



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Endüstriyel atık sul. ağır
met. su süm. ile uzakl.

Yüksek Lisans Tezi

Ömer Saltabaş

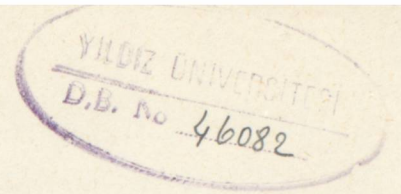
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot R 361
: 100
Alındığı Yer : Fen Bil. Enstitüsü.....
Tarih : 23/3/1992
Fatura : -
Fiyatı : 20.000 TL.
Ayniyat No : 1/1
Kayıt No : 48242
UDC :
Ek :

*

1. 9.

KÜTÜPHANE DOK. DAİ. BAŞKANLIĞI



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN
AĞIR METALLERİN
SU SÜMBÜLÜ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

Bu çalışmanın hazırlanması sırasında bilgi ve
tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli hocam
Yer.Doç.Dr. Göknel AKGİN'e teşekkür ederim.

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖMER SALTABAŞ



3.1.2. NİMYASAL MADDELER VE ÇÖZÜCÜLER	27
3.2. ÇÖZELTİLER	27
İÇİNDEKİLER	28
3.4. DENEYLERİN YAPILMASI	SAYFA
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. GENEL BÖLÜM	3
2.1. SU SÜMBÜLÜ	3
2.2. TÜRKİYE ŞARTLARINDA BİTKİLERİN YETİŞTİRİLMESİ	5
2.3. AĞIR METALLERİN BİTKİLER TARAFINDAN ABSORBSİYONU	7
2.4. İNCELENEN AĞIR METALLER	8
2.4.1. KROM	8
2.4.1.1. GENEL BİLGİLER VE KULLANIM ALANLARI	8
2.4.1.2. BELİRLEME YÖNTEMLERİ	11
2.4.1.2.1. Difenil Karbazid Yöntemi	11
2.4.2. BAKIR	14
2.4.2.1. GENEL BİLGİLER VE KULLANIM ALANLARI	14
2.4.2.2. BELİRLEME YÖNTEMLERİ	15
2.4.2.2.1. DİTİOKARBAMAT YÖNTEMLERİ	16
2.4.3. NİKEL	18
2.4.3.1. GENEL BİLGİLER VE KULLANIM ALANLARI	18
2.4.3.2. BELİRLEME YÖNTEMLERİ	19
2.4.3.2.1. DİMETİLGİLİOKSİM YÖNTEMİ	20
2.5. METAL KAPLAMA	22
2.5.1. KROM, BAKIR VE NİKEL BANYO BİLEŞİMLERİ	22
2.5.2. METAL SANAYİ ENDÜSTRİSİNDE KROM, BAKIR VE NİKEL	23
3. KAYNATIK KRİTERLERİ	25
3. DENEYSEL BÖLÜM	27
3.1. KULLANILAN MADDELER	
3.1.1. BİTKİ	27

3.1.2. KİMYASAL MADDELER VE ÇÖZÜCÜLER	27
3.2. ÇÖZELTİLER	27
3.3. ARAÇ VE GEREÇLER	28
3.4. DENEYLERİN YAPILMASI	29
3.4.1. DENEY KOŞULLARI VE BİTKİLERİN DENEYE HAZIRLANMASI	29
3.4.2. LABORATUVAR UYGULAMASI	29
3.4.3. ÖRNEKLERİN ALINMASI	30
3.4.4. ENDÜSTRİYEL UYGULAMA	32
3.4.5. DİGESTİON (SİNDİRİM) İŞLEMİ İLE HAZIRLANAN KROM	34
3.5. YÖNTEMLER	35
3.5.1. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLER	35
3.5.2. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLER	39
3.5.2.1. DİFENİLKARBAZİD YÖNTEMİ İLE TOPLAM KROM TAYİNİ	39
3.5.2.2. SODYUM DİETİLDİTİOKARBOMAT YÖNTEMİ İLE BAKIR TAYİNİ	43
3.5.2.3. DİMETİLGLOKSİM YÖNTEMİ İLE NİKEL TAYİNİ	43
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1. SONUÇLAR	47
4.1.1. LABORATUVAR UYGULAMASI	47
4.1.2. ENDÜSTRİYEL UYGULAMA	47
4.1.2.1. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE YAPILAN TAYİNLER	51
4.1.2.2. UV SPEKTROFOTOMETRESİ İLE YAPILAN TAYİNLER	51
4.1.3. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ	56
4.2. TARTIŞMA	58
5. KAYNAKLAR	

Tablo 8- AAS ile 1. Tank Örneği ile Yapılan Deney

Sonuçları

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1- Su Sümbülü ile 2. Tank Örneği ile Yapılan

Şekil 2- Su Sümbülünün Ağır Metal Alımının incelendiği

Deneylerin Akış Şeması 3. Tank Örneği ile Yapılan

Şekil 3- AAS ile Hazırlanan Krom Standart ölçü Eğrisi

Şekil 4- AAS ile Hazırlanan Bakır Standart ölçü Eğrisi

Şekil 5- AAS ile Hazırlanan Nikel Standart ölçü Eğrisi

Şekil 6- Difenil Karbazit Yöntemi ile Hazırlanan Krom

Standart ölçü Eğrisi

Şekil 7- Difenil Karbazit Yöntemi ile Hazırlanan Krom

Standart ölçü Eğrisi

Şekil 8- Na-DDTC Yöntemi ile Hazırlanan Bakır Standart

ölçü Eğrisi

Şekil 9- Dimetilglioksim Yöntemi ile Hazırlanan Nikel

Standart ölçü Eğrisi

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1- Su Kirliliği Yönetmeliği Deşarj Noktası Sınır Değerleri

Tablo 2- Önemli Kirletici Kaynakların Bazı Endüstriyel Atık Su Değerleri

Tablo 3- Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinde Krom, Bakır ve Nikel'in Çalışma Şartları

Tablo 4- Krom Çözeltisi ile Yapılan Deney Sonuçları

Tablo 5- Bakır Çözeltisi ile Yapılan Deney Sonuçları

Tablo 6- Nikel Çözeltisi ile Yapılan Deney Sonuçları

Tablo 7- Fabrikanın Biriktirme Tanklarındaki Krom, Bakır ve Nikel Konsantrasyonları

Tablo 8- AAS ile 1. Tank örneği ile Yapılan Deney

Sonuçları

Tablo 9- AAS ile Yapılan 2. Tank örneği ile Yapılan

Deney Sonuçları

Tablo 10- AAS ile Yapılan 3. Tank örneği ile Yapılan

Deney Sonuçları

Tablo 11- AAS ile 4. Tank örneği ile Yapılan Deney

Sonuçları

Tablo 12- UV Spektrofotometresi ile 1. Tank örneği ile

Yapılan Deney Sonuçları

Tablo 13- UV Spektrofotometresi ile 2. Tank örneği ile

Yapılan Deney Sonuçları

Tablo 14- UV Spektrofotometresi ile 3. Tank örneği ile

Yapılan Deney Sonuçları

Tablo 15- UV Spektrofotometresi ile 4. Tank örneği ile

Yapılan Deney Sonuçları

seyreltildikten sonra ÖZET Örneğin 6 adet aynı kon-
sentrasyonlarda olmak üzere 1'er litre alındı. Birbiri-
Ağır metaller çeşitli kaynaklardan ve bir çok endüstri-
rine benzer 6 adet bitki bu çözeltiler içerisinde ko-
atıklarından çevreye geçerek doğal dengeyi bozmaktadır.
narak 24 saat bekletildi. Çözeltilde kalan ve bitkiye
Bunlardan ülkemiz için önemi büyük olan krom, bakır ve
geçen ağır metal konsantrasyonları Atomik Absorbsiyon
nikelin yarattığı kirliliğin kaynağında doğal sistemler-
Spektrofotometrik ve UV Spektrofotometrik yöntemlerle
le absorblanarak uzaklaştırılması önem taşımaktadır.
tayin edildi.

Bu çalışma iki kısımda yapılmıştır. Çalışmanın birinci
Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik ve UV Spektrofoto-
kısını laboratuvar uygulaması, ikinci kısmını ise en-
düstriyel uygulaması içermektedir. Laboratuvar uygulama-
sında kaplama fabrikasının atıklarından olan ağır me-
tallerden krom, bakır ve nikel'in Su Sümbülü ile u-
zaklaştırılması düşünülmüştür. Bu amaçla belirli kon-
sentrasyonlarda krom, bakır ve nikel çözeltileri ayrı
ayrı hazırlanarak her bir çözeltiden aynı konsantras-
yonlarda olmak üzere 6 adet birer litrelik örnekler
Laboratuvar ve Endüstriyel uygulamalarından elde edilen
alındı. Birbirine benzer 6 adet bitki, 24 saat süreyle
Su Sümbülünde krom, bakır ve nikel alımının olduğu
bu örnek çözeltiler içerisinde bekletilerek, bitkiye
sonuçlarından bu bitkinin Türkiye pazarlarında endüstri-
yel atıklara uygulanabileceği görüldü.
maya çalışıldı.

Laboratuvar uygulamasından alınan olumlu sonuçlar doğ-
rultusunda endüstriyel uygulamaya geçildi. Bu amaçla bir
metal kaplama fabrikasından alınan atıklar Su Sümbülü
bitkisiyle temizlenmeye çalışıldı. Endüstriyel uygulamada
arıtma ünitesine gönderilmek üzere 3 ayrı tankta top-
lanan atıklardan ve arıtma ünitesinin çıkış suyu tan-
kından belirli hacimlerde örnekler alındı. Her bir ör-
nekteki ağır metal konsantrasyonları önceden tayin e-
dildi. Tanklardan alınan bu örnekler belirli oranlarda

seyreltildikten sonra, her örnekten 6 adet aynı konsantrasyonlarda olmak üzere 1'er litre alındı. Birbirine benzer 6 adet bitki bu çözeltiler içerisinde konsantrasyonunda 24 saat bekletildi. Çözeltide kalan ve bitkiye geçen ağır metal konsantrasyonları Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik ve UV Spektrofotometrik yöntemlerle tayin edildi.

Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik ve UV Spektrofotometrik yöntemlerden elde edilen sonuçlar t- ve F- testleri yardımıyla karşılaştırıldı.

Her iki testten alınan sonuçlardan, iki yöntem arasında doğruluk ve kesinlik açısından önemli bir fark olmadığı, bu tayinlerde iki yöntemin de uygulanabileceği anlaşıldı.

Laboratuvar ve Endüstriyel uygulamalarından elde edilen Su Sümbülünün krom, bakır ve nikel'i alımının olumlu sonuçlarından bu bitkinin Türkiye şartlarında endüstriyel atıklara uygulanabileceği görüldü.

SUMMARY

Water Hyacinths tested for Chromium, Copper and Nickel accumulation under laboratory conditions and industrial waste waters exhibited a pronounced ability to absorb and accumulate the metals. All experiments were performed in the laboratory at a constant temperature (20 ± 1 C) and constant relative humidity. The experiments were completed within 24 hours after this, all plants were dried subjected to nitric acid digestion. These digests were analyzed by Atomic Absorption and UV Spectroscopy. Total Chromium, Copper and Nickel were determined in waste waters and plants.

The Water Hyacinth, *Eichhornia crassipes*, has been proposed as an inexpensive alternative for removing heavy metals pollutants from industrial effluents.

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Sanayinin gelişmesi insanoğlunun birtakım sorunlarını çözümlendiği gibi, yenilerini de beraberinde getirmiştir. Bunların en önemlilerinden birisi de su kirliliğidir. Endüstrinin çeşitli dallarının atıklarından gelen ağır metaller akarsu, göl ve denizlerimize gelerek suda yaşayan canlılara ve bunlarla beslenen kara canlılarına zarar vermektedirler. Bu ağır metal kirliliğinin kaynağında absorblanarak giderilmesi uygun yollardan birisidir. Şuana alınarak çok sayıda deney yapılmıştır. Ağır metallerden krom, bakır ve nikel ilk hem laboratuvarda hem de doğal yollarla uzaklaştırılmıştır. Bu ağır metallerden krom çevreye; metal kaplama işlemlerinde kullanılan krom asit banyosu ve durulama sularından, büyük miktarlarda ülkemizde yaygın olan deri sanayiinden, boyar maddelerin, patlayıcıların, kağıt, seramik, özel çelik ve metalik krom alaşımlarının üretiminden geçmektedir. Bakır önemli miktarlarda metal kaplama sanayiinden, kağıt ve mukavva fabrikalarından, petrol sanayiinden, metal işleme ve döküm fabrikalarından, ayrıca tarım ülkesi olmamız nedeni ile meyva ağaçlarının korunmasında en çok kullanılan koruyucu ilaçlardan birisi olan Bordo bulamancından, tarım ilacı olarak kullanılan bakır oksit klorürden ve birçok endüstri kuruluşlarının atıklarından çevreye geçmektedir. Nikel metal kaplama banyolarından, çeşitli alaşım üretimlerinden, cam ve seramik sanayinden çevreye geçmektedir.

Ülkemiz için önemli olan krom, bakır ve nikel'in kirlilik ortamından absorblanarak uzaklaştırılması için ayrıntılı çalışmalar yapılması gerekmektedir. Kirli suların doğal yöntemlerle temizlenmesinde son yıllarda, Su Sümbülü'nden [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms]- Water Hyacinth- yararlanılmaktadır. Bu konuda çok sayıda araştırma ve uygulama yapılmıştır (1-24).

Bu çalışmada, Türkiye'de yetiştirilen Su Sümbülü'nün kullanıldığı sırada sıcaklık, ışık ve realif nem koşulları göz önüne alınarak çok sayıda deney yapılmıştır. Ağır metallere krom, bakır ve nikel'in hem laboratuvarda hazırlanan çözeltilerden, hem de metal kaplama fabrikasından alınan atık örneklerinden Su Sümbülü ile temizlenmesi incelenmiştir. Analizler Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ve UV spektrofotometresi ile yapılmıştır.

Bu çalışmanın amacı;

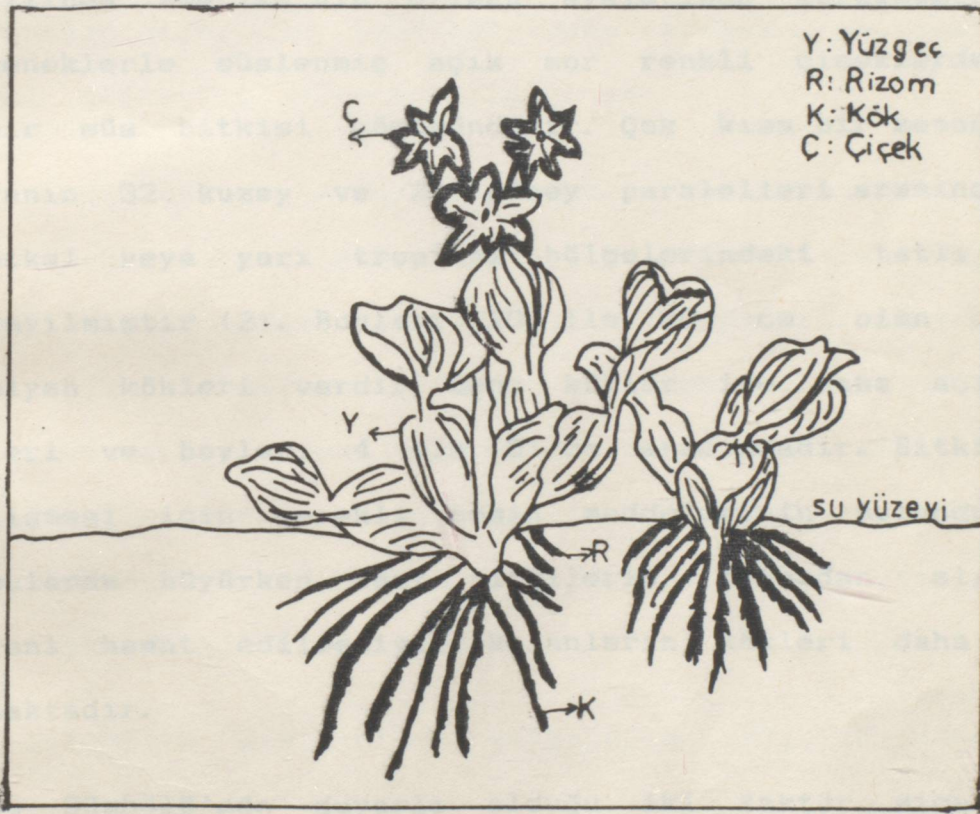
1) Krom, bakır ve nikel'in doğal yöntemle Su Sümbülü tarafından kirlilik ortamından absorblanmasının laboratuvar şartlarında incelenmesidir.

2) Türkiye şartlarında endüstriyel uygulamalara geçilmesi için, ilk kez Su Sümbülü bitkisiyle endüstriyel bir atıktaki ağır metallere giderilmesinin incelenmesidir.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. SU SÜMBÜLÜ

Su Sümbülü [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms] -Water Hyacinth - su bitkilerinin iki büyük grubundan biri olan Amfifitlerden olup, gövdeleri su yüzeyinden bir metre veya daha fazla yüksekliğe uzanan helofit sınıfına girer.



Şekil 1 - Su Sümbülü

Bitki yukarı doğru dönmüş yeşil ve parlak yapraklarla çevrilidir. Yaprakların bazısında oluşan yüzgeçlerin içleri hava ile dolu olduğundan oldukça hafiftir. Bu da bitkiye olağanüstü yüzme yeteneği sağlamaktadır. Yaprakların altından çıkan rizomlar 1-2 cm çapında ve bitkinin boyuna göre 1 ile 20 cm uzunluğunda olabilmektedir. Bu rizomlar, su seviyesinin 1 ile 8 cm altında

bulunmakta ve ucundan yeni bir kök ve yaprak oluşturarak vejetatif çoğalmayı sağlamaktadır. Ayrıca, tohum ıslahı ile de yapılan çoğalma çalışmaları vardır. Dünyadaki en üretken fotosentetik bitkilerden birisi olup ender görülen bir üreme yeteneğine sahiptir. Örneğin 10 bitkiden 8 ayda tam 655.350 bitki oluştuğu saptanmıştır (26). Brezilya kökenli olan bu bitki, ilk defa 1844 yılında Amerika'nın Orlean eyaletinde görülmüştür. Sarı beneklerle süslenmiş açık mor renkli çiçeklerden dolayı bir süs bitkisi görümündedir. Çok kısa bir zamanda, dünyanın 32 kuzey ve 20 güney paralelleri arasındaki tropikal veya yarı tropikal bölgelerindeki tatlı sulara yayılmıştır (2). Boyları 10 ile 20 cm olan dayanıklı siyah kökleri vardır. Genç kökler ise daha açık renkleri ve boyları 4 ile 5 cm arasındadır. Bitkinin gelişmesi için gerekli besin maddelerinin bulunduğu pis sularda büyürken, bazı bitkilerin ortamdan alınmasıyla yani hasat edilmesiyle, kalanların kökleri daha da uzamaktadır.

