana topraklarında eser element (Fe ve Mn) içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması.....	152
Şekil 4.21. 1, 6, 14, 16 ve 17 nolu karalâhana numunelerinin eser element içerikleri açısından diğer numunelerle karşılaştırılması.....	152
Şekil 4.22. 14 1, 6, 14, 16 ve 17 nolu karalâhana topraklarının eser element içerikleri açısından diğer numunelerle karşılaştırılması.....	153
Şekil 4.23. 1, 6, 14, 16 ve 17 nolu karalâhana topraklarının eser element içerikleri açısından diğer numunelerle karşılaştırılması.....	153
Şekil 4.24. Artan toprak konsantrasyonuna karşın karalâhanaların Cu'ı biriktirmeye karşı eğilimleri.....	155

Şekil 4.25. Artan toprak konsantrasyonuna karşın karalâhanaların Mn'ı biriktirmeye karşı eğilimleri.....	155
Şekil 4.26. Artan toprak konsantrasyonuna karşın karalâhanaların Zn'yu biriktirmeye karşı eğilimleri.....	156
Şekil 4.27. Artan toprak konsantrasyonuna karşın karalâhanaların Fe'i biriktirmeye karşı eğilimleri.....	156



TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1.	Toksik elementler tarafından etkilenen vücut organ ve dokuları.....	2
Tablo 1.2.	Tüm bitkiler ve insanlar için mutlak gerekli elementler.....	4
Tablo 1.3.	Yetişkin insanların günlük alması gereken mineral element miktarları.....	7
Tablo 1.4.	Seçilmiş bazı mineral elementlerin insan vücuduna yararları.....	7
Tablo 1.5.	Çeşitli bitki türlerinin olgun lif dokularında makro elementlerin yaklaşık konsantrasyonları.....	22
Tablo 1.6.	Çeşitli bitki türlerinin olgun lif dokularında eser elementlerin yaklaşık konsantrasyonları.....	22
Tablo 1.7.	Bitkiler için mutlak gerekli makro elementlerin formları ve başlıca fonksiyonları.....	24
Tablo 1.8.	Bitkiler için mutlak gerekli eser elementlerin formları ve başlıca fonksiyonları.....	25
Tablo 1.9.	Çeşitli topraklarda makro elementlerin toplam konsantrasyonları.....	27
Tablo 1.10.	Çeşitli topraklarda mevcut eser elementlerin toplam konsantrasyonları...	28
Tablo 1.11.	Aynı ekosistemdeki bir siteden alınan çeşitli bitki türleri arasında eser element içeriğindeki değişimler.....	34
Tablo 1.12.	Çeşitli sebze ve baklagillerin kalori değerleri.....	38
Tablo 1.13.	Çeşitli sebzelerin makro element içeriklerinin yeterli seviyeleri.....	44
Tablo 1.14.	Çeşitli sebzelerin eser element içeriklerinin yeterli seviyeleri.....	45
Tablo 1.15.	Çeşitli lahanalar türlerinde makro elementlerin sınır miktarları.....	45
Tablo 1.16.	Çeşitli lahanalar türlerinde eser elementlerin sınır miktarları.....	46
Tablo 1.17.	Çeşitli sebzelerden doğru numune alma tekniğini gösteren tablo.....	49
Tablo 1.18.	Yaş yakma için kullanılan bazı yaygın asitler.....	58
Tablo 1.19.	Yaygın olarak kullanılan eritiş maddeleri.....	67

Tablo 1.20. Bitkiler için çeşitli seçimli ekstraksiyon yöntemleri.....	68
Tablo 1.21. Atomik Spektrometri'nin sınıflandırılması.....	80
Tablo 1.22. Atomik Spektrometri'de Kullanılan Alevler.....	85
Tablo 1.23. Farklı konsantrasyonlarda bir seri standart Cu çözeltileri için absorpsiyon değerleri.....	101
Tablo 1.24. En küçük karelerle doğru denkleminin formülü için verilerin hesaplanması.....	104
Tablo 1.25. En küçük karelerle dikey sapma için verilerin hesaplanması.....	104
Tablo 1.26. Korelasyon katsayısının hesabı.....	106
Tablo 2.1. Karalahana numunelerinin toplandığı 18 pilot bölge.....	114
Tablo 2.2. Tayin edilen elementlerin dalga boyları.....	118
Tablo 2.3. Elementler için belirlenen doğrusal aralıklar.....	121
Tablo 2.4. Eser elementlerin kalibrasyon grafikleri için standart metal çözeltilerinin konsantrasyon ve absorpsiyon değerleri.....	121
Tablo 2.5. Makro elementlerin kalibrasyon grafikleri için standart çözeltilerinin konsantrasyonlarıyla absorpsiyon ve emisyon şiddeti değerleri.....	122
Tablo 3.1. Karalahana numunelerinin makro ve mikro besin elementi içerikleri.....	131
Tablo 3.2. Karalahana topraklarının makro ve mikro besin elementi içerikleri.....	132
Tablo 3.3. İncelenen karalahana numunelerinin anayol kenarına yakın ve anayoldan uzak olarak iki farklı açıdan makro ve mikro element içerikleri için bir genelleme.....	135
Tablo 3.4. İncelenen karalahanaların makro ve mikro element içerikleri için bir genelleme.....	136
Tablo 4.1. Makro ve mikro elementlerin topraktan karalahanaya transfer katsayıları	154

SEMBOLLER DİZİNİ

Σ	: Toplam
$\mu\text{g g}^{-1}$: Mikrogram/gram (ppm)
$\mu\text{mol g}^{-1}$: Mikromol/gram
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometri
Abs	: Absorbans
AES	: Atomik Emisyon Spektrometri
AFS	: Atomik Floresan Spektrometri
APDC	: 1-pirolidin-karbondioksit asit
BAC	: Biologic Absorption Coefficiency, Biyolojik Absorpsiyon Katsayısı
BSS	: Bağlı Standart Sapma
C	: Konsantrasyon
DCP	: Doğru-Akım Argon Plazma
DDDC	: Dietilamonyum dietilditiyokarbamat
d_i	: Ortalamadan sapma veya dikey sapma
DTPA	: Dietiltriainpentaasetik asit
E	: Mutlak hata
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
EPA	: Environmental Protection Agency, Çevre Koruma Ajansı
E_r	: Bağlı hata
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GFAAS	: Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometri
ICP	: Inductive Coupled Plasma, Endüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	: Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri
kW	: Kilowatt
m	: Eğim
meg	: Miliekiyalengram
mg kg^{-1}	: Miligram/kilogram (ppm)
mg L^{-1}	: Litrede miligram sayısı
MHz	: Megahertz
MIBK	: 4-metilpentan-2 on (Metil izobutilketon)

mol L^{-1}	: Litrede mol sayısı
nm	: Nanometre
P	: Geçen ışın şiddeti
P_0	: Gelen ışın şiddeti
ppm	: Part Per Million, Milyonda bir kısım
ppt	: Part Per Thousand, Binde bir kısım
r	: Korelasyon katsayısı
RDA	: Recommended Daily Allowance, Günlük Tavsiye Edilen Alım Miktarları
RDI	: Reference Daily Intakes, Referans Günlük Alım
s	: Standart sapma
S_c	: y'yi kesim noktasının standart sapması
S_m	: Eğimin standart sapması
S_y	: y değerleri için standart sapma
T	: Geçirgenlik
TF	: Transfer Faktörü
\bar{x}	: Ortalama
XRF	: X-Işını Floresans
ϵ	: Molar absorptivite katsayısı
λ	: Lamda, dalga boyu

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Mineral besin elementleri, canlıların gelişimi ve hayatlarını devam ettirebilmeleri açısından hayati önem taşırlar. Mineral elementler, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için enerji ve besin kaynaklarıdır. Tek başına *mineral* kelimesi de “bitkilerin, hayvanların ve insanların vücut fonksiyonlarını sağlıklı bir şekilde sürdürebilmeleri için demir, potasyum, kalsiyum gibi mikro ve makro elementler” anlamına gelmesine karşın daha geniş bir ifadedir ve doğada kendiliğinden oluşan, belli bir kimyasal formda ve kristal yapıda bulunan inorganik türler ya da maddeler anlamına da gelir.

Canlı sağlığı açısından, özellikle de insan sağlığı açısından mineral elementlerin çeşitli gıdalar aracılığı ile günlük belli oranlarda vücuda alınmaları zorunludur. Her bir mineral elementin hem bitki hem de insan bünyesinde birbirlerini tamamlayan farklı fonksiyonları vardır ve bu çok çeşitli mineral elementlerin sadece bir tanesinin bile eksikliği çok ciddi zararlara neden olabilmektedir. Tam tersine, bu elementlerden birinin aşırı miktarda bulunması da insan veya bitkide toksik (zehir) etkiye yol açabilmektedir. Ayrıca hem bitki bünyesinde hem de insan vücudunda çok az miktarları bile toksik etkiye neden olabilecek bazı elementlerin de hiç olmaması gerekir. Kurşun, kadmiyum, cıva ve alüminyum gibi insan vücudu için gerekli olmayan toksik metallerin aşırı birikmesi, vücut hücrelerindeki gerekli eser elementler üzerinde dengesizlikler oluşturabilir. Bu durum çeşitli doku ve organların fonksiyonlarını ciddi bir şekilde etkiler (Tablo 1.1).

Genelde bitki için gerekli bir element insanlar için de gereklidir. O halde bitkiler, özellikle de sebzeler insan vücudunun fonksiyonlarını sağlıklı bir şekilde sürdürebilmesi için bulunmaz bir besin ve enerji kaynaklarıdır. Mineral açıdan zengin bitkisel kaynaklar, vücut için gerekli mineralleri temin etmede önemli rol oynarlar.

Bazı ülkelerde, özellikle gelişmemiş ülkelerde yaşayan insanlar yetersiz beslenmeden kaynaklanan sorunlar yaşamaktadır. Vücut için gerekli mineraller yeteri kadar alınmadığı takdirde, vücudun çoğu fonksiyonlarında aksamalar oluşur. Keza aynı durum bitkiler için de geçerlidir. Yetiştigi ortamdan çeşitli sebeplerle yeteri kadar mineral alamayan bir bitkinin gelişimi tam olmayacağı için hem ticari açıdan veriminde, hem de besinsel değerinde düşüşler olabilecektir.

Tablo 1.1. Bazı toksik elementler tarafından etkilenen vücut organ ve dokuları (Schauss, 2004).

Toksik Element	Etkilenen Doku veya Organ
Alüminyum (Al)	Mide, kemikler, beyin
Arsenik (As)	Hücreler (hücreesel metabolizma)
Kadmiyum (Cd)	Renal böbrek korteksi (zarı), kalp, beyne giden kan damarları, beynin iştah ve koku merkezi, tüm kanser tiplerinin oluştuğu her yerde
Kurşun (Pb)	Kemik, karaciğer, böbrek, pankreas, kalp, beyin, sinir sistemi
Cıva (Hg)	Sinir sistemi, beynin iştah ve ağrı merkezleri, bağışıklık sistemi, hücre membranları

Her bitki türü farklı sayıda ve farklı miktarda mineral içerir. Mineral içeriği yüksek ve gelişimi maksimum olan sebzelerin besleyici özellikleri de fazla olacağından, sebzelerin mineral içerikleri açısından sınıflandırılmaları gerekir. Bu nedenle bitkilerin mineral içeriklerinin ve miktarlarının bilinmesine ihtiyaç vardır.

1.2. Besin Elementlerinin Sınıflandırılması

Elementleri, hem bitki için, hem de insanlar için gerekli besin elementleri olmak üzere iki şekilde inceleyebiliriz. Bu elementlerin birçoğu hem insan, hem de bitkide ortaktır.

Tüm bitkilerin büyümesi ve gelişimi için önemli olduğu bilinen 16 kimyasal element vardır. Bu elementler hidrojen (H), oksijen (O), karbon (C), azot (N), fosfor (P), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), potasyum (K), kükürt (S), bor (B), demir (Fe), bakır (Cu), mangan (Mn), çinko (Zn), molibden (Mo) ve klor (Cl)'dur (Kacar ve Katkat, 1992; Street ve Kidder, 1997). Tisdale vd (1985), bitkiler için mutlak gerekli olan bu elementler listesine sodyum (Na), kobalt (Co), vanadyum (V) ve silisyum (Si)'u da ilave etmiştir. Ayrıca Kabata-Pendias ve Pendias (2000)'a göre brom (Br), iyot (I), nikel (Ni), rubidyum (Rb) ve titan (Ti)' da bitkilerin gelişimi için gereklidir. Bitkilerin yaşamları için mutlak gerekli olan bu elementlere *bitki besi(n) elementleri*, *bitki besin maddeleri* veya sadece *bitki*

besinleri denilmektedir. Ancak böyle bir sınıflandırmayı insanlar için tam olarak yapamayız.

Yukarıda sıralanan elementlerin hemen hepsi insan vücudu için de mutlak gereklidir. İnsan vücudu çok karmaşık bir yapıya sahiptir ve bazı fonksiyonlarının sırrı hala çözülememiştir. Bitkiler, yukarıda açıklandığı gibi sadece 16 besin elementine ihtiyaç duyarken, insan vücudu, fonksiyonlarını maksimum kullanabilmesi için abartısız 80 civarında minerale ihtiyaç duyar. Dolayısıyla bu minerallerin büyük bir bölümünü çok çeşitli dış kaynaklardan almak zorundadır (URL-1, 2004). Ancak yine de insan vücudu için mutlak gerekli elementleri genel başlıklar halinde sıralarsak, yukarıda bitkiler için gerekli 16 elemente aynı şekilde insanlar da ihtiyaç duyar. Bu elementlerin yanında insanlar, dışarıdan almak zorunda oldukları sodyum (Na), selenyum (Se), vanadyum (V), flor (F), iyot (I), krom (Cr), kobalt (Co), germanyum (Ge) ve nikel (Ni)'e de az ya da çok ihtiyaç duyarlar. Gerekli mineral elementler bitkiden bitkiye farklılık gösterirken, elbette ki insandan insana böyle bir farklılık gözlenmez.

İnsanların ve bitkilerin ihtiyaç duydukları bu elementleri iki ana gruba ayırabiliriz: mineraller ve mineral olmayanlar.

1.2.1. Mineral Olmayan Besin Elementleri

Mineral olmayan besin elementleri hidrojen (H), oksijen (O) ve karbon (C)'dur. Bu besin elementleri hava ve suda bulunur. Fotosentez olarak adlandırılan işlemde bitkiler, su (H_2O –hidrojen ve oksijen) ve karbon dioksiti (CO_2 –karbon ve oksijen) nişasta ve şekere dönüştürmek için güneşten aldıkları enerjiyi kullanırlar. Bu nişasta ve şeker molekülleri bitkilerin besin kaynaklarıdır. Aynı şekilde hidrojen, oksijen ve karbon insan vücudunun temel yapı elemanlarıdır. Vücudun % 66'sının su olduğu ve karbonunda tüm yapılarda ana element olduğu düşünüldüğünde, bu elementlerin öneminin ne kadar büyük olduğu görülmektedir.

1.2.2. Mineral Besin Elementleri

Bitkiler ve insanlar için gerekli olan bu 3 mineral olmayan elementin dışında kalanlara da mineral elementler denir. Bunların *makro elementler* ve *mikro elementler*

(*eser elementler*) diye ikiye ayrılarak gruplandırılması çok yaygındır (Kacar ve Katkat, 1998). Bitki ve insan gelişimi için mutlak gerekli elementler Tablo 1.2’de gösterildiği şekilde sınıflandırılabilir.

Bununla birlikte daha değişik gruplandırmalar da yapılmaktadır. Burada öncelikle makro element ve mikro element ifadelerinin ne anlama geldiğinin açıklanması gerekir. Makro elementler bitki ve insan tarafından nispeten fazla miktarda ihtiyaç duyulan ve bitki ve insanda fazla miktarda bulunan elementlere denilmektedir. Mikro elementler ise, bunun tersine, bitki bünyesinde ve insan vücudunda az bulunan ve dışardan az miktarda alınan elementlerdir.

Tablo 1.2. Tüm bitkiler ve insanlar için mutlak gerekli elementler (Bergman, 1992 ve URL-1, 2004)

Mineral Olmayan Temel Elementler	Mineral Besin Elementleri					
	Makro Besin Elementleri		Mikro Besin Elementleri			
	Hem insan hem bitki için		Bitkiler için		İnsanlar için	
C	N	B	(Al)	B	I	
H	P	Cl	(Co)	Cl	V	
O	Ca	Fe	(Ni)	Fe	Ge	
	Mg	Mn	(Si)	Mn	Cr	
	K	Cu	(V)	Cu	Ni	
	S	Mo		Mo	Co	
	(Na)	Zn		Zn	Se	
				F		

Not: Parantez içerisinde gösterilen elementler, kimi bitkiler için mutlak gereklidir ve bu konuda tartışmalar sürmektedir. Parantez içerisinde yazılan Na insanlar için mutlak gereklidir.

1.2.2.1. Makro Besin Elementleri

Bitkilerde makro düzeyde besin elementleri *majör* veya *birincil* ve *minör* veya *ikincil* besin elementleri olarak iki gruba bölünebilir.

Majör besin elementleri; azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K)’dur. Bu ana besin

elementleri, bitkilerin gelişimi ve hayatta kalabilmeleri için çok fazla tüketildiklerinden toprakta sıkça eksiklikleri görülür.

Minör besin elementleri; kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve kükürt (S)'tür. Bu elementler genelde toprakta yeteri kadar mevcuttur.

İnsanlar için genel olarak bu elementlerin hepsine birden makro mineraller denebilir.

1.2.2.2. Mikro Besin Elementleri (Eser Elementler)

Yaşayan organizmalar için çok az miktarlarda gereken elementler için literatürde eser element, mikro besin, mikro element gibi çeşitli tanımlamalar kullanılmıştır. Mikro besin tanımı, bitkiler için gerekli olan yedi eser elemente, yani bakır (Cu), bor (B), çinko (Zn), demir (Fe), klor (Cl), mangan (Mn), molibden (Mo)'e ve buna ilaveten insanlar için gerekli olan selenyum (Se), vanadyum (V), flor (F), iyot (I), krom (Cr), kobalt (Co), germanyum (Ge) ve nikel (Ni)'e verilen isimdir. Bu durumda eser element tanımı; bitkilerde ve insanlarda çok az miktarlarda bulunan, fakat metabolizmanın gelişimi için mutlak gerekli olan elementler olarak yapılabilir.

Ancak pratikte mikro elementlerin öneminin makro elementlere göre daha az olduğu gibi çok yanlış bilgilendirmeler olduğuna sıkça tanık olunmaktadır. Böyle bir düşünce tamamen yanlıştır. Fizyolojik bakımdan mikro elementlerin önemi, makro elementlerden daha az değildir. Çünkü hangi besin elementi olursa olsun, ortamda yeter miktarda bulunmaması halinde, bitki ve insanın normal bir şekilde gelişmesi ve sağlıklı bir şekilde yaşayabilmesi mümkün değildir. Çünkü diğer tüm besin elementleri yeter miktarda olsa bile, tek bir mikro besin elementinin aşırı noksanlığı bitki ve insanın gelişimini engeller.

Metal olan eser elementlerden bahsederken ağır metal kavramı sık sık kullanılır. Ağır metal tanımı çok net olmamakla birlikte, atom ağırlığı nispeten büyük olan ve insanlar üzerinde sağlık sorunlarına neden olan metaller için kullanılır. Fakat bu gruba atom ağırlığı 24 olan krom ile metal olmayan arsenik ve selenyum da dahil edilir.

1.3. İnsan Vücudundaki Mineral Besin Elementleri Ve Önemi

Mineraller sağlıklı bir yaşam için mutlak gereklidir. İnsan vücudu, yukarıda da belirtildiği gibi, fonksiyonlarını maksimum düzeyde çalıştırabilmesi için 80'in üzerinde mineralden faydalanır. Bitkilerden ve topraklardan çok fazla besin tüketsek bile, hatta en sağlıklı yiyecekleri yesek bile, ihtiyacımız olan tüm mineralleri yine de tam olarak alamayız. Mineraller açısından yetersiz beslenmenin kanıtları, aşağıda maddeler halinde sıralandığı gibi hem küçük hem de ciddi şekilde çeşitli sağlık problemleridir:

- Enerji kaybı,
- Erken yaşlanma,
- Duyuların zayıflaması ve osteoporoz (kemik erimesi),
- Kalp hastalıkları,
- Kanser vs.

Pek çok durumda bu gibi rahatsızlıklar uygun mineral alımı ile baş göstermeden engellenebilir. Bu nedenle insanların bu mineralleri günlük belli oranlarda düzenli bir şekilde almaları gerekir (URL-1).

Vitaminlerin ve minerallerin günlük alınması gereken miktarları (RDA, Recommended Daily Allowance) USA National Academy of Science tarafından tespit edilmiştir. Bu akademik birim, her yaş grubu için hem kadın hem de erkeklerin günlük alması gereken miktarları ve besinlerin, içerdikleri vitamin ve minerallere göre sınıflandırılmasını da (RDI, Reference Daily Intake) bir çizelge halinde sunmuştur (URL-12, 2004). Tablo 1.3, yetişkin kadınların ve erkeklerin günlük alması gereken mineral seviyelerini göstermektedir.

Minerallerin faydaları hakkında ne kadar çok bilgi sahibi olursak, kendi sağlığımızın iradesini o kadar elimize alabiliriz. Çeşitli mineral elementlerin insan vücudunda oynadığı önemli roller genel hatları ile Tablo 1.4'te verilmiştir.

Her canlı hücre uygun yapı ve fonksiyonları için minerallere bağımlıdır. Mineraller, kan ve kemik oluşumu, vücut sıvılarının doğru oluşumu, sağlıklı sinir fonksiyonları gibi pek çok vücut fonksiyonu için gereklidir. Vitaminler gibi koenzim fonksiyonuna sahip mineraller, vücudun enerji üretimi, büyümesi ve iyileşmesi gibi fonksiyonlarını yerine getirmesine imkân verir (Alvarez, 2002).

Tablo 1.3. Yetişkin insanların günlük alması gereken mineral element miktarları (RDA) (Collins, 2004 (a); URL-5, 2004; Cheraskin, 2004; Snow, 2004; National Academies, 2001; Grusak ve Pena, 1999).

Mineral Element	Normal Seviye	Tolere Edilebilir (Maksimum)
Kalsiyum (Ca)	800 – 1200 mg	2500 mg
Magnezyum (Mg)	280 – 400 mg	
Sodyum (Na)	500 mg	
Potasyum (K)	2000 – 3500 mg	
Fosfor (P)	800 – 1200 mg	4.000 mg
Klor (Cl)	750 mg	
İyot (I)	80 – 150 µg	1000 µg
Flor (F)	1.5 – 4 mg	8 mg
Demir (Fe)	10 – 18 mg	45 mg
Mangan (Mn)	2.5 – 7 mg	11 mg
Bakır (Cu)	1.5 – 3 mg	10 mg
Çinko (Zn)	12 – 15 mg	40 mg
Molibden (Mo)	150 – 500 µg	1700 µg
Bor (B)	2 – 3 mg	20 mg
Krom (Cr)	50 – 200 µg	1000 µg
Selenyum (Se)	50 – 100 µg	400 µg

Tablo 1.4. Seçilmiş bazı mineral elementlerin insan vücuduna yararları (Schauss, 2004).

Mineral Element	Fonksiyonu
Kalsiyum (Ca)	Sağlıklı kemik ve dişlerin devamı ve gelişimi için gerekli
Krom (Cr)	Glikoz metabolizmasına yardımcı ve kan şekeri düzenleyicisi
Kobalt (Co)	Kırmızı kan hücrelerinin oluşumuna katkıda bulunma
Bakır (Cu)	Kırmızı kan hücrelerinin normal oluşumu ve merkezi sinir sistemine katkıda bulunma

Tablo 1.4'ün devamı. Seçilmiş bazı mineral elementlerin insan vücuduna yararları

Mineral Element	Fonksiyonu
İyot (I)	Metabolizmayı desteklemesi açısından tiroid hormonuna gerekli olması
Demir (Fe)	Kırmızı kan hücrelerinin oluşumu için gerekli olması
Magnezyum (Mg)	100'den fazla enzimin aktivasyonu, sinir ve kas fonksiyonuna yardımcı
Molibden (Mo)	Büyümenin ve gelişimin normal olmasına yardımcı
Fosfor (P)	Güçlü kemik ve diş sağlığının devamı ve gelişimi için kalsiyumla beraber çalışır. Diğer besinlerin kullanımını artırır.
Potasyum (K)	Kalp atışlarının regülasyonu, sıvı akış dengesinin devamı ve kas kasılmasına yardımcı
Selenyum (Se)	Anahtar bir antioksidan enzimin mutlak gerekli bileşeni, normal büyüme ve gelişim için gerekliliği
Sülfür (S)	Kas proteini ve tüyü için gerekli
Çinko (Zn)	Sindirimde, metabolizmada, üremede gerekli 200'den fazla enzimin gerekli kısımlarında ve yaraların iyileşmesinde

Mineraller 3 temel sınıfta toplanır; metalik, şelatlaşmış ve kolloidal mineraller. Metalik mineraller saf elementel formlarda ya da sodyum klorür ve çinko sülfat gibi tuz formlarda bulunurlar. Bu tür mineraller özellikle besinsel alımlarda en yaygın kullanılan formlardır. Genelde minerallerin en kolay elde edilen formudur. Fakat başlıca dezavantajları, absorpsiyon yeteneklerinin diğer mineral şekillerine göre en az olmasıdır.

Şelatlaşmış mineraller vücut için daha kullanışlıdır. Şelatlaşma ya laboratuvar ortamında oluşturulabilir, ya da doğada kendi kendine oluşur. Metalik bir mineral doğada, örneğin amino asit gibi bir organik molekülle şelatlaşmış haldedir. Aslında amino asit metalik minerali çevreler ve onun çözünürlüğüne ve kullanımına yardımcı olur. Mineral

şelatlar biyolojik açıdan vücuda daha fazla yararlıdır ve kullanımları da daha kolaydır. Şelatlaşmış minerallere örnek olarak; magnezyum aspartat (nötral aspartik asitle şelatlaşmış magnezyum) ve krom pikolinat (pikolinik asitle şelatlaşmış krom) verilebilir. Pek çok durumda şelatlaşmış mineraller, vücuttaki absorpsiyon ve asimilasyon işlemlerinde metalik minerallere göre % 40 daha fazla etkindir.

Kolloidal mineraller doğada kolloid halde bulunurlar. Yani, su gibi bir ortamda kolayca dağılabilen küçük parçacıklardır. Bu mineraller çok küçük parçacıklardan oluştuğu için, yüzey alanlarında artışlar olur. Böylece dağıldıkları çözücüye daha fazla maruz kalırlar. Bu nedenle kolloidal mineral parçacıkları, dağılabilecekleri su ya da bir çözücü ortamında fazla bırakılmaları durumunda çözünürlüklerinde, absorpsiyonlarında, biyolojik yararlılıklarında ve vücut için kullanılabilirliklerinde büyük artışlar olur. Bitkisel kaynaklardan elde edilen koloidal mineraller en iyi mineral formlardır. Bunun nedeni sadece çözünürlüklerinin daha fazla olması değil, aynı zamanda doğal bitki dokusu ile donatılmış olmalarıdır. Bu durum onlara şelat ve metalik minerallerin tüm avantajlarını ve belki de daha fazlasını verir (URL-1, 2004 ve Clayman, 1989).

Aşağıda vücut için gerekli bazı mineral elementler hakkında genel bilgiler verilmiştir (URL-1, 2004 ve URL-6, 2004).

1.3.1. Florür

Florür, diş ve kemik sağlığı için gereklidir. Dişi çürümeden ve oyuklardan koruyan sert mine oluşumuna yardımcı olur ve kemiklerin gücünü ve sağlamlılığını artırır. Florürün diş çürümelerini azaltıcı etkisi, dişleri henüz çıkmaya başlayan küçük çocukların minerallere maruz kalmaları durumunda en fazladır. Yeni çıkacak dişler flor sayesinde güçlü ve sağlam bir şekilde çıkar.

Aşırı florür vücutta kötü etkilere neden olabilir: 2 ila 8 ppm seviyelerinde dişlerde yumuşama ya da renksizleşme olabilir. 8 ppm üzerinde ise florür, büyüme ve gelişim üzerinde toksik etkilere neden olabilir. Kemiklerin kırılma hızına ve temel vücut sistemlerinin bozulmasına neden olur. 50 ppm flor ise ölümcül zehirlenmeye neden olabilir.

Kaynakları: Florlu su, kurutulmuş deniz yosunu, deniz ürünleri, özellikle sardalya ve salmon, peynir, et, çay ve yüksek kalitede pek çok besin içeren hap türü kaynaklar.

1.3.2. Klorür

Yaşam için küçük miktar klorür zorunludur. İdrarın bir kısmını oluşturur. Klorür sodyum ile hücresel sıvıda bulunur ve vücut ağırlığının yaklaşık % 0.15'ini oluşturur. Klorür, sodyum ve potasyumla birlikte tüm vücut sıvılarının pH'sının uygun dağılımını ve sağlıklı sinir ve kas fonksiyonunu sağlar. Bağımsız olarak klorür, sindirim ve atık yok etmeye katkıda bulunur. Klorür, besinleri sindirmede en önemli sıvılardan olan hidroklorik asidin ana bileşenidir.

Klorür eksikliği nadiren görülmesine karşın, aşırı terleme, kusma veya ishale neden olabilir. Düşük klorür seviyesi vücut sıvılarının bazikleşmesi, dehidrasyon ve idrarda potasyum azlığına neden olur. İşlenmemiş doğal gıdalar insan sağlığı için gereğinden fazla klorür sağlar. Bir tutam sofr tuzu günlük ihtiyacın üçte birini karşılar. Klorür fazlalığı toksik etki oluştursa da fazla klorür idrarla dışarı atılır.

Kaynakları: Maden suları, kereviz, marul, zeytin, çavdar, deniz suyu, deniz otu ve domates.

1.3.3. İyot

İyot, insan vücudu için gerekli olduğu anlaşılan ilk minerallerden biridir. Yüz yıllardır guatr olarak bilinen tiroid bezi büyümesini önlemede ve tedavi etmede etkili olduğu bilinmektedir. İyot birkaç tiroid hormonunun bir parçası olduğundan, besin metabolizmasını, sinir ve kas fonksiyonlarını, tırnak, saç, deri ve diş durumu ve fiziksel ve zihinsel gelişimi güçlü bir şekilde etkiler. Ayrıca iyotun beta karoteni A vitaminine çevirdiğine inanılır.

İyot bulunması oldukça kolay bir mineraldir. Deniz besinleri: esmer su yosunu, deniztarakları, deniz yosunları, ıstakoz, istiridye ve sardalye iyi iyot kaynaklarıdır. Ayrıca diğer tuzlu su balıkları da en zengin iyot kaynakları arasındadır. İyotça zengin topraklarda yetişen sebzeler de bu mineralin mükemmel kaynakları arasındadır. Bunun yanında her bir gram tuz başına yaklaşık 70 mikrogram iyot ilaveli sofr tuzları da günlük kullanılacak kaynaklar arasındadır. Bunun sebeplerinden biri de özellikle bu bölgede sıkça görülen guatr hastalığından dolayıdır. Deniz ürünleri ve iyotlu tuz alımları devam ettiği müddetçe ilave bir iyot alımı gerekli olmayabilir. Ayrıca guatrojen olarak bilinen maddeleri içeren bazı besinler vardır ki, bunlar iyot kullanımını bloke ederler ve vücutta iyot eksikliği

belirtileri görülür (guatr). Bu besinler; şalgam, hardal, cassava kökü, fasulye, yerfıstığı, çamfıstığı ve darıdır. Pişirme guatrojenleri genelde etkisiz hale getirir.

Gelişmede gerekli rolünden dolayı hamile kadınların, zihinsel geriliği ve cretinizmi (bebeklerde bir cücelik formu) önlemek için bebeklerinin ve kendilerinin yeterince iyot alıp almadıklarına dikkat etmeleri gerekir. Günlük maksimum iyot alımı 1 mg'ı aşmamalıdır.

İyot aynı zamanda bir antiseptik olarak da kullanılabilir. Antiseptikler bakterilerin ortamda büyümelerini engeller ve muhtemel enfeksiyonlarını azaltır. Providone-iyot (çoğunlukla Betadine olarak bilinir) cerrahi müdahaleden önce deri bölgesini temizlemek için kullanılır.

Bugünün dünyasında endüstrileşmiş ülkelerde iyot eksikliğine pek rastlanmaz (başlıca iyotlu tuzların tüketiminden dolayı). İyot eksikliğinin yaygın etkileri: guatr, kilo alma, saç dökülmesi, halsizlik, uykusuzluk ve bazı zihinsel yavaşlama oluşumları. Hipotroidizm ve iyot eksikliğinin oluşması yüksek bir meme kanseri riski taşır. Diğer taraftan aşırı yüksek alım, toksik bir etkiye neden olmayabilir. Genelde aşırı iyot böbreklerden dışarı atılır. Ancak çok aşırı iyot sinirlilik, hiperaktivite, baş ağrısı, döküntü, dilde metalik bir tat oluşturur.

1.3.4. Sodyum

Tüm vücut sıvıları (kan, gözyaşı, ter vs) iyonik halde sodyum içerir. Sodyum su dengesi ve etkin mide, sinir ve kas fonksiyonu için kan pH'sının seviyeleşmesi ve potasyumun hücre zarlarından dışarı pompalanması için uygun ortamı sağlamaya yardım eder. Günlük beslenmede çoğu sodyum sofratuzundan karşılanır.

Sodyum azlığı mide krampları, iştahsızlık, karıştırma, dehidrasyon, depresyon, baş dönmesi, yorgunluk, hayal görme, baş ağrısı, kalp çarpıntısı, tat duyusu bozukluğu, uyuşukluk, düşük kan basıncı, hafıza bozukluğu, kas zayıflığı, tikslenme, zayıf koordinasyon, nöbet ve kilo kaybına sebep olur.

Kaynakları: Maden suları, hamsi balığı, peynir, deniz tuzu, kabuklu deniz hayvanları, kırmızı ve yeşil biber ve deniz sebzeleri.

1.3.5. Potasyum

Potasyum, kalsiyum ve fosfordan sonra vücutta en fazla bulunan üçüncü mineraldir. Potasyum vücut sıvılarının dengesinin sürdürülmesine, sinir sinyallerinin iletimine, insülinin serbest bırakılmasına, kas gerilmesine yardımcı olur. Rafine ürünler kullanıldığı için potasyum azlığı insanlar için sık görülür. Domatesteki potasyum vücudun ihtiyacı olan, ancak tansiyonu artıran sodyumun yerine geçer. Potasyum yorgunluk, zayıflık, ruhsal depresyon, düşük tansiyon, kas yorgunluğu, tuz tutulması ve normal dışı kalp atışlarına sebep olur.

Kaynakları: Maden suları, avokado, muz, kırmızı pancar, esmer pirinç, hurma, meyve kurusu, incir, balık, meyve, sarımsak, pırasa, domates, et, fındık, portakal, patates, piliç, kuru üzüm, sebzeler, tahıl taneleri.

1.3.6. Kalsiyum

Kalsiyum birçok kişinin bildiği gibi kemik ve dişlerin yapı, oluşum ve sürdürülmesinde temel bir elementtir. Kemik erimesini azaltmada yardımcı olur. Kan basıncının ayarlanması, kan pıhtılaşması, kas büyümesi, sinir geçirme, kanser önleme, enerji üretme, yağ parçalama gibi olaylarda etkin rol oynadığı gibi, bu mineralin kalp hastalıkları riskini azalttığına da inanılır. Kalsiyum, magnezyumla birlikte birbirini tamamlayarak mükemmel çalışır. Örneğin kalsiyum kasları kasarken, magnezyum gevşetir. Magnezyumun dışında A, C, D vitaminleri, mangan, fosfor, potasyum, bakır, silisyum, çinko, bor, selenyum, krom ve diğer eser elementlerle işbirliği durumunda çok daha fazla etkili olur.

Kalsiyumun vücuda hangi formda alındığı çok önemlidir. En yaygın kullanılan formu kalsiyum karbonattır. Bu ve bunun gibi diğer çözünmeyen kalsiyum tuzları mide asidi tarafından çözülebilir ve iyonize hale getirilebilir olmalıdır. Bu nedenle kalsiyumun, çözünebilir ve iyonize hale getirilebilir formları olan kalsiyum sitrat, kalsiyum laktat ya da kalsiyum glukonat olarak kullanımı daha kolaydır.

Azlığı eklem ağrıları, tırnak kırılması, depresyon, çarpıntı, hayal görme, yüksek kan kolesterolü, kalp çarpıntısı, yüksek tansiyon, hiperaktif egzama, uykusuzluk, kas krampları, sinirlilik, renk solukluğu, raşitizm ve diş çürütmesine yol açar.

Kaynakları: Maden suları, badem, kuşkonmaz, brokoli, tereyağı, lahana,

keçiboynuzu, karahindiba çiçeği, yeşil yapraklı sebzeler, keçi sütü, incir, süt ve süt ürünleri, somon balığı, sardunya balığı, deniz tuzu, deniz ürünleri, susam tohumları, şalgam yeşilliği, böğürtlen yaprağı, kuşburnu, nane, yulaf, hardal yeşilliği.

1.3.7. Magnezyum

İnsan vücudunda % 0.05 magnezyum bulunur. Bu da ortalama bir insanda 35 g'a karşılık gelir. Kanın litresinde 1.6–2.1 mg magnezyum bulunur. Magnezyum insan vücuduna kalsiyumun kullanımı, kalp fonksiyonları, sinirlerin ve kasların doğru çalışması, kan basıncı ve enerji üretimine yardım etmede gereklidir. Kemiklerin sağlıklı kalması için de gereklidir. Sinerjik etkisinden dolayı kalsiyumla uyumlu bir şekilde çalışır.

Eğer vücutta magnezyum eksikliği varsa, kasları kalsiyum istila edip kramplara neden olabilir. Beslenme düzeninde kalsiyum, magnezyum, sodyum ya da potasyum eksikliği bacak kramplarına sebep olabilmektedir. Terlendiğinde vücutta depolanan bu mineral kullanılmaya başlar. Araştırmacılar kalp krizi kurbanlarının genellikle kanında ve kalp kaslarında magnezyum azlığını tespit etmişlerdir. Azlık belirtileri astım, kalp tutukluluğu, kronik yorgunluk, uykusuzluk, asabiyet, sindirim azlığı, solunum bozuklukları, hızlı kalp atışlarıdır. Kalp krizlerinde hastaya hemen magnezyum verilmesi yaşamını % 60 artırdığı bilinmektedir. Çocuklar ve yaşlılar için özellikle kış aylarında magnezyum gereklidir. Migrene karşı özellikle magnezyum mineral takviyesi yapılmaktadır. Magnezyum beyindeki damarları rahatlatarak kan akışını iyileştirmektedir.

Kaynakları: Maden suları, elma, kayısı, avokado, muz, pekmez–tahin, bezelye, esmer pirinç, süt ürünleri, balık, incir, sarımsak, greyfurt, yeşil yapraklı sebzeler, limon, Lima fasulyesi, et, ceviz, çay, karabiber, maydanoz, şeftali, nane, somon balığı, deniz tuzu, susam tohumu, soya fasulyesi, tahıl ve tahıl taneleri.

1.3.8. Demir

Demir, kırmızı kan hücrelerinde bir protein olan hemoglobinde bulunur. Bu protein akciğerlerden çeşitli vücut dokularına oksijen taşır. Demir ayrıca, güç gerektiren herhangi bir iş esnasında kaslara ekstra yakıt sağlayan bir protein olan miyoglobinin de bir bileşenidir. Besin olarak alınacak demir iki formda bulunur: 1. Kırmızı et, tavuk, deniz

ürünü ve diğer hayvansal ürünlerde bulunan “heme” demir, 2. Koyu yeşil sebzeler, tüm tahıllar, çerezler, kurutulmuş meyve ve diğer bitkisel besinlerde bulunan “heme olmayan” demir. Pek çok un bazlı ürünler demir takviyelidir. Heme demirini vücut daha kolay absorplar. Ancak heme demir içeren yiyeceklerle beraber heme olmayan demir içeren yiyeceklerin yenmesi demir absorpsiyonunu artırır. Ayrıca bu yiyeceklerle beraber C vitamini alımı da demir absorpsiyonunu artırır.

Demir eksikliği vücut dokularını oksijenden yoksun bırakır ve anemi'ye neden olur. Bu durumun işaretleri; yorgunluk, solgunluk, baş dönmesi, üşüme hissi, sinirlilik, halsizlik, zayıf konsantrasyon ve hızlı kalp çarpıntılarıdır. Kahve, çay, soya bazlı yiyecekler, asit önleyiciler ve tetrasiklinler demir emilimini engeller. Ayrıca aşırı miktarlarda kalsiyum, çinko ve manganez de demir emilimini engeller.

Demir, bağışıklık fonksiyonunu güçlendirdiğinden, demir eksikliği aynı zamanda enfeksiyonlara karşı direncin düşmesine neden olur. Hamile kadınlar, iki yaş altı çocuklar, vejetaryenler ve hemoroidli ya da kanamalı mide ülserli ve kan vericiler gibi kanamalı durumdakiler, özel olarak dışarıdan yüksek oranda demir alması gereken insanlardır.

Aşırı demir problemlere neden olabilir. Fosforun absorpsiyonunu engeller, bağışıklık fonksiyonunu bozar ve kanser, siroz ya da kalp krizi risklerini arttırabilir. Demir zehirlenmesi belirtileri; ishal, kusma, baş ağrısı, baş dönmesi, yorgunluk, mide krampları ve zayıf nabızdır.

Kaynakları: Maden suları, badem, avokado, fasulye, kırmızı pancar, pancar, mısır gevreği, hurma, yeşil yapraklı sebzeler, ciğer, Lima fasulyesi, böbrek, et, yumurta, balık, akdarı, fındık, midye, şeftali, armut, piliç, kabak, kuru üzüm, pirinç, kahve, tahıl, deniz sebzeleri, istiridye.

1.3.9. Bakır

Bakır insan sağlığı için vazgeçilmezdir. Bakırın pek çok fonksiyonu vardır: kanda hemoglobin oluşumuna yardımcı; demirin absorpsiyonunu ve kullanımını düzenler ve böylece kırmızı kan hücreleri oksijeni dokulara taşır; kan basıncının ve kalp atışlarının ayarlanmasına yardımcı olma; kan damarlarının, kemiklerin, tendonların ve sinirlerin güçlendirilmesi; normal deri ve saç pigmentasyonunun emniyet altına alınması. Bakır ayrıca serbest radikallerden gelebilecek zararlardan dokuları koruyabilir, vücudun bağışıklık fonksiyonunu destekler ve kanseri önlemeye katkıda bulunur.

Çoğu yetişkin insan normal günlük besinlerden yeteri kadar bakır alır. Deniz ürünleri, çeşitli organ etleri en zengin bakır kaynaklarıdır. Melas, fındık, çekirdek, yeşil sebzeler, karabiber ve kakao önemli miktarda bakır içerir. Aşırı kalsiyum ve çinko bakır absorpsiyonuna engel olur. Fakat tam anlamıyla bir bakır eksikliği nadirdir ve albinizm gibi irsi hastalıklar taşıyan insanlarla sınırlıdır. Eksiklikler aynı zamanda memeden kesilmiş ve bazı prematüre bebeklerde oluşabilir.

Bakır eksikliği, kırılğan ve renksizleşen saçlar, vücut iskeletinde kusurlar, anemi, yüksek kan basıncı gibi belirtilerle ortaya çıkar. Günlük 10 mg'dan daha fazla bakır alımı, bulantı, kusma, kas ağrısı ve mide ağrısına neden olabilir. Hamile ya da doğum kontrol hapları alan kadınlar, bakırın kandaki aşırı miktarına oldukça duyarlıdırlar.

1.3.10. Mangan

Mangan elementi, kemik oluşumu ve bakımı, beyin fonksiyonlarının normal çalışması, bazı enzimlerin üretimi ve bağ dokuları için çok gereklidir. Protein ve genetik malzemelerin sentezine katkıda bulunur ve besinlerden enerji üretmeye yardımcı olur. Aynı zamanda antioksidan görevi görür ve normal kan pıhtılaşmasına yardımcı olur. Manganez, glikoz metabolizmasının anahtar enziminde önemli bir yardımcı faktördür. Azlığı diyabete ve sık sık pankreas sorunlu erken doğumlara sebep olabilmektedir. Diyabetliler normal kişilerin yaklaşık yarısı kadar mangana sahiptirler. Ayrıca mangan eksikliği eklem ağrılarına, kanda şekerin yükselmesine, kemik problemlerine ve hafıza zayıflamasına da neden olabilmektedir.

Kaynakları: Maden suları, avokado, ananas, kuru bezelye, yumurta, yeşil yapraklı sebzeler, fındık, deniz sebzeleri, tahıl taneleri, karahindiba çiçeği, çay,

1.3.11. Çinko

Tüm mineral elementler vücut için önemli iken, çinko diğerleri içinde en ağır işçilerden biridir. Çinko sperm üretiminde çok önemlidir. Çinko azlığı sperm sayısı azlığı ve testosteron seviyesinin azlığına sebep olmaktadır. Geç iyileşen kesik ve yaralar, bedenin çinkoya ihtiyacını gösterebilir. Bu mineral yaraların iyileşmesini hızlandırmada önemlidir. Hücreleri yenilemede ve yenilerinin oluşmasını sağlamada çinko önemlidir.

Kaynakları: Maden suları, biftek, ıstırıdye, hindi, tahıl ve baklagiller, kahvaltı gevrekleri, lifli yiyecekler.

1.3.12. Bor

Bor sağlıklı kemikler, dişler ve kalsiyum, magnezyum ve fosforun uygun metabolizması için ihtiyaç duyulan eser bir mineral elementtir. Bor, beyin fonksiyonlarını geliştirir, kemik erimesini (osteoporoz) azaltır ve kas yapar. Bor eksikliği, D vitamini eksikliğine neden olur. D vitamini böbreklerde aktif hale dönüştürmek için gereklidir. Ayrıca strojen gibi bazı hormonların aktive edilmesi için bor gerekmektedir.

Çoğu insanda bor eksikliği görülmemesine rağmen, yaşlı insanların günlük 2–3 g kadar bor içerikli kaynaklar almaları tavsiye edilmektedir. Yaşlı insanlar, özellikle de menopoza öncesinde kadınlar, kalsiyum alımı ve kullanımını konusunda büyük problemler yaşamaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi bor alımının artırılması bu dengesizliği ortadan kaldırabilir.

Kaynakları: Maden suları, elma, havuç, tahıl, üzüm, yapraklı sebzeler, fındık, armut.

1.3.13. Molibden

Pek fazla tanınmayan bir element olan molibden, “ksantin oksidaz” enziminin bir bileşenidir ve gerekli eser seviyede bir mineral elementtir. Enerji üretimine yardımcı olur, vücudun kullanımını için depolanmış demirin harekete geçirilmesi ve sülfidlerin (besinlerin korunmasında kullanılan kimyasallar) toksikliğinin giderilmesi işlemlerinde kullanılır. Molibden, sinir sisteminin normal büyüme gelişimi için anahtar bir rol oynar ve diş rmelerinin nlenmesine de yardımcı olur.

Molibden demirin kullanımı, alkol zehirliliğinin giderilmesi ve ürik asit üretiminde gerekli bir bileşen olarak gereklidir. Ayrıca antioksidan olarak ta rol oynar. Molibden besinlerin enerjiye dönüşmesinde B2 vitamini ile beraber çalışır. Molibden, Wilson hastalığı gibi durumlarda bakır zehirlenmesini önlemede kullanılabilir. Molibden absorpsiyon bölgelerinde bakırla yarışır ve günde 500 µg alındığında vücutta önemli oranda bakır kaybının olduğu görülmüştür. Yetişkin birinin vücudunda ortalama 9 mg molibden vardır ve karaciğer, böbrekler, kemik ve deride en fazla bulunur.

Molibden eksikliği son derece nadirdir ve sadece uzun dönem tüple ya da damardan beslenen insanlarda görülmüştür. Fazla miktarda molibden eksikliği kanserin ilerlemesine yardımcı olabilir. Aşırı molibden kilo kaybı, yavaş büyüme, anemi, ishal, kan seviyesinin artması ve eklemelerde şişmeler gibi toksik etkilere neden olur. Bu durum 10–15 mg Mo alımlarında oluşur.

Kaynakları: Bezelye, baklagiller, tahıl taneleri, makarna, koyu yeşil yapraklı sebzeler, maya, süt ve sakatat.

1.3.14. Sülfür

Vücudun mineral içeriğinin % 10'unu içeren sülfür, her hücrenin bir parçasıdır. Özellikle proteince zengin olan saç, tırnak, kas ve deride bulunur. Sülfür kanı temizlemekte önemlidir ve vücudun bakterilere karşı direncine yardımcı olur. Asit oluşturan çeşitli amino asitlerin kimyasal yapısında bulunur. Biyotin B1 vitamini ve B5 vitamininin parçası olarak metabolizmaya yardımcı olur. İnsülinin bir parçası olarak kan şekeri seviyesinin düzenlenmesine yardım eder. Ayrıca kan pıhtılaşmasının düzenlenmesine de katkıda bulunur. Sülfür ayrıca bazı zehirli maddeleri zehirsiz hale dönüştürüp vücuttan atılmasını da sağlar. Bu nedenle alüminyum, kadmiyum, kurşun ve civadan gelebilecek bir zehirlenmeyi engeller. Safra salgısını canlandırır ve yaşlanmayı yavaşlatır.

Kaynakları: Maden suları, Brüksel lahanası, kuru fasulye, lahana, yumurta, balık, sarımsak, et, soğan, deniz tuzu, soya fasulyesi, şalgam.

1.3.15. Fosfor

Fosfor vücutta en bol bulunan ikinci gerekli mineraldir. Fosfor hem kemik, hem de diş oluşumu için gereklidir ve hücrelerin büyümesine yardım eder. Özellikle sütte bulunur ve kemiklerde ve dişlerde kalsiyumla beraber çalışır. Vücutta fosforun % 75'inden fazlası iskelet yapısında ve eklem dokularında bulunur. Fosfor ayrıca kas kasılmasını uyarır ve doku büyümesi ve tamirinde, enerji üretiminde, sinir iletiminde, kalp ve böbreklerin düzgün çalışmasında önemli görevler üstlenir.

Azlığı pek yaygın olmamakla birlikte kötü absorpsiyon, endişe, kuruntu, düzensiz

nefes alış verişleri, deri hassaslığı, zayıflık ve kilo değişimine sebep olur.

Kaynakları: Maden suları, kuşkonmaz, mısır, süt ürünleri, yumurta, balık, meyveler, meyve suyu, pırasa, piliç, et, kepek.

1.3.16. Selenyum

Selenyum yüksek bitkiler ve memeliler için düşük miktarlarda gereklidir. Savunma sisteminin güçlendirilmesine katkıda bulunur. Metabolizmayı uyaran, serbest radikallerin neden olduğu zararlardan hücreleri ve dokuları koruyan bir antioksidan görevi taşır. Yani kanserden korunmada etkilidir. Serbest radikallerin artığı durumlarda (sigara içilmesi, hava kirliliği, ultraviyole ışınları ve radyasyona maruz kalma) etkilidir. Kalp–damar hastalıklarından korunmaya ve karaciğer fonksiyonlarının korunmasına yardımcı olur. Üreme yeteneğinin korunmasını sağlar.

Yüksek dozlarda selenyum ve selenyum bileşikleri çok zehirlidir. Saç kaybı, tırnak problemi, hızlı diş çürümeleri ve parmakların şişmesine neden olur.

Kaynakları: Tüm tahıllar, kuşkonmaz, sarımsak, yumurta, mantar, yağsız et ve deniz ürünleri.

1.3.17. Kobalt

Kobalt, B12 vitamini olarak bilinen Kobalamin'in mineral bileşenidir. Kobalt kırmızı kan hücrelerinin oluşumuna ve ayrıca sinir dokularının korunmasına ve devamına yardımcı olur. Fazla miktarda inorganik kobalt tüketimi, büyümesi için tiroid bezini uyarır. Bu durum fazla miktarda kırmızı kan hücresi üretimine yol açabilir. İnorganik kobaltın besleyici bir değeri yoktur. Ancak köpüklenmeyi önleyici olarak biraya katılır.

Biyolojik açıdan yararlı olabilmesi için (organik) kobaltın karaciğer, böbrek, istiridye ya da deniz bitkileri gibi besin kaynaklarından elde edilmesi gerekir. Ayrıca B12 vitamini ilavesi ile de sağlanabilir. B vitaminleri ailesinin en büyük ve en karmaşık olanı olan B12 vitamini, yağların, karbohidratların ve proteinlerin enerjiye dönüştürülmesinde ve kırmızı kan hücrelerinin sentezine yardımcı olmada oldukça önemli bir rol oynar. Ayrıca RNA ve DNA üretiminde kritik bir rol oynar. B12 vitamini sindirim sisteminde emilimi birkaç saat alır ve bitkiler tarafından üretilmez. Ancak sadece hayvansal ürünlerden temin edilebilir.

