

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRABZON VE YÖRESİNDE ÜRETİLEN/TÜKETİLEN
TEREYAĞLARINDA BAZI ELEMENTLERİN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRİ (AAS) VE İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON
SPEKTROMETRİ (ICP-OES) İLE TAYİNLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba KELEŞOĞLU

**ŞUBAT 2011
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRABZON VE YÖRESİNDE ÜRETİLEN/TÜKETİLEN
TEREYAĞLARINDA BAZI ELEMENTLERİN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRİ (AAS) VE İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON
SPEKTROMETRİ (ICP-OES) İLE TAYİNLERİ**

Tuğba KELEŞOĞLU

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31.12.2010
Tezin Savunma Tarihi : 18.02.2011**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Ali GÜNDOĞDU

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Trabzon 2011

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın amacı Trabzon halkının beslenmesinde çok önemli rol oynayan tereyağlarının içerdikleri eser element ve mineral element değerlerini belirlemektir.

Günlük yaşamda sıkça tüketilen tereyağının üretim, saklanma ve çevre kirliliği gibi nedenlerden kaynaklanan ağır metal kontaminasyonunun ve insan vücudu için gerekli olan elementlerin belirlenmesi ile sağlığımız açısından değerlendirilmesi son derece önemlidir. Çalışmamızda, tereyağlarının içerdiği bazı elementler açısından kirlilik riski taşıdığı ve mineraller açısından da zengin olduğu fikrine varılmıştır.

Tereyağında ağır metal konsantrasyonunun aşağıya çekilebilmesi için daha bilinçli ve daha kontrollü bir şekilde üretim işlemi gerçekleştirilmesi gerektiğine, bu konuda çiftçi ve işletmecilerin bilgilendirilmesinin bir zorunluluk olduğuna değinilmiştir. Bilgilendirmenin yanında etkin bir kontrol mekanizmasının uygulamaya konulmasının da bu metallerin kontaminasyonunun engellenmesinde önemli rol oynayacağı kanısına varılmıştır.

Bana bu çalışma ortamını sağlayan ve danışmanlığımı üstlenen saygıdeğer hocam Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK'e yardımları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli fikirleri ile sağlamış olduğu destek için Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye, tez konusunu öneren, çalışmama yön veren ve yardımcı olan Doç. Dr. Celal DURAN'a çok teşekkür ederim.

Tez yazımında, laboratuvar ve bilgisayar çalışmalarında değerli bilgileri ile sağlamış olduğu destekten dolayı Yrd. Doç. Dr. Ali GÜNDOĞDU'ya, laboratuvar çalışmalarında değerli katkılarından dolayı Yrd Doç. Dr. Volkan N. BULUT'a, Uzm. Süleyman BALCI'ya ve doktora öğrencisi Duygu ÖZDEŞ'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan değerli arkadaşım Özge AKSOY'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca desteklerinden dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Son olarak, zor zamanlarımda bana destek olan ve her konuda yardımcı olan AİLEM'e ve dostlarıma sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tuğba KELEŞOĞLU
Trabzon 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Eser Element ve Konsantrasyon Aralığı	4
1.3. Mineral ve Eser Elementler.....	4
1.4. Bazı Önemli Elementler ve Fonksiyonları	7
1.4.1. Alüminyum	7
1.4.2. Bakır	8
1.4.3. Çinko	9
1.4.4. Demir	10
1.4.5. Kadmiyum.....	11
1.4.6. Kurşun	13
1.4.7. Magnezyum	15
1.4.8. Mangan	16
1.4.9. Potasyum	17
1.4.10. Selenyum	18
1.4.11. Cıva	19
1.4.12. Krom.....	20
1.4.13. Berilyum.....	21
1.4.14. Arsenik	22
1.4.15. Fosfor	23
1.4.16. Lityum	23

1.4.17.	Kobalt	23
1.4.18.	Nikel	24
1.4.19.	Vanadyum	24
1.4.20.	Kalsiyum	25
1.4.21.	Sodyum.....	26
1.4.22.	Bor.....	26
1.4.23.	Baryum	27
1.5.	Mineral ve Eser Elementlerin Günlük Alım Değerleri	27
1.6.	Metal Kirliliği ve Sonuçları.....	28
1.7.	Biyolojik Maddelerde Eser Elementler	32
1.8.	Tereyağı.....	33
1.8.1.	Tereyağının Kimyasal Yapısı	34
1.8.2.	Tereyağında Bulunan Bazı Yağ Asitleri	35
1.8.3.	Tereyağı Teknolojisi	35
1.8.4.	Tereyağının Yararları	37
1.9.	Süt ve Süt Ürünleriyle İlgili Çalışmalar	37
1.10.	Element Analizlerinde Örnekleme ve Örnek Hazırlama.....	42
1.11.	Element Analizlerinde Çözünürleştirme Teknikleri	45
1.11.1.	Mikrodalga Yöntemiyle Çözünürleştirme	46
1.12.	Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması	50
1.12.1.	Atomik Spektroskopi	50
1.12.1.1	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	52
1.12.1.2.	Atomik Emisyon Spektroskopisi	58
1.12.1.2.1.	Alevli Emisyon Spektroskopisi	60
1.12.1.2.2.	Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi	61
1.13.	Analiz Yöntemleri	70
1.13.1.	Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi	70
1.13.2.	Standart Ekleme Yöntemi	70
1.14.	Analitik Hatalar	71
1.14.1.	Hatanın Sonuca Yansıtılması	72
1.15	Verilerin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi	73
1.15.1.	Varyans Analizi	73
1.15.2.	Kümeleme Analizi	74

2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	76
2.1.	Giriş	76
2.2.	Numune Toplama	76
2.3.	Kullanılan Kimyasallar	76
2.4.	Kullanılan Cihazlar	77
2.5.	Analiz İşlemleri	79
2.6.	Sonuçların Hesaplanması	81
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	82
3.1.	Mineral ve Eser Element Analizleri	82
3.1.1.	Mineral Element İçeriklerinin Değerlendirilmesi	87
3.1.2.	Eser Element İçeriklerinin Değerlendirilmesi	90
3.1.3.	Sonuçların Karşılaştırılması	98
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	114
5.	KAYNAKLAR	117
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Trabzon ve yöresinden toplanan tereyağlarını mikrodalga yöntemiyle ile çözünürleştirdikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) ve indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ile tereyağlarının içerdiği bazı mineral ve eser element (Na, K, Ca, Mg, Ba, Fe, Cu, Mn, Zn, Se, Co, Al, Cd ve Cr) konsantrasyonları belirlendi. Numunelerdeki element seviyelerinin $Na > Ca > K > Mg > Fe > Zn > Al > Se > Ba > Cu > Cr > Mn > Co$ düzenine göre değiştiği tespit edildi. Numunelerdeki konsantrasyon aralıkları da sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, baryum, demir, bakır, mangan, çinko, selenyum, kobalt, alüminyum ve krom için sırasıyla 80-9830, 23-476, 85-1703, 8,7-37,4, 0,06-0,81, 0,33-19,59, 0,16-1,93, 0,08-0,31, 0,20-4,73, 2,65-4,35, 0,013-0,094, 0,56-10,76, 0,24-4,56 mg kg⁻¹ aralıklarında olduğu bulundu. Çoğu sonuç literatürle uyum içerisinde olmasına rağmen bazı tereyağı numunelerinde yüksek konsantrasyonlarda alüminyum gözlemlendi. İstatistiksel ANOVA Testi halk tereyağlarıyla referans tereyağları arasında anlamlı fark olmadığını ortaya çıkardı. Kümeleme Analizi ile de Düzköy'den alınan numunelerin diğer bölgelerden alınan numunelerden farklı olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler : Tereyağı, mineral ve eser element, FAAS, ICP-OES, ANOVA Analizi, Kümeleme Analizi

SUMMARY

Determination of some elements in butter produced/consumed in the vicinity of Trabzon by atomic absorption spectrometry (AAS) and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)

Concentrations of some mineral and trace elements (Na, K, Ca, Mg, Ba, Fe, Cu, Mn, Zn, Se, Co, Al, Cd ve Cr) in butter samples collected from the vicinity of Trabzon were determined using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) after microwave digestion. The order of levels of the elements in the samples was determined to be Na > Ca > K > Mg > Fe > Zn > Al > Se > Ba > Cu > Cr > Mn > Co. The concentration ranges in the samples were found to be 80-9830, 23-476, 85-1703, 8,7-37,4, 0,06-0,81, 0,33-19,59, 0,16-1,93, 0,08-0,31, 0,20-4,73, 2,65-4,35, 0,013-0,094, 0,56-10,76, 0,24-4,56 mg kg⁻¹ for sodium, potassium, calcium, magnesium, barium, iron, copper, manganese, zinc, selenium, cobalt, aluminum and chromium, respectively. Although the most results agreed with the literature, especially high concentrations of aluminum were observed in some butter samples. Statistical ANOVA test revealed that there is no significant difference between public and reference butter. By the cluster analysis, Düzköy butter samples were determined to be different than other regions.

Key Words : Butter, Mineral and trace element, FAAS, ICP-OES, ANOVA Analysis, Cluster Analysis

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 Tereyağının kimyasal olarak teşekkül tarzı	34
Şekil 1.2 Tereyağı yapım şeması	36
Şekil 1.3 Mikrodalga çözünürleştirme cihazında teflon bombalar	47
Şekil 1.4 AAS kısımları	54
Şekil 1.5 Oyuk katot lamba	54
Şekil 1.6 Alevde atomlaşma basamakları ve alevdeki diğer olaylar	56
Şekil 1.7. İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi temel prensibi	59
Şekil 1.8. Tipik indüktif eşleşmiş plazma	62
Şekil 1.9. Aksiyal ve radyal sistemler	63
Şekil 1.10. Numune girişi	65
Şekil 1.11. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirici.....	66
Şekil 1.12. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi	66
Şekil 1.13. Plazma kaynağı	67
Şekil 3.1. Tereyağı numunelerinin mineral element konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları.....	89
Şekil 3.2. Tereyağı numunelerinin eser element konsantrasyonlarının bölgesel Dağılımları.....	96
Şekil 3.3. Tereyağı numunelerinin eser element konsantrasyonlarının bölgesel Dağılımları.....	97
Şekil 3.4. HT ile TT kodlu tereyağı numunelerinin mineral element açısından ortalamaların karşılaştırılması	99
Şekil 3.5. HT, FT ve TT kodlu numunelerin birbirleriyle karşılaştırılması.....	99
Şekil 3.6. Yöresel olarak tereyağlarındaki mineral element içeriklerinin Karşılaştırılması.....	108

Şekil 3.7. Yöresel olarak tereyağlarındaki eser element içeriklerinin Karşılaştırılması.....	111
Şekil 3.8. Yöresel olarak hesaplanan ortalama değerlere uygulanan kümeleme analizi için çizilen dendogram.....	113

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Temel eser elementler	3
Tablo 1.2. Eser element konsantrasyon aralıkları	4
Tablo 1.3. İnsan vücudunun mineral içeriği	6
Tablo 1.4. Bazı gıdaların Hg, Pb ve Cd düzeyleri	20
Tablo 1.5. Eser element ve minerallerin günlük alım değerleri (RDA)	28
Tablo 1.6. Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	32
Tablo 1.7. Çözünürleştirme metotlarında sistematik hatalar	44
Tablo 1.8 Atomik spektroskopi metotlarının sınıflandırılması.....	51
Tablo 2.1. Halkın üretip tükettiği tereyağı numunelerinin toplandığı bölgeler	78
Tablo 2.2. Referans tereyağı numunelerinin alındığı yerler	79
Tablo 2.3. ICP-OES ve FAAS için gözlenebilme ve tayin sınırları	80
Tablo 2.4. Mikrodalga fırın çalışma programı.....	80
Tablo 3.1. Tereyağı numunelerinin mineral ve eser element içerikleri	83
Tablo 3.2. Referans numune olarak fabrika tereyağı (FT)'nin mineral ve eser element içerikleri.....	86
Tablo 3.3. Referans numune olarak ticari tereyağı (TT)'nin mineral ve eser element içerikleri.....	86
Tablo 3.4. Verilerin istatistiksel tanımlanması	101
Tablo 3.5. Varyansların homojenasyonu testi.....	103
Tablo 3.6. Tek yönlü ANOVA analizi.....	104
Tablo 3.7. Gruplar arası bağlantı için Duncan Testi sonuçları	106

SEMBOLLER DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometri
AES	: Atomik Emisyon Spektrometri
AFS	: Atomik Floresans Spektrometri
DCP	: Doğru–Akım Argon Plazma
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GFAAS	: Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometri
HEPA	: High efficiency particulate air (hava filtresi)
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometri
PTFE	: Politetrafloroetilen (teflon)
RDA	: Günlük Tavsiye Edilen Alım Miktarları
RDI	: Reference Daily Intakes, Referans Günlük Alım
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
MHz	: Megahertz
V	: Volt
S/N	: Sinyal/Gürültü
$\mu\text{g g}^{-1}$: Mikrogram/gram (ppm)
$\mu\text{mol g}^{-1}$: Mikromol/gram
$\mu\text{g kg}^{-1}$: Mikrogram/kilogram
$\mu\text{g m}^{-3}$: Mikrogram/metreküp
Kcal	: Kilokalori
kW	: Kilowatt
mg kg^{-1}	: Miligram/kilogram (ppm)
mg L^{-1}	: Litrede miligram sayısı
mol L^{-1}	: Litrede mol sayısı
nm	: Nanometre
ng g^{-1}	: Nanogram/gram
ppm	: Part Per Million, Milyonda bir kısım

ppt : Part Per Thousand, Binde bir kısım
psi : Pound square inch (basınç birimi)

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsan vücudunun temel yapıtaşları; su, protein, yağ ve organik bileşenlerdir. Sağlıklı bir beslenme için, bu bileşenlerin belli bir oran ve denge içerisinde çeşitli gıdalarla alınması gereklidir. Besin öğeleri içerisinde mineral ve eser elementler de vücudumuz için vazgeçilmez temel beslenme faktörleridir. İnsan vücudunun kuru ağırlık olarak, % 95–96 sını organik (C, O, H ve N), % 4–5 ini inorganik maddeler (mineral ve eser elementler) oluşturur (Baysal, 2002). Vücutta yüksek oranda bulunan elementlere makro elementler, az miktarda bulunanlara ise mikro veya eser elementler denir (Tosun, 2009).

Çoğu element analiz örneklerinde öylesine küçük miktarlarda bulunur ki tayini mümkün olsa bile, mevcut tekniklerle kantitatif olarak analizi mümkün değildir. Böyle çok değişik konsantrasyonları ifade etmek ve çok zor tayin edilebilen konsantrasyonları açıklayabilmek amacıyla ‘eser’ tanımı kullanılır. Böyle elementlere de ‘eser element’ denir. Son zamanlarda çok düşük konsantrasyonlar, analitik tekniklerin ilerlemesi ve yeni tekniklerin geliştirilmesiyle doğruluk ve kesinlikle tayin edilmesine rağmen bugün hala ‘eser element’ ifadesi kullanılmaktadır. Genel olarak, konsantrasyon $100 \mu\text{g g}^{-1}$ in altında olduğu zaman eser element olarak kabul edilir. Aşırı derecede düşük konsantrasyonlar da, 10 ng g^{-1} altındakiler, ‘ultra eser’ olarak adlandırılırlar. Eser elementler bu düşük konsantrasyonlarına rağmen pek çok alanda önemli rol oynarlar.

Canlı organizmaların sağlığı için eser elementlerin önemi büyüktür. Bu anlamda ‘temel’ ve ‘temel olmayan’ elementler arasında bir ayırım yapılır. Bir element, canlı organizmada bir eksiklik sendromuna neden olup (fizyolojik ve yapısal bozukluk) ve bu bozukluk ilaçla tedavi edilebiliyorsa ‘temel element’ olarak tanımlanır. Bir element canlı organizmada bulunması gereken seviyeden daha az ise organizmada fizyolojik ve yapısal bozukluklara neden olabilir. Bu eksiklikten kaynaklanan semptomlar, ölümcül klinik semptomlardan kaynaklanan biyolojik fonksiyonlardaki azalmalardan farklıdır.

Diğer yandan, temel olan bir elementin çok yüksek konsantrasyonda bulunması problemler yaratabilir. Bundan dolayı bu tip elementlerin yiyeceklerle vücuda alınması belirli limitlerle sınırlandırılmıştır.

Başka tanımlamalar (ara tanımlar) da vardır ancak hepsi temel eser elementler ve konsantrasyonlarının önemine işaret eder.

Çoğu elementin temel karakteri 1950'den beri keşfedilmeye başlanmıştır. Tablo 1.1.'de bilinen temel elementler için bir özet yer almaktadır. Makro ve mikro elementlere, H, C, N, O, Mg, P, S, Cl, K ilaveten bazı eser elementlerin de, F, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn ve I'un da temel element olduğu düşünülmüştür. 'Temel olmayan eser elementler' grubu canlı organizmalarda bulunan diğer 'temel karakteri' henüz ispatlanmamış olan tüm eser elementleri de kapsar. Temel elementlerin listesinin kesin olarak belirlenmediği de vurgulanmalıdır.

Cd, Hg ve Pb gibi, canlı organizmalarda çok düşük konsantrasyonlarda bile olumsuz etkilere neden olan toksik elementler de temel olmayan elementler grubuna girer.

Eser elementlerin temel rolleri kısmen bilinir ancak enzim sistemleriyle olan yakın ilişkileri asıl biyolojik fonksiyonları olarak düşünülmektedir. Çoğu metalo-enzimler, enzim molekülünün bir metal ile bir araya gelmesi sonucu oluşur ve molekülün kararlılık ve/veya reaktivitesine katkıda bulunur. Eser elementler, protein ve nükleik asitlerin sentezinde ve kararlılığında indirgenme / yükseltgenme süreçlerinde de rol oynarlar.

Temel ve temel olmayan eser elementlerin biyolojik örneklerde tayininin fizyolojimizin açıklanması, hastalığın teşhisi ve tedavisi için uygun yöntemin seçimi açısından önemli olduğu açıktır. Elementlerin tayini için, çalışılan örnekteki konsantrasyon, konsantrasyonun değişkenliği, sonuçların kullanılabilirliği ve analiz örneklerinin sayısı açısından doğrulama karakteristikleri (tayin limiti, doğruluk, kesinlik, v.s.) verilen bir analitik metot gereklidir (Vandecasteele ve Block, 1993).

Tablo 1.1. Temel eser elementler

Demir (17.yy)*	Oksijene karışır ve elektron taşır, eksikliğinde anemi, aşırısı çok tehlikeli, hemakromatoz.
İyot (1850)	Tiroid hormonlarının bileşeni, eksikliğinde guatr ve tiroid fonksiyonlarının bozulması, aşırısında tirotoksikoz başlangıcı.
Bakır (1928)	Oksidatif enzimlere bağlanır, demirle birbirini etkiler, bağ dokunun çapraz bağlanması için temeldir, eksikliğinde anemi, gebe kadınlarda hassaslık, alınganlık v.s.
Mangan (1931)	Mukopolisakkarit metabolizmasına katılır, insanlarda bilinen eksiklik etkisi yoktur, solunduğunda toksiktir, aşırısında nörolojik rahatsızlar ortaya çıkar.
Çinko (1934)	Temel metabolik proseslerde yer alan 100'den fazla enzimin bileşenidir, eksikliğinde önemli büyüme bozuklukları, deri lezyonları, bağışıklık sisteminde bozukluk v.s.
Kobalt (1935)	B-12 vitamininin bileşenidir, vejetaryen diyetleri gibi düşük alımlarda ciddi etkilere neden olur.
Molibden (1953)	Ksantin, aldehit ve sülfür oksidaz enzimlerinde bulunur, eksikliğinde insanlarda bilinen etkisi yoktur, aşırısında 'gut benzeri' sendromlar
Selenyum (1957)	Glutasyon peroksidazın bileşeni ve ağır metalleri etkiler, eksikliğinde insanlarda bilinen hastalığı Çin'de görülen kardiyomyopati (keshan hastalığı), dışardan selenyum verilerek tamamen iyileştirilebilir, hayvanlarda toksik etkileri tanımlanmıştır.
Krom (1959)	İnsulini aktive ettiğine inanılır, eksikliğinde glukoz toleransını zayıflatmasına bağlı olarak serum lipitlerini yükseltir ve bunun sonucu kalp rahatsızlıklarına neden olabilir, aşırısında krom alerjisi, egzema, kanser görülür.
Kalay (1970)	Hayvanlarda gelişim için gerekliliğine inanılır, metabolik etkileşimi bilinmemektedir.
Vanadyum (1971)	Hayvanlarda gelişim için gerekliliğine inanılır, metabolik etkileşimi bilinmemekte, yüksek konsantrasyonlarda demir absorpsiyonuyla girişim yapar.
Flor (1971)	Dişlerin yapısında temel bileşendir, kemik gelişimi için ve büyüme için gereklidir, eksikliğinde osteoporoz, diş ve kemik çürümesi, aşırısında toksik etki yapar.
Silisyum (1972)	Bağ doku oluşumuna katılır, eksikliği genel olarak bilinmemekte.
Nikel (1976)	Demir absorpsiyonuna girişim yapar, diğer metabolik etkileşimleri bilinmemekte, aşırısı egzema ve kansere neden olur.
Arsenik (1977)	Hayvanlarda gelişim için gerekli olduğu bilinmemekte, metabolik etkileşimleri bilinmemekte.