Su Sümbülü'nün duyarlı olduğu iki faktör sıcaklık ve tuzluluktur. Optimum sıcaklık 20-35 oC' dir. Bu bitki, duyarlı olduğu soğuk havalardan korunmasını rizomları yardımı ile yapmaktadır. Yani soğuk havalarda bitkinin her tarafı ölürken, ancak rizomları suyun altında kaldığı için, donmaktan kurtularak elverişli koşullarda yeni bir bitki olarak ortaya çıkmaktadır. Bitkinin kök çevresi ve gövdesi en yüksek su içeren kısımlarıdır.

Toplam su içeriği % 93 ile % 96 arasındadır (27-30).

Su Sümbülü, kontrollü olarak yetiştirilmeye başlamadan önce, Amerika'da su yollarını ve kanalları tıkadığı, ulaşımı engellediği için ciddi bir problem olarak bildirilmiştir. Daha sonra bu bitkiden ne şekilde yararlanılacağı araştırılmıştır (31). Yapılan çalışmalarda bitkinin azot ve fosforu önemli ölçüde bünyesine aldığı saptanmıştır. Bu özelliği daha sonraki çalışmalar için yol gösterici olmuştur (26,32-44).

Yapılan çalışmalarda, bulunduğu ortamın pH'ını düzenlediği de dikkati çekmiştir (45,46). Su Sümbülü ayrıca, pestisitler, DDT, fenol gibi organik maddeleri, bazı kompleks bileşikleri, radyoaktif atıkları, kökleri ile absorblamakta, konsantre veya metabolize etmektedir (47,48). Su Sümbülü ile evsel ve enndüstriyel atık su arıtımı yapılabilmekte; besinn, hayvan yemi, gübre, metan gazı üretilmektedir (6,8-19, 49-53).

2.2. TÜRKİYE ŞARTLARINDA BİTKİLERİN YETİŞTİRİLMESİ

Su Sümbülü [*Eichhornia crassipes* (mart.) Solms] Berlin Botanik Bahçesinden getirilerek, İstanbul Üniversitesi Bahçesi seralarında kontrol altında yetiştirilmeye çalışılmıştır. Daha sonra Yıldız Üniversitesi merkez kampüsü seralarında kontrollü biçimde yetiştirmek için 500 litrelik eternit tanklar alınarak tankların içine yaklaşık 2 cm özel toprak konduktan sonra üzeri 25-30 cm kadar su doldurulmuş ve bitkiler içerisine yerleştirilmiştir.

tirilmiştir. Gerektiği zaman ilave edilen suyun, 1-2 gün dinlendirilerek fazla klorun uçurulması ve oda sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Kış aylarında seranın ısıtılması kontrol altına alınmıştır. Daha çok bitki üretmek için, İstanbul-Yıldız Parkı içindeki, Park ve Bahçeler Müdürlüğünün seralarından ve dış Niliifer havuzlarından da yararlanılmaktadır. Nisan-eylül ayları arasında ise bitkiler dış havuzlara çıkarılmaktadır. Bunların yanı sıra Yıldız-Üniversitesi Şişli kampüsüne de sera yaptırılarak bu bitkiler kontrolümüz altında kışın serada yazın dış havuzda aynı şartlarda yetiştirilmiştir. Yaz aylarında çok güzel çiçekleri olan bu bitkinin süs bitkisi olarak insanların dikkatini çekmesi nedeni ile korunmasında bir takım güçlüklerle karşılaşmaktadır. Ağır metal alımını incelemeden önce bitkinin Türkiye şartlarında çoğalmasını sağlamak ve doğal şartlarla mukayese etmek için yapay besi çözeltisinin (Hoagland 2)'de yetiştirilmesi sağlanmıştır (43). Bitkinin büyümesi için gerekli olan maddeleri-nütrienleri içeren çözelti hazırlanarak, değişik konsantrasyonlarda ve sürelerde bitkinin, mevsimlik ve bir senelik büyüme hızı incelenmiştir (44). Bir tropikal ve subtropikal iklim bitkisi olan Su Sümbülünün İstanbul'da iyi yetiştiği gözlemlendikten sonra, Türkiye'nin daha sıcak bölgelerinde de çoğalmasında çok olumlu sonuçlar alınabileceği görülmüştür.

Bu çalışmalardan sonra sıcak ülkelerde evsel ve endüstriyel atıkların uzaklaştırılmasında uygulama alanına gir-

miş olan bu bitkiden Türkiyede de yararlanılabileceği düşünülerek ağır metal alımlarının incelenmesine geçilmiştir.

2.3. AĞIR METALLERİN BİTKİLER TARAFINDAN ABSORBSİYONU

Suya çeşitli yollarla giren bir çok kimyasal maddeler suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkiliyerek, doğanın dengesini bozmaktadır. Bunların sudan uzaklaştırılmasında kontrollu aquatik bitki kültürleri kullanılabilmektedir. Bitkilerin bulundukları ortamdaki iyonları az veya çok olarak kendi bünyelerinde topladıkları bilinmektedir. Bu özelliklerinden yararlanılarak, su arıtmak için bir takım pahalı araç ve madde gerektiren fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yanı sıra, su bitkilerinden de yararlanma düşünülmüştür. Bu amaçla önce yosunlarla çalışmalar başlatılmış fakat bunları toplamak, su yataklarına bağlı diğer bitkiler gibi çok pahalı araç gerektirmiştir. Bu nedenle suda yüzen bitkilere yönelinmiştir. Aquatik bitkilerin özellikle kökleri çeşitli kirlilikleri absorblamaktadır.

Absorbsiyonda kullanılacak bitkilerin seçimi, bitkinin özelliklerine ve absorbsiyon ortamına bağlıdır.

Damarlı su bitkilerinden Su Sümbülü'nün yetiştiği suyun daima temiz olduğu dikkati çekmiştir. Ayrıca, ağır metallerin birikimi atık suda gelişen bitkilerde, göllerde büyüyen bitkilerdekinden daha fazla olduğu görülmüştür (54). Su Sümbülü'nün ağır metal iyonlarını fazla miktarda bünyesinde biriktirmesinden dolayı bu konuda

araştırma ve incelemelere yöneltilmiştir (55-70).

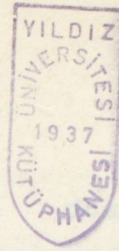
NASA/NSTL Araştırma Merkezinde Su Sümbülü ve diğer yüzen aquatik bitkilerden olan "saz ve kamış" tan faydalanma çalışmaları 1975 yılında başlatılmıştır. Su Sümbülü'nün kullanımı, ağır metallerin uzaklaştırılmasında alışılmış olan çökelme, sedimantasyon, iyon değiştiriciler, adsorbsiyonla uzaklaştırma, çelat teşkili gibi yöntemlere tercih edilmiştir. Aynı araştırma merkezinde uzay araçları gibi kapalı sistemlere de uygulanabileceği denenmektedir (7,8,10,11,17,64-68).

2.4.İNCELENEN AĞIR METALLER

2.4.1. KROM

2.4.1.1. Genel Bilgiler ve Kullanım Alanları

Krom doğal sulara çok nadiren bulunur. Yüzey sularındaki konsantrasyonu genellikle 0,010 mg/l'den daha azdır. Denizlerde 3+ değerlikli şekline indirgenerek hidroksidi halinde ayrıldığından, 0,0010 mg/l' nin oldukça altında bulunur. Kromun 3+'dan, 6+'ya kadar değişen oksidasyon durumları vardır. Doğada en yaygın olarak 3+ değerlikli kromit bileşiği halinde bulunur. 6+ değerlikli olarak da kromat veya bikromat halindedir. Krom havada toprakda bazı yiyeceklerde ve biyolojik sistemlerin çoğunda bulunur. insan ve hayvanlar için çok önemli eser



elementtir.

Kroma endüstrinin hemen her dalında rastlanır. Doğal konsantrasyonunun üzerindeki krom bileşikleri endüstriyel faaliyetlerden gelmektedir. 6+ değerlikli krom tuzları yaygın olarak metal temizleme ve kaplama işlemlerinde alüminyumun anodik oksidasyonunda, debağlama maddesi olarak deri endüstrisinde, boyaların, boyar maddelerin, patlayıcıların, seramik , kağıt ve diğer bir çok bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. 3+ değerlikli krom tuzları daha az olarak, mordanlama maddesi olarak tekstil boyamasında, seramik ve cam endüstrisinde ve fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır (71). Ayrıca, ısı değiştiricilerin korozyon inhibitörü olarak soğutma sularında pompaları korumada, metalürjide de, ferrokrom, silikokrom, ferrosiliko-krom, özel çelik ve metalik krom alaşımının üretiminde kullanılır. Çok sık olarak krom atıklarının başlıca kaynağı, metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyosu ve durulama suyudur. Çok geniş kullanım alanı bulan bu ağır metalin çevreye geçişi de aynı oranda fazladır.

Atmosferden denizlere kromun aktif girişi yılda 20 000 tondur. Dünyada nehir deşarjları ile yılda 236 000 ton krom denizlere ulaşmaktadır. Yalnızca Güney Kaliforniya'ya kanalizasyon suları ile verilen krom miktarı yılda 576 tondur. Tahminlere göre Akdeniz'e karadan yılda 2760 ton krom girmektedir. Batı Akdeniz deniz suyundaki toplam

krom konsantrasyonu 0,39-41 mg/l düzeyindedir. 1979-1980 yıllarında Haliç sularında ortalama 0,22 mg/l toplam krom bulunmakta idi (72).

Endüstride kroma maruz kalma, elektroliz tekniği ile de (kromaj) kaplamadan olur. Burada ince taneli kromik asit tozlarına maruz kalınır. CrO_3 için TLV değeri (Threshold Limit Value) 0,1 mg/m³ tür. Çözünen kromat tuzları için LD (Lethal Doz) 5 g'dır. Krom 3+ ve Krom 6+ iyonları biyolojik önem taşır. Organizmada in vivo olarak Krom 6+, krom 3+'e indirgenir, fakat tersi olmaz. Endüstride başlıca absorpsiyon inhalasyon yolu ile olmaktadır. Suda çözünenleri deri ile absorbe olabilir (73).

Bugün endüstriyel metaller olarak bilinen 44 metal ve alaşım arasında yer alan krom çevreye ve insana geçerek zarar vermektedir. Bu zararlı etkilerinden dolayı çeşitli atık giderme teknolojileri geliştirilmiştir. Bir endüstriyel sıvı atıktan Krom 6+, öncelikle Krom 3+'e indirgenir, minimum çözünürlük sağlayan bir pH' ta ortama $\text{Ca}(\text{OH})_2$ veya NaOH ilave edilmek suretiyle hidroksitler halinde çöktürülür. Bu işlem, indirgenme ve çöktürme prosesi olarakta isimlendirilir. Bunun dışında konsantre kromat ve kromik asit atıklarının buharlaştırılarak geri kazanılması yöntemi, elektrokimyasal ve aktif karbon tarafından absorpsiyon teknikleri gibi diğer prosesler de uygulanmaktadır (74,75).

Ağır metallerin, kirletici ortamlarından uzaklaştırılma

çalışmalarıda son 25-30 yıla dayanmaktadır (14). Damarlı su bitkileri ile yapılan bu çalışmalar başarı ile uygulanmaktadır. Su Sümbülü tarafından yapılan arıtma işlemi bir alternatif metoddur (76).

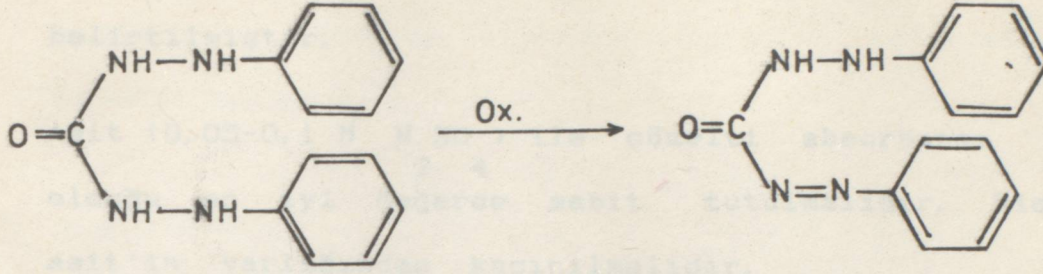
2.4.1.2. BELİRLEME YÖNTEMLERİ

Krom genellikle yüksek hassasiyet ve seçicilikle difenilkarbazid yöntemiyle belirlenir. Kromat yada dikromat iyonlarının renklerine dayanan ve yüz kereden daha fazla hassas olan bu yöntem, özellikle eser miktarlardaki kromun belirlenmesi için yararlıdır. Kromun daha fazla miktarları, kromat yöntemi veya krom 3+ EDTA kompleksine dayanan her iki yöntemle de belirlenir (77).

2.4.1.2.1. Difenilkarbazid Yöntemi (77)

Bu duyarlı metodun ana prensibi asidik ortamda, krom 6+ iyonunun, difenilkarbazid ile menekşe renkli bir çözelti vermek üzere reaksiyona girmesidir.

Birçok araştırmacı reaksiyon mekanizmasının öne sürülen farklı açıklamaları üzerinde çalışmaktadır. Katyonik krom 3+ difenilkarbazon kompleksinin, difenilkarbazidin krom 6+ ile oksidasyonu ile oluştuğunu göstermişlerdir. Krom 3+ ve difenilkarbazon çözeltilerinin direk karıştırılmasıyla menekşe renkli bir ürün ortaya çıkmaz. Her ihtimale göre, reaksiyon difenilkarbazidin, difenilkarbazona oksidasyonu esnasında oluşan krom 3+ iyonlarını içerir.



Bununla birlikte bu açıklamada, perklorat varlığında renkli reaksiyon ürünü izoamilalkol yada kloroform içerisinde ekstrakte edildiği zaman, değişmeden kalan renksiz sulu faz kromun yarısını içerdiğinden reaksiyon tamamlanmıştır.

Bazı araştırmacılar, değişik metal katyonları ile difenilkarbazid ve difenilkarbazonun reaksiyonlarıyla çalıştıklarında difenilkarbazidin difenilkarbazona oksidasyonundan sadece metal çelatları oluştuğunu bulmuşlardır.

Difenilkarbazid ile krom 6+'nın reaksiyonunun renkli ürününün molar absorbtivitesi $\tau_{\max} = 546 \text{ nm'de } 4,17 \cdot 10^4$ tür. (Spesifik absorbans 0,80). Reaksiyon sonucunda bulunan renk şiddeti, kullanılan difenilkarbazid reaktifinin kalitesiyle değişir.

Krom 3+'ün kromata oksidasyonu, normal olarak asidik ortamda ve gümüş iyonları varlığında KMnO_4 yada $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile tamamlanır. Permanganatın aşırısı ya azid ile bozulur veya sulu MnO_2 olarak çöktürülür. Kromu okside edici diğer oksidantlar; perklorik asit, brom, gümüş II oksit, sodyum bisülfat, sodyum ve hidrojen peroksitlerdir. Gözlenen katı örnekler sodyum karbonat veya sodyum perok-

miktarının kantitatif oksidasyonunun oldukça zor olduğu belirtilmiştir.

Asit ($0,05-0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) ile çözelti absorbanşı pH'nın 1 olduğu en iyi değerde sabit tutulmalıdır. Hidroklorik asit'in varlığından kaçınılmalıdır.

Difenilkarbazid metodu, krom 6+ için hemen hemen spesifik. Kromun belirlenmesinde girişimler sadece Fe, V, Mo, Cu ve Hg'nin, kromdan çok daha yüksek konsantrasyonlarında meydana gelir. Fe 3+'ün daha fazla miktarları fosforik asit yada EDTA ile maskelenir. Fe 3+, aynı zamanda kromun krom 6+'ya oksidasyonundan sonra hidroksid olarak yada ekstraksiyonla ayrılabilir.

Krom 6+ varlığında, krom 3+'ün küçük miktarları belirlendiği zaman, çöktürücü olarak amonyak ve birleştirici olarak alüminyum yada demir kullanılarak hidroksidinin çöktürülmesiyle krom iyonları ayrılır. Çöktürme çözmeden sonradır. Krom 3+, krom 6+'ya okside edilir ve difenilkarbazid ile belirlenir.

Krom 6+'nın difenilkarbazid ile reaksiyonunun katyonik renkli ürünü, fazla miktar klorür, sülfat yada naftalen-II-sülfonat içeren sulu çözeltiden izoamil alkol içrisine ekstrakte edilir.

Krom, difenilkarbazid metodu ile; demir ve çelikte, demir alaşımlarında, nikel, vanadyum, tantal, antimon, kalay, alüminyum, berilyum, titanyum alaşımlarında, renyum, uranil

nitrat, çimento, cam, safir ve yakut, mineraller, lağım ve endüstriyel atıklar, yiyecek, biyolojik materyaller, su ve havada belirlenir.

2.4.2. BAKIR

2.4.2.1. GENEL BİLGİLER VE KULLANIM ALANLARI

Bakır doğada daha çok bileşikleri halinde az miktarda da metalik durumda bulunur. En çok oksit, karbonat ve sülfür mineralleri şeklinde bulunur. Bakırın 1+ ve 2+ oksidasyon sayılı olanlarının yanında 3+ oksidasyon sayılı bileşikleri de elde edilmiştir. 7-8 bin yıl önce kullanıma giren Bakır, bazı endüstrilerin ve uygarlığın temelini oluşturmuştur. Canlılar bir taraftan bu metali kullanırken diğer taraftan da çevresini kirletmeye başlamıştır (78,79).