Günlük eksikliği pek gözlenmez. Eksikliği genelde alkoliklerde, sıkı vejetaryenlerde ve hamilelerde ya da emziren kadınlarda görülür. B12 vitamini eksiklik belirtileri; dil ağrısı, kilo kaybı, vücut kokusu, sırt ağrıları ile bacak ve kolların karıncalanmasıdır.

1.3.18. Krom

Glukoz tolerans faktörü olarak adlandırılan doğal bir maddenin bir bileşeni olarak krom, insülinle beraber vücudun glukoz kullanımını düzenler. Krom ayrıca yağ asitleri metabolizması için gereklidir. Zayıflama programlarında metabolizmaya katkıda bulunan yardımcı bir faktör olarak kullanılır. Kromun damar tıkanıklığı ve kalp-damar hastalıkları riskini azaltmada yardımcı bir rol oynadığına dair kanıtlar vardır.

Krom yetersizliği, alkole karşı dirençsizlik, kan şekerinde yükselme ve diyabet benzeri belirtiler gösterir. Krom vücut tarafından kolayca emilemediğinden, gerektiğinden daha fazlasının alınması gerekir. Krom ilavesi yetişkinler için diyabet tedavisinde, bazı diyabetik çocuklar için insülin gereksiniminin azaltılmasında ve hipoglisemi belirtilerinin azaltılmasında uygulanır. Ancak krom 1000 µg'ın üzerinde alınırsa insülin aktivitesini önler ve toksik etkiye neden olabilir.

Kaynakları: Eser miktarda krom pek çok gıdada bulunur. Bira mayası, karaciğer, yağsız et, tavuk ürünleri, melas, tahıl taneleri, yumurta ve peynir.

1.3.19. Vanadyum

Vanadyum, vücudun birkaç uygun fonksiyonu için hayati öneme sahip olduğuna inanılan eser bir mineraldir. Ancak onun insan beslenmesindeki rolü çok az bilinmektedir. Hücrel metabolizma ile kemik ve diş oluşumu için gereklidir. Büyüme ve gelişmede rol oynar ve kolesterol sentezini engeller.

1.3.20. Lityum

Lityum beynin depresyon ve alkol bağımlılığı gibi ruhsal bozukluklarının sebeplerini azaltma ve önlemeye yardımcı olur. Bu mineral azlığı pek yaygın değildir.

Kaynakları: Maden suları, inek ciğeri, yapraklı sebzeler, tahıllar, deniz ürünleri.

1.3.21. Germanyum

Organik germanyum, başlıca hücrel oksijenlenmeyi düzenlediği bilinen bir eser mineral elementtir. Bu nedenle antioksidan bir besin olarak sınıflandırılır. Ağrı dindirme, uygun bir şekilde çalışan bağışıklık sisteminin korunması, zararlı toksinlerden ve zehirlerden vücudun kurtarılması, radyoaktiviteden gelebilecek zararlı etkileri en aza indirmek, vücudun, besinlerden alınan kalsiyumu absorplama yeteneğini artırma, hastalıklara karşı dayanma ve direnme gücünün artırılmasında etkilidir. Alerji, romatizmal iltihap, viral enfeksiyonlar, AIDS ve bazı kanser türleri gibi hastalıkların tedavisinde de kullanılmaktadır.

Kaynakları: Sarımsak, mantar, soğan, aloe vera, comfrey, ginseng ve suma.

1.4. Bitkilerdeki Mineral Besin Elementleri Ve Önemi

Canlıların dış ortamdan aldıkları inorganik maddelerden gelişimleri için zorunlu olan organik maddeyi yapmalarına *özümleme (asimilasyon)* denir. Bu işi kendileri yapan ve başka bir canlıdan sağlanacak organik madde gereksinimi olmayan canlılar *ototrof* olarak tanımlanır. Tüm yeşil bitkiler bu yeteneğe sahiptir. Buna karşın inorganik maddeleri organik maddeye dönüştüremeyen ve yaşamları için gerekli tüm organik besin maddelerini dışarıdan almak zorunda olan canlılar *heterotrof* olarak tanımlanır.

İnsanlar ve hayvanlar, bitkiler gibi inorganik maddelerden organik maddeleri yapamadıkları için beslenmelerinde bitkilere bağımlıdırlar. Bitkisel ürünleri tüketen insan ve hayvanlar kimyasal gıda enerjisine dönüştürülmüş olan güneşin fiziksel enerjisinden metabolik olarak yararlanmak suretiyle güç kazanır ve aktivite gösterirler. Bu nedenle geçmişte olduğu gibi günümüzde ve gelecekte de insanlar, bitkilere ve bitkilerin gerektiği gibi beslenmelerine ilgi göstereceklerdir.

Bitkilerin beslenme ve gelişimleri ile ilgili dikkate değer ilk öneri milattan 384 yıl önce doğmuş olan büyük filozof Aristo tarafından yapılmıştır. Aristo, bitkilerin gereksinim duydukları maddeleri, kökleri aracılığı ile topraktan işlenmiş olarak aldıklarını ve bu maddelerin bitkilerde oldukları gibi toprakta da olduklarını ileri sürmüştür.

Besin elementlerinden bazılarını bitkilerin havadan aldıkları 1727 yılında Stephen Hales tarafından saptanmış olmasına karşın, besin elementleri yönünden esas kaynağın toprak olduğu Theodore de Saussure'nin çalışmalarıyla kesinlik kazanmıştır.

Bitki gelişmesi için mutlak gerekli besin elementi sözcüğünün kullanılması ilk kez Arnon ve Stout (1939) tarafından önerilmiştir. Bitki besin elementleri denildiği zaman genelde; “ışık enerjisi (güneş ya da yapay ışık) karşısında gerçekleştirilen fotosentez sonucu ışığın fiziksel enerjisinin kimyasal gıda enerjisi şeklinde depo edildiği organik maddenin yapımında kullanılan ve bitkiler tarafından az ya da çok absorbe edilen kimyasal elementler” anlaşılır.

1.4.1. Besin Elementlerinin Bitkilerdeki Miktarları

Bitkiler temelde su, organik madde ve besin elementlerinden oluşmaktadır. Bunların miktarları bitkiden bitkiye değişmekte ve bitkilerin genelde % 70’ini su, % 27’sini organik madde ve % 3’ünü besin elementleri oluşturmaktadır. Göreceli olarak miktarları az olan besin elementleri bitkilerde başta organik madde yapımında (fotosentezde) olmak üzere çok çeşitli metabolik olayların cereyanında önemli görev yaparlar.

Bitkilerin besin elementi içerikleri genelde kuru madde ilkesine göre ifade edilir. Böylece bitki örneklerindeki değişik su miktarları aynı düzeye getirileceği için karşılaştırmalar anlam ve değer taşır. Bitkilerde besin elementi miktarları yüzde (%), $\mu\text{g g}^{-1}$, mg kg^{-1} ve $\mu\text{mol g}^{-1}$ şeklinde ifade edilmektedir.

Bitkilerin değişik organlarında en az 74 elementin bulunduğu saptanmıştır (Halilova 1996). Bitkiler geliştikleri ortamda çözünebilir durumda olan çok sayıda elementi birbirlerine göre farklı oranlarda alırlar (Tablo 1.5 ve 1.6). Bitkilerde kuru maddenin büyük bölümünü karbon (C), oksijen (O) ve hidrojen (H) oluşturur. Bitkiler bu elementleri çoğunlukla karbondioksit ve sudan alırlar. Miktarca dördüncü sırada azot bulunur ve bunu potasyum, kalsiyum, fosfor, kükürt vb elementler izler.

Bitkilerde bulunan besin elementi miktarları üzerine bitkinin türü, yaşı, kök büyümesi, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, toprakta yarayışlı şekilde bulunan elementlerin cins ve miktarları, uygulanan tarımsal yöntemler, hava koşulları gibi çok çeşitli etmenler etki yapar.

Besin elementi miktarları bitki çeşidine olduğu gibi bitkinin değişik organlarına da bağlı olarak değişmektedir (Sogo vd, 1956). Genç bitkilerin yaşlılara oranla geliştikleri ortamdan daha fazla besin elementi aldıkları ve dolayısıyla bünyelerinde daha fazla besin elementi bulduklarını saptanmıştır (Mengel ve Barber, 1974).

Tablo 1.5. Çeşitli bitki türlerinin olgun lif dokularında makro elementlerin yaklaşık konsantrasyonları, %, kuru bazda (Kacar ve Katkat, 1998 ve Bowen, 1979).

Element	Yeterli veya Normal	Aşırı ya da Toksik	Yararılı Formu	Toksik Formu
Karbon (C)	45	–	CO ₂	CO, CN ⁻
Hidrojen (H)	6	–	H ₂ O	D ₂ O
Oksijen (O)	45	–	O ₂ , H ₂ O	O ₃
Azot (N)	1.2 – 7.5	–	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	NH ₃
Fosfor (P)	0.3 – 0.5	>1.0	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	P ₄ , PH ₃
Kalsiyum (Ca)	0.2 – 3.0	–	Ca ²⁺	–
Magnezyum (Mg)	0.15 – 1.0	–	Mg ²⁺	–
Potasyum (K)	0.1 – 6.8	–	K ⁺	–
Kükürt (S)	0.15 – 0.5	–	SO ₄ ²⁻	H ₂ S, SO ₂
Sodyum (Na)	0.01 – 10	–	Na ⁺	–

Tablo 1.6. Çeşitli bitki türlerinin olgun lif dokularında eser elementlerin yaklaşık konsantrasyonları, mg kg⁻¹, kuru bazda, (Kabata-Pendias ve Pendias, 2000).

Element	Az	Yeterli veya Normal	Aşırı ya da Toksik	Tolere Edilebilir	Yararılı Formu ^a	Toksik Formu ^b
Ag	–	0.5	5 – 10	–		
As	–	1 – 1.7	5 – 20	0.2 ^a		
B	5 – 30	10 – 100	50 – 200	100	BO ₃ ³⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻	
Ba	–	–	500	–		
Be	–	<1 – 7	10 – 50	–		
Cd	–	0.05 – 0.2	5 – 30	0.05 – 0.5		
Cl ^a	70 – 140	150 – 300	–	–	Cl ⁻	Cl ₂ , ClO ⁻ , ClO ₃ ⁻
Co	–	0.02 – 1	15 – 50	5	Co ²⁺	
Cr	–	0.1 – 0.5	5 – 30	2	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺
Cu	2 – 5	5 – 30	20 – 100	5 – 20	Cu ⁺ , Cu ²⁺	
F	–	5 – 30	50 – 500	–		
Fe ^a	>50	50 – 250	1000<	–	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	

Tablo 1.6'nın devamı. Çeşitli bitki türlerinin olgun lif dokularında eser elementlerin yaklaşık konsantrasyonları, mg kg⁻¹, kuru bazda,

Element	Az	Yeterli veya Normal	Aşırı ya da Toksik	Tolere Edilebilir	Yararışlı Formu ^a	Toksik Formu ^b
Hg	–	–	1 – 3	0.2 ^c		
Li	–	3	5 – 50	–		
Mn	10 – 30	30 – 300	400 – 1000	300	Mn ²⁺	
Mo	0.1 – 0.3	0.2 – 5	10 – 50	–	MoO ₄ ²⁻	
Ni	–	0.1 – 5	10 – 100	1 – 10	Ni ²⁺	
Pb	–	5 – 10	30 – 300	0.5 – 10		
Se	–	0.01 – 2	5 – 30	–	SeO ₄ ²⁻ , SeO ₃ ²⁻	Se ⁴⁺
Si ^b	–	200 – 8000	–	–	Si(OH) ₄	
Sb	–	7 – 50	150	–		
Sn	–	–	60	–		
Ti	–	–	50 – 200	–		
Tl	–	–	20	–		
V	–	0.2 – 1.5	5 – 10	–	VO ²⁺ , VO ₃ ⁻ , HVO ₄ ²⁻	
Zn	10 – 20	27 – 150	100 – 400	50 – 100	Zn ²⁺	
Zr	–	–	15	–		

^aKacar ve Katkat (1998)

^bBowen (1979)

^cYaş kütle

1.4.2. Besin Elementlerinin Bitkilerdeki Genel İşlevleri

İyonik formda veya organik moleküllerin yapısında bulunan besin elementlerinin bitkilerde önemli görevleri vardır. Besin elementlerinin bitkilerdeki dikkate değer çeşitli görevleri aşağıda genel başlıklar halinde sıralandığı gibidir:

1. Hücre duvarlarının ve protoplazmanın yapı maddeleri olmaları,
2. Bitki hücrelerinin osmotik basınçları üzerine etkileri,
3. Tamponluk ve asitliğe karşı etkileri,
4. Stoplazmik zarların geçirgenlikleri üzerine etkileri,
5. Katalitik etkileri,
6. Toksik etkileri,
7. Kimi iyon ve tuzların olağan etkilerini değiştirici ya da tamamen geriye döndürücü

şekilde karşıt etkileri (antagonistik etkileri)

Bu 7 madde içerisinde bitkilerin toksik ve antagonistik (karşıt) etkileri bitki gelişimi için önemlidir. İyonik formda bulunan pek çok besin elementinin protoplazma üzerine önemli toksik etkileri saptanmıştır. Belirli koşullar altında, alüminyum, arsenik, bor, bakır, kurşun, magnezyum, mangan, cıva, molibden, nikel, selenyum, gümüş ve çinko bitkilerde önemli toksik etki göstermektedir. Yukarıda ismi olmayan bazı elementler de fizyolojik olarak gereksinim duyulan düzeylerden fazla bulunmaları durumunda toksik etki yaparlar.

Kimi iyon ve tuzların olağan etkilerini değiştirici ya da tamamen geriye döndürücü şekilde karşıt etkilerine *antagonizm* denir. Örneğin belirli koşullar altında sodyum klorür stoplazmik zarların geçirgenliklerini artırıcı yönde etki yapmaktadır. Ortama kalsiyum klorür tuzu verildiğinde sodyum klorürün stoplazmik zarların geçirgenliklerini artırıcı yöndeki etkisi azalmakta ya da tam karşıtı olarak sodyum klorür geçirgenliği azaltıcı yönde etki yapmaktadır. Her bir bitki besin elementinin bitki üzerindeki genel işlevi Tablo 1.7 ve Tablo 1.8’te özetlenmiştir.

Tablo 1.7. Bitkiler için mutlak gerekli makro elementlerin formları ve başlıca fonksiyonları (Kacar ve Katkat, 1998).

Element	Bileşeni	Fonksiyonu
N	Glutamat, glutamin, üreidaz, amino asitler, aminler, peptitler, diğer amidler, nükleik asitler ve proteinler	Proteinlerin yapı taşı, fotosentezde anahtar rolü, pek çok enzimin, nükleik asidin yapı taşı, metabolik enerji kaynağı
P	ATP, ADP, Fosfolipid, glukoz-6 fosfat, lesitin, fosfatidil etanolamin vs.	Nükleik asitlerin, ATP, fosfolipidlerin içinde enzim aktivasyonu, su dengesi, demir dengesi, enerji metabolizması (ATP, ADP)
Ca	Pektatlar, okzalatlara, fosfatlar ve vakuollerde çözünmüş halde	Birçok enzim aktivasyonu, ikinci mesajcı, su hareketi, hücre gelişmesi ve bölünmesi, hücre duvarlarının ve bitki dokularının güçlenmesi
Mg	Malat ve sitrat halinde organik anyonlar, okzalatlara, pektatlar ve fitik asit tuzu	Klorofilin anahtar yapı elemanı, fotosentezde kritik rolü, birçok enzim aktivasyonu, ribozomların dengelenmesi, hücre duvarı yapı elemanı, protein sentezi, RNA ve DNA sentezleri
K	Vakuollerde çözünmüş olarak	Enzim aktivasyonu, su dengesi, demir dengesi, fotosentezde, fotosentez ürünlerinin taşınması, hücre büyümesinde

Tablo 1.8. Bitkiler için mutlak gerekli eser elementlerin formları ve başlıca fonksiyonları (Kabata–Pendias ve Pendias, 2000)

Element	Bileşeni	Fonksiyonu
Al ^a	–	Hücedeki koloidal özelliklerin kontrolü, bazı dehidrojenaz ve oksidazların olası aktivasyonu
As ^a	Fosfolipid (algde)	Alg ve mantarda karbohidrat metabolizması
B	Fosfoglukonatlar	Karbohidrat metabolizması ve taşınması, flavonoid sentezi, nükleik asit sentezi, fosfat kullanımı ve polifenol üretimi
Br ^a	Bromofenoller (algde)	–
Co	Kobamid koenzimi	Simbiotik N ₂ bağlanması ve valens yükleri
Cu	Çeşitli oksidazlar, plastosyaninler ve seniloplazmin	Oksidasyon, fotosentez, protein ve karbohidrat metabolizması, simbiotik N ₂ bağlanması, Valens yükleri ve hücre duvarı metabolizması
F ^a	Florasetat (birkaç türde)	Sitrat çevrimi
Fe	Hemoproteinler ve heme olmayan demir proteinleri, dehidrojenazlar ve ferrodoksinler	Fotosentez, N ₂ bağlanması ve valens yükleri
I ^a	Tirosin ve türevleri (angiosperm ve algde)	–
Li ^a	–	Halofit metabolizması
Mn	Pek çok enzim sistemleri	Kloroplastlarda oksijenin fotokimyasal üretimi ve dolaylı olarak NO ₃ ⁻ indirgenmesinde
Mo	Nitrat redüktaz, nitrojenaz, oksidazlar ve molibdoferrodoksin	N ₂ bağlanması, NO ₃ ⁻ indirgenmesi ve valens yükleri
Ni ^a	Enzim üreaz (<i>Canavalia</i> tohumlarında)	N'in olası hidrojenaz ve translokasyon eyleminde
Rb ^a	–	Bazı bitkilerde K'a benzer fonksiyonlar
Se ^a	Sistein ve metioninle birleşmiş glisen redüktaz (<i>Clostridium</i> hücrelerinde)	Bazı bitkilerde S'in yerine geçme

Tablo 1.8'in devamı. Bitkiler için mutlak gerekli eser elementlerin formları ve başlıca fonksiyonları

Element	Bileşeni	Fonksiyonu
Si	Yapısal bileşenler	–
Sr ^a	–	Bazı bitkilerde Ca'a benzer fonksiyonlar
Ti ^a	–	Muhtemelen fotosentez ve N ₂ bağlanması
V ^a	Porfirinler, hemoproteinler	Lipid metabolizması, fotosentez (yeşil algde) ve muhtemelen N ₂ bağlanmasında
Zn	Anhidrazlar, dehidrojenazlar, proteinler ve peptidazlar	Karbohidrat, nükleik asit ve lipid metabolizması

^a Bazı gruplar ve türler için gerekli olduğu bilinen elementler

1.4.3. Bitkilerin Besin Elementi Alım Kaynakları

Bitkiler gereksinim duydukları elementleri iki yolla alırlar; yetiştikleri bölgeden (toprak) ve havasal kaynaklardan.

Bitkiler, makro elementlerin ve özellikle de eser elementlerin alımı üzerine çok farklı eğilimler gösterirler. Bu eğilimler bitkinin yeteneğine göre bitkiden bitkiye önemli farklılıklar gösterir. Hatta aynı bitkinin türleri arasında bile metal alımında büyük değişikliklerin gözlendiği pek çok çalışmada belirtilmiştir.

1.4.3.1. Toprak

Toprakta yetişen bitkiler gereksinim duydukları besin elementlerinin tamamına yakını kökleri aracılığıyla topraktan alırlar. Bitki besin elementleri toprakta aşağıdaki değişik şekillerde bulunur:

1. Toprak çözeltisinde çözülmüş şekilde,
2. Toprağın değişim komplekslerinde adsorbe edilmiş olarak,
3. Toprak minerallerinde kimyasal olarak,
4. Organik maddede organik bileşikler şeklinde,
5. Toprak porlarında (boşluklarında) gaz halinde.

Tablo 1.9 ve 1.10 genel topraklarda mevcut elementlerin miktarlarını göstermektedir. Bu veriler kirlenmemiş topraklarda mevcut elementlerin olası konsantrasyonları üzerinde aşağı yukarı bir bilgi verir. Topraktaki elementlerin, özellikle de eser elementlerin normal konsantrasyonlarının bilinmesi, toprağın kirlenme derecesini verme açısından önemlidir.

Bitkiler toprakta değişik şekillerde bulunan besin elementlerinden en fazla toprak çözeltisinde çözülmüş şekilde bulunanlar ile toprağın değişim komplekslerinde adsorbe edilmiş durumda olanlardan yararlanırlar. Bitkilerin organik bileşikler şeklinde bulunan besin elementlerinden yararlanmaları güç olduğu gibi zaman alıcıdır. Toprakta kimyasal bağlı besin elementlerinden bitkilerin yararlanmaları göreceli olarak en güç ve en az düzeydedir (Kacar ve Katkat, 1998).

Toprak; fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin yanı sıra, hem mineral hem de organik bileşenlere sahip doğal bir vücuttur. Bu nedenle toprak içeriği, tüm toprak bileşiklerinin kombine özelliklerinin basit bir yansıması olamaz. Toprak bileşimini çok sayıda farklı türler oluşturur. Toprak temelde 3 fazdan oluşur; katı (mineral ve organik), sıvı ve gaz. Toprak, bu fazların fiziksel ve kimyasal dengelerinden kaynaklanan özellikler sergiler (Kabata–Pendias ve Pendias, 2000).

Tablo 1.9. Çeşitli topraklarda makro elementlerin toplam konsantrasyonları, %

Element	Aralık ^a	Aralık ^b	Ortalama ^b
C (org)		0.7 – 50	2
O		–	49
Ca	0.7 – 1.5	0.07 – 50	1.5
Mg	0.1 – 4.0	0.04 – 0.9	0.5
Na	0.1 – 1.0	0.015 – 2.5	0.5
K	0.5 – 2.5	0.008 – 3.7	1.4
N	0.02 – 0.50	0.02 – 0.5	0.2
P	0.01 – 0.30 ^c	0.0035 – 0.53	0.08
S		0.003 – 0.16	0.07

^aTarım Topraklarında (Kacar ve Katkat, 1998)

^bGenel Topraklarda (Bowen,1979)

^cTürkiye topraklarında (Kacar ve Katkat, 1998)

Tablo 1.10. Çeşitli topraklarda mevcut eser elementlerin toplam konsantrasyonları, mg kg^{-1} , kuru bazda

Element	Aralık ^a	Aralık ^b	Ortalama ^b
Ag		0.01 – 8	0.05
As		0.1 – 40	6
B		2 – 270	20
Ba		100 – 3000	500
Be		0.01 – 40	0.3
Br		1 – 110	10
Cd		0.01 – 2	0.35
Cl	50 – 500	8 – 1800	100
Co	1 – 70	0.05 – 65	8
Cr		5 – 1500	70
Cu	1 – 50	2 – 250	30
F		20 – 700	200
Fe	200 – 100000	2000 – 550000	40000
Hg		0.01 – 0.5	0.06
Li		3 – 350	25
Mn	20 – 300	20 – 10000	1000
Mo	0.2 – 5.0	0.1 – 40	1.2
Ni	0.2 – 450	2 – 750	50
Pb		2 – 300	35
Se	0.1 – 2	0.01 – 2	0.4
Sb		0.2 – 10	1
Sn		1 – 200	4
V	20 – 500	3 – 500	90
Zn	10 – 300	1 – 900	90

^aTarım Topraklarında (Kacar ve Katkat, 1998)

^bGenel Topraklarda (Bowen, 1979)

Toprakların içerdiği bileşenler 6 başlık altında toplanabilir (Bowen, 1979):

1. *Büyük inorganik partiküller* – Çapları 200 nm'den daha büyük ve çoğu toprakların kuru kütlelerinin % 5–90'ını oluşturur.
2. *Kolloidal inorganik partiküller* – Çapları 200 nm'den daha küçük ve çoğu toprakların kuru kütlelerinin % 10–80'ini oluşturur.
3. *Organik madde* – Çoğu toprakların % 1–40 (–90)'ını oluşturur ve kolloidal inorganik maddeden ayrılması çok güçtür. Miktarı, toprağın 500°C'de parçalanması ile açığa çıkan CO₂'den veya güçlü oksitleyicilerle titrasyonla hesaplanabilir.
4. *Canlı organizmalar* – Çoğu topraklarda yaş kütleinin % 0.2 kadarki kısmını oluşturur. Toprak oluşumu ve besin elementi dönüşüm işlemlerinde çok önemli rolleri vardır. Ayrıca toprağın pH'sını ve redoks potansiyelini kontrol edebilirler.
5. *Toprak çözeltisi* – Toprak kapillerleri içerisinde tutulan çözelti halindeki partiküller birkaç fraksiyonlu santrifüjleme ile uzaklaştırılırlar. Toprak çözeltisi, toprak yaş kütlelerinin % 50 kadarlık kısmını oluşturabilir ve hem bitki köklerinin hem de mikro organizmaların canlılıklarını sürdürmesini sağlayan besin ortamı olarak düşünülür.
6. *Toprak atmosferi ya da toprak gazı* – Toprakta tutulan O₂ ve CO₂ gibi çeşitli atmosfer gazlarıdır ve vakum pompası ile uzaklaştırılabilirler. Hacim olarak doğal toprakların % 50 kadarını oluşturabilirler.

Toprak çözeltilerinin anyon ve kation içerikleri çeşitli etmenlerin etkisi altında sürekli olarak değişmektedir. Toprak çözeltisi ile toprağın katı fazı arasında sürekli besin elementi değişimi söz konusudur. Toprak çözeltisinden besin elementleri çeşitli yollarla azaldıkça, katı fazdan toprak çözeltisine verilmek suretiyle aradaki denge sürekli olarak korunur. Herhangi bir nedenle aradaki dengenin bozulması sonucu bitkilerde noksanlık belirtileri ortaya çıkar.

Toprak parçacıkları negatif elektrik yükleri aracılığıyla Ca⁺, Mg²⁺, Al³⁺ ve Mn²⁺ gibi kationları adsorbe eder. Adsorbe edilen kationlarla başka kationlar yer değiştirebilir. Bu geriye dönüşümlü işlem toprağın sıvı ve katı fazları arasında cereyan eder ki buna *kation değişimi* denir.

Anyonlardan Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, NO₃⁻ ve OH⁻ topraklarda bulunan asal anyonlardır. Anılan anyonlardan H₂PO₄⁻ anyonu hariç ötekiler topraktan kolayca yıkanarak gider. Fosforlu gübrelerle yüksek düzeyde gübrelenen toprakların drenaj sularında bile çok az miktarda fosfor bulunur (Kacar ve Katkat, 1998).

Anyonların adsorpsiyonları olağanüstü karmaşık bir işlemdir. Anyon adsorpsiyonunun değişik mekanizmalarla gerçekleştiği ve anyon adsorpsiyonunun toprak pH'sı ile tuz konsantrasyonuna bağımlı olduğu saptanmıştır (Mott 1970).

Öte yandan adsorpsiyonları yönünden anyonlar arasında önemli ayrıcalıklar vardır. Kimi anyonlar çok fazla adsorbe edilirken kimileri çok az ya da hiç adsorbe edilmezler. Örneğin nitrat topraklar tarafından hiç adsorbe edilmezken, sülfat yalnızca asit tepkimeli topraklarda adsorbe edilir. Fosfat ise çoğu topraklarda çözültiden tamamıyla adsorbe edilip alınır. Bu durum önemli bir besin elementi olan fosforun yayarışlılığında son derece önem taşımaktadır.

Topraklarda bulunan mikroorganizmalar nitrat, sülfat ve fosfatları çeşitli organik bileşiklerin sentezinde kullanırlar. Böylece anılan anyonlar çeşitli organik bileşiklere dönüşmek suretiyle toprakta tutulurlar (Kacar ve Katkat, 1998).

Bitkilerin yaşamlarını sürdürebilmeleri için fotosentez yapmaya, bu işlem için de topraktan alacakları suya ve minerallere ihtiyaçları vardır. Bu ihtiyaçlarını karşılamak için de toprak altında sondaj yapan köklere gereksinim duyarlar. Köklerin görevi, toprağın altına bir ağ gibi hızla yayılıp su ve mineralleri çekmektir.

Bitki kökünde yer alan hücreler, hücre içindeki reaksiyonlarda kullanmak için topraktaki belli iyonları seçerler. Bu son derece önemli bir işlemdir. Çünkü bitki hücreleri, kendi içlerindeki iyonların yoğunluğu, topraktaki iyonların yoğunluğundan 1000 kez daha fazla olmasına rağmen bu iyonları hücre içine kolaylıkla alabilirler (Wilkins, 1988).

Normal şartlar altında yüksek yoğunluktaki bir bölgeden, yoğunluğu daha az olan bölgeye doğru madde akışı gerçekleşir. Fakat görüldüğü gibi bitki köklerinin topraktan iyon temininde bunun tam tersi meydana gelmektedir. İşte bu nedenle bu işlem için yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç vardır. İyonların hücre zarından geçişinde iki faktör etkili olmaktadır: Zarın iyon geçirgenliği ve zarın iki tarafındaki iyonların yoğunluk farkı. Bitkiler milyonlarca yıldır, toprakta bulunan çeşitli elementlerin içinden sadece kendilerine gerekli olanlarını seçer ve kullanırlar.

İnsan vücudunda toplam olarak yaklaşık üç kilo mineral vardır. Bunların bir kısmı organizmanın sağlığı için mutlaka gereklidir ve hepsinin vücutta bulunması gereken belirli miktarlar vardır. Örneğin vücutta kalsiyum olmasa dişler ve kemikler sertliğini kaybeder, demir olmayınca hemoglobinin de olmayacağından dokulara oksijen ulaşamaz. Potasyum ve sodyum olmasa hücreler elektrik yükünü kaybeder ve hızla yaşlanma gerçekleşirdi.

İnsan vücudunda bulunan minerallerin aynısı toprakta da bulunur. Bunların da hepsinin oranları, görevleri ve toprakta bulunuş şekilleri farklıdır ve bu minerallerden faydalanan pek çok canlı vardır. Örneğin bitkilerde, kendileri için gerekli olan elementleri topraktan kolaylıkla alabilecek şekilde sistemler tasarlanmıştır. Yapılarında yer alan elementlerin hepsinin farklı kullanım alanları, dolayısıyla topraktan alındıktan sonra gitmeleri gereken farklı yerler vardır ve hepsinin görevi ayrıdır.

Bir bitkinin sağlıklı olarak yaşayabilmesi için azot, potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum, kükürt gibi ana elementlere ihtiyacı vardır. Bu maddelerin çoğunu bitkiler topraktan direkt olarak temin edebilirken azot için durum farklıdır. Atmosferde % 80'lik bir orana sahip olan bu gazı bitkiler havadan doğrudan alamazlar. Ancak toprakta bulunan ve azot bağlayan bakterilerden bu ihtiyaçlarını karşılayabilirler.

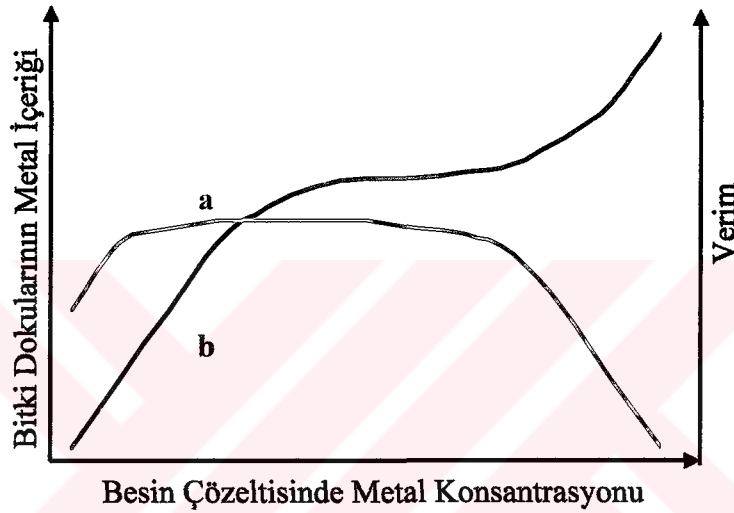
Bitkinin fiziksel ve biyokimyasal aktiviteleri iç ve dış etmenlerin etkisi altındadır. Buna bağlı olarak bitki besin elementlerinin alımı artar, azalır ya da değişmeden kalır. Besin elementlerinin alımını kök bölgesinde sıcaklığın değişmesi, ışık alımının yeterli olup olmaması, bitki köklerinin oksijen alımı, ortamın pH'sı, bitki çeşidi, bitkinin büyüme durumu ve iyonların karşılıklı etkileri gibi faktörler etkiler (Kacar ve Katkat, 1998).

1.4.3.2. Havasal Kaynaklar

Bitkiler topraküstü organları ve özellikle yaprakları aracılığıyla besin elementlerini absorbe ederek beslenmelerine katkıda bulunurlar. Bitkilerin topraküstü organları bir yandan organik madde üretimi (fotosentez) işlevini yaparken, bir yandan da su ve suda çözülmüş organik ve inorganik maddelerle gaz şeklindeki besin elementlerini (CO_2 , O_2 , SO_2 , NH_3 , NO_2) absorbe ederler. Yapraklardaki stomalardan giren gaz şeklindeki SO_2 , NH_3 ve NO_2 gibi besin elementleri bitkilerde kısa sürede metabolize edilerek değerlendirilir. Hava kirliliğinin temel öğeleri olan, dikkatlerin günümüzde üzerinde toplandığı anılan gazlar, bitkilerde büyüme üzerine olumlu ve bazen de olumsuz şekilde etki yapmaktadır. Hayvancılığın yoğun olduğu tarım yörelerinde ahır gübresinden ve toprağa uygulanan kimyasal azotlu gübrelerden atmosfere önemli düzeyde NH_3 karışmaktadır. Bitki yaprakları tarafından kolaylıkla alınan amonyak, bitki büyümesini olumlu şekilde etkilediği gibi, bitkinin azot içeriğinin de artmasına neden olmaktadır. Suda yaşayan (aquatic) bitkilerde besin elementleri kök yerine temelde yapraklar aracılığıyla alınır (Kacar ve Katkat, 1998).

1.4.4. Eser Elementler ve Bitkiler İçin Önemi

Eser elementler, daha öncede belirtildiği gibi miktarları az olmasına rağmen hayati önem taşırlar. Eser elementlerin miktarları, özellikle bitkinin verimi üzerine büyük etki yapar. Ürün verimi üzerine besin çözeltilisinde mevcut metal konsantrasyonunun etkisi ve bitkilerin metal içerikleri Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



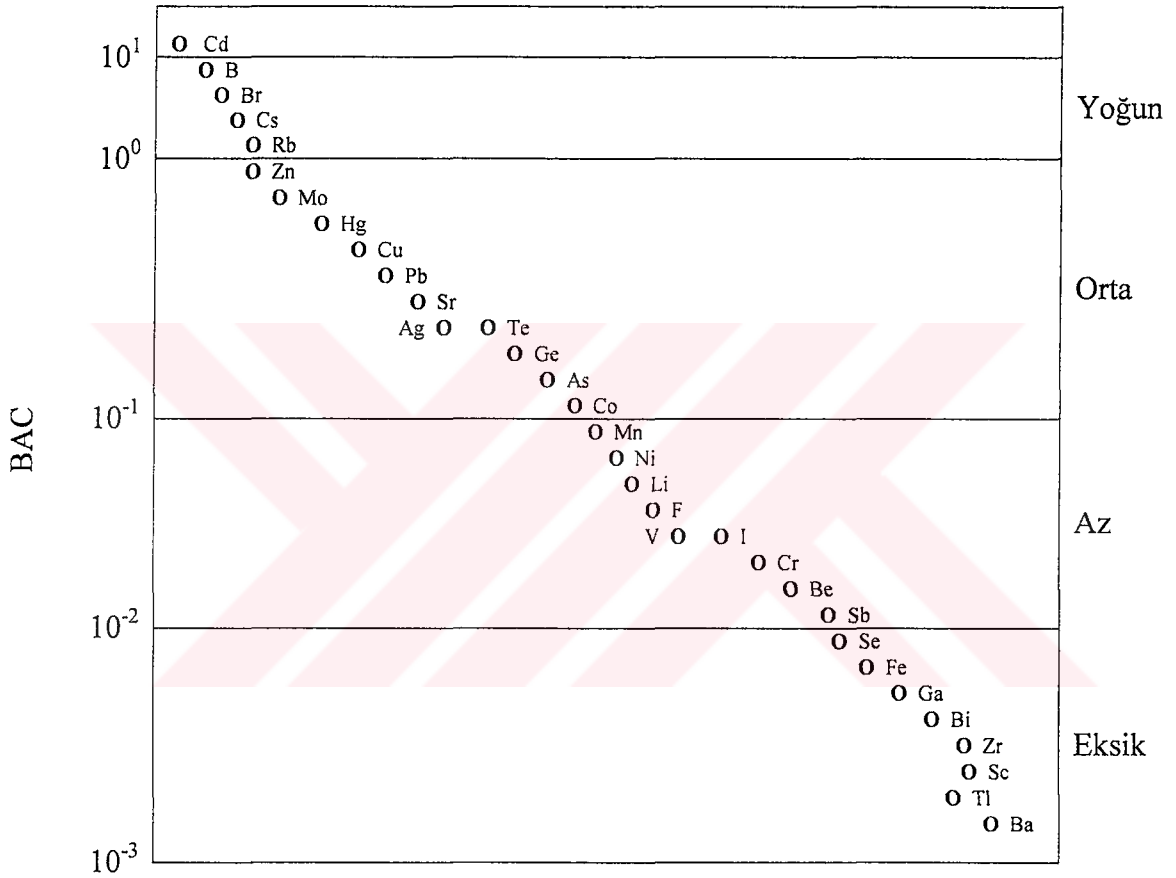
Şekil 1.1. Besin çözeltilisinde bitki verimi ve metal içeriği üzerindeki eser metal konsantrasyonlarının etkisi. (a) Verim, (b) Metal içeriği

Aynı toprakta bulunan diğer bitki türüne göre daha fazla metal biriktiren bir bitki *yüksek biriktirici* olarak adlandırılır. Bu durum bitki türlerinin metallerle dolu topraklarda bulunmasından, jeokimyasal parametrelerden ya da kirlilikten kaynaklanabilir. Ancak bazı bitki türlerinin özellikle Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn’yu aşırı biriktirmede oldukça yetenekli olduğu literatürde bildirilmiştir (Simon, 1999). Çok çeşitli bazı bitki türleri tıbbi otlar olarak bilinirler ve hastalıkların tedavisinde çok uzun zamandır kullanılmaktadırlar. Çoğu tıbbi bitkiler, eser elementleri diğer bitkilere göre daha fazla biriktirebilen çeşitli yabani ot çeşitlerinden seçilir.

Bir eser elementin biyolojik yararlılığını tayin eden en önemli faktörlerden biri, onun toprak bileşenlerine olan bağlanmasıdır. Bitkiler toprak çözeltilisinde çözülmüş eser element türlerini genelde ya iyonik ya da şelatlaşmış veya kompleksleşmiş formlarda kolayca bünyelerine alırlar. Çözeltilerden eser elementlerin absorpsiyonu üzerine Moore

(1972), Loneragen (1975), Mengel ve Kirkby (1978), Wild ve Jones (1988) tarafından yazılmış çokça yayına literatürde rastlanmaktadır.

Bitkilerin yetiştikleri ortamdan kimyasal elementleri alma yetenekleri, bitkilerdeki element konsantrasyonlarının topraktaki element konsantrasyonlarına oranı olarak değerlendirilir. Bu olay *Biyolojik Absorpsiyon Katsayısı (BAC)* ya da *Transfer Faktörü (TF)* olarak adlandırılır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Topraktan gelen eser elementlerin bitkiler tarafından biriktirilmesi. BAC, bitkilerdeki eser element oranlarının topraktakilere oranı olarak hesaplanmıştır

Eser elementlerin havasal kaynaklardan yapraklara alımı, bitki kirliliği üzerinde önemli bir etki oluşturabilir. Örneğin bitki yapraklarının özellikle Fe, Mn, Zn ve Cu gibi elementler içeren gübrelerle gübrenmesi bitkilerin havasal kaynaklardan kirlenmesine neden olur.

Bitkilerin kendine özgü özellikleri eser elementlerin biyolojik varlığını tayin etmede çok önemlidir ve toprak ve bitki şartlarının değişimi ile oldukça değişkenlik gösterir. Aynı

toprak üzerinde yetişen farklı bitki türlerinin içerdiği eser element miktarları Tablo 1.11’de gösterilmektedir. Aynı bitki türlerinin farklı genotiplerinin de farklı miktarlarda eser element alımı yaptıkları görülmektedir.

Tablo 1.11. Aynı ekosistemdeki bir siteden alınan çeşitli bitki türleri arasında eser element içeriğindeki değişimler^a, mg kg⁻¹, kuru bazda (Kabata–Pendias ve Pendias, 2000).

Bitkiler	B	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Cr	Ni
Çimen									
<i>Agrostis alba</i>	3.4	0.6	4.2	80	740	1.2	59	1.0	1.8
Yonca									
<i>Trifolium pratense</i>	9.0	0.7	6.0	115	136	2.8	99	1.0	2.2
Plantain									
<i>Plantago major</i>	7.0	1.9	9.8	135	100	2.4	97	1.4	3.0
Yosun									
<i>Polytrichum juniperinum</i>	3.4	0.8	9.2	800	176	22.4	69	2.0	2.0
<i>Entodon schberi</i>	3.2	0.7	10.3	425	180	13.0	77	2.8	1.6
Liken									
<i>Parmelia Physodes</i>	2.4	0.4	5.0	1100	62	17.0	78	3.2	4.8
<i>Lobaria pulmonaria</i>	2.4	0.5	7.5	1450	66	28.0	74	3.2	2.4
Yenebilir mantar									
<i>Cantharellus cibarius</i>	4.0	1.0	24.5	49	19	1.2	150	0.4	2.2
<i>Leccinum scabra</i>	0.8	2.7	18.0	44	6	<0.1	125	0.4	1.8
Yenmez mantar									
<i>Tylopilus felleus</i>	3.5	1.6	35.0	50	14	0.4	180	0.4	1.2
<i>Russula veternosa</i>	6.4	1.0	32.0	28	18	1.0	175	0.4	1.0

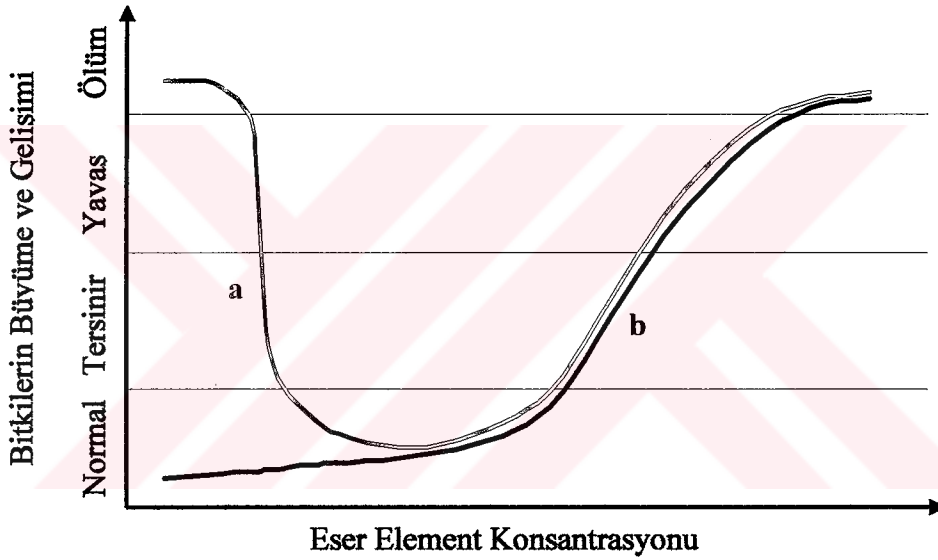
^a Polonya’nın başkenti Varşova yakınlarında hafif kumlu topraklarda yetişen bitkiler

Bitkinin yetiştiği ortam şartları da eser elementlerin kökler tarafından absorpsiyonu üzerine önemli etkiler gösterir. Sıcaklığın etkisi ve mevsimsel değişimler bazı bitki yapraklarında, özellikle Cu, Zn ve Mn seviyelerinde farklılıklar oluşmasına yol açar.

Bitkilerdeki eser elementlerin, bitkinin sağlığı ve gelişimi açısından olması gereken

konsantrasyon aralıkları Tablo 1.12’de gösterilmiştir.

Yukarıda bahsedilen 17 eser elementten (Al, B, Br, Cl, Co, Cu, F, Fe, I, Mn, Mo, Ni, Rb, Si, Ti, V ve Zn) bazılarının sadece birkaç tür için gerekli olduğu kanıtlanmıştır ve bu 17 elementin dışındaki metallerin bitki büyümesinde uyarıcı etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Ancak bu eser elementlerin fonksiyonları henüz fark edilememiştir. Pek çoğunun büyüme ve gelişme için gerekli olmasına rağmen, bu elementlerin fizyolojik özelliği; yüksek konsantrasyonlarda hücreler üzerinde zehir etkisi oluşturabilmeleridir. Gerekli ve gerekli olmayan eser elementlerin konsantrasyonlarının artışının bitki büyümesi ve gelişmesi üzerine etkisini gösteren grafik, Şekil 1.3’de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Eser element konsantrasyonunun minimum ve maksimum aralıklarında bitkinin verdiği tepkinin şematik diyagramı. (a) gerekli eser elementler (b) gerekli olmayan eser elementler

Bitkiler için mutlak gerekli olan eser elementler, özel biyokimyasal rollerinden dolayı başka elementlerle yer değiştiremezler ve bu elementler organizmalar üzerinde direkt bir etkiye sahiptirler. Dolayısıyla başka elementler ne büyümede ne de bazı metabolik dönüşümlerde etkin olamazlar. Gerekliliklerini tespit etmek için daha fazla kanıt ihtiyacı duyulan elementlerin genelde çok düşük konsantrasyonlarda ($\mu\text{g kg}^{-1}$ ya da ng kg^{-1} aralıklarında) ve sadece bazı gruplar ya da birkaç bitki türü için gerekli oldukları düşünülmüştür.

Eser elementler solunum, fotosentez ve bazı temel besinlerin (N, S gibi) bağlanması ve asimilasyonu gibi anahtar metabolik olaylarda gereklidirler. Geçiş metal grubu eser elementleri, enzimleri aktive ettiği ya da elektron transfer sistemleri olarak (Cu, Fe, Mn ve Zn) metaloenzimlere katıldığı ve ayrıca substratta yük değişimlerini katalizlediği (Cu, Co, Fe ve Mo) bilinmektedir. Don ve kuraklığa dayanıklı bitki türlerinin koruma mekanizmalarında gerekli gibi görünen bazı eser elementlerin (Al, Cu, Co, Mo ve Zn) birkaç özel rolü de ayrıca literatürde bildirilmiştir (Marutian, 1972; Shkolnik, 1974).

Mutlak gerekli bir eser elementin miktarı yetersiz ise, bitkinin gelişimi anormal ya da bodurdur (gelişimi engellenmiş) ve özellikle metabolik dönüşümleri düzensizdir. Yetersizlik belirtileri tam olarak kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına rağmen, özel bir element için oldukça karakteristik olabilir.

Bitkilerde mevcut eser element eksiklikleri ve zehirlilikleri genelde özel çevre ile değişen kompleks faktörlerden kaynaklanır. Ancak farklı ülkelerdeki çeşitli topraklar üzerinde yürütülen pek çok gözlem ve deneyler açık bir şekilde göstermiştir ki; toprağın oluşum evresi ve toprak özellikleri mikro besin elementi eksikliğini kontrol etmede ana faktörlerdir. En fazla eksiklik nedenleri olarak aşırı asitli topraklar (hafif kumlu) ya da uygun olmayan sulama stratejileri ve aşırı fosfat, N ve Ca, hatta Fe ve Mn oksitli alkali toprakların varlığı gösterilebilir.

Bitkilerin metabolik düzensizlikleri sadece mikro besin elementlerinin eksikliğinden kaynaklanmaz, aynı zamanda onların aşırı olmasından da kaynaklanır. Genelde bitkiler bir besin elementinin yetersiz miktarından ziyade, gerekenden daha fazla miktarına daha çok dirençlidir. Eser element aşırılığının zararlı etkileri üzerine pek çok gözlemler yapılmasına rağmen, bu işlemlerin doğası henüz açık bir şekilde anlaşılmamaktadır. Aşırı miktardaki elementlerin zehirliliği ile ilgili temel reaksiyonlar üzerinde Peterson (1971), Foy vd (1978), Bowen (1979), ve Prasad ve Strzalka (1999)'ın çalışmaları mevcuttur ve bu reaksiyonlar aşağıdakilerle ilişkilidir:

1. Hücre membranının geçirgenliğindeki değişiklikler – Ag, Au, Br, Cd, Cu, F, Hg, I, Pb, UO₂.
2. Katyonlarla tiyol gruplarının reaksiyonları – Ag, Hg, Pb.
3. Mutlak gerekli metabolitlerle bölgelere yerleşmek için yarışma – As, Sb, Se, Te, W, F.
4. Fosfat grupları ve ADP veya ATP'nin aktif grupları ile reaksiyon vermeye karşı ilgi – Al, Be, Sc, Y, Zr, lantanitler ve diğer olası ağır metaller.

5. Mutlak gerekli iyonların (başlıca major katyonlar) yer değiştirmesi – Cs, Li, Rb, Se, Sr.
6. Fosfat ve nitrat gibi gerekli gruplar için bölgelerin meşgüliyeti – Arsenat, florat, borat, bromat, selenat, tellürat, tungstat.
7. Birkaç metabolik değişimlerde gerekli fotosentez elemanlarında oluşan zararlı sonuçlar, aşırı eser metallerin en önemli etkisidir.

Bitkiler için hem gerekli hem de gerekli olmayan eser elementlerin aşırı olması, metabolik işlemler üzerinde bozucu bir etkiye neden olur. Bazı durumlarda toksik etkiler bir element için spesifik olabilir. Bitkiler bu aşırılığa karşı koymak için farklı mekanizmalar geliştirirler.

1.5. Lâhana (*Brassica oleracea*)

Sarı veya beyaz çiçekli, yıllık, iki yıllık ve çok yıllık, çoğu Akdeniz çevresi ölkelerde yetişen ve yetiştirilen bir kış sebzesidir. Serin, sisli, yağışlı ve rutubetli iklimleri sever. Fazla sıcaklık ve kuraklık lahananın göbek bağlamasını güçleştirir ve yaprakları sertleştirir. Killi, derin, serin ve kuvvetli toprak ister. Azotlu gübrelere ihtiyacı fazladır. Kolay göbek bağlaması, kışa daha iyi dayanabilmesi ve kendine has tadı olması için fazla miktarda potasyuma ihtiyaç duyar. Lahana, çoğu Avrupa ölkelerinde yaygın olarak yetiştirilir. Kış soğuklarına oldukça iyi dayanır (URL-7, 2004).

Lahana türlerinin kalori değerleri düşüktür ve bu açıdan iyi bir diyet besinidir. Lahana türleri ile birlikte çeşitli sebze ve baklagillerin kalori değerleri Tablo 1.12'de gösterilmiştir.

Çeşitli türleri bulunan lahana sebzesi, besinsel değeri yüksek olan Ca, Mg, P, K, ve Fe gibi elementleri içerdii için çokça tüketilir (Farnham vd, 2000 ve Pennington vd, 1994). Özellikle karalâhananın besi elementi içeriği açısından iyi bir kaynak olduğu ortaya çıkarılmıştır. Hatta karalâhanadan Ca alımının sütten daha fazla olduğu belirtilmiştir (Heaney ve Weaver, 1190).

Tablo 1.12. Çeşitli Sebze ve Baklagillerin Kalori Değerleri (URL-8, 2004; Collins, 2004 (b) ve URL-11, 2004)

Çeşitli Besinler (100 g)	Kalori Değeri
Salatalık	14
Marul	15
Kereviz	18
Turp	19
Taze Biber	22
Domates	22
Beyaz lahana	24
Patlıcan	25
Kabak	25
Ispanak	26
Mantar	28
Karnabahar	32
Fasulye	32
Brokoli	35
Havuç	35
Brüksel lahanası	42
Bamya	36
Soğan (kuru)	38
Kıvırcık salata	40
Maydanoz	44
Pırasa	52
Enginar	55
Nane	65
Bakla	72
Yer elması	75
Patates	76
Bezelye	89
Asma yaprağı	97
Börülce	127
Sarımsak	137
Semizotu	137
Bakla (iç)	338
Kuru fasulye	340
Mercimek	340
Barbunya	350
Nohut	360
Soya fasulyesi	403

1.5.1. Lahananın Faydaları

Koyu yeşil yapraklı lahana, yüksek folat içeriğinden dolayı hamile kadınlar için vazgeçilmez bir besin kaynağıdır. Bunun yanı sıra, herhangi bir anemi hastası için onu kusursuz bir yiyecek yapan demiriyle beraber A, B1, B2, B12, C ve E vitamini içeriği de oldukça yüksektir.