*Parantez içindeki yıllar, temel element olarak keşfedildiği yılı göstermektedir.

1.2. Eser Element ve Konsantrasyon Aralığı

Nicel analizlerde, numunede çok olan bileşenin yanında az miktardaki bileşenlerin tayini de önemlidir. Eser element analizi terimi, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Yaygın olarak kütlece % 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, % 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir. Modern anlamda eser element analizinin kaynağı, bitkilerdeki eser elementlerin bilinmesi ve bunların bitki fizyolojisi rolünün belirlenmesi için yapılan çalışmalardır. Canlı organizmalar için türüne göre ana ya da eser bileşen sınır değerleri uzun yıllar yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir. İlk eser analiz çalışması Gutzeit (1836) tarafından kalitatif Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik tayinidir (Minczewski vd., 1982; Yörük, 2008).

1955 yılında New York'ta yapılan ilk eser element sempozyumuyla birlikte eser element konsantrasyon aralığı ve tanımı verilmeye başlanmıştır. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser tarafından 1973 yılında yapılmış olup, ppm (parts per million), ppb (parts per billion) tanımları verilmiştir. Minczewski konsantrasyon aralıklarını aşağıdaki gibi tanımlamıştır (Yörük, 2008):

Tablo 1.2. Eser element konsantrasyon aralıkları

Eser	% $10^{-1} - 10^{-3}$
Mikro eser	% $10^{-4} - 10^{-6}$
Ultra mikro eser	% $10^{-7} - 10^{-9}$
Submikroeser	% $10^{-10} - 10^{-12}$

Yaygın olarak eser element konsantrasyon aralığı 10^{-2} - 10^{-6} 'dır ve % 10^{-6} altındaki konsantrasyonlar da ultra eser olarak bilinmektedir (Minczewski, 1982).

1.3. Mineral ve Eser Elementler

Eser elementler;

-Gerekli eser elementler; Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn.

-Gerekli olmayan fakat tedavi amaçlı olarak kullanılabilen eser elementler; Al, Au, Bi, Li, Ga ve Pt.

-Gerekli olmayan toksik elementler ise; Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te ve Ti'dir.

Gerekli eser elementler, enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar (Mertz, 1987; Tosun, 2009).

Mineraller; doğal şekilde oluşan, homojen, belirli bir kimyasal bileşime ve kristal öz yapıya sahip, vücudun sağlıklı kalabilmesi için gerekli olan ve vücudumuzun kendi kendine oluşturamadığı inorganik maddelerdir. Yer kabuğunda 90 çeşit kimyasal element bulunmakta ve bu elementlerden 25 tanesi yaşam için gerekli olup, canlı hücrede yer almaktadır. Gıdalar da bu canlı bitki ve hayvansal kaynaklardan üretildiği için doğal olarak 25 elementin de besinlerde yer alması beklenir (Saldamlı, 1998; Tosun, 2009).

Mineraller, tüm canlılarda olduğu gibi insan doku ve organlarında bulunmaktadır. Mineraller vücuttaki (doku ve organlardaki) düzeylerine ve günlük alınması gerekli olan miktarlarına göre, "makro" ve "mikro" olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bitkisel ve hayvansal kaynaklardan sağlanan makro elementler; sodyum (Na), potasyum (K), klor (Cl), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), fosfor (P) ve kükürt (S)dür. Eser elementler; demir (Fe), bakır (Cu), iyot (I), kobalt (Co), selenyum (Se), florür (F) ve çinko (Zn) dur. Beslenme değeri henüz tam aydınlatılmamış elementler; alüminyum (Al), bor (B), krom (Cr), nikel (Ni) ve kalay (Sn)dir. Mineraller insan vücudunun çeşitli bölge ve dokularında değişik miktarlarda yer alarak temel işlevlerini yerine getirirler. İnsan vücudunun mineral içeriği Tablo 1.3'te görülmektedir.

Gıdaların mineral içeriği dış etmenlere bağlı olarak değişebilir. Bitkiler için su ve toprağın bileşimi, iklim, coğrafik koşullar vb. yine hayvanlar için, su ve yemin özelliği mineral madde profilini ve miktarını değiştirebilen en önemli faktörlerdir (Saldamlı, 1998). Mineraller; hücreler arası sıvının ve kanın su oranını düzenler. Çoğunlukla vitaminlerle birlikte çalışarak vitaminlerin en fazla ihtiyaç duyulan bölgeye iletilmesini sağlarlar. Vitaminler de mineraller için aynı şekilde görev alır. Vitaminlerin ve diğer besin maddelerinin etkin bir şekilde kullanılmasını sağlarlar (Karadeniz, 2004; URL-1, 2009; Tosun, 2009).

Tablo 1.3. İnsan vücudunun mineral içeriği

Element	İçerik (g/100g)
Kalsiyum	1 – 2
Fosfor	0,6 – 1,2
Potasyum	0,2 – 0,25
Sodyum	0,1 – 0,15
Klor	0,1 – 0,12
Magnezyum	0,04 – 0,05
Demir	7 – 10
Çinko	2–3
Bakır	0,15 – 0,25
Manganez	0,015 – 0,03
İyot	0,01 – 0,02
Molibden	0,01

Mineraller;

- vücutta kemik ve kan dokusunun uygun kompozisyonu,
- normal hücre fonksiyonlarının sürdürülmesi,
- zihinsel ve fiziksel gelişim,
- kas ve sinir işlevlerinin devamı,
- sıvı ve elektrolit dengesi,
- enzimler, hormonlar ve vitaminlerin normal fonksiyonu için gereklidir,
- Asit – baz dengesinin denetiminde mineral iyonlarının da görevi vardır.
- Hücrenin korunması, sağlıklı diş, kemik ve cilt yapısı için son derece önemlidir,
- Kan basıncı, kalp ritmi, kas fonksiyonları, üreme ve daha birçok fonksiyonda önemli rol üstlenirler (Karadeniz, 2004; Tosun, 2009).

Minerallerin bazıları asit, bazıları da baz oluşturma eğilimindedirler. Bunlar birbirleriyle tuz oluşturarak vücut sıvısının nötr ortamda kalmasına yardımcı olurlar. Asit oluşturan mineraller, S, P, Cl; baz oluşturanlar Na, K, Ca, Mg ve Fe'dir. Vücut, ihtiyaç duyduğu mineralleri yeterli miktarda karşılayamazsa yetersiz beslenme sonucu mineral eksikliği; aldığı mineralleri fazla miktarda kaybetmesi sonucu mineral kaybı oluşur. Mineral maddelerin kaybı veya eksikliğinde insan sağlığı direkt olarak etkilenir. Pek çok hayati fonksiyonun aksamasına ve ciddi sağlık sorunlarına neden olurlar. Vücut için

gerekli olduğu halde; belli derişimin üzerinde alındıkları takdirde toksik etki gösteren Se, Zn gibi eser elementler de mevcuttur. Mineraller insan vücudunun çeşitli bölge ve dokularında değişik miktarlarda yer alarak temel işlevlerini yerine getirirler. Ancak bazı mineraller gıda aracılığı ile ya da çevresel etmenlerle vücuda kirlilik olarak alınmaktadır. Pb, Cd gibi mineral maddelerin vücuttaki işlevleri ya doğrudan sisteme katılarak neden oldukları tepkimelerle ortaya çıkmakta ya da hormon ve enzimlerin yapısında yer alarak dolaylı etkileri görülmektedir (Baysal, 2002; Saldamlı, 1998; URL-1, 2009; Tosun, 2009).

İnsanlar için temel olan minerallerin günlük gereksinimi mineral türüne göre genelde birkaç µg/gün ile g/gün arasında değişmektedir. Belli aralıklar içinde gerekli miktarın vücuda alınmaması eksiklik işaretlerinin ortaya çıkmasına sebep olurken, bunun aksine bazı minerallerin önerilen dozların üstünde alınması ise toksisiteye yol açmaktadır.

Vücudumuza giren inorganik elementlerin önemi, tek başlarına az veya çok alınması o kadar büyük rol oynamamaktadır. Bunların her birinin görevi bir diğer elementin görevi ile ilgili olmasıdır. Örneğin, kemik ve dişlerin oluşumunda Ca, P ve F ün aralarında belirli bir ilişki vardır. Bakır demirin kullanılmasını katalizler ve kan oluşumunda kobalt her ikisini de etkiler (Ekholm vd, 2007; Saldamlı, 1998; Tosun, 2009).

Bazı önemli elementler ve fonksiyonları aşağıda verilmiştir:

1.4. Bazı Önemli Elementler ve Fonksiyonları

1.4.1. Alüminyum (Al)

Doğada yaygın olarak bulunan, insanların sıklıkla maruz kaldığı temel olmayan toksik bir metaldir. İnsan vücudu 50 – 150 mg dolaylarında alüminyum içerir. Daha yüksek miktarlar yaşlılıkta görülebilir. Al, gıdalarla solunum ve deriye temas ile vücuda alınır. suda çözünerek oluşan iyonlarının zararlı etkileri vardır. Doğada çok bulunmasına rağmen, biyolojik fonksiyonları bilinmemektedir.

Beslenme ile alınan Al bağırsaklar tarafından emilir ve kemikler, karaciğer, akciğer, tiroid bezi ve beyinde birikir. Alüminyumun çok az bir kısmı gastrointestinal sistem tarafından absorbe edilir. Büyük bölümü dışkı ile vücuttan atılmaktadır (Saldamlı, 1998; Khandare ve Rao, 2006; Narin vd., 2004; Tosun, 2009). Eksikliğinde herhangi bir problem görülmemektedir (URL-35, 2010; Tosun, 2009).

Fazlalığında; osteomalazi (kemik yumuşaması), mikrositik anemi, bunama, hafıza kaybı, halsizlik ve titreme görülür. Al toksitesinin tam mekanizması bilinmemektedir. Fakat eldeki deliller oksidatif ve inflamatuvar olayları hızlandırarak dokuları parçaladığını göstermektedir. Beyin hücrelerinde birikerek merkezi sinir sistemini parçalar, ansefalopati (beyin hastalığı), Parkinson ve Alzheimer hastalığı görülür (Lopez vd., 2000; Balaji vd., 2000; URL–20, 2010; Tosun, 2009).

Kaynakları; Tahıllar, şifalı bitkiler, baharatlar v.b.

Günlük Alüminyum İhtiyacı; Alüminyumun günlük alım değeri 2-10 mg arasındadır (Biego vd., 1998).

1.4.2. Bakır (Cu)

Bakır temel mikro besin olarak sayılır. Canlı organizmada çeşitli kimyasal fonksiyonlarda rol oynar. Vücuttaki bakır miktarı 100–150 mg düzeyindedir. İnsan vücudu besinlerdeki bakırın ancak % 5 kadarını alabilmektedir (Saldamlı, 1998; Afzali vd., 2007; URL–2, 2009; Tosun, 2009).

Cu, insan sağlığı için temel elementtir. Temel element olması, metalloenzim olarak rol oynamasından ve birçok enzimin kofaktörü olması, yani kritik reaksiyonlardaki enzim aktivatörü rolü nedeniyle. Bu görevini yerine getirebilmesi için eser miktarda olması yeterlidir. Güçlü bir perooksidanttır. Sıvı yağların ve askorbik asidin oksidasyonunu katalizler. Vücut dokusunun yenilenmesinde ve kemik yapısının sağlamlığının sağlanmasında görevli enzimler için gereklidir. Protein sentezlenmesinde ve enerji üretiminde görev alır. Alyuvarların oluşumuna katkıda bulunur. Çinko ve C vitamini kullanımı ile beyin ve sinir sistemi sağlığı için gereklidir. Deri, saç ve gözlerin pigmentasyonundaki rolü nedeniyle önem taşır. Fizyolojik işlevleri arasında iskelet mineralizasyonu, bağ doku sentezi, miyelin formasyonu, antioksidan koruma, kardiyak işlevinin korunması, kolesterol metabolizması ve bağışıklık metabolizması yer alır. Bakır, demir asimilasyonu ve hemoglobin sentezi için gereklidir. Karaciğerde depolanır (Saldamlı, 1998; Rico vd., 2007; URL–2, 2009; Şamil vd., 2005; Tosun, 2009).

Eksikliği; bakırın vücutta yeterli düzeyde bulunmaması 60 – 70 kadar enzimin daha az etkin olmasına neden olur. Yeterince alınmaması durumunda kansızlık görülür. Eksikliği, vücut direncinin azalmasına, güçsüzlük, deride yara ve egzama gibi problemlere yol açar. Ayrıca, saç dökülmesi, iştahsızlık, ishal ve çarpıntı meydana gelebilir. Bağışıklık

sistemi zayıflar, kemikler ve dokuların yapısı olumsuz etkilenir. Bakır eksikliği, çinko alımı nedeniyle de gözlenebilir (URL-2, 2009; Şamil vd., 2005; Tosun, 2009)

Fazlalığı; Fazla alınan bakır, vücut için toksiktir ve vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engellemektedir. Cu fazlalığı kanser riskini artırır, depresyon, şizofreni, bunaklık, hipertansiyon gibi ciddi zihinsel ve bedensel rahatsızlıklara yol açar. Aşırı bakır, bulantı, kusma ve diyare gibi belirtiler verir (Saldamlı, 1998; Biego vd., 1998; URL-2, 2009; Şamil vd., 2005; Tosun, 2009).

Kaynakları; Zeytin, badem, fındık, ceviz, taze ve kuru üzüm, arpa, ekmek, bal, kuzu ciğeri, sarımsak, portakal, pancar, pekmez, brokoli, fasulye ve bezelyedir (Saldamlı, 1998; URL-2, 2009; Tosun, 2009).

Günlük Bakır İhtiyacı; Bir kişinin sağlıklı bir şekilde etkinliklerini yerine getirebilmesi için günde 0,2–1,3 mg bakır alması gereklidir. Bebeklerde günlük 0,2–0,22 mg, çocuklarda 0,34–0,44 mg ve yetişkinlerde ortalama 0,9 mg bakır alınması günlük ihtiyacı karşılar. Normal bir diyetle günde ortalama 1,5–4 mg Cu alınmaktadır (URL-3, 2009).

1.4.3. Çinko (Zn)

Çinko, enzimatik aktiviteler için gerekli bir eser elementtir (Rico vd, 2007). Yetişkin insan vücudunda ortalama 2–3 g kadar çinko bulunur. Bunun önemli kısmı karaciğer, kemikler, epitel dokular, pankreas ve böbreklerdedir. Kandaki çinkonun % 75'i kan hücrelerindedir (Saldamlı, 1998; Rico vd., 2007; Tosun, 2009).

Vücuttaki pek çok fonksiyonda görev alır. Çeşitli enzimlerin moleküllerinin, proteinlerin ve biomembranların önemli bir parçasıdır ve iki yüzden fazla enzimin yapısında bulunur. Protein sentezinde, nükleik asit sentezinde, protein sindiriminde, karbonhidrat metabolizmasında, karanlığa adaptasyonda, kemik metabolizmasında, oksijen taşınmasında ve birden çok enzimin fonksiyonuna yardımcı olarak görev almaktadır. Hücre metabolizmasında temel rol oynar. Bu enzim radyasyon ve kimyasal oksidantlara karşı hücreyi korur. DNA ve RNA sentezinde rol almakta olup, hücrelerin ve dokuların yenilenmesinde görev almaktadır. Hem karbonhidrat hem protein hem de nükleik asit sentezinde görev alır (Saldamlı, 1998; Bhatnagar ve Natchu, 2004; Şamil vd., 2005; Naidu vd., 1999; Tosun, 2009).

Büyüme ve cinsel gelişimin yanı sıra bilhassa bağışıklık sistemi için gereklidir. Vücudun kendi kendini iyileştirmesi ve yenilemesi gereken durumlarda ve zihinsel fonksiyonlarda önemli roller üstlenir. Cildin ve kasların erken yaşlanmasını önler. Hücre yenilenmesini destekleyerek cildi güzelleştirir, tırnakları güçlendirir ve saç dökülmesini önler (Şamil, 2005; Naidu, 1999; Tosun, 2009).

Eksikliğinde; bağışıklık sistemi zayıflar; halsizlik, yaraların geç iyileşmesi, tat ve koku duyularının bozulması, cücelik, karaciğer ve dalak büyümesi, saçlarda zayıflama ve dökülme gibi belirtiler görülür. Ayrıca, gelişme geriliği, iştahsızlık, öğrenme ve dikkat eksikliği görülebilir. Tırnaklarda beyazlamaya neden olur. Sindirim, solunum ve iskelet sistemleri etkilenir. Yetersizliğinde bazı enzimlerin değişik organlarda azaldığı saptanmıştır (Saldamlı, 1998; Bhatnagar ve Natchu, 2004; URL-4, 2009; Naidu vd., 1999; Tosun, 2009).

Fazlalığı; Yüksek miktarlarda alınması vücutta toksik etki yapmaktadır. Bulantı, kusma ve ishal, huzursuzluk, terleme ve titreme gibi sorunlara ve kolesterol dengesizliğine neden olabilir. Ayrıca, bağışıklık sisteminin zayıflamasına ve aşırı kullanımlarda tümör oluşumuna neden olur. Güvenlik aralığı geniş olmasına rağmen aşırı çinko alımı toksisiteye neden olmaktadır (Saldamlı, 1998; URL-4, 2009; Tosun, 2009).

Kaynakları; Et, deniz ürünleri, baklagiller, tahıllar, yumurta, fındık, süt ve süt ürünleri ile lifli besinler (Saldamlı, 1998; URL-4, 2009; Tosun, 2009).

Günlük Çinko İhtiyacı; Yetişkinlerde ortalama 8–13 mg kadardır. Gebelikte ve sporcularda çinko ihtiyacı daha fazladır. Bununla birlikte günde 50 mg'dan fazla çinko almak yan etkilere neden olabilir (URL-3, 2009).

1.4.4. Demir (Fe)

Demir, vücudumuzda sentez edilemeyen ve besinlerle alınması zorunlu bir besin ögesidir. İnsan vücudu için önemli ve faydaları bakımından vazgeçilmez bir mineraldir (Baysal, 2004). Metabolik proseslerde eşsiz bir rol oynar. Vücuttaki miktarı 4–5 g olup vücuttaki yoğunluğu bakımından sadece bir eser mineraldir. B vitaminlerinin kullanımı, bakır ve kalsiyum emilimi, hemoglobin, miyoglobin (hemoglobinin kaslarda bulunan eşdeğeri) ve enzim üretimi için gerekli olan mineraldir. Emilimini, mide salgıları ve C vitamini kolaylaştırır. Vücuttaki başlıca işlevi, oksijen taşınması ile ilgili olup akciğerlerden hücrelere oksijen, hücrelerden akciğere ise karbondioksitin taşınmasını

sağlamaktır. Demir minerali, bağışıklık sistemini güçlendirerek hastalıklardan korunmamıza yardımcı olmaktadır. Vücudun büyümesine yardımcıdır. Bu sebeple, özellikle gelişme dönemindeki çocuklar için vücut ve beyin gelişimi bakımından çok önemlidir. Elektron transferi, ATP üretimi, hücre solunumu, hücre çoğalması ve farklılaşmasında önemli görevleri vardır. Diğer eser elementlerden daha toksiktir (Baysal, 2002; Saldamlı, 1998; Naidu vd., 1999, URL-5, 2008; Li ve Deng, 2003; Tosun, 2009). Karaciğer, dalak ve kemik iliğinde depo edilir.

Eksikliği; anemiye sebep olur. Konsantrasyon bozukluğu, halsizlik, kalp çarpıntısı, yorgunluk, solgunluk, sinirlilik, bağışıklık sisteminde zayıflık, saçlarda ve kemiklerde kırılabilirlik gibi sorunlara neden olur. Ayrıca, saç dökülmesi, saçlarda ve tırnaklarda çatlama, dudak kenarlarında yaralar ve yutma güçlüğü gibi şikâyetlere neden olabilmektedir (Saldamlı, 1998; URL-5, 2008; Li ve Deng, 2003; Tosun, 2009).