Bakır da Krom gibi, insan vücudunda çeşitli fonksiyonlar için gerekli olan yaklaşık 54 esas eser elementten birisidir. Vücutta % 0,02 'den az bulunması gerekmektedir (74).

Endüstriyel atıklar içindeki başlıca atık bakır kaynakları; pirinç ve bakır malzemelerin işlenmesi, metallerin kuvvetli asit banyolarına daldırılması suretiyle periyodik olarak oksit tabakasının giderilmesinin gerektirilmesi nedeni ile, metal temizleme ve kaplama banyolarıyla bu metallerin durulandığı durulanma sularıdır. Mücevherat imalatında, ya kaplanarak veya alaşım yapıla-

rak da kullanılmakta ve çevreye geçmektedir. Bakır içeren cevher artıkları ve asidik cevher boşaltma suları çözünmüş bakır içeren atık sularının önemli miktarını oluşturmaktadır. Bakır içeren diğer önemli atık kaynakları arasında, kağıt hamuru, kağıt ve mukavva fabrikaları, suni gübre imalatı, petrol sanayii, boya pigmentler, alkali çelik işleme prosesleri ve dökümler, demir olmayan metallerin işlenmesi ve dökümü, motorlu araçlar ve uçak parçalarının kaplanması işlemleri sayılabilir.

Pek çok ağır metal atıklarından olduğu gibi, atık surlardaki çözünabilir bakırın azaltılması, çöktürme ve oluşan katı maddelerin uzaklaştırılması işlemini veya iyon değiştirici, buharlaştırma ve elektroliz gibi geri kazanma proseslerini içermektedir (74,79).

Ağır metallerin bulundukları kirlilik ortamından doğal sistemlerle uzaklaştırılmaları da uygulama alanına girmiştir. Bakırında Su Sümbülü tarafından uzaklaştırılması bir alternatif metoddur (76).

2.4.2.2. BELİRLEME YÖNTEMLERİ:

Bakır $2+$ iyonu kendisi renk verdiği için dolayı, belirlenmesinde büyük farklılıklar gösteren spektrofotometrik yöntemlerin bir kaçı renksiz belirteçlere, diğerleri kromoforik gruplu belirteçlere dayanır. Bu yöntemlerin çoğu oldukça seçicidir. Ditizon, ditiokarbamat, kuproin ve kuprizon yöntemleri oldukça hassastır (77).

2.4.2.2.1. Ditiokarbamat Yöntemleri: (77)

Bakır 2 + iyonlarının küçük miktarlarını içeren bir çözeltiye (pH 4-11'de), sodyum dietilditiokarbamat (Na-DDTC) in sulu bir çözeltisinin ilavesiyle, az çözünen bakır 1:2 çelatı ile DDTC'nin kolloidal bir süspansiyon vermesinden dolayı sarı-kahverengi bir renk oluşur. Korumaya karşı bakır 2+ iyonlarının bakır 1+ ile indirgenmesine yardımcı kolloidler (örn, Arap zamkı) çözeltiyi dengede tutar ve sulu fazdaki bakırın kolorimetrik belirlenmesine yardım eder.

Bakır dietilditiokarbamat karbon tetraklorür, kloroform, trikloroetilen, amilasetat ve izoamilalkol gibi çözücüler içerisinde ekstraksiyonla alınarak çok daha kesinlik ve hassasiyetliğe ulaşılır. Bu çözeltiler oldukça kararmalıdır.

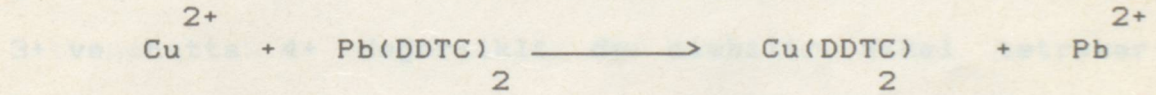
Karbontetraklorür çözelti kompleksinin molar absorbtivitesi $\epsilon_{\text{max}} = 436 \text{ nm'de } 1,4 \cdot 10^4$ tür (spesifik absorbtivite 0,22).

Bakırın belirlenmesinde girişim yapan esas metaller Fe, Bi, Mn, Ni, Co, Cr, Mo ve U gibi renkli kompleks oluşturanlardır. Metodun seçiciliği maskeleyme vasıtası olarak EDTA'nın kullanılmasıyla önemli bir şekilde artar. Tartarat yada sitratlı bir ortamda, pH 8-9 'da Fe, Mn, Ni ve Co EDTA ile maskelenir. Cd, Pb, Zn ve In, DDTC ile renksiz kompleksler oluşturur. DDTC ile renkli bileşikler oluşturan metallere sadece Bi, Tl 3+ ve Cu maskelenmez.

Talyum, talyum I'e indirgendiğinde girişim yapmaz. Bakır ve bizmut, ditiokarbamat içeren organik ekstraktan, bizmut 5 M HCl asit ile (30 saniye çalkalamayla) ayrılabilir. Bakır ditiokarbamat siyanürle ayrılır, bizmut kompleksi ise değişmeden kalır.

Bakırın belirlenmesindeki siyanürden başka girişimler aynı zamanda bakır 2+ 'nin bakır 1+'e indirgenmesine ya da DDTC'nin yükseltgenmesine neden olurlar.

Sodyum dietilditiokarbamatın dezavantajı organik çözücülerde çözünmemesidir. Aynı zamanda asidik çözeltielerde dietilamin ve karbondisülfid içerisine oldukça çabuk geçer. Bakırın belirlenmesinde Na-DDTC yerine Pb (DDTC)₂'nin kullanılmasıyla Fe, Mn ve Zn gibi metallerin girişimlerinin üstesinden gelinmiştir. Bakır içeren bir çözelti ile, Pb(DDTC)₂'nin kloroform çözeltisi karıştırıldığında bir yer değiştirme reaksiyonu oluşur.



CCl₄ ve CHCl₃ 'da çözünebilen çinko dibenzilditiokarbamat kurşun dietilditiokarbamattan daha az seçicidir fakat yüksek asidik ortamlara daha dayanıklıdır. Bu belirteç

ile bakır, 1-2 N HCl yada H₂SO₄ den ekstrakte edilebilir.

Aynı şekilde kurşun dibenzilditiokarbamatda kullanılabilir.

Bakırın spektrofotometrik belirlenmesi için önerilen diğer ditiokarbamatlar, sodyum yada amonyum, pirolidin ditiokarbamat, sodyum piperazin-bis-ditiokarbamat, potasyum

dietanolditiokarbamat ve morfolin-N-ditiokarbamatdır. Na-DDTC ile bakır, çeşitli materyallerde, çinko, kadmiyum ve bileşiklerinde, kurşun, antimon, titanyum, zirkonyum, grafit, toprak ve bitki materyallerinde, petrol, atıksu, ve su da belirlenir.

Çinko dibenzilditiokarbamat, yiyecek maddelerinde, bitki materyalleri, korunmuş kereste, fosfat kayaları, çelik ve suda bakırın belirlenmesinde kullanılır.

2.4.3. NİKEL

2.4.3.1. GENEL BİLGİLER ve KULLANIM ALANLARI

Nikel tabiatta minaralleri halinde bulunur. Saf halde doğal nikel bilinmemektedir, fakat yeryüzünün muhtelif yerlerinde meteorit orijinli demir-nikel alaşımlarına rastlanır. Nikelin, bileşiklerinde en çok rastlanan değerliği 2+ dir. Bunun haricinde, istisnai hallerde 1+ 3+ ve hatta 4+ değerlikli de olabilir. Nikel tetrakarbonil $Ni(CO)_4$ bileşiğinde ise nikel sıfır değerliklidir. Nikel bileşikleri arasında en önemlileri $Ni(OH)_2$, $NiCl_2$ ve $NiSO_4$ 'tır.

Endüstride nikelin; demir, bakır, mangan ve kurşun ile verdiği alaşımlar özel işlerde kullanılmaktadır. En çok kullanılan üçlü bir alaşımı ise paslanmaz çelik adı verilen demir-krom-nikel alaşımıdır. Nikel alaşımları genellikle vana, buhar türbinleri, pervane gibi malzeme-lerin yapımında, elektrik kablolarında, tekstilde mordanla-

yıcı olarak, kaplamacılıkta ve yağların sertleştirilmesinde katalizör olarak kullanılır. Ayrıca seramik renklendirilmesinde, camcılıkta, mürekkep üretiminde, askeri amaçlarla amonyak gazının adsorbantı olarak endüstriyel gaz maskelerinde, oto ve uçak parçalarının yapımında, yapay kauçukların ısı dayanıklılığının arttırılmasında, sıvı yakıtlarda ve sıcaklık değişimli aletlerin yapımında kullanılır (78). Havaya karşı dayanıklı olduğundan ve kolayca parlatılabildiğinden dolayı bir çok aracın yapım ve kaplanmasında kullanılır. Asal olmayan diğer metaller nikelle kaplanarak havanın etkisine karşı korunur. Nikel akümülatör yapımında da kullanılır. Nikelli akümülatörlerin en iyi yönü kolayca bozulmamaları ve sarsıntılara daha dayanıklı olmalarıdır (80,81).

Ağır metallerin, kirletici ortamlarından doğal sistemlerle uzaklaştırılması uygulama alanları içerisine girmiştir. Nikel'in de Su Sümbülü tarafından uzaklaştırılması alternatif bir metoddur (82-84).

2.4.3.2. BELİRLEME YÖNTEMLERİ

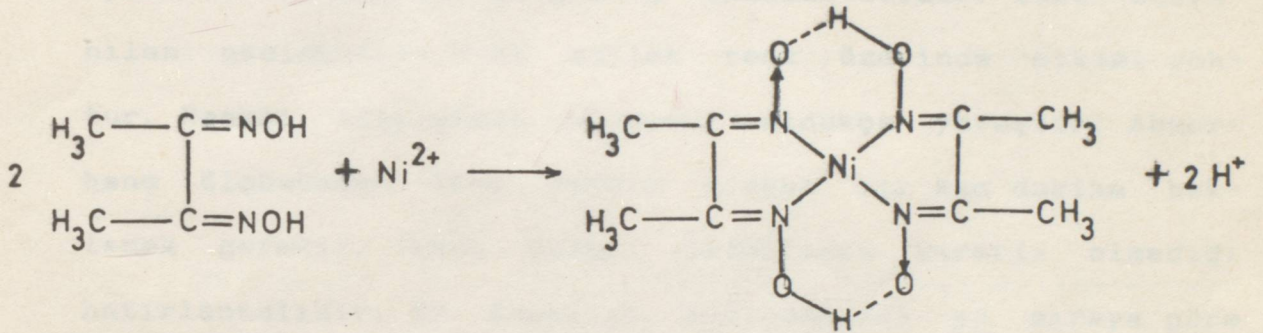
Nikel iyonları kromotografik özelliklere sahiptir ve birçok belirteçler ile renkli reaksiyonlar verirler. Nikelin belirlenmesi için en önemli fotometrik belirteçler, spesifik ve oldukça hassas yöntemler veren dioksimlerdir. Daha hassas metodlar olduğu halde "örneğin 1-(2-pridilazo)-2-naflon (PAN) ve pridin-2-aldehid-2-guinozil hidrazon (PAQH)" en fazla seçici olanlar oksim me-



todlarıdır (77).

2.4.3.2.1. Dimetilglioksim Yöntemi: (77)

Dimetilglioksim (H₂Dm, diasetildioksim, Chugaev belirteci) nikel iyonlarıyla nötral yada amonyaklı bir ortamda pembe bir renk oluşturmak üzere reaksiyon verir.



Flok halinde çöktürme uzun zamandan beri nikelin belirlenmesi için kullanılan üstün bir gravimetrik methodur. Nikel dimetilglioksimat çelatı kloroformda ve diğer polar olmayan organik çözücülerde çözülür. Ni(H₂Dm)₂ nin ekstraksiyonu, öncelikle nikelin ayrılmasında önemlidir. Fakat nisbeten Ni(H₂Dm)₂ 'in soluk sarı klóroform çözeltisi vasıtasıyla nikelin büyük miktarları belirlenmektedir.

Nikel dimetilglioksimatın kloroformdaki molar absorbtivitesi $\tau_{\text{max}}=360 \text{ nm}'de 3,4 \cdot 10^3$, $400 \text{ nm}'de 1,8 \cdot 10^3$ tür.

Bu method demir cevherinde, bakır ve alaşımları, niyobyum, tantal, molibden, tungsten ve kobalttaki nikeli belirlemek için kullanılmaktadır. Kobalt Ni(H₂Dm)₂ 'in ekstraksiyonundan önce kararlı siyanid kompleksi olarak mas-

Alkali bir ortamda ve oksidantların varlığında, nikelin belirlenmesinde en çok tanınan spektrofotometrik metodun esası nikelin dimetilglioksim ile suda çözünebilen kah-verengi kırmızı bir kompleks oluşturmasıdır. Genel olarak kabul edilmiş görülüyorki nikel bu komplekste 4+ oksidasyon durumundadır, fakat bunun hakkında şüpheler vardır ve durum henüz kesin olarak açıklanmamıştır. Brom iyod ve persülfat alışılmış oksidantlardır, fakat kullanılan oksidantın elde edilen renk üzerinde etkisi yoktur. Renkli kompleksin oluşumu oldukça yavaştır. Absorbans ölçümünden önce tedbir olarak bir kaç dakika beklemek gerekir, fakat renkli çözeltinin kararlı olmadığı bir oksidantın varlığında ve NaOH ortamında oluştuğu hatırlanmalıdır. En önemlisi belirteçleri şu sıraya göre yani nikel dimetilglioksim kompleksi, difenilguanidinyum ilave etmektir; dimetilglioksim, oksidant, amonyak.

Okside olmuş kompleksin molar absorbtivitesi $\tau_{\max} = 445 \text{ nm}$ de $1,5 \cdot 10^4$ ($a=0,26$) 'dır.

Nikelin belirlenmesinde, dimetilglioksim ile suda çözünebilir renkli kompleksler oluşturan renkli iyonlar ve metaller (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) girişime neden olurlar. Bununla birlikte, Fe^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} kompleksleri EDTA ile ayrılırlar ve ön ekstraksiyon nikelin, $\text{Ni}(\text{HDm})_2$ olarak Cu , Co , Fe , Cr , Al ve Mn 'ın daha fazla miktarlarından ayrılmasına imkân verir. Hidroksilamin varlığı, $\text{Ni}(\text{HDm})_2$ nin kantitatif ekstraksiyonunu sağlar ve bakır, mangan girişimlerini önler.

Kloroform ekstraktı seyreltik (0,5 M) hidroklorik asid ile karıştırıldığında $\text{Ni}(\text{HDm})_2$ ayrılır ve nikel kantitatif

olarak sulu faz içerisinde geçer. Kloroform uzaklaştırıldıktan sonra, bu sulu ekstrakt dimetilglioksim, oksidant ve amonyak (yada NaOH çözeltisi) ile renkli $[Ni(Dm)]^{2-}_3$ oluşturmak için reaksiyona sokulur. Dimetilglioksim alkolik bir çözelti olarak yada seyreltik (0,2 M) NaOH' teki bir çözelti olarak ilave edilir. Nikel dimetilglioksimat ile benzen ve amil alkolün karışımının ekstraksiyonuyla ve daha sonra ekstraktın alkali bir dimetilglioksim çözeltisi ile çalkalanmasıyla havasal oksidasyon sebebiyle sulu faza kırmızı $[Ni(Dm)]^{2-}_3$ olarak geçen nikel belirlenmiştir.

Bir oksidantın varlığında ve NaOH ortamında oluşan anyonik nikel dimetilglioksim kompleksi, difenilguanidyum kasyonu varlığında organik çözücüler içine ekstrakte edilebilir. Bu fotometrik ekstraksiyon metodu sulu çözeltideki belirlemeden daha hassastır.

Nikel, dimetilglioksim ile aşağıdaki durumlarda da belirlenmektedir; Çelik, çinko, kadmiyum, kalay, kurşun, antimon, zirkonyum, alüminyum, ve alaşımları, uranyum ve bileşikleri, tungsten ve alaşımları, beryum, kayalar, bakır madenleri petrol krakink katalizörleri, topraklar, deniz suyu, yiyecek hammaddeleri ve hava da belirlenir.

2.5. METAL KAPLAMA

2.5.1. KROM, BAKIR ve NİKEL BANYO BİLEŞİKLERİ

Endüstride, elektroliz yolu ile kaplanan metaller genellikle krom, nikel ve bakırdır. Bunun yanında kadmiyum,

kobalt, altın, iridyum, demir, kurşun, palladyum, platin, rodyum, gümüş, kalay ve çinko da kullanılabilecek metaller arasındadır. Özel amaçlar için iki yada daha çok metal, alaşım kaplamaları biçiminde, aynı anda bu işlem- den geçirilebilir. Örneğin, bakır-çinko (pirinç), bakır-kalay (bronz), kurşun-kalay, kurşun-kalay-bakır, kalay-nikel ve nikel-kobalt, bu biçimde işlenebilir.

Krom kaplama; atmosfere karşı, asit, alkali ve tuzlara karşı çok direnç gösterir. Bazı elementleri, kromla pasifleme suretiyle üzerlerinde bir krom tabakası meydana getirilerek, korozyona karşı bir koruyucu tabaka elde edilir. Sert krom kaplamayla kalın bir tabaka elde edilebildiğinden bu kalın krom tabakası delme darbelere karşı oldukça dayanıklıdır.

Krom kaplama banyosu için kullanılan banyo bileşimi :

Kromik asit.....	400-450 g/L
Sülfürik asit.....	2-2,7 g/L
Borik asit.....	10 g/L
Bakır sülfat.....	3 g/L
Alkol.....	1 cm /L

Bakır en iyi renklenebilen bir maden olduğundan, bakır- la kaplamada birçok madenler önce bakırlanır ve sonra renklenirler. Siyanürlü bakır banyosu döküm, çinko, demir ve alüminyum alaşımları için kullanılır. Yarı parlaktır ve güzel polisaj edilir. Asidik bakır banyo- larının ana gayesi bakır kaplamasını kalınlaştırmak içindir.

