



U.Ü. Mühendislik-Mimarlık  
Fakültesi 20. Yıl Etkinlikleri

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK-MİMARLIK FAKÜLTESİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

**I. ULUDAĞ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
SEMPOZYUMU**

24-26 Haziran 1996  
BURSA

**B İ L D İ R İ L E R**

**GÖKÇEADA TUZ GÖLÜ ÇAMUR BANYOSUNUN BAZI ESER METAL  
İÇERİĞİNİN AAS İLE BELİRLENMESİ VE SAĞLIK AÇISINDAN İRDELENMESİ**

**Nilgün ÖZPOZAN<sup>\*</sup>, Hakan ARSLAN<sup>\*\*</sup>, Talat ÖZPOZAN<sup>\*</sup>**

<sup>\*</sup>Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KAYSERİ

<sup>\*\*</sup>Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-NİĞDE

**ÖZET-** Gökçeada Çamur Banyosu'nun eser element içeriği FAAS tekniği ile incelendi ve Cr, Pb, Bi, Ni, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Ca, Mg, Ba, As derişimleri belirlendi. Cr ve Cd metallerinin derişimlerinin alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin gözlenebilme sınırının altında kaldığı belirlendi. Mg ve Ca derişiminin ölçülen değerler içinde en yüksek olduğu, Co, Cu ve Ni'in ise gözlenebilenlerin içinde en düşük derişime sahip olduğu belirlendi. Bu elementlerin sağlık açısından önemli çeşitli kaynaklar ışığında irdelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Analiz, belirleme, eser element, Gökçeada, çamur banyosu, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri, AAS.

**ABSTRACT-** Trace metal ion concentrations of the mud bath of Gökçeada region were investigated to determine Cr, Pb, Bi, Ni, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Ca, Mg, Ba, As content by AAS. The concentrations of Cr and Cd were found below the detection limit of flame AAS so they could not be determined. Mg and Ca were higher in concentrations, as expected, and Co, Cu and Ni were the lowest detectable quantities in the samples measured by Flame AAS.

**Keywords:** determination, trace metal, slurry, Gökçeada, mud bath, Atomic Absorbition Spectrophotometry, AAS.

### **1. GİRİŞ**

Gökçeada Ege denizinin kuzeyinde olup Çanakkale'ye 32 km, Gelibolu'ya 18 km uzaklıktadır. Ada; 289 km<sup>2</sup>'lik yüzey alanına sahiptir (Parla et al., 1984). 1990 sayımına göre nüfusu 8500'dür.

Doğal plajları ve çamur banyosu ile ünlü olan ada Türkiye'nin tarihi ve turistik açıdan iyi bilinen bir yöresidir. Sağlık amaçlı kullanılan Tuz Gölü, deniz ile aynı seviyede olup denizden yaklaşık 200 m iç kısındadır. Gerçekte tuz gölü normal bir göl görünümünde olmayıp, çamur kıvamındadır. Gölün yüzeyi kristal tuz tabakası ile kaplıdır. Dermatolojik tedavi ve güzellik amacıyla kullanılan çamuru deriye sürebilmek için üzerindeki kristal tuz tabakası alınmaktadır. Turistik ve sağlık amacı ile adanın dışından gelen insanlar tarafından yaygın olarak kullanılan göl çamurunun kimyasal içeriğinin oldukça ilginç olacağı düşünülerek bu çalışma planlanmış ve çamurun eser metal derişimleri FAAS tekniği kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar biyolojik örneklerdeki metal derişiminin kritik derişimi ile karşılaştırılmıştır (Doğan, 1995).

## 2. DENEY

### 2.1. ÖRNEĞİN ALINIŞI

Bütün çamur örnekleri gölün değişik bölgelerinden yüzeydeki tuz tabakası uzaklaştırıldıktan sonra 15-20 cm derinlikten tıpkı sağlık amaçlı kullanıldığı gibi alındı. Değişik altı bölgeden alınan tüm örnekler karıştırılarak analizi yapılmaya kadar ağzı kapalı şişede, oda sıcaklığında saklandı. Örnek, kahverengimsi-siyah renkte olup kremi kaygan bir yapıya sahiptir. Homojen karışım 3 kısma bölünerek her bir kısım ayrı ayrı analiz edildi.