Lahana ayrıca beta-karoten'leri oldukça fazla içerir. *Brassica* ailesinin bir üyesi olarak akciğer, meme ve rahim kanserini azaltıcı etkiye sahip glukosinolatlar gibi fito-kimyasallar içerir. ABD'de yapılan bir araştırmaya göre, haftada bir gün lahana yiyenlerin bağırsak kanseri olma riskleri üçte iki oranında azaldığı görülmüştür (URL-2, 2004; URL-3, 2004; URL-4, 2004; Samuel, 2003 ve Johnson, 2000).

Eski çağlarda Yunan ve Romalı hekimlerin lahanayı her derde deva olarak gördükleri tarihi kaynaklarda mevcuttur. Günümüzde de lahananın sağlığa etkileri nedeniyle sadece yemek değil, alternatif ilaç olarak da kullanıldığı bilinmektedir. Lahana alternatif tıpta, yanıkta ağrıya, kanserden astıma pek çok hastalığın tedavisinde faydalıdır. Bir yanık ya da böcek sokması vakasında, o bölgeye iyice ezilmiş bir lahana yaprağı koymak, hem ağrıyı dindirmesi, hem de yaranın iyileşmesi açısından faydalıdır. Dolama irinli yaralar, çıban ve sivilce için de lahana yaprağı önerilebilir. Bu tür rahatsızlıklarda lahana haşlanarak, çiğ ya da ütüyle ısıtılarak kullanılabilir. Lahana yapraklarının bir dönem sargı bezi yerine kullanıldığına ilişkin belgeler de bulunmaktadır. Adale, siyatik romatizma ve nevrojji (sinirler üzerinde oluşan ağrı) gibi ağrılarda hasta bölgeye bir tülbent içine konularak uygulanan sıcak lahana lapasının ağrı dindirici etkisi vardır. Hatta bel ağrısı çeken köylülerin, ağrıyan bölgeye kuşak içinde lahana yaprağı koydukları da bilinmektedir. Karaciğer, bağırsak sancılarında, ishalde lahana yaprağı bulunmaz bir ağrı kesicidir. Boğaz ağrısı, ses kısılması gibi rahatsızlıkları bulunan ya da geceleri sık sık uyanan sinirli hastalarda lahananın olumlu sonuçlar verdiği bilinmektedir. Lahana kandaki şeker miktarını düşürmenin yanı sıra sarılık ve safra kesesi hastalıklarına ve astıma da faydalıdır. Bu özelliklerin bilinmesi nedeniyle Hollanda'da lahana hapları üretilmektedir. (Türk, 2003)

Lahananın şeker ve romatizma hastaları için de çok faydalı olduğu bilinmektedir. İçerdiği kükürt ve vitaminleri ile kanı temizleyip cildi güzelleştirdiği, bol idrar söktürdüğü, tohumlarının kurt düşürücü olduğu ve vücuttaki suyu ve zehirli maddeleri idrarla dışarı attığı da bildirilmiştir. Eğer mide ağrısı çekiliyorsa, lahana yemek iyi gelir. Lahana

mayalanma sırasında laktik asit üretir. Bu da sindirim sistemindeki zararlı bakterileri öldürerek sindirime yardımcı olur. Lahana, ülseri olan kişiler için tonik, yani mideyi temizleyici etki yapar. Ayrıca lahananın suyu (taze sıkılmış) bal ile karıştırılıp içilirse, tıpkı adaçayında olduğu gibi ses kısıklığına da iyi gelir.

Sadece lahana çeşitlerinde bulunan ve U vitamini olarak adlandırılan vitamin, mide ve bağırsakların iç yüzeyini korur, oralardaki yaraların iyileşmesini sağlar. Bu sebzenin, yaşlanmayı önleyici ve kalp krizine karşı koruyucu bir mineral kabul edilen selenyumun kaynağı olduğu da çeşitli kaynaklarda mevcuttur. Selenyumun bir özelliği de sağlıklı görünüşlü bir cilt sağlamasıdır.

Lahananın solgun yaprak kısımları çok daha az besleyicidir. Dolayısıyla yemeği yapılırken buna dikkat edilmelidir. Ayrıca besinsel içeriği azaltacağı için kaynama noktasında aşırı derecede pişirmekten kaçınmak gerekir. Lahananın çeşitli tipleri pişirilerek yenildiği gibi pişirilmeden salata yerine yahut turşusu yapılarak da yenir. Kalori bakımından pek zengin değildir. Tohumlarından kolza yağı elde edilir.

1.5.2. Lâhana Türleri

Lahana cinslerini şöyle sıralayabiliriz (URL-7, 2004):

1. **Kelle (baş) lâhana:** 2–6 kg ağırlığı olan, en çok yetiştirilen bir çeşittir.
2. **Kantar lâhana (Top lahana):** Orta, Güney ve Güneydoğu Anadolu'nun bazı yerlerinde ekilir. Tanesi 15–30 kg gelebilir.
3. **Brüksel lâhanası (*Brassica oleracea var. gemmifera*):** Uzun gövdesine sıralanmış olan yapraklarının diplerinde bir fındık veya ceviz büyüklüğünde göbek bağlamış yumrulardan istifade edilir.
4. **Karnabahar (*Brassica oleracea var. botrytis*):** Lahananın bir çeşidi sayılabilir. Lâhana yapraklarından, karnabaharların çiçeklerinden faydalanılır. Karnabahar daha lezzetli, besince daha kuvvetlidir.
5. **Kırmızılâhana (Mor lahana, *Brassica oleracea var. capitata*):** Yaprakları kırmızı renktedir, fazla iri olmaz ve sıkı göbek bağlar. Kırmızılâhananın suyu asitli yemeklerin tespitinde bir indikatör gibi kullanılabilir. Kırmızılâhana suyuna asit eklendiğinde, rengi mordan pembeye döner. Asit içermeyen maddeler ise, lahana suyunun rengini değiştirmez ya da yeşile döndürür (Unwin, 2003).

6. **Brokoli (*Brassica oleracea var. italica*):** Lahana ailesinin üyelerinden biridir ve yüksek antioksidan vitaminler; beta-karoten, C vitamini, E vitamini ve yüksek folat içerir. Ayrıca yüksek oranda demir ve potasyum içerir. En önemlisi de brokolinin, özellikle akciğer ve kolon kanseri riskini azaltıcı etkisi olan glukosinolatları en yüksek oranda içeren kaynaklardan biri olmasıdır.
7. **Karalâhana (*Brassica oleracea var. acephala*):** Karadeniz sahilinde pek fazla yetiştirilir. Göbek bağlamaz, körpe yaprakları çok lezzetli, baharlı, iştah açıcı, şifalıdır (URL-7, 2004).

1.5.3. Karalâhana (*Brassica oleracea var. acephala*)

Karalâhana kış mevsimini sevmesinden dolayı kalitesi ve tadı sıcak aylara göre soğuk aylarda daha iyidir. En verimli karalâhana sonbaharda ekilir ve kış başlangıcındaki hafif soğuk havalarda hasat edilir. Ilık bir periyot içerisinde büyüme ve gelişme esnasında ani bir don etkisi olmadıkça karalâhana çok düşük sıcaklıklara karşı oldukça dayanıklıdır (-7°C). Karalâhana yetiştiği toprakların gübrenmesine çok çabuk cevap verir. Özellikle kompoze bitki ve hayvan gübresi olumlu sonuç verir. Karalâhana böcek, solucan, tırtıl ve kurtçuklara karşı oldukça hassastır. Kendi adı ile anılan lahana solucanı en sıkıntı verici olanıdır.

Karalâhana ekildikten 6–8 hafta sonra hasata hazır hale gelir. İki şekilde hasat edilir: ya yeni yaprakların büyümesi için tomurcuğun kalması şartıyla taze yapraklar kopartılır, ya da tüm bitki tamamen kesilir. Taze kesilmiş yapraklar iyice yıkandıktan sonra soğutulur ve kullanılmadan önce buzdolabında saklanır (James, 1994).

Lahananın yukarıda anlatılan bunca yararının yanında guatr hastalığının sebeplerinden biri olduğu da bilinmektedir. Guatr, boynun ön kısmında iki taraflı olarak yer alan tiroid bezinin normalden fazla büyümesi olarak tanımlanır. Guatr hastalığının nedenleri; topraklarda ve besinlerde iyot eksikliği, karalâhana gibi guatrojen madde içeren besinler, tiyosyanat içeren kimyasal maddeler, lityum içeren bazı ilaçlar ve eşyaya koli gibi mikroplardır.

Bir yerleşim bölgesinde % 10'dan daha fazla guatr vakası varsa, bu yerleşim bölgesine endemik guatr bölgesi denir. Karadeniz Bölgesi de bu bölgelerden biridir. Bu bölgelerde iyot eksikliği olmamasına rağmen, endemik guatra rastlanmaktadır. Bu bölgelerde guatrojen denilen bazı maddelerin alınması ile guatr oluşur. Karadeniz

Bölgesi'nde yetişen karalâhana bunlardan birisidir. Karalâhana içinde tiyoglukosid denilen bir madde mevcuttur. Bu madde vücutta tiyosyanat ve izotiyosyanata ayrılarak iyotun tiroide tutunmasını engeller ve sonucunda tiroidin hormon yapımı yavaşlar. Aynen iyot eksikliğinde olduğu gibi burada da TSH hormonu tiroidi uyararak tiroid bezinin şişmesine ve dolayısıyla guatra neden olur. Guatr nodüllerinin (yumru) % 20 oranında kanserleşme riski taşıdığı bilinmektedir. Ancak lahana ile beraber ya da tüm yemeklerde, özellikle de iyotlu tuz kullanımının bu riski ortadan kaldırayabileceği de uzmanlar tarafından belirtilmektedir (Önsel, 2004).

Karalâhananın özellikle Doğu Karadeniz Bölgesi'nde oldukça çeşitli yemekleri yapılmaktadır. Bu bölgede, abartısız her sofrada lahananın herhangi bir çeşit yemeğini bulmak mümkündür. Karalâhana çorbasının Doğu Karadeniz Bölgesi yemekleri arasında özel bir yeri vardır. Ayrıca sarması da oldukça meşhurdur

Yukarıda genel lahanalar için belirtilen tüm özellikler karalâhana için de geçerlidir. Şekil 1.4'de Trabzon'un çeşitli bölgelerinde yetiştirilen karalâhanalardan birkaç fotoğraf görülmektedir.

Tablo 1.13 ve 1.14 çeşitli sebze türlerinde olması gereken makro ve eser element konsantrasyon aralıkları verilmektedir. Aynı şekilde Tablo 1.15 ve 1.16'da ise birkaç lahana türünde makro ve eser elementlerin sınır değerleri az, yeter ve fazla şeklinde gruplandırılarak verilmiştir.



Şekil 1.4. Trabzon'un çeşitli kesimlerinde yetiştirilen karalâhanalardan görüntüler

Tablo 1.13. Çeşitli sebzelerin makro element içeriklerinin yeterli seviyeleri (yapraklarda, kuru bazda, %) (Kacar ve Katkat, 1998).

Sebze Türü	N	P	Ca	Mg	K
Bezelye	4.00–6.00	0.30–0.80	1.20–2.00	0.30–0.70	2.00–3.50
Biber	4.00–6.00	0.35–1.00	1.00–2.50	0.30–1.00	4.00–6.00
Domates (tarla)	4.00–6.00	0.25–0.75	1.00–3.00	0.40–0.60	2.90–5.00
Havuç	2.10–3.50	0.20–0.50	1.40–3.00	0.30–0.50	2.80–4.00
Hıyar (tarla)	4.00–5.50	0.25–1.00	1.50–4.00	0.30–1.20	3.50–4.50
Ispanak	4.00–6.00	0.30–0.60	0.70–1.20	0.60–1.00	5.00–8.00
Kabak	4.00–6.00	0.30–0.50	1.20–2.50	0.30–1.00	3.00–5.00
Kavun (kantalop)	4.00–5.00	0.25–0.70	2.00–3.20	0.30–0.80	3.50–4.50
Kereviz	1.60–2.00	0.30–0.60	2.20–3.50	0.25–0.50	8.60–10.0
Marul	3.50–4.50	0.50–1.00	2.00–2.80	0.60–0.80	5.50–6.20
Mısır (tatlı)	2.50–3.00	0.30–0.60	0.70–1.10	0.20–0.50	1.50–2.50
Pancar (sofralık)	4.00–5.50	0.25–0.50	2.50–3.50	0.30–1.00	3.00–4.50
Patates (tatlı)	3.30–4.50	0.23–0.50	0.70–1.20	0.35–1.00	3.10–4.50
Patlıcan	4.00–6.00	0.30–1.20	1.00–2.50	0.30–1.00	3.50–5.00
Soğan	4.50–5.50	0.30–0.45	1.50–2.20	0.25–0.40	3.50–5.00
Turp	3.50–5.00	0.33–0.60	1.50–4.00	0.30–1.00	3.50–5.00

Tablo 1.14. Çeşitli sebzelerin eser element içeriklerinin yeterli seviyeleri (yapraklarda, kuru bazda, mg kg⁻¹) (Kacar ve Katkat, 1998).

Sebze Türü	Fe	Cu	Mn	Zn
Bezelye	50 – 300	7 – 25	30 – 400	25 – 100
Biber	60 – 300	6 – 25	50 – 250	20 – 200
Domates (tarla)	40 – 200	5 – 20	40 – 250	20 – 50
Havuç	50 – 300	5 – 15	60 – 200	25 – 250
Hıyar (tarla)	50 – 300	8 – 20	50 – 400	25 – 300
Ispanak	60 – 200	5 – 25	30 – 250	25 – 100
Kabak	50 – 200	10 – 25	50 – 250	20 – 200
Kavun (kantalop)	50 – 300	5 – 20	40 – 250	20 – 250
Kereviz	30 – 100	5 – 15	10 – 100	25 – 100
Marul	40 – 100	5 – 25	11 – 250	20 – 250
Mısır (tatlı)	50 – 300	5 – 25	31 – 300	20 – 150
Pancar (sofralık)	50 – 200	5 – 15	50 – 250	20 – 200
Patates (tatlı)	40 – 100	7 – 20*	40 – 250	20 – 50
Patlıcan	50 – 300	8 – 60	40 – 250	20 – 250
Soğan	60 – 300	15 – 35	50 – 250	25 – 100
Turp	40 – 300	6 – 25	40 – 250	20 – 250

* İrlanda patatesi

Tablo 1.15. Çeşitli lahanalar türlerinde makro elementlerin sınır miktarları (yapraklarda, kuru bazda, %) (Kacar ve Katkat, 1998).

		N	P	Ca	Mg	K
Brüksel Lahanası	Az	2.50–3.09	0.20–0.29	0.70–0.99	0.20–0.24	1.50–1.99
	Yeter	3.10–5.50	0.30–0.75	1.00–2.50	0.25–0.75	2.00–4.00
	Fazla	> 5.50	> 0.75	> 2.50	> 0.75	> 4.00
Lahana	Az	2.80–3.59	0.27–0.32	0.80–1.09	0.25–0.34	2.50–2.99
	Yeter	3.60–5.00	0.33–0.75	1.10–3.00	0.40–0.75	3.00–5.00
	Fazla	> 5.00	> 0.75	> 3.00	> 0.75	> 5.00
Çin Lahanası	Az	3.50–4.49	0.40–0.49	2.00–2.99	0.25–0.34	6.00–7.49
	Yeter	4.50–5.50	0.50–0.60	3.00–5.50	0.35–0.50	7.50–9.00
	Fazla	> 5.50	> 0.60	> 5.50	> 0.50	> 9.00

Tablo 1.16. Çeşitli lahana türlerinde eser elementlerin sınır miktarları (yapraklarda, kuru bazda, mg kg⁻¹) (Kacar ve Katkat, 1998).

		Fe	Cu	Mn	Zn
Brüksel Lahanası	Az	40 – 59	3 – 4	20 – 24	19 – 24
	Yeter	60 – 300	5 – 15	25 – 200	25 – 200
	Fazla	> 300	> 15	> 200	> 200
Lahana	Az	25 – 29	3 – 4	20 – 24	15 – 19
	Yeter	30 – 200	5 – 15	25 – 200	20 – 200
	Fazla	> 200	> 15	> 200	> 200
Çin Lahanası	Az	20 – 30	3 – 4	15 – 24	20 – 29
	Yeter	31 – 200	5 – 25	25 – 200	30 – 200
	Fazla	> 200	> 25	> 200	> 200

1.6. Bitki ve Toprağın İnorganik Analizi

1.6.1. Bitki Analizleri

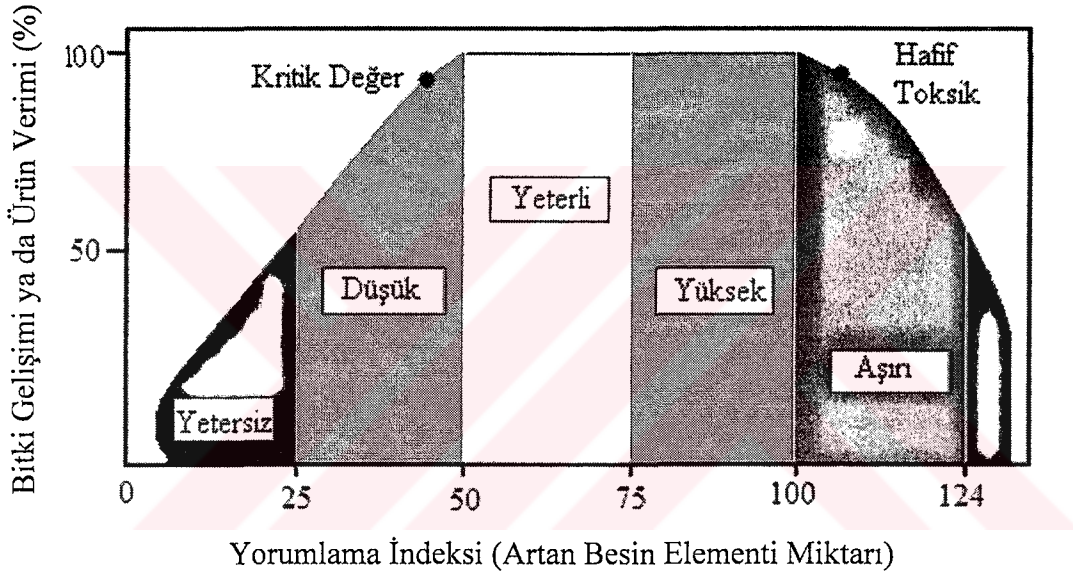
Bitki analizleri, bitkilerin besinsel statülerinin belirlenmesinde ve ona göre hareket edilmesinde önemli bir araçtır ve ayrıca bitkilerin toprağı ne kadar kullanabildiklerini ve besin uygulamalarının ne kadar iyi olduğunu gösterir. Hangi besinlerin gerekli olduğu hakkında bilgi vermesine ilaveten, toprağın analizine paralel olarak bölgenin sağlık durumunu da yansıtır. Bitki ve toprak analizleri beraber işletilerek, bitki-toprak ilişkisi belirlenir ve ona göre stratejiler geliştirilir (Schulte ve Kelling, 2004; Spectrum Analytic Inc, 2002 ve Flynn vd, 1999)

Bitki analizleri sonucunda elde edilen veriler üç şekilde yorumlanabilir (Beaufils, 1973 ve Campbell and Plank, 2004):

1. *Kritik Değerler*: Kritik değerler, ürün veriminin % 5–10 azalmasının olduğu konsantrasyon olarak tanımlanır. Aşırı eksik metallerin teşhisi için uygun bir yorumlama tekniğidir. Analiz bulguları, kritik değerlerin altına düştüğünde önem kazanır. Ürün verimini artırmada yetkililerin bilinçlendirilmesini sağlar. Ayrıca bitkilerin besin elementi içeriklerinin yeterli aralıklarının düşük seviyelerini belirlemede önemli bir rol üstlenir.
2. *Yeterli Aralıklar*: Yeterli aralıklar, kritik değerlerin kullanımına daha fazla avantaj

sağlar. Kritik değerler bir bakıma besin elementi eksikliklerini belirlerken, yeterli aralıklar bunun üst limitini de tayin eder. Sağlıklı bitkilerin olması gereken besin elementi miktarlarını belli bir aralıkta gösterir. Bu kullanım oldukça yaygındır.

3. *Oranlar*: Bitki analizi yorumlanmasında oranların kullanımı, bitki için mutlak gerekli iki elementin birbirleri üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesinde gereklidir. Örneğin çoğu bitkide N:K oranının 1.2–2.2 arasında ve Fe:Mn oranının da > 1 olması istenir. Şekil 1.5, artan besin elementi konsantrasyonuna karşı bitki gelişimi ya da ürün veriminde meydana gelen değişimler neticesinde bitkide olması gereken konsantrasyon aralıkları için bir yorum sunar.



Şekil 1.5. Artan besin elementi konsantrasyonuna karşı bitki gelişimi veya ürün veriminde meydana gelen değişimler

1.6.1.1. Bitkilerden Numune Alma

Numune alma analizin önemli basamaklarından birisidir Hatta belki de en önemlisidir. Analizlenecek numune, numune alınan bölgeyi temsil etmelidir. Analitik açıdan bir bölgenin değerlendirilmesi gerekiyorsa, analizcinin kalitesinden, seçilecek yöntemin uygunluğuna ve verilerin doğru bir şekilde işlenmesine kadar her alanda en doğru şekilde davranmak gerekir. Bu nedenle bir analizin ilk basamağı, seçilecek bölgenin tespitinden sonra numune almaktır.

Bitki ve toprak numunelerinin toplanır toplanmaz laboratuvara getirilmeden analizlenmesinde büyük fayda vardır. Ancak bu çoğu zaman mümkün olmaz. Dolayısıyla numune alındıktan sonra uygun bir şekilde de saklanması gerekir.

Bitkilerdeki besin elementi seviyeleri bitkinin yaşı ile doğrudan ilgilidir. Örneğin meyve ve sebzeler ilk ekildiklerinden olgunlaşınca kadar çeşitli evrelerde farklı miktarlarda besin elementi içerirler. Bunun yanında olgun bitkinin analizlenecek yaprakları arasında da besin elementi içeriği açısından farklılıklar vardır. Bu nedenle uygun yaprak seçimi önemlidir.

Öncelikle incelenecek bölge seçilmeli ve bu bölgeyi temsil edebilecek sayıda bitki numunesi alınmalıdır. Yaş bazda alınan her bir numune yaklaşık 100 g kadar gelmelidir. Numune alınacak bölge üniform ya da problemlili bir bölge olabilir. Üniform olarak geniş bir alana dağılmış bölgenin en az 10 farklı kısmından örnekler alınabilir. Alınan her bir bitki numunesinin yanında bir de toprak numunesinin alınmasında fayda vardır. Problemlili bölgelerden, yani kısa aralıklarla aynı alan içerisinde bitki ve toprak içeriğinde farklılıkların olduğu düşünülen bölgelerden alınacak numuneler için biraz daha dikkatli davranmak gerekir. Bitki analizi bölgedeki bu farklılıkların sebebini tayin edebilir ve problemlilerin çözümü için de en iyi yola yönlendirebilir. Hem normal bölgelerden, hem de anormal görünen bölgelerden toprak ve bitki numuneleri alınarak elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılır. Numune toplanması esnasında herhangi bir kirliliğe karşı dikkatli olmak gerekir. Bitki numunelerinin tozlarla, topraklarla ve bazı kalıntılarla kirlenmesi sonuçları olumsuz yönde etkileyebilir.

Numune almak için gündüz vakti ve yağmursuz havalar tercih edilmelidir. Genelde seçilecek en uygun yaprak numunesi, en olgun olanı olmalıdır. Özellikle gelişimini yeni tamamlamış en genç olgun yaprak tercih edilir. Yeni çıkan taze yapraklar, yaşlı olgun yapraklar ve tohum, tüm bitkinin o zamanki genel besin elementi durumunu düzenli bir şekilde yansıtmayacağından analiz numunesi olarak tercih edilmez. Pek çok bitki için tavsiye edilen uygun numune alma zamanı, genellikle üreme aşamasının başlangıcından hemen öncedir. En sağlıklı numunelerin yanında bazı hasarlı ya da defolu numunelerden de karşılaştırma açısından örnekler alınabilir. Alınacak bitki, o bölgedeki ürünlerin ortalama durumlarını temsil edecek kadar yaprak içermelidir. Çoğu ürün için 10–15 yaprak örneği yeterlidir. Tütün ve lahana gibi geniş yapraklı bitkilerden alınacak bir numune, temsil edici olarak 4 ya da 5 yaprak içerebilir. Küçük yapraklı bitkiler için numune örneği 25–30 yaprak içermelidir (URL–9, 2004; URL–10, 2004 ve Spectrum Analytic Inc, 2002).

Tablo 1.17, çeşitli sebze numunelerinden uygun bir şekilde numune alma tekniklerini göstermektedir (Spectrum Analytic Inc, 2002). Bitkilerin fidan aşamasından hasatlarına kadar çeşitli aşamalarda analiz edilmeleri gerekir. Bitki analizleri, ticari açıdan ürün kalitesini artırma, insanlara besin içeriği yüksek gıdalar sunma ve bitkinin yetiştiği bölgenin sağlığını açıklama gibi pek çok önemli konuda bilgiler sunar. Bu nedenle de bitki analizlerinin en kritik aşaması olan numune alma işleminin doğru yapılması gerekir.

Tablo 1.17. Çeşitli sebzelerden doğru numune alma tekniğini gösteren tablo

Ürün	Gelişim Aşaması	Örneklenecek Kısım	Numune Miktarı
Lahana, Karnabahar	(a) Fide aşaması	Toprak üstündeki tüm kısım	20 – 30 bitki
	(b) Bitkisel aşama	Olgun tamamen genişlemiş yaprak	15 – 20 yaprak
Havuç	(a) Fide aşaması	Toprak üstündeki tüm kısım	20 – 25 bitki
	(b) Bitkisel aşama	En içteki olgun yaprak	25 – 50 yaprak
Karalâhana	(a) Fide aşaması	Toprak üstündeki tüm kısım	20 – 30 bitki
	(b) Bitkisel aşama	En genç olgun yaprak	15 – 20 yaprak
Marul, Ispanak	(a) Fide aşaması	Toprak üstündeki tüm kısım	20 – 30 bitki
	(b) Bitkisel aşama	En genç olgun yaprak	20 – 30 yaprak
Pırasa, Soğan, Sarımsak	(a) Fide aşaması	Toprak üstündeki tüm kısım	30 – 50 bitki
	(b) Bitkisel aşama	Toprak üstündeki tüm kısım	25 – 30 bitki
Biber	(a) Fide aşaması	Toprak üstündeki tüm kısım	20 – 25 bitki
	(b) Çiçeklenmeye kadar tüm aşama	An gövdede en genç olgun yaprak.	20 – 25 yaprak
Patates	(a) Fide aşaması	Toprak üstündeki tüm kısım	20 – 25 bitki
	(b) Çiçeklenmeye kadar tüm aşama	Ana gövdede en genç olgun yaprak.	20 – 25 yaprak
Tatlı Mısır	(a) Fide (6”–12” boy)	Toprak üstündeki tüm kısım	15 – 20 bitki
	(b) Püsküllenmeden önce	En genç olgun yaprak	10 – 15 yaprak
	(c) Kahverengi Püsküllenme aşaması	Başak yaprak	10 – 15 yaprak
Kabak	(a) Fide aşaması	Toprak üstündeki tüm kısım.	20 – 30 bitki
	(b) Bitkisel, çiçek açma, meyve verme	En genç olgun yaprak (Petiole yok)	15 – 20 yaprak
Domates (Tarla)	(a) Fide aşaması	Toprak üstündeki tüm kısım.	20 – 25 bitki
	(b) Bitkisel, çiçek açma, meyve verme	Ana gövdede en genç olgun yaprak	20 – 30 yaprak

Bir bölgeden bitki numunesi alınırken, her kesim aynı homojenliği sağlamayabilir. Bu nedenle numune sayısı artırılabilir. Normal olarak numune sayısının arttırılması doğruluğu da arttıracaktır. Kabul edilebilir bir hataya ulaşabilmek için alınması gereken en az numune sayısı ne olmalıdır sorusu akla gelebilir. Bunun için önce hatanın büyüklüğüne karar verilir (Tan, 1996).

$$E = \pm t(V)^{0.5} \quad (1.1)$$

$$V = S^2 / n \quad (1.2)$$

E: Hata büyüklüğü, t = test değeri, V = Varyans, S^2 = kareler toplamı, n = numune sayısı

Kareler toplamı olan S^2 , standart sapmanın karesidir ve aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$S^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \quad (1.3)$$

Alınacak numune sayısı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir:

$$\bar{n} = t^2 S^2 / E^2 \quad (1.4)$$

Örnek olarak, kurşun analizi için bir bölgeden rasgele 10 numune alınmış olsun. Analizlendikten sonra aşağıdaki sonuçlar elde edilsin. Buna göre tolere edilebilecek hatanın boyutunun ne olduğunu hesaplayalım.

Numune	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pb (x_i) (ppm)	91	95	104	82	95	103	97	89	85	89
X (ortalama)	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93
($x_i - \bar{x}$)	-2	2	11	-11	2	10	4	-4	-8	-4
($x_i - \bar{x}$) ²	4	4	121	121	4	100	16	16	64	16

Hatanın büyüklüğü şöyle hesaplanır:

$$S^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) = 51.8$$

$$V (\text{varyans}) = 51.8 / 10 = 5.18$$

$$E (\% 95 \text{ güven sınırında}) = \pm 2.26 (5.18)^{0.5} = \pm 5.14 \text{ ppm olarak bulunur.}$$

Laboratuvar analizleri için çok az miktarlarda bitki numunesi gereklidir (kuru bazda yaklaşık 1 g). Ancak ilgili bölgenin yeterince temsili için yeteri kadar bitki numunesinin alınmış olması gerekir. Alınan bitki numunesi kurutulduktan sonra öğütülür ve homojenleştirildikten sonra 1 g kadar tartılarak çözünürleştirme ünitesine konur.

Numune almada ve tabii ki analiz işleminin her basamağında analizcinin çok iyi not alması gerekir. Numune alınan bölgeler, numune sayısı, bitkinin örnek alınan kısımları, laboratuvar işlem basamakları ve çevresel şartlar gibi hususlar bir not defterine çok iyi kaydedilmelidir.

1.6.1.2. Bitki Numunelerinin Saklanması ve Ön İşlemler

Analiz sonucunu etkileyen aşamalardan biri de, numunelerin dikkatli bir şekilde bir araya toplanması ve istiflenmesinden sonra laboratuvara gönderilmesi ve saklanmasıdır. Alınan bitki numuneleri özellikle kâğıt kaplara konularak laboratuvara gönderilmelidir. Bunun için karton kutular uygun olabilir. Bez kaplar da numune taşınmasında kullanılabilir. Ancak numunelerin bozulmasına neden olabilen plastik kaplar asla kullanılmalıdır. Numuneler, korumanın taşınma esnasında başlayabilmesi için gevşekçe paketlenmelidir (Campbell and Plank, 2004). Laboratuvara getirilen numuneler öncelikle musluk suyu ile iyice yıkanmalı, takiben de saf su ile durulanmalıdır. Daha sonra kâğıtlar üzerine serilerek önce açık havada kurutulup soldurulmalıdır. Havada soldurulan numuneler 80 °C'de yaklaşık 20 saat bırakılarak bünyelerindeki tüm su uçurulmalıdır. Bu şekilde tamamen kurutulmuş numunelerin nem tayinleri de yapılır.

1.6.2. Toprak Analizleri

Özellikle tarım toprakları en fazla analize tabii tutulan topraklardır. Bir yörenin toprak etüt ve haritalanmasında, toprakların sınıflandırılması için genel nitelikli analizler yapılır. Ayrıca besin elementi içeriği yönünden zengin topraklarda yetişen sebze ve meyveler,

insanlara sağlıklı ve zengin içerikli besinleri temin etmede oldukça önemlidir. Dolayısıyla çeşitli analizlerle tarım toprakları analizlenerek, olası besin elementi eksiklikleri tespit edilir ve uygun gübreleme stratejileri ile besin değeri yüksek sebze ve meyve yetiştiriciliğine olanak sağlanır. Ayrıca toprağın çeşitli metallerle kirletilmesi ile herhangi bir sağlık tehdidinin boyutu tayin edilir ve buna göre önlemlerin alınması sağlanır.

Analizlerde amaca tam olarak ulaşılabilmesi için belirlenmesi istenilen element ya da elementlerin topraklardan uygun şekilde ekstrakte edilmeleri ve daha sonra bunların kimyasal yollarla doğru olarak belirlenmeleri gerekir. Temelde analitik kimyaya dayanan belirleme işlemlerinde çeşitli element ve bileşiklerin karşılıklı etkileşimleri (girişimleri) çoğu kez sorun yaratabilmektedir. Günümüzde geliştirilmiş duyarlı cihazlarla analizler daha fazla sayıda ve daha kısa sürede gerçekleştirilmektedir.

Bilindiği gibi bitkiler yalnızca yüzeydeki topraktan değil, kökleri ile derindeki topraktan da yararlanır. Kültür bitkilerinin genellikle pulluk derinliğindeki (yaklaşık 0–20 cm) topraktan en fazla yararlandıkları kabul edilir ve tüm işlemler buna göre uygulanır. Verimlilik için bir tarladan toprak örnekleri de pulluk derinliğinden alınır.

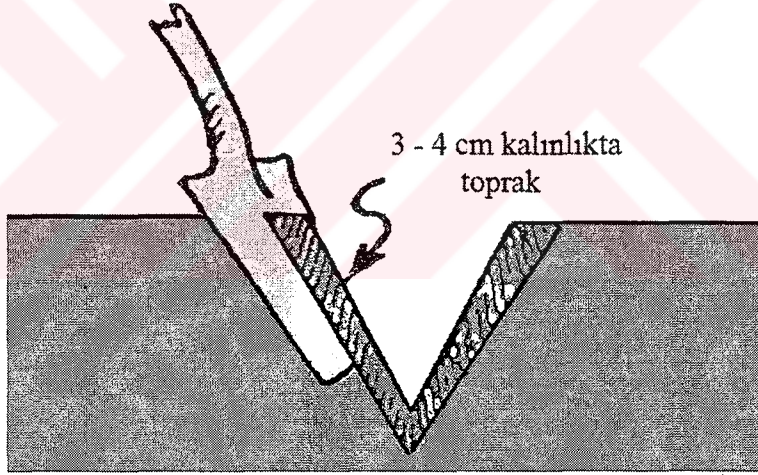
Bir tarla toprağının tamamının analiz edilmesi ne pratiktir ne de olanaklıdır. Bu durum toprak örneklerinin temsil edici olma zorunluluğunu ortaya koymaktadır. Doğada ideal sayılabilecek homojen bir toprak bulma olanağı yoktur. Genelde tüm topraklar heterojendir. Laboratuvar büyüklüğünde bir bahçenin bir köşesindeki toprağın özellikleri öteki köşesindeki toprağın özelliklerinden tamamen farklı olabilir. Özellikleri yönünden topraklar bir yöreden ötekine olduğu gibi profil horizonlarında da büyük farklılıklar gösterebilir (Kacar, 1992).

1.6.2.1. Tarla Toprağından Numune Alma

İlk önce analizlenecek bölgenin bir haritası çıkartılır ve bu haritadan yararlanır. Eğer yörenin toprak etüdü yapılmamış ve harita hazırlanmamışsa eğim, toprak rengi ve toprak tekstürü göz önünde bulundurularak örnekleme ünitelerinin sınırları belirlenmeye çalışılır. Toprak örneklerinin alınacağı tarlada birden fazla toprak tipi bulunabilir. Farklı toprak tiplerinden alınacak karma toprak örneğinde yapılacak analizler yanıltıcı olur. Islak sahalarda, doldurulmuş ve ya toprak alınmış yerler, erozyona uğramış kısımlar ve benzeri yerler görülebilir toprak farklılıklarını oluşturur. Belirtilen bu yerlerden alınan toprak örnekleri arasında bitki besin maddeleri yönünden büyük farklılıklar bulunabilir. Bu

nedenle yükseklikleri farklı alanlardan, örneğin tepe ve taban araziden, tekstür farklılıkları gösteren yerlerden, organik maddesi farklı olan, örneğin açık ve koyu renkli alanlardan, bitkilerin gelişme durumlarından da gözlenen bitki besin maddelerince farklılık gösteren yerler ile toprak idaresi ile (amenajmanı) ilgili farklı uygulamaların yapıldığı yerlerden, ayrı ayrı karma toprak örnekleri alınır.

Örnekleme alanlarından numune alma esnasında zikzak şekilde yürünür ve her 15–20 adımda durulup 0–20 cm derinliklerden örnekler alınır. Bu şekilde bir örnekleme alanının 10 ila 30 noktasından toprak örneği toplanır. Her bir durulan noktada, Şekil 1.6’da görüldüğü gibi, kürek ile önce (V) harfi şeklinde 18–20 cm derinlikte bir çukur açılır. Sonra bu çukurun düzgün yanından kürek çukura doğru hafifçe itilerek 3–4 cm kalınlığında bir toprak dilimi çıkarılır. Küreğin iki yanından mala ile bir miktar toprak kesilerek atılır ve geriye kalan 6 cm kadar genişlikteki toprak dilimi kovaya aktarılır ve bu karışımdan alınan 500 g kadar örnek bir naylon torbaya konur.



Şekil 1.6. Örnekleme noktalarında (V) harfi şeklinde açılan bir çukur

Toprak örneklerinin toplanmasında ve karıştırılmasında metal ya da galvanize kovalar yerine plastik kovalar kullanılmalıdır. Metal ya da galvanize kovalardan toprak örneklerine başta Zn ve Cu olmak üzere eser elementlerin bulaşma olasılığı yüksektir. Toprak örneklerinin alınmasında kullanılan araçların temiz ve paslanmamış olmasına özellikle dikkat edilmelidir. Laboratuvara gönderilinceye kadar toprak örnekleri olabildiğince serin bir yerde saklanmalıdır (Kacar, 1992).

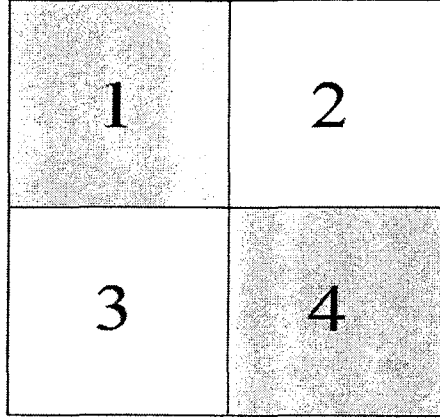
1.6.2.2. Toprak Numunelerinin Saklanması ve Ön İşlemler

Analiz için gönderilen toprak örneği laboratuvar defterine kaydedilir. Laboratuvar defteri titiz bir şekilde kullanılmalı ve öneminin büyüklüğüne bakılmaksızın yapılan tüm işlemler kaydedilmelidir.

Laboratuvara getirilen toprak örnekleri tozdan, kimyasal madde buharlarından korunmalı ve sıcaklığı 21–27 °C olan bir odada kabından boşaltılarak temiz kalın bir kâğıt üzerine serilmelidir. Amonyak buharı başta olmak üzere kimyasal madde buharlarından ve atmosferdeki tozdan bulaşmanın olmamasına özen gösterilir. Havada kurumayı kolaylaştırmak için büyük topraklar elle parçalanıp ufalanır. Zaman zaman karıştırarak toprak alt üst edilir. Toprak numuneleri havada tamamen kuruyuncaya kadar bırakılır ya da daha iyisi 35 °C'yi aşmayan bir sıcaklıkta hava verilir (Hesse, 1972). Bu şekilde çok sayıda toprak örneğinin kısa süre içerisinde havada kuru hale gelmesi sağlanır. Analiz öncesi fırın kuru (mutlak kuru) hale getirilmesi toprakların pek çok özellikleri üzerine olumsuz etki oluşturacağı için pek önerilmez. Örneğin yüksek sıcaklıklar Hg gibi inorganik türlerin ve benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen gibi organik türlerin uçmasına neden olur. Havada kurutulmuş toprak örneklerinin etüvde 105±3 °C'de bekletilmesi ile bünyelerindeki mevcut % nem miktarı ve kuru madde tespit edilebilir.

Kurutulan numunelerde gözle görülen taş parçaları ve büyük organik materyaller ayrıldıktan sonra iri topraklar elle parçalanır ve toprak hafifçe ezilip ufalanır. Bu şekilde işleme tabi tutulan toprak örneği pek çok rutin analizler için yeterli bulunan 2 mm (10 mesh)'lik elekten geçirilir. Elekten geçen toprak iyice karıştırılır. Eğer 2 mm elekten geçen miktar gereksinimden fazla ise toprak ambalaj kağıdı ya da polietilen bir örtü üzerine düzgün kalınlıkta yayılır ve Şekil 1.7'de gösterildiği biçimde dört eşit parçaya bölünür. Bölümlerden 1 ve 4 numaralı parçalar atılır. Kalan kısımlar yeniden iyice karıştırılır ve yeterli miktar kalıncaya kadar bu dörtleme işlemine devam edilir. Özellikle eleme işlemleri eser elementler açısından ya paslanmaz çelik ya da plastik eleklerle yapılmalıdır.

Elekten geçirilen toprak örnekleri cam ya da plastik saklama kaplarına konur. Havada kurutulup öğütüldükten sonra toprak örnekleri kuru koşullarda çok uzun süre saklanabilir. Ancak nemli durumda saklanmaları halinde toprak örneğinde değişimler olur (Kacar, 1992).



Şekil 1.7. Dörtleme yöntemi ile toprak örneğinin bölünerek alınması

1.6.3. İnorganik Analiz İçin Numune Hazırlama

Katı numunelerde mevcut metallerin analizi iki farklı yolla yapılabilir:

1. Katının direkt analizi,
2. Metalleri serbest hale geçirmek için matriksin ayrıştırılmasından sonra analiz.

Numuneler metal analizleri için X-ışını floresans (XRF) gibi yöntemlerle direkt olarak analizlenebilir. Ancak metal içeriğini serbest hale geçirmek için matriksin ayrıştırılmasını gerektiren yöntemler daha yaygındır. Bunun yanında seçimli bazı ekstraksiyon yöntemleri de kullanılabilir (Dean, 2003).

1.6.3.1. Ayrıştırma Teknikleri

Ayrıştırma; mineral/oksitleyici asitler ya da eritiş maddeleri gibi ayraçlar veya ısı kullanarak ilgili analitin (metal) girişim yapan bir matriksten serbest hale geçirilmesi anlamına gelir. Ancak, alev ya da ICP (inductive coupled plasma) gibi sıcak bir kaynağın kullanıldığı Atomik Spektrometri'de olduğu gibi her zaman komple bir parçalama gerekmeyebilir. Bu da ikinci bir parçalama yöntemidir.

Parçalama ve çözme terimleri yapılan iş açısından aynı anlama gelmesine karşın, işlem açısından farklılıkları vardır. İkisinde de amaç metallerin serbest hale geçirilmesidir. Ancak parçalama, numune matriksinin tamamen yıkımı anlamına gelir. Matriks bileşenleri ortamda kalmaz. Örneğin organik matriksler CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülerek ortamdaki elimine edilirler. Ancak çözme, analitin matriksten ayrılması, serbest hale geçmesidir.

Burada matriks yıkıma uğramaz, bileşimini aynen korur. Bu durumda uygun teknikler kullanarak organik matriks kısımlarını tayin etmek ve bileşimini aydınlatmak mümkün olabilir (Dean, 2003).

Numunenin parçalanması basamağında birçok hata kaynağına rastlanır. Hatta bu tip hatalar genellikle, bir analizde gerçekleşebilen doğruluğu sınırlar. Bu hata kaynakları şunlardır (Skoog vd, 1996):

1. **Analitin tam olarak çözülmemesi:** Numunenin çözülmesi işleminde ideal olarak, numunenin tam olarak çözülmesi istenir. Çünkü, çözünmeyen bir kalıntıdan analitin kantitatif olarak kazanılması için yapılan çabalar, kalıntıda kalabilecek analit kısımları sebebiyle genellikle başarılı olmaz.
2. **Analitin uçucu hale gelerek kaybolması:** Bazı elementler, sıcak HCl çözeltisinden kısmen veya tamamen kaybolan uçucu klorürleri oluşturur. Bunlar arasında Sn (IV), Ge (IV), Sb (III), arsenik (III) ve civa (II) klorürleri vardır. Se ve Te'ün oksiklorürleri de sıcak HCl'den bir miktar uçucu hale gelerek uzaklaşabilirler. Sıcak derişik H_2SO_4 veya $HClO_4$ çözeltilerinde klorür iyonunun varlığı, Bi, Mn, Mo, Tl, V ve Cr'un uçucu hale gelerek kaybolmasına sebep olabilir.
3. **Analitin bir çözücü safsızlığı olarak bulunması:** Normal olarak, bir numuneyi çözmek için gerekli olan çözücünün kütlesi, numune kütlesinin bir veya iki katını aşar. Bunun sonucu olarak, çözücüde çok küçük konsantrasyonlarda bile analit türlerinin varlığı, özellikle analitin numunede eser miktarda bulunması durumunda, önemli hataya sebep olabilir.
4. **Çözücünün kap çeperleri ile reaksiyonundan gelen safsızlıklar:** Bu hata kaynağına genellikle yüksek sıcaklık eritişlerin kullanıldığı parçalama işlemlerinde rastlanır. Yine bu hata kaynağı da özellikle eser analizlerde önemlidir.

1.6.3.1.1. Kuru Kül Etme

Katyonların tayininden önce bir organik numunenin parçalanması için en basit metot; numunenin açık bir kapsül veya kroze içinde 400–800 °C'de ısıtarak tüm karbonlu maddelerin karbon dioksite yükseltgenmesidir. Yükseltgenmenin tamamlanması için ekseriya kızıl ısı gereklidir. Ayırıştırımadan sonra oluşan kalıntı bir asitte çözülür ve analizden önce bir volumetrik balona aktarılır. Bu işlem organik maddenin tamamen parçalanmasını sağlar. Ancak kuru kül etme yönteminin bazı dezavantajları vardır. Örneğin

Hg, Pb, Cd, Ca, As, Sb, Cr, Fe, V ve Cu gibi uçucu hale gelebilen elementlerin kaybına neden olabilir. Bu yüzden uçucu elementlerin kaybını en aza indirmek için ortama bazı bileşikler ilave edilse de, bu yöntemin kullanımı sınırlıdır.

Kuru kül etme yönteminin bazı dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Buharlaştırmadan dolayı kayıplar,
- Bazı materyallerin kül edilmeye karşı dirençleri,
- Kül edilmiş materyallerin asitlerde zor çözünmesi,
- Yüksek kirlenme riski.

Bu gibi dezavantajlarından dolayı numunelerin ayrıştırılması için kuru kül etme yöntemi yerine yaş kül etme yöntemi daha fazla tercih edilir (Dean, 2003).

1.6.3.1.2. Yaş Kül Etme (Yaş Yakma)

Asitlerle yaş yakma, numune matriksini ayrıştırmak için mineral ya da oksitleyici asitler ve dışarıdan ısı kaynağı kullanımını gerektirir. Ayrıştırılacak matriksin doğasına bağlı olarak tekli ya da çoklu asitler kullanılabilir. Örneğin silika (SiO_2) içeren jeolojik bir numunede silikanın ayrıştırılması için tek uygun asit HF'dir. Diğer asitler ya da kombine asitler silika matriksinden ilgili metalleri serbest hale geçiremez. Silikatlar HF ile çözeltide uçucu hale getirilir;

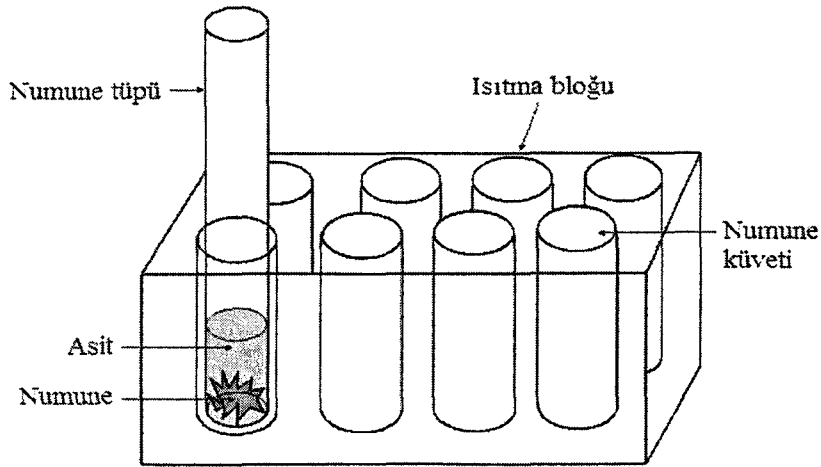


Asitlerle yaş yakma yönteminde kullanılacak en yaygın asitler ve uygulama alanları Tablo 1.18'de gösterilmiştir.

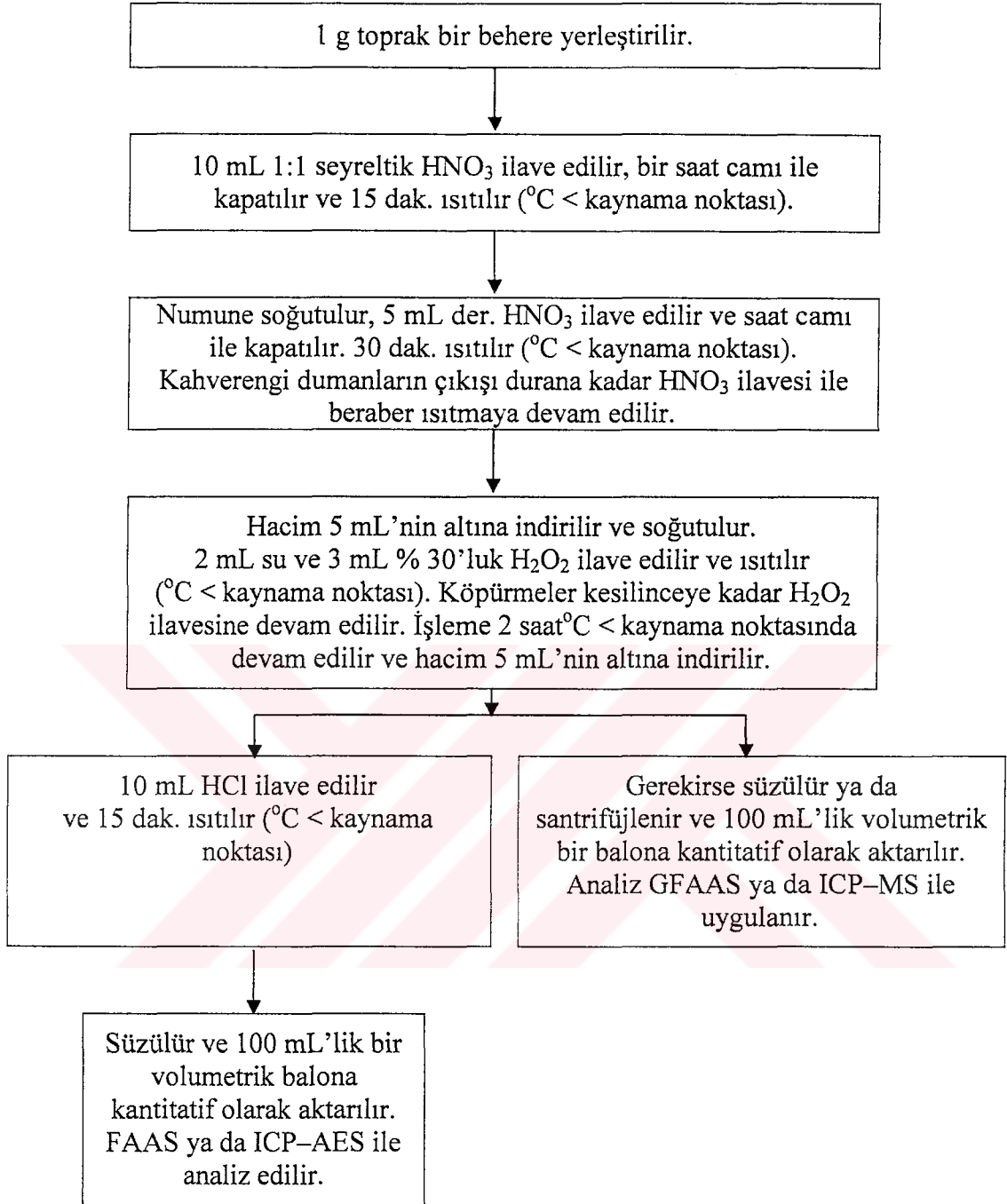
Asitlerle yaş yakma için önce uygun asit seçimi yapılır ve daha sonra numune uygun bir kap içerisine yerleştirilir. Ancak kap seçimi uygulanacak ısı kaynağının doğasına bağlıdır. Yaygın bir şekilde katı matrikslerin asitlerle parçalanması bir ısıtıcı tabla üzerinde açık cam kaplarda (beher ya da ısıtma tüpleri) ya da çok kanallı numune parçalayıcıları kullanılarak uygulanmaktadır. Daha sonra numune tüplere konur ve tüpler ticari bir parçalayıcının blokları içerisine yerleştirilir (Şekil 1.8). Bu durumda aynı anda çok fazla numunenin parçalanması sağlanır. Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın sediment, pis su ve topraklar için önerdiği asitlerle parçalama metodu Şekil 1.9 ve 1.10'da gösterildiği gibidir.