Siyanürlü ve asidik bakır banyo bileşimleri :

Siyanürlü bakır banyosu280 g/L

Bakır I Siyanür.....45 g/L

Sodyum Siyanür.....57 g/L

Sodyum Karbonat.....30 g/L

Sodyum potasyum tartarat.....45 g/L

2.5.2.METAL SANAYİ ENDÜSTRİSİNDE KROM, BAKIR ve NİKEL
Asidik bakır banyosu

Bakır II Oksid.....95 g/L

Bakır II Karbonat.....130 g/L

Sülfürik Asit (derişik).....38 g/L

Fosforik Asit (d=1,7).....600 g/L

Jelatin.....50 g/L

Allythtioüre.....0,2 g/L

Nikel kaplanmış yüzeyler, çinkodan, kadmiyumdan, bakırdan, pirinçten daha sert ve kimyasal olarakta, oksijene (ko-rozyona), alkali eriyiklere ve gazlara karşı da büyük bir direnç göstermesi ile dikkat çekicidir.

Nikel kaplama banyosunda, baş çift tuz, nikel amonyum sül-fat'tır. Kuvvetli nikel kaplama banyosunda baş tuz da, nikel sülfat ve nikel klorür'dür. Nikel banyolarında ana tuzlar yanında, tampon tuzlar da bulunur. Örneğin Sodyum sülfat, magnezyum sülfat, amonyum klorür, sodyum sitrat ve borik asit gibi.

Nikel kaplama banyosu için kullanılan banyo bileşimi :

NiSO .7 H O.....	280 g/L				
4 2					
NiCl .6 H O.....	45 g/L	Bakır	Nikel		
2 2	mg/L mg/L	mg/L	mg/L		
H BO	30 g/L				
3 3					
Sakkarin.....	5-6				
Formaldehit.....	1,5-2 ml				

2.5.2.METAL SANAYİ- ENDÜSTRİSİNDE KROM, BAKIR ve NİKEL

ATIK KRİTERLERİ

4. 4. 1988 tarihli resmi gazetede yayınlanan su kirliliği yönetmeliğinde, bazı metal sanayi dallarındaki krom bakır ve nikelin deşarj noktası sınır değerleri Tablo 1' de verilmiştir. Tablo 2'de ise 0.13 Mart 2 1984 tarihli resmi gazetede yayınlanan önemli kirletici kaynakların endüstriyel atık su özelliklerinden krom, bakır ve nikel değerleri verilmektedir.

Tablo 2- Önemli Kirletici Kaynakların Bazı Endüstriyel

Atık Su Değerleri

Tekil bir atık su örneğinde

izin verilebilir

Parametre	Birim	Max değer
Krom	mg/L	3
Bakır	mg/L	10
Nikel	mg/L	10

Tablo 1- Su Kirliliği Yönetmeliği Deşarj Noktası Sınır Değerleri

	Toplam krom mg/L	Krom 6+ mg/L	Bakır mg/L	Nikel mg/L
Elektrolik kaplama 2 saat kom. numune	1	0,5	-	-
Galvanizleme 2 saat kom. numune	2	0,5	2	3
Dağlama 2 saat kom. numune	1	0,5	2	2
Sırla.taşla.zımpara 2 saat kom. numune	1	0,5	1	1
Cilalama ve vernik. 2 saat kom. numune	-	-	2	-
Laklama ve boyama 2 saat kom. numune	1	0,5	2	1
Sırla.emaye.le.mine. 2 saat kom. numune	2	0,5	2	2
Metal renklendirme 2 saat kom. numune	1	0,5	-	2

Tablo 2- Önemli Kirletici Kaynakların Bazı Endüstriyel

2-) Bakır Atık Su Değerleri 3,325 g CuSO₄ . 5 H₂O, 1 ml de-
rişik H₂SO₄ içeren destille suya gözdölüp litreye seyrel-
tilerek 1000 ppm'lik Tekil bir atık su örneğinde

3-) Nikel 2% stok çözeltisi izin verilebilir

Parametre	Birim	Max değer
Krom	mg/L	5
Bakır	mg/L	10
Nikel	mg/L	10

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. KULLANILAN MADDELER

3.1.1. Bitki

Su Sümbülü (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms)

3.1.2. KİMYASAL MADDELER ve ÇÖZÜCÜLER :

Potasyum dikromat, potasyum permanganat, sodyum azid, difenilkarbazid, bakır sülfat penta hidrat, sodyum dietilditio-karbamat, potasyum sodyum tartarat, EDTA (Complexone III), dimetilglioksim, hidroksilamin hidroklorür, potasyum persülfat, nikel amonyum sülfat hekza hidrat, amonyak, sülfirik asit, nitrik asit, hidroklorik asit , aseton, etil alkol, kloroform (Merck, E. Merck A.G Darmstadt), karbon-tetraklorür (Riedel de Haen A G.D). Sulu çözeltilerin hazırlanmasında destile su kullanıldı.

3.2. ÇÖZELTİLER

1-) Krom 6+ Stok Çözeltisi: 140 °C' de önceden kurutulmuş 2,830 g $K_2Cr_2O_7$ destile suda çözünüp litreye tamamlanarak 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlandı.

2-) Bakır 2+ Stok Çözeltisi: 3,928 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 1 ml derişik H_2SO_4 içeren destile suda çözülüp litreye seyreltilerek 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlandı.

3-) Nikel 2+ Stok Çözeltisi: 6,730 g $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 2 ml derişik H_2SO_4 içeren destile suda çözülüp litreye seyreltilerek 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlandı.

4-) Difenilkarbazid Çözeltisi: 0,25 g belirteç, 1 ml (1+9) luk H_2SO_4 içeren 100 ml asetonda çözülerek hazırlandı.

5-) Potasyum Permanganat Çözeltisi: 0,02 M'lık çözelti ha-

zırlandı.

6-) Sodyum Azid Çözeltisi: % 2,5 'lik çözelti hazırlandı.

7-) Sodyum Dietilditiokarbamat Çözeltisi: %1'lik çözelti hazırlanarak amonyakla pH 8,5'a ayarlandı.

8-) EDTA (Complexone III): 0,1 M'lık ($\approx$ %3,7)'lık çözelti hazırlandı.

9-) Potasyum Sodyum Tatarat Çözeltisi: % 20'lik çözelti hazırlandı.

10-) Dimetilglioksim Çözeltisi: % 1'lik etanoldeki çözelti hazırlandı.

11-) Hidroksilamin Hidroklorür Çözeltisi: % 10'luk çözeltisi hazırlandı.

12-) Hidroklorik Asit Çözeltisi: 0,5 M 'lık çözeltisi hazırlandı.

13-) Seyreltik Amonyak Çözeltisi: (1+50)'lik çözeltisi hazırlandı.

14-) Potasyum Persülfat Çözeltisi: % 4'lük çözeltisi her kullanmada taze olarak hazırlandı.

3.3. ARAÇ ve GEREÇLER

Elektrikli ısıtıcı (termostatlı), higrometre, digestion seti [0-250 °C 'ye ayarlanabilir, 9 adet kapaklı teflon dekompozisyon kaplarını ($\emptyset=3\text{cm}$, $h=5\text{cm}$) alan yuvaları içerir], mikser (Moulinette "S"), Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (Varian Spekr. AA.20), UV Spektrofotometre (PU 8740 UV/ VIS scanning spectrophotometer), Küvet (10x10x45 mm).

3.4. DENEYLERİN YAPILMASI

3.4.1. DENEY KOŞULLARI ve BİTKİLERİN DENEYE HAZIRLANMASI

Deney koşulları: Bütün deneyler (20 ± 1) °C sıcaklık, orta-
lama $\approx$ %70 relatif nem, ışık alan kapalı cam ortam içe-
risinde yapılmıştır.

Bitkilerin Deneye Hazırlanması: Deneylerde kullanılan bit-
kiler serada eternit tanklar içerisinde yetiştirilmek-
tedir. Buradan PVC kaplar içinde laboratuvara getirilen
bitkiler önce çeşme suyu ile yıkanarak bitkiye ve bil-
hassa köklerine yapışmış olan kaba kirliliklerden ve
diğer fitoplanktonlardan uzaklaştırılmıştır. Deneyin yapı-
lacağı ortamın koşullarına uyum sağlaması açısından la-
boratuvarda 24 saat dinlenmiş çeşme suyu içerisinde bek-
letilmiştir. Deneyler bitkiler çiçek açmadan önce yapılmıştır.

4.3.2. LABORATUVAR UYGULAMASI

Bu deneylerde kullanılan çeşme suları PVC kaplar içe-
risinde 3 gün bekletilerek suda bulunan fazla klorun
uzaklaştırılması, süspansiyon halinde bulunan maddelerin
çökmesi ve doğal olarak havalandırılması sağlanmıştır.

10 ppm'lik krom, 35 ppm'lik bakır ve 14 ppm'lik nikel
çözeltilerinin her birinden 6'şar litre hazırlandı. Çö-
zeltilerin hepsi 1'er litrelik eşit hacimlere bölünerek
litrelik beherler içine alındı. Krom taylorini yapmak
amacıyla 6 adet birbirine benzer bitki 24 saat süre

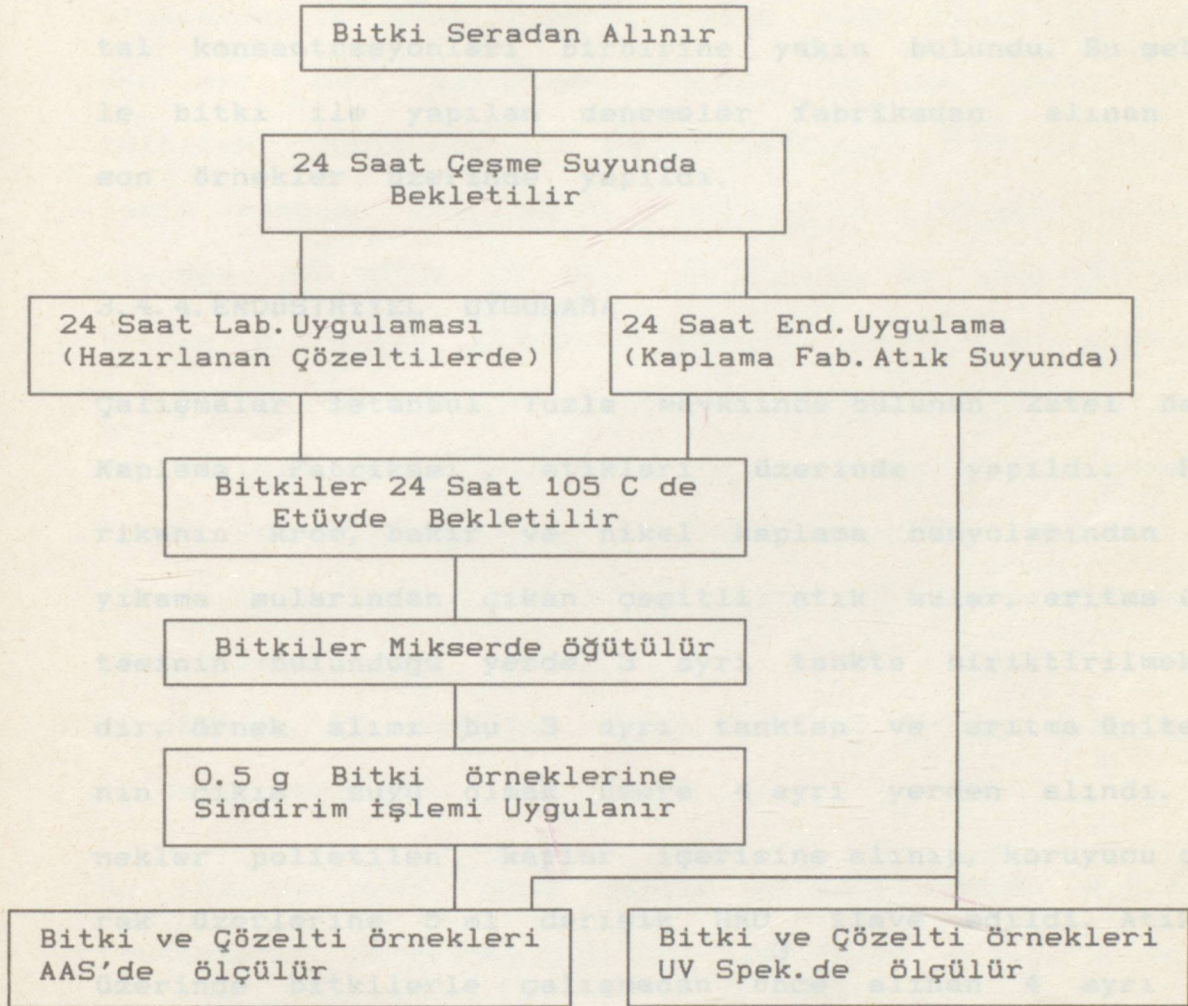
ile ve her behere 1 bitki olmak şartıyla kondu. Başlangıçta ve 24 saatlik sürenin sonunda çözeltiden alınan örneklerdeki krom konsantrasyonları tayin edildi. Bitkiye geçen krom miktarlarını tayin etmek için ise 24 saatlik sürenin sonunda çözelti içerisinde alınan bitki örnekleri etüvde 24 saat süreyle kurutuldu, her bitkiden 0,5 g'lık 6 tartım alındı. Üzerlerine 5 ml % 65 'lik HNO_3 ilave edilip, 125-130 °C'de teflon dekompozisyon kaplarında 2,5 saat basınç altında tutuldu. Setin üst kapağı bir sonraki gün açıldı ve suyla 25 ml'ye seyreltildi. Bu şekilde çözelti içerisine alınan bitki örnekleri tayin edildi. Bakır ve nikel tayinleri de aynı şekilde yapıldı. Bu kısımdaki ölçümler Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde yapıldı.

Bu kısımda yapılan deneyler Şekil 2'de verilen akım şemasında gösterildi.

Bitkilerin dinlendirilmiş suda bekletilip, üzerlerindeki sular sızdırıldıktan sonra tartılan yaş ağırlıkları, 24 saat etüvde 105 °C 'de kurutulduktan sonra tartılan kuru ağırlıkları ve bu incelemelerden elde edilen değerler bölüm 4.1.1.'de verilmiştir.

3.4.3. ÖRNEKLERİN ALINMASI

Endüstriyel uygulamada örneklerin alınmasında şu hususlara dikkat edilmiştir. Fabrikanın çalışma programına uygun olarak kaplama banyolarının çözelti konsantrasyonlarının kontrolünün yapılıp, ayarlanmasından sonra atılan



Şekil - 2 -

Su Sümülünün Ağır Metal Alımının
incelediği Deneylerin Akış Şemesi

ilk atık çözeltilerinden 24 saatlik kompozit numuneler alındı. Bu şekildeki örnek alımı ayda bir kere olmak koşulu ile 3 defa yapıldı. Atık örneklerindeki ağır metal konsantrasyonları birbirine yakın bulundu. Bu sebeble bitki ile yapılan denemeler fabrikadan alınan en son örnekler üzerinde yapıldı.

3.4.4.ENDÜSTRİYEL UYGULAMA

Çalışmalar İstanbul Tuzla mevkiinde bulunan Zatel Metal Kaplama Fabrikası , atıkları üzerinde yapıldı. Fabrikanın krom, bakır ve nikel kaplama banyolarından ve yıkama sularından çıkan çeşitli atık sular, arıtma ünitesinin bulunduğu yerde 3 ayrı tankta biriktirilmektedir. Örnek alımı bu 3 ayrı tanktan ve arıtma ünitesinin çıkış suyu olmak üzere 4 ayrı yerden alındı. Örnekler polietilen kaplar içerisine alınıp, koruyucu olarak üzerlerine 5 ml derişik HNO_3 ilave edildi. Atıklar³ üzerinde bitkilerle çalışmadan önce alınan 4 ayrı örnekteki ağır metal konsantrasyonları atomik absorbsiyon Spektrofotometresi ile tayin edildi. Bu incelemelerden elde edilen değerler bölüm 4.1.2.'de verilmiştir.

Kromlu atığın fazla olduğu birinci tanktan alınan örnek 100 defa, bakırın daha fazla olduğu ikinci tanktan alınan örnek 10 defa, nikelin daha fazla olduğu üçüncü tanktan alınan örnek 20 defa ve yine nikelin fazla olduğu arıtma ünitesi çıkış suyu örneği 10 defa seyreltildi. Daha sonra ölçüm yapılmak üzere seyreltilmiş

örneklerden belli miktarlar alındı.

Laboratuvar çalışmasına paralel olarak, bu seyreltilmiş, atıklardan 6 adet 1'er litrelik krom, bakır ve nikel-den ayrı ayrı hazırlandı. Toplam 18 adet bitki bu çözelti-ler içerisinde 24 saat bekletildi. 24 saatlik sü-renin sonunda çözelti-ler içerisinde alınan bitkiler etüvde 105 °C'de 24 saat kurutuldu. Bu kuru ağırlıkla-rından 0,5 g'lık tartımlar alınarak digestion işleminden geçirildi. Bu şekilde çözeltiye alınan bitki örneklerin-de biriken ve bitkilerin içinde bekletildiği çözelti-lerde kalan ağır metal konsantrasyonları hem Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik hemde UV Spektrofotometrik yöntemlerle tayin edildi.

Bu bölümde ki deneyler şekil - 2 ' de verilen akım şema-sında gösterildi.

Bu incelemelerden elde edilen değerler bölüm 4.1.2.'de yöntemlerin karşılaştırılması ise bölüm 4.1.3.'de veril-miştir.

Bu bitkiyle endüstriyel uygulamanın ilk defa yapıldığı bu çalışmada sonuçların karşılaştırılması amacı ile ça-lışmanın bu kısmı, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik tayin metodunun yanı sıra UV Spektrofotometrik tayin metodlarıyla da yapılarak sonuçlar kıyaslandı.