Fazlalığı; Demirin fazlası insanlar için zehirleyicidir, çünkü aşırı miktarda alınan iki değerli demir vücuttaki peroksitlerle reaksiyona girerek serbest radikaller yapar. Fazla miktarda demir almak damar sertliğine, hücrelerin erken yaşlanmasına ve yağlanmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, kanser riskini arttırmasının yanında, siroz, şeker hastalığı, kalp büyümesi, halsizlik, iştahsızlık ve kilo kaybı, bulantı, kusma ve nefes darlığı gibi sorunlara neden olmaktadır. Yüksek miktarda demir, doku parçalanması, koroner kalp rahatsızlığı ve kansere neden olur (URL-5, 2008; Li ve Deng, 2003; Tosun, 2009).

Kaynakları; Kuru kayısı ve kuru üzüm gibi kurutulmuş meyveler, kırmızı et ve karaciğer, pekmez, tahıllar, yumurta, lahana, fasulye, pancar, patates, fındık, badem, şeftali, armut, hurma, kabak ve balık bol miktarda demir içeren besinlerdir.

Günlük Demir İhtiyacı; Yetişkin bir kadının günlük demir gereksinimi ortalama 15 mg, yetişkin erkekte ise ortalama 8 – 10 mg olarak bildirilmektedir (URL-3, 2009).

1.4.5. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, çinko üretimine eşlik eden metaldir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum olarak

fosfatlı gübrelere, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur. Kadmiyum çinko, kurşun ve bakır üretiminde en çok ABD’de kullanılır.

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25,000 –30,000 tondur ve bunun 4,000 – 13,000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır (URL–21, 2010; Kahvecioğlu vd., 2002).

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

Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Cd^{+2} halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50’li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg’a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg’a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Kadmiyum vücutta %20 lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0,01 mg/m³ havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir (URL–22, 2009; Kahvecioğlu vd., 2002). Eksikliğinde herhangi bir problem görülmemektedir.

Fazlalığı; sigara içildiğinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalınır. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır. Kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir. Böbreklerdeki filtreleme sistemlerine zarar vererek böbrek rahatsızlığına neden olur. İshal, karın ağrıları ve ciddi kusma görülür. Kemik kırılması, üreme bozuklukları ve hatta kısırlık ihtimali meydana gelir. Merkezi sinir sistemine ve bağışıklık sistemine hasar verir. İmmünotoksik olduğu için DNA'yı parçalar. Karsinojen mekanizması ile hücre ölümüne neden olur. Reaktif oksijen türlerinin artmasına neden olur ve oksidatif stresi artırır. (Biego vd., 1998; URL-36, 2010; Donma ve Donma, 2005; Tosun, 2009) Cd; antikor içeren bazı enzimlerin fonksiyonlarını baskılar (Walji, 1992).

Kaynakları; Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunudur. Malzemesinde Cd içeren gıda makine ve ekipmanları ile çinko galvenizlenmiş ekipmanlardır (Saldamlı, 1998; URL-6, 2010; Tosun, 2009).

Günlük Alım Miktarı; Yetişkinler için günlük alınabilecek maksimum doz kişi başına 68 µg dır (Biego vd, 1998; Tosun, 2009).

1.4.6. Kurşun (Pb)

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

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (Çalışma ortamında izin verilen sınır 0,1 mg/m³) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikleri (Kurşuntetraetil Pb(C₂H₅)₄) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımlarında önemli rol oynar. Günümüzde kurşunsuz benzin

kullanımı ile atmosfere kurşun yayılımını azaltmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayılımını devam ettirmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı kuzey Amerika' dadır. 20. y.y'da yüksek oranlarda paslanmaya karşı oksit boya hammaddesi olarak kullanılmıştır. Kurşunun diğer önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımli kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, sigara, aküler, boya maddeleri, kozmetik ürünler vb. alanlardır. Yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulundurulur. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar kurşunun suya karışmasına sebep olabilmektedir. İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125–200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir (Bigersson vd., 1988; Duffus, 2002; Kahvecioğlu vd., 2002).

Saç ve kemik analizleri sonuçlarına göre endüstrileşmeden önceki yıllarda insanların maruz kaldığı kurşun kontaminasyonu bugünkünden fazladır. Su boruları, kurşun içeren teneke malzemeler, mutfak eşyalarında parlatma amacıyla kurşun tuzlarının aşırı kullanımı etkili olmuştur (Demirci, 2003).

Kurşun, toksik, karsinojen bir elementtir. İnsan sağlığı için potansiyel tehlikedir. İnsan vücuduna gıdalardan (% 65), sudan (% 20) ve havadan (% 15) girebilir. Vücut, mideye alınan kurşunun sadece % 10 unu absorbe eder (Schroeder ve Nason, 1971; URL–7, 2009). Bilindiği kadarıyla, insan vücudunda kurşun hiçbir gerekli fonksiyonu yerine getirmez. Eksikliğinde herhangi bir problem görülmemektedir.

Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun 2. sınıf kanserojen gruptadır (European Commission DG ENV. E3 Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, 2002). Karsinojenisite mekanizması direkt DNA yı parçalar, DNA sentezini ve onarımını yavaşlatır. DNA 'nın oksidatif parçalanmasına neden olur. Fazlalığında, hemoglobin biyosentezinde aksama ve anemi, kan basıncında artış, yetişkinlerde kardiovasküler hastalığında artış, böbrek tümörleri, çocukların öğrenme kabiliyetlerinde azalma, idrak güçlüğü, düşük yapma, kas sisteminde zorlanma, beyin hasarı, sperm hasarları, saldırganlık, dürtülerle hareket ve çocuklarda davranış bozukluğu, enzimatik aktivitelerin düşüşü, yorgunluk, halsizlik, uyuşukluk ve uykusuzluk görülür. Merkezi sinir sistemini

etkiler (Biego vd., 1998; Donma ve Donma, 2005; URL-7, 2009; Baytak ve Türker, 2006; Tosun, 2009).

Kaynakları; Ispanak, brokoli, brüksel lahanası, salatalık, etler, tahıllar, deniz mahsulleri, alkolsüz içecekler ve şarap gibi gıdalar önemli miktarlarda kurşun içerirler. Sigara dumanı da az miktarda kurşun içerir (URL-7, 2009).

Günlük Alım Miktarı; Yetişkinler için günlük alınabilecek maksimum doz kişi başına 240 µg dır (Biego vd., 1998).

1.4.7. Magnezyum (Mg)

Yetişkin bir insan vücudunda magnezyum miktarı ortalama 25 g kadardır. Bunun yaklaşık % 60'ı kemik ve dişlerde, % 26'sı kaslarda, kalanı yumuşak dokularda ve vücut sıvılarında bulunur. Magnezyum, sinir sisteminin aşırı duyarlılığını azaltarak sakinleşmeye yardımcı olduğu için "Anti-stres Minerali" olarak da bilinir. Kas ve sinir sisteminde etkinliği yönünden kalsiyum ile arasında bir etkileşim vardır. Kalsiyum kasın kontraksiyonunu uyarırken, magnezyum kasların dinlenmesinde etkindir. Enzimlerin harekete geçirilmesi ve kandaki şekerin enerjiye dönüştürülmesinde rol alır. Enerji üreten reaksiyonlarda kofaktör olduğu için enerji açığa çıkarmada çok önemli bir rol üstlenir. RNA sentezi ve DNA kopyalanmasında -yani hücre üretiminde- magnezyuma ihtiyaç duyulur. C vitamini, sodyum, potasyum, kalsiyum ve fosfor gibi vitamin ve minerallerin daha etkili kullanılması için de gereklidir. Ayrıca cildi düzleştirir, saçı güzelleştirir, tırnakları kuvvetlendirir. Kemik ve dişlerin yapısında kalsiyum ve fosforla birlikte bulunur. Vücut sıvılarındaki magnezyum, osmotik basıncın ve asit-baz dengesinin sağlanmasında yardımcıdır. Metabolizmada enzimlerin çalışması için gereklidir. Vücut ısısının dengede tutulmasını sağlar (Baysal, 2002; Saldamlı, 1998; Walji, 1992; URL-8, 2009; Tosun, 2009).

Eksikliğinde; kan basıncında yükselme, kalpte ritim bozukluğu, böbrek, beyin ve karaciğer fonksiyonlarında aksaklıklara yol açarak halsizlik, iştahsızlık, huzursuzluk ve uyku bozuklukları, dalgınlık, hafıza zayıflığı, öğrenme güçlüğü, böbrek yetmezliği, kalp çarpıntısı, kramp gibi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Yetersizliğinde insülin direnci artarken, insülin salınımı azalmakta, sonuçta diyabet riski artmaktadır. Bebeklerde havale tehlikesini artırır. Alkol kullanımı magnezyum eksikliğine yol açar (Baysal, 2002; Saldamlı, 1998; URL-8, 2009; Tosun, 2009).

Fazlalığında; magnezyum eksikliğindeki benzer belirtiler görülecektir. Zihinsel bulanıklık, mide bulantısı, ishal, iştah kaybı, kas güçsüzlüğü, nefes almada güçlük, kan basıncında düşüklük, kalp atışında düzensizlik görülebilir. Kalsiyum eksikliği magnezyum fazlalığının oluşmasına neden olabilir. Yine magnezyum fazlalığında bitkinlik, böbrek ve sindirim sistemi hastalıkları, terleme ve depresyon gibi sağlık sorunları ile karşılaşılır (Baysal, 2002; Saldamlı, 1998; URL-8, 2009; Tosun, 2009).

Magnezyumun en iyi kaynakları; sert kabuklu meyveler, kuru baklagiller, yeşil yapraklı sebzeler ve tam tahıl ürünleridir. Tahılların öz ve kepeğinin ayrılması magnezyum içeriğini azaltır. Bunun dışında magnezyum kaynakları, balık ve tavuk eti, peynir, yumurta, tam unlu ekmek, yer fıstığı, patates ve portakaldır (Saldamlı, 1998; URL-8, 2009; Tosun, 2009).

Günlük Magnezyum İhtiyacı; Yetişkinlerde ortalama 300 mg'dır. Bu miktar 65 yaş üzerindekielerde 350 mg'a, gebelik ve emzirme dönemlerindeki kadınlarda 600 mg'a kadar çıkabilmektedir (URL-3, 2009).

1.4.8. Mangan veya Manganez (Mn)

Bitki ve hayvan hücrelerinde yaygın olarak bulunan önemli bir eser elementtir. İnsanlar için önemli bir eser elementtir. Birçok metabolik olaylarda görev alır. İnsan vücudu 10 – 40 mg arasında mangan içermektedir. Antioksidandır. Vücutta protein sentezlenmesinde, sindirimde ve besinlerden enerji üretilmesinde görev alır. Kemiklerin büyümesi ve gelişmesi ile bağ dokuları için gerekli mineraldir. Sinir fonksiyonları ve gelişiminde etkilidir. Cinsel gücü artırır ve kısırlıkta faydalıdır. Kanın normal pıhtılaşması için gereklidir. Hücreler içinde mangan mitokondride bulunduğu için, mitokondrice zengin olan karaciğer, böbrek gibi organların mangan derişimleri yüksektir. İnce bağırsaklarda emilir ve kemiklerde, karaciğerde, böbreklerde, hipofiz bezinde ve pankreasta depolanır (Baysal, 2002; Saldamlı, 1998; URL-9, 2009; Tosun, 2009).

Eksikliği; sürekli yorgunluk, hafıza problemleri, kısırlık, kilo kaybı, özellikle çocuklarda ve bebeklerde büyüme geriliği ve gelişim bozuklukları, kemik ve kırıklarda anormal oluşumlar, bulantı, kusma saçlarda beyazlaşma ve saç uzamasında yavaşlamaya neden olabilir. Ayrıca, diyabet ve pankreas bozuklukları görülebilir (Baysal, 2002; Saldamlı, 1998; URL-9, 2009; Tosun, 2009).

Fazlalığı; Beslenme yoluyla manganez fazlalığı oluşmaz. Fazlalığında, saçmalama, halüsinasyon, uykusuzluk, depresyon, iktidarsızlık, sinirlilik, ruhsal rahatsızlıklar, hareket zorluğu zayıflama görülür. Aşırı doz belirtileri Parkinson hastalığının belirtileri ile benzerlik gösterir (Baysal, 2002; Saldamlı, 1998; URL-9, 2009; Tosun, 2009).

Kaynağı; Yeşil yapraklı sebzeler, meyveler, kepekli tahıllar, fındık, ceviz, badem, bezelye, pancar, avokado, kuşkonmaz ve çay (Baysal, 2002; URL-9, 2009).

Günlük Manganez İhtiyacı; Yetişkinlerde günlük manganez ihtiyacı ortalama 2 mg kadardır (URL-3, 2009).

1.4.9. Potasyum (K)

Potasyum, vücudun sıvı düzeyi, asit-baz dengesi ve milyarlarca hücrenin kontrolünde rolü olan bir elektrolit ve hayati öneme sahip bir mineraldir. K, hücre içinde tutulur ve hücre dışında kalan kısmı sodyum ile dengelenir (Walji, 1992; Tosun, 2009). Vücuttaki konsantrasyonu 2 g/kg'dır. Vücuttaki su ve mineral dengesinin korunmasına yardımcı olur. Besinlerin hücre içine taşınması, sinir sistemindeki mesajların iletilmesi için önemlidir. Tansiyonu dengeler. Beyne oksijen taşıyarak zihin faaliyetlerini destekler. Alkolün, vücuttaki fazla suyun, şekerin ve tuzun vücuttan uzaklaştırılmasında görev alır. Hücredeki osmotik basıncı düzenler. Hücre bütünlüğünü korumada önemli rol oynar. Epidemiyolojik ve klinik çalışmalar potasyumun kan basıncının düzenlenmesinde önemli role sahip olduğunu göstermiştir. Bazı enzimler ancak potasyum varlığında aktif olabilirler. Özellikle kas sistemi ve normal büyüme için gerekli koenzimlerin aktivatörleridir. Karbonhidrat metabolizmasında önemli enzimlerden pirüvat kinaz enzimi de aktifleşmek için potasyuma ihtiyaç duyar. Potasyum kandaki çeşitli tampon sistemleri için gerekli yapıtaşlarındandır. Kas kasılmalarında gevşetici etki gösterir (Naidu vd., 1999; He ve MacGregor, 2001; URL-10, 2009; URL-11, 2009; Tosun, 2009).

Eksikliği; Plazmadaki potasyum derişiminin anormal miktarlarda az olması hipoklemi olarak adlandırılır. Dolaşım bozukluğu, kas güçsüzlüğü sonucu yorgunluk ve halsizlik, iştahsızlık, bulantı ve kusma, kabızlık, adale zayıflığı, zihin bulanıklığı, sinirsel gerginlik, baş ve karın ağrısı, kramplar ve kalpte ritim bozuklukları gibi rahatsızlıklara neden olur (Saldamlı, 1998; He ve MacGregor, 2001; URL-11, 2009; Tosun, 2009).

Fazlalığı; Potasyumun fazla alınması başta böbrekleri ve kalbi etkiler. Kas zayıflığı, kalp çalışmasının ve ritminin bozulması gibi hastalıklara neden olur. Kan basıncını

düşürür, felç ve böbrek taşı riskini azaltır, kemiklerde deminerilasyonu (osteoporoz) ve düzensiz kalp atışını önler (Saldamlı, 1998; URL-11, 2009; Tosun, 2009).

Kaynakları; Lahana, brokoli, pazı gibi yeşil yapraklı sebzeler, zeytin, balık, sarımsak, portakal suyu, patates, muz, hurma, incir, avokado, kayısı, badem, fındık, fıstık, kahve, kuru baklagiller, etler ve türevleri potasyum açısından zengindir. Sebze ve meyveler yüksek düzeyde potasyum içerirler (Saldamlı, 1998; He ve MacGregor, 2001; URL-11, 2009; Tosun, 2009).

Günlük Potasyum İhtiyacı; Bir yaşına kadarki bebeklerde günlük potasyum ihtiyacı ortalama 700 mg'dır. 10 yaşına kadarki çocuklarda potasyum ihtiyacı 1000–2000 mg arasında değişir. Yetişkinlerde ise günlük potasyum ihtiyacı 2000–3500 mg kadardır (URL-3, 2009).

1.4.10. Selenyum (Se)

Selenyum, iyi bir sağlık için gerekli olan çok önemli temel bir mineraldir. Çok az miktarda gereksinim duyulur. Çok düşük miktarlarda çok yararlı bir madde iken, epeyce yüksek miktarlarda olduğunda çok zehirlidir. Glutatyon peroksidaz enziminin kofaktörüdür. Eser miktarda iken temel bir besin olan selenyum, glutatyon peroksidaz enziminin yapısına girmekte, bu enzim de hücrelerde hidrojen peroksit ve organik peroksitlerin birikmesini engelleyerek kanser oluşumuna karşı vücudu korur. Selenyum, önemli antioksidant enzimler olan selenoproteinleri yapmak için proteinlerle bağlanır. Selenoproteinlerin antioksidant özellikleri serbest radikaller tarafından verilen hücresel zararı önlemeye yardımcı olur. Serbest radikaller oksijen metabolizmasının doğal yan ürünleri olup, kanser ve kalp rahatsızlıkları gibi kronik hastalıkların ilerlemesine katkıda bulunabilirler. Diğer selenoproteinler tiroid fonksiyonunun düzenlenmesine yardımcı olurlar ve bağışıklık sistemi içinde rol oynarlar. Hücreleri korur ve yaşlanmayı geciktirir. Doku esnekliğini arttırarak ve kalp hücrelerini destekleyerek kalp ve damar sağlığının korunmasına yardımcı olur. Üreme sağlığında rol alır. Vücuttaki zehirli maddelerin zararlı etkilerini azaltır ve vücuttan atılmalarına yardımcı olur. Karaciğerin faaliyetlerini düzenli olarak sürdürmesine katkıda bulunur (Saldamlı, 1998; Diaz vd., 1996; URL-12, 2009; URL-13, 2009; Tosun, 2009).

Eksikliği; Ciddi kas zayıflıkları, kalp ve damar sağlığında bozulmalara ve çocuklarda gelişimin yavaşlamasına neden olur. Göz sağlığını olumsuz etkiler. Erken yaşlanma, sinir

sistemi hastalıkları ve zeka geriliğine neden olabilir. Sperm üretimi ve kalitesi azalarak kısırlık oluşabilir. Üreme sağlığı açısından, erkeklerin selenyum ihtiyacı kadınlara oranla daha fazladır. Eksikliğinde ciddi rahatsızlıklar, kanser, konjestif kardiyomiyopati ve kan bozukluğu görülür (URL-12, 2009; URL-13, 2009).

Fazlalığı; Sindirim sistemi sorunları, saç, tırnak ve diş kaybı, çeşitli deri, omurilik ve kemik iliği hastalıkları, ateş gibi sağlık sorunları görülür. Daha yüksek dozları öldürücü olabilir (URL-12, 2009).

Kaynakları; Arpa, buğday gibi tahıllar, deniz ürünleri, et, karaciğer, pekmez, süt ve süt ürünleri, yumurta, tereyağı, mantar, soğan, sarımsak, lahana, brokoli gibi yeşil yapraklı sebzeler ve tavuk eti bol miktarda selenyum içerir (Saldamlı, 1998; URL-12, 2009; URL-13, 2009).

Yetişkinlerde günlük selenyum ihtiyacı 80 – 100 µg dolaylarındadır. Gebelikte ve emziren annelerde günlük selenyum ihtiyacı 200 µg a kadar çıkabilir (URL-3, 2009).

1.4.11. Cıva (Hg)

Cıva zehirlenmesi, fenil cıva tuzları, metil cıva tuzları, dimetil cıva gibi organik cıva bileşenlerini içeren gıdaların tüketilmesiyle meydana gelir. Son derece toksik olan bu bileşenler yağda çözülebilir, kolaylıkla absorbe edilebilir, eritrositlerde ve merkezi sinir sisteminde birikebilirler. Bunların bazıları çeşitli tohumların ilaçlanmasına kullanılan fungusitlerdir. Metil cıva bileşenleri; nehir ve göl diplerinde bulunan inorganik cıva tuzu birikintilerinden mikroorganizmalar tarafından sentez edilirler. Bu nedenle söz konusu bileşenler balıklarda ve suda yaşayan diğer organizmalarda artış gösterebilir.