Tablo 1.18. Yaş yakma için kullanılan bazı yaygın asitler

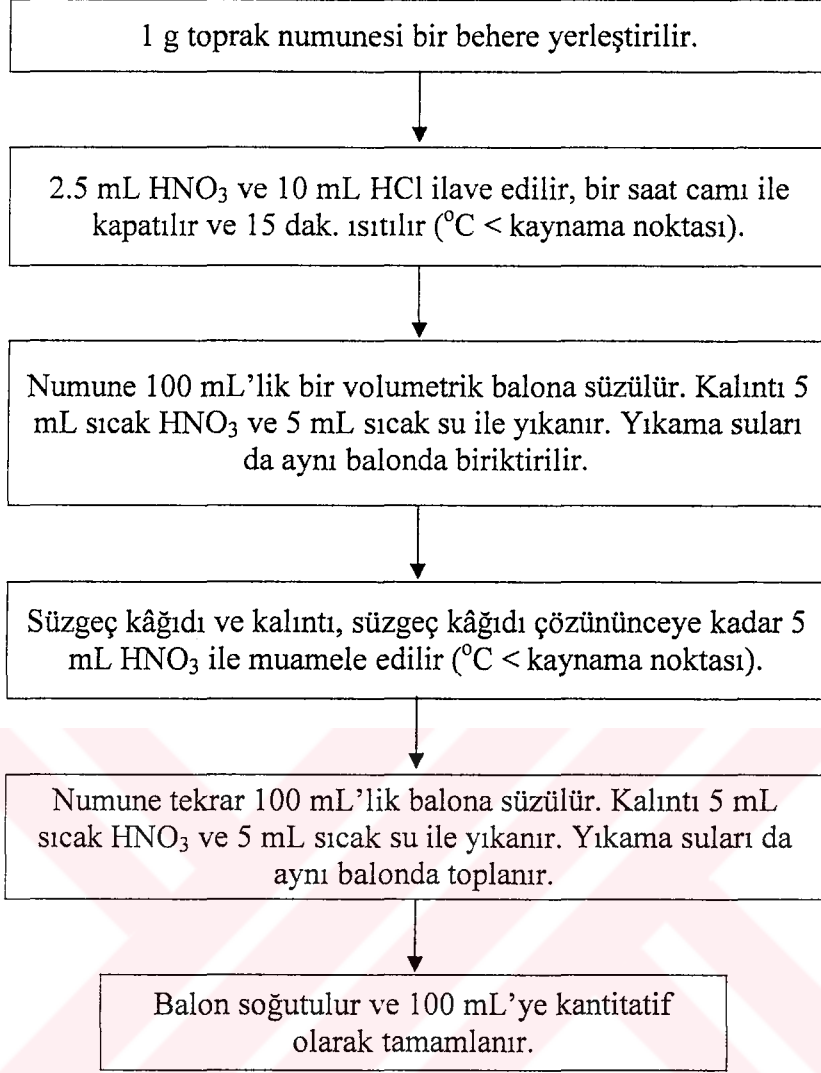
Asit	Kaynama Nok.(°C)	Özellikleri ve Uygumla Alanı
HCl	110	Zayıf indirgeyici, Karbonat, fosfat, bazı oksitler ve bazı sülfürlerin çözülmesinde.
H ₂ SO ₄	338	Uçucu ürünleri serbest hale geçirir. Cevher, metal, alaşım, oksitler ve hidroksitler için iyi bir yükseltgeyicidir ve sıkça HNO ₃ ile kullanılır.
HNO ₃	122	HCl ile çözünmeyen pek çok numune üzerinde yüksek oksitleme gücüne sahiptir. Çözünür nitrat tuzları halinde eser elementleri serbest hale geçirir. Metallerin, alaşımların ve biyolojik numunelerin çözülmesinde oldukça kullanışlıdır.
HClO ₄	203	Organik maddeler için kuvvetli bir oksitleyicidir. Önemli not: Şiddetli patlayıcı reaksiyonlar oluşturabilir. Numuneler HClO ₄ ilavesinden önce normalde HNO ₃ ile önce bir ön işleme tabi tutulurlar.
HF	112	silika bazlı numuneler SiF ₆ ²⁻ formuna getirilerek parçalamada kullanılır. Cam kaplarda saklanmamalı, yalnızca plastik kaplar kullanılmalıdır.
Kral Suyu (HNO ₃ /HCl)	–	Hacimce 1:3 oranında HNO ₃ –HCl karışımdır. NOCl'den ibaret bir reaktif oluşturur. Metaller, sülfürler ve diğer cevherlerin çözülmesinde kullanılır. Kral suyunun bilinen en meşhur özelliği, Au, Pt ve Pd'u çok iyi çözmesidir.



Şekil 1.8. Ticari bir asit parçalama sisteminin şematik görünümü



Şekil 1.9. Bir ısıtıcı tabla kullanarak sediment, pis su ve toprakların asitle parçalanması için EPA'nın önerdiği bir işlem: GFAAS, grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi; FAAS, alevli atomik absorpsiyon spektroskopometrisi; ICP-MS, inductive coupled plasma-kütle spektrometrisi; ICP-AES, indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi (EPA Method 350B¹, 1996).

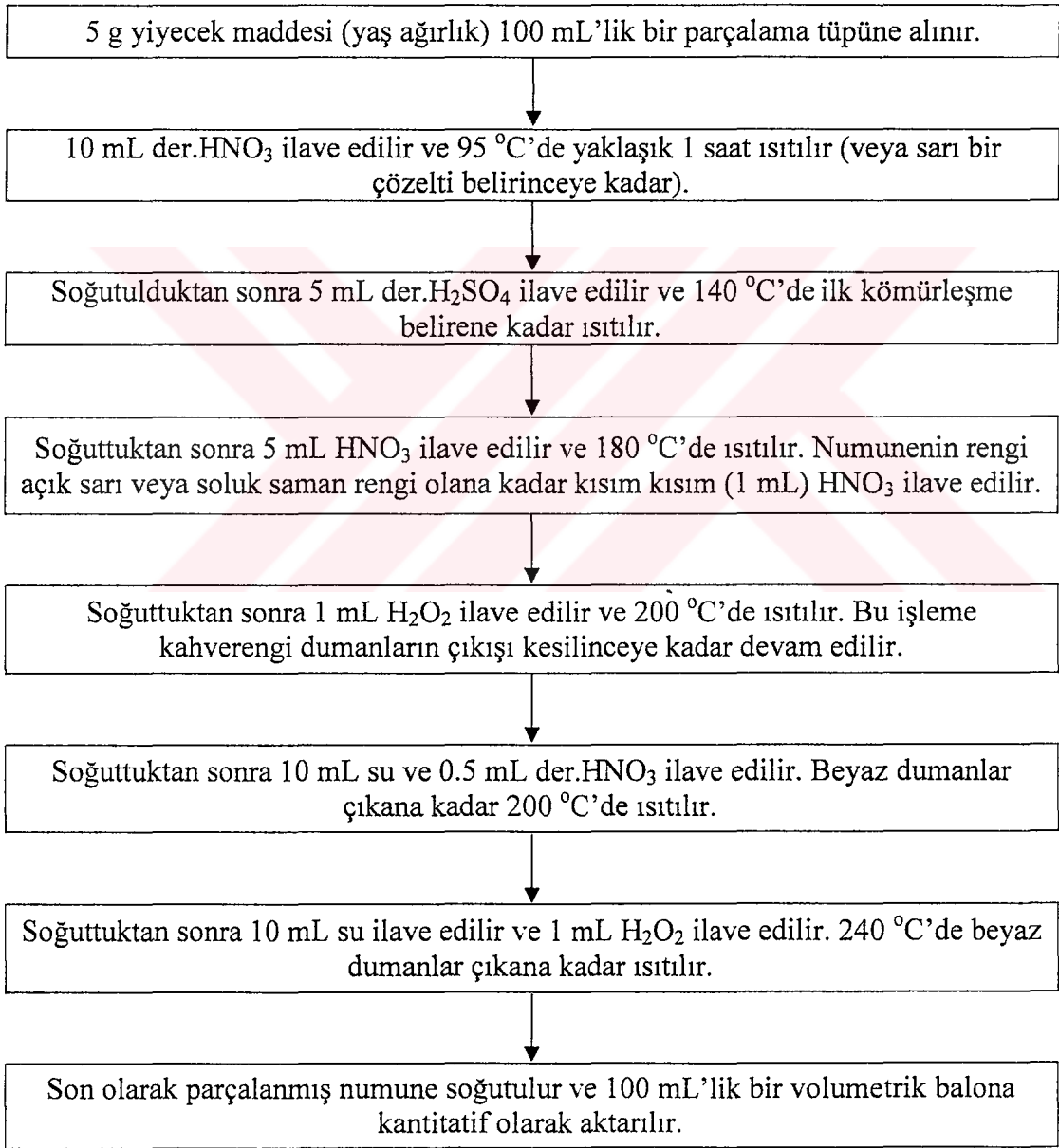


Şekil 1.10. Sediment, pis su ve toprakların bir ısıtıcı tabla üzerinde Sb, Ba, Pb ve As'in tayininde asitlerle parçalamada kullanılacak EPA'nın önerdiği bir işlem (EPA Method 350B², 1996).

Sediment, pis su ve topraklarda olduğu gibi yiyecek maddelerinin parçalanması da benzer bir işlemle uygulanabilir. Tahıllar, etler, balıklar ve sebzeler (kök sebzeler hariç) gibi yiyecek maddelerindeki toplam metal içeriğinin (Cd, Cu, Fe, Pb ve Zn gibi) tayini Şekil 1.11'de örneklendirilmiştir. Numunedeki metal konsantrasyonu kullanılacak analitik tekniğin tayin limitinin altında ise, asitle parçalanmış numune çözeltisindeki metalin zenginleştirilmesi gerekir. Yeterli duyarlılık ve doğruluk sağlayabilmek için, tayin edilecek element ya da elementlerin buldukları matriksten, daha düşük hacimli bilinen başka bir matrikse alınmasına *ön deriştirme* ya da *zenginleştirme* denir.

Zenginleştirme işleminin faydaları (Duran, 2000);

- Derişimin artması ile bağıl ve mutlak tayin limiti büyütülebilir,
- Analitik sonuçların doğruluğu ve kesinliği artırılabilir,
- Matriks girişimi en aza indirilmiş olur,
- Orijinal numunede homojen dağılmamış eser elementler bu riskten kurtarılmış olur,
- Seçimliliği artırırken zemin girişimi azaltılır,
- Tayin tekniklerinin olanakları genişletilebilir.



Şekil 1.11. Tahıl, et, balık ve sebze gibi yiyecek maddelerinin toplam metal tayini için kullanılacak tipik bir asitle parçalama işlemi (Crews vd, 1983)

Zenginleştirme işleminin bir yöntemi, amonyum pirolidin ditiyokarbamat–dietilamonyum dietilditiyokarbamat (APDC–DDDC) ve 4–metilpentan–2–on (MIBK, metil izobutilketon) karışımı kullanarak bir şelat ekstraksiyon uygulamasıdır. Bu işlemde litrede 10 g APDC–DDDC karışım çözeltisi, yani % 1’lik sulu çözeltisi kullanılır. İşlem şu şekilde uygulanır: 1 mL APDC–DDDC çözeltisi, uygun bir numune kabında parçalanmış numunenin 80 mL’sine ilave edilir ve 10 saniye bir karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra oluşan metal şelatlar 10 mL MIBK ilavesi ile ekstrakte edilir ve 20 saniye karıştırılır. Karışım 5 dak. dinlendirildikten sonra organik tabaka (metal şelatları içeren MIBK tabakası) alınır ve analizlenir. Metal standartlara da aynı işlemler uygulanır.

1.6.3.1.3. Mikrodalga İle Parçalama

Numunelerin yaş yakma ile parçalanması esnasında uygulanan geleneksel ısıtma işlemine alternatif bir yaklaşım, mikrodalga ısıtma sisteminin kullanımınıdır. Metal analizleri için numunelerin asitle parçalanmasında bir mikrodalga fırın ilk kez 1975’te kullanılmıştır (Abu–Samra vd, 1975). Teknolojideki gelişmelerin paralelinde bugün ticari olarak kullanılan iki tip mikrodalga ısıtma sistemi vardır: açık ayarlı ve kapalı kaplı sistemler. Açık stilli sistemde aynı anda 8 numune kabına kadar ısıtma yapılabilir. Kapalı sistemlerin kullanımı daha yaygındır ve aşağıdaki açıklamalar kapalı sisteme göre yapılmıştır.

Mikrodalgalar, 1 mm ile 1 m arasında tipik dalga boylu ve yüksek frekanslı elektromagnetik ışınlardır. Hem endüstriyel hem de evsel bir çok mikrodalga sistemleri, radyo iletimli girişimleri engellemek için 12.2 cm civarındaki bir dalga boyunda çalıştırılır (Zlotorzynski, 1995). Mikrodalga ışınlar metallere yansır. Cam, kâğıt, plastik ve benzeri eşyalardan direkt geçerler. Bitki, besin ve benzeri materyaller tarafında absorbe edilebilirler. Mikrodalgalar, mikrodalga fırın içindeki magnetrondan üretilir. Magnetron, 60 Hz’lik elektrik enerjisini mikrodalgaya dönüştürür. Mikrodalgalar, materyallerdeki polar veya polarlaşabilen bileşikleri (su gibi) ısıtarak parçalama sağlarlar (URL–13, 2004).

Mikrodalga ısıtma sistemlerinin, geleneksel ısıtma sistemlerine göre (ısıtıcı tabla), numunelerin parçalanma zamanı açısından bir takım avantajları vardır; Bir mikrodalga fırın kullanarak, özellikle de parçalama işlemi kapalı kaplarda (basınç ve sıcaklık etkisi) uygulandığında ısıtma ve çözünürleştirme işlemleri çok daha kısa zamanda gerçekleşir. Tipik olarak, zor numunelerin bile mikrodalga ile parçalama işlemi beş ila on dakikada tamamlanabilir. Buna karşılık, parçalama bir alev veya ısıtıcı tabla ile ısıtılarak

yapıldığında aynı sonuçlar için bir kaç saat gerekebilir. Bu fark, enerjinin iki metotta farklı bir mekanizma ile çözelti moleküllerine aktarılmasından kaynaklanır. Alışılmış metotlarda ısı aktarımı iletme yolu ile olur. İletme ile ısıtmada kullanılan kaplar ekseriye zayıf iletken olduklarından, kabı ısıtmak ve ısıyı iletme ile çözelteye aktarmak için uzun zaman gerekir. Ayrıca çözeltideki konveksiyon sebebiyle, sadece sıvının küçük bir kısmı kabın sıcaklığına ve böylece kendi kaynama noktasına ulaşır. Buna karşılık mikrodalga enerjisi, hemen hemen kabı hiç ısıtmadan doğrudan çözelti moleküllerinin tümüne aktarılır. Bu yüzden çözeltilerin her yerinde çok hızlı bir şekilde kaynama sıcaklığına ulaşılır (Kingston ve Jassie, 1988 ve Skoog vd, 1996).

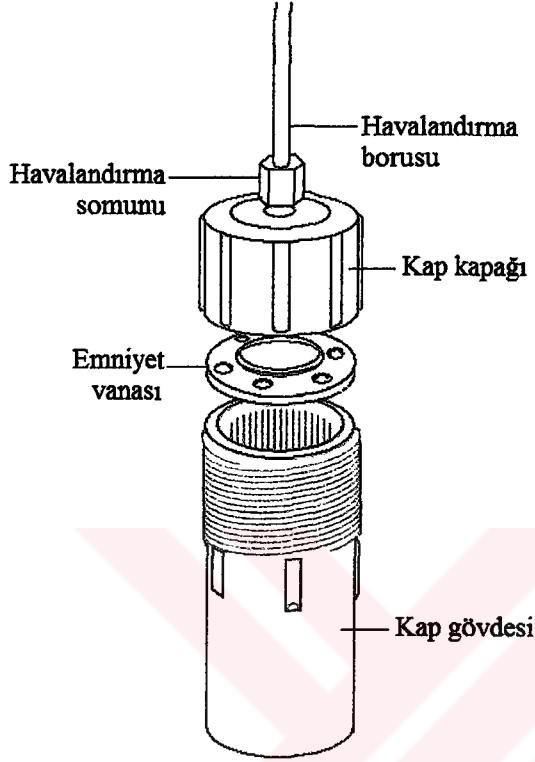
Önceden belirtildiği gibi mikrodalga parçalanması için kapalı kap kullanımının bir üstünlüğü, artan basıncın bir sonucu olarak daha yüksek sıcaklıkların oluşmasıdır. Ayrıca buharlaşma kayıpları önlediği için, Önemli derecede az reaktif kullanımı yeterlidir ve böylece reaktiften gelen kirlenmelerin bozucu etkileri azalır. Bu tip parçalamaların diğer bir üstünlüğü de, numunedeki uçucu bileşenlerin kayıplarının tamamen önlenmesi ve açık sistemlere göre dışarıdan gelebilecek her hangi bir kirliliğin engellenmesidir. Son olarak, kapalı kap mikrodalga parçalaması kolaylıkla otomatikleştirilebilir ve böylece analiz için numune hazırlama zamanı azaltılabilir (Skoog vd, 1996).

Mikrodalga parçalama kapları, mikrodalgalara karşı geçirgen olan düşük kayıplı malzemelerden yapılır. Bu malzemeler aynı zamanda ısıya karşı ve parçalamada kullanılan çeşitli asitlerin kimyasal etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır. Çözmede yaygın olarak kullanılan birçok asit için teflon, hemen hemen ideal bir malzemedir. Teflon, mikrodalgalar için geçirgen olup, yaklaşık 300 °C'lik bir erime noktasına sahiptir ve yaygın asitlerin herhangi birinden etkilenmez. Bununla beraber, sülfirik ve fosforik asitlerin kaynama noktaları teflonun erime noktasının üstündedir. Bu durum, parçalama sırasında sıcaklığın kontrolü için dikkat edilmesi gerektiği anlamına gelir. Bu asitler için bazen teflon yerine kuartz veya borosilikat cam kaplar kullanılır.

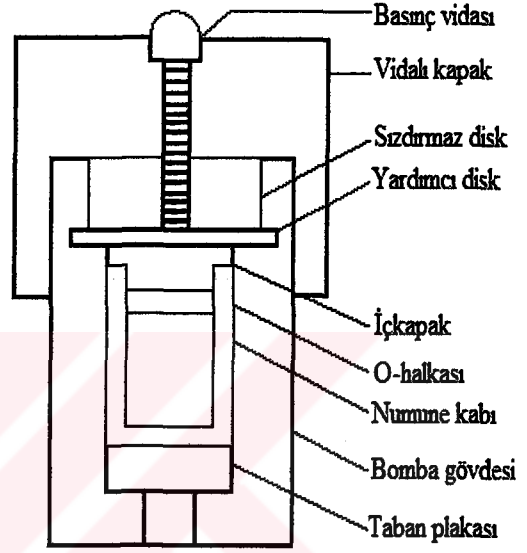
Şekil 1.12, bir mikrodalga fırında kullanılmak üzere tasarlanmış ve ticari olarak bulunabilen bir kapalı parçalama kabının şemasıdır. Bu kap, bir teflon gövde, bir kapak ve 120±10 psi'de çalışması için tasarlanmış bir güvenlik çıkış vanasından ibarettir. Bu basınçta emniyet vanası açılır ve sonra tekrar kapanır.

Şekil 1.13, 80 atm'de (1200 psi) veya üstte anlatılan orta basınçlı kapların dayanabildiği basıncın 10 katı basınca dayanabilecek şekilde tasarlanmış ve ticari olarak bulunabilecek bir mikrodalga bombasının şematik gösterimidir. Bu alette tavsiye edilen en

yüksek sıcaklık 250 °C'dir. Parçalama, pompa gövdesi içinde desteklenen bir teflon kap içinde yapılır.



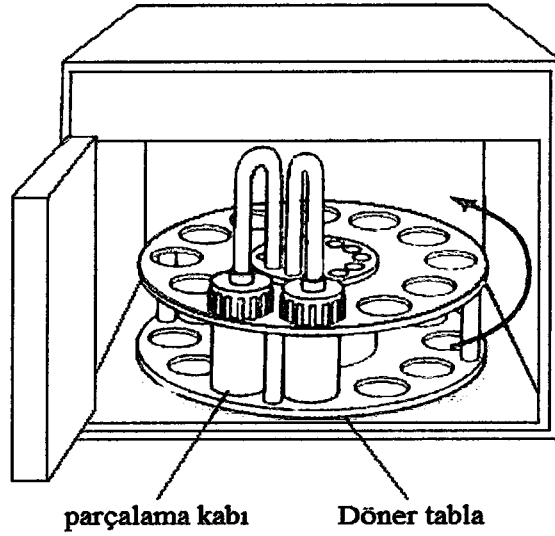
Şekil 1.12. Mikrodalga parçalaması için bir orta basınçlı kap



Şekil 1.13. Yüksek basınçlı mikrodalga parçalaması için bir pompa

Şekil 1.14, orta basınçlı 12 kabın aynı anda ısıtılması için tasarlanmış bir mikrodalga etüvün şemasını göstermektedir. Kaplar, hepsi yaklaşık aynı ortalama enerjiyi alması için 360 °C dönen bir tabla üzerine yerleştirilir.

Son on yılda çeşitli reaktifler kullanılarak mikrodalga etüvlerde gerçekleştirilen kapalı kap parçalamalarının kullanımı ile ilgili literatürde yüzlerce makale çıkmıştır.

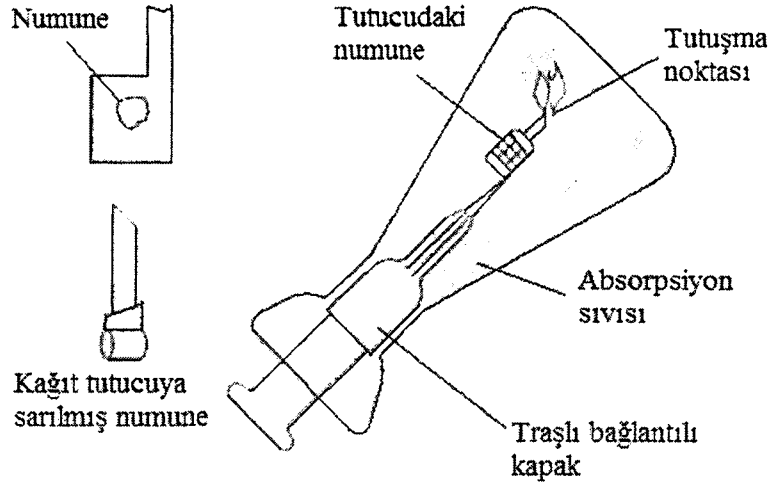


Şekil 1.14. 12 kap ile kullanılabilen bir mikrodalga etüvü (Skoog vd, 1996)

1.6.3.1.4. Sızdırmaz Bir Kapta Oksijen İle Yakma

Birçok organik maddenin parçalanması için nispeten basit bir metot; numunenin kapalı, sızdırmaz bir kapta oksijen ile yakılmasıdır. Reaksiyon ürünleri, reaksiyon kabı açılmadan önce uygun bir çözücü ile absorplanır. Daha sonra bunlar bilinen metotlarla analiz edilir.

Bu tip yükseltgenmelerin yapılabilmesi için Schöniger, basit bir alet teklif etmiştir (Şekil 1.15). Bu alet, traşlı cam kapaklı ve kalın duvarlı 300–1000 mL kapasiteli bir erlenden ibarettir. Absorplayıcı çözeltinin (genelde sodyum karbonat) küçük bir hacmi erlene yerleştirilir ve erlendeki havanın yerine oksijen gönderilir. Kâğıdın ucu tutuşturulur, kapak hemen kapatılır ve uçucu yükseltgenme ürünlerinin kaçmasını önlemek için ters çevrilir. Normal olarak reaksiyon, numune etrafındaki platin ızgaranın katalizörlüğü sonucu hızlı bir şekilde ilerler. Yanma basamağı süresince, patlama durumunda hasarı en aza indirmek için erlen bir siperde tutulur. Soğuduktan sonra oluşan çözeltide analiz gerçekleştirilir. Bu metot organik bileşiklerde halojenler, kükürt, fosfor, flor, arsenik, bor, karbon ve çeşitli metallerin tayinlerine uygulamaktadır (Skoog vd, 1996).



Şekil 1.15. Schöniger yakma aleti (Schoniger, 1955 ve MacDonald, 1965)

1.6.3.1.5. Eritiş İle Parçalama

Birçok yaygın madde (özellikle silikatlar, bazı mineral oksitleri ve birkaç demir alaşımı) şimdiye kadar anlatılan metotlarla iyi bir şekilde çözülemezler. Böyle durumlarda eritiş başvurulur. Burada numune *eritiş maddesi* adı verilen bir alkali metal tuzu ile karıştırılır ve sonra karışım, *eriyik* adı verilen, suda çözünür bir ürün elde etmek üzere eritilir. Eritiş maddeleri, kullandıkları yüksek sıcaklık (300–1000 °C) ve numune ile temasa getirilen yüksek reaktif konsantrasyonundan dolayı pek çok maddeyi parçalarlar.

Mümkünse, tehlike ve sakıncasından dolayı bir eritiş maddesinin kullanımından kaçınılmalıdır. Bu sakıncalardan biri, numunenin eritiş maddesindeki safsızlıklardan kaynaklanabilecek kirlenme olasılığıdır. Başarılı bir eritiş için gerekli eritiş maddesi miktarının nispeten büyük olması (tipik olarak numune kütlelerinin en az on katı), kirlenme olasılığını kuvvetlendirir. Ayrıca bir eritişten elde edilen eriyiğin çözülmesi ile oluşan sulu çözeltinin tuz içeriği yüksektir ve bu durum analizin daha sonraki basamaklarında zorluklara yol açabilir. Örneğin çözeltinin ölçülmesinde kullanılan atomik spektrometrelerin sisleştirici bölmesi aşırı tuzdan bloke olabilir. Buna ilaveten, eritiş için yüksek sıcaklıkların gerekmesi, uçuculuk kayıplarının tehlikeli boyutlara ulaşmasına neden olur. Son olarak, içerisinde eritişin yapıldığı kap, hemen hemen kaçınılmaz şekilde eritiş maddesinden etkilenir ve yine sonuç, numunenin kirlenmesidir.

Zor çözünen bir maddenin çok az bir miktarını içeren bir numune için, yaygın kullanılan bir yol; önce sıvı reaktif uygulanarak numunenin çözülmesi, çözünmeyen

kalıntının süzülerek ayrılması ve uygun bir eritiş maddesinin bağıl olarak daha az bir miktarı ile eritiş yapılmasıdır. Soğuduktan sonra eriyik çözülür ve numune çözeltisinin ana kısmı ile birleştirilir (Skoog vd, 1996).

Yaygın olarak kullanılan eritiş maddelerinin özellikleri Tablo 1.19'de özetlenmiştir.

Tablo 1.19. Yaygın olarak kullanılan eritiş maddeleri

Eritiş Maddesi	Eritiş İçin Erime Noktası, °C	Kroze Tipi	Parçalanacak Madde Tipi
Na_2CO_3	851	Pt	Silikatlar ve silika içeren numuneler, alümina içeren numuneler, çok az çözünen fosfatlar ve sülfatlar.
$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{KNO}_3$, KClO_3 veya Na_2O_2 gibi yükseltgen bir madde	–	Pt (Na_2O_2 ile kullanılmaz),Ni	Bir yükseltgen ortam gerektiren numuneler, yani; S, As, Sb, Cr vb. içeren numuneler.
LiBO_2	849	Pt, Au, Camsı Karbon	Silikatlar, birçok mineral, cüruflar ve seramikler için güçlü bazik eritiş maddesi.
NaOH veya KOH	318 ve 380	Au, Ag, Ni	Silikatlar, silisyum karbür ve bazı mineraller için güçlü bazik eritiş maddeleri (Başlıca sınırlama, reaktiflerin saflığıdır).
Na_2O_2	Bozunur	Fe, Ni	Sülfürler, Fe, Ni, Cr, Mo, V ve Li'un asitte çözünmeyen alaşımları, platin alaşımları ve Cr, Sn ve Zr mineralleri için güçlü bazik yükseltgen eritiş maddesi.
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	300	Pt, Porselen	Az çözünür oksitler ve oksit içeren numuneler için asidik eritiş maddesi.
B_2O_3	577	Pt	Alkali metallerin tayin edileceği silikatlar ve oksitler için asidik eritiş maddesi.
$\text{CaCO}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$	–	Ni	Eritiş maddesinin ısıtılması ile CaO ve CaCl_2 karışımı elde edilir. Alkali metallerin tayini için silikatların parçalanmasında kullanılır.

1.6.3.1.6. Seçimli Ekstraksiyon Yöntemleri

Hem bitkiler için hem de topraklar için çeşitli ekstraksiyon yöntemleri, metallerin çözeltilmeye alınabilmesi için birer alternatiftir. Asitlerle parçalamaların dışında çeşitli tuzlar, bazı kompleksleştiriciler (EDTA ve DTPA gibi) ve bazı zayıf asitler gibi ekstraksiyon araçları amaca uygun olarak kullanılabilir. Ekstraksiyon işlemlerinde numunenin tamamen yıkımı söz konusu değildir. Sadece gerekli metallerin ortamdaki çözülerek ayrıştırılması işlemi uygulanır. Aslında topraklar için tüm çözünürleştirme işlemleri birer ekstraksiyon sayılabilir. Çünkü asitle parçalama işlemlerinde de tüm toprak kütlesi tamamen çözülmez. Tablo 1.20, bazı bitkiler için seçimli ekstraksiyon yöntemlerine örnek teşkil etmektedir.

Tablo 1.20. Bitkiler için çeşitli seçimli ekstraksiyon yöntemleri (Ure, 1996)

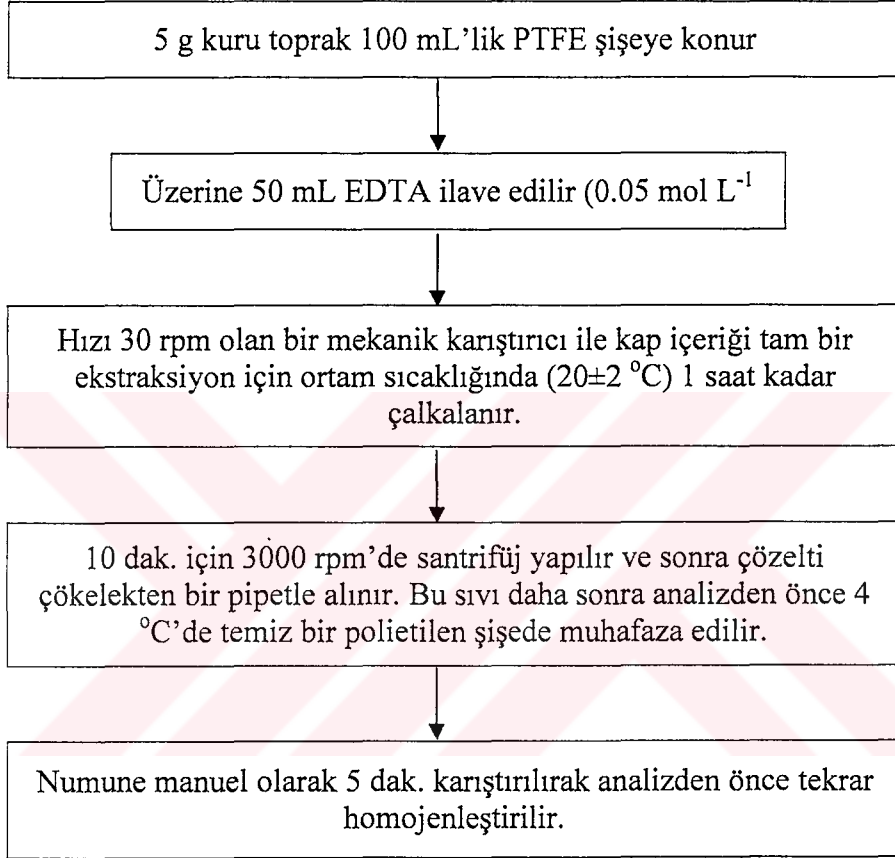
Ekstraktant	Element	İlişkili Bitki
Su	Cd, Cu, Zn	Buğday, marul
EDTA ^a (0.05 mol L ⁻¹)	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Ekilebilir ürünler
EDTA ^a (0.05 mol L ⁻¹)	Se, Mo	Sera ürünleri
DTPA ^b	Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn	Fasulye, marul, mısır, buğday
Asetik asit (% 2.5 hacimce)	Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn	Ekilebilir ürünler, otsu bitkiler
Amonyum asetat, pH 7 (1 mol L ⁻¹)	Mo, Ni, Pb, Zn	Otsu bitkiler, yulaf, pirinç, pazı
Amonyum asetat: EDTA ^a (0.05 mol L ⁻¹ : 0.02 mol L ⁻¹)	Cu, Fe, Mn, Zn	Buğday
CaCl ₂ (0.05 mol L ⁻¹)	Cd, Pb	Sebzeler
NaNO ₃ (0.1 mol L ⁻¹)	Cd, Pb	Sebzeler
Amonyum nitrat (0.05 mol L ⁻¹)	Cd, Pb	Sebzeler

^aEDTA, etilendiamintetraasetik asit (diamonyum tuzu).

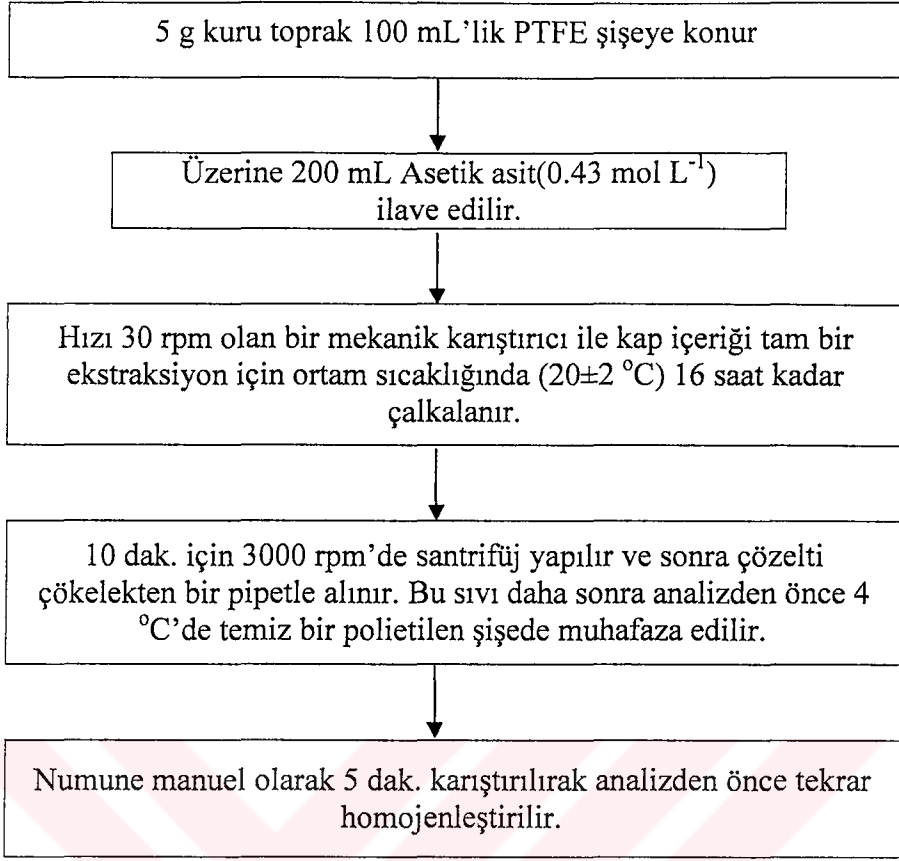
^bDTPA, 0.005 mol L⁻¹ dietilentriaminpentaasetik asit + 0.1 mol L⁻¹ trietanolamin + 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂

Toprakta metallerin seçimli ekstraksiyonu için önerilen iki yöntem Şekil 1.16 ve 1.17’de gösterilmiştir (0.05 mol L^{-1} EDTA ve 0.43 mol L^{-1} asetik asit ile ekstraksiyon).

Sadece bir ekstraktantın kullanıldığı tekli ekstraksiyon işlemi, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn için uygulanabilir. Şekil 1.16 ve 1.17’de gösterilen işlemlerin bir benzeri de DTPA için uygulanabilir.



Şekil 1.16. Metaller için EDTA'nın kullanıldığı bir tekli ekstraksiyon işlemi. Bu işlem topraklar için idealdir.

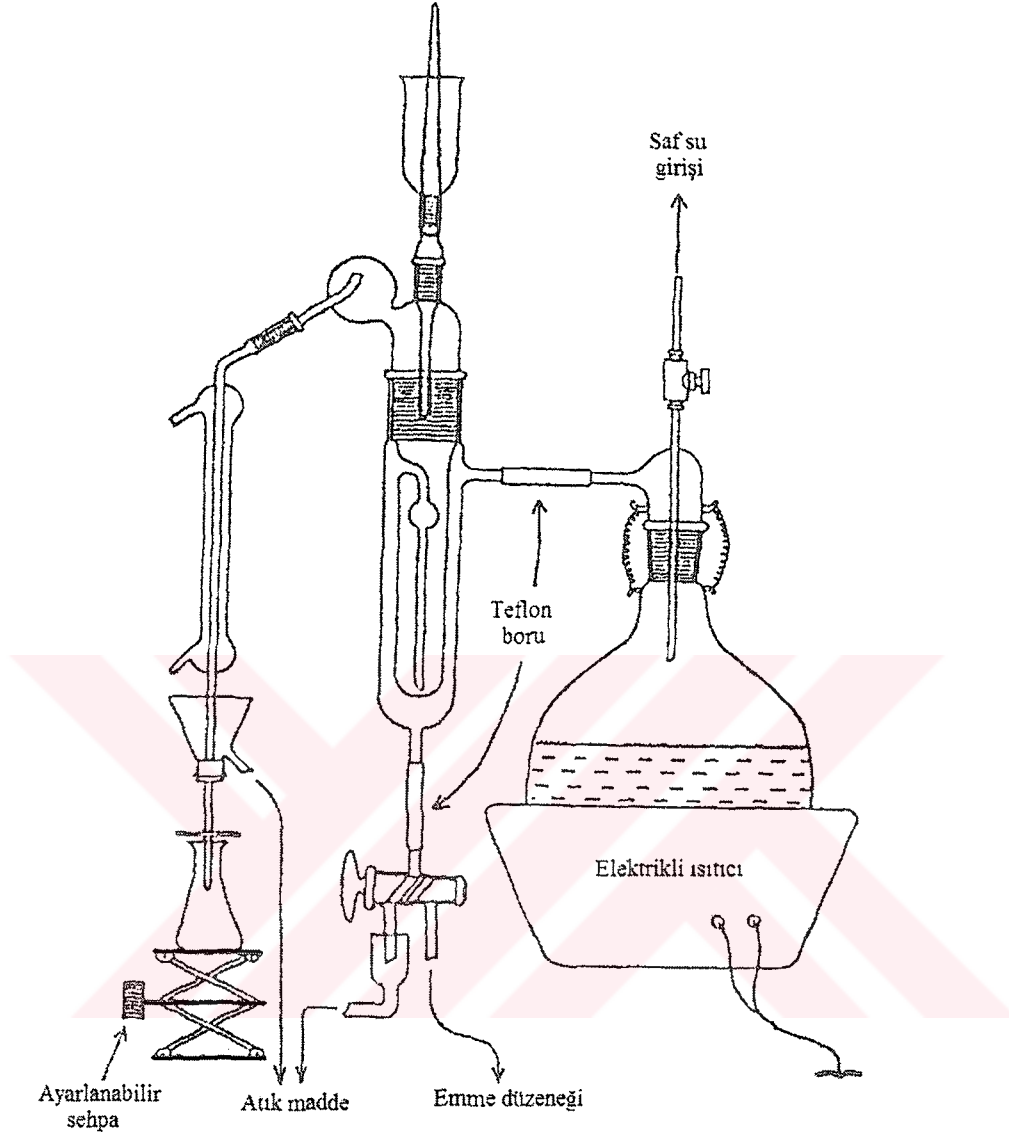


Şekil 1.17. Metaller için asetik asidin kullanıldığı bir tekli ekstraksiyon işlemi. Bu işlem topraklar için idealdir.

1.6.4. Bitki ve Toprakta Azot ve Fosfor Tayinler

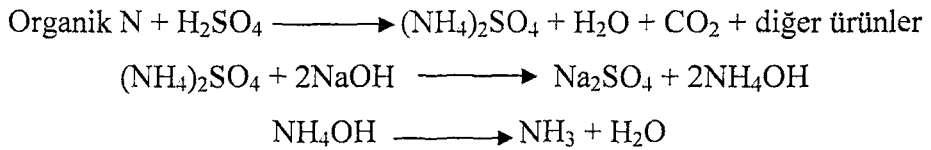
1.6.4.1. Toplam Azot Tayini

Günümüzde toplam azot tayini için birçok yöntem geliştirilmiştir. Fakat basit ve hızlı olması nedeniyle Kjeldahl (1883) yaş yakma yöntemi daha fazla uygulanmaktadır. Bu yöntemde H_2SO_4 ile toprak örneği önce yaş yakılarak organik azot, amonyum azotuna dönüştürülmekte ve alkali ortamda yapılan destilasyon sonucu açığa çıkan amonyak miktarından amonyum azotu miktarı belirlenmektedir. Ancak ortam sıcaklığını yükselterek H_2SO_4 'ün yakma hızını artırması ve organik azotun amonyum azotuna tamamen dönüşümünü sağlaması için ortama bir takım tuzlar ve oksidasyonu kolaylaştırıcı bazı katalizörler ilave edilmektedir. Bu amaçla da yakma sıcaklığını yükseltici olarak genelde K_2SO_4 veya Na_2SO_4 tuzları ve katalizör olarak ta Se, Hg ve Cu kullanılmaktadır (Kacar, 1992). Şekil 1.18'de destilasyon düzeneklerinden biri görülmektedir.

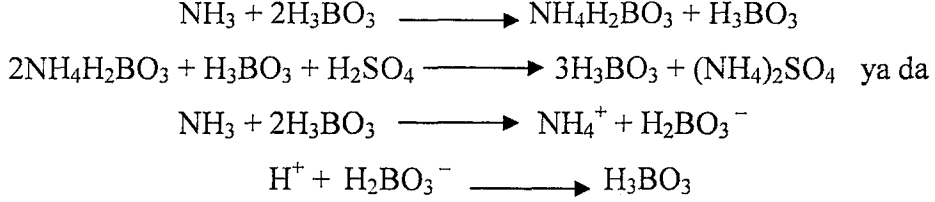


Şekil 1.18. Hoskins buhar destilasyon cihazı (Bremner ve Mulvaney, 1982)

Yaş yakma sonucu açığa çıkan amonyak (NH_3), normalitesi ve miktarı belli standart bir asit (genelde H_2SO_4) içerisinde tutulur. Daha sonra fazla asit, normalitesi belli bir alkali (genelde NaOH) ile metil kırmızısı, bromokrezol yeşili veya metil kırmızısı + metil mavisi karışımı gibi indikatörler kullanılarak titre edilir ve buradan numunedeki toplam N miktarı hesaplanır. İşlemler esnasında cereyan eden reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir:



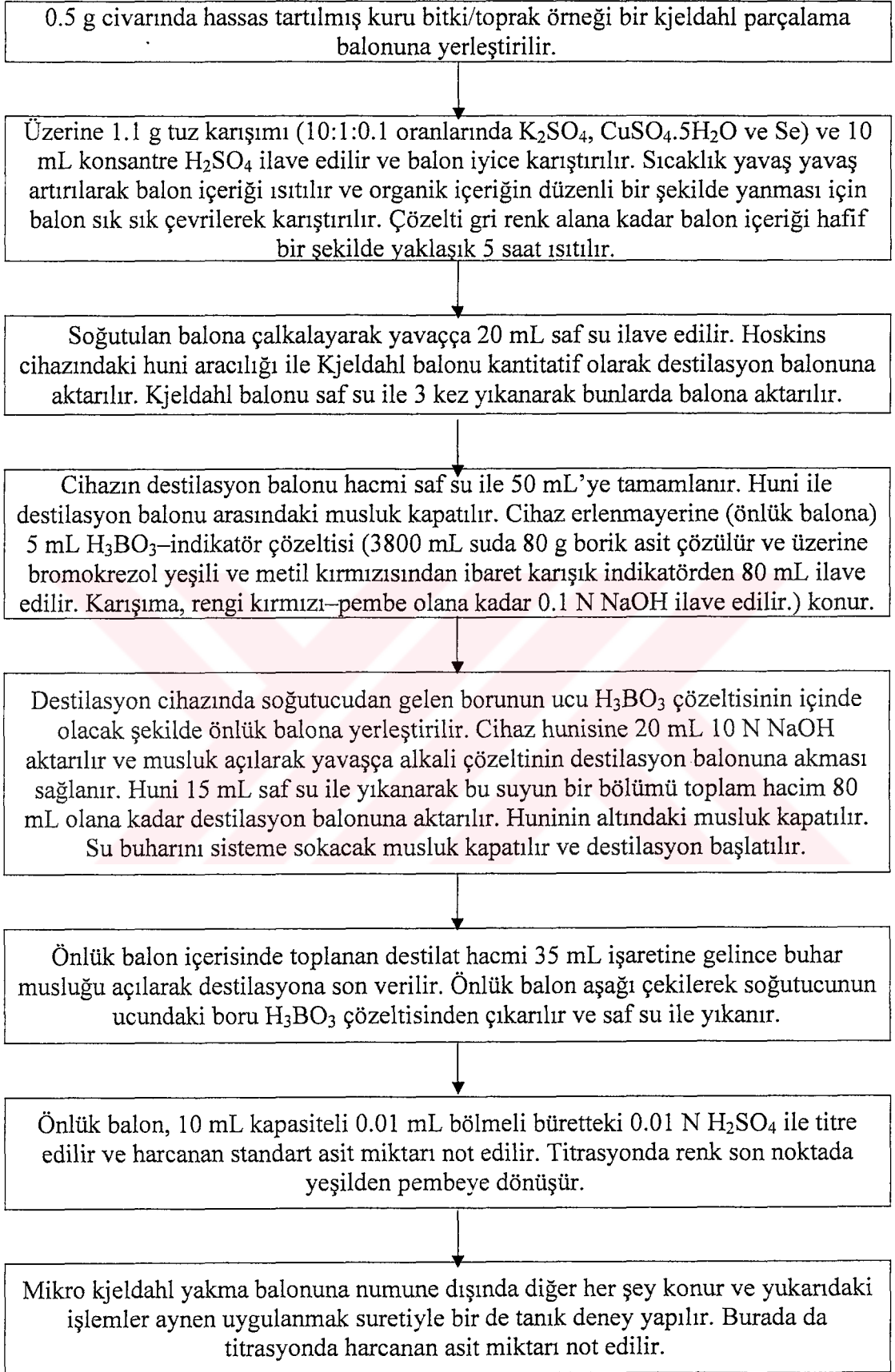
Destilasyon sonucu açığa çıkan amonyağın standart bir asit yerine H_3BO_3 (Borik asit) çözeltisi içerisinde tutulmasını ve daha sonra bunun standart H_2SO_4 ile titre edilmesini Winkler (1913) araştırmalarına dayanarak önermiştir. Borik asitle oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir:



Standart bir asit yerine kullanılan borik asidin diğerlerine göre bir takım üstünlükleri vardır:

- Normalitesi kesin belli iki standart çözelti yerine tek bir standart asit çözeltisinin kullanılması büyük kolaylık sağlar.
- NH_3 'in tutulmasında kullanılan H_3BO_3 çözeltisinin miktarı ve konsantrasyonunun kesin olarak bilinmesine de gerek yoktur. Çünkü NH_3 ile H_3BO_3 'in reaksiyonu sonucu amonyum borat oluşmakta ve standart asit ile titrasyon sonunda yukarıda formüle edildiği gibi yeniden borik aside dönüşmektedir.
- Destilasyon sonucu varsayılan miktarın üzerinde açığa çıkan amonyağın tamamını tutabilmesi ve hiçbir yitiminin olmaması borik asit çözeltisinin bir başaka avantajlı yanıdır.
- Titrasyon indikatörünü de içermesi nedeniyle H_3BO_3 çözeltisinin renginden destilasyonun cereyanı üzerinde bilgi edinilebilmektedir.

Borik asidin kullanıldığı bir uygulama Şekil 1.19'da gösterilmiştir (Kacar, 1992).



Şekil 1.19. Mikro kjeldahl yöntemi ile toprakta azot tayininin şematik uygulanması (Kacar, 1992)

Şekil 1.19'da uygulanan yöntem neticesinde elde edilen verilerden numunedeki toplam azot miktarı şu şekilde hesaplanır:

Analiz için 0.5 g numune kullanıldığına göre;

$$(T - B) \times n = \text{gN/megN}$$

$$\text{megN} = 14/1000$$

$$1 \text{ megN} = 0.014 \text{ g}$$

$$\text{Numunede toplam \% N} = \text{g N}/0.5\text{g} \times 100$$

T = Numune için titrasyonda harcanan standart asit miktarı, mL

B = Tanık titrasyonu için harcanan standart asit miktarı, mL

n = Standart asidin normalitesi, N

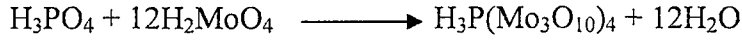
Azot tayini için alternatif bir yöntem de; numunenin 950 °C'de oksijen atmosferinde yakılmasını içerir. Parçalanma ürünleri başlıca CO₂, H₂O, NO_x ve N₂'dir. Özel bir yakma cihazında yakılan numuneden çıkan bu gazlar, suyun uzaklaştırılması için bir termoelektrik soğutucudan geçirilir ve daha sonra belli bir hacimde toplanır. Biriktirilen bu gazların homojenleşmesi için 975 mm'lik bir basınçta ve sabit bir sıcaklıkta kalmalarına izin verilir. Bu gaz karışımınının 10 cc'lik kısmı daha sonra, NO_x'lerin N₂'ye dönüşmesi için taşıyıcı bir gaz yardımıyla (He, helyum) sıcak bakır ve azot katalizörün bulunduğu kısma gönderilir. Daha sonra N₂'ye dönüştürülen karışım, sırası ile CO₂ ve H₂O'dan temizlenir (CO₂ tutucu olarak NaOH, H₂O tutucu olarak Mg(ClO₄)₂ kullanılır). N₂'den ibaret parçalanma ürünü, helyum gazı taşıyıcılığında iki kısımdan ibaret bir termal iletkenlik hücresinin bir kısmına püskürtülür. Diğer kısım ise sadece He'ü barındırır. Termal iletkenlik ölçümünden yararlanarak % N miktarı hesaplanır. Tayinden önce kullanılan cihazın kalibrasyonu % 9.59 N içeren EDTA (Etilendiamintetraasetik asit) ile yapılır (Dumas, 1981; Bellomonte vd, 1987; Colombo ve Giazzi, 1982 ve Sweeney, 1989).

1.6.4.2. Fosfor Tayini

Toprak ve bitki örneklerinde fosfor tayinleri için gravimetrik ve volumetrik yöntemler uzun süre kullanılmıştır. Uygulamaları güç ve uzun zaman alan bu yöntemler yerine bugün duyarlılık dereceleri çok daha yüksek ve pek çok avantajlara sahip spektrofotometrik yöntemler uygulanmaktadır. Fosfor analizlerinde uygulanan fotometrik yöntemler genel olarak iki ana grup altında toplanmaktadır (Kacar, 1992 ve Kacar ve Katkat, 1997):

1. Molibdofosforik mavi renk yöntemleri.
2. Vanadomolibdofosforik sarı renk yöntemleridir.

Molibdofosforik mavi renk yöntemlerinde aşağıdaki heteropoli komplekslerinin oluştuğu düşünülür.



Bu heteropoli kompleksleri çeşitli indirgen maddelerle kısmen indirgendiği zaman karakteristik mavi renk (molibden mavisi) ortaya çıkmaktadır. Oluşan mavi rengin yoğunluğu ise ortamdaki fosfor miktarı ile doğru orantılıdır. Belli koşullar altında arsenik, molibden ve bor bileşikleri de fosfor gibi reaksiyon göstererek heteropoli komplekslerinin oluşmasına neden olmaktadır. İndirgenmeden önce heteropoli kompleksleri su içerisinde açık sarı renk gösterir. Belirlemeye olanak verecek oranda fosfor içeren çözeltilerde açık sarı renk çoğunlukla dikkati çekmez. Fakat ortamda, fosfor miktarı aşırı derecede yüksek olduğu zaman çökelti oluşabilir.