3.4.5. DiGESTiON (Sindirim) iŞLEMİ ve ANALİZLER

3.4.1. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLER

Deneyler süresince alınan bitki örneklerinin kökleri arasındaki fazla su, süzgeç kağıdı arasında alınarak 105 °C 'lik etüvde, 24 saat kurutulup sabit tartıma getirildi. Kuru bitkiler mikserde öğütülerek 0,5 gramlık örnekler tartıldı. Tartılan kuru bitkiler 9 adet teflon dekompozisyon kabını içeren digestion setine yerleştirilerek üzerlerine 5 ml % 65'lik HNO₃ 'ten ilave edildi ve kapakları kapatıldı. Setin üst kapağı da kapatılarak sıkıştırıldı. 125-130 °C'de 2,5 saat tutuldu. Setin kapağı bir gün sonra oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra açıldı. Örnekler seyreltilmek ve süzölmek koşuluyla 100 ml'lik balon jojelere alındı.

Bu çalışmada uygulanan digestion işlemleri HNO₃ 'le yapıldı. HNO₃ ile yapılan işlemde, az kimyasal madde kullanımı, daha basit ve kısa zamanda sonuç alınması nedeni ile tercih edildi (80). Ayrıca Su Sümbülü'ndeki ağır metallerin spektrofotometrik olarak analizlerinde, sadece HNO₃ kullanımı ile yapılan digestion işlemleri literatürde mevcuttur (15,50,65).

Digestion işleminden alınan örneklerdeki ağır metal tayinleri Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ve UV Spektrofotometre de yapıldı.

3.5. YÖNTEMLER

3.4.1. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLER

incelenen ağır metallerin atomik absorbsiyon spektrofotometresiyle tayininde çalışma şartları Tablo 3'de verilmiştir.

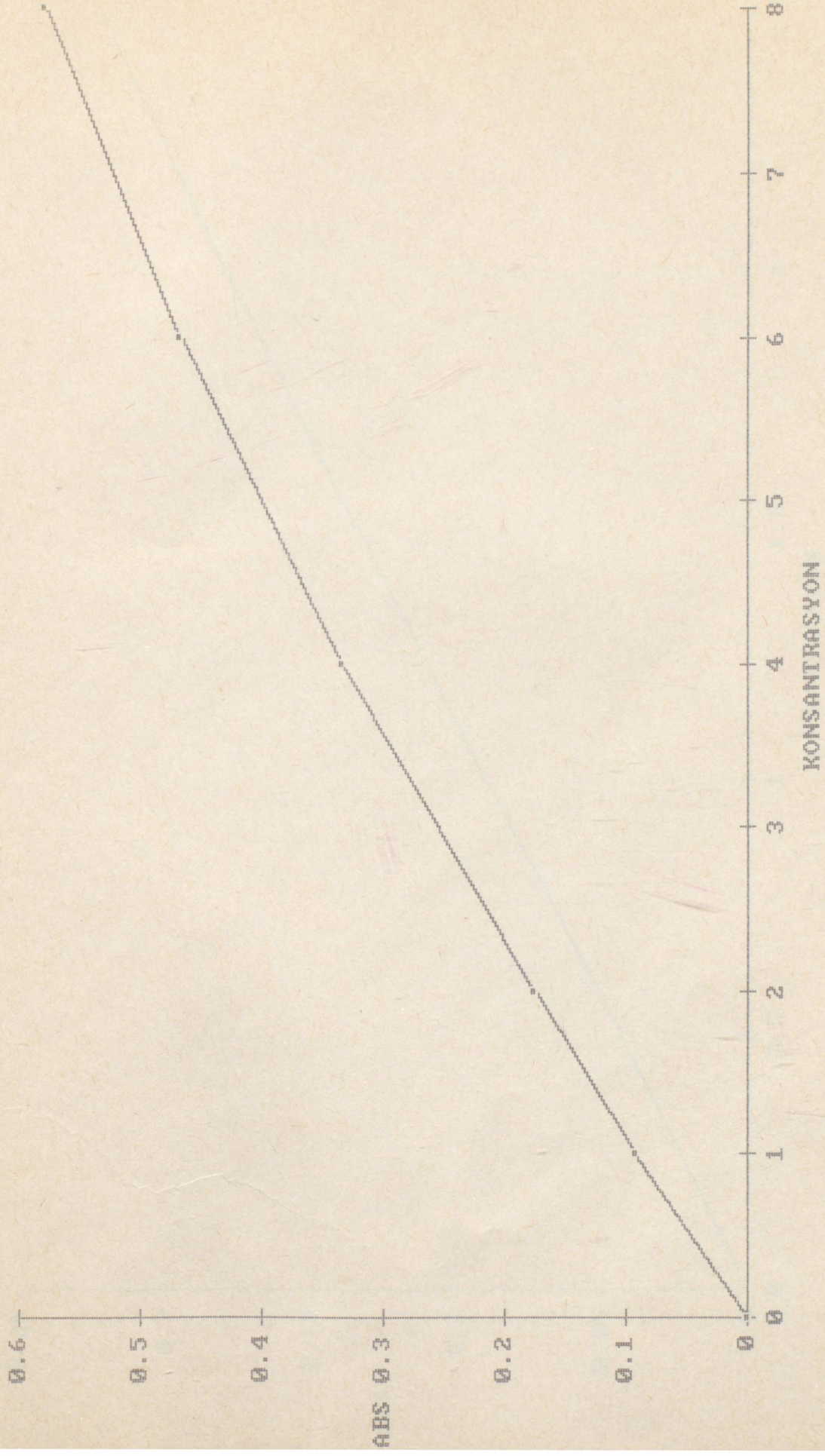
Tablo 3- Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinde Krom, Bakır ve Nikel'in Çalışma Şartları

Lamba akımı mA	Yakıt	Destek	Alev Stokiyo- metresi	Dalga boyu nm	Kesik en nm	En iyi çalış. aralığı mg/L
Krom 7	Asetilen	Hava	indirgen	357,9	0,2	0,06-15
Bakır 4	"	"	Yükseltgen	324,7	0,5	0,03-10
Nikel 4	"	"	indirgen	232,0	0,2	0,1 -20

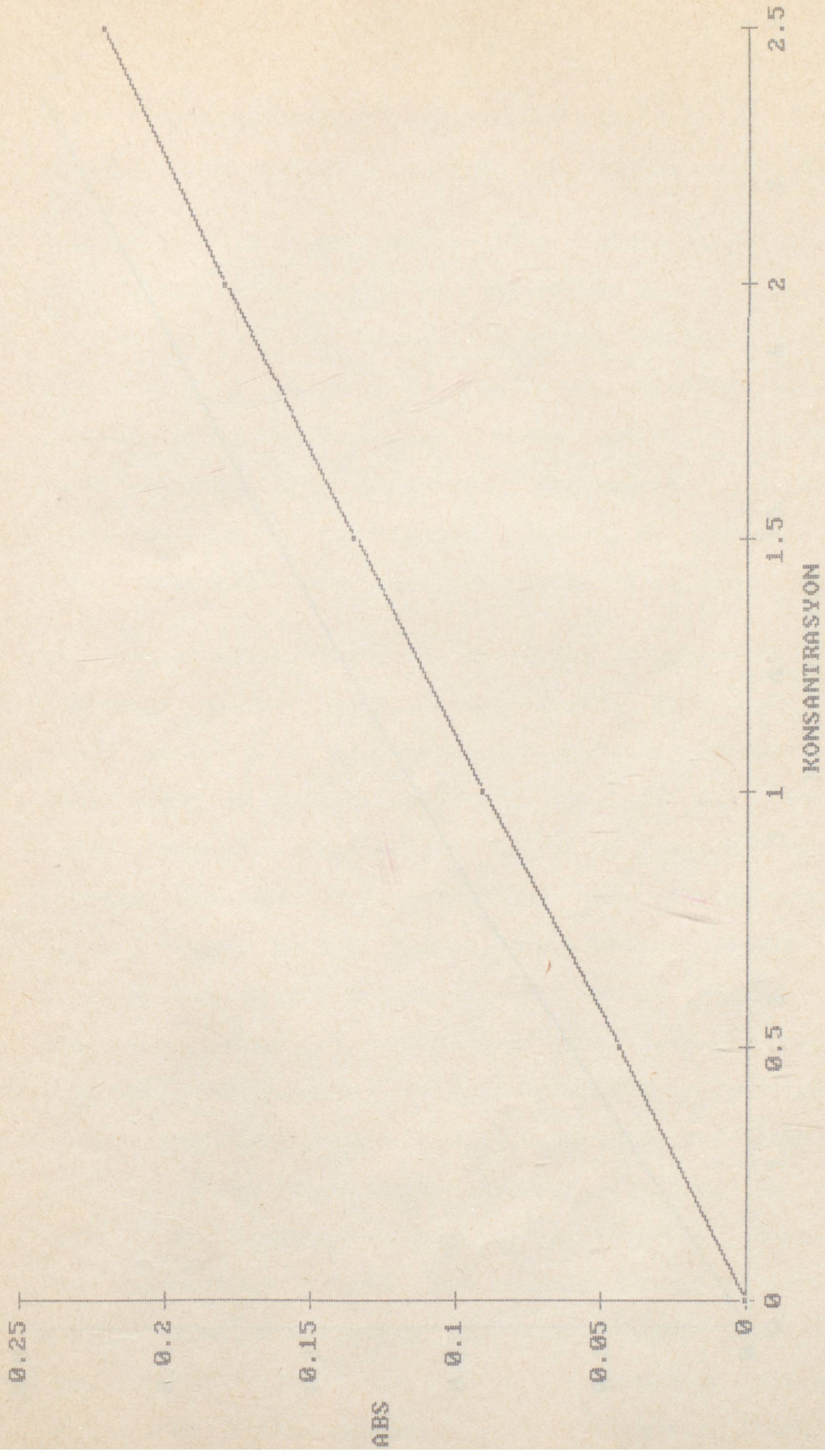
Kromun belirlenmesinde kobalt, demir ve nikel (özellikle perklorik asit varlığında) kromun absorbsiyon değerlerinde düşmelere neden olduğundan girişimleri önlemek için örnekler üzerine NH Cl ilave edildi. Bakırın belirlenmesinde hava-asetilen alevinde girişim olmadığı belirtildiğinden girişimi önleyici herhangi birşey yapılmadı. Nikelin belirlenmesinde atomik olmayan türlerin (çözünmüş katılar) yüksek konsantrasyonları girişim yaptığından, nikel içinde girişimi önleyici bir şey yapılmadı.

Tablo da verilen şartlar altında krom, bakır ve nikel standartları hazırlanarak boş deneme çözeltisine karşı absorbanslar ölçüldü. Şekil 3, 4 ve 5 'de Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile hazırlanan krom, bakır ve nikel standart ölçü eğrileri verildi. Bu incelemelerden

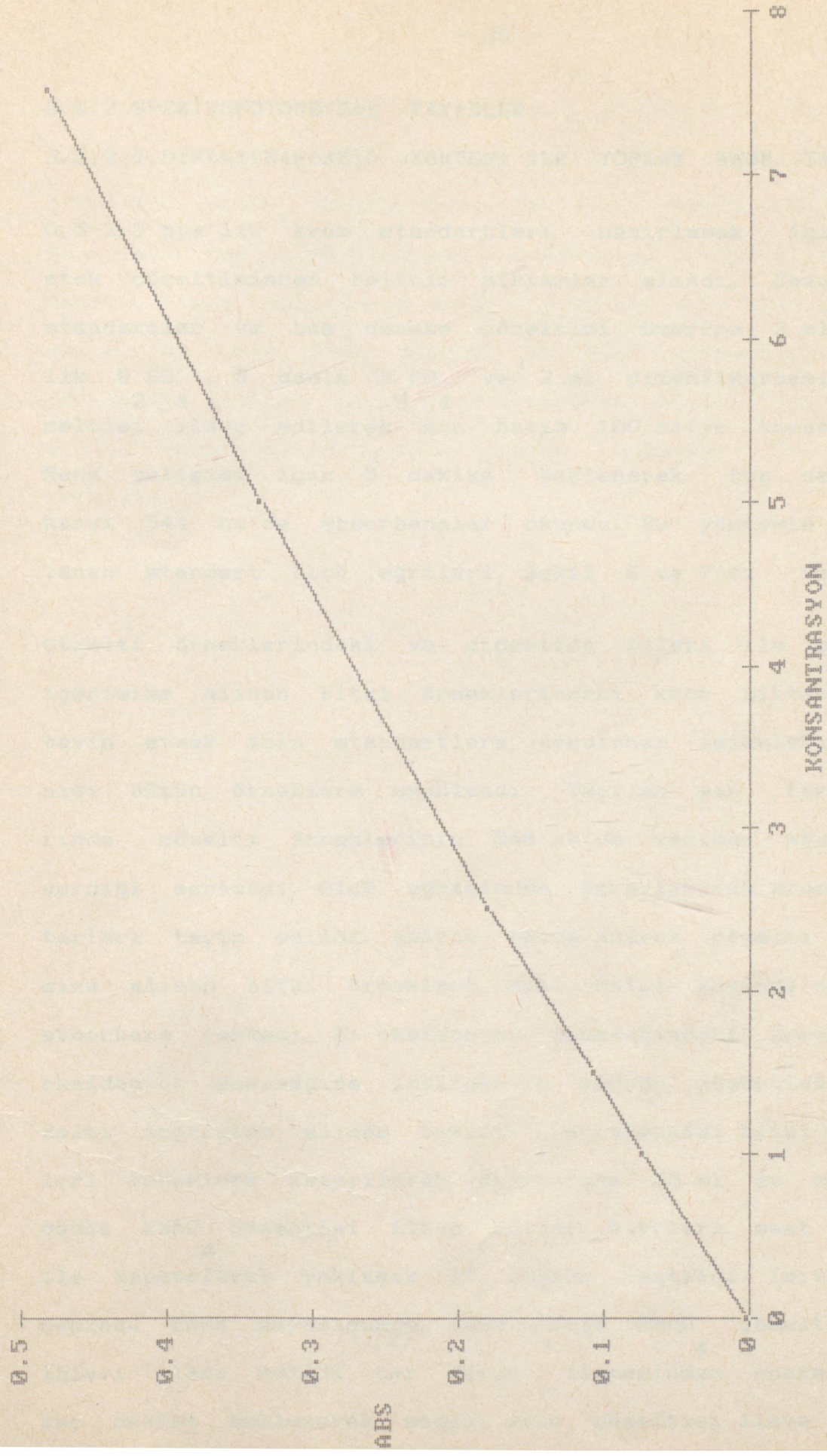
Rekil 3.AAS ile Hazirlanan Cr Standart ölçü Egrisi



Sekil 4. AAS ile Hazırlanan Cu Standart Ölçü Eğrisi



Sekil 5. AAS ile Hazırlanan Ni Standart Ölçü Eyrisi



3.5.2. SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLER

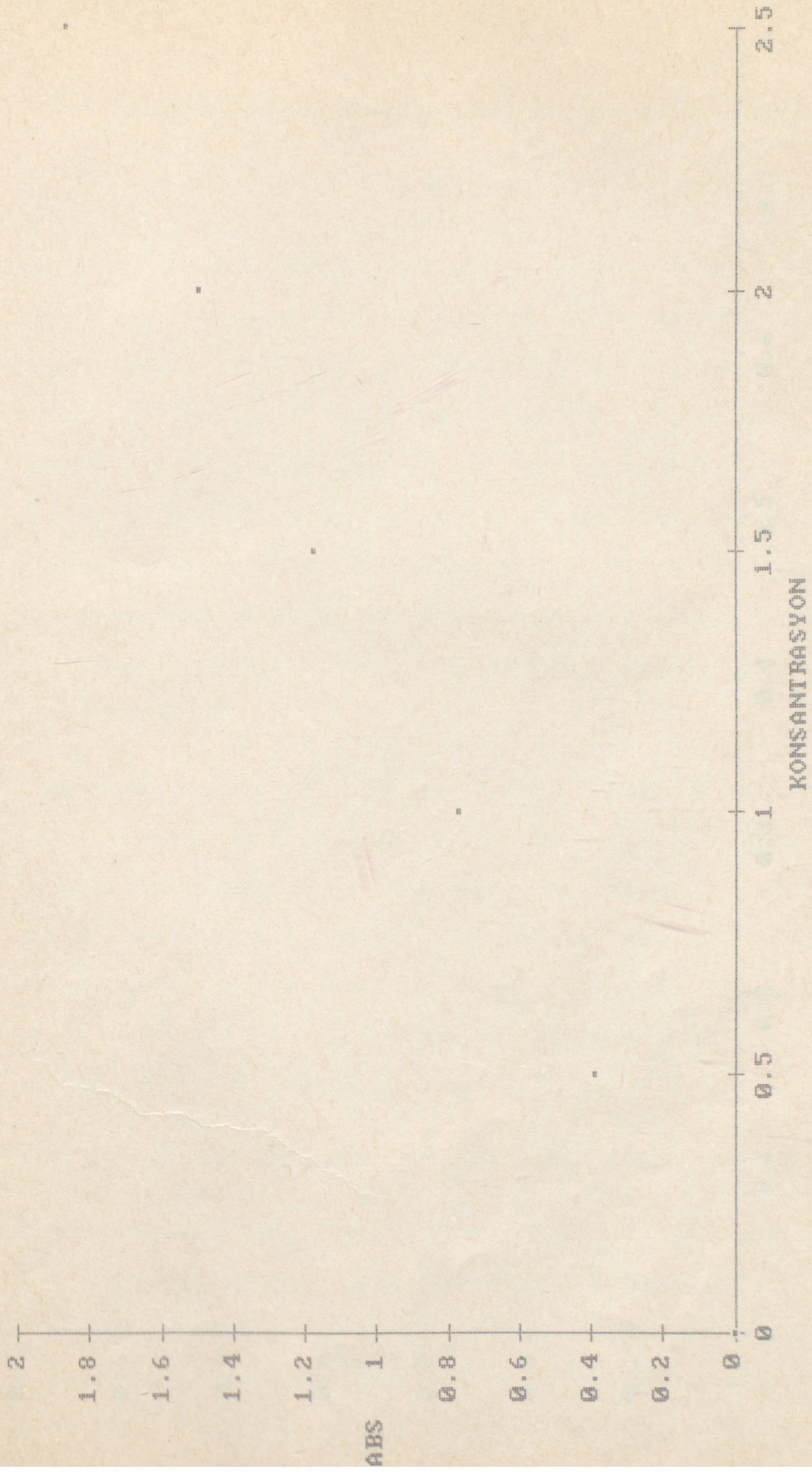
3.5.2.1. DİFENİLKARBAZİD YÖNTEMİ İLE TOPLAM KROM TAYİNİ

0,5-2,5 ppm'lik krom standartları hazırlamak için ara stok çözeltisinden belirli miktarlar alındı. Hazırlanan standartlar ve boş deneme çözeltisi üzerine 2 ml (1+1) lik H_2SO_4 , 5 damla H_3PO_4 ve 2 ml difenilkarbazid çözeltisi ilave edilerek son hacim 100 ml'ye tamamlandı. Renk gelişimi için 5 dakika beklenerek boş denemeye karşı 544 nm'de absorpsiyon okundu. Bu yöntemle hazırlanan standart ölçü eğrileri Şekil 6 ve 7'de verildi.