Tabiattaki doğal cıva düzeyinin son 50 yılda stabilize olduğu görülmektedir. Verilere göre Japonya'da cıva içeren endüstriyel atık sularda yakalanan balıkların zehirlenmelere yol açtığı belirtilmektedir. 70 kg ağırlığındaki bir yetişkin için belirlenen doz her yıl için 18 mg Hg'dır. Bunun 10 mg'ı yüksek toksik etki içeren metil cıvadan oluşabilir. Bazı gıdalardaki cıva içeriği tablo 1.4'te belirtilmiştir. Almanya' da gıdalar yoluyla kişi başına 1 yılda alınan cıva miktarı 5,7 mg'dır. Bu rakamın önemli bir kısmı balık tüketimi sonucu oluşmaktadır.

Tablo 1.4. Bazı gıdaların Hg, Pb ve Cd düzeyleri (mg L^{-1} veya mg kg^{-1} olarak)
(Demirci, 2003)

Gıda maddesi	Hg	Pb	Cd
Süt	-	0,020	0,001
Yumurta	0,0011	0,074	0,024
Karaciğer (sığır)	0,015	0,278	0,127
Et (sığır)	0,003	0,070	0,016
Yeşilsebzeler (ıspanak, lahana v.b)	0,004	0,620	0,044
Meyveler	0,002	0,170	0,014
Meyve suları	-	0,057	0,007
İçme suyu	0,0003	0,009	0,001
Şarap	0,173	0,003	-
Tahıllar	0,004	0,041	0,035
Patates	0,006	0,075	0,050
Balık (tatlı su)	0,257	0,124	0,020
Balık (deniz)	0,128	-	-

1.4.12. Krom (Cr)

Krom doğada kromit (FeCr_2O_4) şeklinde bulunur. Başlıca kullanma yerleri, kromla kaplama (kromaj), krom çeliğinin yapımı ve kaynakçılıkta, dericilikte, fotoğrafçılıkta kromatların yapımında; dikromatlar boya endüstrisinde ve pil sıvılarında kullanılır.

Endüstride kroma maruz kalma en çok kromla elektroliz tekniği ile (kromaj) kaplamada olur. Burada ince taneli kromik asit tozlarına maruz kalınır. Çözünen kromat tuzları için letal doz (öldürücü doz) 5 gramdır.

Krom (+2), (+3) ve (+6) oksidasyon basamaklarında bulunur. Cr^{+3} bileşikleri doğada daha yaygındır. Biyolojik materyalde de muhtemelen sadece (+3) şekli bulunur. Cr^{+6} hücre membranlarını geçerek hücre içinde Cr^{+3} 'e indirgenir.

Kromun (+3) ve (+6) değerlikli iyonları biyolojik önem taşır. Cr^{+3} insan ve hayvanlarda esansiyel eser elementtir. Krom eksikliğinin kurşun toksisitesini arttırdığı gösterilmiştir. Endüstride başlıca absorpsiyon inhalasyon yolu ile olmaktadır. Suda çözünenleri deri ile absorbe olabilir. Krom; deri, akciğer, kas ve yağ dokusunda birikir. Başlıca atılım yolu (%80) idrarladır, fakat feçesle de atılabilir. Sütle atılım ikinci derecede kromu uzaklaştıran bir yoldur. Cr^{+3} bileşikleri Cr^{+6} 'dan daha az toksiktirler (Vural, 2005).

Cr^{+3} gıdalarda bulunan ve kromun vücut tarafından en iyi kullanılabilen formudur. Kromun beslenme açısından gerekli bir mineral olduğu bilinmesine rağmen vücutta nasıl çalıştığı tam olarak bilinmemektedir. İşlenmiş et, tahıl ürünleri, yenmeye hazır kepek, yeşil fasulye, brokoli ve baharatlar krom bakımından zengindirler. Avrupa Birliği ve ABD krom alım miktarını yetişkinler için 30–50 $\mu\text{g/gün}$ değerleri arasında belirlemiştir. C vitamini, karbonhidratlar ve demir krom emilimini artırır. Yetersiz alınan kromun duyarlılığı kısıtladığı gözlenmiştir. Kromun biyoaktif formu, İnsülinin etkisini artırarak glikoz metabolizmasında yer almaktadır. Krom (VI) karsinojen olarak bilinir. Tozlu ortamlarda kroma maruz kalma sonucu akciğer kanseri vakalarının ve deride iltihaplanma olaylarının gerçekleşmesine neden olur. Krom (III)'ün insanlara toksik etki yaptığı ile ilgili birkaç kanıt vardır. Gıdalardan alınan fazla kromun sağlığa ters bir etkisinin olmadığı da bilinmektedir (URL–25, 2010).

1.4.13. Berilyum (Be)

Berilyum son yarım yüzyıl içinde endüstride ve toksikolojide önem kazanmış hafif bir metaldir. Doğada başlıca "Beril" filizi ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) şeklinde bulunur. Endüstride bakır, alüminyum, magnezyum, gümüş ve nikkelle birlikte hafif ve dayanıklı berilyum alaşımlarının yapılmasında, seramik elektronik endüstrisinde transistör, X ışını ve katot tüpleri yapımında kullanılır. Atom enerjisinde de kullanılır. Berilyuma endüstri dışında yakın çevrede, kömürün yanması sonucu havaya karışması nedeni ile maruz kalınmaktadır.

Atom Enerji Komisyonu, atom enerji bölgeleri çevresinde havadaki berilyum konsantrasyonunun 0.01 g/m^3 altında tutulmasını tavsiye etmektedir. Berilyum bileşiklerinin letal konsantrasyonu 100 mg/m^3 verilmiştir. Berilyum hangi yoldan olursa olsun iyi absorbe olmayan bir metaldir. İnhalasyon yolu ile alınan berilyum bileşikleri akciğerlerde toplanır ve yavaş bir şekilde absorbe olur. Ayrıca dalak, kemik iliği ve karaciğerde de toplanır. Başlıca atılım yolu idrardır. İnsanlarda elde edilen bulgular karsinojen olarak kabulünü kuvvetlendirmektedir. Berilyuma mesleki maruziyet sonucu işçilerde gözlenen akciğer kanserleri vakası sayısı henüz az görülmektedir. Bu nedenle IARC (1987)'ni berilyumun karsinojenitesi için elde edilen verilerin deney hayvanları için yeterli, fakat insanlar için henüz sınırlı olduğu şeklinde görüşü vardır (Vural, 2005).

1.4.14. Arsenik (As)

Arsenik (As) metalloid özelliği gösteren bir elementtir. Doğada başlıca sülfür filizleri halinde (FeAsS , As_2S_3 : orpiment, As_2S_2 : realgar gibi) bulunur. Sülfür filizlerinin kavrulmasından elde edilen As_2O_3 endüstride diğer arsenik bileşiklerinin çıkış maddesi olarak kullanılır. As, element halinde toksik olarak düşünülemez. Fakat bileşikleri toksiktir. Arsenik bileşikleri deri, kâğıt, seramik, cam, boya, cila, emaye, vernik ve lastik endüstrisinde kullanılırlar. Organik arsenik bileşikleri I. Dünya Savaşında savaş gazları olarak kullanılmışlardır. Arsenik çevrede çok yaygındır. Özellikle (+5) değerlikli bileşikleri toprakta bulunur. Besinlerdeki miktarı, topraktan geçen arsenik nedeni ile yüksek düzeye ulaşabilir. Özellikle deniz ürünlerinde arsenik miktarı tolerans sınırının (2.6 ppm) üstünde olabilir. Geçmişte arsenikle zehirlenmeler intihar ve kasıtlı ölümlerde kullanılırdı.

Orta çağda "arsenik" sözcüğü "zehir" sözcüğü ile eş anlamda kullanılmaktaydı. Ancak analitik toksikolojideki gelişmeyle arsenikle zehirlenmeler azalmıştır. Günümüzde arsenik zehirlenmeleri daha az sayıda kazaen veya bileşiklerinin tedavide kullanılması nedeni ile olmaktadır. İngiltere'de arsenikle kontamine olmuş sülfürik asitin bira yapımında kullanılması ile görülen epidemik zehirlenme olayı bilinen önemli bir örnektir. Arsenikli bileşiklerin tarımda pestisit olarak kullanılması uygulayıcıları olduğu kadar, meyve ve sebzelerde kalan kalıntıları yiyenlerde de zehirlenmelere neden olabilir. Kurşun ve kalsiyum arsenat veya arsenitler toprağa sıkıca bağlanır ve yavaş yavaş su ve bitkilere geçerler. Tütünde bu nedenle, As miktarının 13 ppm'e yükselebileceği gösterilmiştir. Besin kaplarından geçen arsenikle de zehirlenme olabilir. Besinlerde As_2O_3 için maksimum limit değeri 3,5 ppm'dir. Genel olarak As bileşikleri As' ten daha toksiktirler. Organizmada böbrek, karaciğer, kalp, beyin gibi bütün yumuşak dokulara dağılır. Özellikle keratine zengin dokulara (saç, tırnak, deri) ilgisi fazladır. Saç ve kılda toplanan As yavaş bir şekilde idrarla atılır. Bu nedenle As ile ölümlerde saç, kıl ve tırnak en önemli analiz numunesidir (Vural, 2005).

1.4.15. Fosfor (P)

Kalsiyumdan sonra insan bedeninde en çok bulunan mineraldir. Bedendeki fosforun % 80'i kalsiyum fosfat kristalleri şeklinde kemik ve dişte, kalanı hücrelerde ve hücre dışı sıvıda bulunur. Fosfin (PH₃) gaz halinde çok toksik bir bileşiktir.

Fosfor iki şekilde bulunur: a) Kırmızı fosfor (P_x) amorf granüle haldedir. Çözünmez ve absorbe olmadığı için de toksik değildir; b) beyaz veya sarı fosfor (P₄), çok toksik olup sarı veya beyaz mumsu görünüştedir (Vural, 2005). Genelde proteinden zengin besinler fosfordan da zengindir.

Yetersizliğinde kemiklerde, sinir- kas sisteminde kan hücrelerinde ve böbreklerde bozukluklar görülebilir. En iyi kaynakları sırasıyla; et, tavuk, balık, yumurta, kuru baklagiller, sert kabuklu meyveler, yağlı tohumlar, süt ve türevleri ve tahıllardır (Baysal, 2002).

1.4.16. Lityum (Li)

Lityum (Li) doğada, tuzları şeklinde (en çok silikatlar halinde) bulunur. Endüstride lityum; alaşımlarda, katalizör, "klima" sistemlerinde ısı değiştirici, yağlama maddesi olarak kullanılır. 1949'da lityum tuzlarının psikolojik rahatsızlıklarda yararı anlaşılmıştır. Li₂CO₃ (lityum karbonat) bu amaçla zamanımızda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Lityum birçok bitki ve hayvan dokularında bulunur. Günlük alımı 2 mg kadardır. Endüstride lityum veya tuzları toksikolojik açıdan önemli değildir. Başlıca böbreklerden, bir miktar da feçesle atılır Lityumun toksisitesi, vücutta sodyum eksikliğine bağlı olarak görülür. Hafif neşesizlik ile birlikte el becerisinde azalma görülür. Letarji (uyku durumu), baş dönmesi, huzursuzluk, mental konfüzyon, konuşmada dil dolaşması, şuur bulanıklığı, idrar tutamama gibi çok ciddi semptomlar ortaya çıkar. Ayrıca aşırı dozla iştahsızlık, bulantı, kusma, ağızda kuruma, gastrointestinal bozukluklar gözlenir (Vural, 2005).

1.4.17. Kobalt (Co)

İnsanda 1,1 mg civarında kobalt bulunur. Bunun % 43'ü kaslarda, % 13'ü kemikte, kalanı diğer dokulardadır. Vitamin B12 nin % 4'ü kobalttır. Kobaltın kükürtlü

aminoasitlerin metabolizmasında, demirin kullanılmasında, troid hormonunun sentezinde, hipertansiyonda etkisi olduğu rapor edilmiştir. İnsanlarda yeteri kadar B₁₂ vitamini alındığında kobalt yetersizliği söz konusu değildir. Diğer mikro elementlerde olduğu gibi fazla alınan kobalt zehirlenme etkisi yapar (Baysal, 2002).

1.4.18. Nikel (Ni)

Nikel DNA ve RNA da yer alır. Nikelin bu moleküllerin özel yapılarının korunmasında veya enzim kofaktörü olarak etkinlik gösterdiği düşünülmektedir (Baysal, 2002).

Nikel (Ni) doğada, arsenik nikel (NiAs), nikel galeni (NiS), arsenikli nikel galeni (NiAsS) veya demir ve bakır içeren minerallerle birlikte bulunur. Endüstride başlıca nikel maruz kalma: nikel kaplama (elektrolizle nikelaj), nikel sülfat, nikel tozunun öğütülmesi sırasında ve nikel karbonil [Ni (CO)₄] nedeniyledir. Ayrıca nikel elektronik, madeni para, pil ve besin endüstrisinde (katalizör olarak) ve paslanmaz çelik üretiminde kullanılır. Son yıllardaki araştırmalara göre, nikelin beslenme için gerekli (esansiyel) bir element olduğunu gösteren bulgular vardır. Örneğin soya fasulyesi hücre kültürlerinde üre metabolizması için gerekli olduğu gösterilmiştir. Farelerde nikel eksikliğinin vücut gelişmesini engellediği ve anemiye neden olduğu gözlenmiştir. Nikel başlıca solunum yolu ile absorbe olur. Gastrointestinal yol ve deri ile absorpsiyonu daha yavaştır. Akciğerlerdeki nikel miktarı yaşla artabilir. Nikelin başlıca toksik etkisi karsinogenik ve dermatit etki olarak ortaya çıkar. Nikelin en toksik bileşiği nikel karbonildir (Vural, 2005).

1.4.19. Vanadyum (V)

Vanadyum doğada birçok mineral filizleri şeklinde bulunur. Endüstride vanadyum filizinin işlenmesi, vanadyum çeliğinin yapımı ve boya endüstrisinde kullanılması sırasında maruz kalınabilir. Ayrıca vanadyum pentoksit (V₂O₅) sülfürik asit gibi çeşitli kimyasal maddelerin üretiminde katalizör olarak, fotoğrafçılık ve insektisit yapımında kullanılır. Petrol rafinasyonu sırasında yan ürün olarak elde edilebilir. Vanadyum çevrede yaygın bir metaldir. Süt, deniz ürünleri, tahıl ve sebzelerde bulunur. Vanadyumun esansiyel olması bile biyolojik sistemler için faydalı bir element olduğu düşünülmektedir. Deney

hayvanlarında karaciğerin kolesterol ve fosfolipid miktarını azalttığı gösterilmiştir. Vücudun vanadyum yükü 30 mg civarındadır. Besinlerle günde 2,5 mg kadar alınabilir. Başlıca toplandığı yer yağ dokusudur. Endüstride vanadyum tozlarının (minerali ve V₂O₅ olarak) inhalasyonu ile burun, boğaz ve gözlerde, ciltte iritan etki görülür. . Endüstriyel maruz kalma ile bronşit, gastritestinal bozukluklar, kalp çarpıntısı, depresyon, böbrek hasarı en önemli belirtilerdir. Hava kirliliğinin kalp hastalığı üzerindeki etkisi vanadyuma bağlanmaktadır. Kadmiyumun da bu etkide vanadyumla birlikte yer alabileceği bazı araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür (Vural, 2005).

En iyi kaynakları; tahıl ve türevleri ile kuru baklagillerdir. Et, balık ve tavuk da iyi kaynak sayılır (Baysal, 2002).

1.4.20. Kalsiyum (Ca)

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

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

Azlığı eklem ağrıları, tırnak kırılması, depresyon, çarpıntı, hayal görme, yüksek kan kolesterolü, kalp çarpıntısı, yüksek tansiyon, hiperaktif egzama, uykusuzluk, kas krampları, sinirlilik, renk solukluğu, raşitizm ve diş çürümesine yol açar (Gündoğdu, 2005).

Yetişkin bir insanın günlük alması gereken kalsiyum miktarı kesin olarak bilinmemektedir. Bunun da nedeni çeşitli etmenlerin kalsiyumun kullanılmasını olumlu

ve olumsuz olarak etkilemesidir. Kalsiyum dengesi deneyleri, yetişkinlerde alınması gerekli kalsiyumun günlük 200–800 mg arasında değiştini gösterir.

En iyi kaynakları süt ve tırevleridir. İyi kaynaklar; pekmez, susam, fındık, fıstık vb., yeşil yapraklı sebzeler, kuru baklagiller ve kurutulmuş meyvelerdir. Orta derecede kaynaklar; yeşil sebzeler, yumurta, portakal, limon, ilek gibi besinlerdir. Zayıf kaynaklar; tahıllar, diğer taze sebze, meyve ve etlerdir (Baysal, 2002).

1.4.21. Sodyum (Na)

Tım vıcut sıvıları (kan, gızyaşı, ter vs.) iyonik halde sodyum içerir. Sodyum su dengesi ve etkin mide, sinir ve kas fonksiyonu için kan pH'sının seviyeleşmesi ve potasyumun hıcre zarlarından dışarı pompalanması için uygun ortamı sağlamaya yardım eder. Gınlık beslenmede çoğu sodyum sofratuzundan karşılanır (Gındoğdu, 2005).

Sodyum için gınlık gıvenilir miktar 2,4 g olarak belirlenmiştir. Yetişkin için en az Na gereksinmesi 500 mg dır. Sodyum yetersizliğinde kusma, zihni bulanıklık, kas yorgunluğu, ağrılar ve solunum yetersizliği gibi belirtiler gırılır. Vıcutta fazla sodyum birikimi ıdemlere yol açar. Fazla sodyumun kan basıncını arttırdığı da sanılmaktadır (Baysal, 2002).

1.4.22. Bor (B)

Bor madeni, çok dirençli metalik parçaların yapımında (uçak ve gemi endıstri), birçok metalle alaşım yapılmasında, metalırgide gaz yok edici olarak ya da nıkleer endıstride elektron emici olarak kullanılır.

Borik asit, halojenli ve mineral bor tırevleri katalizır, herbisit, fungusit ve antiseptik olarak kullanılırlar. Cam, seramik, boyalar vernikler, ilaçlar ve kozmetiklerin bileşimine girer (Dıkmeci, 2001). Borun kalsiyum ve magnezyum metabolizmasıyla ilgili olabileceği ızerinde durulmaktadır. Menopozda kalsiyum kaybını ınlediği bildirilmiştir. Etkinlik mekanizması tam olarak bilinmemektedir (Baysal, 2002).

1.4.23. Baryum (Ba)

Baryum element halinde beyaz-gri metalik rengindedir fakat yüksek reaktivitelikten dolayı element halinde bulunmaz. Baryum'un hemen hemen bütün bileşikleri ise zehirlidir. Metalik Ba yakıldığında elma yeşili bir renk verir. Metalik halde saklanması çok zordur. Aktif bir element olduğu için su, hava ve asitlerle kolayca reaksiyon verir. Karbonatları ısı karşısında kolay ayrışmasına karşın Baryum Karbonat ($BaCO_3$) en zor ayrışanıdır.

En sık bulunan ve en çok kullanılan Baryum kaynağı Barit madenidir. Doğada sedimanter (tortul, çökeltme ile) meydana gelmiş olarak bulunur. Denizlerin ya da suların taşınmasıyla tabakalar meydana gelmiştir. Genellikle sıcak su çıkan bölgelerde görülür. Kurşun, Gümüş, Çinko üretiminde kullanılır (URL-24, 2010).

1.5. Mineral ve Eser Elementlerin Günlük Alım Değerleri

Mineral konusunda yapılan araştırmalar, minerallerin işlevlerini yerine getirebilmeleri ve eksiklik bulguları oluşturmamaları için günlük belirli miktarlarda alınmasını ortaya koymuştur. Bu amaçla mineraller için Tavsiye Edilen Günlük Gereksinim (Recommended Dietary Allowance = RDA) değerleri belirlenmiştir. Tavsiye edilen günlük besin alım miktarı; belli yaşta ve cinsiyetteki neredeyse tüm sağlıklı insanların beslenme ihtiyaçlarını karşılayacak ortalama günlük besin alım miktarıdır. RDA sağlıklı bireyler için gerekli en az miktarı göstermez, aksine çoğu kişi için güvenlik sınırını sağlayacak şekilde düzenlenmiştir. Yaş, cinsiyet, gebelik ve emzirme gibi çeşitli faktörler RDA düzeylerini etkileyebilir. Tablo 1.5'te RDA değerleri bilinen mineraller gösterilmiştir.