### 2.2. ANALİZE HAZIRLAMA

Karşımdan alınan yaklaşık onbeşer gramlık çamurlar 110°C de etüvde 2 saat kurutuldu ve her bir örneğin su oranı hesaplandı. Kurutulmuş örneklerin yaklaşık 2 gramı kral suyunda geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda geri soğutucu çıkartılarak karışım kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu işlem 3 kez tekrarlanarak örnek çözündürleştirildi (Demir, 1986). Kuru örneğin üzerine 50 ml 2M HNO<sub>3</sub> eklenerek karışım pıydamlaşmaya kadar ısıldı. Karışım sabit tartıma getirilmiş Gouch krozesinden süzülerek çözünmeyen silikat içeriği ayrıldı ve karışım içindeki silikat yüzdesi hesaplandı. Süzümü 100 mililitreye seyreltilerek AAS ölçümlerine hazır hale getirildi (Allen & Chmshaw, 1974).

### 2.3. ÖLÇÜM KOŞULLARI

Bütün örneklerin analizi Perkin Elmer 3110 Model Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde ve asetilen/hava alevinde yapıldı ve gaz akış hızları asetilen için 2.5 l/s ve hava için ise 6 l/s olarak ayarlandı. Her bir metal ölçümüne ait parametreler Çizelge.1'de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle ilgili parametreler.

Element	Işın kaynağı	$\lambda$ ,nm	Slit gen., nm	Akım, mA
Cr	Cathodeon	357.0	0.7	12
Pb	"	217.0	0.7	15
Bi	"	223.0	0.2	12
Co	"	304.4	0.2	30
Ni	"	341.5	0.2	30
Cu	Perkin-Elmer	324.7	0.7	15
Fe	Cathodeon	248.3	0.2	30
Mn	"	279.5	0.2	20
Zn	"	214.8	0.7	10
Cd	"	229.5	0.7	8
Ca	"	422.7	0.7	6
Mg	"	202.6	0.7	6
Ba	"	553.6	0.2	25
As	"	193.7	0.7	15

### 2.4. STANDART ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

İncelenen her bir elementin 1000 ppm'lik stok çözeltileri Merck Firmasının analitik saflıktaki ilgili tuzlarından hazırlandı :  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2 \cdot H_2O$ ,  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $MnSO_4 \cdot H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $As_2O_3$ . Daha sonra her bir elementin optimum çalışma derişim aralığında olacak şekilde 2M  $HNO_3$  içinde 6 ayrı standart çözeltisi ve 14 elementi içeren yine 2M  $HNO_3$

ortanındaki 6 ayrı karışım çözeltileri hazırlandı (Black, 1965). Her bir element için kalibrasyon eğrileri en küçük kareler yöntemi kullanılarak elde edildi. Elementler için elde edilen kalibrasyon doğrularının denklemleri Çizelge.2 ' de toplu olarak görülmektedir.

Çizelge.2 Elementlerin kalibrasyon doğru denklemleri ve bulunan derişimleri.

Element	Doğrusal aralık $\mu\text{g} / \text{ml}$	Kalibrasyon Doğru denklemleri	Derişim, $\mu\text{g} / \text{g}$ örnek
Cr	5.0 - 50.0	$y = 1.1110 x + 0.0456$	GSA
Pb	2.0 - 20.0	$y = 4.2154 x + 0.3346$	$361 \pm 28$
Bi	5.0 - 50.0	$y = 0.9329 x + 0.4143$	$108 \pm 6.5$
Co	1.0 - 10.0	$y = 22.5263 x - 2.8421$	$18.36 \pm 0.13$
Ni	2.0 - 12.0	$y = 4.3500 x - 0.5571$	$39.7 \pm 1.6$
Cu	1.0 - 10.0	$y = 15.6399 x - 0.3089$ *	$32.4 \pm 3.9$
Fe	1.0 - 10.0	$y = 22.5602 x - 0.7153$	$9591 \pm 410$
Mn	0.5 - 5.0	$y = 9.0278 x - 0.0455$	$1272 \pm 140$
Zn	0.2 - 2.0	$y = 82.6433 x + 2.2730$	$648 \pm 18$
Cd	0.2 - 2.0	$y = 53.3703 x + 0.8720$	GSA
Ca	5.0 - 50.0	$y = 19.2502 x + 0.0033$	$22147 \pm 36$
Mg	10.0 - 60.0	$y = 2.8821 x + 2.8221$	$34261 \pm 13$
Ba	20.0 - 150.0 *	$y = 0.0742 x - 0.2844$	$3112 \pm 84$
As	40.0 - 150.0	$y = 0.5420 x - 1.4873$	$2566 \pm 43$