Mavi rengin oluşturulduğu çözelti belli bir asiditeye sahip olmalıdır. Asit konsantrasyonunun yüksek olması heteropoli komplekslerinin indirgenmesi nedeniyle mavi rengin meydana gelişini geriletlediği gibi asit konsantrasyonunun düşük olması da aynı şekilde mavi renk meydana getiren molibdatın indirgenmesine neden olmaktadır. Ortamın asitliği yaklaşık 1 N olarak ayarlanırsa, oluşan mavi renk ışığı 820–830 milimikron ışık dalga boyunda maksimum derecede absorbe eder. Daha düşük asit konsantrasyonlarda ise oluşan mavi renk 650–700 milimikron ışık dalga boyunda ışığı maksimum derecede absorbe etmektedir. Beltz ve Mellon (1947) maksimum ışık absorpsiyonunu 820–830 dalga boyunda yapan indirgenmiş ortamları “heteropoli mavisi” ve maksimum ışık absorpsiyonunu 650–700 dalga boyunda yapan ortamları ise “molibden mavisi” şeklinde ifade etmişlerdir.

Heteropoli komplekslerinin indirgenmesi için çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Örneğin kalay klorür, hidrokinon ve 1-amino-2-naftol-4-sülfonik asit bu indirgenlerden bazılarıdır.

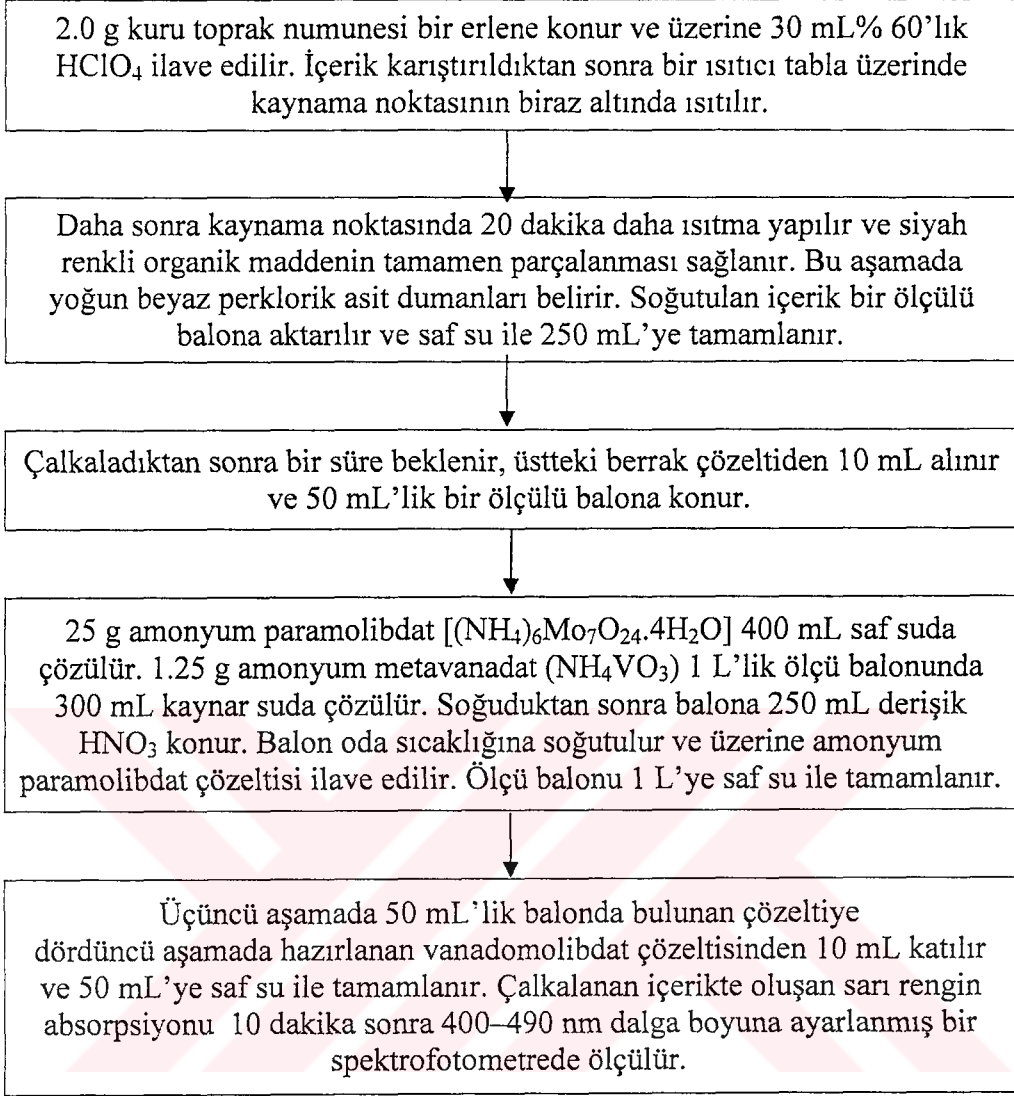
Molibdofosforik mavi renk yöntemlerinde ise fosfor tayinlerinin uygun bir şekilde yapılabilmesi için mavi rengin meydana getirildiği ortamda fosfor konsantrasyonu 0.02–5 ppm arasında değişmelidir. Bu nedenle pek çok durumda numunelerin bu aralığa seyreltilmeleri gerekir. Diğer taraftan söz konusu yöntemlerde tam olarak mavi renk 5–30

dakika arasında gerçekleşmekte ve bu rengin durağanlığı da 10 dak–24 saat arasında değişmektedir.

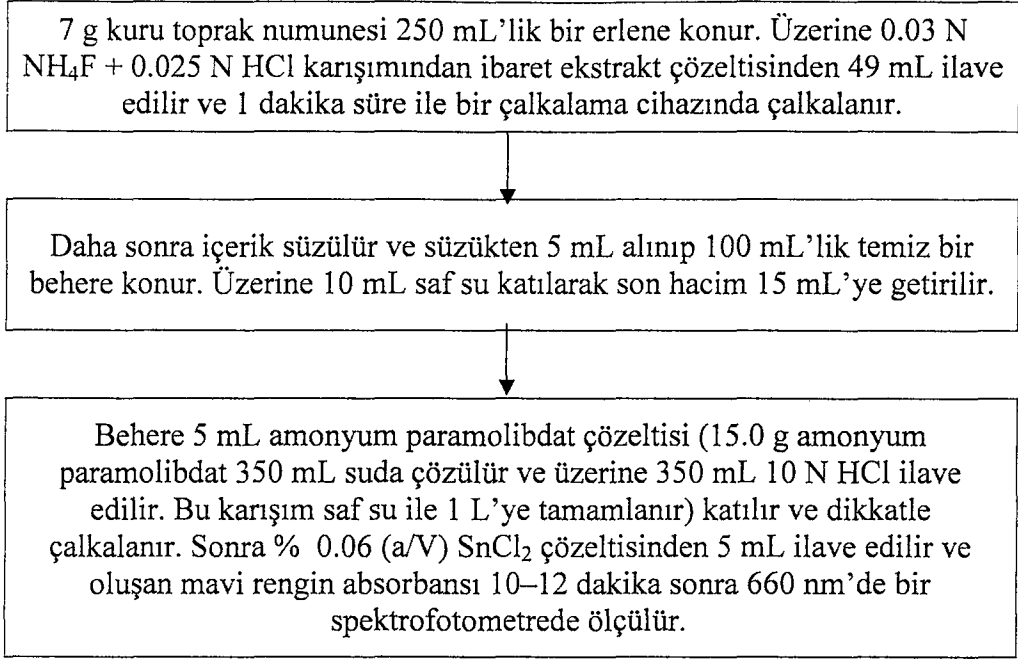
Vanadomolibdofosforik sarı renk yöntemlerinde oluşan sarı rengin nasıl meydana geldiği henüz tam olarak bilinmemekle beraber vanadat ve molibdat oksijenlerinin PO_4 ile yer değiştirmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu yöntemde ortamın asit konsantrasyonu fazla önemli değildir. Ancak yine de 0.5 N civarında bir asit konsantrasyonunun uygun olacağı önerilmiştir. Eğer ortamın asit konsantrasyonu 0.2 N'den düşükse, fosfor bulunmasa bile ortamda sarımsı bir renk gözlenebilir. Ortamın asit konsantrasyonunun 1.6 N'den büyük olması durumunda ise, sarı rengin belirginliği hafifler. Bu yöntemde ortamın fosfor konsantrasyonu molibdofosforik mavi renk yönteminden farklı olarak 0.8–20 ppm arasında olabilir. Ayrıca bu yöntemde renk 5 dakika içerisinde oluşmakta ve durağanlığını hiç kaybetmemektedir. Ancak molibdofosforik mavi renk yöntemi vanadomolibdofosforik sarı renk yöntemine göre daha duyarlıdır.

Topraklarda fosfor, hem toplam fosfor hem de bitki tarafından yararlanılabilir fosfor şeklinde tayin edilebilir. Toplam fosfor belirlemede kuru toprak numunesi önce bölüm 1.6.3.1.2 ve 1.6.3.1.3'te anlatılan yaş yakma yöntemleriyle parçalanır. Daha sonra elde edilen çözeltilerde toplam fosfor, molibdofosforik mavi renk veya vanadomolibdofosforik sarı renk yöntemlerinden biri ile tayin edilebilir. Topraklarda bitki tarafından yararlanılabilir fosfor tayininde ise Bray ve Kurtz No.1 Yöntemi (Bray ve Kurtz, 1945) ya da Sodyum Bikarbonat Yöntemi (Olsen ve ark., 1954) uygulanabilir. Bray ve Kurtz No. 1 yönteminde kuru toprak numunesi ile 0.03 N NH_4F + 0.025 N HCl çözeltilerinin karışımı olan ekstrakt çözeltilisi karıştırılır ve ekstrakt çözeltilisine geçen fosfor kolorimetrik olarak tayin edilir. Sodyum Bikarbonat yönteminde ise tek değişiklik ekstraksiyon çözeltilisinin 0.5 M $NaHCO_3$ olmasıdır. Ayrıca pH'ı 6.8'den düşük topraklar için Bray ve Kurtz No. 1 Yöntemi tercih edilirken diğer topraklar için Sodyum Bikarbonat Yöntemi uygundur. Özellikle 0.5 M $NaHCO_3$ çözeltilisinin pH'ı 8.5'e ayarlandığı takdirde (NaOH ile) çok daha güvenilir sonuçlar elde edilir.

Topraklarda hem toplam fosfor tayini, hem de bitkiler tarafından yararlanılabilir fosfor tayini için deney uygulamaları Şekil 1.20 ve Şekil 1.21'de örneklendirilmiştir.



Şekil 1.20. Topraklarda toplam fosfor tayini için uygulanabilecek bir yöntem



Şekil 1.21. Topraklarda bitkiler tarafından yararlanılabilir fosfor tayini için uygulanabilecek bir yöntem (Bray ve Kurtz, 1945)

Şekil 1.20 ve 1.21'de açıklanan her iki yöntemde de tanık denemeler yapılır. Ayrıca bu yöntemlerle ölçülen numune absorbansından fosfor konsantrasyonunun belirlenebilmesi için standart kalibrasyon grafiğinin çizilmesi gerekir. $y = mx + n$ denklemine uygun doğrusal bir grafik çizilir. Bunun için konsantrasyonları bilinen bir seri standart fosfor çözeltilerine de numuneye uygulanan işlemlerin aynısı uygulanır (Şekil 1.20 ve 1.21'in son iki aşaması) ve yine absorbansları 660 nm'de ölçülür. Elde edilen sonuçlardan absorbansa karşılık konsantrasyon grafiği çizilir (Beer-Lambert kanununa göre absorbansla konsantrasyon belli bir aralıkta doğrusaldır). Ölçülen numune absorbansı çizilen bu grafikten tayin edilir. Standart fosfor çözeltileri, saf KH_2PO_4 (potasyum dihidrojenfosfat)'tan hazırlanabilir.

1.7. Atomik Spektrometri

Numune hazırlama işlemlerinin ardından numunede hangi elementten ne kadar olduğunu tayin etmek için günümüzde Atomik Spektrometri, X-ışınları Floresans Spektrometri, Kütle Spektrometri, Elektrokimyasal Yöntemler ve Kromatografi gibi çok değişik enstrümental metotlar geliştirilmiştir. Özellikle Atomik Spektrometri bu yöntemler arasında önemli bir yer tutmaktadır.

Atomik spektrometri 70 kadar elementin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılır. Atomik metotların tipik duyarlılığı milyonda bir ile milyarda bir arasında değişir. Bu metotların diğer üstün yönleri arasında hız, kullanışlık, az bulunan yüksek seçicilik ve fazla yüksek olmayan cihaz fiyatları da sayılabilir.

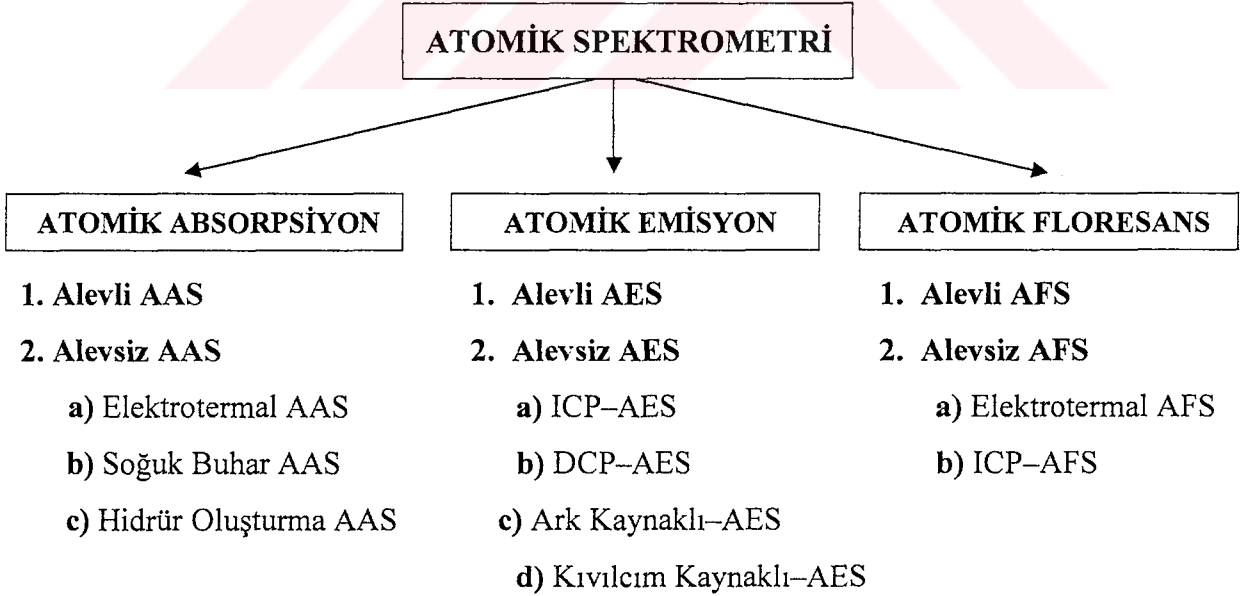
Atomik türlerin spektrometrik tayini, ancak tek atomların (veya bazen Fe^+ , Mg^+ , Al^+ gibi element iyonlarının) birbirlerinden iyice ayrılmış bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektrometri işlemleri için ilk aşama atomlaştırmadır. Atomlaşma, bir numunenin gaz halindeki atomlara dönüşmesi işlemidir. Bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Dolayısıyla atomlaştırma atomik spektrometride en önemli aşamadır (Skoog vd, 1996).

Atomik spektrometri çalışmalarında numunelerin atomlaşması için kullanılan bazı metotlar Tablo 1.21'de gösterilmektedir. Ayrıca Şekil 1.22, başlıca Atomik Spektrometri bölümlerini özetlemektedir. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanı alev atomlaştırması olup, burada ayrıntılı olarak verilecektir. Alevle atomlaşmış numuneler, atomik absorpsiyon, emisyon ve floresans spektrumlarının elde edilmesinde kullanılır.

Tablo 1.21'de Atomik Spektrometri; Absorpsiyon (AAS), Emisyon (AES) ve Floresans (AFS) esaslı olarak sınıflandırılmıştır. Bu bölümde başlıca AAS ve AES ile ilgili açıklamalar üzerinde durulacaktır.

Tablo 1.21. Atomik Spektrometri'nin sınıflandırılması

Atomlaştırma Metodu	Atomlaştırma Sıcaklığı, °C	Metodun Temeli	Metodun Temel Adı ve Kısaltması
Alev	1700–3150	Absorpsiyon Emisyon Floresans	Atomik absorpsiyon spektrometri, AAS Atomik emisyon spektrometri, AES Atomik floresans spektrometri, AFS
Elektrotermal	1200–3000	Absorpsiyon Floresans	Elektrotermal atomik abs. spektrometri Elektrotermal atomik flor. spektrometri
Endüktif eşleşmiş argon plazma	6000–8000	Emisyon Floresans	Endüktif eşleşmiş plazma spektrometri, ICP Endüktif eşleşmiş plazma floresans spektrometri
Doğru–akım argon plazma	6000–10000	Emisyon	DC plazma spektrometri, DCP
Elektrik arkı	4000–5000	Emisyon	Ark kaynaklı emisyon spektrometri
Elektrik kıvılcımı	40000	Emisyon	Kıvılcım kaynaklı emisyon spektrometri



Şekil 1.22. Atomik Spektrometri'nin başlıca bölümleri

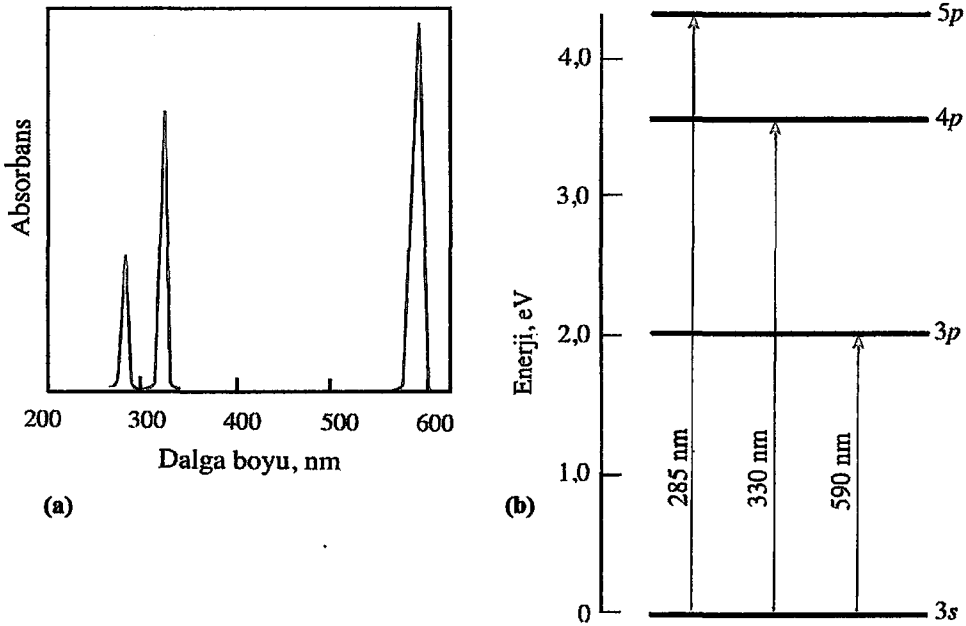
1.7.1. Atomik Spektrumlar

Kimyasal bağlar olmadan titreşimsel ve dönme enerji düzeyleri ve bunlar arasındaki geçişler var olamaz. Bunun sonucu olarak atomik emisyon, absorpsiyon ve floresans spektrumları az sayıda ince pik veya çizgi içerir.

1.7.1.1. Absorpsiyon Spektrumları

Sodyum buharı için bazı absorpsiyon pikleri Şekil 1.23 (a)'da verilmektedir. Bu piklerin kaynağı, Şekil 1.23 (b)'de bir bölümü verilen enerji düzeyleriyle görülmektedir. Buna göre 285, 330 ve 590 nm'de ışımının absorpsiyonu, sodyumun en dış orbitalinde tek elektronu 3s temel enerji düzeyinden sırasıyla 3p, 4p ve 5p orbitallerine uyarır. Birkaç mikrosaniye sonra uyarılmış atomlar fazla enerjilerini ortamdaki diğer atom veya moleküllere aktararak durulma ile temel hale dönerler. Durulma için diğer bir seçenek ise floresans ışınması şeklindedir.

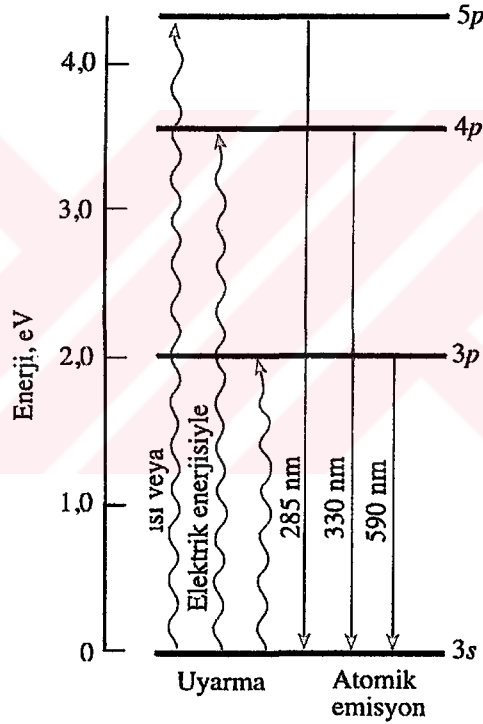
Sodyumun absorpsiyon ve emisyon spektrumları oldukça basit olup 40 kadar pik içerir. En dış orbitallerinde uyarılacak birkaç elektronu olan elementler için ise absorpsiyon spektrumları çok daha karmaşık olup yüzlerce, hatta binlerce çizgi içerebilir.



Şekil 1.23. (a) Sodyumun buharı için absorpsiyon spektrumunun bir bölümü (b) a'daki çizgileri oluşturan elektronik geçişler

1.7.1.2. Emisyon Spektrumları

Atomik sodyum için enerji düzeylerinin bir bölümünü veren Şekil 1.24'de en önemli üç emisyon çizgisinin kaynağı görülmektedir. Bu çizgiler, gaz halinde sodyumun alev içerisinde 2000–3000 °C sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilir. Atomların en dış orbitalde bulunan tek elektronu 3s orbitalinden 3p, 4p veya 5p uyarılmış hal orbitallerine ısı enerjisi ile çıkarılır. Uyarılmış atomlar, mikrosaniye veya daha kısa bir sürede temel hal düzeyine durulma ile dönerken, görünür veya ultraviyole bölgede fotonlar salarlar. Bu ışımaların dalga boyları sodyum için Şekil 1.24'de görüldüğü gibi 590, 330 ve 285 nm'dir.



Şekil 1.24. Sodyumun üç emisyon çizgisinin kaynağı (sodyumun absorpsiyon ve emisyon piklerinin dalga boyları aynıdır.)

1.7.2. Atomik Absorpsiyon ve Atomik Emisyon Spektrometri

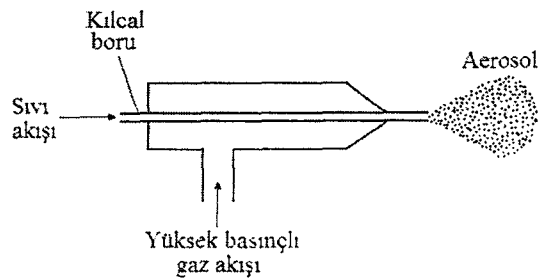
Tablo 1.20 ve Şekil 1.22’de gösterildiği gibi atomik absorpsiyon ve atomik emisyon için alevli ve alevsiz olmak üzere iki tip atomlaştırma tekniği mevcuttur. Bu metotlardan özellikle alevli sistem üzerinde daha fazla durulacaktır.

Alev atomlaştırmasında genellikle sulu ortamdaki analit çözeltisi, *sisleştirme* işlemiyle bir buluta dönüştürüldükten sonra gaz halindeki yükseltgen veya yakıt akışıyla aleve taşınır. Böylece, oluşan sıcak gaz ortamında emisyon ve absorpsiyon spektrumları elde edilir.

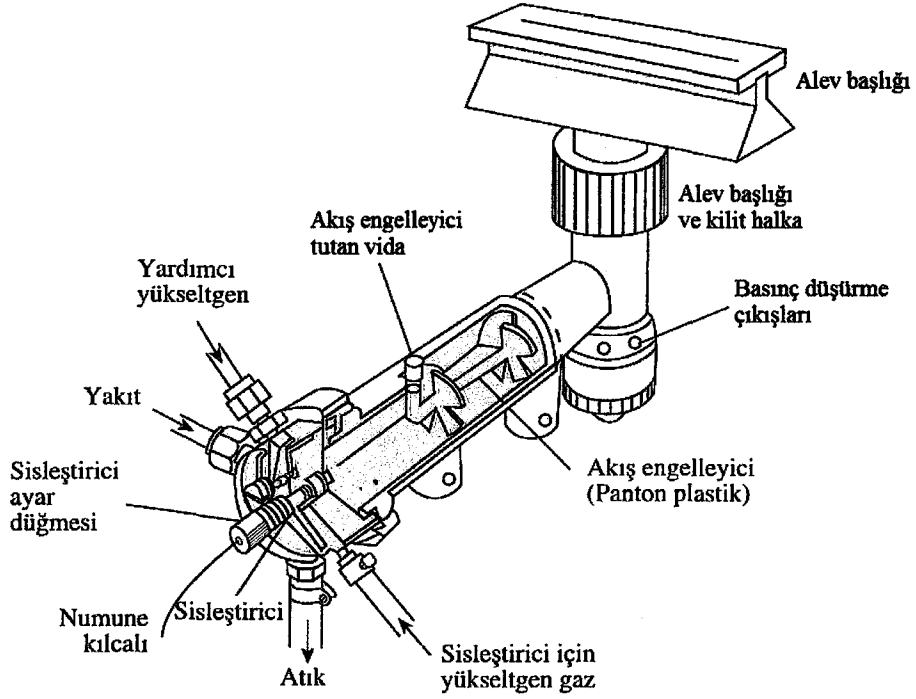
1.7.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcı, numuneyi bir bulut veya *aerosol* şekline dönüştürdükten sonra alev başlığına yollayan bir sisleştiriciden ibarettir. Bir sisleştirici türü Şekil 1.25’de gösterilen eş merkezli borulardan oluşan bir sistemdir. Sıvı numune, merkezdeki kılcal borudan bu borunun ucunun çevresinde yüksek basınçla verilen gazın etkisiyle emilir. Sıvının bu şekilde aktarılmasına *püskürtme* adı verilir. Yüksek hızdaki gaz, sıvıyı çeşitli büyüklüklerde damlacıklara dönüştürerek aleve taşır. Atomlaştırıcıların çoğunda yüksek basınçlı gaz yükseltgen olup, aerosolü içeren bu gaz daha sonra yakıt gazı ile karıştırılır.

Şekil 1.26 laminer akışlı bir alev başlığı ve tek merkezli boru türü sisleştirici içeren tipik bir ticari sistemi göstermektedir. Aerosol, yakıt gazı ile karıştıktan sonra ancak en küçük boyuttaki damlacıkların aşabildiği bir dizi engelden geçirilir. Bu engellemeler sonucu numunenin büyük bir bölümü karıştırma odacığının altında toplanarak atık kabına akıtılır. Aerosol, yükseltgen ve yakıt gazları daha sonra yarıklı bir alev başlığına ve buradaki yaklaşık 5 veya 10 cm uzunluğundaki aleve yöneltilir.



Şekil 1.25. Eş merkezli borulu bir sisleştirici



Şekil 1.26. Laminer akışlı bir alev başlığı

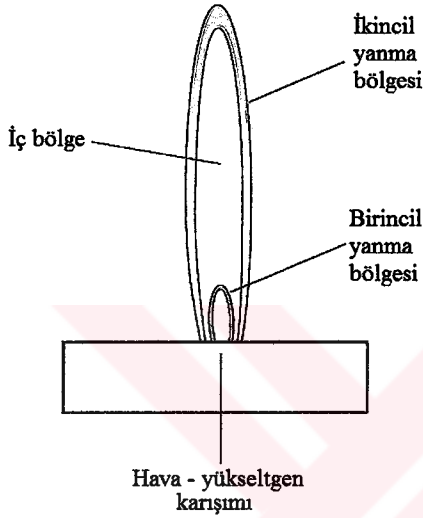
1.7.2.2. Alevlerin Özellikleri

Sisleştirilmiş bir numune aleve taşındığında, çözücü başlığın hemen üstünde yer alan *birincil yanma bölgesi*'nde buharlaşır (Şekil 1.27). Böylece oluşan ince toz halindeki katı parçacıklar alevin ortasındaki *iç bölge*'ye taşınırlar. Burası alevin en sıcak bölgesi olup, burada katı parçacıklar gaz halindeki atomları ve element iyonlarını oluşturur. Atomik emisyon spektrumları için uyarma işlemi de yine bu bölgede gerçekleşir. Son olarak, atomlar ve iyonlar *ikincil yanma bölgesi* adı verilen alevin daha uçtaki bir kısmına taşınır. Burada atomlaşma ürünleri atmosfere dağılmadan önce yükseltgenme olabilir. Yakıt-yükseltgen gaz karışımının alevdeki hızı yüksek olduğu için, numunenin ancak bir bölümü yukarıda anılan süreçlerden geçer. Gerçekten de alev çok verimli bir atomlaştırıcı değildir.

1.7.2.2.1. Atomik Spektrometride Alev Türleri

Tablo 1.22, alevli atomik spektrometride kullanılan bazı yaygın yakıt ve yükseltgen gazlar ile bu karışımlarla oluşan ortalama sıcaklık aralıklarını içermektedir. 1700–2400 °C arasındaki sıcaklıkların hava yükseltgen olduğu zaman çeşitli yakıt gazlarla elde

edilebildiği görülmektedir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla uyarılabilen alkali ve toprak alkali metalleri gibi türler kullanılabilen emisyon spektrumlarını oluşturabilir. Daha zor şekilde uyarılan ağır metal türleri için ise yükseltgen olarak oksijen veya diazot monoksit kullanılması gereklidir. Bu yükseltgenler yaygın olarak kullanılan yakıtlarla birlikte 2500 °C ile 3100 °C arasında sıcaklıklar oluştururlar.



Şekil 1.27. Alevin bölgeleri

Tablo 1.22. Atomik Spektrometri'de kullanılan alevler

Yakıt ve Yükseltgen	Sıcaklık, °C
Gaz/Hava	1700 – 1900
Gaz/O ₂	2700 – 2800
H ₂ /Hava	2000 – 2100
H ₂ /O ₂	2550 – 2700
Asetilen/Hava	2100 – 2400
Asetilen/O ₂	3050 – 3150
Asetilen/N ₂ O	2600 – 2800

1.7.2.2.2. Alev Sıcaklığının Etkileri

Hem emisyon hem de absorpsiyon spektrumları karmaşık yollarla alev sıcaklığındaki değişimlerden etkilenirler. Yüksek sıcaklıklar toplam serbest atom sayısını, dolayısıyla duyarlılığı artırır. Bununla birlikte, alkali metalleri gibi bazı elementler için sayıları sıcaklıkla artan atomların çoğu iyonlaşma ile yok olduğundan net serbest atom sayısı azalabilir.

Alev sıcaklıkları, alevdeki uyarılmış ve uyarılmamış atom sayılarının birbirine oranını da tayin eder. Örneğin, magnezyum için uyarılmış atomların uyarılmamış atomlara olan oranı hava-asetilen alevinde 10^{-8} dolaylarında iken, 700 °C daha sıcak olan oksijen/asetilen alevinde bu oran 10^{-6} 'ya ulaşır. Dolayısıyla, alev emisyon metodlarında sıcaklık denetimi çok önemlidir. Örneğin, 250 °C'lik bir alevde 10 °C'lik bir sıcaklık artışı

3p uyarılmış enerji düzeyinde bulunan sodyum atomu sayısını % 3 kadar artırır. Buna karşılık sayıları çok daha fazla olan temel hal atomlarındaki *sayı düşmesi* ise yalnızca % 0.002 kadardır. Buna göre, *uyarılmış atom sayısı*'na dayanan emisyon metotları için, *uyarılmış atom sayısı*'na dayanan absorpsiyon metotlarına göre çok daha sıkı bir alev sıcaklığı denetimi gereklidir.

Tipik bir alevde uyarılmamış atom sayısı, uyarılmış atom sayısına göre 10^3 – 10^{10} kat, hatta daha fazladır. Bu gerçek, absorpsiyon metotlarının emisyon metotlarına göre çok daha duyarlı olması gerektiğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, duyarlılığı etkileyen diğer çeşitli değişkenlerden dolayı anılan iki metot birbirlerini tamamlayıcı ve kıyaslanabilir duyarlılığa sahiptir.

1.7.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometri

Alevli atomik absorpsiyon spektrometri basitliği, verimliliği ve diğerlerine göre düşük maliyeti nedeniyle Tablo 1.21'deki atomik metotlar arasında en yaygın kullanılanıdır. Bu tekniğin element analizi için kimyacılar tarafından kullanımı 1950'li yılların başlarında başlayıp bundan sonra da hızla artmıştır (Skoog vd, 1996).

AAS, izole ve temel haldeki atomların ışını absorplaması ilkesine dayanır. Bu nedenle yöntemin uygulanması absorpsiyon ilkelerinin bilinmesini gerektirir.

1.7.2.3.1. Beer–Lambert Kanunları

Beer–Lambert Kanunu, elektromagnetik ışını absorplayan bir türün konsantrasyonu ile absorbansı arasında doğrusal bir ilişki kurar. Genel olarak Beer–Lambert Kanunu aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$A = a_{\lambda} \times b \times c \quad (1.5)$$

Burada A; ölçülen absorpsiyonun bir büyüklüğü olarak absorbansı, a_{λ} ; dalga boyuna bağlı absorptivite katsayısını, b; ışın yolunu ve c; analit konsantrasyonunu temsil etmektedir. Konsantrasyon birimi olarak molarite kullanılıyorsa yukarıdaki formül,

$$A = \varepsilon_{\lambda} \times b \times c \quad (1.6)$$

şeklini alır. Bu sefer buradaki ε_{λ} ; molar absorptivite katsayısı adını alır ve birimi $M^{-1}cm^{-1}$ 'dir. Şayet bir numune içerisinde belli bir dalga boyunu birden fazla absorplayan tür mevcutsa, bu dalga boyundaki toplam absorbans, türlerin absorbanslarının toplamıdır ve aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$A = (\varepsilon_1 \times b \times c_1) + (\varepsilon_2 \times b \times c_2) + \dots \quad (1.7)$$

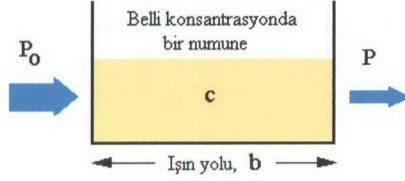
Deneysel ölçümler genelde aşağıda formüllendirilen *geçirgenlik (T)* üzerine yapılır.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (1.8)$$

Burada P; numuneden geçen ışının şiddetini, P_0 ise, başlangıçtaki ışının şiddetini temsil eder. Tüm bu denklemlerin bir sonucu olarak A ile T arasındaki ilişki;

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1.9)$$

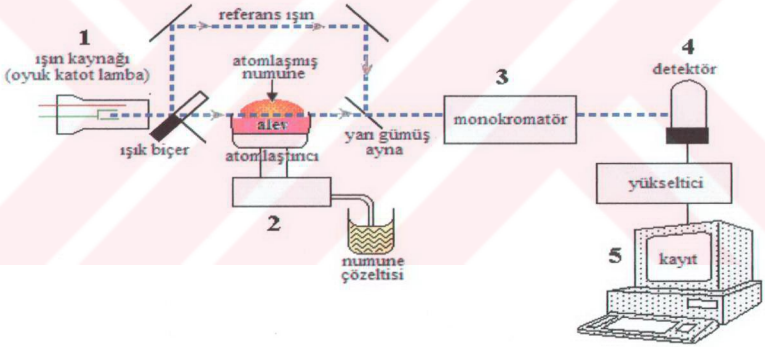
şeklinde ifade edilir. Şekil 1.28, ışının numune tarafından absorplanmasını göstermektedir. Dolayısıyla Beer–Lambert Kanunu'na göre; gelen ışının şiddeti, analit konsantrasyonunun artması ve ışın yolunun uzaması ile logaritmik olarak azalır. Beer–Lambert kanunu uygulanarak bir analitin bilinmeyen konsantrasyonu, analiti içeren bir numunenin absorpladığı ışın miktarının ölçülmesiyle belirlenebilir. Şayet absorptivite katsayısı bilinmiyorsa, absorbanslarına karşın bir seri standart çözeltinin bilinen konsantrasyonları arasında bir çalışma grafiği çizilerek bilinmeyen konsantrasyon tayin edilebilir.



Şekil 1.28. Işının numune tarafından absorplanması

1.7.2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Kısımları

Temel olarak bir alevli atomik absorpsiyon spektrometresi 5 parçadan oluşur; ışın kaynağı (oyuk katot lamba), atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedici. Çok sayıda üretici tarafından hem tek, hem de çift ışınlı cihazlar sunulmaktadır (Şekil 1.29).



Şekil 1.29. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin başlıca kısımları

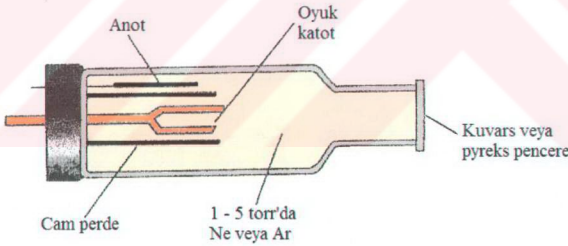
1. Işın Kaynağı: Atomik absorpsiyon cihazlarında ışın kaynağı olarak iki tür lamba kullanılır: *oyuk katot lambalar ve elektrotsuz boşalım lambaları.*

a) Oyuk Katot Lambaları: Atomik absorpsiyon spektrometride en kullanışlı ışık kaynağı olan oyuk katot lamba, şematik olarak Şekil 1.30'da gösterilmektedir. Bu kaynak, 1-5 torr arasında basınca sahip argon gibi inert bir gaz ortamında kapatılmış bir cam burda tungsten bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır.

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5–10 mA'lık bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyükse, argon katyonları katoda yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir. Bu işleme *sıçratma* adı verilir. Sıçratılan metal atomlarından bazıları uyarılmış halde olup, temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyonu neden olurlar. Hatırlanması gerekli önemli bir nokta, emisyonun oluşturulduğu lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişlerler.

Lambada sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar.

Ticari olarak yaklaşık 40 element için oyuk katot lambası bulunabilir. Bazılarının katodu, birden fazla element içerebilir. Böyle kaynaklar birkaç analitin tayini için gerekli spektrum çizgilerini aynı anda verebilir. Oyuk katot lambalarının geliştirilmesi, genellikle atomik absorpsiyon spektrometrimin doğuşunda rol oynamış en önemli olay olarak kabul edilir.

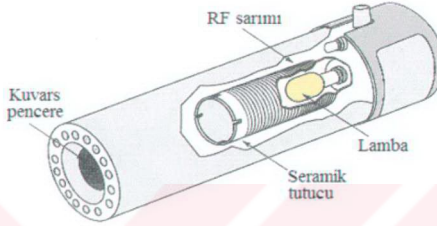


Şekil 1.30. Oyuk katot lambanın şematik görünümü

b) Elektrotsuz Boşalım Lambaları: Elektrotsuz boşalım lambası, atomik çizgi spektrumu için yararlı bir kaynak olup, aynı element için yapılmış oyuk katot lambalarına göre 10 ila 100 kat fazla ışın şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi inert bir gaz ortamında, analiti metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez, bunun yerine şiddetli bir radyo frekansı veya mikrodalga ışınlama alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda argon iyonlaşır ve iyonlar,

alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılırlar. Böylece spektrumu istenilen metalin atomlarını uyuracak enerjiye ulaşırlar.

Ticari olarak elektrotsuz boşalım lambaları birkaç element için bulunabilir. Performansları oyuk katot lambalar kadar güvenilir değildir. Şekil 1.31, 27 MHz'lik radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şemasıdır.

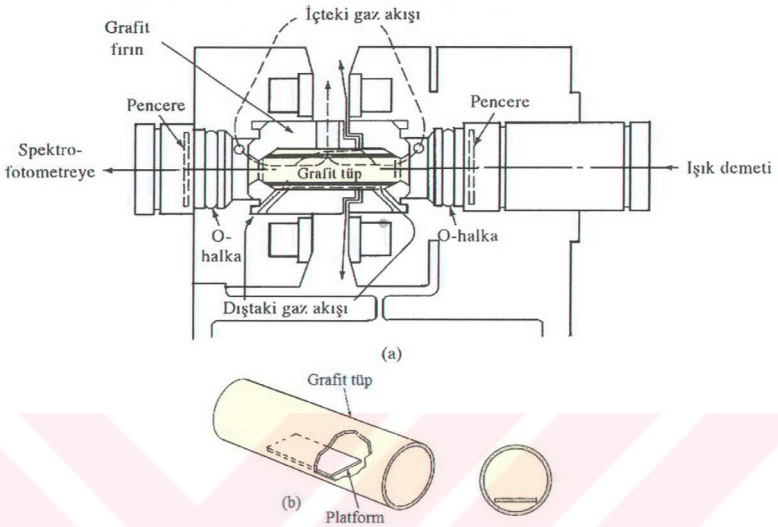


Şekil 1.31. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti

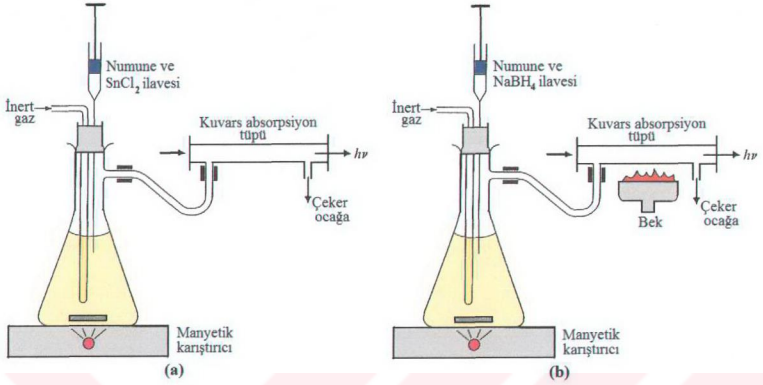
2. Atomlaştırıcı: Şekil 1.22'de de özetlendiği gibi AAS'de iki tip atomlaştırma tekniği vardır; alevli ve alevsiz. Alevli atomlaştırma sistemi bölüm 1.7.2.1'de açıklandığı gibidir. Alevsiz atomlaştırma başlıca, elektrotermal atomlaştırma, hidrür oluşturma ve soğuk buhar tekniklerini içerir.

a) Elektrotermal Atomlaştırıcılar: Aleve göre çok daha fazla duyarlılık sağlarlar. Çünkü numunenin tümü kısa bir sürede atomlaştırılır ve ışın yolunda atomların ortalama kalış süresi bir saniye veya daha uzundur. Elektrotermal atomlaştırıcılarda, elektrikle ısıtılmış bir grafit tüpü veya kap içerisinde önce düşük sıcaklıkta buharlaştırılan birkaç mikrolitre numune, sonra daha yüksek bir sıcaklıkta kül edilir. Kül etme aşamasından sonra elektrik akımının hızla birkaç yüz ampere yükseltilmesi sonucu, 2000 °C–3000 °C arasındaki bir değere ulaşan sıcaklıkla numunenin atomlaşması birkaç milisaniye ile saniye arasındaki bir süreçte gerçekleşir. Atomlaşmış analitin absorpsiyon sinyali ısıtılmış yüzeyin hemen yukarısındaki bir bölgede kaydedilir.

Şekil 1.32'de ticari bir elektrotermal atomlaştırıcının kesit görünümü verilmektedir. Atomlaşmanın yer aldığı silindirik şeklindeki grafit tüpün iki ucu açık olup, merkezinde numunenin bir mikropipet ile konulması için bir delik bulunmaktadır. Tüpün uzunluğu 5 cm kadar olup, iç çapı ise 1 cm'den azdır (Skoog vd, 1996, Fuller, 1978 ve Varma, 1989).



b) Soğuk Buhar Tekniği: Bu atomlaştırma tekniği yalnızca cıva (Hg) tayininde kullanılan bir tekniktir. Çünkü cıva, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir (Lajunen, 1992). Çeşitli organik cıva bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle birçok numune cıva tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometri ile analiz etmektir. Bu yöntemde cıva, önce bir yükseltgen karışımla muamele edilerek Hg^{2+} haline dönüştürülür. Daha sonra $SnCl_2$ ile metalik hale indirgenir. Elementel cıva, oluştuğu karışımdan bir inert gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpü içine sürüklenir. Analiz 253.7 nm 'de absorbans ölçümü ile tamamlanır. Gözlenebilir sınırı ppb aralığındadır. Soğuk buhar yöntemi, Şekil 1.33 (a)'daki gibi bir sistemle gerçekleştirilebilir (Lajunen, 1992).



Şekil 1.33. (a) Soğuk buhar tekniği ile cıvanın atomlaştırılmasında kullanılacak bir sistem (b) Hidrür oluşturarak atomlaştırmak için kullanılacak bir sistem

c) Hidrür Oluşturarak Atomlaştırma: Hidrür oluşum teknikleri, arsenik (As), antimon (Sb), kalay (Sn), selenyum (Se), bizmut (Bi) ve kurşun (Pb) elementlerinin gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturur (Nakahara, 1990; Didina ve Tsalev, 1995). Bu işlem, bu elementler için gözlenebilir sınırları 10 veya 100 kat düşürür. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişim düzeylerinde tayinleri oldukça önemlidir. Bu toksiklik, atomlaştırıcıdan gazların güvenli ve etkin şekilde uzaklaştırılması gerektiğini hatırlatır (Skoog vd, 1998 ve Nakahara, 1990).

Uçucu hidrürlerin hızlı oluşumu genel olarak bir cam kapta bulunan % 1'lik sulu sodyum borhidrürün (NaBH_4) küçük bir hacmi içine numunenin asitlendirilmiş sulu çözeltisinin ilavesiyle hemen sağlanır. Tipik bir reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:

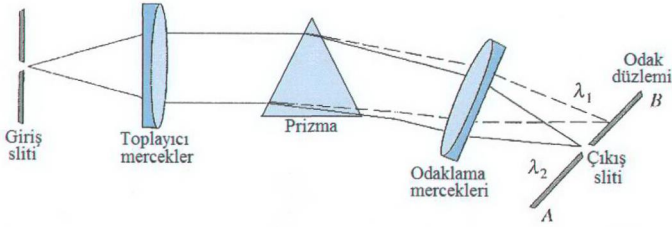


Uçucu hidrür (burada Arsin) inert bir gaz ile atomlaştırma odasına sürüklenir. Bu oda silisten yapılmış bir borudur. Bu boru, yine boru şeklinde bir fırın yardımı ile birkaç yüz dereceye ısıtılır. Bu sıcaklıkta hidrür bozunur ve analitin nötral atomları oluşur ve atomların derişimi, absorpsiyon veya emisyon ölçümünden bulunur. Şekil 1.33 (b)'de soğuk buhar sistemine benzer bir düzenekle hidrür oluşumu sağlanabilir.

3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici): Spektroskopik analizlerin çoğunda *bant* adı verilen ve dar, sürekli dalga boyu gösteren ışınlar ihtiyaç duyulmaktadır. Dar bant genişlikleri absorpsiyon ölçümlerinin duyarlılığını artırır, absorpsiyon ve emisyon yöntemlerine seçicilik sağlar ve optik sinyal ile derişim arasında doğrusal ilişki elde etmede aranan özellikler arasındadır ($A=ebc$). Dalga boyu seçicisinden çıkan ışınların tek dalga boyu veya frekanslı olması ideal olarak beklenebilir. Ancak bu isteği hiçbir dalga boyu seçicisi yerine getiremeyip, aksine bir bant oluşturmaktadır.

Monokromatörler, spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemlerdir. Ultraviyole, görünür ve infrared ışınları için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağı veya prizmalar içerirler. Ancak bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir.

Şekil 1.34, dalga boyu ayırıcı olarak prizma sistemini göstermektedir. Dalga boyu ayırımının anlaşılması açısından λ_1 ve λ_2 gibi iki dalga boyu alınmış ve $\lambda_1 > \lambda_2$ varsayılarak gösterilmiştir. Bu ışınlar monokromatöre dar bir slitten geçerek girer ki, paralel ışın demeti olarak yönlendirilen bu ışınlar ayırma elemanının üzerine belirli bir açıyla düşürülürler. Prizmalı sistemlerde yüzeydeki kırılma, ışının şekilde görüldüğü gibi açısız dispersiyonunu oluşturacaktır. Ayrılan ışınlar AB odak düzlemi üzerinde giriş slitinin (λ_1 ve λ_2 için birer) dik görüntülerini oluşturacaktır. Ayırıcı eleman döndürülerek çıkış slitine düşen bantlar birbiri arkasına odaklanabilir (Skoog vd, 1998).



Şekil 1.34. Bunsen prizmalı bir monokromatör ($\lambda_1 > \lambda_2$)

4. Detektör: Detektörler, ışın enerjisini elektrik sinyallerine çeviren cihazlardır. İdeal bir detektör yüksek duyarlılık göstermeli, sinyal/gürültü oranı yüksek olmalı ve geniş bir dalga boyu aralığında sabit, orantılı cevap verme özellikleri gösterebilmelidir.

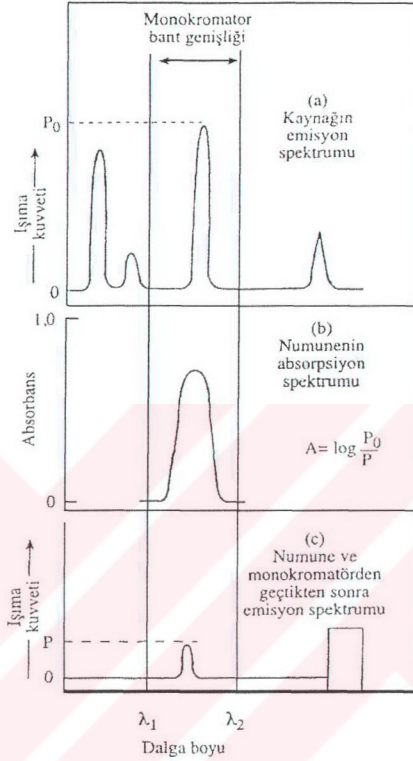
5. Kaydedici: Detektörden çıkan sinyallerin belli bir düzende anlaşılabilir şekilde gösterildiği düzeneklerdir. Bu bir yazıcı, dijital bir ortam veya bir bilgisayar olabilir.

1.7.2.3.3. AAS'de Çizgi Kalınlıkları (Bant Genişlemesi)

Atomik absorpsiyon çizgilerinde geçiş enerjileri her element için özgün olduğundan dolayı, atomik absorpsiyona dayalı analitik metotlar da oldukça seçicidir. Bununla birlikte, kantitatif analizde dar çizgilerin ölçülmesi, moleküler absorpsiyon sinyallerinin ölçümünde yaşanan sorunlara neden olur.

Atomik absorpsiyon metotlarında absorbans ölçümünde kullanılan genel yaklaşım, Şekil 1.35'de gösterilmektedir. Şekil 1.35 (a), tipik bir atomik lamba kaynağından gelen dar emisyon çizgilerini vermektedir. Bu çizgilerden birinin bir monokromatör veya bir filtre tarafından nasıl seçildiği de ayrıca gösterilmektedir. Şekil 1.35 (b) ise analitin λ_1 ve λ_2 dalga boyları arasında kalan alevli absorpsiyon spektrumunu vermektedir. Görüldüğü gibi alevdeki absorpsiyon pikinin kalınlığı, lambadan gelen emisyon pikinin kalınlığına göre önemli ölçüde fazladır. Şekil 1.35 (c)'de görüldüğü gibi, gelen ışın demetinin kuvveti P_0 , numuneden geçtikten sonra P değerine inmiştir. Lambadan gelen emisyonun bant kalınlığı, alevdeki absorpsiyon pikinin kalınlığından oldukça küçük olduğundan, $\log P_0/P$ değerinin konsantrasyonla doğrusal olarak değişmesi beklenir.

Atomik absorpsiyon veya atomik emisyon çizgilerinin doğal kalınlıkları, 10^{-5} nm kadardır. Bununla birlikte Doppler genişlemesi ve basınç genişlemesi gibi bir takım etkiler çizgi kalınlıklarının 100 kat veya daha çok artmasına neden olur (Skoog vd, 1996) .