Tablo 1.5. Eser element ve minerallerin günlük alım değerleri (RDA)

Yaşam evre grupları	Cu ($\mu\text{g/gün}$)	Fe (mg/gün)	K (g/gün)	Mg (mg/gün)	Mn (mg/gün)	Se ($\mu\text{g/gün}$)	Zn (mg/gün)
Bebekler							
0 – 6 aylık	200	0.27	0.4	30	0.003	15	2
7 – 12 aylık	220	11	0.7	75	0.6	20	3
Çocuklar							
1 – 3 yaş	340	7	3.0	80	1.2	20	3
4 – 8 yaş	440	10	3.8	130	1.5	30	5
Erkekler							
9 – 13 yaş	700	8	4.5	240	1.9	40	8
14 – 18 yaş	890	11	4.7	410	2.2	55	11
19 – 30 yaş	900	8	4.7	400	2.3	55	11
31 – 50 yaş	900	8	4.7	420	2.3	55	11
51 – 70 yaş	900	8	4.7	420	2.3	55	11
> 70 yaş	900	8	4.7	420	2.3	55	11
Kadınlar							
9 – 13 yaş	700	8	4.5	240	1.6	40	8
14 – 18 yaş	890	15	4.7	360	1.6	55	9
19 – 30 yaş	900	18	4.7	310	1.8	55	8
31 – 50 yaş	900	18	4.7	320	1.8	55	8
51 – 70 yaş	900	18	4.7	320	1.8	55	8
> 70 yaş	900	8	4.7	320	1.8	55	8
Gebelik							
14 – 18 yaş	1000	27	4.7	400	2.0	60	12
19 – 30 yaş	1000	27	4.7	350	2.0	60	11
31 – 50 yaş	1000	27	4.7	360	2.0	60	11
Emzirme							
14 – 18 yaş	1300	10	5.1	360	2.6	70	13
19 – 30 yaş	1300	9	5.1	310	2.6	70	12
31 – 50 yaş	1300	9	5.1	320	2.6	70	12

Cd ve Pb için WHO tarafından önerilen kabul olunabilir günlük alım değeri sırasıyla 68 $\mu\text{g/gün}$, 240 $\mu\text{g/gün}$ dür (Rico vd., 2007). Alüminyumun günlük alım değeri 2–10 mg dır (Biego vd., 1998).

1.6. Metal Kirliliği ve Sonuçları

Son yıllarda, doğal çevreye olan ilgi, kirlenmesi üzerine odaklanmıştır. Hava, içme suyu, deniz suyu, toprak kirlenmelerinin azalması analitik kimyayı kapsayan çeşitli disiplinlerden uzmanlarla işbirliği gerektiren önemli ve karmaşık bir iştir. Ağır metallerin yarattığı çevre kirliliği tehdidi, artık çok iyi bilinen bir gerçektir. Fosil yakıtların yanması, evsel atıkların yakılması, endüstriyel atık sular ve hava kirliliği, taşınma, kanalizasyonların tarım arazilerine akıtılması ve her çeşit atıklardan kaynaklanan metal kirlenmelerinin

elementel analizlerden başlanarak araştırılması gerekmektedir. Akut metal zehirlenme semptomlarından farklı olarak düşük metal düzeylerine sürekli olarak maruz kalındığında bu etkilerin ne olacağı her zaman tam ve kesin olarak bilinmemektedir. Mesleği gereği yüksek metal konsantrasyonlarına maruz kalan kişiler birçok olumsuz etkiyle karşılaşabilmektedir: kanser (As, Be, Cr, Ni ve belki Cd), kronik akciğer hastalıkları(Be ve Cd) veya nörolojik bozukluklar (Hg ve Pb) (Vandecasteele ve Block, 1993).

Metaller, bilinen en değerli maddeler arasındadır. İnsanoğlu bunları çok eski zamanlardan beri kullanmaktadır. Başka bir deyimle, metaller, medeniyetlerin gelişmesinde büyük rolü olan maddelerdir. Zamanımızda bile insanlar büyük problemlerinin çözümünde yine metallere başvurmaktadır. Buna tipik bir örnek, enerji sorunu için uranyumun kullanılmasıdır. İnsanlar metal filizlerinin yer kabuğundan çıkarılması, depo edilmesi, taşınması, kırılması, eritilmesi, rafine edilmesi, kullanılacak şekilde getirilmesi, kullanılması, korrode olması, eskimesi ve çevreye atılması esnasında metallere hep karşı karşıyadır. Ayrıca bir metal filizinin çıkarılmasından rafine edilmesine kadar geçen süre içinde insanlar genel olarak canlılar, sadece o metalle değil, filizinde o metalden daha az oranlarda bulunan öteki metallere de karşı karşıya gelir.

Bazı metal bileşikleri de kullanılmaları gereği direkt çevreye yayılır ve çevreyi kirletir. Buna tipik örnekler bazı kurşun ve civa bileşiklerinin kullanılmasıdır. Kurşun, tetraetil kurşun halinde kalite iyileştirici olarak benzine katılır ve motordaki yanma sonucu çeşitli bileşikleri halinde eksoz gazlarıyla çevreye atılır. Civa ise, fenilciva asetat bileşiği halinde fungusit olarak kullanılır ve çevreye yayılır. Ayrıca fosil yakıtlardan da (kömür, petrol gibi) çevre dolaylı olarak önemli ölçüde kirlenir. Bilindiği gibi fosil yakıtlardan bazıları eser oranda olmak üzere kurşun ve civanın da içinde bulunduğu çok çeşitli metal içerir. Bütün bunlara ilâve olarak, bazı metaller de insan aktivitelerinin dışında doğal yollardan canlı bünyesine geçer. Bazıları da canlı bünyesinde birikir. Biriken metaller idrar, dışkı ve çürümelerle tekrar doğaya döner. Kısacası metallere bir kısmı cansız canlı arasında devamlı çevrim yapar. Metalik kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma, sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu şekilde bir kirlenme şehir endüstriyel ve zirai atıklarından ileri geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de gelebilir. Atmosfere verilen metalik maddeler sonunda yeryüzüne dönerler ve akarsular vasıtasıyla su yataklarına sürüklenirler. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Olsa olsa, bir metal bileşiği bir başka

bileşimine dönüşür. Dönüşme ne olursa olsun, metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bileşiği de meydana gelebilir (metil civa gibi). Bütün bunlara ilave olarak, metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgâr ve sular vasıtasıyla bir yerden bir başka yere sürüklenirler. Bu şekilde bir dağılmanın yararlı yönleri yanında (konsantrasyon azalması) zararlı yönleri de vardır. Çünkü hiç kirlenmemiş temiz bölgeler böylece kirlenmiş olur. Yeryüzüne inen toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü sularına (deniz, göl, gölet, baraj gibi) ulaştırıldığı gibi yağmur ve kar sularıyla topraktan sızma suretiyle eser oranda da olsa yeraltı sularına da karışabilir. Bu nedenle bazen yeraltı suları da, çeşitli toksik metaller içerebilir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden, içlerinde çeşitli toksik metaller bulunabilir. En önemli konulardan birisi de, toksik metallerin gıda yapısında birikmesidir. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonları sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Böyle büyük oranda toksik metal içeren bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir. Ayrıca insan vücudunun bazı toksik metalleri biriktirme özelliği de vardır. Örneğin, kurşunun insan vücudundaki yarılanma ömrü 1460, kadmiyumun ki 200, çinkonun ki ise 933 gündür, (Gündüz, 2004).

Elementler başlıca hava, su ve yiyecekler aracılığıyla vücuda alınır ve bu yüzden analiz için gerekli olan analitik teknikler hayati bir önem taşır. Bir ağır metalden (Hg) kaynaklanan ilk çevre problemi 1952 yılında Japonya'da Minamata Limanı yakınında balıkçılık yapılan bir bölgede ortaya çıkmıştır. O ana kadar bilinmeyen bu hastalık (Minamata hastalığı) hızla yayılmıştır ve çalışmalar bu hastalığın organociva bileşiklerinden kaynaklandığını göstermiştir. Doğum öncesi ve doğum sonrası dönemde bu tip zehirlenmeye maruz kalan bebeklerde beyin etkilenmiş ve sonucunda hareket kaslarında problemler ve duyu organlarının fonksiyonlarında bozukluk görülmüştür (Vandecasteele ve Block, 1993).

Bulgular önce kediler ve deniz kuşlarında sonra da insanlarda görülmüştür. Daha sonraki yıllarda ölü sayısı ciddi şekilde artmıştır. Yoğun araştırmalar, bölge halkının temel besin kaynağının balık ve bazı kabuklu deniz hayvanları olduğunu ve bunların da yüksek konsantrasyonda alkilciva bileşikleri içerdiğini göstermiştir. Bu bileşiklerin, yerel bir şirketin plastik üretimi sırasında katalizör olarak çok fazla civa kullanması ve atık sularını körfeze boşaltması sonucu, denizdeki canlı organizmalarda biriktiği sonucuna ulaşılmıştır. Civa zehirlenmesine benzer durumlar, tarımsal bölgelerde civa içeren fungusitlerin (tarım ilaçlarının) kullanımının neden olduğu başka ülkelerde de görülmüştür.

Çevre örneklerinde metalik elementlerin tayinleri sürekli yapılmaktadır. Genel olarak çevre analiz örnekleri şunlardır:

- Su: endüstriyel atık sular, nehir suları, deniz ve okyanus suyu, yağmur suyu, içme suyu v.s.
- Atmosferden (açık hava ve işyerleri gibi) alınan aerosol (toz) örnekleri, kuru tortular, elektrik santrallerinden uçuşan tozlar, küller v.s.
- Toprak, kanalizasyon çamuru v.s.

Makro, mikro ve eser elementlerin analizleri ideal olarak hassas, spesifik, doğru ve uygulanabilir, yüksek hızda, otomasyona elverişli ve kolay olmalıdır. Çoğu analitik teknik bunların sadece bir kısmını içerir ve analitik metodun gerekli performans karakteristiklerinin sonuçta analitiksel probleme bağlı olduğu aşikardır. Örneğin endüstriyel bir atık su analizinde çoğu element için tayin sınırı 0.1 mg L^{-1} kafi gelirken, bazı elementler için okyanus suyunda bu sınırın ng L^{-1} düzeyinin de altında olması gerekebilir.

Genellikle rutin analizlerde sadece toplam metal miktarı tayin edilir. Fakat organometalik bileşiklerin spesiasyonu (türleme) gibi özgül analizlere de gittikçe artan bir ilgi vardır. Pb, Hg (Minamata hastalığı), Se ve Sn gibi elementler için toksisite problemleri sadece inorganik tuzlarına değil, daha çok alkilenmiş formlarına bağlıdır. Bundan dolayı metallerin organometalik formlarının konsantrasyonlarının da tayini gereklidir. Organo civa, organo kurşun, organo arsenik, organo selenyum, organo kalay bileşikleri bir element spesifik dedektör kombine edilmiş kromatografik metotlarla (genel olarak gaz veya likit kromatografi) tayin edilebilir; örneğin GC – AAS ve GC – AES (Vandecasteele ve Block, 1993).

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton Cd, 332000 ton Pb atmosfere atılmakta iken, insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen Cd (8 kat), Pb (6 kat) daha fazladır. Tablo 1.6’da farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımları şematik olarak verilmiştir. Burada sanayileşme ve ağır metal ilişkisi açıkça görülmektedir (Kahvecioğlu vd., 2002).

Tablo 1.6. Temel endüstrilerden atılan metal türleri

temel endüstrilerden atılan metal türleri								
ENDÜSTRİ	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayii	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayii	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

1.7. Biyolojik Maddelerde Eser Elementler

Eser elementler atmosferik ve endüstriyel kirlilik nedeniyle toprakta birikerek ekosistemi etkileyebilir. Bu yüzden toprakta ve bitki numunelerinde eser elementlerin araştırılması çevre kirliliğinde özellikle de besin gereksinimleri konusunda önemli bir noktadır.

Eser elementlerin biyolojik maddelerdeki analizleri, üzerinde önemle durulması gereken bir konudur.

Biyolojik maddeler,

- 1) Bitki ve hayvan dokularını,
- 2) En yaygın türdeki bitki ve hayvan ürünlerini

içermektedir. Hayvan ve bitki organizmalarındaki element konsantrasyonları çevre ve buldukları doğal ortam başta olmak üzere pek çok faktörden etkilenmektedir.

Bu faktörler bitkiler için,

- 1) toprağın yapısı,
- 2) gübreler,
- 3) ürün koruyucular,
- 4) herbisit ve pestisitler,
- 5) karayolu veya endüstriyel tesislere olan yakınlık şeklinde sıralanırken,

hayvanlar ve hayvansal ürünler için,

- 1) beslenme,
- 2) hayvansal yemler,
- 3) çevre

dir. Bir çevresel analiz süresince incelenen biyolojik maddelerden, özellikle bitki ve hayvanlardan, trafik arterleri, endüstriyel bölgeler, nehirler gibi bazı bölgelerin incelenmesinde biyoindikatör gibi faydalanılabilir. Vücut sıvılarında ve dokularında olduğu gibi hayvansal ve bitkisel örneklerde, yiyeceklerde ve hayvansal besinlerde de genellikle aynı elementler tayin edilmektedir. Biyolojik maddelerin analizinde en önemli konu, beslenme, hayvansal yemler veya topraktan, sağlığa zararlı ağır metal konsantrasyonlarının alımıdır. Bu aşamada zararlı konsantrasyonların kaynağını bulmak gerekmektedir. Örneğin; kurşun kirliliğinin en önemli kaynağı ana yolların civarındaki otlar, çayırar gibi alanlar, Cd, Hg ve diğer pek çok ağır metalin kirliliği topraklar, gübreler ve herbisitlerdir. Cd, Pb, Hg gibi elementlerin mantar, midye, balık gibi bazı türlerde birikimi özellikle besin zincirinde en çok bilinen örneklerdir. Gıda maddeleri de üretim işlemleri sırasında, örneğin çelik tanklardan Cr ve Ni gibi bazı kontaminasyonlara ya da saklama, depolama sırasında teneke kutu veya konserve kaplarından Al veya Sn kontaminasyonlarına maruz kalabilir. Toksikite yanında bu tip kirlilikler tat ve renk için de önemlidir.

Toprağın özellikleri, hayvansal yemler, çevre veya hazırlanma şekilleri ürünü tanımaya yardımcı olduğu için, eser elementlerin analizi belli başlı bazı yiyeceklerin kaynağını ve güvenilirliğini kanıtlamak açısından önemlidir (Yörük, 2008).

Özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur (Kahvecioğlu vd., 2002).

1.8. Tereyağı

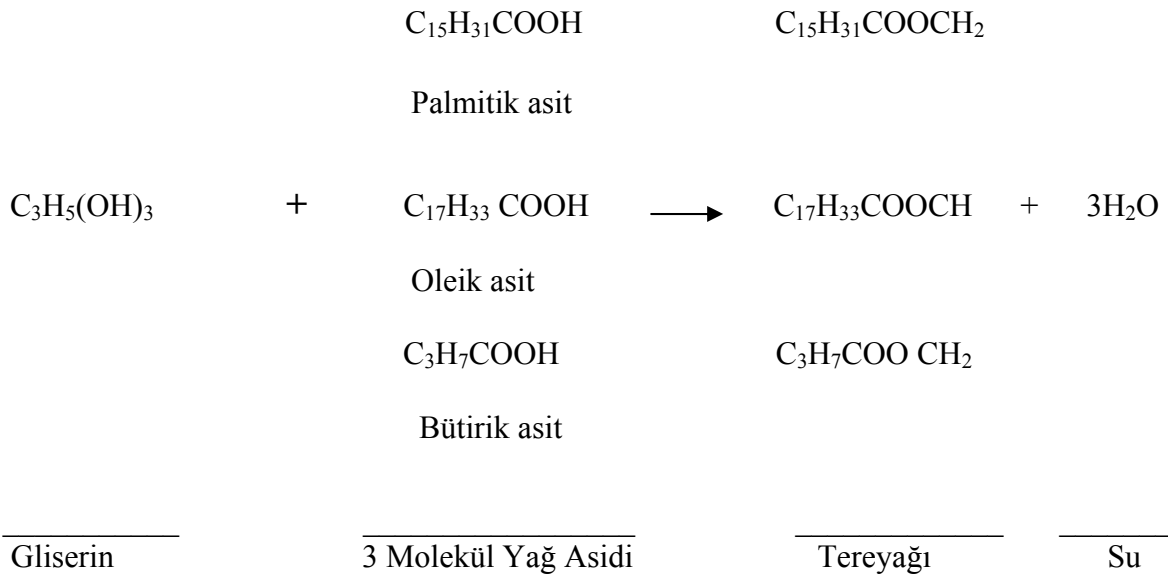
Tereyağı, hayvansal bir gıda maddesidir. Tereyağının hammaddesini süt yağı oluşturur. Tereyağı bir çeşit hayvansal (İnek veya koyun) yağıdır. Yağın bileşiminde % 82 oranında süt yağı, su, süt şekeri, mineraller, kolesterol, suda çözülmüş vitaminler, protein, asitler, aromalar ve proteinler bir araya gelmiştir. Tereyağının fiziksel özelliğini ise kısa bağlı doymuş yağlarla, yağ asitleri oluşturur. Gıda ve kozmetik sanayisinde vazgeçilmez ve yedeksiz bir hammaddedir.

Besin değeri yaklaşık 740 kcal/100 gram'dır. Yağın hafif sarı ve beyaz olmak üzere iki renkte olması ihtimal dahilindedir. Çünkü sütü yağ elde etmek için alınan hayvan, öncesinde yeşil renkte (yani canlı) besinler tükettiğinde yağ rengi sarıya daha yakın,

kurumuş tahıl sapı veya samanı ile beslemiş hayvanlarda ise elde edilecek yağın rengi beyaza daha yakın olmaktadır. Oda sıcaklığında mayi yapısı, soğuk buzdolabı (yak. 7 °C) soğukluğunda sert mayileşmesi vardır (URL-14, 2010).

1.8.1. Tereyağının kimyasal yapısı

Tereyağı; birçok yağ asitlerinin Gliserin ile birleşerek meydana getirdiği bir esterdir.



Şekil 1.1. Tereyağının kimyasal olarak teşekkül tarzı (Omurtag, 1963).

Tereyağı, birkaç farklı yağ asidinin, trigliseritlerinin karışımıdır. Bu yüzden belirli bir kimyasal yapı resmetmek güçtür. Gliseritler bir süre sonra parçalanarak serbest yağ asitleri oluşmasını sağlar. Bozulmuş tereyağındaki kötü kokunun sebebi bütirik asittir. Kaproik asit de yine kötü bir koku verir. Tereyağı, rengini az miktarda bulunan karotenden alır.

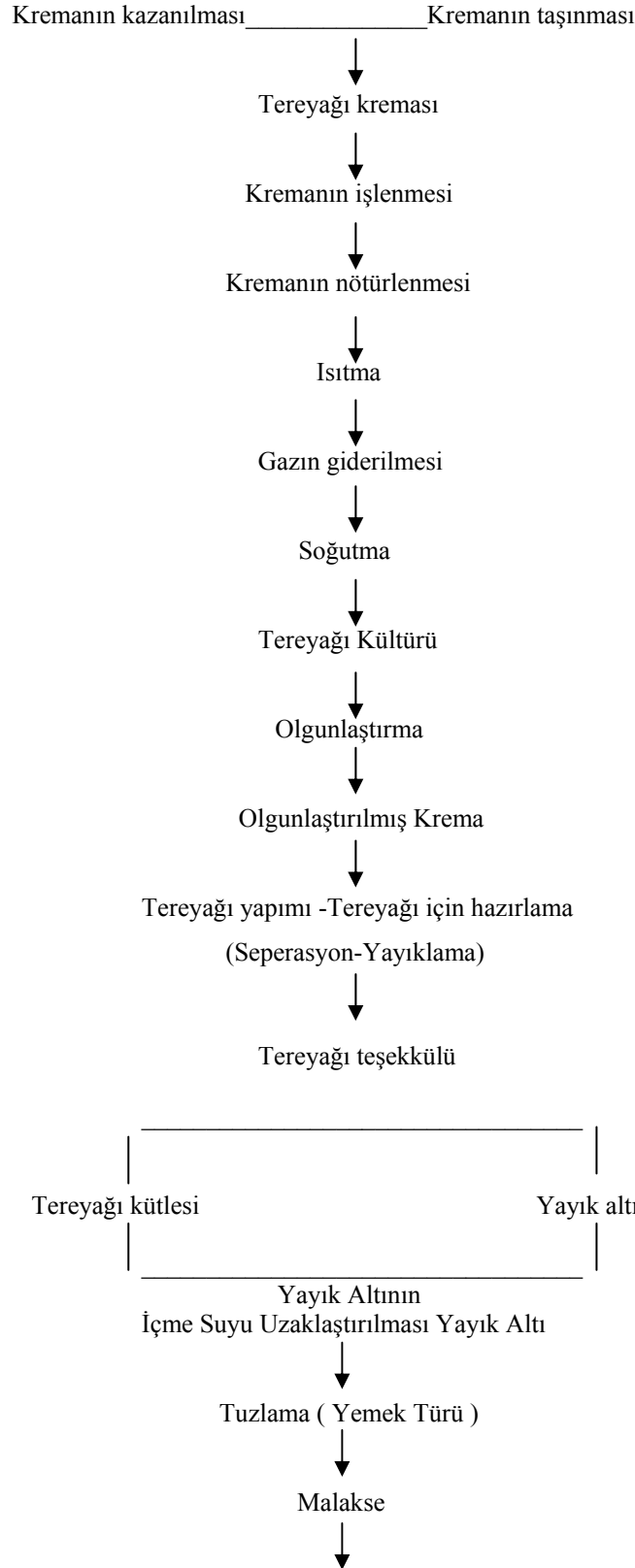
1.8.2. Tereyağında Bulunan Bazı Yağ Asitleri

Oleik asit	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Miristik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Sterik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Lorik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Bütirik asit	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Kaproik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Kaprik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Kaprilik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Linoleik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (URL-15, 2010).