GSA: Gözlenebilir Sınır Altında

### 3. TARTIŞMA VE SONUÇ

İncelenen çamur örneklerinin ortalama yoğunluğu  $1.516 \pm 0.001$  g/ml olarak bulundu. Çamurdaki su miktarı % 50.4 ve çamurun kurutulmuş kısmındaki silikat miktarı ise % 37.59 olarak hesaplandı. 1/l oranında saf su ile seyreltilmiş çamur örneğinin pH değeri 7.74 olarak ölçüldü. FAAS ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen her bir metale ait derişim  $\mu\text{g}$  metal/g kuru örnek olarak Çizelge.3.de herbir metalin vücut için bilinen yarar ve toksik etki sınır değerleriyle birlikte verilmiştir.

Çizelge.3 İncelenen elementlerin derişimleri, bilinen yarar ve zararları.

Element Simgesi	Çamur Deriş. $\mu\text{g/g}$	Bilinen Zararları	Bilinen Yararları
Cr	GSA	Ekzama oluşturur, böbreklere zarar verir, kanserojen etkilidir.	Karbonhidrat çevriminde etkin rol oynar, İnsülin etkisini düzenler. Günlük doz max 200 $\mu\text{g}$ .
Pb	361 $\pm$ 28	Ağızdan alındığında 1 g lık doz öldürücü, solunumla alınrsa daha zararlı. Toksik sınır: 80 $\mu\text{g}/100$ ml kan.	Fizyolojik etki derişimi tam bilinmemektedir.
Bi	108 $\pm$ 6.5	Deri yoluyla zehirleyici etkisi yok. Solunum ve sindirimle alınrsa yorgunluk, hafıza kaybı, yürüme zorluğu ve kanserojen etkisi var. Günlük max. doz 20 g.	
Co	18.36 $\pm$ 13	Daha çok solunum yoluyla alındığında zararlı olduğu bilinmek tedir. Havada max. değer 0.5 $\text{ng}/\text{m}^3$ olmalıdır. Deri ile kısa süreli temasında kaşıntı, uzun süreli temasta ise ekzama görülebilir.	DNA sentezi protein metabolizmasında biyolojik işlevi var. B-12 vitamininin yapısında bulunur. Günlük gerekli doz 5 $\mu\text{g}$ hesaplanmıştır.
Ni	39.7 $\pm$ 1.6	Solunum yoluyla alındığında zararlıdır ve kanserojen etki gösterir. Deri yoluyla alındığında hassas kişilerde allerji ve dermatit görülmüştür.	Bazı enzimleri aktiflediği sanılmaktadır. Demirin vücutta daha iyi değerlendirilmesinde yardımcı olur.

Cu	32.4 ± 3.9	Kanda 0.9 mg/L düzeyi üst sınırdır. Ağızdan alındığında ve yanık ciltle temasında toksik etki gösterir.	Demiri faydalı kılar, kalp damarlarının duvar elastikliğini sağlar.
Fe	9591 ± 410	Tozları üst solunum yolları için iritandır. Solunum ve ağızdan alınmakla zehirlenme yapar.	Kanda O <sub>2</sub> taşır, kan tepkimelerini düzenler, bazı enzimlerin yapı taşıdır.
Mn	1272 ± 140	Toksitesi insanlarda kronik manganizim hastalığı oluşturur. Solunum kanalı ile öldürücü dozu bitiniyor. Normalde 2.5 µg/L olan düzey akut kronik yetmezliklerinde çok yükselir.	Enzimlerin yapısında bulunur, bağ dokusu yapımına, tire oluşumuna, protein ve yağ asitleri sentezine katkıda bulunur. Günlük gerekli doz 2-5 mg'dır. Sara tedavisinde kullanılır.
Zn	648 ± 18	Karaciğer, böbrek ve plazmada birikmesine karşılık büyük ölçüde idrarla atılması nedeniyle pek toksik etkisi yoktur.	Enzim ve hormonların bileşiminde aktifleyici ve katalizör olarak etkilidir. Ayrıca yara iyileşmesinde amino asit çevriminde, karanlıkta görme güçlüğü tedavisinde, vücut savunma sisteminde gereklidir. Günlük gerekli doz erişkinlerde 20 mg/gn'dür.
Cd	GSA	Çok toksik, gece terlemesi ve ateş yükselmesi yapar. Havada 1 mg/m <sup>3</sup> bile öldürücüdür.	