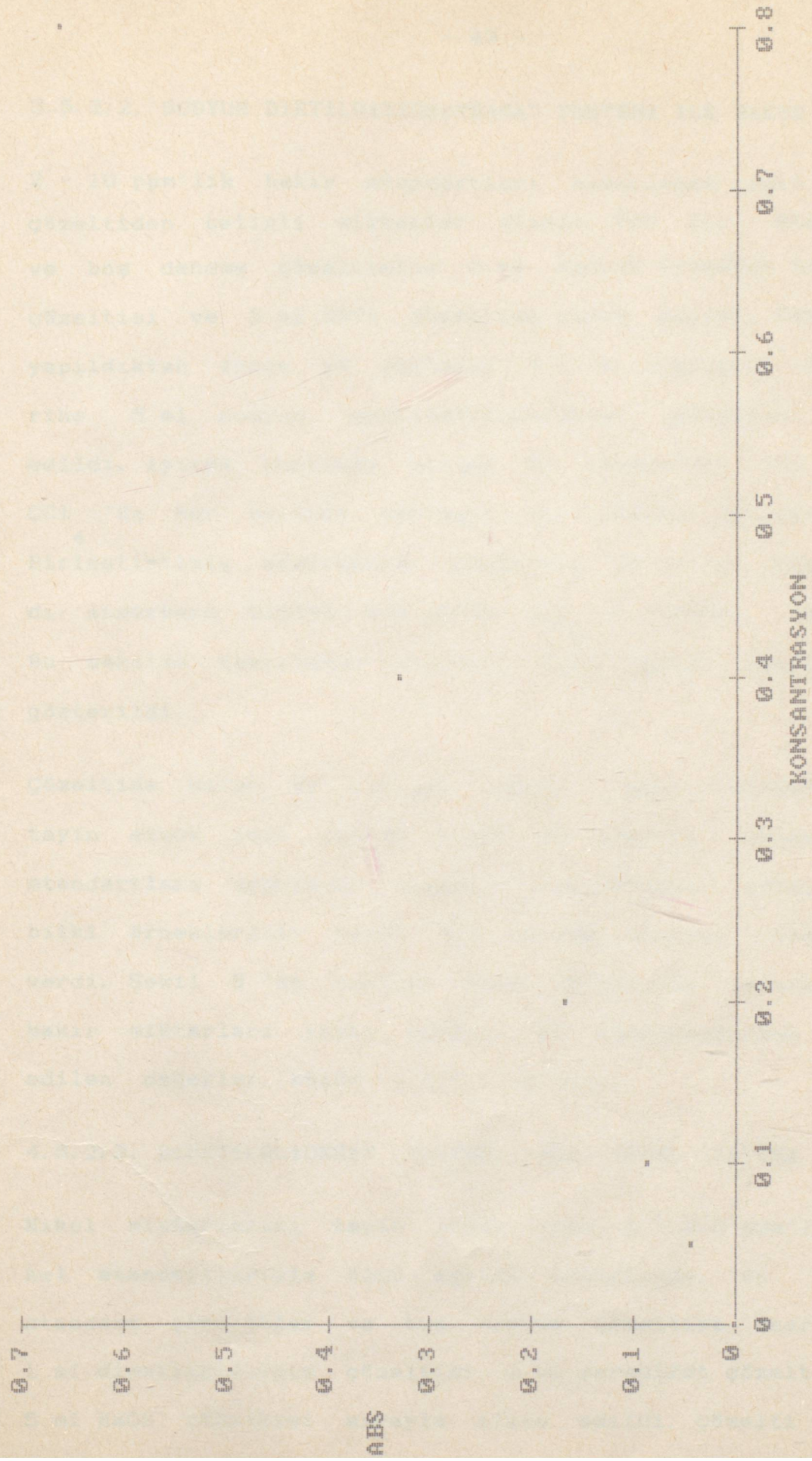
Çözelti örneklerindeki ve digestion işlemi ile çözelti içerisine alınan bitki örneklerindeki krom miktarlarını tayin etmek için standartlara uygulanan işlemlerin aynısı bütün örneklerle uygulandı. Yapılan pik taramalarında çözelti örneklerinin 544 nm'de maksimum absorpsiyon verdiği saptandı. Ölçü eğrisinden yararlanarak krom miktarları tayin edildi. Asitle parçalanarak çözelti içerisine alınan bitki örnekleri aynı dalga boyunda maksimum absorpsiyon vermedi. 6+ oksidasyon basamağındaki kromun 3+ oksidasyon basamağına indirgenmiş olduğu düşünüldü. Çözelti içerisine alınan belirli hacimlerdeki bitki örnekleri beherlere aktarılarak üzerlerine 25 ml su ve 3-5 damla $KMnO_4$ çözeltisi ilave edildi. Üzerleri saat camı ile kapatılarak yaklaşık 15 dakika ısıtıldı. Isıtma esnasında renk kayboldukça, daha fazla $KMnO_4$ çözelti damlaları ilave edildi her damla ilavesinden sonra bir kaç dakika beklenerek sodyum azid çözeltisi ilave edil-

mek suretiyle oksidantın fazlası redüklendi. Soğutulan örnekler balon jojelere aktarılarak 2 ml difenilkarbazid çözeltisi ilave edildi. Bu işlemlerin uygulandığı bitki örnekleri 544 nm'de maximum absorbands verdi. Bitki örnekleri için hazırlanan 0,05 - 0,80 ppm'lik standart ölçü eğrisi Şekil 7'de verildi. Bu ölçü eğrisinden yararlanılarak bitkiye geçen krom konsantrasyonları tayin edildi. Bu incelemelerden elde edilen değerler 4.1.2.' de verildi.

Pekil 6. Difenil Karbazit yöntemi ile hazırlanan Cr standart
"Güçlü eğrisi"



Sekil 7. Difenil karbazit yöntemiyle hazırlanan Cr standard çözeltinin egrisi



3.5.2.2. SODYUM DiETiLDiTiOKARBAMAT YÖNTEMİ İLE BAKIR TAYİNİ

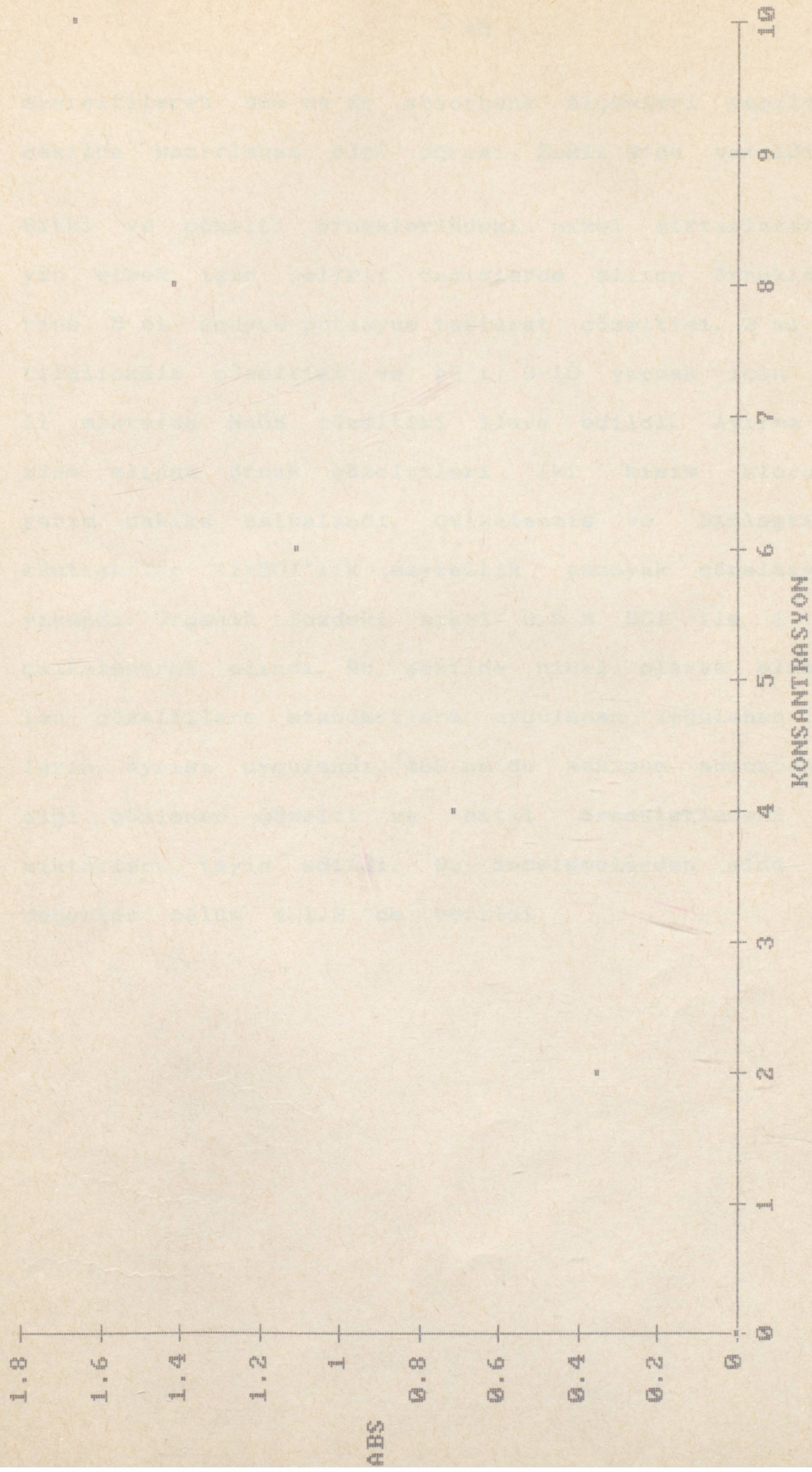
2 - 10 ppm'lik bakır standartları hazırlamak için stok çözeltiden belirli miktarlar alındı. Her bir standarta ve boş deneme çözeltisine 5 ml sodyum potasyum tartarat çözeltisi ve 5 ml EDTA çözeltisi ilave edildi. Seyreltme yapıldıktan sonra pH yaklaşık 8,5 'a ayarlandı. Üzerlerine 5 ml sodyum dietilditiokarbamat çözeltisi ilave edildi. Ayırma hunisine alınan bu çözeltiler iki kısım CCl₄ 'ün her birinde yaklaşık bir dakika karıştırıldı. Birleştirilmiş ekstraktlar çözücüyle 25 ml 'ye tamamlandı. Absorbans ölçümü 436 nm'de CCl₄ 'e karşı yapıldı. Bu şekilde hazırlanan standart ölçü eğrisi Şekil 8 'de gösterildi.

Çözeltide kalan ve bitkiye geçen bakır miktarlarını tayin etmek için alınan bitki ve çözelti örneklerine standartlara uygulanan işlemler tekrarlandı. Çözelti ve bitki örneklerinin hepsi 436 nm 'de maximum absorbans verdi. Şekil 5 'de verilen ölçü eğrisinden yararlanarak bakır miktarları tayin edildi. Bu incelemelerden elde edilen değerler bölüm 4.1.2. verildi.

4.5.2.3. DiMETiLGLiOKSiM YÖNTEMİ İLE NİKEL TAYİNİ

Nikel miktarlarını tayin etmek için 0,2-2,0 ppm'lik nikel standartlarıyla ölçü eğrisi hazırlandı. Bu amaçla standart çözeltiler ve boş deneme çözeltisi üzerlerine 1 ml dimetilglioksim çözeltisi, 2 ml persülfat çözeltisi ve 5 ml NaOH çözeltisi sırayla ilave edildi. Çözelti suyla

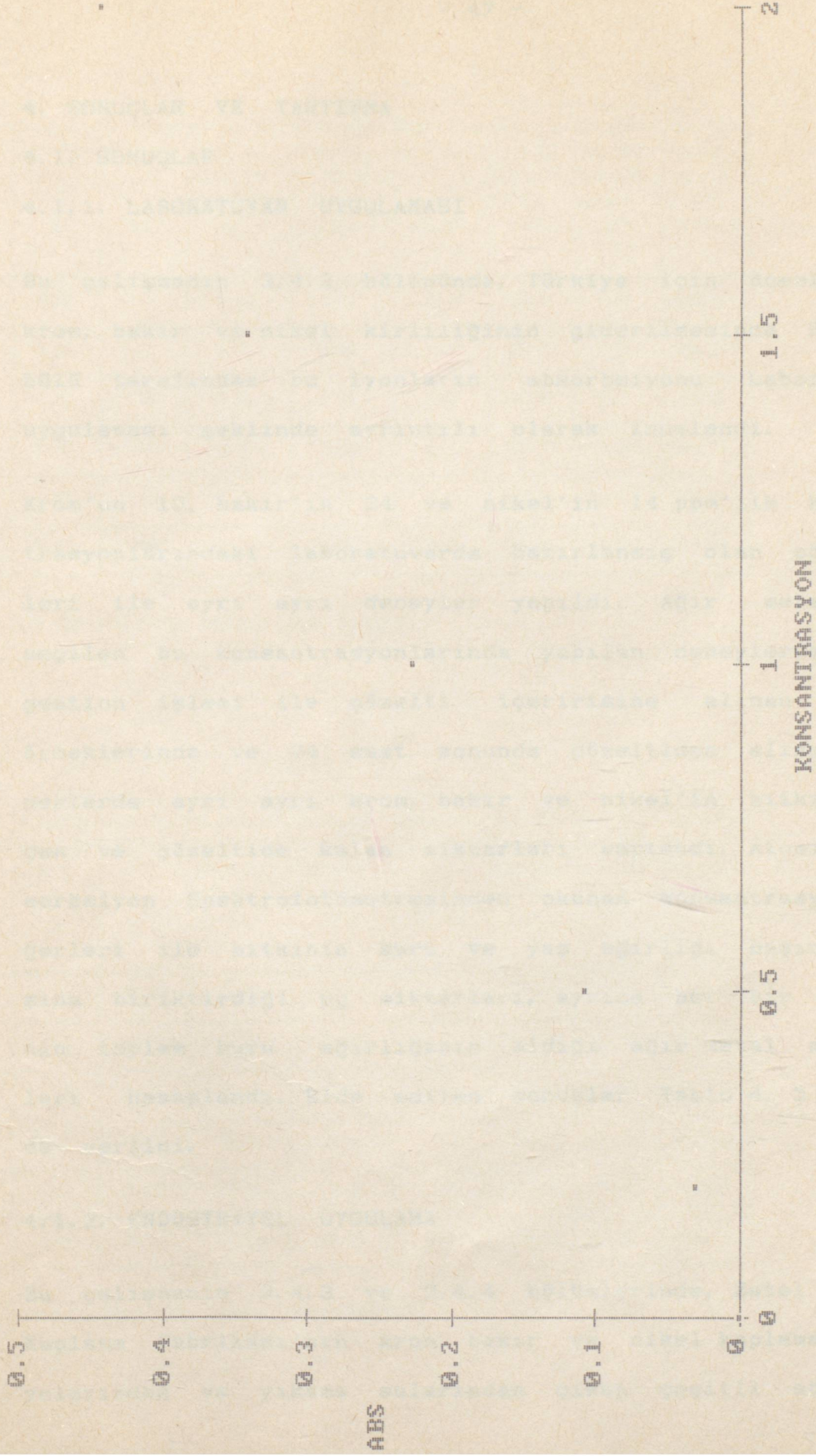
Sekil 8. NaDDTC Yöntemi ile Hazırlanan Cu Standart Ölçü Eğrisi



seyreltilerek 466 nm'de absorbans ölçümleri yapıldı. Bu şekilde hazırlanan ölçü eğrisi Şekil 9'da verildi.

Bitki ve çözelti örneklerindeki nikel miktarlarını tayin etmek için belirli hacimlerde alınan örnekler üzerine 5 ml sodyum potasyum tartarat çözeltisi, 2 ml dimetilglioksim çözeltisi ve pH'ı 9-10 yapmak için yeterli miktarda NaOH çözeltisi ilave edildi. Ayırma hunisine alınan örnek çözeltileri iki kısım kloroformla yarım dakika çalkalandı. Çalkalanmış ve birleştirilmiş ekstraktlar (1+50)'lik seyreltik amonyak çözeltisi ile yıkandı. Organik fazdaki nikel 0,5 M HCl ile 1 dakika çalkalanarak alındı. Bu şekilde nicel olarak elde edilen çözeltilere standartlara uygulanan işlemlerin aynısı uygulandı. 466 nm'de maximum absorbans verdiği gözlenen çözelti ve bitki örneklerindeki nikel miktarları tayin edildi. Bu incelemelerden elde edilen değerler bölüm 4.1.2 'de verildi.

Sekil 9. Dimetilgliksim Yöntemi ile Hazırlanan Ni Standart



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. SONUÇLAR

4.1.1. LABORATUVAR UYGULAMASI

Bu çalışmanın 3.4.2 bölümünde, Türkiye için önemli olan krom, bakır ve nikel kirliliğinin giderilmesinde Su Süm-bülü tarafından bu iyonların absorpsiyonu Laboratuvar uygulaması şeklinde ayrıntılı olarak incelendi.

Krom'un 10, bakır'ın 34 ve nikel'in 14 ppm'lik konsan-trasyonlarındaki laboratuvar da hazırlanmış olan çözelti-leri ile ayrı ayrı deneyler yapıldı. Ağır metallerin seçilen bu konsantrasyonlarında yapılan deneylerde, di-gestion işlemi ile çözelti içeririsine alınan bitki örneklerinde ve 24 saat sonunda çözeltiden alınan ör-neklerde ayrı ayrı krom, bakır ve nikel'in bitkiye ge-çen ve çözeltide kalan miktarları saptandı. Atomik Ab-sorpsiyon Spektrofotometresinden okunan konsantrasyon de-ğerleri ile bitkinin kuru ve yaş ağırlığı başına ba-şına biriktirdiği μg miktarları, ayrıca her bir bitki-nin toplam kuru ağırlığının aldığı ağır metal miktar-ları hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4, 5 ve 6'da verildi.