1.8.3 Tereyağı Teknolojisi

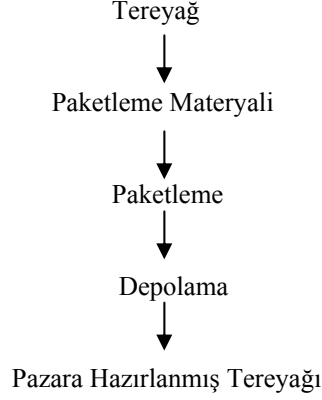
Gıda maddeleri tüzüğümüz tereyağını şöyle tanımlamaktadır. Süt, krema ya da yoğurttan elde edilen, içinde süt yağından başka yağ bulunmayan bir üründür. Yoğurttan tereyağı eldesi ülkemize özgüdür ve sanayide bu yolla üretimi söz konusu değildir. Tereyağı hem tatlı hem ekşitilmiş kremadan belli teknikler yardımı ile üretilir. Üretim tekniğine ve ham maddeye göre üretilen tereyağları bulunduğu gibi içermiş olduğu süt yağına göre de tereyağı çeşitleri vardır. Üretimde gerekli aşamalar sırasında tatlı kremaya kültür katımı mutlaka yapılmaktadır. Tereyağını içermiş olduğu süt yağı oranı en az % 80, su oranı ise maksimum % 16'dır. Üretilen tereyağlarında mevsimlere göre farklılık görülür. Bu durumu önlemek ya da aynı renkte olmasını sağlamak amacıyla doğal renk maddeleri, örneğin karoten katılabilir. Tereyağında kalite kriterlerinin değerlendirilmesini şöyle sıralayabiliriz: koku, tat, dış görünüş, konsistens ve yapı ya da suyun yapı içerisindeki dağılımı. Bu özelliklerin hepsine 5 puan verilir ve bunlardan en az 4 özellik bu puanı alabilecek durumda ise o tereyağı satışa sunulacak yasal uygunluktur (Kesim, 1995).

Tereyağı yapım teknolojisi



Şekil 1.2. Tereyağı yapım şeması (Kesim, 1995).

Şekil 1.2' nin devamı:



Şekil 1.2. Tereyağı yapım şeması (Kesim, 1995).

1.8.4. Tereyağının Yararları

Yiyeceklerdeki diğer besin öğelerinin emilimini artırır. En iyi A vitamini kaynağıdır. Lesitinden zengindir. Yüksek oranda antioksidan (kolesterol, A vitamini, E vitamini, selenyum) içerir. İyi bir iyot kaynağıdır. Konjuge linoleik asitten (CLA) zengin olduğu için antiinflamatuar, antialerjik, antikanserojenik etkileri vardır. Diş çürükleri ve osteoporoz riskini azaltır. Maküler dejenerasyonu azaltır (lutein). Yüksek kolesterolü azaltır (kolin). Bellek ve öğrenme kapasitesini artırır (kolin). Asetilkolini artırır. Çinko içeriği yüksektir. Magnezyum içeriği yüksektir. Omega-3'ten zengindir. A, D, K vitaminleri, demir, selenyum, riboflavin ve niasinden zengindir (URL-16, 2010).

1.9. Süt ve Süt Ürünleriyle İlgili Çalışmalar

İtalya'da sütte ve peynirde alüminyum miktarı ortalama olarak sırasıyla 2.00 ve 3.00-5.00 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir (Lante vd., 2006). Mendil (2006) beyaz peynirlerde Al miktarını 2.23 ile 11.82 mg kg⁻¹ aralığında belirlemiştir. Konya 'da süt ve süt ürünlerinde yapılan bir çalışmada (Ayar vd., 2007) en yüksek Al miktarı 8.78 mg kg⁻¹ ile süzme yoğurtta, en düşük ise 2.85 mg kg⁻¹ ile dondurmada belirlenmiştir, tereyağında ise en yüksek değer 8.66 mg kg⁻¹, ortalama değer ise 7.63 mg kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Kurşun miktarı İtalya’da yapılan bir çalışmada sütte ve peynirde Pb ortalama 0.00 ve 0.60 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir (Lante vd., 2006). Hırvatistan’da 15 çiftlik sütünde Pb miktarı 0.019-0.057 mg L⁻¹ arasında bulunmuştur (Paclovic vd., 2004). Çek Cumhuriyetinde iki farklı çiftlikten Nisan-Temmuz ayları arasında alınan keçi sütü örneklerinde Pb miktarı 0.020 ile 0.004 mg kg⁻¹ arasında değişmiştir (Hejtmankova vd., 2002). Romanya’da değişik bölgelerden alınan peynir örneklerinde Pb miktarı 0.03 ile 0.24 mg kg⁻¹ arasında değişmiştir (Hura, 2002). Türkiye’de peynir üzerine yapılan bir araştırmada Pb miktarı 0.14 (Çeçil Peyniri) ile 1.20 mg kg⁻¹ (Çömlek peyniri) aralığında belirlenmiştir (Mendil, 2006). Türkiye’de farklı bölgelerden alınan 75 süt örneğinde Pb 0.018 ile 0.049 mg kg⁻¹ arasında bulunmuştur (Şimşek vd., 2000). Yaklaşık 75 süt örneğinde kurşun miktarı ise 0.017 ile 0.034 mg L⁻¹ arasında değişmiştir (Tripathi vd., 1999). Analiz edilen örnekler tolere edilebilir seviyenin altında bulunmuştur. Yugoslavya’da sütlerin Pb miktarı 0.00 ile 0.02 mg kg⁻¹ aralığında belirlenmiştir. 1996’da süt örneklerinin % 26’sı, 1997’de % 39.6’sı maksimum kabul edilebilir seviyenin üzerinde Pb içermiştir. Toprakta meydana gelen Pb artışının yemlerde ve sütlerde de artışa neden olduğu belirlenmiştir (Vidovic vd., 2005). Ca, Mg ve Fe gibi elementlerin eksikliğinde Pb asit ortamlarda daha yoğun bir şekilde absorbe edilir. Konya’ da süt ve süt ürünü örneklerinde yapılan çalışmada en yüksek kurşun miktarına 1.10 mg kg⁻¹ ile kaşar peynir ve 0.92 mg kg⁻¹ ile beyaz peynir örneklerinde rastlanmıştır (Ayar vd., 2007), tereyağında ise en yüksek değer 0.15 mg kg⁻¹, ortalama değer ise 0,116 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Mendil (2006), en yüksek kurşun seviyesini Kayseri çömlek peynirinde 1.2 µg g⁻¹ olarak belirlemiştir. Literatürde peynirdeki en düşük kurşun konsantrasyonu sırasıyla 10–422 µg kg⁻¹ ve 1.8-8.3 µg/100 g rapor edilmiştir (Alberti-Fidanza vd, 2002; Yüzbaşı vd, 2003). Sakarya’da otoyol kenarına yakın 15 farklı bölgeden alınan inek sütü örneklerinde Pb miktarı 3.24-80.69 µg kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir (Özdemir vd, 2009). Vural ve diğerleri (2008) Doğu Anadolu’dan 50 adet otlu peynir üzerinde yaptıkları eser element tayini çalışmasında maksimum, minimum ve ortalama Pb konsantrasyonunu sırasıyla 8.1 µg g⁻¹, 1.5 µg g⁻¹, 5.2 µg g⁻¹olarak belirlemişlerdir. Szlyk ve Szydłowska-Czerniak (2004) galvanostatik stripping kronopotansiyometri yöntemiyle standart GFAAS metodunu karşılaştırmak amacıyla yaptıkları çalışmada ticari tereyağlarında Pb konsantrasyonunu 10.2–14.1 µg kg⁻¹ arasında tespit etmişlerdir. Mendil ve arkadaşları (2009), tereyağında Pb konsantrasyonunu 0.01 µg g⁻¹, margarinde ise 0.01 µg g⁻¹olarak rapor etmişlerdir.

Yapılan bir araştırmada 5 adet süt örneğinde kadmiyum belirlenmemiş, 2 peynir örneğinin 1'inde 0.20 mg kg⁻¹ Cd belirlenmiştir (Anonymous, 2003). Lante ve diğerleri (2006) İtalya'da yaptıkları bir araştırmada peynir sütünde ve peynirlerde Cd belirleyememişlerdir. Hırvatistan'da 15 çiftlik sütünde Cd miktarı 0.003–0.006 mg L⁻¹ arasında değişmiştir (Paclovic vd., 2004). Çek Cumhuriyeti'nde iki farklı çiftlikten Nisan-Temmuz ayları arasında alınan keçi sütü rneklelerinde Cd miktarı 0.001 ile 0.003 mg kg⁻¹ arasında bulunmuştur (Hejtmankova vd., 2002). Romanya'da değişik bölgelerden alınan peynir rneklelerinde ise Cd miktarı 0.003 ile 0.24 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir (Hura, 2002). Otluluorların mineral içeriği üzerine araştırma yapan Kılıel ve diğerleri (2004) Cd değerini ortalama 0.20 mg kg⁻¹ olarak tespit etmişlerdir. Tripathi ve diğerleri (1999) analiz ettiği yaklaşık 75 süt rneęinde Cd değerini oldukça düşük konsantrasyonlarda bulmuşlardır (0.00007–0.00010 mg L⁻¹). Yugoslavya'da analiz edilen süt rneklelerinde belirlenen Cd konsantrasyonu 0.001 ile 0.016 mg L⁻¹ arasında belirlenmiştir. Analiz edilen süt rneklelerinin 1996'da % 32,3', 1997'de ise % 26'sı müsaade edilen değerlerin üzerinde Cd içermiştir. Toprakta meydana gelen % 30'luk Cd azalması yemlerde % 17, sütlerde ise % 13 Cd azalması sağlamıştır. Bu durum sütteki Cd konsantrasyonunun sadece toprak ve yemden kaynaklanmadığını göstermiştir (Vidovic vd., 2005). Konya'da süt ve süt ürünlerinde kadmiyum miktarı 0.000 ile 0.106 mg kg⁻¹ arasında değişmiştir. En yüksek miktar ortalama olarak tulum peynirinde tespit edilmiştir (Ayar vd., 2007), tereyağında ise en yüksek miktar 0.038 mg kg⁻¹, ortalama değer ise 0.015 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Vural ve diğerleri (2008) Doęu Anadolu'dan 50 adet otlulu peynir üzerinde yaptıkları eser element tayini çalışmasında maksimum, minimum ve ortalama Cd konsantrasyonunu sırasıyla 0.4 µg/g, 0.1 µg g⁻¹, 0.1 µg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Szlyk ve Szydłowska-Czerniak (2004) galvanostatik stripping kronopotansiyometri yöntemiyle standart GFAAS metodunu karşılaştırmak amacıyla yaptıkları çalışmada ticari tereyağlarında Cd konsantrasyonunu 9.1 -16.4 µg kg⁻¹ arasında bulmuşlardır. Mendil ve diğerleri (2009), tereyağında Cd konsantrasyonunu 2.84 µg kg⁻¹, margarinde ise 3.66 µg kg⁻¹ olarak rapor etmişlerdir.

Türkiye'de farklı bölgelerden alınan 75 süt örneğinde arsenik miktarı 0.0002 – 0.05 mg kg⁻¹ arasında değişmiştir (şimşek vd., 2000). Konya'da süt ve süt ürünlerinde yapılan çalışmada tereyağı rneklelerinde ortalama değer 0.146 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Onu 0.145 ile normal yoğurt izlemiştir. Yoğurt rneklelerinin birinde As değerinin çok yüksek çıkması ortalama değeri yükseltmiştir. En düşük As miktarı 0.010 mg kg⁻¹ ile PAST

(peynir altı suyu tozu) 'da bulunmuştur. Yapılan analizlerde sadece 1 süt örneğinde As belirlenmiştir. Süte göre diğer süt ürünlerinde As miktarının yüksek olması sonradan kontaminasyonu göstermektedir (Ayar vd., 2007). Bursa' da endüstriyel, kırsal ve yoğun trafiğin olduğu üç değişik bölgeden alınan 75 süt örneğiyle yapılan çalışmada arsenik miktarı sırasıyla 0.05, 0.009, 0.0002 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur (Şimşek vd., 2000).

Demirözü-Erdinç ve Saldamlı (2000), peynir üretiminin farklı basamaklarından aldıkları (pastörize süt, çökelek, taze peynir, olgun peynir basamakları) numuneler üzerinde yaptıkları çalışmada Pb, Cd, As miktarlarının her basamakta arttığını gözlemlemişlerdir ve bu durumu üretim sırasında kontaminasyona bağlamışlardır.

Selenyum miktarı bir çalışmada, sütte 0.013 mg kg⁻¹, peynir altı suyunda 0.005, taze peynirde 0.073 ve yarı sert peynirde 0.152 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir (Garcia vd., 2006). İtalyan süt ürünleri üzerine yapılan bir araştırmada Se miktarı 0.11 (yoğurt) ile 1.10 (Groviera peyniri) mg kg⁻¹ arasında bulunmuştur. İtalya'da yapılan bir diğer araştırmada Se sütte ve peynirde ortalama olarak 0.04 ve 0.21 – 0.26 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir (Lante vd, 2006). Konya' da süt ve süt ürünlerinde (Ayar vd., 2007) Se miktarı 0.434 mg kg⁻¹ ortalama değeri ile en yüksek tulum peyniri örneklerinde belirlenmiştir ve 0,315 mg kg⁻¹ ile tereyağı örnekleri ikinci sırada yer almıştır.

Demir miktarını Yüzbaşı ve diğerleri (2003) ve Park (2000) çalışmalarında sırasıyla 1–4 µg kg⁻¹ ve 7.68-17.8 ppm olarak rapor etmişlerdir (Mendil, 2006). Toplam 45 peynir (9 çeşit) numuneyle yapılan mineral ve eser element tayini çalışmasında Fe miktarı 4.1-12.5 µg g⁻¹ arasında belirlenmiştir (Mendil, 2006). Bursa' da endüstriyel, kırsal ve yoğun trafiğin olduğu üç değişik bölgeden alınan 75 süt örneğiyle yapılan çalışmada demir miktarı sırasıyla 1.78, 4.27, 1.01 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur (Şimşek vd., 2000). Vural ve diğerleri (2008) maksimum, minimum ve ortalama Fe konsantrasyonunu sırasıyla 71.4 µg g⁻¹, 5.2 µg g⁻¹, 40.8 µg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Mendil ve arkadaşları (2009), tereyağında Fe konsantrasyonunu 132.6 µg g⁻¹, margarinde ise 291.0 µg g⁻¹ olarak rapor etmişlerdir.

Mendil (2006) çinko miktarını 8.8–13.2 µg g⁻¹ arasında belirlemiştir. Gambelli ve diğerleri (1999) literatürde çinko miktarını 0.35 mg/100g ve 26.5–63.0 µg kg⁻¹ olarak rapor etmişlerdir (Mendil, 2006). Şimşek ve diğerleri (2000) endüstriyel, kırsal ve yoğun trafiğin olduğu üç değişik bölgeden aldıkları süt örneklerinde Zn konsantrasyonunu sırasıyla 4.49, 5.01, 3.77 mg kg⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Mendil ve arkadaşları (2009), tereyağında Zn konsantrasyonunu 1.17 µg g⁻¹, margarinde ise 2,71 µg g⁻¹ olarak rapor etmişlerdir.

Bakır konsantrasyonu 0.10–0.27 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak tespit edilmiş ve bu değerler literatürde (Park, 2000) belirtilen değerlerden daha düşüktür (Mendil, 2006). Yüzbaşı ve diğerlerinin (2003) çalışmasındaki bakır konsantrasyonunda daha yüksektir. Şimşek ve diğerleri (2000) Cu miktarını sırasıyla 0.58, 0.96, 0.39 mg kg^{-1} olarak tespit etmişlerdir. Vural ve diğerleri (2008) Doğu Anadolu'dan 50 adet otlu peynir üzerinde yaptıkları eser element tayini çalışmasında maksimum, minimum ve ortalama Cu konsantrasyonunu sırasıyla 10.7 $\mu\text{g g}^{-1}$, 1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$, 3.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Szlyk ve Szydłowska-Czerniak (2004) Cu konsantrasyonunu 300.0–364.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ arasında belirlemişlerdir. Mendil ve arkadaşları (2009), tereyağında Cu konsantrasyonunu 0.41 $\mu\text{g/g}$, margarinde ise 0.09 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak rapor etmişlerdir.

FAO/WHO insan vücudundaki ağır metal limitlerini belirlemiştir. Ortalama bir yetişkinin (60 kg) kurşun, demir, bakır ve çinko için tolere edilebilir günlük alım miktarlarını (PTDI) sırasıyla 214 μg , 48 mg, 3 mg ve 60 mg olarak belirlemiştir (joint FAO/WHO, 1999; Yüzbaşı vd., 2003; Mendil, 2006).

Manganez içeriği, Mendil'in çalışmasında (2006) 0.28–1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında belirtilmiştir ve bu değerler literatürdeki verilerle uyum içindedir (Park, 2000; Tinggi vd., 1997). Mendil ve arkadaşları (2009), tereyağında Mn konsantrasyonunu 0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$, margarinde ise 0.12 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak rapor etmişlerdir.

9 çeşitten oluşan toplam 45 peynirle yapılan çalışmada nikel ve krom içeriği sırasıyla 0.02-0.62 ve 0.18-0.34 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Mendil, 2006). Bu değerler daha önce belirtilen değerlerden yüksek çıkmıştır (Alberti-Fidanza, 2002; Gambelli,1999). Mn ve Cr insan vücudu için gerekli eser element olarak tanımlanmıştır (Hurley,1984; Tinggi vd., 1997; Mendil, 2006). Vural ve diğerleri (2008) maksimum, minimum, ortalama Ni ve Cr konsantrasyonunu sırasıyla 4.8 $\mu\text{g g}^{-1}$, 0.8 $\mu\text{g g}^{-1}$, 2.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 8.0 $\mu\text{g g}^{-1}$, 1.9 $\mu\text{g g}^{-1}$, 3.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir.

Maksimum sodyum ve potasyum seviyeleri sırasıyla 6558 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 362 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Mendil,2006). Bu değerler daha önce rapor edilen değerlerden daha düşüktür (Gambelli,1999; Merdivan vd., 2004; Park, 2000). Mendil ve arkadaşları (2009), tereyağında Na ve K konsantrasyonlarını sırasıyla 84.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 47.4 $\mu\text{g g}^{-1}$, margarinde ise sırasıyla 75.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 50.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak rapor etmişlerdir.

Kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonları sırasıyla 3473–4556 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 28.9–127 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir (Mendil, 2006). Literatürdeki kalsiyum ve magnezyum değerleri sırasıyla 1120–8410 ve 146–423 ppm olarak verilmiştir (Park, 2000). Mendil ve

arkadaşları (2009), tereyağında Ca ve Mg konsantrasyonlarını sırasıyla $71.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ve $20.8 \mu\text{g g}^{-1}$, margarinde ise sırasıyla $22.6 \mu\text{g g}^{-1}$ ve $18.3 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak rapor etmişlerdir.