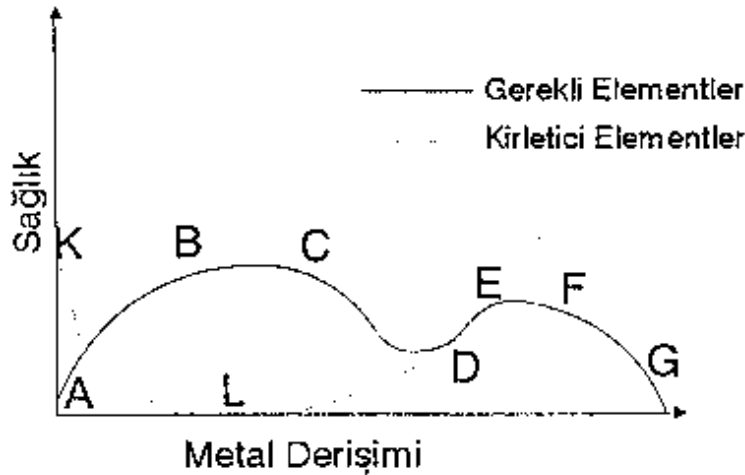
Ca	22147 ±36		İskelet yapısının ana formülü hidrok siapatittir. Sinir ve kas fonksiyonu, hormonal ve enzim aktivasyonu, kan pıhtılaşması, membranların geçirgenliğinde önemli rol oynar. Normal değeri serumda %8.5-10.5'dir.
Mg	34261 ±13	Mukozalar için irritandır, deri altı dokusuna yerleşerek tümör oluşturur. Serum düzeyi 1.6-2.6 µeq/L.	Beslenme için gerekli olan asal elementlerdendir. eksikliğinde organ ve enzimlerde fonksiyonel bozukluk görülür.
Ba	3112 ±84	Tuzları için öldürücü doz 1-3 g MAK değeri 0.5 mg/m <sup>3</sup> ağızdan alındığında bulantı, kusma karın ağrısı yapar. Tozu ve buharı solunduğunda zehirlenme yapar. Yüz ve boyun kaslarında sertleşme, solunum zorluğu, kalp ritminde yavaşlamaya neden olur.	Etki mekanizması tam bilinmemesine rağmen vücut için temel elementlerden biri olarak biliniyor.
As	2566 ±43	Arseniğin trioksiti çok toksik olmasına karşılık metalik ve beş değerli bileşikleri daha az zehirlidir.	Önceleri Mg ile deri kanamalarının tedavisinde kullanılırken kanser korkusu nedeniyle terk edilmiştir.

Kaynaklar: (Özalp, 1978a; Özalp, 1978b; Avsarhoglu, 1968; Türkiye Maden Suları, 1970; Fiabane and Williams, 1977; Dogan, 1995)

Bir eser element için gerekli deyim "eğer element bütün sağlıklı dokularda bulunuyorsa, farklı hayvan ve insanlardaki derişimi hemen hemen sabit ise ve bünyeden atıldığında