4.1.2. ENDÜSTRİYEL UYGULAMA

Bu çalışmanın 3.4.3 ve 3.4.4 bölümlerinde, Zatel Metal Kaplama Fabrikası'nın krom, bakır ve nikel kaplama ban-yolarından ve yıkama sularından çıkan çeşitli atık su-

Bitkinin Yaş Ağır. g	Bitkinin kuru Ağır. g	Başlangıç Çöz.Kon. mg/l	24 saat so- nunda çöz. kalan Cr konsantras. mg/l	Bitkideki Ortalama Cr birikimi n=6 mg/l	Bağıl Stan dart sapma S/A.100	Bitkinin kuru ağı. baş.aldı. Cr mik. µ/g	Bitkinin yaş.ağır. baş.aldı. Cr mik. µ/g	Top.kuru ağırlığı baş.aldı. Cr mik. µ/g(top)
124.55	9.58	10.00	8.67	2.10	5.19	105.00	8.08	105.90
58.79	4.12	10.00	8.96	3.12	4.20	156.00	10.93	642.72
91.43	6.40	10.00	8.50	2.45	3.88	122.50	8.57	784.00
57.85	4.05	10.00	8.92	2.70	4.04	135.00	9.45	546.75
56.29	3.87	10.00	9.01	3.04	2.37	152.00	10.45	588.24
117.42	8.80	10.00	8.63	2.88	2.29	144.00	10.79	1267.20

TABLO 4- Krom Çözeltileriyle Yapılan Deney Sonuçları

Bitkinin Yaş Ağırlığı g	Bitkinin Kuru Ağırlığı g	Başlangıç Çöz.Kon. mg/l	24 saat so- nunda çöz. kalan Cu miktarı mg/l	Bitkideki Ort. Cu Birikimi n=6 mg/l	Bağıl Stan dart sapma S/A.100	Bitkinin Kuru Ağı. baş.aldı. Cu mik. µ/g	Bitkinin Yaş.Ağır. baş.aldı. Cu mik. µ/g	Top.Kuru Ağırlığı baş.aldı. Cu mik. µ/g(top)
81.09	5.94	34.00	13.44	33.84	1.83	1692.00	123.94	10050.48
92.09	7.25	34.00	14.52	26.72	0.97	1336.00	105.18	9686.00
93.57	6.55	34.00	14.00	30.72	1.36	1536.00	107.52	10060.80
97.25	7.16	34.00	14.31	27.64	1.33	1382.00	101.75	9895.12
93.10	6.53	34.00	14.45	29.48	0.92	1474.00	103.39	9625.22
96.86	7.08	34.00	13.82	28.35	1.20	1417.00	103.61	10035.90

TABLO 5- Bakır Çözeltileriyle Yapılan Deney Sonuçları

ların bulunduğu 3 tank ve arıtma ünitesinin çıkış suyu olan 4. tanktan alınan örneklerde krom, bakır ve nikel kirliliğinin giderilmesi incelendi. Her bir tankta bulunan ağır metallerin konsantrasyonu Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile saptandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 7 'de verildi. Arıtma ünitesi çıkış suyu olan 4. tanktan elde edilen sonuçlardan, diğer ağır metallerin yanında nikelin tam olarak arıtılmadığı saptandı. Bu tanktan alınan örneklerde nikel giderilmeye çalışıldı.

Tablo 7. Fabrikanın Biriktirme Tanklarındaki Krom, Bakır ve Nikel Konsantrasyonları

	1. TANK mg/l	2. TANK mg/l	3. TANK mg/l	4. TANK mg/l
Krom	979,0	0,20	9,58	0,10
Bakır	3,9	240,00	31,60	20,50
Nikel	14,0	0,89	611,50	234,75

Bu tablodan elde edilen sonuçlardan 1. tankta krom, 2. tankta bakır, 3. tankta nikel ve çıkış suyu olan 4. tankta da nikelin fazla olduğu saptandı. Bundan sonraki bitkilerle olan çalışmalarda 1. tanktan alınan örneklerde krom, 2. tankta bakır, 3. tankta nikel ve 4. tankta yine nikel kirliliği giderilmeye çalışıldı.

Endüstriyel uygulamanın bu bitkiyle ilk defa yapıldığı bu çalışmada sonuçların karşılaştırılması amacıyla çalışmanın bundan sonraki kısmı Atomik Absorbsiyon Spek-

trofotometrik tayin metodunun yanı sıra UV Spektrofotometrik tayin metodlarıyla da yapıldı.

4.1.2.1. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE YAPILAN TAYİNLER

Bu çalışmanın 3.5.1. bölümünde verilen ölçü eğrilerinden yararlanarak, 24 saat sonunda çözeltide kalan ve bitkiye geçen krom, bakır ve nikel miktarları saptanarak elde edilen sonuçlar Tablo 8, 9, 10 ve 11 'de verildi.

4.1.2.2. UV SPEKTROFOTOMETRESİ İLE YAPILAN TAYİNLER

Bu çalışmanın 3.5.2 bölümünde verilen ölçü eğrilerinden yararlanarak bitkide biriken ve 24 saat sonunda çözeltide kalan krom, bakır ve nikel miktarları saptandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 12, 13, 14 ve 15 'de verildi.

Her iki tayin yönteminde de, bitkilerin yaş ve kuru ağırlıkları, başlangıç ve 24 saat sonunda çözeltide kalan ağır metal konsantrasyonları, bitkilerde biriken ortalama ağır metal konsantrasyonları, bitkilerin kuru ve yaş ağırlıkları başına aldıkları ağır metal miktarları, toplam kuru ağırlıklarının aldığı miktarlar tablolarda ayrı ayrı verildi. Ayrıca bitkiye geçen ağır metal konsantrasyonlarını bulmak için, her bitkiden 6 adet aynı tartımda alınarak bulunan ortalama konsantrasyonlardan hesaplanan bağıl standart sapmalar aynı tablolarda verildi.

Bitkinin Yaş Ağırlığı	Bitkinin Kuru Ağırlığı	Başlangıç Çöz.Kon.	24 saat sonunda çöz. kalan Cr miktarı	Bitkideki Ort. Cr birikimi n=6	Bağıl Standart Sapma	Bitkinin Kuru Ağırlığı baş.aldı. Cr mik.	Bitkinin Yaş Ağırlığı baş.aldı. Cr mik.	Top.Kuru Ağırlığı baş.aldı. Cr mik.
g	g	mg/l	mg/l	mg/l	S/A.100	µ/g	µ/g	µ/g(top)
1 70.60	5.82	10.51	8.77	1.22	5.66	61.00	5.03	355.02
2 120.35	8.64	10.51	8.48	1.70	5.59	85.00	6.02	734.40
3 54.89	4.69	10.51	9.04	1.47	3.33	73.50	6.28	344.72
4 87.09	7.31	10.51	8.68	2.40	3.83	120.00	10.07	877.20
5 118.31	7.72	10.51	8.52	2.03	3.60	101.50	6.62	783.58
6 65.17	5.20	10.51	8.82	2.26	2.65	113.00	9.02	587.60

TABLO 8- AAS ile 1.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

Bitkinin Yaş Ağırlığı	Bitkinin Kuru Ağırlığı	Başlangıç Çöz.Kon.	24 saat sonunda çöz. kalan Cu miktarı	Bitkideki Ort. Cu birikimi n=6	Bağıl Standart Sapma	Bitkinin Kuru Ağırlığı baş.aldı. Cu mik.	Bitkinin Yaş Ağırlığı baş.aldı. Cu mik.	Top.Kuru Ağırlığı baş.aldı. Cu mik.
g	g	mg/l	mg/l	mg/l	S/A.100	µ/g	µ/g	µ/g(top)
1 88.06	1.90	34.15	28.10	27.36	1.29	1368.00	29.52	2599.20
2 64.73	1.35	34.15	27.80	41.96	0.61	2098.00	43.76	2832.30
3 115.02	2.76	34.15	27.15	24.92	1.46	1246.00	29.90	3438.96
4 48.57	1.30	34.15	29.10	30.83	1.79	1519.00	40.66	1974.70
5 31.78	0.86	34.15	30.05	42.72	0.91	2136.00	57.80	1836.96
6 125.11	2.50	34.15	28.52	23.46	1.85	1173.00	23.44	2932.50

TABLO 9- AAS ile 2.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

Bitkinin Yaş Ağır- lığı	Bitkinin Kuru Ağ.	Başlangıç Çöz.Kon.	24 sat so- nunda çöz. kalan Ni miktarı	Bitkideki Ort. Ni birikimi n=6	Bağıl Stan- dart Sapma	Bitkinin Kuru Ağ. baş.aldı. Ni mik.	Bitkinin Yaş Ağır. baş.aldı. Ni mik.	Top.Kuru Ağırlığı baş.aldı. Ni mik.
g	g	mg/l	mg/l	mg/l	S/A.100	μ/g	μ/g	μ/g(top)
1	78.36	4.80	29.81	27.24	9.00	0.81	450.00	27.57
2	112.96	6.63	29.81	24.87	10.18	0.56	509.00	29.87
3	22.60	1.47	29.81	29.27	4.76	1.09	238.00	15.48
4	73.74	4.18	29.81	25.70	13.71	0.39	685.00	38.83
5	26.76	1.89	29.81	29.53	2.68	2.53	134.00	9.46
6	21.42	1.40	29.81	26.44	7.84	0.57	392.00	25.62

TABLO 10- AAS ile 3.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

Bitkinin Yaş Ağ.	Bitkinin Kuru Ağ.	Başlangıç Çöz.kon.	24 saat so- nunda çöz. kalan Ni miktarı.	Bitkideki Ort.Ni birikimi n=6	Bağıl Stan- dart Sapma	Bitkinin Kuru Ağ. baş.aldı. Ni mik.	Bitkinin Yaş Ağır. baş.aldı. Ni mik.	Top.Kuru Ağırlığı baş.aldı. Ni mik.
g	g	mg/l	mg/l	mg/l	S/A.100	μ/g	μ/g	μ/g(top)
1	21.81	1.25	23.53	22.67	5.05	1.62	252.50	14.47
2	42.27	2.55	23.53	22.01	2.76	1.63	138.00	8.33
3	58.95	3.19	23.53	21.64	6.56	0.70	328.00	17.75
4	28.26	1.81	23.53	22.63	3.16	1.46	158.00	10.12
5	52.70	3.20	23.53	21.93	5.24	0.80	262.00	15.91
6	64.13	3.32	23.53	21.00	4.82	0.85	241.00	12.48

TABLO 11- AAS ile 4.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

Bitkinin Yaş Ağırlığı	Bitkinin Kuru Ağı.	Başlangıç Çöz.Kon.	24 saat sonunda Çöz. kalan Cr miktarı	Bitkideki Ort. Cr birikimi n=6	Bağıl Standart Sapma	Bitkinin Kuru Ağı. baş.aldı. Cr mik.	Bitkinin Yaş Ağırl. baş.aldı. Cr mik.	Top.Kuru Ağırlığı baş.aldı. Cr mik.
g	g	mg/l	mg/l	mg/l	S/A.100	μ/g	μ/g	μ/g(top)
1 70.60	5.82	10.21	9.66	0.92	5.00	46.00	3.79	267.72
2 120.35	8.64	10.21	9.02	1.54	4.48	77.00	5.53	665.28
3 54.89	4.69	10.21	9.38	1.58	2.85	79.00	6.75	370.51
4 87.09	7.31	10.21	8.88	2.16	2.13	108.00	9.07	789.48
5 118.31	7.72	10.21	8.48	1.62	4.38	81.00	5.29	625.32
6 65.17	5.20	10.21	8.65	2.17	3.23	108.50	8.66	564.20

TABLO 12- UV Spektrofotometresi ile 1.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

TABLO 13- UV Spektrofotometresi ile 2.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

Bitkinin Yaş Ağırl.	Bitkinin Kuru Ağı.	Başlangıç Çöz.Kon.	24 saat sonunda çöz. kalan Cu miktarı	Bitkideki Ort. Cu birikimi n=6	Bağıl Standart Sapma	Bitkinin Kuru Ağı. baş.aldı. Cu mik.	Bitkinin Yaş Ağırl. baş.aldı. Cu mik.	Top.Kuru Ağırlığı baş.aldı. Cu mik.
g	g	mg/l	mg/l	mg/l	S/A.100	μ/g	μ/g	μ/g(top)
1 88.06	1.90	34.05	28.25	27.43	2.89	1371.50	29.59	2605.85
2 64.73	1.35	34.05	27.65	40.80	0.95	2040.00	42.55	2714.00
3 115.02	2.76	34.05	27.27	25.12	2.67	1256.00	30.14	3466.56
4 48.57	1.30	34.05	29.30	30.60	1.76	1530.00	40.95	1989.00
5 31.78	0.86	34.05	30.28	42.83	1.06	2141.50	57.95	1841.69
6 125.11	2.50	34.05	28.36	23.20	1.28	1160.00	23.18	2900.00

TABLO 14- UV Spektrofotometresi ile 3.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

TABLO 15- UV Spektrofotometresi ile 4.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

4.1.3. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Bitkinin Yaş Ağırlığı	Bitkinin Kuru Ağırlığı	Başlangıç Çöz.Kon.	24 saat sonunda çöz. kalan Ni miktarı	Bitkideki Ort. Ni birikimi n=6	Bağıl Standart Sapma	Bitkinin Kuru Ağırlığı baş.aldı. Ni mik.	Bitkinin Yaş Ağırlığı baş.aldı. Ni mik.	Top.Kuru Ağırlığı baş.aldı. Ni mik.
g	g	mg/l	mg/l	mg/l	S/A.100	µ/g	µ/g	µ/g(top)
1	78.36	4.80	28.16	25.18	8.67	2.25	433.50	26.55
2	112.96	6.63	28.16	22.30	10.02	1.66	501.00	3321.63
3	22.60	1.47	28.16	27.88	4.53	2.98	226.50	332.96
4	73.74	4.18	28.16	24.48	14.12	1.55	706.00	2951.08
5	26.76	1.89	28.16	27.14	2.82	3.55	141.00	266.49
6	21.42	1.40	28.16	25.86	7.63	1.99	381.50	534.10

TABLO 14- UV Spektrofotometresi ile 3.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

	Bitkinin Yaş Ağır.	Bitkinin Kuru Ağ.	Başlangıç Çöz.Kon.	24 saat so- nunda çöz. kalan Ni miktarı	Bitkideki Ort. Ni birikimi n=6	Bağıl Stan dart Sapma	Bitkinin Kuru Ağ. baş.aldı. Ni mik.	Bitkinin Yaş Ağır. baş.aldı. Ni mik.	Top.Kuru Ağırlığı baş.aldı. Ni mik.
	g	g	mg/l	mg/l	mg/l	S/A.100	μ/g	μ/g	μ/g(top)
1	21.81	1.25	24.02	22.04	4.90	3.98	245.00	14.04	306.25
2	42.27	2.55	24.02	21.92	2.85	2.53	142.50	8.60	363.38
3	58.95	3.19	24.02	20.26	6.40	3.89	320.00	17.32	1020.80
4	28.26	1.81	24.02	21.32	3.35	3.28	167.50	10.73	303.18
5	52.70	3.20	24.02	21.76	5.40	3.22	270.00	16.39	864.00
6	64.13	3.32	24.02	20.96	4.65	4.73	232.50	12.04	771.90

TABLO 15- UV Spektrofotometresi ile 4.Tank örneğiyle Yapılan Deney Sonuçları

4.1.3. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Laboratuvar ve endüstriyel uygulamalarında 6 benzer bitkiyle yapılan paralel denemelerde, 24 saat sonunda çözümlenir ve bitkilerde biriken ağır metal konsantrasyonlarının ortalama değerleri, standart sapmaları ve bağıl standart sapmaları istatistiksel olarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo 16 ve 17 'de verildi.

Tablo 16- Laboratuvar Uygulaması istatistiksel Hesaplamaları

	24 Saat Sonunda Çöz.kalan ağır metal konsan.	Bitkilerde biri- ken ağır metal konsantrasyon ortalamaları
KROM	A 8,78	2,72
	S 0,21	0,39
ÇÖZ.	S/A.100 2,38	14,34
BAKIR	A 14,09	29,46
	S 0,42	2,56
ÇÖZ.	S/A.100 2,95	8,69
NİKEL	A 7,90	17,89
	S 0,06	0,70
ÇÖZ.	S/A.100 0,81	3,91

Tablo 17- Endüstriyel Uygulama İstatistiksel Hesaplamaları

		24 Saat Sonunda Çöz.kalan ağır metal konsan.		Bitkilerde biriken ağır metal kon. Ortalamaları	
		AAS	UV	AAS	UV
1.	Bitki	A	8,72	9,66	1,85
	TANK.	S	0,21	0,44	0,46
	S/A.100	2,37	4,88	24,97	27,78
		A	28,45	28,52	31,80
2.	Bitki	S	1,02	1,11	8,50
	TANK.	S/A.100	3,59	3,89	26,72
		A	27,18	25,47	8,03
	3.	S	1,90	1,99	3,93
4.	Bitki	S/A.100	6,99	7,81	48,94
	TANK.	A	21,98	21,38	4,60
		S	0,63	0,68	1,41
	5.	S/A.100	2,87	3,18	30,65

Endüstriyel uygulama ile ilgili deneyler, sonuçların karşılaştırılması amacıyla hem Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik hemde UV Spektrofotometrik yöntemlerle yapıldı. Sonuçlar t ve F testleri ile karşılaştırıldı. Bitkilerde biriken ve 24 saat sonunda çözeltiilerde kalan ağır metal konsantrasyonlarına ilişkin hesaplanan t ve F değerleri Tablo 18'de verildi.