Bursa' da endüstriyel, kırsal ve yoğun trafiğin olduğu üç değişik bölgeden alınan 75 süt örneğiyle yapılan çalışmada cıva varlığı tespit edilmemiştir (Şimşek vd., 2000). Demirözü-Erdinç ve Saldamlı (2000), süt ve peynir örneklerinde yaptıkları çalışmada cıva varlığına rastlamamışlardır.

Vural ve diğerleri (2008) Doğu Anadolu'dan 50 adet otlu peynir üzerinde yaptıkları eser element tayini çalışmasında maksimum, minimum ve ortalama kobalt konsantrasyonunu sırasıyla $2.1 \mu\text{g g}^{-1}$, $0.9 \mu\text{g g}^{-1}$, $1.3 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Mendil ve diğerleri (2009), tereyağında Co konsantrasyonunu $1.03 \mu\text{g g}^{-1}$, margarinde ise $0.53 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak rapor etmişlerdir.

1.10. Element Analizlerinde Örnekleme ve Örnek Hazırlama

Örneğin seçilmesi, kirlilikler, örnek miktarı, örnekleme zamanı, bazı ön işlemler bu adımda önem kazanmaktadır. Örnekler alındıktan sonra homojenize edilmeli ve uygun koşullarda saklanmalıdır. Eser element analizlerinde kontaminasyon son derece önemlidir. Numunenin kontaminasyonu veya tayin elementinin kaybı ihtimali nedeniyle, örnekler analiz öncesi uygulanacak her türlü işlem özenle yapılmalıdır. Çoğu örnekte, analiz edilecek metal eser seviyede bulunduğu küçük miktarlardaki kontaminasyon bile bu eser bileşenlerin konsantrasyonunu önemli ölçüde değiştirir. Aynı şekilde adsorpsiyon, çökme gibi yollarla birkaç mikrogram element kaybı bile çok ciddi yanlışlıklara neden olur. Bütün kaplar, titizlikle temizlenmiş olsalar bile, potansiyel kontaminasyon kaynağıdır. Laboratuvar kaplarının yapımında cam, kuartz, platin, polietilen, polipropilen ve teflon kullanılmaktadır. Kap yapım malzemesinin seçimi son derece önemlidir. Robertson eser analizlerde kullanılan bazı kimyasal reaktiflerde ve analizlerde kullanılan kaplardaki eser safsızlıklarla ilgili bazı çalışmalar yapmıştır. Robertson eser analizler için bu materyallerin azalan kullanışlılık sıralanışını aşağıda vermiştir (Robertson, 1968; Yörük, 2008):

Teflon>polipropilen>polietilen>kuartz>platin>cam

Kayıpların en önemli sebeplerinden biri tayin elementlerinin örnek çözeltilerinin kullanılan kapların çeperlerine adsorpsiyonudur. Bu durum yüksek konsantrasyonlarda bile ortaya çıkar, ancak eser seviyede çok daha önemlidir. Çoğu metalin nötral çökeltisi kararlı değildir ve hidroliz olur. Seyreltik çözeltilerdeki çökeltiler genellikle teşhis edilemez ve kabın çeperlerine yapışır. Çok seyreltik çözeltiler asitlendirilseler bile uzun süre kararlı kalamazlar. Bu durum referans çözeltilerin kullanımında dikkat edilmesi gereken bir konudur. Örneğin cam kaplarda saklanan nötral kurşun çözeltilerinde bir saat içinde %50 kayıp olabilmektedir.

Kalsiyum ve magnezyum için de benzer etkiler sunulmuştur. Kayıplar, seyreltik örnekleri hidroklorik asit veya nitrik asitle asitlendirerek, en azından bir kaç saat için, kontrol edilebilir. Stok standartlar yüksek konsantrasyonda (100 mg L^{-1} gibi) olacak şekilde hazırlanmalıdır. Çalışma standartları, özellikle 1 mg L^{-1} 'den daha seyreltikler, günlük hazırlanmalıdır.

Eser element analizlerinde tüm reaktifler, su ve asitler dahil, tayin elementince kontrol edilmelidir. Analitik saflıktaki bazı reaktifler dahi önemli miktarda yabancı madde içerir. Laboratuvar ortamı ve çevredeki toz diğer potansiyel kontaminasyon sebeplerindendir. Analiz elementinin konsantrasyonu azaldıkça sistematik hatalar hızla artar. Özellikle $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyesinde ve daha düşük konsantrasyonlarda sistematik hata çok önemlidir. Eğer eser analizlere ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortamdaki konsantrasyonu kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksekse, böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır (Yörük, 2008).

Çözünürleştirme metotlarında yapılan sistematik hataların değerlendirilmesi Tablo 1.7'de verilmiştir. Analiz sonuçlarındaki anormal yüksek değerler, havadaki tozlar, reaktif körleri ve kap malzemelerinden kaynaklanan kontaminasyonların sonucu olabilir. Hata çalışmalarında, blank değerleri sonuçlardan çıkarılarak düzeltme yapılabilir. Yüksek kör değerlerinin nedenleri, tekrarlanabilirlik etkileri ve analizin tayin sınırıdır.

Tablo 1.7. Çözünürleştirme metotlarında sistematik hatalar

Hatanın türü	Hatanın kaynağı
Kontaminasyon	Atmosfer, Reaktifle, Kap malzemesi
Element kayıpları	Buharlaşıma, Kap malzemesinin adsorpsiyon yapması, Kap malzemesinin reaksiyona girmesi, Çözünürleştirmenin tamamlanmaması

Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, C, Ti, Cl ve S elementleri havadaki tozlarda genel olarak vardır. V, Zn, Ni, Cr, Cu, Br ve F elementleri ise popülasyonun yüksek olduğu bölgelerde bile diğerlerine göre daha az bulunur ve yaklaşık konsantrasyonları $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ 'tür. Laboratuarlarda çalışma ortamının niteliğine göre bunlar ve diğer elementler atmosferde bulunabilirler. Havadan gelecek kontaminasyonlar, kapalı sistemler kullanılarak azaltılabilir ya da tamamen yok edilebilir. Çalışılan odanın, laboratuvarın atmosferinin toz ve asılı parçacıklardan tamamen arındırılmış ve muhafaza edilmiş olması gerekebilir. Bu amaçla 'temiz odalar' denilen çalışılan alanda özel koruyucu elbiselerin (tozdan arındırılmış) kullanıldığı, laminar temiz hava akımının sağlandığı laboratuvarlar yapılmıştır. Burada, hava HEPA (high efficiency particulate air) filtreler kullanılarak toz parçacıklarından tamamen temizlenmektedir (Vandecasteele ve Block, 1993).

Çözünürleştirmede, reaktif kör değerleri yüksek saflıktaki reaktiflerden minimum miktarlar kullanılarak azaltılabilir. Kullanılan su ultra saf olmalıdır. Kap malzemesinin çözünürleştirme sırasında örnek madde ile reaksiyona girmesi de başka bir sistematik hata kaynağıdır. Araştırmalar çerçevesinde kullanılan çeşitli kap malzemeleri karşılaştırılmış ve tüm çalışmalar için 'en iyi' olarak nitelendirilebilecek kadar inert olmadıkları görülmüştür. Cam genellikle çok düşük eser element analizleri için kullanılmaz. PTFE belirli çalışmalar için oldukça uygundur. Kuartz ve polietilen, elementleri en az adsorbe eden maddelerdir, bu yüzden çok kullanılırlar.

1.11. Element Analizlerinde Çözünürleştirme Teknikleri

Eser analizde karşılaşılan örnekler basit yapıya olmayabilir ve içerdikleri diğer maddeler yönüyle analizde girişime sebep olabilirler. Bu nedenle örneğin seçilen analitik yöntemle analize hazır hale getirilmesi çok önemli bir aşamadır (Ertaş ve Ertaş, 2001).

Katı örneklerin çözünürleştirilmesi pek çok analitiksel metodun önemli bir kısmıdır. Elektrotermal atomizasyon gibi bazı analitiksel metotlar direkt katı örneklere uygulanabilir ve ölçümden önce örneklerin çözünürleştirilmesi gerekmez. Oysa çoğu analitiksel metot (AAS, ICP, AES v.s.) ki bunlar hayli yüksek duyarlılıktaki metotlardır ve örneğin çözelti formunu gerektirir. Elementin zenginleştirilmesi ve kimyasal ayırmalar da ölçüm kalitesini arttırmak için gereklidir. En eski ve hala çok sık kullanılan teknik, açık sistemlerde yaş çözünürleştirmedir. Yaş çözünürleştirme kapalı sistemlerde de kullanılır. İdeal olarak eser element analizlerinde, örnek tamamen çözünmelidir. Çoğu inorganik madde, çözünürleştirme işlemlerinde bazı elementler uçucu hale gelseler de, asit veya asit karışımlarında çözünürleştirilirler. Kuartz, silika gibi pek çok mineral ve maden cevheri asitlerle çözünmezler, eritiş yöntemiyle çözeltiye alınır. Eritiş işleminin reaktif ve eritiş kaplarından kaynaklanan yüksek kör değerlerinden dolayı eser element analizlerinde kullanışlığı fazla değildir (Vandecasteele ve Block, 1993).

Örnekler tayin edilmek istenen maddenin türüne göre çözünürleştirme işlemlerine tabi tutulur. Anorganik örnekler kayaçlar, cevherler, tuzlar, suda veya uygun asit veya baz çözeltilerinde ve kompleksleştirici reaktifler yardımıyla hazırlanabilir. Bu yolla çözünmeyen maddeler için eritiş yöntemi kullanılır. Organik örnekler katı ise öğütülür ve homojenize edilir. Sıvı örnekler vücut sıvıları, sebze ve meyve suları ya doğrudan ya da kuruluğa dek deriştirilip homojenize edildikten sonra analizlenir.

Genelde bu işlemler kuru ve yaş yakma olarak iki şekilde yapılabilir. Kuru yakma yönteminde örnek hava ve oksijen ile bir kül fırınında veya oksijen bombasında yakılır.

Yaş yakma (kül etme) organik yapıya örneklerin kuvvetli asit veya yükseltgeyici özellikteki asit karışımları ile parçalama işlemidir. Bunun için HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HClO_4 ve HF gibi asit veya asit karışımları kullanılabilir. HNO_3 çoğu örneği çözebilecek yeterliktedir. Bazı örneklerde ise çözünürleştirmeyi tamamlamak için HClO_4 , HCl veya H_2SO_4 ilave etmeyi gerektirebilir. Yaş yakma açık sistemlerde ve kapalı sistemlerde yapılabilir. Kapalı sistemlerde çözünürleştirme işlemi düşük sıcaklıklarda çözünmeyen pek

çok madde için yüksek sıcaklıkta tepkimeye ortam hazırladığından çok uygundur. Ayrıca uçucu ürünlerin kaybı da söz konusu değildir (Ertaş ve Ertaş, 2001).

Ayrıca bunlardan başka birçok çözünürleştirme tekniği de mevcuttur.

1.11.1 Mikrodalga Yöntemiyle Çözünürleştirme

Açık tüplerde atmosferik basınçta çözünürleştirme: Bu yöntemde mikrodalga ısıtma amacıyla kullanılır. Burada asit ve örnek tüplere konur ve mikrodalga uygulanarak çözünürleştirme işlemi yapılır. Bu yöntemde sistematik hata oranı yüksektir.

Kapalı tüplerde yüksek basınçta çözünürleştirme: Bu yöntem örneklerin ve asitlerin teflon tüplere konularak mikrodalga ile ısıtılması şeklinde uygulanır. Bu yöntemde numune miktarı çok önemlidir. Bu miktar parçalama esnasında oluşacak aşırı basıncı önlemek için dikkatli bir şekilde belirlenmelidir. Genelde 0,5 – 1,0 g arası miktarlarla çalışılır. Örnekler asit veya asit karışımları eklenmesinden sonra uygun mikrodalga basınç ve sıcaklık koşulları uygulanarak çözünürleştirilmeleri sağlanır (Tosun, 2009).

AAS, ICP-OES, ICP-MS ve diğer yöntemlerle yapılacak analizlerde mikrodalga fırınlarda hazırlanan örneklerle hızlı, doğruluğu ve tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar alınabilmektedir. Yeni sistemlerde basınca dayanıklı 36 kap aynı anda kullanılabilen, 300–600 W arası güç uygulanabilmekte, sıcaklık 300°C' ye kadar, basınç ise 1500 psi' ye kadar ulaşabilmektedir. Günlerce sürebilecek çözünürleştirme işlemleri sadece 10–15 dakika gibi kısa sürede yapılabilir hale gelmiştir. Mikrodalga çözünürleştirme yöntemi diğer yöntemlere göre oldukça hızlı ve daha doğru sonuçların alınmasını sağlamaktadır (URL–17, 2010).

a) Mikrodalga Enerjisinin Tanımı ve Oluşumu

Mikrodalgalar; dalga boyu çok kısa olan, ışık hızında hareket eden elektromanyetik bir enerjidir. Bir iletken üzerinde şiddeti ve yönü zamana bağlı olarak değişen bir elektrik-manyetik alanının periyodik olarak bir değişime uğraması sonucunda oluşturulur. Mikrodalga elde edilmesinde magnetron ve klistron lambalarından yararlanır. Mikrodalgaların özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

- Bu enerji türü, elektromanyetik spektrumun üyesidir.
- Elektromanyetik spektrumda 300–300.000 MHz arasındaki bölgeyi oluştururlar ve iyonlaşmaya neden olmayan ışınların bir parçasıdır.
- Mikrodalgalar, kızıl ötesi ışınlarıyla ultra yüksek frekanslı radyo dalgaları arasındaki bölgede kalan ve dalga boyları milimetreler mertebesinde olan elektromanyetik dalgalardır.
- Mikrodalgalar enine düzlem dalgalarıdır.
- Mikrodalgalarla ortama enerji salınır.
- Maddesel ortamlarda mikrodalgaların yayılma hızı, dalganın frekansına bağlıdır (Yıldız ve Genç, 1993; Skoog vd., 1998).



Şekil 1.3. Mikrodalga çözünürleştirme cihazında teflon bombalar (URL–18, 2010).

b) Mikrodalga Çözünürleştirme Yönteminin Üstünlükleri

Dalga boyu, 1mm – 1m arasında olan mikrodalga enerjinin, günlük hayatımıza etkisi, ısıtma işlemlerinde zamanı kısaltma olarak görülmektedir. Isıtma süresi 2–3 dakikalara kadar indirilmiştir. Mikrodalga fırınlar kullanılarak örneklerin çözünürleştirilmesi işlemlerinde daha yüksek hassasiyet elde edilmiş ayrıca kirlenme, buharlaşma ile element kaybı ve çözünürleştirme zamanı minimize edilmiştir (Zhou vd, 1996; Wong vd, 1997; Tosun, 2009). Bu avantajlar, mikrodalganın ısıtma mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Klasik ısıtma teknikleri bir kütleyi dıştan içe doğru tabaka tabaka ısıtırken, mikrodalga tüm kütlenin her yerini aynı anda ısıtır.

Mikrodalga tekniği ile çözünürleştirme, analitik kimyada ilk defa 1975’te Abu Samra ve arkadaşları tarafından biyolojik örneklerin asitlerle hızlı bir şekilde çözünürleştirilmesi

amacıyla kullanılmıştır. Sonra bütün örnek çeşitlerinin hazırlanmasında mikrodalga tekniği geliştirilerek yaygın olarak kullanılmıştır (Matusiewicz, 1994; Tosun, 2009). Mikrodalga sistemler, element analizi, çözücü ekstraksiyonu, örnek kurutma, nem ölçümü, analit adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, örnek temizleme, kromojenik reaksiyon, spesiasyon ve örnek çözeltilerinin sisleştirilmesi için örnek hazırlama gerektiren analitik kimyanın çeşitli alanlarında kullanılmaktadır (Srogi, 2006; Jin vd., 1999; Tosun, 2009). Mikrodalga parçalama tekniği, biyolojik, jeolojik, sentetik, metalik ve çevresel materyallere, kömür, uçucu kül gibi çeşitli materyallere uygulanır (Srogi, 2006; Jin vd., 1999; Kuss, 1992; Tosun, 2009).

Mikrodalğanın ısıtma mekanizmasının üstünlüğü hedef kütledeki bütün molekülleri aynı anda etkileyerek klasik tekniklerin ısıtmasına göre çok daha kısa bir sürede işlemi tamamlamasından kaynaklanmaktadır. Mikrodalga işleminde enerji aktarımı çok güçlüdür ve verimlidir. Oluşturulan bu mikrodalga ortamında organik moleküller üzerinde kimyasal bir etki oluşmamaktadır. Mikrodalga enerji teflon kaplar tarafından absorbe edilmediğinden enerji kaybı olmaz, sadece enerji örnek ve çözümler tarafından absorbe edilir. Mikrodalğanın gücü örneğin türüne göre uygun bir şekilde seçilebilir, çözümlerinin derişimi ve eklenecek miktar kolaylıkla kontrol edilebilir (Burguera ve Burguera, 1998; Tosun, 2009). Mikrodalga ısınması dıştan olduğu gibi içten de olduğu için enerji moleküller çarpışmadan ziyade polarizasyon yolu ile transfer olur (Wong vd., 1997; Tosun, 2009). İç ısınma, örneğin mekanik olarak uyarır ve dış tabakasını bozar, böylelikle asit ile örnek arasında daha iyi bir temas sağlanır. Kapalı basınç tüpleri örneğin ısınıp arttırarak çözümlüğe yardımcı olur. Bu nedenle ihtiyaç duyulan kaynama noktasına daha çabuk ulaşır.

Mikrodalga sistemlerde yaygın olarak kapalı tüpler kullanılır. Çözümler boyunca asit karışımının buharından ve ayrışma reaksiyonunda oluşan gazlardan dolayı basınç yükselir ve atmosfer basıncının üzerinde bir basınç oluşur. Yüksek basınç nedeniyle de sıcaklık çarpıcı olarak artar. Bu nedenle mikrodalga çözümler sistemi için çok dikkatli programlanması gerekir. Mikrodalga parçalamanın verimi, örneğin yapısına, basınç ayarlarına, sıcaklığa, ekstraksiyon süresine, örnek miktarına, çözücü hacmine, uygulanan güce, ısıtma süresine, kullanılan aside ve asit karışımının konsantrasyonuna bağlıdır (Wong vd., 1997; Araujo vd., 2002; Tosun, 2009). Örnek miktarı, mikrodalga parçalama esnasında aşırı basıncı önlemek için dikkatle belirlenmelidir. Çok reaktif gıda matrikslerinin minimum numune miktarını belirlemek için tipik uygulamalar literatürlerde

yayınlanmıştır. Her bir gıda matriksi için farklı bir mikrodalga programı ve sınırlı örnek miktarı gerekir. Parçalanan örneklerden kaynaklanan ekstra basınç her bir örnek için maksimum örnek miktarı belirlenerek limitlendirilir. Maksimum örnek miktarı, parçalama esnasında üretilen basıncın bir ölçütü olarak örneğin enerji içeriği kullanılarak hesaplanır.

Gıdaların enerji içeriği, kalorilerden veya gıda etiketlerinden edinilen servis değerlerinden bulunur. Parçalamanın sağlanması için açığa çıkan maksimum enerji (kabın maksimum enerjisi) ampirik olarak 3 kcal olarak hesaplanmıştır (Dolan ve Capar, 2002; Tosun, 2009). Çözünürleştirme kabındaki gerçek basınç; kabın cinsine, kullanılan asidin türüne, miktarına, asidin sıcaklığına, çözünürleştirilen örneğin boyutuna ve bileşimine bağlıdır.

Mikrodalga parçalama tekniğinde kullanılacak asidin türü de önemlidir. HNO_3 , HCl , H_2SO_4 veya bu asitlerin karışımı kullanılır (Wong vd., 1997; Tosun, 2009).