Şekil 1.35. Bir rezonans çizgisinin atomik absorpsiyonu

1.7.2.3.3. AAS'de Girişimler

Analizi engelleyici her türlü etkiye *girişim* denir. Atomik absorpsiyon metotlarında iki tür girişime rastlanır: Atomlaşma sonucu oluşan bazı katı parçacıkların kaynak ışığını saçması veya girişim yapan bir türün analitik sinyal ile çakışan bir dalga boyunda ışın absorplanması, *spektral girişim* oluşturur. Öte yandan, atomlaşma sırasında oluşan çeşitli kimyasal ürünlerin analitik ışın absorplama özelliklerini etkilemesine ise *kimyasal girişim* adı verilir.

Spektral Girişimler: Oyuk katot lambanın çizgileri çok dar olduğu için, çakışan çizgilerden oluşan girişim çok enderdir. Buna karşın, iki çizgi arasındaki dalga boyu farkı 0.01 nm dolaylarında ise bir girişim oluşabilir. Örneğin alüminyumun 308.215 nm'de ölçümüne dayalı bir tayinde 308.211 nm'de absorpsiyon yapan vanadyum girişime neden olur. Bununla birlikte böyle bir durumda alüminyum için 309.27 nm gibi başka bir çizginin seçilmesiyle bu girişim giderilebilir (Çift Çizgi Düzeltme Yöntemi).

Moleküler yanma ürünlerinin geniş bantlar şeklinde ışın absorplaması veya parçacıkların ışını saçması da spektral girişime neden olabilir. Her iki olay da geçen ışın demetinin şiddetini azaltır ve pozitif analitik hatalara yol açar. Bu ürünlerin kaynağı, sadece kaynak yakıt-yükseltgen karışımı ise, alev uygun bir tanık çözelti püskürterek absorpsiyon ölçümlerinde düzeltme yapılabilir.

Daha büyük sorunlar ise absorpsiyon veya ışın saçma olayının numune matrisinden kaynaklandığı durumlarda yaşanır. Bu tür bir girişimde, geçen ışın şiddeti (P) matris bileşenleri tarafından azaltılırken, gelen ışın şiddeti P_0 etkilenmez ve böylece absorpsiyon değerinde ve konsantrasyonda artı yönde bir hata oluşur.

Matris ürünlerinin oluşturduğu spektral girişimlere pek rastlanmaz ve bu tür girişimler yakıt-yükseltgen değeri ve sıcaklık gibi analitik parametrelerdeki değişimlerle yok edilebilir. Diğer bir seçenek ise, girişime yol açtığı anlaşılan türü, numune matrisindeki konsantrasyonlardan daha yüksek konsantrasyonlarda tüm numune ve standart çözeltilerine katmaktır. Böylece numune matrisinin etkisi ihmal edilebilir düzeye gelecektir. Böylece her çözeltiliye katılan bu maddeye bazen *radyasyon tamponu* adı verilir.

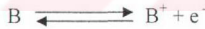
Kimyasal Girişimler: Çalışma şartlarının uygun bir şekilde seçilmesiyle kimyasal girişimler en aza indirilebilir. Kimyasal girişimlerin en yaygın türü, analit ile zor buharlaşabilen ürünler oluşturan anyonların varlığı ve böylece atomlaşma oranının azalmasıdır. Buna örnek olarak, artan sülfat ve fosfat iyonu konsantrasyonu ve kalsiyum absorpsiyon değerlerindeki düşüş gösterilebilir. Bu iyonların ikisi de kalsiyum iyonu ile zor buharlaşan bileşikler oluşturur. Zor buharlaşan türlerin oluşmasından doğan girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklıkların kullanılmasıyla giderilebilir. Diğer bir metod ise, girişim yapan türlerle birleşerek analitin serbest kalmasını sağlayacak olan, katyonlar kullanmaktır ve bu katyonlara *serbest bırakıcı reaktifler* denir. Örneğin, aşırı stronsiyum veya lantan iyonlarının katılması, kalsiyum tayininde fosfat girişimini en aza indirir. Burada stronsiyum veya lantan zor buharlaşacak bileşik durumunda analitin yerini alarak girişim yapan türlerle birleşir.

Koruyucu reaktifler ise analit ile karalı, fakat kolaylıkla buharlaşabilen ürünler oluşturarak girişimi engellerler. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan reaktifler EDTA, 8-hidroksikinolin ve APDC (1-pirolidin-karbondioksik asidin amonyum tuzu)'dir. Örneğin kalsiyum tayininde silisyum, fosfat ve sülfat girişiminin EDTA ile önlendiği gösterilmiştir.

İyonlaşma Etkileri: Havanın yükseltgen olarak kullanıldığı yakma karışımlarında, atom ve moleküllerin iyonlaşması önemsizdir. Ancak, yükseltgen olarak oksijen veya diazot monoksitin kullanıldığı yüksek sıcaklıklı alevlerde önemli ölçüde iyonlaşma görülür ve aşağıda verilen dengenin bir sonucu olarak serbest elektronlar önemli bir konsantrasyona ulaşır:



Burada M yüksüz atom veya molekülü, M^+ ise bu türün iyonunu göstermektedir. M^+ türünün spektrumu M 'nin spektrumundan tamamen farklıdır. Böylece iyonlaşma düşük sonuçlar alınmasına neden olur. İyonlaşma olayının, serbest elektronun ürünlerden biri olduğu bir denge şeklinde görülmesi, analit atomlarının iyonlaşmasının, alevde bulunan diğer kolayca iyonlaşabilen metallerin varlığında doğrudan etkilendiği anlamına gelmektedir. Böylece, ortamda sadece M türleri değil de B türleri de bulunuyorsa ve B türleri aşağıdaki gibi iyonlaşıyorsa, B 'nin oluşturduğu elektronların etkisiyle M 'nin iyonlaşması da azalır.



Analit iyonlaşmasından doğan hatalar genellikle bir *iyonlaşma bastırıcı* katılarak giderilebilir. Bu karışım aleve yüksek konsantrasyonda elektron verilmesini sağlar ve sonuçta analitin iyonlaşmasını bastırır. Potasyum tuzları, bu elementin düşük iyonlaşma enerjisi nedeniyle, çoğunlukla iyonlaşma bastırıcı olarak kullanılır.

1.7.2.4. Atomik Emisyon Spektrometri

Tablo 1.21 ve Şekil 1.22'de belirtildiği gibi atomik emisyon spektrometri, atomik absorpsiyon spektrometride olduğu gibi alevli ve alevsiz AES olarak iki şekilde uygulanır. Alevsiz olarak günümüzde en yaygın kullanılan ve tayin limiti düşük olan ICP-AES'dir.

1.7.2.4.1. Alevli Atomik Emisyon Spektrometri (FAAS)

Alev kullanan atomik emisyon spektrometri (alevli emisyon spektrometri veya alev fotometri adları da kullanılır) element analizlerinde yaygın bir uygulamaya sahiptir. En önemli kullanım alanları, özellikle biyolojik sıvı ve dokularda sodyum, potasyum, lityum ve kalsiyum tayinindedir. Alevli emisyon spektrometri kullanışlı olması, hızlı ve girişimlerin bağıl olarak azlığı nedeniyle, başka metotlarla tayini zor olan bu elementler için tek tercih haline gelmiştir. Bu metot, periyodik tablonun hemen hemen yarısındaki elementlere de, değişikken bazı sonuçlara rağmen uygulanabilmiştir.

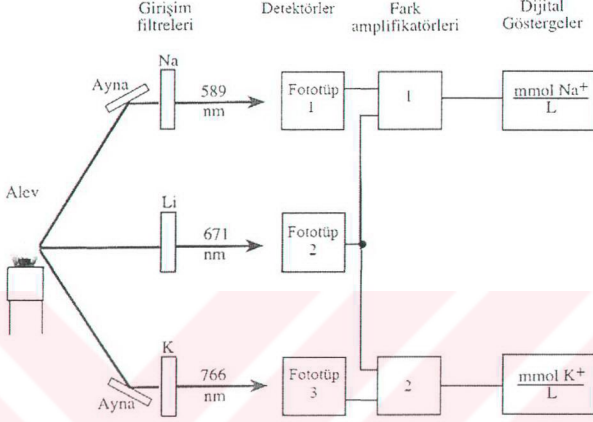
Kantitatif uygulamalara ek olarak, alevli emisyon spektrometri kalitatif analizlerde de kullanılabilir. Tüm spektrum kolayca elde edilebilir. Her element için ayrı olan pik dalga boylarından da elementlerin tanınması yapılabilir. Bu bakımdan, kaynak ışınlarının kesikli yapısından dolayı tam bir spektrum veremeyen alevli absorpsiyon spektrumlarına göre alevli emisyon üstün özellik gösterir.

Tasarım açısından alevli emisyon için gerekli cihazlar, alevli absorpsiyon için kullanılanlara benzerdir. Ancak alev ışık kaynağı olarak işlev gördüğünden, oyuk katot lambası ve buna bağlı ışık biçer gereksizdir. Yani alevli AES 4 ana parçadan meydana gelir: atomlaştırıcı ve ışın kaynağı olarak alev, monokromatör, detektör ve kaydedici.

Alkali ve toprak alkali metallerin rutin tayinleri için genelde basit filtreli fotometreler yeterlidir. Diğer metallerin çoğunun uyarılmasını önlemek için düşük sıcaklıkta bir alev kullanılır. Sonuç olarak, spektrumlar basittir ve istenilen emisyon çizgisini elde etmek için girişim filtreleri kullanılabilir.

Monokromatör yerine *filtre* kullanıldığında spektrometre, *Alev Fotometresi* adını alır. Alev fotometresi ile çeşitli biyolojik numunelerde özellikle alkali ve toprak alkali metallerin tayini mümkün olmaktadır. Örneğin kan serumu ve diğer biyolojik numunelerde sodyum ve potasyum analizi için cihaz üreticileri tarafından özellikle tasarlanmış olan tam veya yarı otomatik alev fotometreleri mevcuttur. Şekil 1.36'de bu cihazlardan birinin yapısı verilmektedir. Görüldüğü gibi cihaz sodyum, lityum ve potasyum için üç ayrı fotometreden oluşmaktadır. Her birisi, yalnız ilgili elementin özgün çizgisini geçiren ve diğer ışınları uzaklaştıran bir girişim filtresi içermektedir. Genellikle lityum, analizlerde *iç standart* olarak kullanılır. Bu amaçla, tüm standart ve numunelere belli miktarda lityum katılır. Sodyum ve potasyum detektör sinyalleri, ayrı ayrı lityum detektör sinyaline oranlanarak analitik ölçüm alınır. Alev sıcaklığı, yakıt akış hızı ve zemin ışıması gibi

değişkenler her üç çizgideki ölçümü de benzer şekillerde etkilediği için bu sistem ile daha üstün bir doğruluk sağlanır. Anlaşılabacağı gibi, orijinal numunede lityum bulunmamalıdır.



Şekil 1.36. Kan serumunda Na ve K tayini için kullanılacak otomatik bir alev fotometresi (Skoog vd, 1998)

1.7.2.4.2. Endüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektrometri (ICP-AES)

1970'li yılların ortalarında ticari olarak üretilen atomlaştırıcılar alevli atomlaştırıcılara göre çeşitli üstünlükler taşır. Plazma atomlaştırması hem termal emisyon hem de floresans spektrometri için kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon metodları için kullanımı ise fazla yaygın olmamıştır.

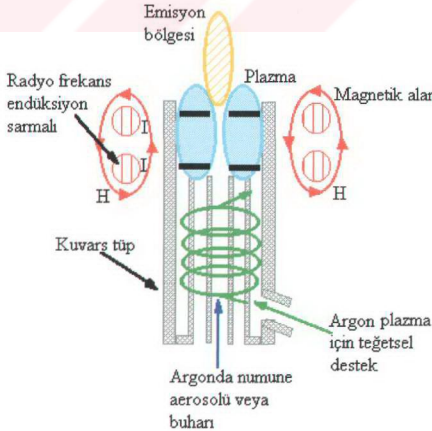
Plazma önemli ölçüde kation ve elektron içeren bir iletken gaz karışımı olarak tanımlanır. Emisyon analizlerinde kullanılan argon plazmada, numune kationları da katkıda bulunmakla birlikte, argon iyonları ve elektronlar elektrik üreten temel türlerdir. Plazmada bir kez oluştuktan sonra argon iyonları, bir dış enerji kaynağından yeterli enerji absorplayarak plazmayı yaşatacak diğer iyonlaşmalar için gerekli sıcaklığı koruyabilir. 10000 K kadar yüksek sıcaklıklar elde edilebilir.

Şekil 1.37'de endüktif eşleşmiş plazma başlığının şematik çizimi verilmektedir. Bu başlık eş merkezli üç kuvars borudan oluşur. Bu borulardan toplam olarak 11-17 L/dakika

değerinde bir argon akışı sağlanmıştır. En büyük borunun çapı 2.5 cm kadardır. Bu borunun çevresinde yaklaşık 27 MHz'de 2 kW enerji verebilen bir radyo frekans üreticinden güç aktarabilen, su soğutmalı bir endüksiyon sarmalı bulunmaktadır. Akan argonun iyonlaşması bir Tesla bobini ile başlatılır. Oluşan iyonlar ve bunlardan serbest kalan elektronlar değişken olarak uygulanan ve I ile gösterilen endüksiyon sarmalının ürettiği manyetik alan ile (Şekil 1.37'de H) etkileşirler. Bu etkileşim sonucu, iyon ve elektronlar şekilde belirtilen kapalı dairesel yörüngelerde sürekli olarak akarlar. Bu harekete karşı oluşan direnç sonucu olarak ohmik ısınma oluşur.

Numune atomları, plazmadaki gözleme noktasına ulaşana kadar sıcaklığı 6000–8000 K aralığında değişen bölgelerde toplam 2 ms kadar bir kalış süresi yaşamışlardır. Bu süre ve sıcaklık değerleri, en sıcak alevlerde (asetilen–nitroz oksit) ulaşılanlara göre 2–3 kat fazladır. Sonuç olarak atomlaşma daha iyi tamamlanmıştır ve daha az kimyasal girişim gözlenir. İyonlaşmaya dayalı girişim etkileri şaşılabilecek kadar azdır veya hiç yoktur. Bunun nedeni, argonun büyük bölümünün iyonlaşmasıyla oluşan ve hemen hemen sabit kalan bir elektron konsantrasyonudur.

Plazma kaynağının başka üstün yönleri de vardır. Öncelikle atomlaşma kimyasal olarak inert bir ortamda olduğundan analitin ömrü de uzundur. Buna ek olarak alevlerdekinin tersine plazmada sıcaklık kesiti oldukça tekdüzedir. Bunun sonucu, kalibrasyon eğrileri konsantrasyonla doğrusal değişim özelliğini geniş bir aralık için korur.



Şekil 1.37. Endüktif eşleşmiş plazma kaynağı

1.8. Analiz Yöntemleri

Bölüm 1.6'da özetlenen numune alma, saklama, çözünürleştirme (N ve P tayinleri hariç) işlemleri ile çeşitli metal analizleri için hazırlanan çözeltilerin, Bölüm 1.7'de özetlenen Atomik Spektrometri ile konsantrasyonlarının tayini ve elde edilen verilerin doğru bir şekilde işlenmesi, bir analizin en önemli basamaklarından biridir. Bu nedenle Atomik Spektrometri ölçümlerinde bazı temel kavramların iyi bilinmesi gerekir.

1.8.1. Kalibrasyon Yöntemleri

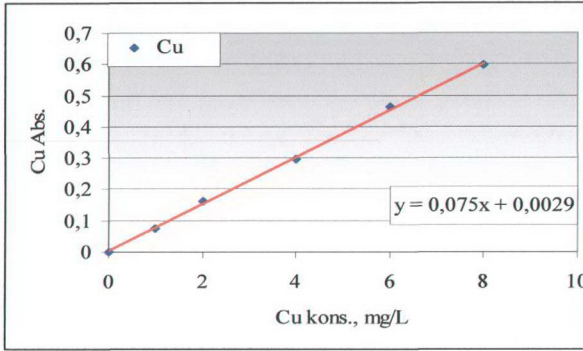
1.8.1.1. Standart Kalibrasyon Eğrisi

Birçok analitik teknik için miktarları belli standartlara karşı, bilinmeyen bir numunenin cevabının değerlendirilmesi gerekir. Tüm spektroskopik yöntemler birer mukayese yöntemleridir. Yani bilinen konsantrasyonda bir çözelti ile bilinmeyenini tayini gerçekleştirilir. Örneğin, Cu^{2+} 'nin bilinen konsantrasyonlarda 6 farklı çözeltisi hazırlanmış olsun. Daha sonra bu 6 çözeltinin, tayini yapılacak elementin (Cu^{2+}) rezonans hattında (primer dalga boyunda) uygun bir cihazla absorpsanları ölçülür ve kaydedilir. Sonuçların aşağıdaki gibi olduğu farzedilsin (Tablo 1.23):

Tablo 1.23. Farklı konsantrasyonlarda bir seri standart Cu çözeltileri için absorpsan değerleri

Cu konsantras. mg L^{-1}	Absorpsan	Düzeltilmiş Absorpsan
0	0.002	0.000
1	0.078	0.076
2	0.163	0.161
4	0.297	0.295
6	0.464	0.462
8	0.600	0.598

Düzeltilmiş Absorpsan = Standardın Absorpsanı – Tanık Çözeltinin Absorpsanı



Şekil 1.38. Cu için kalibrasyon grafiği

Yukarıdaki doğrusal kalibrasyon grafiği çizildikten sonra bilinmeyen numune çözeltisinin absorpsansı cihazdan okunur ve grafikten ölçülen bu absorpsansa karşılık gelen konsantrasyon bulunur.

Bilinmeyen numunenin absorpsansının 0.418 ve tanık numunenin absorpsansının 0.003 olduğu düşünülürse;

Düzeltilmiş Absorpsans = $0.418 - 0.003 = 0.415$ 'dir. Bu absorpsans grafikte işaretlenir ve buna karşılık gelen konsantrasyon (5.49 mg L^{-1}) bulunur. Ya da doğrunun denklemi ($y = 0.0750 x + 0.0029$) hesaplanır. y; absorpsansı ve x; konsantrasyonu temsil ettiğine göre; $0.415 = 0.0750 x + 0.0029$ 'ten x (bilinmeyen konsantrasyonu) = 5.49 mg L^{-1} bulunur.

1.8.1.2. En Küçük Kareler Yöntemi

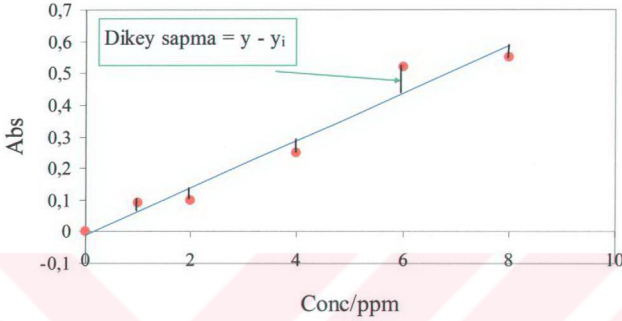
Grafik çizimine gerek duyulmadan doğrunun denkleminde bilinmeyen konsantrasyonu daha hassas bulunabilir. Bunun uygulanabileceği en iyi yöntemlerden biri, *En Küçük Kareler Yöntemi*'dir. Bu yöntemle noktalar arasından geçebilecek en uygun doğru çizilmiş olur.

En küçük kareler metodunda;

- Doğrusal bir ilişkinin olduğu,
- y değerindeki hataların x değerindeki hatalardan çok daha büyük olduğu,

- Tüm y değerlerindeki belirsizliklerin aynı olduğu farz edilir.

Dolayısıyla y değerindeki (ölçülen değerler) hataların x değerindeki hatalardan çok daha büyük olması nedeniyle sadece dikey sapmalar hesaba katılır (Şekil 1.39).



Şekil 1.39. En küçük kareler metodu için noktaların ideal doğru denkleminde dikey sapması

Doğru denklemi $y = mx + c$ şeklindedir ve burada m ; eğimi, c ; y 'yi kesim noktasını temsil eder. Dolayısıyla bu formülde m ve n 'nin hesaplanması gerekir. Bunun için, $i = 1$ 'den n 'ye kadar ($n =$ toplam nokta sayısı), noktalar $= (x_i, y_i)$;

$$m = \frac{n \sum (x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{n \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (1.10)$$

$$c = \frac{\sum (x_i^2) \sum y_i - \sum (x_i y_i) \sum x_i}{n \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (1.11)$$

Bu formüllerden yukarıdaki grafiğin denklemi bulunabilir.

Tablo 1.24. En küçük karelerle doğru denkleminin formülü için verilerin hesaplanması

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2
0	0.000	0	0
1	0.076	0.076	1
2	0.161	0.322	4
4	0.295	1.180	16
6	0.462	2.772	36
8	0.598	4.784	64
$\Sigma x_i = 21$	$\Sigma y_i = 2.041$	$\Sigma x_i y_i = 9.134$	$\Sigma (x_i^2) = 121$

Doğrunun denklemi $y = 0.0750 x + 0.0029$ olarak bulunur.

Dikey sapma ise şu formülle hesaplanabilir: $d_i = y_i - (mx_i + c)$. Bazı sapmalar pozitif (doğrunun üzerinde kalan noktalar), bazı sapmalar da negatiftir (doğrunun altında kalan noktalar). Burada pozitif ve negatif değerler, işaretlerinden dolayı bir hataya yol açmamaları için yukarıdaki formülün karesi alınır. Yani denklem; $d_i^2 = (y_i - mx_i - c)^2$ olarak düzeltilir.

Tablo 1.25. En küçük karelerle dikey sapma için verilerin hesaplanması

x_i	y_i	d_i	d_i^2	x_i^2
0	0.000	-0.0029	8.41×10^{-6}	0
1	0.076	-0.0025	6.25×10^{-6}	1
2	0.161	0.0077	5.93×10^{-5}	4
4	0.295	-0.0079	6.24×10^{-5}	16
6	0.462	0.0095	9.02×10^{-5}	36
8	0.598	-0.0041	1.68×10^{-5}	64
$\Sigma x_i = 21$			$\Sigma (d_i^2) = 2.43 \times 10^{-4}$	$\Sigma (x_i^2) = 121$

Tüm y değerleri için standart sapma S_y , eğimin (m) standart sapması S_m ve y'yi kesim noktasının standart sapması S_c aşağıdaki formüllerle hesaplanır.

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (d_i^2)}{n-2}} \quad (1.12)$$

$$s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{n \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (1.13)$$

$$s_c^2 = \frac{s_y^2 \sum (x_i^2)}{n \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (1.14)$$

Yukarıdaki formüllerden standart sapmalar hesaplandıktan sonra eğimin ve y'yi kesim noktasının standart sapmaları sırasıyla 0.001 ve 0.005 olarak bulunur. Buna göre; eğim (m) = 0.0750 ± 0.0010 ve y'yi kesim noktası (c) = 0.0029 ± 0.005 olarak belirtilebilir (Skoog vd, 1996¹).

1.8.1.3. Korelasyon Katsayısı

Korelasyon katsayısı, x ve y gibi iki değişken arasındaki ilişkinin bir ölçümü olarak kullanılır. *Pearson Korelasyon Katsayısı* olarak tanımlanır ve aşağıdaki formülle verilir:

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (1.15)$$

$r = 1$ ise; iki değişken arasında tam bir korelasyon var demektir.

$r = 0$ ise; değişkenler birbirinden tamamen bağımsızdır. Genel olarak;

$0.90 < r < 0.95$ ise uygun sayılabilecek bir eğri,

$0.95 < r < 0.99$ ise iyi bir eğri,

$r > 0.99$ ise mükemmel bir doğrusallık vardır.

Örneğin, en küçük kareler metodunda verilen doğru için korelasyon katsayısı

hesaplanabilir Aşağıdaki tabloda verilen veriler korelasyon katsayısı (r) formülünde yerine konulup işlem yapıldığında r değeri 0.999 çıkar. Bu değer, x ve y değişkenleri arasında mükemmel bir korelasyonun olduğunu, dolayısıyla ikisi arasında çizilecek grafiğin güvenilir olacağını ve en küçük karelerle bu grafiğin dikey sapmalarının da çok küçük olacağını gösterir.

Tablo 1.26. Korelasyon Katsayısı'nın hesabı

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	y_i^2
0	0.000	0	0	0
1	0.076	0.076	1	0.00578
2	0.161	0.322	4	0.0259
4	0.295	1.180	16	0.0870
6	0.462	2.772	36	0.213
8	0.598	4.784	64	0.358
$\Sigma x_i = 2$	$\Sigma y_i = 1.594$	$\Sigma x_i y_i = 9.134$	$\Sigma(x_i^2) = 121$	$\Sigma(y_i^2) = 0.690$

Bu konu üzerinde not edilmesi gereken birkaç önemli husus vardır:

- Doğrusallık göstermeyen eğrilerin de kullanılabilmesine rağmen genelde doğrusal bir kalibrasyon tercih edilir.
- Herhangi bir kalibrasyon eğrisini ekstrapole etmek pek güvenilir değildir.
- Her ölçümde belli bir belirsizlik söz konusudur. Elde edilen veriler sonraki sonuçların hesap edilmesinde kullanılacağı için, bu belirsizlikler çoğalacaktır.

1.8.1.4. Standart Ekleme Yöntemi

Bir numunede analizi yapılacak bir analit, genellikle numunedeki diğer bileşenlerden tamamen izole edilemez. Bir numunede analit dışında kalan kısma *matriks* denir. Bazen numunede bazı belli bileşenler analitik sinyalleri ya artırarak ya da azaltarak girişime neden olurlar. Bu olaya *matriks etkisi* denir. Ancak sinyallerin bu etkiden ne kadar etkilendiğini tespit etmek zordur. Bölüm 1.8.1.1'de anlatılan normal bir kalibrasyon grafiği

çizerek mevcut matriks etkisi giderilemez. Çünkü, tamamen temiz ve saf bir matrikse (herhangi bir girişim oluşturmayan) sahip standart çözeltilerle kalibrasyon grafiği çizilir ve içerisinde analitin dışında girişime neden olabilecek ne tür bileşenlerin olduğu bilinmeyen numune çözeltisi analizlenir. Yani numune ile standartların matriksleri birbirine benzemediğinden büyük bir ihtimalle elde edilecek sonuçlar analizciyi yanlış sonuca sevk eder. Dolayısıyla matriksin bu etkilerinden kurtulmak ve numune matriksi ile standartların matrikslerini birbirine benzetmek için uygun bir yöntem *standart ekleme* yapmaktır.

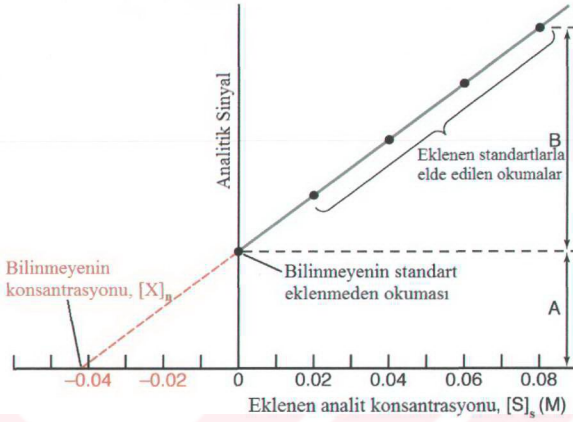
Standart ekleme yönteminde bilinmeyen numunenin bilinen bir hacmine yine bilinen hacimde ve belli konsantrasyonlarda standart çözeltiler ilave edilir. Böylece standartlar da numunenin sahip olduğu matrikse sahip olurlar. Dolayısıyla bağıl olarak matriks etkisi bertaraf edilmiş olur. Matriks, orijinal numunedeki analit üzerinde olduğu gibi, eklenen standart analit üzerinde de aynı etkiye sahip olacaktır.

Tek standartla yapılan standart ekleme yönteminde doğrusal bir grafik çizmeden sonuca direkt gidilebilir. Ancak sonucun çok daha fazla güvenilir olabilmesi için eklenen standart sayısının artırılması gerekir. Bu şekilde sonuca hem grafik çizerek, hem de en küçük karelerle doğru denklemi türeterek gidilebilir.

Çoklu standart eklemede bir seri ölçülü balon alınır ve her birine önce belli hacimde numune çözeltisi konur. Daha sonra sırayla ölçülü balonlara eşit hacimde ve giderek artan konsantrasyonlarda, veya sabit konsantrasyonda ve giderek artan hacimlerde standart çözeltiler ilave edilir. Son olarak tüm balonlar aynı belli hacme seyreltilir.

Bu şekilde tüm matriksleri birbirine benzetilerek elde edilen yeni çözeltilerin optik sinyalleri uygun bir cihazla (AAS vs.) sırayla ölçülür. Daha sonra alınan *sinyallere* karşılık *eklenen standartların son konsantrasyonları* arasında doğrusal bir grafik çizilir (Şekil 1.40)

Bu grafiğin x eksenini negatif bölgede kestiği nokta analitin *seyrelmiş konsantrasyonunu* verir. Bulunan değer seyrelme katsayısı ile çarpılarak analit konsantrasyonu hesaplanır. Ayrıca aynı numune standart kalibrasyon yöntemiyle tayin edilmişse, iki sonuç birbirleri ile karşılaştırılarak matriks etkisinin boyutu belirlenebilir.



Şekil 1.40. Standart Ekleme grafiği

Bu şekilde grafik çizilerek bilinmeyen konsantrasyonu tayin edilebildiği gibi, yine en küçük karelerle doğrunun denklemi oluşturularak ta sonuca varılabilir. x_i değerleri, eklene standartların son konsantrasyonları (seyrelmiş), y_i değerleri de karışımların sinyalleri olarak alınır ve m (eğim) ile c (y 'yi kesim noktası) yukarıda verilen formüllerden hesaplanır. Doğru denklemi oluşturulduktan sonra grafikten de görüldüğü gibi y bileşenine 0 (sıfır) değeri verilir ve bilinmeyen (x) seyrelmiş konsantrasyonu bulunur. Buradan seyrelme katsayısı ile çarpılarak doğru sonuca varılır.

1.8.1.5. İç Standardı Yöntemi

İç standardı yöntemi de standart ekleme yöntemi gibi matriksten kaynaklanan girişimleri engellemek için uygulanır. Birkaç farklı uygulama şekli vardır. Analiz yapılacak analiti içeren numuneye bilinen konsantrasyonda aynı analit elementinden ilave edilebileceği gibi, numunede hiç bulunmayan farklı bir analit elementi de ilave edilebilir.

Birinci yöntem: Bilinmeyen numunede tayini yapılacak analit elementinin aynısından bu sefer bilinen konsantrasyonda ve belli hacimde ilave edilir. Önce iç standardı ilave edilmeden numune uygun bir cihazda ölçülür ve bir sonuç bulunur. Daha sonra iç standardı ilave edildikten sonra ölçüm yapılır. İlk ölçüm doğru kabul edilip ikinci ölçümde ortama

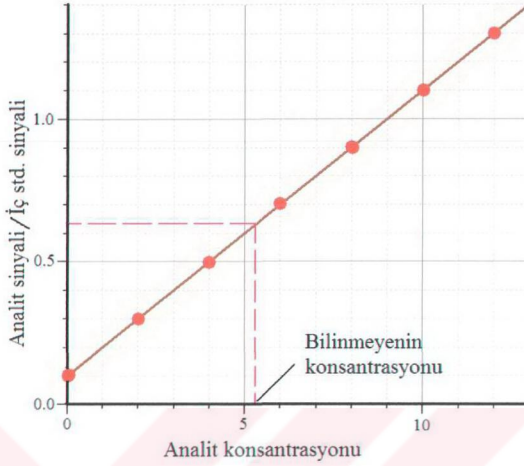
ilave edilen standardın ne kadarının geri kazanılabildiği hesaplanır. Buradan bulunan geri kazanım faktörü orijinal numuneye bir düzeltme faktörü olarak uygulanır.

İkinci Yöntem: Standart ekleme yönteminde olduğu gibi burada da numuneye standart ilave edilir. Ancak bu sefer analit elementinden başka bir element ilave edilir. Bu yöntemde; *analit sinyali / standart sinyali* ile *analit konsantrasyonu*'na karşı bir kalibrasyon grafiği çizilir. Daha sonra numuneye de tam olarak aynı işlemler yapılır ve cihazda sinyali ölçülerek grafikten konsantrasyonu tayin edilir.

İç standart yönteminin kullanımı, özellikle çok adımlı ön analiz işlemleri esnasında numune kayıpları ve birtakım matriks girişimlerinin olması beklendiğinde yararlıdır. İç standart grafiğinin çizimi için *analit sinyali / standart sinyali* olarak bir oranın kullanılmasının nedeni, aynı matriks içerisinde bulunan iki türün sinyallerinin oranı ile matriks olmayan bir ortamdaki sinyallerinin oranının aynı olmasıdır. Yani iki tür de buldukları ortamdaki matriksten eşit şekilde etkilenecektir. Tek başlarına verecekleri sinyaller değişse de, sinyallerinin oranı daima sabit kalacaktır (Skoog vd, 1998).

İç standardı yönteminin uygulanacağı bir işlem, örnek olarak aşağıdaki basamakları içerir:

- 50 mL'lik 6 ölçülü balonun her birine analitten farklı, belli konsantrasyonda 5'er mL iç standart çözeltileri konur.
- 6 balonun üzerine bilinen konsantrasyonda analit elementinden sırasıyla 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 mL ilave edilir.
- Tüm balonların son hacimleri 50 mL'ye saf su ile tamamlanır.
- Balon içerikleri iyice çalkalandıktan sonra sırasıyla analit elementi ve iç standart elementi için uygun bir cihazda sinyalleri okunur.
- Yukarıda açıklandığı gibi bir grafik çizilir.
- Daha sonra 50 mL'lik ölçülü bir balona ilk işlemdeki gibi yine 5 mL iç standart çözeltilisi konur. Bunun üzerine, örneğin 5 mL bilinmeyen numune ilave edilir ve son hacim 50 mL'ye tamamlanır. Çalkalandıktan sonra bu balon içeriğinin de cihazda hem analit elementi için hem de iç standart elementi için iki ayrı ölçüm yapılır.
- Analit ve iç standardı aynı matriks etkisindedir ve her ikisi de aynı oranda etkilenecektir. Ancak sinyallerin oranı sabit kalacaktır. Sinyallerin oranı grafikten işaretlenip, grafikten x eksenini kesim noktası tespit edilir. Bu nokta bilinmeyen analit elementinin konsantrasyonunu verir (Şekil 1.41).



Şekil 1.41. İç Standardı grafiği

1.9. Verilerin Değerlendirilmesinde Genel Kavramlar

1.9.1. Kesinlik (Tekrarlanabilirlik)

Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığını gösterir. Genel olarak bir ölçümün kesinliği, ölçmelerin tekrarlanmasıyla kolayca tayin edilebilir.

Tekrarlanan verilerden oluşan bir takımın kesinliğini ifade etmek için yaygın olarak 3 terim kullanılır: *Standart sapma*, *varyans* ve *varyasyon katsayısı*. Bu terimlerin hepsi, *ortalamadan sapmanın* bir fonksiyonudur. Ortalamadan sapma, $d_i = |x_i - \bar{x}|$ olarak verilir (Skoog vd., 1996¹)

1.9.2. Doğruluk

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir ve *hata* olarak ifade edilir. Bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinemediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine, doğru kabul

edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir:

$$\text{Mutlak hata} = E = x_i - x_t \quad (1.16)$$

$$\text{Bağıl hata} = E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times \%100 \quad (1.17)$$

şeklinde verilir. Burada x_t , söz konusu büyüklüğün gerçek veya kabul edilen değeridir.

1.9.3. Duyarlılık

Derişime (C) karşı numune sinyalinin (I) değişiminin (eğim, $\Delta I/\Delta C$) değeri duyarlılık olarak tanımlanır. AAS için duyarlılık I/eğim olarak alınır ve genelde 0.0044 Absorbans değeri veren derişim ya da % 1 absorpsiyona karşılık gelen değer, duyarlılık olarak tanımlanır. Belli konsantrasyondaki bir numune için en yüksek absorbansı veren sistem, duyarlılığı en yüksek sistem olarak tanımlanır.

1.9.4. Gözlenebilme Sınırı

Bir analitik yöntemin performansı, genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı derişim birimleriyle verilir ve analitik tanık (blank) örnekten istatistiksel olarak farklı olan ve tayin edilebilen en düşük derişim olarak verilir. Bir ölçümde derişim tanık çözeltiye yakın ise aynı değerde cevap alınır. Artan derişim belli bir değerde tanığa göre önemli bir fark yapar. Bu derişime *gözlenebilme sınırı* denir. Pratikte bu, tanık veya tanığa yakın derişimde en az 10 çözeltinin standart sapmasının 2 veya 3 katının derişim eş değeri olarak alınır (KTÜ Yaz Okulu-Seminer, 1988).

1.9.5. Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı $3s$ ile verilse de tekrarlanabilirliği çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır standart sapmaya eşdeğer derişimin bazen 5 veya 10 katı olarak alınır ki,

bu değere tayin sınırı adı verilir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir BSS (bağıl standart sapma) değeridir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırı kadar bir derişim alınmalıdır.

1.9.6. Dinamik (Doğrusal) Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değıştiğı aralığa dinamik (doğrusal) aralık denir. Genel olarak sinyal–derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve duyarlılık (eğim) azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile eğilmenin başladığı nokta arası olarak kabul edilir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için kalibrasyon eğrisinin doğrusal olması gereklidir. Dinamik aralığın geniş olması, eser ve majör elementlerin bir arada bulunduğu örneklerde aynı anda (multi element analiz sistemlerinde) veya aynı çözeltide tayin imkânı sağlar. Dar bir çalışma aralığında farklı elementlerin aynı oranlarda seyreltilmeleri gerekir (KTÜ Yaz Okulu–Seminer, 1988).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bitkiler, özellikle de karalâhana gibi sebze türü bitkiler, insan vücuduna gerekli biyokimyasal elementleri sağlamada birinci derecede rol oynarlar. Karalâhana, Doğu Karadeniz Bölgesi'nde çok fazla üretilen ve tüketilen bir sebzedir ve insanlar için gerekli besin elementi içeriği açısından önemli bir kaynaktır.

Yapılan bu çalışma ile Doğu Karadeniz Bölgesi illerinden Trabzon'un çeşitli kısımlarından toplanan karalâhanalarda ve yetiştikleri topraklarda bazı besin elementlerinin miktarları belirlendi. Makro element olarak, Ca, Mg, Na, K, N ve P, mikro element (eser element) olarak da Fe, Cu, Mn ve Zn'nun miktarları belirlendi. Buna ilaveten sadece topraklarda Ni, Cr, Co ve Pb'un miktarları da belirlendi.

2.2. Materyal ve Metot

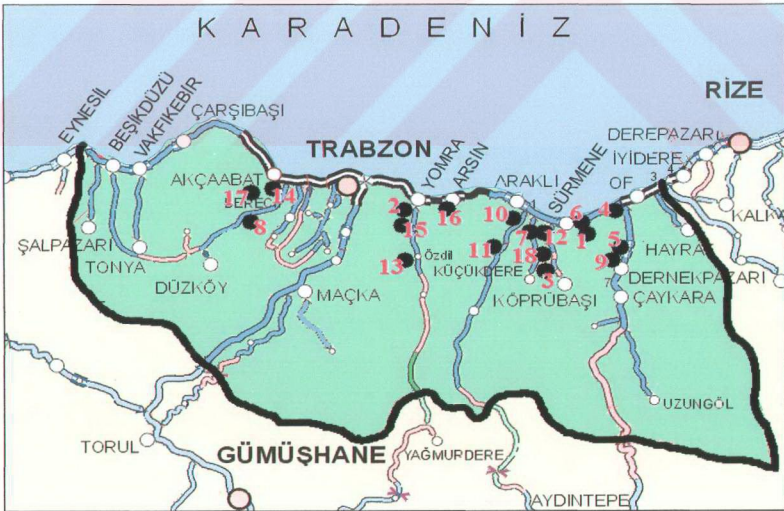
2.2.1. Numune Toplama

Karalâhana numuneleri, Doğu Karadeniz Bölgesi illerinden Trabzon'un, Of ilçesi ile Akçaabat ilçesi arasında, dokuzu anayola yakın, dokuzu da anayoldan 6-12 km iç kısımlardan olmak üzere toplam 18 pilot bölge seçilerek toplandı. Ayrıca karalâhanaların yetiştiği topraklardan da örnekler alındı. Bu bölgeler Tablo 2.1 ve Şekil 2.1'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Karalâhanalar kökleri ile beraber toplandı ve her pilot bölgenin değişik kısımlarından o bölgeyi temsil edebilecek sayıda olmasına özen gösterildi. Toprak numuneleri hem karalâhanaların kök bölgelerinden hem de toprağın 0-20 cm derinliğindeki kısımlarından yine o bölgeyi temsil edebilecek kadar alındı.

Tablo 2.1. Karalâhana numunelerinin toplandığı 18 pilot bölge

Num. No	İlçe	Semt	Alındığı Yer
1	Sürmene	Çamburnu	Kutular mah. Bakır İşletmeleri yanı
2	Yomra	Merkez	Sancak mah. Sahilden 300 m içinde
3	Araklı	Değirmencik Köyü	Baş mah. Karadere boyu 12. km
4	Of	Merkez	Çaykara yolu üzeri 300.m ve 100 m. sağda
5	Of	Taşhan Köyü	Çaykara yolu üzeri 12.km
6	Sürmene	Çamburnu	Bakır İşletmeleri aşağısı, 100 m içinde dere kenarı
7	Sürmene	Üzümlü Köyü	Sahilden 6 km içinde
8	Akçaabat	Dörtüol Beldesi	Pazarcık mah. Sahilden 12 km içinde
9	Of	Taşhan Köyü	Çaykara yolu üzeri 12.km
10	Araklı	Merkez	Karadere boyu 500.m dere kenarı
11	Sürmene	Üzümlü Köyü	Sahilden 6 km içinde
12	Sürmene	Küçükdere	Sahilden 6 km içinde dere kenarı
13	Yomra	Özdil	Özdil yolu 11. km
14	Akçaabat	Merkez	Yaylacık mah. Anayoldan 300 m içinde
15	Yomra	Merkez	Sancak mah. Sahilden 300 m içinde
16	Arsin	Yeşilyalı Beldesi	Tam anayol kenarı
17	Akçaabat	Merkez	Yaylacık mah. Anayoldan 300 m içinde
18	Sürmene	Üzümlü Köyü	Sahilden 6 km içinde



Şekil 2.1. ● Karalâhana numunelerinin toplandığı pilot bölgeler

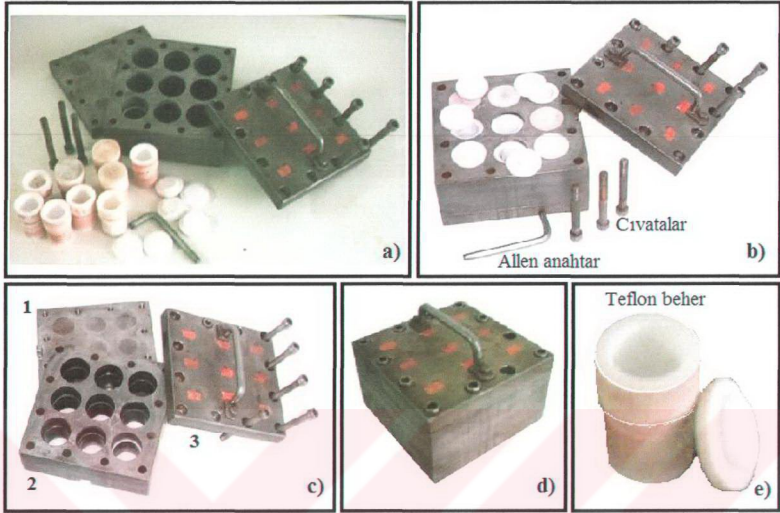
2.2.2. Numune Hazırlama Ön İşlemleri

2.2.2.1. Karalâhana Numuneleri

Toplanan karalâhana numunelerinin yaprakları ayrıldı ve yapraklar önce birkaç kez musluk suyu ile, daha sonra da saf su ile iyice yıkandı. Havada bir müddet bırakıldıktan sonra etüvide 105°C 'de yaklaşık 20 saat kurutularak tüm nem uzaklaştırıldı. Daha sonra kurutulmuş yaprak numuneleri agat havanda iyice toz edildi ve polietilen şişelerde saklandı (Mohamed vd, 2003). Karalâhanaların ortalama nem miktarları % 84 olarak bulundu.

İyice toz edilmiş yaprak numunelerinden 0.3–0.5 g arasında hassas tartılarak çelik bir blok içine yerleştirilmiş teflon beherlere kondu. Üzerlerine 4:1 oranında 5 mL der. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ilave edildi. Çelik blok cıvatalarla kapatıldıktan sonra bir elektrikli ısıtıcı ile $140 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat ısıtıldı. Asit ve oluşan yüksek basınç etkisi ile numunelerin tamamen parçalanması sağlandı. Çözünmüş numunelerin son hacimleri saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

Kullanılan çelik blok (teflon bomba) Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi cihaz 9 gözlüdür ve her bir göz için birer tane 25 mL hacimli teflon behere sahiptir. Cihaz, alt kapak, orta blok ve üst kapak olmak üzere 3 kısımdan oluşmaktadır. Bu üç kısım birbirlerine İmbus NC 10×85 krom cıvatalarla bağlanabilmektedir ve cıvataların sıkılabilmesi için 8 mm allen anahtar kullanılmaktadır. Cihaz, kullanılan 12 adet cıvata sayesinde ısı ile oluşan yüksek basınca karşı dayanabilmektedir. Cihazın kullanımı esnasında herhangi bir tehlikeli durumla karşılaşılmamıştır ve ayrıca herhangi bir sızdırma da olmamıştır. Cihazın 1 nolu alt kapağı ve üst kapağı $17.5 \times 17.5 \times 2$ cm ve orta blok $17.5 \times 17.5 \times 5.8$ cm ebatlarındadır. Teflon beherlerin ağız et kalınlığı 6 mm, geniş üst kısmının yüksekliği 2 cm, dar alt kısmının yüksekliği 3.2 cm olmak üzere toplam yüksekliği 5.2 cm'dir. Beher, kapağı kapatıldığında yüksekliği 5.7 cm olmaktadır. Beherin dıştan dışa üst çapı 4.0 cm, alt çapı ise 3.5 cm'dir. Cihaz, tüm parçaları kapatılıp cıvataları takıldığında $175 \times 175 \times 9.8$ mm ebatlarında olmaktadır (Şekil 2.2 d).



Şekil 2.2 Numunelerin çözünürleştirilmesinde kullanılan teflon beherli çelik blok (Teflon Bomba) **a)** Cihazın tüm parçaları ile birlikte görünüşü, **b)** Teflon beherlerin cihaza yerleştirilmesi, **c)** 1. Alt kapak, 2. Orta blok, 3. Üst kapak **d)** Cihazın ısıtmaya hazır, monte edilmiş görünüşü, **e)** Teflon beherin görünüşü

2.2.2.2. Toprak Numuneleri

Toprak numuneleri havada kurutulduktan sonra etüvde 105°C 'de yaklaşık 3 saat kadar daha kurutuldu. Kurutulmuş toprak numuneleri bitki, kök ve taş gibi diğer yabancı maddelerden ayrıldıktan sonra agat havanda toz edildi ve $100\ \mu\text{m}$ 'lik elekten geçirildikten sonra polietilen şişelerde saklandı (Mohamed vd, 2003).

Analizler için kullanılan tüm kimyasallar spektroskopik saflıkta olup Aldrich, Sigma ve Merck firmalarından temin edildi.

İyice toz edilmiş kuru toprak numunelerinden 1 g civarında hassas tartılarak kjeldahl balonlarına kondu. Üzerlerine 4:1 oranında der.HCl+HNO₃ karışımı ilave edildi ve bir gece bekletildi. Daha sonra 150°C 'de bir elektrikli ısıtıcı üzerinde 1 saat kadar ısıtıldıktan sonra 140°C 'de kuruluğa kadar ısıtma işlemine devam edildi. İçerik soğutulduktan sonra 12 mL % 20'lik HCl ilave edilerek 80°C 'de 20 dak. tekrar ısıtıldı. Karışım soğutulduktan sonra bir magnetik karıştırıcı ile homojenleştirildi ve whatman-42 süzgeç kâğıdından süzülerek saf su ile 50 mL'ye seyreltildi (McGrath ve Cunliffe, 1985).

2.2.3. Analizler

Atomik absorpsiyon spektrometre ile yapılan analizlerde kullanılan standartlar, Merck firmasından temin edilen 1000 mg L⁻¹'lik stok metal çözeltilerinden uygun oranlarda seyreltilerek hazırlandı. Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Pb, Co ve Mg analizleri için UNICAM 929 ve SHIMADZU AA-660 IF model AAS'ler kullanıldı. Na, K ve Ca analizleri için JENWAY PFP-7 model alev fotometresi, azot analizleri için ise, FP-328 model LECO cihazı ve fosfor analizleri için Dr. LANGE CADAS 200 model UV-Vis Spektrofotometre kullanıldı. Toprakların pH analizleri de cam elektrotlu HANNA-211 marka masaüstü pH metre ile gerçekleştirildi.

2.2.3.1. Toplam Metal Analizleri

Hem karalâhanalarda hem de topraklarda toplam metal analizleri Atomik Spektrometri yöntemine göre uygulandı. Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Pb, Co ve Mg metallerinin absorpsiyonları (AAS'de), Na, K ve Ca metallerinin ise emisyon şiddetleri (Alev Fotometresi'nde) ölçüldü. Ölçümler, her bir elementin maksimum absorpsiyon veya emisyon yaptığı dalga boyunda (primer dalga boyu) gerçekleştirildi (Tablo 2.2).

Namuneler cihazlarda önce standart kalibrasyon yöntemi ile ölçüldü. Daha sonra matriks etkisinin giderilmesi için standart ekleme ve iç standart yöntemleri uygulandı. Bunun için evvela her bir elementin doğrusal (dinamik) aralığı tespit edildi ve gerektiğinde numuneler bu aralığa düşecek şekilde seyreltilerek ölçümleri alındı.

Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması için spektroskopik saflıkta metal tuzlarından hazırlanmış 1000 ppm'lik metal stok çözeltileri kullanıldı. Bunun için stok çözeltiler seyrelterek önce ara çözeltiler hazırlandı. Daha sonra bu ara çözeltilerden her bir elementin kendi doğrusal aralığına düşecek şekilde seyreltikten derişige doğru 5 farklı konsantrasyonda standart çözeltiler hazırlandı. Bu standart çözeltilerin absorpsiyonları ve emisyon şiddetleri cihazlarda alınarak absorpsiyon (emisyon şiddeti)-konsantrasyon arasında doğrusal bir grafik çizildi. Elde edilen doğruların genel denklemleri en küçük kareler yöntemine göre hesaplandı ve bu denklemlerden karalâhanalarda ve topraklarında tüm metallerin konsantrasyonları mg L⁻¹ olarak belirlendi. Son olarak bulunan değerler mg kg⁻¹ (ppm)'a çevrildi.

Tablo 2.2. Tayin edilen elementlerin dalga boyları

Element	Sembolü	Dalga Boyu, λ
Kalsiyum	Ca	422.7
Magnezyum	Mg	285.2
Sodyum	Na	589.0
Potasyum	K	766.5
Demir	Fe	248.3
Bakır	Cu	324.8
Mangan	Mn	279.5
Çinko	Zn	213.9
Krom	Cr	357.9
Nikel	Ni	232.0
Kobalt	Co	240.7
Kurşun	Pb	217.0

2.2.3.2. Azot Analizleri

Karalâhanada ve topraklarda toplam azot analizleri Parçalama Metodu (Combustion Method)'na göre uygulandı. Bu metot ile, bir parçalama fırını ve termal iletkenlik detektörü kullanarak numunede mevcut her türlü formdaki azotun (amonyum, nitrat, protein ve heterosiklik azot) miktarını kantitatif bir şekilde tayin edilebilir.

Numunelerden 1 g civarında hassas tartımlar alınarak konik hale getirilmiş küçük bir parça kalay folyo içerisine kondu ve folyo kapatılarak yuvarlaklaştırıldı. Numune, LECO cihazının kuvars parçalama tüpüne yerleştirildi. Daha sonra numune oksijen ve helyum atmosferinde yaklaşık 900 °C'de yakıldı. Oluşan gazlar, oksijenin uzaklaştırılması ve azot oksitlerin N₂'ye dönüştürülmesi için bir bakır katalizörün içinden geçirildi. Tüm nem ve CO₂'den temizlendikten sonra azot içeriği termal iletkenlikle tayin edildi (Dumas, 1981; Colombo ve Giazzi, 1982; Sweeney, 1989).