Tablo 18- Endüstriyel Uygulama t ve F Test Sonuçları

	1. TANK		2. TANK		3. TANK		4. TANK	
	t	F	t	F	t	F	t	F
Bitki	0,67	1,01	0,03	1,06	0,03	1,05	0,01	1,16
Qözelti	1,45	4,58	0,11	1,17	1,52	1,15	1,59	1,15

% 95 anlam seviyesinde n=6 için t ve F tablo değerleri sırasıyla 2,571 ve 5,05 'tir. Bu tablo değerleri, deneyler sonucunda hesaplanan değerlerle karşılaştırıldığında hem doğruluk hem de kesinlik açısından iki metod arasında bir fark olmadığı görüldü.

4.2. TARTIŞMA

Bir çok ağır metalin Su Sümbülü tarafından absorbsiyonu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmış iken; krom, bakır ve nikel ile ilgili yüzeysel 1-2 çalışmanın dışında ayrıntılı incelemelere rastlanmadı (54, 61, 63, 65, 82, 85). Bu metallerin Türkiye için öneminin yanında, bahsedilen sebepten dolayı krom, bakır ve nikel ile laboratuvar ve endüstriyel uygulama çalışmaları sürdü-

Daha önce yapılan çalışmalarda, bir süre sonra bitkinin ağır metal alımında birbirine yakın değerlerin bulunmuş olmasından dolayı, çalışmalar için 24 saat 'lik deney süresi yeterli görüldü.

Yapılan denemeler sonunda elde edilen sonuçlardan bitkinin kuru ağırlığı başına aldığı $\mu\text{g/g}$ ağır metal miktarları 4-6, 8-15 'de görüldüğü gibi oldukça yüksektir.

Daha önceki çalışmalarla uyum içinde olması Su Sümbül-
lü 'nün Türkiye 'de uygulamaya konulabileceğini göster-
mektedir.

Su Sümbülünün ağır metal içeren endüstriyel atık sula-
rın temizlenmesinde, ağır metallerin uzaklaştırılması ko-
nusunda alışılmış olan çökelme, sedimentasyon, iyon de-
ğiştiriciler, adsorbsiyonla uzaklaştırma, çelat teşkili
gibi yöntemlere göre daha ekonomik olması bakımından
tercih edilerek, alternatif bir metod olarak Türkiye
şartlarında da kullanılabileceği bu çalışma da gösterildi.

KAYNAKLAR

1. Dymond, C.C., The Water Hyacinth, A Cinderella of the Plant World, Dover Publication, New York, 236 (1948).
2. Little, E.C.S., "The Worldwide Distribution of the Water Hyacinth ", Hyacinth Control Journal, 4, 30-32 (1965).
3. Singh, S.N. and P. Sinha, "Studies on Use of Water Hyacinth Culture in Oxidation Ponds Treating Digested Sugar Waste and Effluents of Septic Tanks", Environmental Health, 11, 197-207 (1969).
4. Miner, J.R., J.W. Wooten and J.D. Dodd, " Water Hyacinth to Further Treat Anaerobic Lagoon Effluent", Int. Symposium on Livestock Wastes, Amec. Soc. Agr. Eng. Proc. 271, 170-173 (1971).
5. Haller, W.T., D.L. Sutton, "Effect of pH and Hing Phosphorus Concentration on Growth of Water Hyacinth", Hyacinth Control Journal, 11, 59-63 (1973).

6. Widyanto, L.S., M. Soerjani, "The Effect of Agricultural, Domestic and Industrial Pollutants on Water Hyacinth", Proceeding 2nd World Congress, International Resources Association, New Delhi, IV, 331-338 (1975).
7. Wolverton, B.C., R.C. McDonald and J. Gordons, "Water Hyacinth and Alligator Weeds for Final Filtration of Sewage", NASA Technical Memorandum TM-X, 72724 (1975).
8. Wolverton, B.C. and R.C. McDonald, "Water Hyacinth for Upgrading Sewage Lagoon to Meet Advanced Waste Treatment Standards", NASA Technical Memorandum TM-X, 72729 (1975).
9. Dingers, R., Water Hyacinths Culture for Wastewater Treatment, Texas Department of Health Resources, Austin, Texas (1976).
10. Wolverton, B.C. and R.C. McDonald, "Water Hyacinths for Upgrading Sewage Lagoons to Meet Advanced Wastewater Treatment Standards", Part II, NASA Technical Memorandum TM-X, 72730 (1976).
11. Wolverton, B.C. and R.C. McDonald, "Wastewater Treatment and Disposal of Industrial Wastewaters and Residues, Houston, Texas, April, 26-28 (1977).
12. Wolverton, B.C., R.C. McDonald, "Upgrading Facultative Wastewater Lagoons With Vascular Aquatic Plants", Journal Water Pollution Control Federation, 51, 2, 305-313 (1979).
13. Tourbier, J., R.W. Pierson, Jr., Biological Control of Water Pollution, 17. Pennsylvania, University of Pennsylvania, Press (1976).
14. Golueke, C.G., "Using Plants for Wastewater Treatment",

Compost Science, 18, 5, 16-20 (1977).

15. Dinges, R., "Upgrading Stabilization Effluent by Water Hyacinth Culture", Journal of Pollution Control Federation, 50, 833-845 (1978).

16. Gupta, G.C., "Use of Water Hyacinths in Wastewater Treatment", Journal of Environmental Health, 43, 2, 80-82 (1980).

17. Gupta, G.C., "Potential Application of Water Hyacinth in Water and Soil Pollution, 17, 199-209 (1982).

18. Haider, S.Z., K.M.A. Malik, M.M Rahman, et.al, "Pollution Control by Water Hyacinth of Waste Effluents of Pulp and Paper Mills and of Tanneries", Conference on Water Hyacinth RRL-Hyderabad, India (1983).

19. Trivedy, R.K., "Water Hyacinth for Pollution Control, Biogas, Paper Pulp, Animal Feed and Manure", Environmental Ecology, 1, 143-193 (1983).

20. Jamil, K., S.S. Madhavendra, M.Z. Jamil, et.al., "Studies on Water Hyacinth as a Biological Filtre for Treating Contaminants from Aggricultural Wastes and Industrial Effluents", Journal of Environmental Science and Health, B 22, 1, 103-112 (1987).

21. Wolverton, B.C., R.C. McDonald and L.K. Marble, "Removal of Benzene and Its Derivatives from Polluted Water Using the Reed/Microbial Filter Techniques", Journal of the Mississippi Academy of Sciences, XXIX, 119-127 (1984).

22. Akçın, G., N. Güldede "Kuvvetli Bazik Ortamda Su Sümbülü (*Eichhornia crassipes*) Bitkisinin Kadmiyum Absorbsiyonu", Yıldız Üniversitesi Dergisi (1989).

23. Akçın, G., N. Güldede, H. Afşar, "Atık Sulardan Ağır Metal

- Uzaklaştırılması Üzerine Bir Araştırma", Çevre-89 Beşinci Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, Adana, 5-9 Haziran, (1989).
24. Akçın, G., H. Afşar, Ö. Saltabaş, "Endüstriyel Atık Sular-daki Kurşunun Su Sümbülü Kullanarak Uzaklaştırılması", Çevre Biyolojisi Sempozyumu, Ankara, 17-19 Ekim (1990).
25. Cooley T.N., D.F. Martin, "Factors Affecting the Distribution of Trace Elements in Aquatic Plants", Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 39, 1893-1896 (1977).
26. Boyd, C.E., "Vascular Aquatic Plants for Mineral Nutrients Removal from Polluted Water", Economic Botany, 24, 95-103 (1970).
27. Penfound W.T. and T.T. Earle, "The Biology of the Water Hyacinth" in Ecol. Monogr., 18, 447-472 (1948).
28. Namoğlu, Z., "Su Sümbülü", Çevre Koruma Dergisi, 1, 2, 29 (1979).
29. Polar, E., Suların Kirlenmesi Olayı ve Ekonomide Su Sümbülünden (*Eichhornia crassipes*) Yararlanma, ÇNAEM-iç R-7, (1981).
30. Akçın, G., "Water Hyacinth Bitkisinin Tanıtılması", Dördüncü Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, İzmir (1988).
31. Wolverton, B.C. and R.C. McDonald, "Don't Wastewater Weeds", New Sciences, 12, 318-320 (1976).
32. Steward, K.K., "Nutrient Removal Potentials of Various Aquatic Plants", Hyacinth Control Journal, 8, 34-35 (1970).
33. Rogers, H.H. and D.E. Davis, "Nutrient Removal by Water Hyacinth", Weed Science, 20, 423-428 (1972).
34. Easley, J.P. and R.L. Shirley, "Nutrient Elements for Livestock in Aquatic Plants", Hyacinth Control Journal, 12, 82-86 (1974).

35. Ornes, W.H. and D.L. Sutton, "Removal of Phosphorus from Static Sewage Effluent by Water Hyacinth", Hyacinth Control Journal, 13, 56-61 (1975).
36. Sheffield, C.W., "Water Hyacinth for Nutrient Removal", Hyacinth Control Journal, 6, 27-30 (1976).
37. Boyd, C.E., "Accumulation of Dry Matter, Nitrogen and Phosphorus by Cultivated Water Hyacinth", Economic Botany, 30, 51-56 (1976).
38. Johnson, C.R. and J.J. Sheehan, "Nutrient Removal by Water Hyacinth from Solution Culture", Proceeding Florida State Horticulture Society, 90, 118-119 (1977).
39. Cornwell, D.A., T. Zoltec, C.D. Patrinely, et.al., "Nutrient Removal by Water Hyacinths", J. Water Pollution Control, 70, 57-65 (1977).
40. Cooley, T.M., M.H. Gonzales and D.F. Martin, "Radio-Manganese-Iron and Phosphorus Uptake by Water Hyacinth and Economic Implication", Economic Botany, 32, 4, 371-378 (1978).
41. Shiralipour, A., L.A. Garrard and W.T. Haller, "Nitrogen Source, Biomass Production and Phosphorus Uptake in Water Hyacinth", 19, 40-43 (1981).
42. DeBush, T.A., L.D. Williams and J.H. Ryther, "Removal of Nitrogen and Phosphorus from Waste Water in a Water Hyacinth-Based Treatment System", Journal of Environmental Quality, 12, 2, 257-262 (1983).
43. Akçın, G., H. Afşar, N. Güldede ve diğerleri, "Water Hyacinth Bitkisinin iyon Absorbsiyonu", 4. Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, izmir, 1-8, 5-9 Haziran (1988).
44. Akçın, G., N. Güldede, H. Afşar, M. Bakoğlu, "Su Sümbülü

- (*Eichhornia crassipes*) Bitkisinin Besi Maddesi Alımı", Çevre-89 Beşinci Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, Adana, 5-9 Haziran (1989).
45. Jamil, K., M.Z. Jamil, P.V.R. Rao, et.al., "Eichhornia crassipes (Mart) Solms. In Relation to pH", Indian Journal of Botany, 8, 2, 156-158 (1985).
46. Akçın, G., H. Afşar, N. Güldede, "Su Bitkisi ile Su Ortamının pH'ının Düzenlenmesi", Fırat Havzası Birinci Çevre Sempozyumu, Elazığ, 1-6, (13-15 Ekim 1988).
47. Wolverton, B.C. and M. McKnown, "Water Hyacinths for Removal of Phenols from Polluted Water", Aquatic Botany, 2, 191-201 (1976).
48. Vaidyanathan, S., K.M. Kavadia, M.G. Rao, et.al., "Removal of Phenol Using Water Hyacinth in a Continuous Unit", International Journal of Environmental Studies, 21, 181-191 (1983).
49. Martyn, R.D., D.A. Samuelson and T.E. Freeman, "Phenol Storing Cell in Water Hyacinth Leaves", Journal of Aquatic Plant Management, 21, 49-53 (1983).
50. Boyd, C.E., "Fresh-water Plants, a Potential Source of Protein", Economic Botany, 359-368 (1968).
51. Taylor, K.C., R.C. Robinson, "Extraction of Protein from Water Hyacinth", Hyacinth Control Journal, 9, 20-21 (1971).
52. Baldwin, J.A., J.F. Hentges, Jr., L.O. Bagnall, et.al., "Comparision of Pangolagrass and Water Hyacinth Silages as Diets for Sheep", Journal of Animal Science, 40, 5, 968-971 (1975).

53. Wolverton, B.C., R.C. McDonald, "Natural Processes for Treatment of Organic Chemical Waste", The Environmental Professional, 3, 99-104 (1981).

54. Dinges, R., "Aquatic Plant Systems - An Unconventional Approach to Removal of Toxic Materials", presented in the Tenth Water Resources Symposium, "Toxic Materials Methods of Control", University of Texas, Austin, Texas, May 4-6 (1982).

55. Widyanto, L.S., H. Susilo, "Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) (Mart. Solm) as Bioagent to Absorb Heavy Metals and Nitrogen in Polluted Waters", First Symposium of the Asia and Oceania Biochemists, Singapore (April 20-22, 1978).

56. Cooley, T.N. and D.F. Martin, "Cadmium in Naturally Occurring Water Hyacinths", Chemosphere, 2, 75-78 (1979).

57. Low, K.S. and C.K. Lee, "Copper, Zinc, Nickel and Chromium Uptake by Kangkong Air (*Ipomea Aquatica* Porsk)", Pertamika, 4, 1, 16-20 (1981).

58. O'Keeffe, D.H., J.K. Hardy, "Cadmium Uptake by the Water Hyacinth: Effects of Solution Factors", Environmental Pollution, A 34, 133-147 (1984).

59. Chigbo, F.E., M. Clark, L. Thompson, et.al., "Simultaneous Absorption of Cadmium, Lead, Arsenic and Mercury by Water Hyacinths", Journal of the Mississippi Academy of Sciences, XXIV, 13-31 (1979).

60. Chigbo, F.E., R.W. Smith and F.L. Shore, "Uptake of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury from Polluted Waters by the Water Hyacinth *Eichhornia crassipes*", Environmental Pollution, A 27, 31-36 (1982).

61. Muramoto, S. and Y. Oki; "Influence of Anionic Surface Active Agents on the Uptake of Heavy Metals by Water Hyacinth *Eichhornia crassipes*", Bulletin of Environmental Contamination Toxicology, 33, 444-450 (1984).
62. Hardy, J.K., D.H. O'Keeffe, "Cadmium Uptake by the Water Hyacinth: Effects of Root Mass, Solution Volume, Complexers and Other Metal Ions", Chemosphere, 14, 5, 417-426 (1985).
63. Nor, Y.M., H.H. Cheng, "Chemical Speciation and Bio-availability of Copper: Uptake and Accumulation by *Eichhornia*", Environmental Toxicology and Chemistry, 5, 941-947 (1986).
64. Fakhry, A.A., A.B. Basily, H.H. Higazy, et.al., "Technogenic Contamination of Soil and Plants by Waste Water from 'Kaha' Chemical Factory", Egypt Journal of Soil Sciences, 27, 2, 171-179 (1987).
65. Lee, T.A., J.K. Hardy, "Copper Uptake by the Water Hyacinth", Journal of Environmental Sciences Health, A 22, 2, 141-160 (1987).
66. Wolverton, B.C., "Water Hyacinths for Removal of Cadmium and Nickel from Polluted Waters", NASA Technical Memorandum TM-X, 72721 (1975).
67. Wolverton, B.C., R.C. McDonald, "Water Hyacinths and Alligato Weeds for Removal of Lead and Mercury from Polluted Waters", NASA Technical Memorandum TM-X 72723 (1975).
68. Wolverton, B.C., R.C. McDonald, C. Rebecca, "Bioaccumulation and Dedection of Trace Levels of Cadmium in Aquatic Systems by *Eichhornia crassipes*", Environe Health Perspectives, 27, 161-164 (1978).

69. Ajmal, M., M.A. Khon, A.A. Nomani, "Distribution of Heavy Metals in Plants and Fish of the Yamuna River (India)", Environmental Monitoring and Assessment, 5, 361-367 (1985).
70. Fayed, S.E., H.J. Abd-El-Shafy, "Accumulation of Cu, Zn, Cd and Pb by Aquatic Macrophytes", Environment International, 11, 77-87 (1985).
71. McKee, J.E., H.W. Wolf, "Water Quality Criteria", California State Water Resources Control Board, 3 - A California (1972).
72. Baykut, F., A. Aydın, S. Baykut, "Çevre Sorunları ve Korunma", i.Ü. Mühendislik Fakültesi, İstanbul, 138-142 (1987).
73. Vural, N., Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ankara, 345-346 (1984).
74. James, W. Patterson, "Waste Water Treatment Technology", The University of Tennessee, Tennessee, 43-85 (1975).
75. Şengül, F., A. Türkman, A. Filibeli, "A Case Study on Chromium Wastes Treatment", Environmental Management for Developing Countries, Preprints of the Third Symposium, İstanbul, 1-21 (August 6-12, 1986).
76. Reed, S.C., E. J. Middlebrooks, R. W. Crites, Natural Systems for Waste Management and Treatment, McGrawHill Book Company, New York, London, Paris, Toronto, 137-139 (1988).
77. Marczenko, Z., "Spectrophotometric Determination of Elements", Warsaw Technical University, Russian, 213-223, 239-253, 369-379, (1975).

78. Baykut, F., Modern Genel Anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 794 (1984).

79. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Toronto, 5, 473-517 (1964).

80. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Toronto, 5, 473-517, 735, (1964).

81. Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and New York, London, Toronto, 16, 287-321, (1972).

82. Geeta, G.S., K.S. Jagadeesh, T.K.R. Reedy " Nickel As An Accelerator of Biogas Production in Water Hyacinth (Eichhornia Crassipes), Biomass, 21(2), 157-61 (1990).

83. Gonzales, H., M. Lodenius, O. Mirta " Water Hyacinth As Indicator of heavy Metal Pollution In The Tropics, " Bull Environ, Contam Toxicol, 43(6), 910.4, (1989).

84. Orth, h., " water hyacinth ponds for purification of Industrial Wastewaters ", Schriften ISWW Karlsruhe, 51 (1987).

85. Metal Finishing, Palmer H. Longdan and Sons, 53rd Guidbook Directory, Vol 83, No. 1A, (1985)



ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Erzincan doğdu, ilk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 1982 yılında 9 Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Kimya Bölümüne girerek 1986 yılında bitirdi. Aynı yıl Malatya Akçadağ Lisesinde kimya öğretmenliği görevine başladı; 1989 yılına kadar aynı görevi sürdürdü. 1989 yılında 100. Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma görevlisi olarak girdi. Hala aynı görevi sürdürmektedir.