tedavi edilebilir fizyolojik anormallikler ortaya çıkıyor ve bu elementler tekrar alındığında etki ortadan kalkıyorsa" kullanılır. Bu tanıma uyan 18 element vardır. Bunlar C, N, O, P, S, Cl, I, H, Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo elementleridir. Ayrıca bir grup element daha vardır ki bunlarsız yaşam mümkündür. Fakat bulunmadıklarında sağlık bozuklukları görülür. Bunlara yararlı elementler denir. Bu gruptaki bilinen elementler Si, F, Br, Sn, Ni, V, Cr, Se dir. Bu tanımların dışında kalan bir dizi element daha vardır ki bunlar hemen hemen her dokuda bulunurlar. Ancak derişimleri değişkendir ve fizyolojik etkileri tanımlana mamıştır. Bunlara gereksiz veya kirlotici elementler denir. İster gerekli ister yararlı isterse gereksiz olsun bütün elementlerin belli organ veya sıvılardaki nitelik ve niceliğine bağlı olarak belli biyolojik etki spektrumları vardır. Şekil.1 bir organın sağlıklı oluşunun o organdaki element derişimine nasıl bağlı olduğunu göstermektedir. Elementin derişimi A dan B ye doğru arttığında organ adım adım daha sağlıklı hale gelmektedir. B-C aralığında organ en sağlıklı halindedir. Element derişimi artmaya devam ettiğinde toksik etki görülmeye başlar ve sağlık bozuklukları görülür. Bu durum D'ye kadar devam eder. D, E bölgesi, ilaç olarak alınan bu elementlerin farmakolojik etkisini göstermektedir. Böylece sınırlı da olsa E-F düzlüğü boyunca sağlıklı olmak mümkün olmaktadır. Ancak, doz artırıldığında, tekrar hızlı bir sağlık bozukluğu görülmektedir. Öte yandan gereksiz ve toksik bir element bünyeye alındığında K-I. boyunca sağlıkta hızlı bir düşme



Şekil.1 Biyolojik sistemlerde eser element-sağlık eğrisi.

ve hatta ölüm görülmektedir. Ancak bu elementlerin bazıları sağlıklı bir bünyeye ilaç olarak veya herhangi bir yoldan alındığında, sağlığın kazanılmasına da katkıda bulunabilmektedir (L-D eğrisi). Böyle bir eğrinin şekli elementten elemente değişmektedir. Bazılarında elementin sağlıklı olma derişim aralığı (B-C) daha geniş, bazılarında ise dardır. Bazılarında fayda derişimi ile zehirlilik derişimi birbirine çok yakın, bazılarında ise uzaktır. Bir elementin sağlıklı olmak için gerekli derişimi, başka bir elementin derişimi ile doğrudan ilişkili olabilmektedir. Bunlardan birinin derişimi arttığında ötekinin derişimi azalmaktadır. Örneğin demir ile kobalt, bakır ile nangan, bakır ile molibden, bakır ile çinko ve kalsiyum ile potasyum derişimleri arasında ters bir ilişkinin bulunduğu bilinmektedir. Birçok elementin, çok az derişimi toksik veya kanserojen etki gösterir. Örneğin Berilyum, İtiryum, Arsenik, Selen, Kadmiyum, Kurşun, Bizmut bu elementlerdendir.

#### KAYNAKLAR

- Allen, S.E., Chinshow H.M., 1974, *Chemical Analysis of Ecological Materyals*, John Willey, New York
- Avşarhoğlu, M., 1968, *Türkiye Kaptıcaları ve İşmeleri Klavuzu*, Ankara
- Black, C.A., 1965, *Methods of Soil Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs
- Demir, M., 1986, *Dissertation*, İnönü Üniversitesi, Malatya
- Doğan, M., 1995, *Eser Elementlerin Biyolojik Önemi*, Ders Notu, Kayseri
- Fiabane, A.M. and D.R. Williams, D.R., 1977, *The Principles of Bio-inorganic Chemistry*, Chemical Society Monogram Series, London
- İstanbul Üniv. Tıp F. Hidro-Klimatoloji Kürsüsü, 1970, *Türkiye Maden Suları-1*, İstanbul,
- Özalp<sup>b</sup>, M.N., Uzunismail H., Bingöl F., 1978a, *SSK Gen.Müd.Yay. No:322*, Ankara
- Özalp<sup>b</sup>, M.N., Bingöl F., Ögüş A., 1978b, *SSK Gen. Müd.Yay. No:334*, Ankara
- Parla, T. et al., (Ed.), 1982, *Yurt Ansiklopedisi*, Anadolu Y. A.Ş., Vol3, pp 1875, İstanbul
- Ure, A.M., Ewen, G.J., Mitchell, M.C., 1980, *Anal. Chim. Acta.*, 118, 1-9