2.2.3.3. Fosfor Analizleri

pH'ı 6.8'den düşük topraklarda fosfor tayini Bray ve Kurtz No.1 yöntemi (Bray ve Kurtz, 1945), pH'ı 6.8'den büyük topraklarda fosfor tayini ise Sodyum Bikarbonat Yöntemi (Olsen vd, 1954) esas alınarak gerçekleştirildi. Toprakların pH'larının belirlenmesi için, her bir numuneden 5'er mL alındı ve üzerlerine yine 5'er mL saf su ilave edilerek süspansiyonları hazırlandı. İyiçe karıştırılan süspansiyonlar bir müddet bekleldikten sonra pH metre ile pH'ları ölçüldü. Alınan sonuçlardan 2, 8 10, 11 ve 12 nolu toprak numunelerinin pH'ları 6.8'den yüksek, diğerlerinin ise düşük olduğu görüldü.

pH'ı 6.8'den düşük topraklarda fosfor tayinleri Şekil 1.21'de açıklandığı şekilde Bray ve Kurtz No. 1 yöntemine göre uygulandı.

pH'ı 6.8'den büyük topraklarda ise Olsen ve ark.'nın önerdiği Sodyum Bikarbonat yöntemi uygulandı. Bunun için 0.5 M NaHCO_3 ile ekstrakte edilen fosfor, molibdofosforik mavi renk yöntemine göre belirlendi. Ekstraksiyon çözeltisi olarak hazırlanan 0.5 M NaHCO_3 'ın pH'ı 1 M NaOH ile 8.5'a ayarlandı. 18 farklı kuru numune toprağından 5'er g kadar hassas tartılarak 250 mL'lik erlenlere alındı ve üzerlerine 100'er mL ekstraksiyon çözeltisi ilave edildi. Çalkalama makinesinde 30 dakika çalkalandıktan sonra süzgeç kâğıtlarından süzüldü. Süzüntülerden 5'er mL alındı ve 25 mL'lik balon jöjelere konu. Daha sonra 25 mL'lik temiz bir behere ekstraksiyon çözeltisinden (0.5 M NaHCO_3) 5 mL ilave edildi. p-nitrofenol indikatörlüğünde pH 5'e kadar harcanan 5 N H_2SO_4 mL'si belirlendi. Daha sonra belirlenen asit miktarı kadar 5 N H_2SO_4 numunelerin bulunduğu balon jöjelere ilave edildi. Üzerlerine Bray ve Kurtz No. 1 yönteminde kullanılan amonyum paramolibdat çözeltisinden 4 mL ve % 0.06 (a/V) SnCl_2 çözeltisinden 1 mL ilave edildi. Son olarak tüm hacimler 25 mL'ye saf su ile tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin absorbansları 660 nm'de spektrofotometre aracılığıyla okundu.

Bitkideki fosfor analizleri için, yaş yakma ile çözünürleştirilen yaprak numunelerinin pH'ı 3'e ayarlandıktan sonra amonyum molibdat + kalay klorür çözeltisi ile renklendirildi ve yine 660 nm'de absorbansları okundu (Kacar ve Katkat, 1997).

Analizler en az 3'er paralel olarak gerçekleştirildi. Yaprak ve toprak analizlerinin sonuçları standart sapmaları ile birlikte verildi (Tablo 3.1 ve 3.2).

2.2.4. Sonuçların Hesaplanması

Tüm elementlerin miktarları, çizilen grafikler ve bir takım hesaplamalarla belirlendi. AAS ve AES (Alev fotometresi) ile yapılan analizlerin sonuçları, önce standart kalibrasyon yöntemi, ardından standart ekleme ve iç standardı yöntemleri kullanılarak hesaplandı.

Yapılan denemeler sonucu AAS ve AES’de tayin edilen metaller için doğrusal aralıklar belirlendi ve numunelerin bu aralıklarda ölçülmesi için uygun seyreltmeler yapıldı. Belirlenen ve kullanılan doğrusal aralıklar Tablo 2.3’de verildi.

AAS’de ve AES’de ölçülen standart çözeltiler için alınan absorbanlar ve emisyon şiddetleri Tablo 2.4 ve 2.5’te gösterilmiştir. Tabloda verilen değerler kör değerler çıktıktan sonra kalan net değerlerdir. Alınan bu sonuçlarla Fe, Cu, Mn, Zn, Na, K, Ca, Mg ve P için çizilen kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 2.3–2.15 arasında gösterilmiştir. Ayrıca doğruların denklemleri ve korelasyon katsayıları Bölüm 1.8.1.2 ve 1.8.1.3’de verilen formüllerden hesaplanmıştır.

Çözelti haline getirilen numunelerin konsantrasyonları (mg L^{-1}) önce standart kalibrasyon yöntemine göre tayin edildi. Bu yöntemle numune ile standartların matriksleri birbirine benzetilemediğinden, matriks girişiminin engellenmesi için Bölüm 1.8.1.4 ve 1.8.1.5’de anlatıldığı şekilde standart ekleme ve iç standardı yöntemleri uygulanmıştır (Skoog vd, 1998). Tüm tayinler sonucunda matriks etkisinin % 4–10 arasında değiştiği görülmüştür.

Tüm numunelerin konsantrasyonları mg L^{-1} olarak hesaplandıktan sonra elde edilen sonuçlar ppm (mg kg^{-1}) ve %’ye aşağıdaki formüllerle dönüştürüldü:

$$\frac{V \times C}{m} = \text{ppm} (\text{mg kg}^{-1}) \quad (2.1)$$

$$\text{ppm} (\text{mg kg}^{-1}) / 10^4 = \% \quad (2.2)$$

V = Numune hacmi (mL)

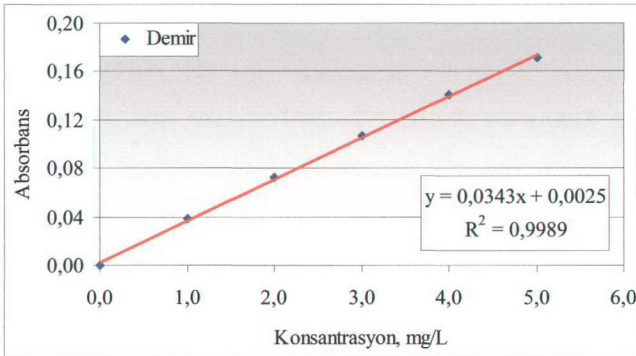
C = Ölçülen numune konsantrasyonu (mg L^{-1})

m = Başlangıçta alınan katı numune miktarı (g)

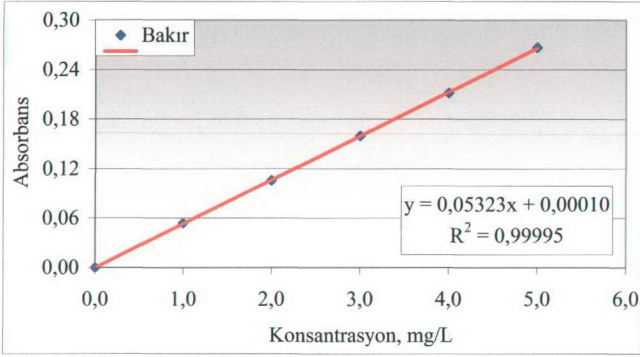
Tablo 2.5. Makro elementlerin kalibrasyon grafikleri için standart çözeltilerin konsantrasyonlarıyla absorpsiyon ve emisyon şiddeti değerleri*

Kons. mg L ⁻¹	Standart Metal Çözeltilerinin Absorpsiyon ve Emisyon Şiddetleri				
	Na	K	Ca	Mg	P
0.1				0.115	
0.2				0.228	
0.3				0.345	
0.4				0.436	0.216
0.5				0.570	
0.8					0.424
1.0	30				
1.2					0.646
1.6					0.855
2.0	50	30			1.010
3.0	75				
4.0	93	58			
5.0	118		22		
6.0		91			
8.0		119			
10		148	43		
15			61		
20			82		
25			105		

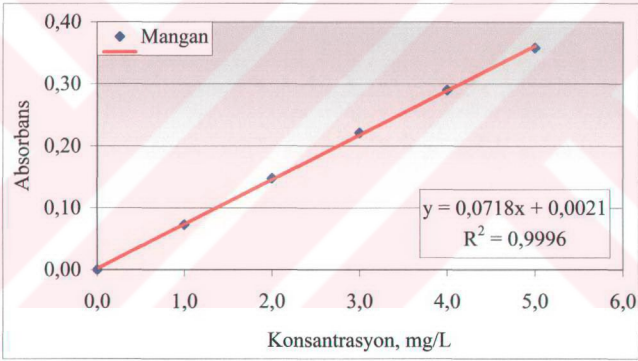
*Na, K ve Ca'un alev fotometresi ile emisyon şiddetleri, Mg'un AAS'de, P'un da UV-GB spektrometrede absorpsiyonları ölçülmüştür.



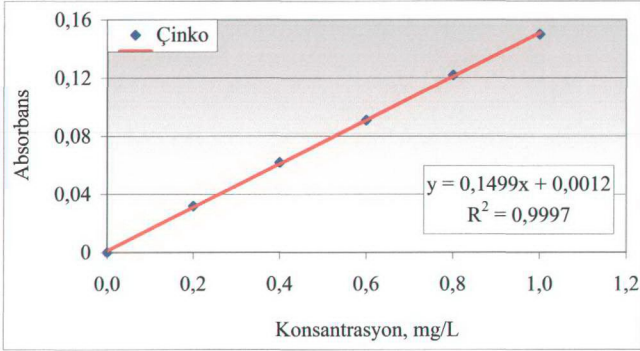
Şekil 2.3. Fe için Standart Kalibrasyon Grafiği



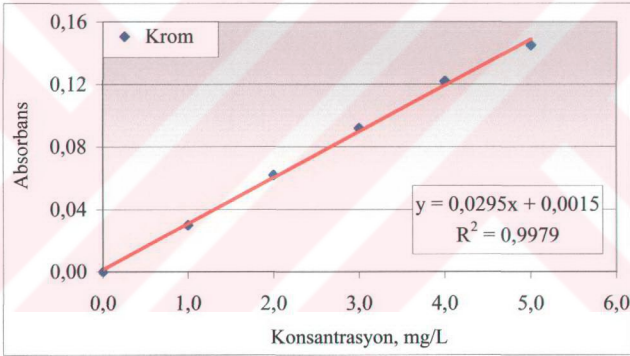
Şekil 2.4. Cu için Standart Kalibrasyon Grafiği



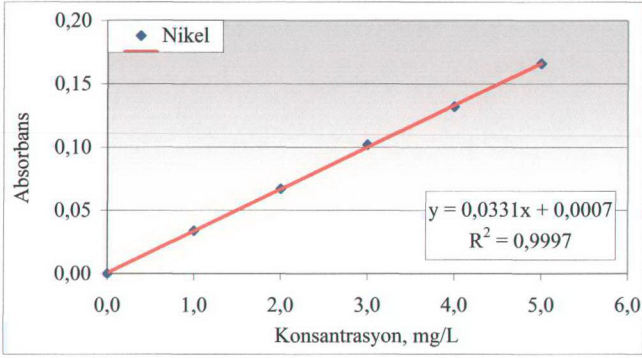
Şekil 2.5. Mn için Standart Kalibrasyon Grafiği



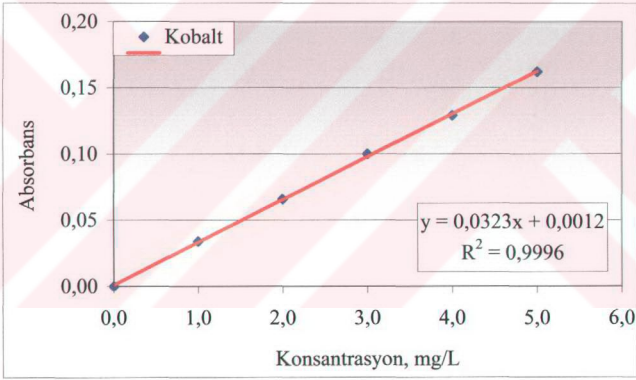
Şekil 2.6. Zn için Standart Kalibrasyon Grafiği



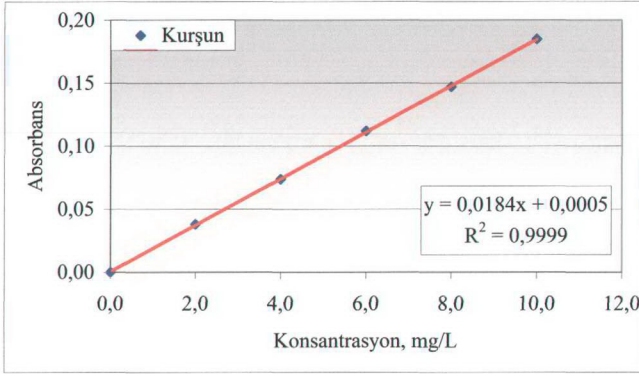
Şekil 2.7. Cr için Standart Kalibrasyon Grafiği



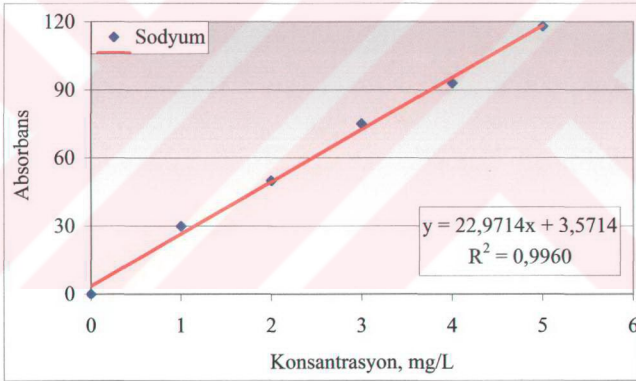
Şekil 2.8. Ni için Standart Kalibrasyon Grafiği



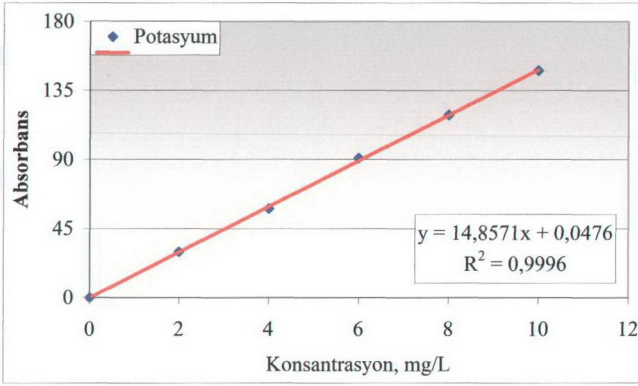
Şekil 2.9. Co için standart Kalibrasyon Grafiği



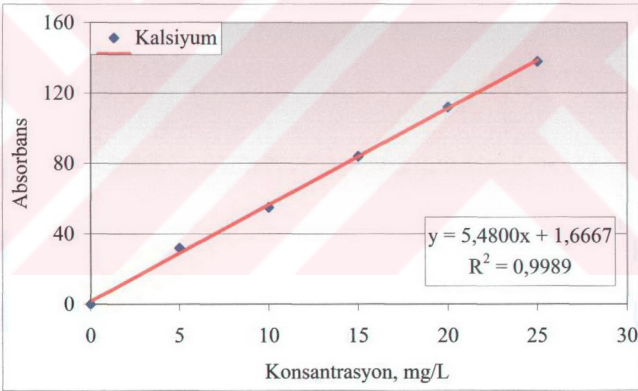
Şekil 2.10. Pb için Standart Kalibrasyon Grafiği



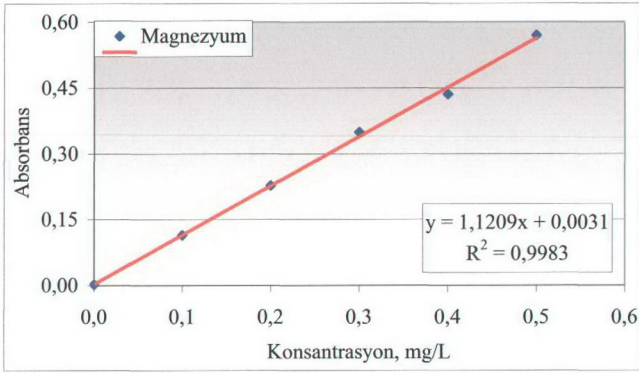
Şekil 2.11. Na için Standart Kalibrasyon Grafiği



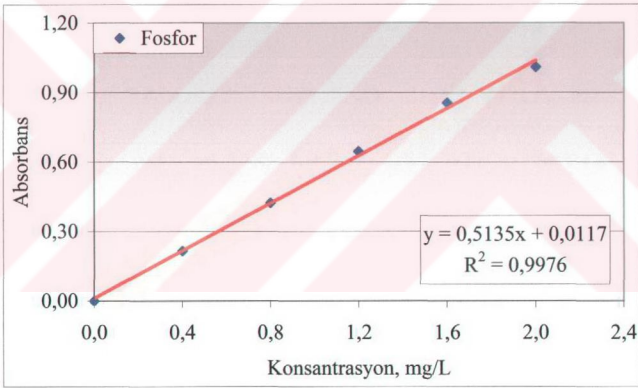
Şekil 2.12. K için Standart Kalibrasyon Grafiği



Şekil 2.13. Ca için Standart Kalibrasyon Grafiği



Şekil 2.14. Mg için Standart Kalibrasyon Grafiği



Şekil 2.15. Fosfor İçin Standart Kalibrasyon Grafiği

3. BULGULAR

Analizler sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.1–3.4’de ve Şekil 3.1–3.5’de gösterilmiştir. 1, 2, 4, 6, 10, 14, 15, 16 ve 17 nolu numuneler anayol yakınlarından ve 3, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 13 ve 18 nolu numuneler de anayoldan 6–12 km iç kısımlardan toplanmış numunelerdir. Yani toplam 18 numune iki ayrı kısımda incelenmiştir. Genel olarak anayol kenarındaki numunelerin bazı metal içerikleri anayoldan uzak numunelere göre daha yüksek bulunmuştur. Ancak azot ve fosfor gibi elementlerse özellikle topraklarda daha düşük bulunmuştur.

3.1. Karalâhana Numunelerinin Makro Element İçeriklerinin Karşılaştırılması

Azot (N) içerikleri bakımından sırasıyla 1 ve 7 nolu numuneler en düşük, 11 ve 10 nolu numuneler en fazla bulunmuştur. Fosfor (P) bakımından sırasıyla 7, 1 ve 5 nolu numuneler en düşük, 13 ve 17 nolu numuneler en fazla bulunmuştur. Sırasıyla 12, 4 ve 10 nolu numunelerin sodyum (Na) içerikleri en azken 14 ve 18 nolu numunelerin en fazla bulunmuştur. Potasyum (K) bakımından ise 8 nolu numune en az, 9, 4 ve 1 nolu numune diğerlerine göre en fazla bulunmuştur. Kalsiyum (Ca) açısından karşılaştırıldığında 16, 3 ve 10 nolu numuneler sırasıyla en az, 18, 15 ve 2 nolu numuneler en fazla bulunmuştur. 10 nolu numune diğerlerine göre Magnezyum bakımından en düşükken, 1 ve 18 nolu numuneler diğerlerine göre en yüksek bulunmuştur.

Anayol yakınından ve anayola uzak bölgelerden toplanan numunelerin makro element içerikleri açısından aralarında pek fazla fark olmadığı gözlenmiştir.

3.1. Karalâhana Numunelerinin Eser Element İçeriklerinin Karşılaştırılması

Demir (Fe) içerikleri bakımından 7 nolu numune en düşük bulunurken, sırasıyla 17 ve 13 nolu numuneler en yüksek bulunmuştur. 7, 10, 5 ve 12 nolu numunelerin bakır (Cu) miktarları en düşükken, 16 ve 6 nolu numunelerinki en yüksek çıkmıştır. Mangan (Mn) bakımından da 15, 3 ve 10 nolu numuneler diğerlerine göre daha azken, 1 ve 16 nolu numuneler daha yüksek bulunmuştur. Çinko (Zn) bakımından diğerlerine göre en fakir 7 nolu numune bulunurken, 6 nolu numune ise en zengin olarak tespit edilmiştir.

Eser element içerikleri açısından en ilgi çekici durum, bulunan en yüksek miktarların (13 nolu numune hariç) tamamen anayol yakınından toplanan numunelerde olmasıdır.

3.2. Toprak Numunelerinin Makro Element İçeriklerinin Karşılaştırılması

Topraklarda makro element olarak 6 ve 7 nolu numunelerin sodyum (Na) miktarları diğerlerine göre yüksekken, 14 ve 13 nolu numuneler ise daha düşüktür. Potasyum (K) açısından 1 ve 13 daha yüksek, 6 ve 7 ise diğerlerine göre daha düşük bulunmuştur. Kalsiyumu (Ca) en fazla içeren toprak, 12 ve 10 iken 3 ve 6 diğerlerine göre daha düşük miktarlarda içermektedir. 18 ve 7 nolu numuneler yüksek oranda magnezyum (Mg) içerirken 5, 9 ve 15 nolu numunelerin Mg içerikleri düşüktür. Azot (N) bakımından numuneler genelde fakirken, 4, 12 ve 2 nolu numuneler diğerlerine göre daha zengin azot içermektedir. Fosfor (P) açısından da numuneler oldukça fazla değişkenlik göstermektedir. 12 nolu numune en yüksek P içeriğine sahipken, 1, 6, 8 ve 10 nolu numune toprakları daha fakir kalmıştır.

3.3. Toprak Numunelerinin Eser Element İçeriklerinin Karşılaştırılması

Demir (Fe) bakımından en zengin toprak 1 nolu numunenin toprağı, en fakir 3 nolu numunenin toprağıdır. Bakır (Cu) açısından ise en yüksek içerik 1 nolu numune toprağı, en düşüğe yine 3 nolu numune toprağıdır. Mangan (Mn) bakımından 16 ve 2 nolu topraklar sırasıyla en yüksek bulunmuşken, 4 nolu toprak en düşük bulunmuştur. 12 nolu toprağın çinko (Zn) içeriğı diğerlerine göre daha yüksek, ancak 16 nolu numune ise en düşüktür.

Karalâhanalarda ve topraklarında miktarları belirlenen bu elementlerin dışında, sadece topraklarda (Co), krom (Cr), nikel (Ni) ve kurşun (Pb)'un da miktarları tayin edildi. Bu elementlerin karalâhanalardaki miktarları, kullanılan alevli AAS'nin tayin limitinin altında olduğu için belirlenememiştir. Sırasıyla 3 ve 9 nolu numune toprakları kobalt (Co) bakımından diğerlerine göre en fakirken, 9 nolu numune en zenginidir. Krom (Cr) içeriğı en düşük toprak 5, 16 ve 9 nolu topraklarken, en yükseğı 17 ve 14 nolu topraklardır. Nikel (Ni) içerikleri bakımından da 16, 5, 6 ve 9 nolu topraklar en fakir, yine 17 ve 14 nolu topraklar en zengindir. Son olarak kurşun (Pb) içerikleri açısından 7 ve 8 nolu numune toprakları en düşükkken, 12, 11 ve 17 nolu topraklar en yüksektir.

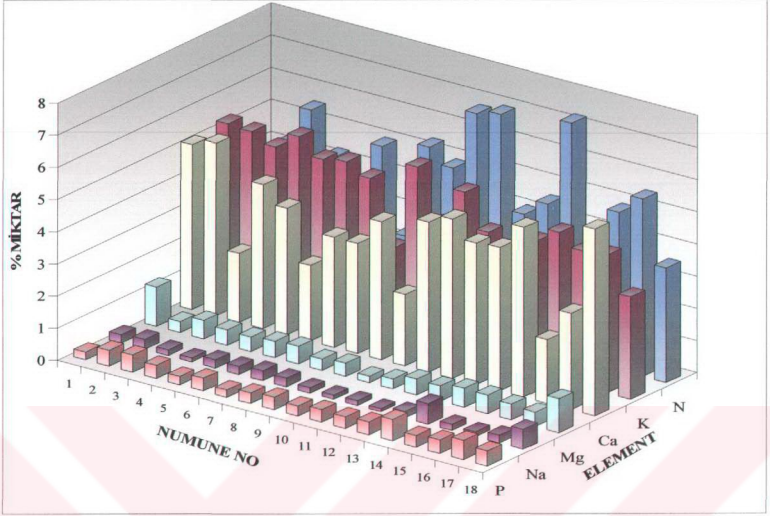
Tablo 3.1. Karaláhana numunelerinin makro ve mikro besin elementi içerikleri (Kuru bazda, ortalama \pm standart sapma, $\bar{x} \pm s$ ve N=5)

Num.	Makro Besin Elementleri, %							Mikro Besin Elementleri (Eser Elementler), mg kg ⁻¹				
	Na	K	Ca	Mg	N	P	Fe	Cu	Mn	Zn		
1	0.26 \pm 0.01	5.26 \pm 0.25	5.12 \pm 0.21	1.22 \pm 0.05	2.13 \pm 0.16	0.24 \pm 0.01	110.0 \pm 9.1	4.51 \pm 0.40	235.3 \pm 4.4	51.7 \pm 1.0		
2	0.31 \pm 0.02	5.21 \pm 0.30	5.37 \pm 0.30	0.34 \pm 0.02	4.32 \pm 0.35	0.49 \pm 0.03	111.1 \pm 10.4	4.14 \pm 0.32	53.2 \pm 1.9	24.7 \pm 0.8		
3	0.18 \pm 0.01	4.92 \pm 0.30	2.14 \pm 0.23	0.57 \pm 0.03	5.55 \pm 0.40	0.54 \pm 0.04	98.2 \pm 5.0	4.70 \pm 0.36	30.6 \pm 1.8	49.9 \pm 1.1		
4	0.12 \pm 0.01	5.44 \pm 0.33	4.47 \pm 0.24	0.48 \pm 0.03	4.29 \pm 0.33	0.41 \pm 0.03	97.2 \pm 8.7	4.42 \pm 0.36	64.5 \pm 2.5	30.1 \pm 1.0		
5	0.26 \pm 0.01	4.93 \pm 0.19	3.93 \pm 0.14	0.55 \pm 0.03	3.48 \pm 0.27	0.26 \pm 0.01	76.8 \pm 6.4	3.30 \pm 0.24	109.7 \pm 4.0	50.0 \pm 1.1		
6	0.25 \pm 0.01	5.05 \pm 0.30	2.35 \pm 0.16	0.51 \pm 0.03	5.00 \pm 0.38	0.40 \pm 0.02	97.8 \pm 3.3	6.29 \pm 0.40	176.0 \pm 2.1	63.9 \pm 2.0		
7	0.31 \pm 0.02	4.73 \pm 0.30	3.42 \pm 0.14	0.55 \pm 0.04	2.41 \pm 0.14	0.23 \pm 0.01	64.6 \pm 3.1	3.02 \pm 0.25	46.4 \pm 1.5	17.3 \pm 0.4		
8	0.27 \pm 0.02	2.76 \pm 0.18	3.42 \pm 0.18	0.35 \pm 0.03	5.37 \pm 0.42	0.33 \pm 0.01	98.8 \pm 3.9	5.01 \pm 0.23	71.3 \pm 1.4	29.8 \pm 1.7		
9	0.17 \pm 0.01	5.47 \pm 0.32	4.29 \pm 0.26	0.41 \pm 0.04	4.91 \pm 0.36	0.39 \pm 0.03	84.0 \pm 4.8	5.28 \pm 0.23	101.3 \pm 3.5	48.7 \pm 1.5		
10	0.13 \pm 0.01	3.89 \pm 0.26	2.22 \pm 0.26	0.20 \pm 0.02	6.80 \pm 0.48	0.31 \pm 0.01	91.2 \pm 4.8	3.22 \pm 0.23	29.6 \pm 1.4	45.8 \pm 1.2		
11	0.15 \pm 0.01	5.07 \pm 0.29	4.66 \pm 0.24	0.31 \pm 0.02	6.97 \pm 0.46	0.39 \pm 0.02	110.5 \pm 4.6	4.83 \pm 0.25	68.9 \pm 2.4	26.8 \pm 1.2		
12	0.10 \pm 0.00	4.02 \pm 0.10	4.95 \pm 0.24	0.50 \pm 0.03	4.06 \pm 0.35	0.36 \pm 0.02	87.9 \pm 6.1	3.31 \pm 0.22	34.9 \pm 1.8	28.1 \pm 1.0		
13	0.20 \pm 0.01	3.49 \pm 0.10	4.40 \pm 0.19	0.48 \pm 0.03	4.58 \pm 0.42	0.40 \pm 0.02	118.0 \pm 4.0	5.32 \pm 0.25	47.4 \pm 1.9	35.1 \pm 1.0		
14	0.64 \pm 0.03	4.14 \pm 0.25	4.46 \pm 0.28	0.60 \pm 0.04	4.35 \pm 0.40	0.67 \pm 0.03	113.8 \pm 8.4	5.09 \pm 0.15	54.7 \pm 2.0	30.0 \pm 0.7		
15	0.19 \pm 0.01	4.61 \pm 0.24	5.28 \pm 0.19	0.58 \pm 0.03	3.68 \pm 0.30	0.36 \pm 0.02	89.5 \pm 3.6	3.55 \pm 0.16	28.3 \pm 1.4	24.8 \pm 0.3		
16	0.15 \pm 0.01	4.23 \pm 0.10	1.99 \pm 0.16	0.49 \pm 0.03	4.90 \pm 0.38	0.42 \pm 0.02	108.0 \pm 8.3	7.34 \pm 0.38	210.2 \pm 4.2	55.4 \pm 4.0		
17	0.24 \pm 0.01	4.29 \pm 0.15	3.01 \pm 0.14	0.44 \pm 0.04	5.51 \pm 0.42	0.60 \pm 0.02	119.6 \pm 6.2	5.43 \pm 0.29	56.1 \pm 1.5	58.4 \pm 3.8		
18	0.62 \pm 0.03	3.19 \pm 0.13	5.82 \pm 0.19	1.06 \pm 0.05	3.57 \pm 0.29	0.47 \pm 0.02	84.5 \pm 2.2	5.15 \pm 0.19	82.9 \pm 1.8	44.8 \pm 2.2		

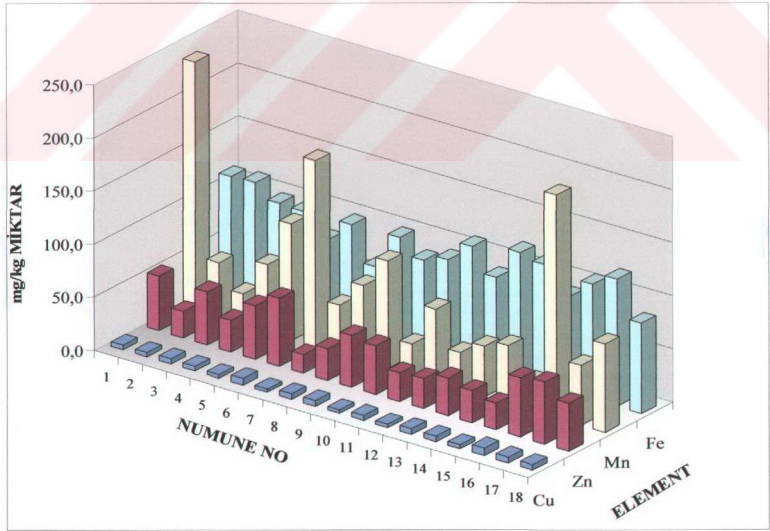
Tablo 3.2. Karalahana topraklarının makro ve mikro besin elementi içerikleri (Kuru bazda, ort. \pm std sapma, $\bar{x} \pm s$ ve N, paralel sayısı=4)

Num.	Makro Besi Elementleri, %							Mikro Besi Elementleri (Eser Elementler), mg kg ⁻¹						
	Na	K	Ca	Mg	N*	P*	Fe (%)	Cu	Mn	Zn	Co	Cr	Ni	Pb
1	0.40±0.08	0.55±0.03	0.25±0.02	1.08±0.08	0.02	0.001	5.14±0.25	100.9±4.5	1794±20	199±10	35.2±2.6	28.0±2.4	21.0±1.8	14.9±1.6
2	0.49±0.10	0.71±0.06	0.32±0.01	0.90±0.06	0.21	0.035	3.70±0.20	54.0±2.0	2227±47	175±8	43.7±2.9	54.2±5.0	28.2±2.2	26.5±1.7
3	0.50±0.10	0.66±0.03	0.16±0.01	0.50±0.03	0.10	0.008	1.02±0.10	30.3±1.0	949±29	115±3	11.4±0.9	15.6±1.2	12.4±1.0	23.4±2.7
4	0.45±0.09	0.82±0.04	0.31±0.02	0.54±0.04	0.42	0.031	3.01±0.20	70.5±5.3	882±28	149±10	14.1±1.1	59.8±5.0	24.7±2.0	25.9±2.6
5	0.48±0.10	0.67±0.04	0.14±0.01	0.10±0.00	0.05	0.005	2.88±0.15	38.6±1.4	961±20	109±5	30.5±2.9	11.5±1.0	7.6±0.7	15.2±1.6
6	0.66±0.12	0.69±0.03	0.17±0.01	0.30±0.01	0.02	0.003	2.98±0.24	57.5±1.9	1843±36	166±7	16.8±1.7	18.2±1.0	7.9±0.4	15.7±1.4
7	0.61±0.12	0.81±0.04	0.35±0.02	1.94±0.10	0.09	0.013	3.02±0.22	75.0±1.7	1481±25	101±4	28.9±2.1	85.6±7.0	22.3±2.1	7.1±0.8
8	0.45±0.09	0.74±0.08	0.42±0.02	1.06±0.06	0.05	0.003	4.05±0.16	73.4±3.1	1824±20	118±6	25.4±1.6	31.5±2.2	15.5±1.1	9.0±1.0
9	0.43±0.09	0.85±0.08	0.22±0.02	0.14±0.01	0.16	0.017	2.71±0.20	47.7±1.2	1215±57	110±8	48.2±3.6	16.1±1.0	8.4±0.08	14.5±1.5
10	0.43±0.09	0.65±0.03	1.76±0.10	1.08±0.06	0.03	0.003	2.02±0.20	45.7±1.2	928±27	108±9	15.6±1.2	22.0±1.5	11.1±1.5	21.1±2.2
11	0.50±0.10	0.74±0.04	0.37±0.03	0.86±0.04	0.06	0.027	2.56±0.10	68.1±2.5	1493±20	192±12	19.7±1.0	38.0±1.0	31.6±3.0	32.5±3.0
12	0.50±0.10	0.97±0.08	1.78±0.12	0.72±0.04	0.23	0.080	2.04±0.18	63.0±2.1	1590±36	442±22	13.1±0.7	29.7±1.5	11.9±1.6	33.0±3.2
13	0.36±0.07	0.54±0.04	0.25±0.02	0.98±0.05	0.08	0.010	3.51±0.14	47.2±2.2	1518±49	157±10	20.9±1.4	36.0±2.2	24.1±2.3	21.9±2.2
14	0.33±0.07	0.71±0.04	0.29±0.02	0.60±0.03	0.02	0.021	3.48±0.25	83.5±1.7	1403±33	181±8	41.7±1.6	173.9±6.7	60.4±4.2	20.5±1.2
15	0.42±0.08	0.65±0.03	0.21±0.02	0.16±0.01	0.02	0.009	2.61±0.09	44.8±2.4	1495±26	103±9	39.6±1.9	50.3±1.1	24.5±3.2	26.6±1.5
16	0.44±0.08	0.79±0.04	0.24±0.01	0.60±0.03	0.02	0.011	3.11±0.09	42.4±1.4	2428±32	91±6	25.1±0.9	11.8±0.6	7.5±0.9	24.7±1.0
17	0.40±0.07	0.74±0.04	0.34±0.03	0.66±0.06	0.08	0.023	3.46±0.18	87.7±3.4	1364±25	200±12	42.5±2.3	176.5±8.5	65.7±7.0	30.0±2.8
18	0.45±0.08	0.73±0.04	0.39±0.04	2.00±0.15	0.05	0.021	3.58±0.18	90.1±5.0	1425±27	124±8	26.4±2.2	71.1±3.3	19.8±3.2	20.2±2.0

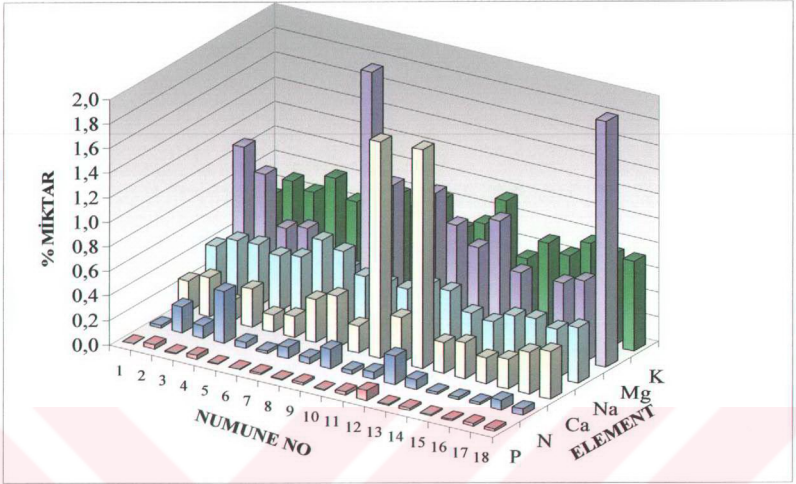
* N için standart sapma sonuçları % 4–10 arasında, P için standart sapma sonuçları % 4–7 arasında değişmektedir.



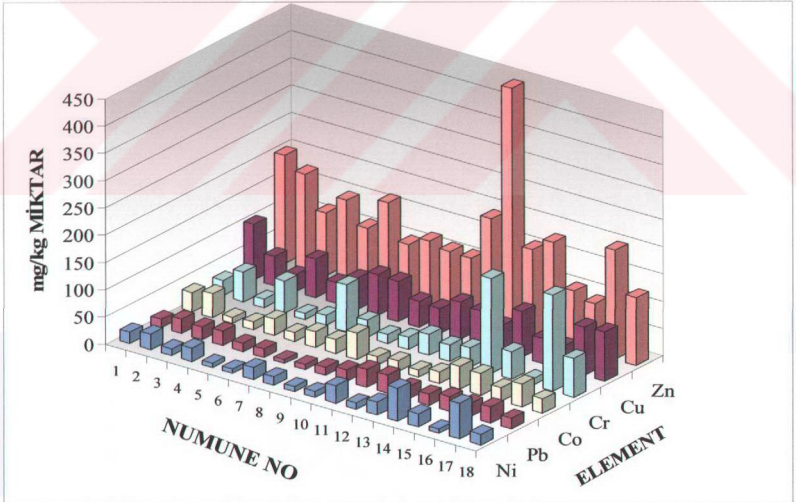
Şekil 3.1. Karalâhana numunelerinin makro besin elementi içerikleri



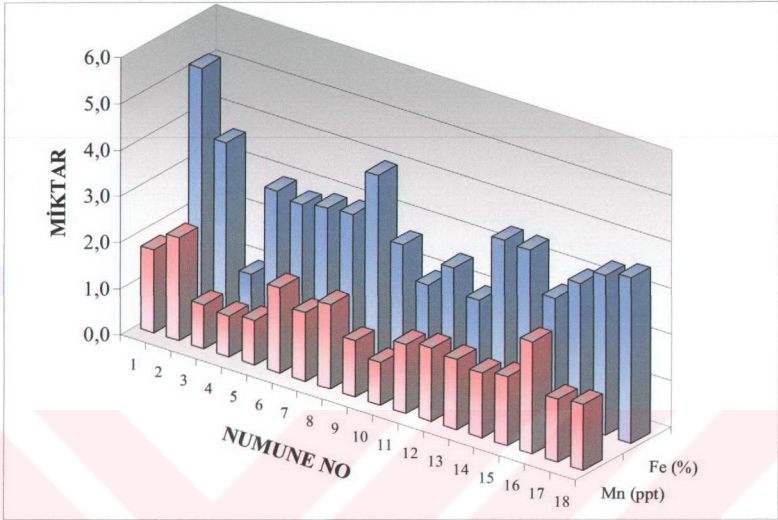
Şekil 3.2. Karalâhana numunelerinin mikro besin elementi içerikleri



Şekil 3.3. Karalâhanaların yetiştirdiği toprakların makro element içerikleri



Şekil 3.4. Karalâhanaların yetiştirdiği toprakların eser element içerikleri



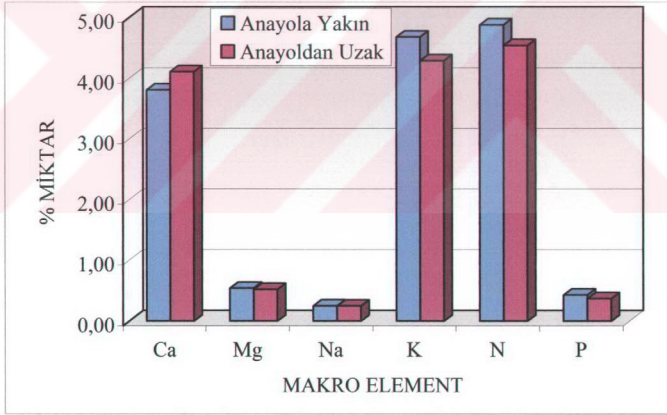
Şekil 3.5. Karalâhanaların yetiştirdiği toprakların Fe ve Mn içerikleri

Tablo 3.3. İncelenen karalahana numunelerinin anayol kenarına yakın ve anayoldan uzak olarak iki farklı açıdan makro ve mikro element içerikleri için bir genelleme

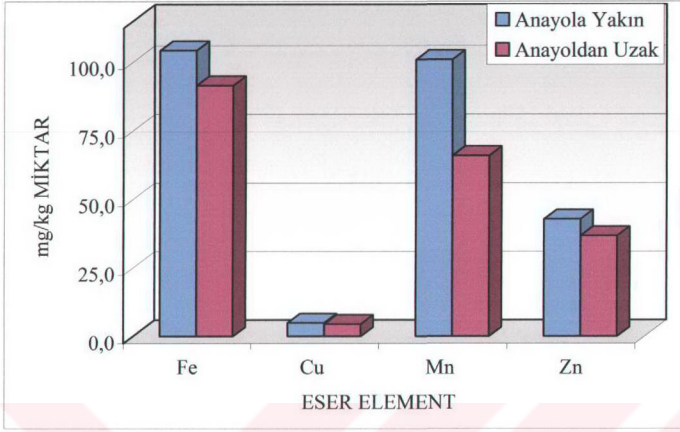
Element	Anayola Yakın		Anayoldan Uzak	
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
Na	0.12 – 0.64	0.25	0.10 – 0.62	0.25
K	3.89 – 5.44	4.68	2.76 – 5.47	4.29
Ca	1.99 – 5.37	3.81	2.14 – 5.82	4.11
Mg	0.20 – 1.22	0.54	0.31 – 1.06	0.52
N	2.13 – 6.80	4.88	2.41 – 6.97	4.54
P	0.24 – 0.67	0.43	0.23 – 0.54	0.37
Fe	89.5 – 119.6	104.2	64.6 – 118.0	91.5
Cu	3.22 – 6.29	4.9	3.02 – 5.32	4.44
Mn	29.6 – 235.3	100.9	30.6 – 109.7	65.9
Zn	24.7 – 63.9	42.8	17.3 – 50.0	36.7

Tablo 3.4. İncelenen karalahanaların makro ve mikro element içerikleri için bir genelleme

	Element	Aralık	Ortalama
%	Na	0.10 – 0.64	0.25
	K	2.76 – 5.47	4.48
	Ca	1.99 – 5.82	3.96
	Mg	0.20 – 1.22	0.53
	N	2.13 – 6.97	4.71
	P	0.23 – 0.67	0.40
mg kg ⁻¹	Fe	64.6 – 119.6	97.9
	Cu	3.02 – 7.34	4.66
	Mn	28.3 – 235.3	83.4
	Zn	17.3 – 63.9	39.7



Şekil 3.6. Anayol kenarına yakın ve anayoldan uzak olarak toplanan karalahana numunelerinin makro element içerikleri açısından karşılaştırılması



Şekil 3.7. Anayol kenarına yakın ve anayoldan uzak olarak toplanan karalahana numunelerinin eser element açısından karşılaştırılması

4. TARTIŞMA

Toprakları ile beraber toplanan 18 karalahana numunesi besin elementleri açısından iki farklı şekilde karşılaştırılabilir: Birincisi; birbirleri ile, ikincisi; genel lahana sebzesi ile ve diğer sebzelerle. Ayrıca karalahana toprakları da genel topraklarla karşılaştırılabilir.

Hem anayol yakını hem de anayoldan uzak olarak iki kısımda incelenen karalahana numuneleri, besin elementi içeriği açısından genel olarak birbirlerine göre farklılıklar göstermektedirler. Bunun en büyük sebebi olarak, karalahanaların yetiştikleri toprakların birbirlerinden farklı özelliklerde olması söylenebilir. Ayrıca kullanılan gübre tiplerinin de buna katkısı olabilir. 18 bölgenin topraklarına bakıldığında (Tablo 3.2 Şekil 3.3 ve 3.4) birbirlerinden önemli derecede farklılıklar gösterdiği görülmektedir. Hatta birbirlerine çok yakın alanlardaki topraklar ve karalahanalar arasında bile oldukça farklılıklar göze çarpmaktadır. Örneğin birbirine çok yakın yerlerden toplanan 7, 11 ve 18 nolu toprak ve karalahana numuneleri arasında element içerikleri bakımından önemli farklılıklar görülmektedir. Bu durum Şekil 4.1–4.5 arasındaki grafiklerde daha iyi görülmektedir. Burada ve diğer tüm karşılaştırmalarda bağıl miktarlarının yüksek olmasından dolayı topraklardaki Fe ve Mn farklı grafikler içerisinde gösterilmiştir.

Aynı şekilde 2 ve 15 nolu numuneler de birbirlerine yakın yerlerden toplanmıştır ve aralarından bariz farklılıklar vardır (Şekil 4.6–4.10). Bu farklılıkların, belirtildiği gibi toprak bileşimlerinin, kısa aralıklarla bile oldukça değişiklik göstermesinden ve toprak yapısının homojen olmamasından kaynaklandığı düşünülebilir. Farklılıklar olduğu gibi birbirlerine yakın alanlardan alınan bazı numuneler arasında benzerlikler de göze çarpmaktadır. Örneğin yan yana iki alandan toplanan 5 ve 9 nolu numuneler birbirleri ile paralellik göstermektedir (Şekil 4.11–4.15). Of ilçesinin 12 km iç kısmından (Taşhan Köyü) toplanan 5 ve 9 nolu numunelerin aynı tip toprağın bir devamı niteliğinde olduğu ve her iki toprakta da aynı tip gübrelerin kullanıldığı bilinmektedir. Dolayısıyla toprak yapısı ve kullanılan gübre tiplerinin benzer olduğu, analiz sonuçlarının birbirine yakın çıkmasından da anlaşılmaktadır. Birbirlerine yakın iki alandan alınan 14 ve 17 nolu numuneler de, 5 ve 9 nolu numuneler gibi birbirlerine benzemektedir (Şekil 4.16–4.20).

Bir yörenin metal kirliliği bakımından sağlığının bir ölçüsü olarak eser elementler iyi bir göstergedir (Kabata–Pendias and Pendias, 2000). 18 numune içerisinde özellikle çevresel şartlarının kötü olduğu düşünülen numuneler mevcuttur. Bunlar 1, 6, 14, 16 ve 17

nolu numunelerdir. 1 ve 6 nolu numuneler Sürmene Bakır İşletmeleri'nin hemen yakınında, 14 ve 17 nolu numuneler Akçaabat sanayi sitesine yakın bir konumda ve 16 nolu numune de ana yolun hemen kenarında ve Arsın Organize Sanayi Bölgesi yakınlarında olması bu numuneleri önemli kılmaktadır. Özellikle Trabzon ve ilçelerinde boş görünen çoğu yerlere uygun olup olmadığı düşünülmeden karalâhana ekimi yapılmaktadır. Yukarıda belirtilen bu kritik yerlerin birbirleri ile ve diğerleri ile karşılaştırılması Şekil 4.21-4.23'de gösterilmiştir. 1, 6 ve 16 nolu karalâhana numunelerinin diğerlerine göre çok daha yüksek oranda Mn içerdikleri dikkati çekmektedir. 14 ve 17 nolu toprak numunelerin diğerlerine göre çok yüksek oranda Ni içerdiği, 1, 14 ve 17 nolu topraklar diğerlerine göre daha yüksek Co içerdiği görülmektedir. 14 ve 17 nolu toprakların diğerlerine göre aşırı miktarda Cr içermesi dikkat çekicidir. Ancak toprakta yüksek Cr, Ni ve Co içeriği, ppm düzeyinde karalâhanalara yansımamaktadır.

18 pilot bölgeden toplanan karalâhana numuneleri Tablo 1.15'teki çeşitli lahanalar ile besin elementi içeriği açısından karşılaştırıldığında genel olarak birbirleri ile paralellik gösterdiği görülmektedir. Tablo 3.1'deki verilerle Tablo 1.15'deki genel lahanalar besin elementi seviyeleri karşılaştırıldığında; 1 ve 7 nolu numunelerin az, 3, 10, 17 ve 18 nolu numunelerin fazla N içerdiği, 1 ve 18 nolu numunelerin Mg'u, 1 ve 16 nolu numunelerin de Mn'i fazlaca içerdiği ve 18 nolu numunenin ise Ca'unun yüksek olduğu görülmektedir. Tabloda geriye kalan değerler normal seviyelerdedir. Na, genel bitkiler için ve lahanalar için birinci derecede önemli bir element olmadığından karşılaştırması yapılmamıştır. Mikro element içeriği açısından sadece Mn'in yüksek bulunduğu (1 ve 16 nolu numuneler) görülmektedir. Belirtildiği gibi 1 nolu numune bir sanayi işletmesinin hemen yakınından, 16 nolu numune de anayol kenarından alınmıştır. Bu durum Mn değerinin yüksek çıkmasına sebep olmuş olabilir. Diğer mikro elementlerin normal seviyelerde oldukları görülmektedir.

Topraklara bakıldığında, tüm toprakların normal düzeylerde Na içerdiği Tablo 1.9 ile karşılaştırıldığında anlaşılmaktadır. Tablo 1.9'da çeşitli topraklardaki ortalama K seviyesine bakıldığında, incelenen tüm toprakların ortalamasının altında kaldığı, ancak kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu görülmektedir. 10 ve 12 nolu numuneler hariç tüm toprak numunelerinin düşük Ca içerdiği görülmektedir. Mg seviyeleri genelde normal düzeylerdedir. N açısından 1, 6, 14, 15, 16 ve hatta 10 nolu topraklar minimum olarak kritik seviyelerdedir. Aynı şekilde P açısından da başta 1 nolu numune ile 5, 6, 8 ve 10

nolu numuneler oldukça fakir görünmektedir. Ancak bu durum 1 nolu numune hariç karalâhanalarda pek görülmemektedir.

Toprak numunelerinin eser element içerikleri Tablo 1.10'daki seviyelerle karşılaştırıldığında, genelde karalâhana topraklarının eser element içeriklerinin normal seviyelerde oldukları görülmektedir. Ancak numunelerin eser element seviyeleri genelde ortalamaların üzerinde olduğu da görülmektedir. Ancak dünya üzerinde çok çeşitli toprak türleri mevcuttur. Kacar ve Katkat'a göre tarım topraklarında Mn seviyesi 20–300 ppm arasında değişir. Bu durumda 18 numune toprağının hepsi de yüksek oranda Mn içermektedir. Ancak Bowen'a göre genel toprakların Mn içeriği 20–10000 ppm arasında değişir ve ortalama olarak ta 1000 ppm'dir. Bu durumda da toprakların Mn seviyeleri, çoğu numune ortalamasının üzerinde olsa da normal görünmektedir. Ancak tarım toprağı olarak düşünüldüğünde incelenen topraklarda Mn seviyesinin yüksek olduğu düşünülebilir. Çinko seviyelerine bakıldığında tüm topraklar müsaade edilen aralıklardadır. Ancak diğer eser elementlerde olduğu gibi ortalamasının üstündedir. Özellikle 12 nolu numune Bowen'ın bildirdiği ortalamasının bir hayli üzerindedir. Hatta Kacar ve Katkat'ın bildirdiği aralıklara göre bu seviye topraklar için oldukça fazladır. İncelenen toprakların Cu içeriği Bowen'ın bildirdiği genel toprakların Cu aralığına düşmektedir. Ancak genelde numuneler ortalamasının üzerinde, hatta 1 ve 18 nolu numuneler çok çok üzerindedir. Buna istinaden karalâhanalarda bu durum görünmemektedir. Ayrıca incelenen çoğu numune toprakları, Kacar ve Katkat'ın bildirdiği aralıklara göre de fazla miktarda Cu içermektedir. Karadeniz Bölgesi olarak Cu içeriğinin yüksek olması doğal karşılanabilir. Çünkü bölgede birkaç bakır madeni mevcuttur ve bu madenlerin değerlendirilmesi için halen Murgul Bakır İşletmeciliği faaliyetlerini sürdürmektedir. Yakın zamana kadar faaliyetlerini sürdüren, ancak şu an aktif olarak çalışmayan ve incelenen 18 bölgeden birinin (1 nolu numune) yakınlarında bulunan Sürmene Bakır İşletmeciliği de bu maden işletmelerine bir örnek teşkil etmektedir.

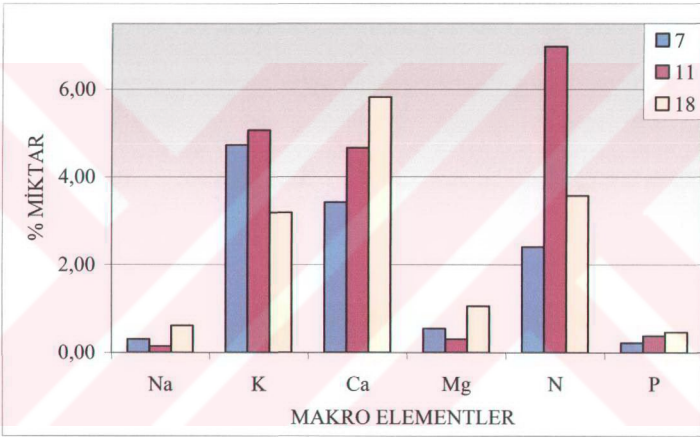
Genel olarak toprakların Fe içerikleri yüksektir. Özellikle kritik pozisyonadaki 1 nolu numunenin, Cu'la beraber Fe'i de diğerlerine göre en fazla içermesi dikkat çekicidir. Tablo 1.10'a bakıldığında genel toprakların çok geniş bir aralıkta Fe içerdiği görülmektedir. Dolayısıyla Fe, topraklarda çok fazla değişkenlik göstermektedir. Ortalama Fe miktarının % 3.5–4 olduğu düşünüldüğünde 3 nolu toprak hariç incelenen diğer tüm toprakların hemen hemen normal seviyelerde olduğu söylenebilir. Ortalamasının üzerinde sadece 1 ve 8 nolu numuneler görülmektedir.

Zn içeriği açısından Bowen'ın bildirdiği değerlere göre incelenen toprakların hepsi, Kacar ve Katkat'ın bildirdiği değerlere göre ise 12 nolu numune hariç diğerleri normal değerlerdedir (Tablo 1.10). Ancak genel ortalamanın 90 mg kg^{-1} olduğu düşünüldüğünde bu değerlerin yüksek oldukları düşünülebilir. En yüksek değere sahip olan 12 nolu numunenin, anayoldan 6 km iç kısımda bulunması ilgi çekicidir. Çünkü bu kesimlerin kirlilik riski daha azdır.

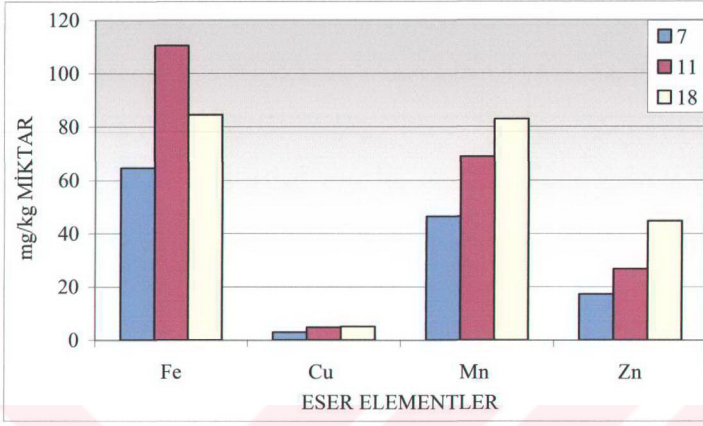
İncelenen topraklarda Co, Cr, Ni ve Pb değerleri Tablo 1.10'da genel topraklardaki aralıklara girmektedir. Ancak tüm numunelerin Co içerikleri, 7, 14 ve 17 nolu numunelerin Cr içerikleri ortalamanın üstünde, diğerleri altındadır. Ni bakımından yine 14 ve 17 ortalamanın üstünde iken, diğerleri altındadır. Son olarak tüm numunelerin Pb içerikleri genel ortalamanın altındadır.

Toprakların eser element içeriklerinde inişli çıkışlı değerler göze çarpmasına rağmen aşırı derecede düşük ve yüksek değerler pek göze çarpmamaktadır. Buna karşılık topraklardaki azlık veya okluk kendini karalâhanalarda pek göstermemektedir. Ancak incelenen karalhanalar arasında besin elementleri açısından birbirlerine göre önemli derecede farklılıklar gözlenmektedir. Tablo 4.1, karalâhanaların yetiştikleri ortamdan kimyasal elementleri alma yeteneklerinin bir ls olan Biyolojik Absorpsiyon Katsayıları'nı (Transfer Katsayıları) göstermektedir. Bu tablo karalhanalardaki element konsantrasyonlarının yetiştikleri topraklardaki element konsantrasyonlarına oranlanması ile elde edilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi bazı karalâhana numunelerinin topraktan elementleri almaya karşı daha meyilli olduğu görülebilir. Ancak dikkat edilirse bu şekilde transfer katsayıları yüksek olan karalâhana numunelerinin yetiştikleri toprakların ilgili elementlerce genelde daha fakir olduğu görülmektedir. Yani karalâhanaların, ilgili element açısından toprak fakir de olsa, kendileri için gerekli miktarda besin elementini biriktirebildiğini söyleyebiliriz. Diğer taraftan, incelenen bazı toprakların metal içerikleri diğerlerine göre çok yüksek olsa bile, karalâhanaların bu yükseklikten fazla etkilenmediği ve yine kendileri için yeteri kadar elementi absorpladığı görülebilir. Ancak özellikle eser elementleri kabul edilebilir sınırların çok üzerinde ve bir sağlık tehlikesi oluşturabilecek düzeyde içeren topraklarda yetişen bazı bitkilerin, eser element içeriklerinin çok yüksek olabileceği literatürde bildirilmiştir (Kabata–Pendias ve Pendias, 2000). Bu nedenle çalışmada incelenen Karadeniz Bölgesi topraklarının metal içerikleri genel olarak literatürde bildirilen kabul edilebilir sınırlar arasına düştüğünden, karalâhana numunelerinin metal içeriklerinin de yüksek olmadığı görülmektedir.

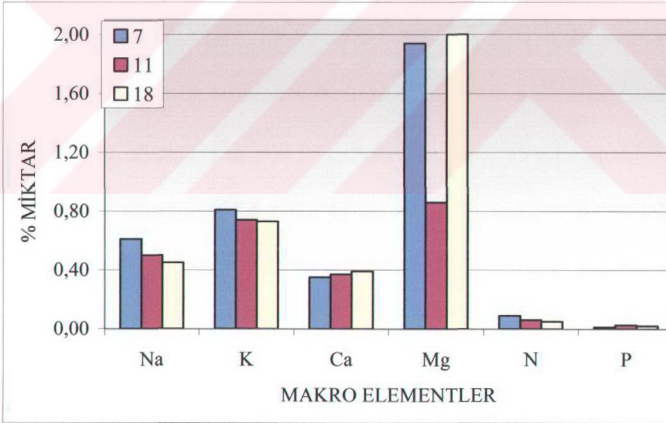
Şekil 4.24–4.27’deki şekillerde 18 farklı karalâhana toprağının eser element (Fe, Cu, Mn ve Zn) içerikleri en azdan en çoğa doğru sıralanmış ve her birinin karalâhana içerikleri de paralelinde gösterilmiştir. Şekillerden de kolayca görüleceği gibi topraklarda eser element artışına göre karalâhanalarda genelde bir artış görülmemektedir. Dolayısıyla zaten toprakların element içerikleri aşırı düşük veya yüksek olmadığı için, karalâhanaların topraktan genel olarak sadece kendilerine yetecek kadar elementi absorpladıkları görülebilir. Ancak toprakta aşırı yetersizlik ve fazlalığın olması durumunda karalâhanaların daha farklı davranabileceğini de düşünebiliriz.



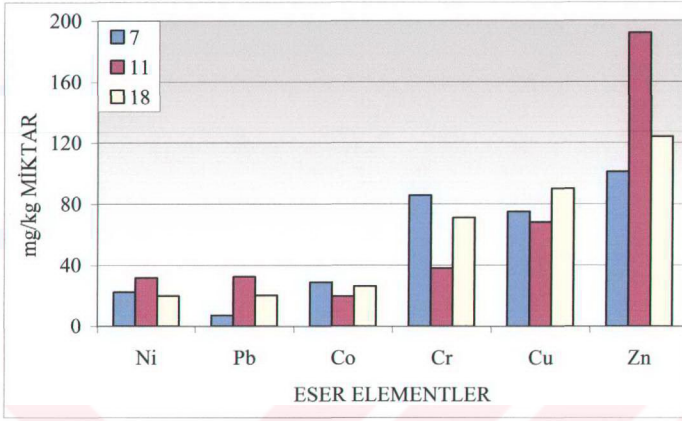
Şekil 4.1. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhanalarda makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



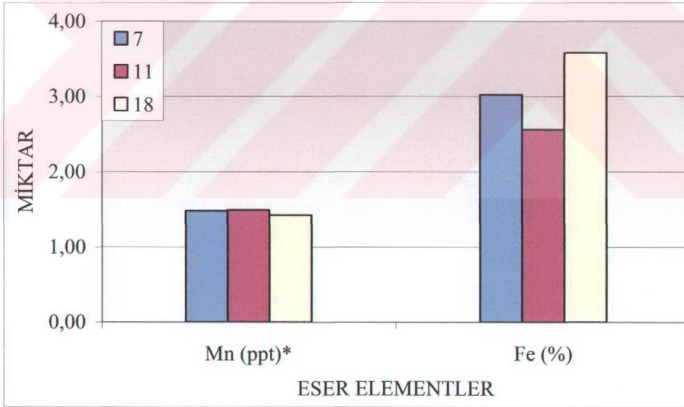
Şekil 4.2. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhanalarda eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



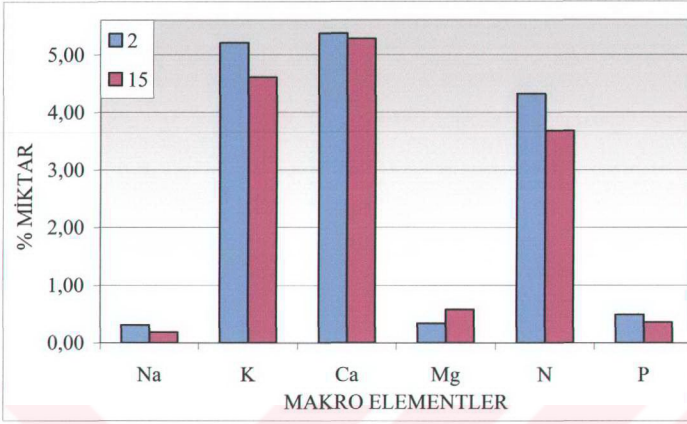
Şekil 4.3. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhana topraklarında makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



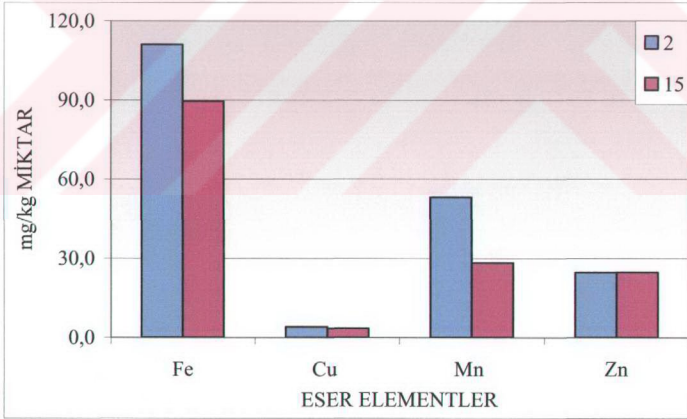
Şekil 4.4. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhana topraklarında eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



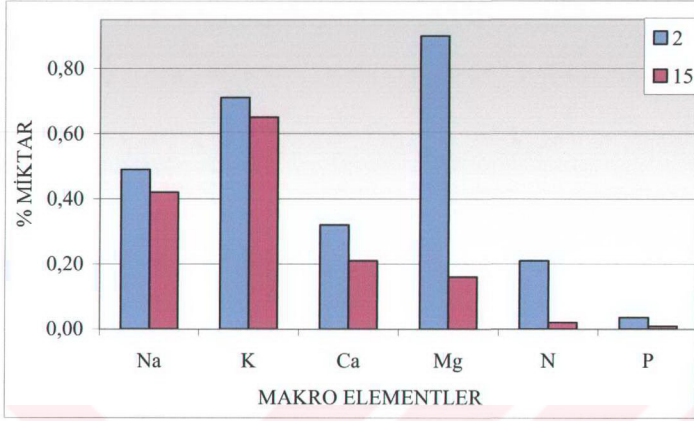
Şekil 4.5. Birbirlerine yakın 3 pilot bölgeden toplanan 7, 11 ve 18 nolu karalâhana topraklarında eser element (Fe ve Mn) içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması (*ppt; binde kısım)



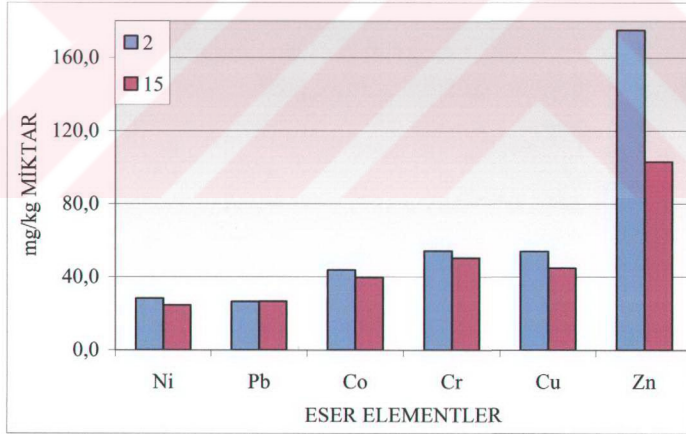
Şekil 4.6. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhanalarda makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



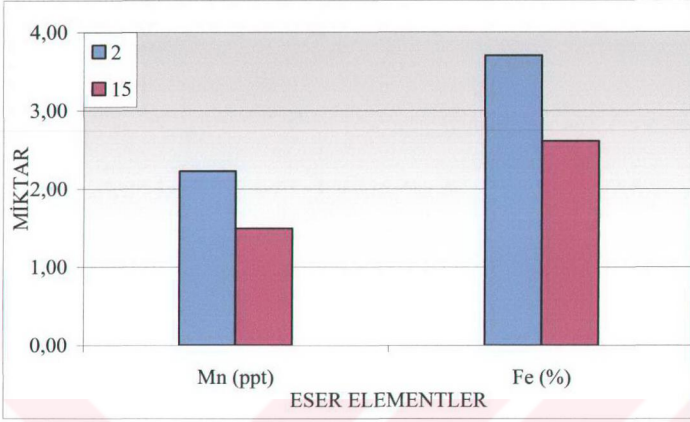
Şekil 4.7. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhanalarda eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



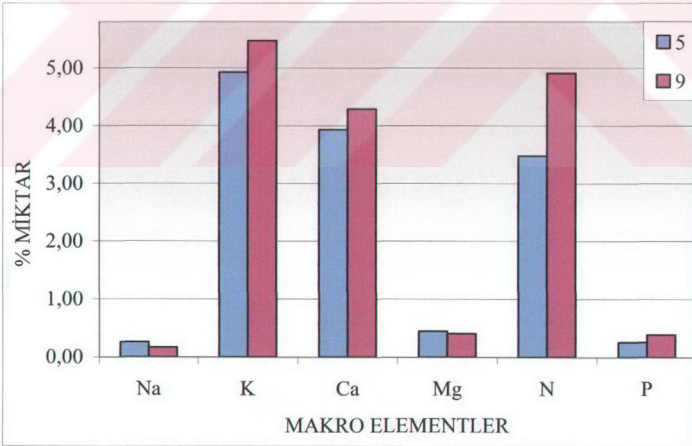
Şekil 4.8. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhana topraklarında makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



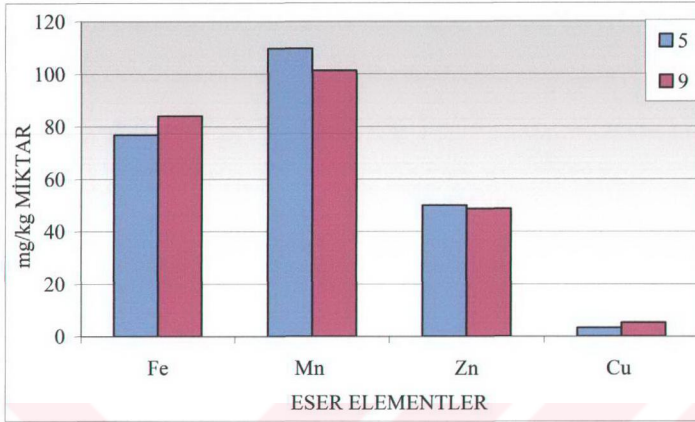
Şekil 4.9. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhana topraklarında eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



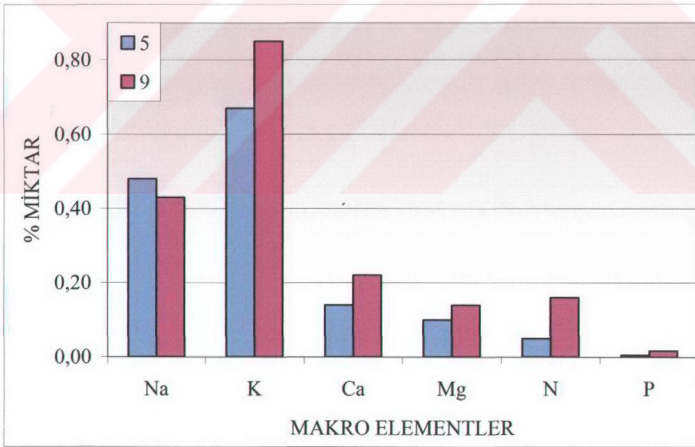
Şekil 4.10. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 2 ve 15 nolu karalâhana topraklarında eser element (Fe ve Mn) içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



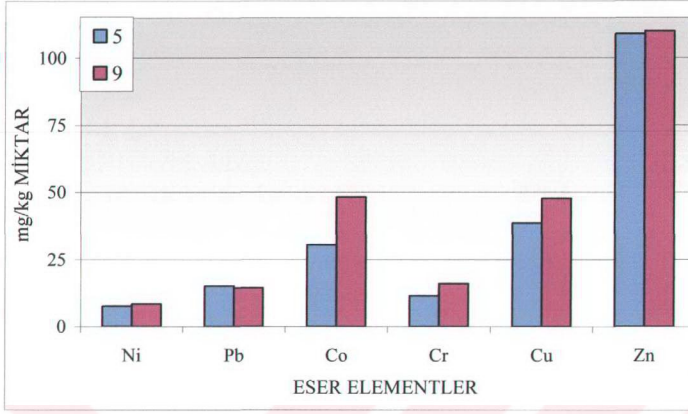
Şekil 4.11. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhanalarda makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



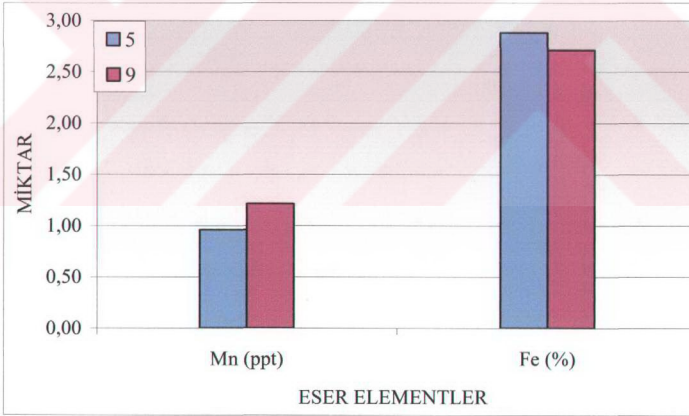
Şekil 4.12. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhanalarda eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



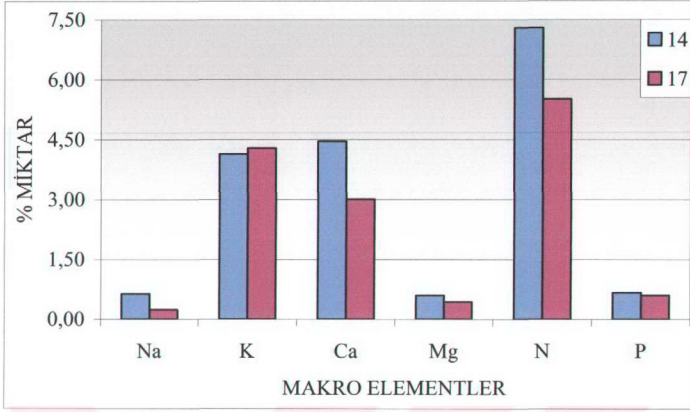
Şekil 4.13. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhana topraklarında makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



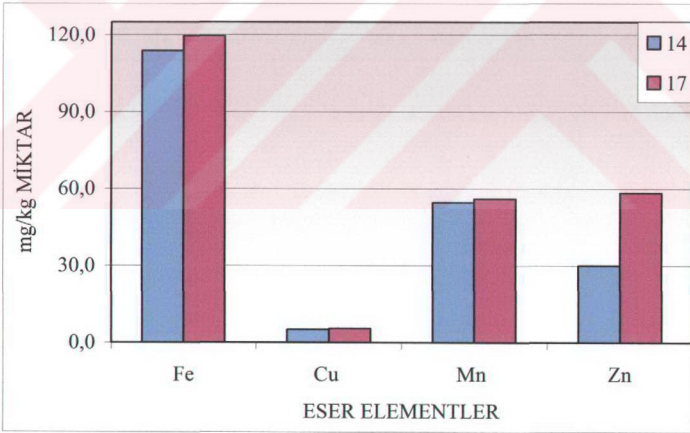
Şekil 4.14. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhana topraklarında eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



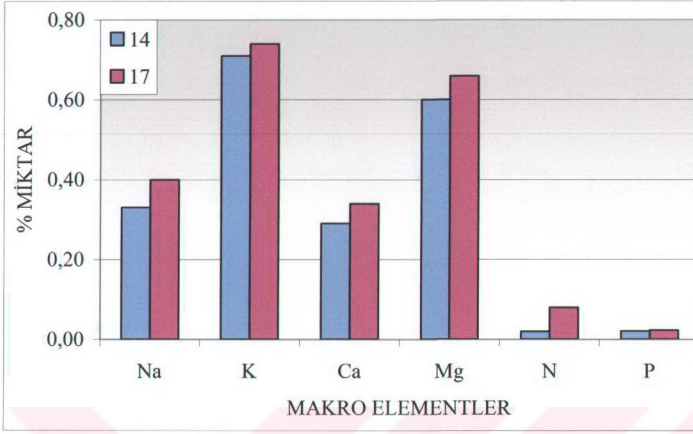
Şekil 4.15. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 5 ve 9 nolu karalâhana topraklarında eser element (Fe ve Mn) içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



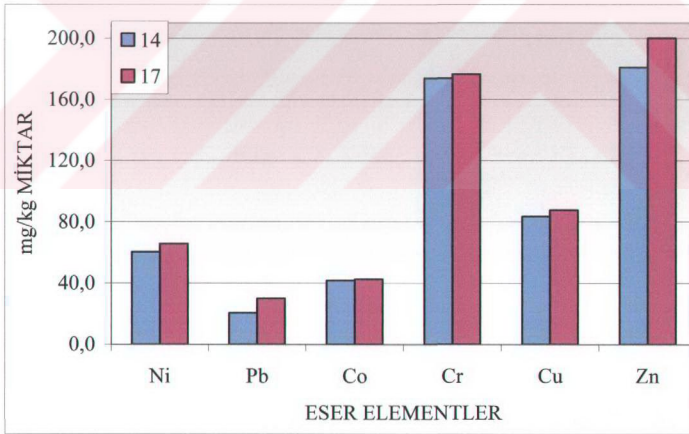
Şekil 4.16. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhanalarda makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



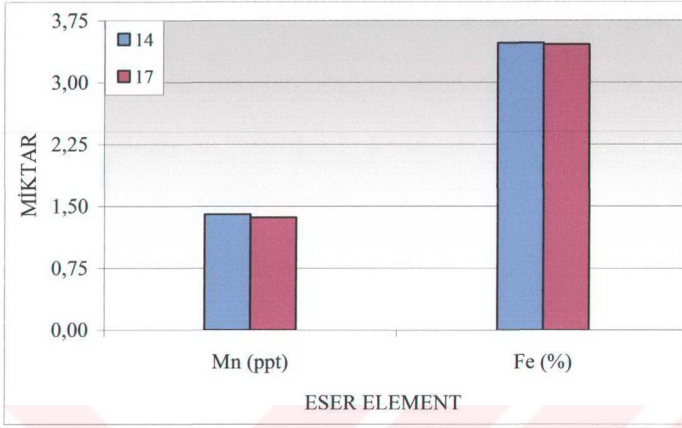
Şekil 4.17. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhanalarda eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



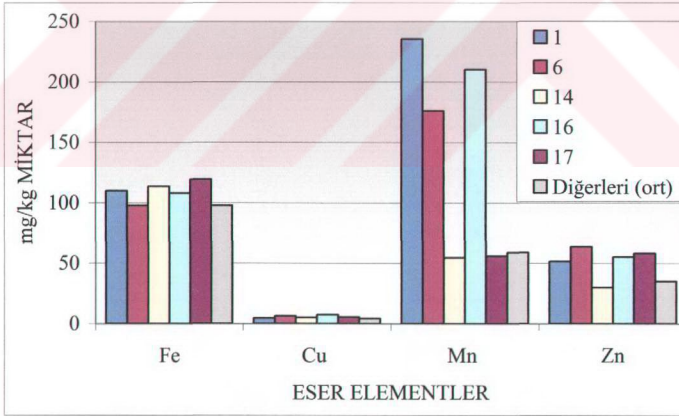
Şekil 4.18. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhana topraklarında makro element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



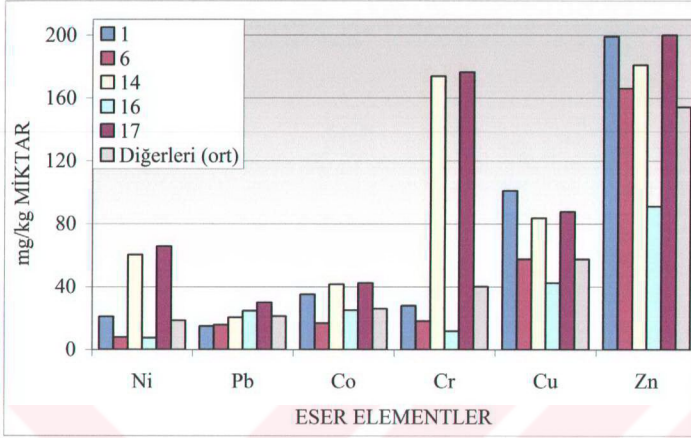
Şekil 4.19. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhana topraklarında eser element içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



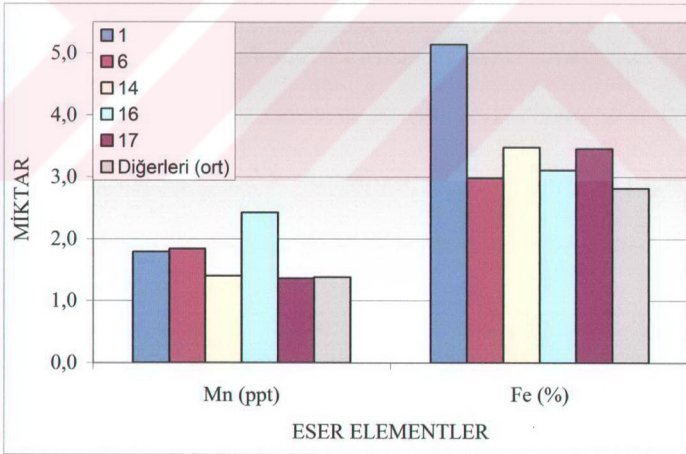
Şekil 4.20. Birbirlerine yakın 2 pilot bölgeden toplanan 14 ve 17 nolu karalâhana topraklarında eser element (Fe ve Mn) içeriklerinin birbirleri ile karşılaştırılması



Şekil 4.21. 1, 6, 14, 16 ve 17 nolu karalâhana numunelerinin eser element içerikleri açısından diğer numunelerle karşılaştırılması



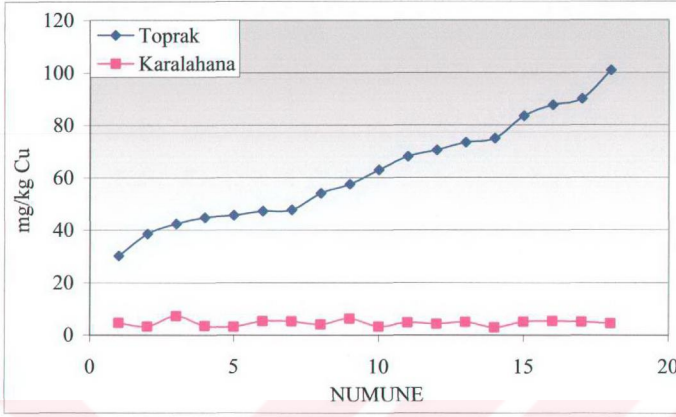
Şekil 4.22. 14 1, 6, 14, 16 ve 17 nolu karalâhana topraklarının eser element içerikleri açısından diğer numunelerle karşılaştırılması



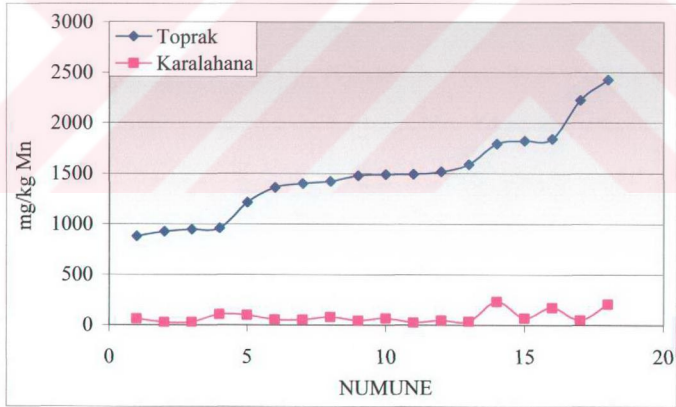
Şekil 4.23. 1, 6, 14, 16 ve 17 nolu karalâhana topraklarının eser element (Fe ve Mn) içerikleri açısından diğer numunelerle karşılaştırılması

Tablo 4.1. Makro ve mikro elementlerin topraktan karalanmaya transfer katsayıları (%)

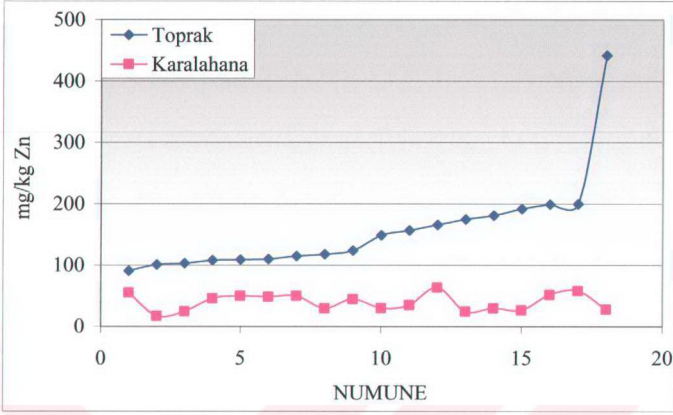
Num. No	Na	K	Ca	Mg	N	P	Fe	Mn	Zn	Cu
1	12.9	956	2048	113	10650	24000	0.21	13.1	26.0	4.5
2	12.6	734	1678	38	2057	1400	0.30	2.4	14.1	7.7
3	7.2	745	1338	114	5550	6750	0.96	3.2	43.4	15.5
4	5.3	663	1442	89	1021	1323	0.32	7.3	20.2	6.3
5	10.7	736	2807	450	6960	5200	0.27	11.4	45.9	8.5
6	7.6	732	1382	170	25000	13333	0.33	9.5	38.5	10.9
7	10.1	584	977	28	2678	1769	0.21	3.1	17.1	4.0
8	11.9	373	814	33	10740	11000	0.24	3.9	25.3	6.8
9	7.9	644	1950	293	3069	2294	0.31	8.3	44.3	11.1
10	6.1	598	126	19	22667	10333	0.45	3.2	42.4	7.0
11	6.0	685	1259	36	11617	1444	0.43	4.6	14.0	7.1
12	4.0	414	278	69	1765	450	0.43	2.2	6.4	5.3
13	11.0	646	1760	49	5725	4000	0.34	3.1	22.4	11.3
14	38.6	583	1538	100	36450	3190	0.33	3.9	16.6	6.1
15	9.0	709	2514	363	18400	4000	0.34	1.9	24.1	7.9
16	5.4	535	829	82	24500	3818	0.35	8.7	60.9	17.3
17	12.0	580	885	67	6888	2609	0.35	4.1	29.2	6.2
18	27.8	437	1492	53	7140	2238	0.24	5.8	36.1	5.7



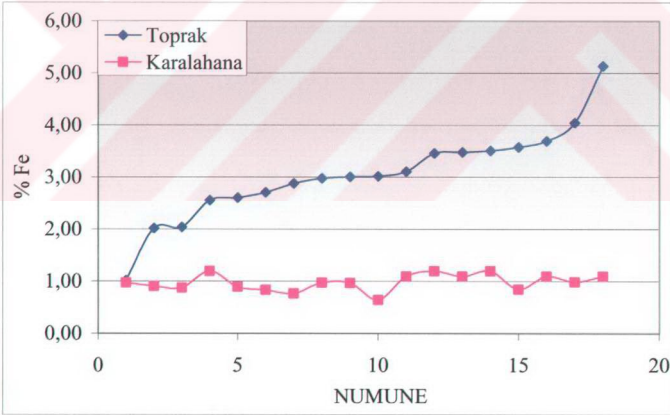
Şekil 4.24. Artan toprak konsantrasyonuna karşın karalâhanaların Cu'ı biriktirmeye karşı eğilimleri



Şekil 4.25. Artan toprak konsantrasyonuna karşın karalâhanaların Mn'ı biriktirmeye karşı eğilimleri



Şekil 4.26. Artan toprak konsantrasyonuna karşın karalâhanaların Zn'yu biriktirmeye karşı eğilimleri



Şekil 4.27. Artan toprak konsantrasyonuna karşın karalâhanaların Fe'i biriktirmeye karşı eğilimleri (Karalâhanalarda Fe konsantrasyonları 10^4 ile çarpılarak gösterilmiştir.)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada özellikle insanlar için önemli bir besin kaynağı olan ve Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yaygın bir şekilde yetiştirilen ve tüketilen karalâhanaların çeşitli besin elementi içerikleri tayin edildi. 18 farklı bölgeden toprakları ile birlikte toplanan numunelerin analizlenmesi ile elde edilen veriler hem birbirleriyle, hem de literatürde bildirilen bazı lahana türlerinin element içerikleri ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar öncelikle Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yetişen karalâhanaların yüksek miktarda besin elementi içerdiklerini göstermiştir. Değişik kesimlerden toplanan numuneler arasında farklılıklar olmasına rağmen, besin elementi içeriği açısından hepsinin de genel olarak bildirilen sınır değerler arasında olduğu görülmüştür. Bazı toprakların, özellikle bazı eser elementleri biraz fazla içermesine karşın, bu aşırılık karalâhanalarda pek gözlenmemiştir. 18 farklı bölgeden toplanan karalâhanalar, ana yola yakın ve ana yoldan uzak olmak üzere iki açıdan incelenmiş ve ana yola yakın numunelerin özellikle eser elementleri biraz daha fazla içerdiği belirlenmiştir. Ancak bu durumun sağlık açısından bir tehlike teşkil edecek boyutlarda olduğu sanılmamaktadır.

Bunun yanında bölgede gelişmiş güzel ekimlerin olması nedeniyle 18 numune içinde 1, 14 ve 17 nolu numunelerin, özellikle topraklarında eser element kirliliği olabileceği düşünülmektedir. Bunlardan 1 nolu numune, Sürmene Bakır İşletmesi'nin hemen yanında, 14 ve 17 nolu numuneler de bir sanayi kuruluşunun yakınındadır. Yani karalâhana ekimi yapan köylülerimizin ekim alanı seçimi konusunda daha dikkatli olmaları gerekmektedir. Önemli bir husus da 14 ve 17 nolu numunelerin topraklarında karalâhananın dışında çeşitli türde başka sebzeler de yetiştirilmektedir ve bu sebzeler Trabzon Meyve-Sebze Hali'ne getirilip halka sunulmaktadır. Her ne kadar karalâhana açısından önemli gibi görünmese de diğer sebzeler açısından durum daha farklı olabilir.

Sonuç olarak önemli bir besin kaynağı olduğu tespit edilen karalâhananın zengin bir besin elementi kaynağı olması sebebiyle tüketilmesi tavsiye edilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abu-Samra, A., Morris, J.S. and Koityohann, S.R., Anal. Chem., 47, 1475–1477.
- Alvarez, S., 2002. Importance of Minerals & Trace Minerals in Human Nutrition, <http://www.mgwater.com/import.shtml>, 20 aralık 2004.
- Arnon, D.I. ve Stout, P.R., 1939. The Essentiality of Certain Element in Minute Quantity for Plants with Special Reference to Copper, Plant Physiol, 14, 371–375.
- Beaufils ER., 1973. Diagnosis and Recommendation Integrated System (DRIS). Natal (South Africa), University of Natal., Soil Science Bulletin No. 1.
- Bellomonte, G. A. Constantine, ve Giammariolo, S. 1987. Comparison of Modified Automatic Dumas Method and The Traditional Kjeldahl Method for Nitrogen Determination in Infant Food, JAOAC, 70, 227–229.
- Beltz, D.F., ve Mellon, M.G., 1947. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 19, 873.
- Bergmann, W., 1992. Nutritional Disorders of Plants, Development, Visual and Analytical Diagnosis, p. 1–741, Gustav Fischer Verlag Jena, Stuttgart.
- Bowen, H.J.M., 1979. Environmental Chemistry of the Elements, Academic Pres, New York, 333.
- Bray, R.H. and Kurtz, L.T., 1945. Determination of Total, Organic and Available Forms of Phosphorus in Soils. Soil Sci., 59, 39–45.
- Bremner, J.M. ve Mulvaney, C.S., 1982. Nitrogen–Total Methods of Soil Analysis Part 2, Chemical and Microbiological Properties, Agronomy Monograph No.9, 595–625, 2nd Ed., Am. Soc. of agron., Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Campbell, C. R. and Plank, C. O., 2004. Foundation for Practical Application of Plant Analysis, <http://www.ncagr.com/agronomi/saesd/sect1.htm#sect1c>, 10 Eylül 2004.
- Cheraskin, E., 2004. Ken Ward's Health and Nutrition Pages, Vitamin and Mineral Supplements, Recommended Daily Allowance (RDA) and Suggested Optimum Nutritional Allowance (SONA), Dr. Emanuel Cheraskin of the University of Alabama http://www.trans4mind.com/personal_development/nutrition/vitamin_Supplements.htm 22 Aralık 2004.
- Clayman, C., 1989. The American Medical Association's Encyclopedia of Medicine, New York, Random House.
- Collins, A., 2004 (a). Information about Mineral Nutrition & Deficiency, Recommended Daily Allowance, Best Food Sources, <http://www.annecollins.com/nutrition/minerals.htm>, 21 Aralık 2004.

- Collins, A., 2004 (b). Diet Foods & Nutrition, Diet Foods for Healty Weight Loss, www.annecollins.com/diet-foods.htm, 21 Aralık 2004.
- Colombo, B. ve Giazzi, G. 1982. Total Automatic Nitrogen Determination. Am. Lab. 14:38–45.
- Crews, H.M., Burrell, J.A. ve McWeeny, D.J., J. Sci. Food Agric., 34, 997–1004.
- Dean, J.R., 2003. Methods for Environmental Trace Analysis, Northumbria University, Newcastle, UK, John Wiley & Sons Ltd, England.
- Didina, J. and Tsalev, D.L., 1995. Hydride Generation Atomic Spectroscopy, Wiley, New York.
- Dumas, J. B. 181. Sur Les Procédés de L'analyse Organique, Annal. de Chimie., XLVII. p. 195-213.
- Duran, C., 2000. Bazı Eser Elementlerin XAD–2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS İle Analizleri, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- EPA method 350B¹, 1996. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils, United States Environmental Protection Agency, National Technical Information Service, Springfield, VA.
- EPA Method 350B², 1996. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils (Optional Method for Sb, Ba, Pb and As), United States Environmental Protection Agency, National Technical Information Service, Springfield, VA.
- Farnham, M.W., Grusak, M.A., ve Wang, M., 2000. Calcium and Magnesium Concentration of Inbred and Hybrid Broccoli Heads, J. Amer. Soc. Hort. Sci., 125, 344–349.
- Flynn, R., Shane, Ball, T. ve Baker R.D., 1999. Sampling for Plant Tissue Analysis, College of Agriculture and Home Economics, New Mexico State University.
- Foy, C.D., Chaney, R.L. ve White, M.C., 1978. The Physiology of Metal Toxicity in Plants, Annu. Rev. Physiol., 29, 511.
- Fuller, C.V., 1978. Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy, London, The Chemical Society.
- Grusak, M.A. ve Pena, D.D., 1999. Improving The Nutrient Composition of Plants to Enhance Human Nutrition and Health, Annual Reiew of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 50,133–161 USA.
- Halilova, H., 1996. Mikroelementlerin Biyojeokimyası ve Çevredeki Yeri, Tarım ve Köy Dergisi, III. 52–53.

- Heaney, R.P. ve Weaver, C.M., 1990. Calcium Absorption from Kale, Amer. J. Clinic. Nutr., 51, 656–657.
- Hesse, P.R., 1972. A Textbook of Soil Chemical Analysis, Chemical Publishing Co. Inc., p.1–21., New York.
- James M.S., 1994. Horticultural Sciences Department, Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, USA http://edis.ifas.ufl.edu/FOOTNOTE_2#FOOTNOTE_2.
- Johnson, I., 2000. *Brassica* Vegetables and Human Health: Glukosinolates in The Food Chain, 3rd ISHS International Symposium on Brassicas and 12th Crucifer Genetics Workshop, 5th–9th September 2000, Abs. No: os02, Horticulture Research International Wellesbourne, CV35, 9EF, UK.
- Kabata–Pendias, A. ve Pendias, H., 2000. Trace Elements in Soils and Plants, CRC Pres, Third Edition, Boca Raton, Florida, USA.
- Kacar, B., 1992. Bitki ve Toprağın Kimyasal analizleri: III–Toprak Analizleri, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları No: 3, Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Kacar, B. ve Katkat, A.V., 1998. Bitki Besleme, Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayın no: 127, Vipaş Yayınları, 3, Bursa.
- Kacar, B. ve Katkat, A.V., 1997. Tarımda Fosfor, Bursa Ticaret Borsası Yayınları No:5, Uludağ Üniversitesi Basımevi.
- Kingston, H.M. ve Jassie, L.B., 1988. (Eds), Introduction to Microwave Sample Preparation, ACS Professional Reference Books, American Chemical Society, Washington, DC.
- Lajunen, H.J., 1992. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Cambridge: Royal Society of Chemistry, pp. 117–125.
- Loneragan, J.F., 1975. The Availability and Absorption of Trace Elements in Soil–Plant Systems and Their Relation to Movement and Concentration of Trace Elements in Plants, Trace Elements in Soils–Plant–Animal Systems, Nicholas, D.J.D. and Egan, A.R., Eds., Academic Press, New York, 109.
- MacDonald A.M.G., 1965. Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, C.N. reilley, Ed., 4, 75, New York: Interscience.
- Marutian, S.A., 1972. Activity of Micro–and Macroelemens in Vine Shoots During Nongrowing Season, Paper Presented at 3rd Coll. Le Controle De L’Alimentation Des Plantes Cultivées, Budapest, 763.

- McGrath, S.P. ve Cunliffe, C.H., 1985. A Similified Method for the Extraction of Metals Fe, Sn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co, and Mn from Sewage Sludges, J. Sci. Food. Agric. 36, 794–798.
- Mengel, D.B. ve Barber, S.A., 1974. Rate of Nutrient Uptake Per Unit of Corn Root Under Field Conditions, Agron. J., 66, 399–402.
- Mengel, K. ve Kirkby, E.A., 1978. Principles of Plant Nutrition, International Potash Institute, Worblaufen–Bern, 593.
- Mohamed, A.E., Rashed, M.N., ve Mofty, A., 2003. Assessment of Essential and Toxic Elements in Some Kind of Vegetables, Ecotoxicology and Environmental Safety, 55, 251–260,
- Moore, D.P., 1972. Mechanisms of Micronutrients Uptake by Plants, Micronutrients in Agriculture, Mortvedt, J.J., Giordano, P.M., and Lindsay, W.L., Eds., Soil Science Society of America, Medison, WI, 17.
- Mott, C.J.B., 1970. Sorption of Anions by Soils, p. 40–53, In: Sorption and Transport Processes in Soils, Soc. Chem. Ind. Monograph No. 37.
- National Academies, 2001. Dietary Reference Intakes (vitamins and minerals, 1997–2001), <http://www.iom.edu/Object.File/Master/7/294/0.pdf>
- Nakahara, T., 1990. Sample introduction in Atomic Spectroscopy, J. Sneddon, Ed. Chapter 10. New York, Elsevier.
- Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe, F.S. ve Dean, L..A., 1954. Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate. US. Dept. Of Agric. Cric. 939, USA.
- Önsel, Ç., 2004. Guatr ve tiroit nodülleri, <http://tiroit.com/default.asp?sayfa=15>. 20 Aralık 2004.
- Pennington, J.A., Bowse ve Churches, 1994. Food Values, Portions Commonly Used, 16th ed., J.B. Lippincott Co., Philadelphia,.
- Peterson, P.J., 1971. Unusual Accumulations of Elements by Plants and Animals, Sci. Prog., 59, 505.
- Prasad, M.N.V. ve Strzalka, K., 1999. Impact of Heavy Metals on Photosynthesis, Heavy Metal Stres in plants, Prasad, M.N.V. ve Hagemeyer, J., Eds., Springer, Heidelberg, 117.
- Samuel, A., 2003. Plants: Diet and Health, City, Conference Centre, London, 11 September 2003, UK.

- Schauss, A.G., 2003. Minerals and Human Health The Rationale for Optimal and Balanced Trace Element Levels, Ph.D. <http://www.traceminerals.com/humanhealth.html>, 01 Kasım 2004
- Schöniger, W., 1955. *Microchim. Acta*, 1955, 123, 1956, 869.
- Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., 1996. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7. Edition, Saunders College Publishing, USA. *Analitik Kimya Temelleri*, Çeviri Ed: Esmâ Kılıç ve Fitnat Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Schulte, E.E., Kelling, K. A., 2004. *Plant Analysis: a Diagnostic Tool*, University of Wisconsin-Madison, <http://www.ces.purdue.edu/extmedia/NCH/NCH-46.html>, 10 Kasım 2004.
- Shkolnik, M.J., 1974. *Microelements in Plant Life*, Izd. Nauka, Leningrad, 323.
- Simon, L., 1999. Heavy Metal Phytoextraction Capacity of Several Agriculture Crop Plant Species, Proc. 5th Int. Conf. Biogeochem. Trace Elements, Vienna, 892, 11–15.
- Skoog, D.A., Holler, J.F. ve Nieman, T.A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Ed.; Saunders, Philadelphia. Çeviri: Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Ed.: Kılıç, E.; Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., 1996. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7. Edition, Saunders College Publishing, USA. *Analitik Kimya Temelleri-2*, Çeviri Ed: Esmâ Kılıç ve Fitnat Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Snow, W., 2004. Minerals: Recommended Intake Levels, 30 June 2004, http://www.supplementquality.com/news/multi_mineral_chart.html, 21 Aralık 2004.
- Sogo, K., Kozo, I. Ve Hiroji, T., 1956. Variation of Mineral Contents of Tea Leaves at Different Position on the Stem, Study of Tea, 15, 85–88.
- Spectrum Analytic Inc, 2002. *Illustrated Guide to Sampling for Plant Analysis*, Spectrum Analytic Inc at 1–800–321–1562, info@spectrumanalytic.com, 22 Kasım 2004.
- Street, J.J. ve Kidder, G., 1997. *Soils and Plant Nutrition*, Soil and Water Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, First Published: January 1989, Revised: June 1997, USA.
- Sweeney, R. A., 1989. Generic Combustion Method For The Determination Of Crude Protein In Feeds: Collaborative Study, JAOAC, 72,770–774.
- Tan, K.H., 1996. *Soil Sampling, Preparation and Analysis*, Marcel Dekker, New York, p.13.

- Tisdale, S.L., Nelson, W.L. ve Beaton, J.O., 1985. Soil Fertility and Fertilizers, 4th Ed. P. 1–754, Macmillan Publishing Company, New York, USA.
- Türk R., 2003. Uludağ Üniversitesi (UÜ) Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr., Bursa, aa ZAMAN 22 Ocak 2003
- Unwin, M., Edom, H., Butterfield, M. ve Heddle R., 2003. Deneylerle Bilim, Çeviri: Feryal Halatçı, Tübitak Yayınları, Ağustos 2003, İstanbul.
- Ure, A.M., 1996.. Single Extraction Schemes for Soil Analysis and Related Applications, Sci. Total Environ., 178, 3–10, Elsevier Science.
- URL–1, 2004. All About Minerals: A Reference and Information Guide, <http://www.aomega.com/minerals.htm#top>, 10 Ekim 2004.
- URL–2, 2004. Beyaz Baş Lahana Tarımı, <http://www.ktae.org/gunceluyg/blahana.htm>, 01 Ekim 2004.
- URL–3, 2004. Lezzetli İlaç: Lahana, http://www.bianet.org/2003/04/09_k/63.htm, 27 Eylül 2004.
- URL–4, 2004. Lahana, <http://www.veganaturel.com/bitki/bitki%281%29.htm>, 20 Eylül 2004.
- URL–5, 2004. All About Minerals: A Reference and Information Guide, 1996–2004 by AlphaOmega Marketing, <http://www.aomega.com/minerals/minerals.htm>, 21 Aralık 2004.
- URL–6, 2004. Hangi Mineral Ne İşe Yarar?, <http://www.anatolya.net/Content.asp?idx=Oo17rZ4>, 21 Aralık 2004.
- URL–7, 2004. Şifalı Bitkiler Sözlüğü: Lahana, [http://www.bitkiseltelevi.com/bitki/bitki\(l\).htm](http://www.bitkiseltelevi.com/bitki/bitki(l).htm), 20 Ekim 2004.
- URL–8, 2004. Çeşitli Sebze Türlerinin Kalori değerleri, <http://www.ailem.com/>, 16 Ekim 2004.
- URL–9, 2004. Plant Analysis, <http://www.gov.on.ca/OMAFRA/english/crops/pub811/2planal.htm>, 18 Eylül 2004.
- URL–10, 2004. What is A General Guideline for Sampling Plant Tissue? <http://hubcap.clemson.edu/~blpprt/bobweb/BOBWEB17.HTM>, 22 Kasım 2004.
- URL–11, 2004. Kalori Rehberi, <http://www.biggllook.com/biggmnu/kalori/kalorisebze.asp> 22 Aralık 2004.
- URL–12, 2004. What's an RDI?, http://www.muscletech.com/FEATURES/VITAMIN_MINERAL_RDI/Vitamin_Mineral_RDI.shtml, 12 Ekim 2004.

URL-13, 2004. Mikrodalga Nedir?, <http://www.populermedikal.com/mikrodalga.asp>.

Varma, A., 1989. CRC Handbook of Furnace Atomic Absorption Spectroscopy, Boca Raton, CRC Press.

Wild, A. ve Jones, L.H.P., 1988. Mineral Nutrition of Crop Plants, Russell's Soil Conditions and Plant Growth, Wild, A., Ed., Longman Sci. Techn. Publ., Harlow, Essex, 69.

Wilkins, M., 1988. Plantwatching, Facts on File Publications, s.119, New York, USA.

Winkler, L.W., 1913. Beitrag zur Titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks, Z. Angew. Chem, 26, 231–232.

Zlotorzynski, A., Critical Rev. Anal. Chem., 25, 43–76.



ÖZGEÇMİŞ

Trabzon'un Of ilçesinde 1972 yılında doğdu. Lise öğrenimini Trabzon Lisesi'nde tamamladıktan sonra sanayi ürünlerinin pazarlandığı bir firmada 6 yıl kadar pazarlama elemanı olarak çalıştı. Daha sonra 1997 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve buradan 2001 yılında mezun oldu. Aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansa başladı ve 2002 yılında yine KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen aynı görevine devam etmektedir. Evli, bir kız babası ve yabancı dili İngilizcedir.