HNO_3 ile yapılan çözünürleştirmelerde organik maddelerde CO_2 , NO , NO_2 , H_2O gibi gazlar açığa çıkar. Bu olay tüp içindeki toplam gaz hacmini arttırmakta ve belli sıcaklıkta HNO_3 ün tek başına yapabileceğinden daha yüksek basınçların oluşmasına yol açmaktadır. Eser elementlerin belirlenmesinde HNO_3 ve kullanılan diğer kimyasalların seyreltik olmaları iyi sonuçlar verir. Çünkü seyreltik asitler daha çok mikrodalga enerji absorbe ederler. Derişik asitli ortamda aşırı bir gaz basıncı olur, mikrodalga enerjinin örnek matriksine etkisi artar, oluşan bu yüksek basınç ve sıcaklıkla örnekler çözünürleştirilir. Örnek bütünlüğü sağlanır ve belirlenen % geri kazanım değerleri derişik asitle yapılan çözünürleştirme işlemlerinde oldukça iyidir. Ayrıca düşük hacimde çalışılmalıdır (Wu vd., 1997; Zhou vd., 1996; Tosun, 2009). Polar moleküller ve iyonik çözeltiler (genellikle asitler) mikrodalga enerji tarafından etkilenebilecek sürekli bir dipol moment yüzünden güçlü bir şekilde mikrodalga enerjii absorbe eder. H_2SO_4 yüksek sıcaklıklarda PTFE kaplarına zarar verdiğinden, HClO_4 ise yüksek basınç ve sıcaklıkta tehlikeli patlama potansiyeline ulaştığından pek tercih edilmez. Fazla hacimde H_2O_2 kullanıldığında katı kalıntısı ve atık karbon kalıntı miktarı azalır. Yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta organik madde oksidasyon verimi artar (Araujo vd., 2002; Tosun, 2009). Çözünürleştirme ortamında H_2O_2 nin varlığı oksitlenmeyi ve çözeltilerin berraklığını arttırmakta, sınırlı basınç altında yüksek sıcaklığın sürdürülmesine yardımcı olmaktadır.

1.12. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması

Madde ile elektromagnetik dalgaın etkileşmesi ile soğurma (absorpsiyon) ve yayınım (Emisyon) olaylarını dikkate alan fiziksel yöntem “Spektroskopi” olarak tanımlanır (Yıldız ve Genç, 1993) Madde safken, elementlerde yapı taşları atom, bileşiklerde molekül olduğundan, Spektroskopiye de “Atomik” ve “Moleküler” olmak üzere iki gruba ayırabiliriz.

1.12.1. Atomik Spektroskopi

Teori ve Temel Prensipler

Kuantum teorisine göre; her atom, iyon veya molekül kendine özgü birtakım enerji hallerine sahiptir. Bunların en düşük enerjili haline temel hal denir. Oda sıcaklığında pek çok tür, temel halde bulunur. Bir ışına fotonu, söz konusu türün hemen yanından geçerken, fotonun enerjisi temel hal ile uyarılmış hallerden birinin enerjileri arasındaki farka tam olarak eşit ise, bu fotonun absorplanması mümkündür. Bu şartlarda, fotonun enerjisi, ilgili atom, molekül veya iyonu aktarılır, onu uyarılmış hal adı verilen daha yüksek enerjili hale geçirilir. Kısa bir süre (10^{-6} – 10^{-9} s) sonra uyarılmış tür, fazla enerjisini ortamdaki başka türlere aktararak temel haline döner ki, buna durulma (relaksasyon) denir. Durulmaya uğrayan türün çevresinde hafif bir sıcaklık artışı olur (Skoog vd., 1999). Uyarılmış haldeki bir atom daha yüksek bir enerji seviyesinden (E_h) daha düşük bir enerji seviyesine (E_b) değiştiği zaman, ν frekansında spektral bir elektromanyetik ışın yayar. Bu enerji değişmesi ($E_h - E_b$), $h\nu$ kuantum enerjisi şeklinde tayin edilir. Bu olaya emisyon denilmektedir.

$$(E_h - E_b) = h\nu \quad (1.1)$$

Tersine olarak, temel seviyesindeki bir atom, ν frekansında bir elektromanyetik ışına maruz kalırsa, yüksek bir enerji seviyesine geçer. Burada $h\nu$ kuantum enerjisine absorpsiyon denilmektedir.

$$E_h = E_b + h\nu \quad (1.2)$$

Atomik emisyon veya absorpsiyonda spektral bir çizginin, birisi temel halde olan iki elektronik enerji seviyesi arasındaki geçişine rezonans çizgisi adı verilir. Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları, başka bir maddeninkinden farklı olduğundan, her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu vardır (URL–21, 2009).

Gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların absorpsiyon, emisyon ve floresans özellikleri üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına Atomik Spektroskopi denir (Gündüz, 2004).

Atomik türlerin spektroskopik tayinleri, gaz ortamında gerçekleştiğinden tüm atomik spektroskopi işlemleri için ilk basamak atomlaştırmadır; bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturarak buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Atomik spektroskopi çalışmalarında numunelerin atomlaşması için kullanılan bazı metotlar Tablo 1.8’de gösterilmektedir. Bu bölümde başlıca AAS ve AES ile ilgili açıklamalar üzerinde durulacaktır.

Tablo 1.8. Atomik Spektroskopi Metotlarının Sınıflandırılması (Gündüz, 2004).

Atomlaştırma Metodu	Atomlaştırma Sıcaklığı °C	Metodun Temeli	Metodun Genel Adı ve Kısaltması
Alev	1700 - 3150	Absorpsiyon Emisyon Floresans	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, AAS Atomik Emisyon Spektroskopisi, AES Atomik Floresans Spektroskopisi, AFS
Elektrotermal	1200 - 3000	Absorpsiyon Floresans	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ETAAS Elektrotermal Atomik Floresans Spektroskopisi, ETAFS
Endüktif Eşleşmiş Argon Plazma	6000 – 8000	Emisyon Floresans	Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi, ICP Endüktif Eşleşmiş Plazma Floresans Spektroskopisi
Doğru-akım Argon Plazma	6000 – 10000	Emisyon	DC Plazma Spektroskopisi, DCP
Elektrik Arkı	4000 – 5000	Emisyon	Ark-kaynaklı Emisyon Spektroskopisi
Elektrik Kıvılcımı	~ 40000	Emisyon	Kıvılcım-kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

1.12.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Bir elementin atomlar halinde buhar fazında kendine özgü belirli dalga boylarında elektromanyetik ışın absorplamasına “Atomik Absorpsiyon” denir (Patnaik, 2004). Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışın kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu bir alev içine örnek çözeltisi, ölçümü yapılacak elementlere ve istenilen sıcaklığa bağlı olarak belirlenen yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. Bir çözelti, uygun bir alev içine bu şekilde püskürtüldüğünde, genelde ilgilenilen elementin atomik buharı oluşur. Bazı metal atomları, emisyon yapmaya yetecek bir üst enerji konumuna yükseltirse de alev bölgesindeki metal atomlarının çoğunluğu, emisyon yapmayan kararlı konumda kalırlar. Bu kararlı konumdaki atomlar, karakteristik rezonans dalga boylarındaki bir ışımaya uğratılırlarsa, bu ışığı absorplarlar. Ölçülen absorbans değeri, alevdeki atomların popülasyon yoğunluğu ile orantılıdır (URL-19, 2009). Bir elementin atomik absorpsiyon spektrumu, uyarılmış ve temel halde bir seri rezonans çizgiler içerir. Genellikle temel hal ile bir üst enerji hali arasındaki geçiş en güçlü absorpsiyon çizgisidir ve bu çizgi, atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılır (Patnaik, 2004). Termal dengedeki atomların popülasyonunu içeren bir atom gazının içinden ν frekansında ve I_0 şiddetinde bir radyasyonun geçtiğini ve $h\nu$ kuantum enerjisini absorpladığını farz edelim. I_0 ve I arasında absorpsiyona bağlı olan ilişki Beer-Lambert Yasası olarak bilinmektedir:

$$I = I_0 e^{-(abc)} \text{ veya} \quad (1.3)$$

$$A = \log (I_0 / I) = a.b.c \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte,

A; Absorbans;

I_0 ; gelen şiddeti;

I; çıkan ışın şiddeti;

a; atomik popülasyonun absorpsiyon katsayısı veya absorptivite; L/g.cm

c; analit konsantrasyonu; g/L

b; absorplayıcı ortamın uzunluğu; cm

Eğer, konsantrasyon (c) mol/L, yol da cm cinsinden alınır, absorptivite yerine molar absorptivite (ϵ) kullanılır. Böylece, absorbans

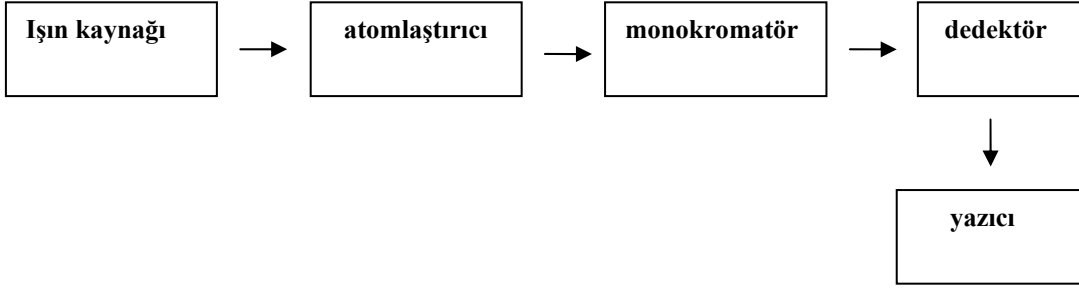
$$A = \epsilon \cdot c \cdot b \quad (1.5)$$

şeklinde yazılır. ϵ un birimi L/mol.cm dir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılan bir nicel analiz, Beer – Lambert yasasına dayanır. Işığın absorplayan atomlar temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel enerji düzeyindeki atom sayısına bağlıdır. Bir elementin tayininde analit çözeltisinden başlayarak , atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur ve oluşan bu emisyon spektrumlarının dedektörde okunmasına kadar süren işlemler oldukça karmaşık bir süreçtir. AAS tekniğinde analizlenen element, uygun bir alevle veya elektrotermal yolla atom buharına dönüştürülür ve bir oyuk katot lambası (OKL) gibi çizgisel bir ışın kaynağından çıkan belirli dalga boylarındaki elektromanyetik ışın, atom buharı tarafından absorplanır. Absorpsiyon sonrası bir monokromatörden geçirilen ışın, şiddeti zayıflamış olarak detektöre ulaşır. Böylece absorpsiyon ölçülerek madde konsantrasyonuna geçilir (URL–19, 2009).

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Kısımları ve Fonksiyonları

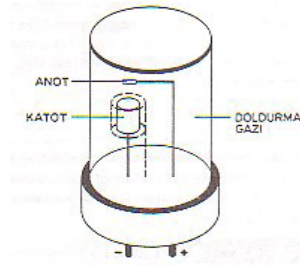
Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik yöntemle tutarlı, güvenilir sonuçlar elde edilmesi aletin mekanik, optik ve elektronik kısımlarına bağlıdır. Bir Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi; Şekil 1.4'te gösterilen, incelenen elementin spektrumunu yayan bir ışın kaynağı, örneğin atomlarına ayrıldığı atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör (dalga boyu seçici) ve ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektör kısımlarından oluşur.



Şekil 1.4. AAS kısımları

1. Işık Kaynağı

Amacımıza uygun kullanılacak ışık kaynağı monokromatik, yeterli emisyon şiddetinde ve emisyon şiddeti uzun süre kararlı olan ışık üretecek özelliklere sahip olmalıdır. Oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları bu özelliklere sahip ışık üretirler ise de yaygın kullanım alanı bulan oyuk katot lambalarıdır. Oyuk katot lambalarında analiz edilecek elementi içeren oyuk silindirik bir katot ile nikel veya tungstenden yapılmış bir anot 1-5 mm Hg basıncında Ne veya Ar gibi bir inert gazla doldurulmuş bir cam tüp içerisine yerleştirilmiştir. Yaklaşık 500 V luk bir elektrik potansiyeli anot ve katot arasına uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece oluşan iyon ve elektronlar katottaki metal atomlarını kopararak uyarılmasını sağlarlar. Uyarılan atomlar temel seviyeye dönerken karakteristik dalga boyunda ışın yayarlar. Bu lambalar genellikle tek bir elementin absorplayacağı ışınları üretecek şekilde üretilmektedirler. Yöntemin önemli bir dezavantajı olarak sayılan her element analizi için ayrı bir lamba kullanılması gereğini ortadan kaldırmak için çok elementli lambalar geliştirilmiştir. Ancak özellikle katodunda üçten fazla element içeren lambalarda emisyon şiddetinin azalması sonucu duyarlılığının azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 1.5. Oyuk katot lamba (Yıldız ve Genç, 1993).

Elektrotsuz boşalım lambaları, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bunlarda 1–2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuartz tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı konmuştur; kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 watt'lık bir güç uygulama ile uyarma sağlanır (Altınışık, 2004).

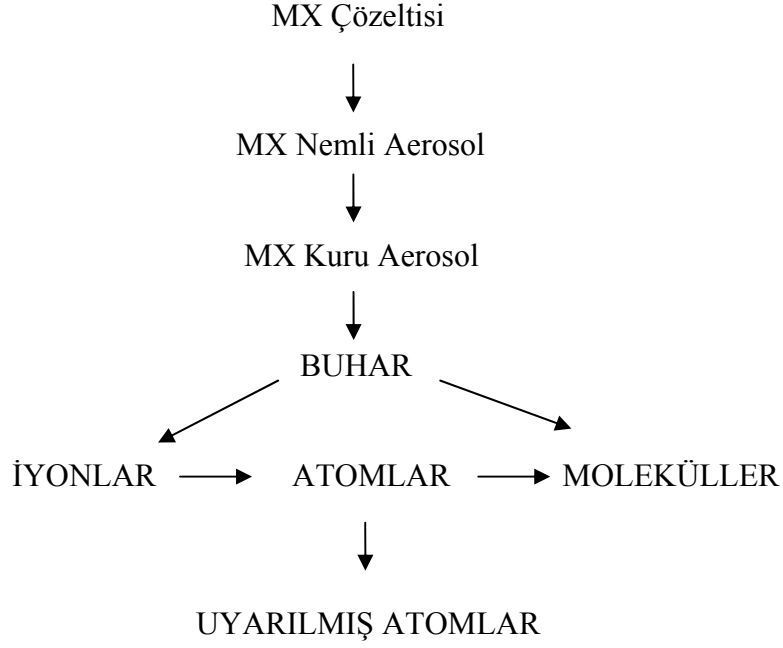
Buhar boşalım lambası ve yüksek ışmalı lambalar da kullanılan diğer ışık kaynaklarıdır.

2. Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcı, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharının oluşturulduğu bölümdür (Altınışık, 2004). Analizi istenen elementin atom buharlarını oluşturmak işine “Atomizasyon” denir ve bu da örnek çözeltinin aleve püskürtülmesiyle elde edilir. Atomlaştırıcının en önemli işlevi, örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bu, tüm atomik absorpsiyon olayında en kritik işlemidir. Bir analizin başarılı olup olmaması atom etkinliğine bağlıdır; tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olarak adlandırılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, atomlaştırıcı için üzerine en çok çalışılan ve geliştirilen yöntem, örneğin çözelti halinde aleve püskürtülmesi olmuştur. Daha sonraki yıllarda alevsiz atomlaştırıcılar geliştirilmiş ve büyük önem kazanmışlardır (URL–19, 2009, Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ, 1988).

a) Alevli Atomlaştırıcılar

Alevde örneğin atomlaştırılmasında ilk işlem, örnek çözeltisinin aleve püskürtülmesidir. Örnek nebulizer yardımıyla aerosol haline dönüştürülür. Aerosol halinde aleve örnek girdikten sonra çözücü buharlaştırılır. Kuruyan küçük parçacıklar ayrılır, katı madde kalır ve daha sonra katı madde buharlaştırılır. Bu moleküllerin bir kısmı nötr atomlar vermek üzere ayrılır. Bu atomlar AAS'de absorpsiyon yapan türdendir (Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ, 1988).



Şekil 1.6. Alevde atomlaşma basamakları ve alevdeki diğer olaylar

Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıkıldıkça azalır. Alev sıcaklığı, alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları hava/asetilen ve azot protoksit/asetilen'dir. Hava/asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır.

Alevli AAS'de hava/yakıt oranı ve alev yüksekliği, temel düzeyde serbest atomların sayısını maksimum yapacak, emisyon, iyonlaşma veya bileşik oluşumundan kaynaklanacak bozucu etkileri minimuma indireyecek şekilde seçilir (Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ, 1988).

b) Alevsiz Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlardır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahiplerdir. Bu tür atomlaştırıcılar, çok küçük örnek hacimleri (5–50 μ L) gerektirirler; bunların kullanımı ile aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlılık aleve oranla çok daha fazladır.

En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı türü, bulucusunun adından dolayı Massmann grafit fırını olarak adlandırılır. Bu atomlaştırıcı, uçlarına uygulanan düşük gerilimde (10 V) yüksek akımla (500A) ısıtılır ve bu tür ısıtma, atomlaştırıcının istenilen sıcaklığa getirilmesini ve çalışılan elementin atomlaşması için gerekli sıcaklığın ayarlanabilmesini sağlar. Bu tip grafit fırınlarda sistemin içinden ve dışından sürekli azot veya argon gazı geçirilerek oksijenin etkisi engellenir. Örnek çözeltisi küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır (Yıldız ve Genç, 1993)

Elektrotermal atomlaştırıcılarda, grafit bir kapsülde önce numunenin birkaç mikrolitresi (μL) kurutulur ve sonra kül edilir. Kül edildikten sonra, yaklaşık 2000 °C'ye yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere artırılır; numunenin atomlaşması birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyotta oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyon ve floresansları ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür (Yıldız vd., 1997).

3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ısının girdiği bir yarık, toplayıcı mercekle, aynalar ve bir çıkış yarığında oluşur. AAS'de monokromatör olarak, prizma veya grating kullanılır (Kars, 2007). Absorbansın ölçülmesi sırasında ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağı adını alan parçalar kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi, farklı dalga boylarındaki ışığın prizmalara girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır. Böylece istenilen dalga boyu daha saf olarak, yani bant genişliği daha küçük olarak elde edilmiş olur (Yıldız vd., 1997).

4. Dedektör (Alıcı)

Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara dedektör denir. AAS'de ışık sinyalinin elektronik sinyale dönüştürmek için fotoçoğaltıcı dedektörler kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, ard arda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Katot Cs, Sb gibi kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır. Monokromatörden gelen bir foton, katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak, buradan elektronlar koparır. Bu işlem diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinod için $>1.7 \times 10^7$ elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur (Kars, 2007).

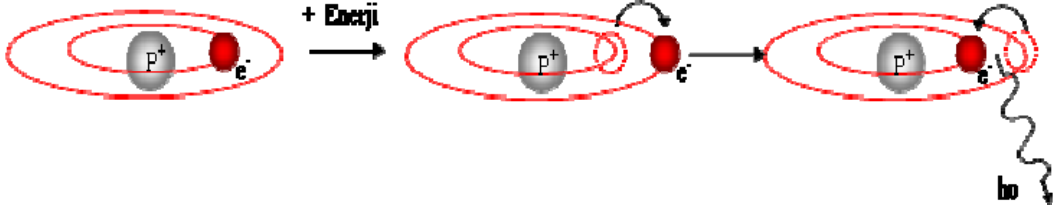
AAS' de Girişimler:

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engellemeler (girişimler) ile karşılaşılır.

Kimyasal engellemeler, atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. İyonlaşma engellemesi, atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkta iyonlaşması sonucudur. Spektral engellemeler, atomlaştırıcıdaki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Zemin engellemesi, örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplamasının sonucudur (Altınışik, 2004).

1.12.1.2. Atomik Emisyon Spektroskopisi

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak, uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış hal kararsız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Emisyon spektrofotometresi, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerjili düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışınlarının ölçülmesi ilkesine dayanır. Tabiattaki bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayıları farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır.



Şekil 1.7. İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi temel prensibi (Toscalı ve Eren, 2004)

Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde alev, elektrik arkı ve kıvılcımı atomlaştırmasına ve uyarmasına dayanmaktaydı ve günümüzde halen bu yöntemler metalik elementlerin analizinde önemli uygulamalara sahiptir. Bununla beraber günümüzde atomik emisyon spektrometride plazma kaynakları, en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır. Alevli ve elektrotermal absorpsiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında plazma, ark ve kıvılcım emisyon spektrometri bazı üstünlüklere sahiptir. Üstünlüklerden birincisi bunlarda uygulanan yüksek sıcaklıkların doğrudan sonucu olarak, elementler arası girişimin daha düşük olmasıdır, İkincisi, belirli uyarma koşullarında, birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilmesi ve bunun sonucunda düzinelerce elementin spektrumu, aynı anda kaydedilebilmesidir. Bu özelliğin, çok küçük örneklerde, çok sayıda elementin analizinde özel bir önemi vardır. Alevli kaynaklar bu yönden daha yetersizdir, çünkü en uygun uyarma koşulları elementten elemente büyük ölçüde değişir. Bazı elementlerin uyarılması için yüksek sıcaklıklar bazıları için ise düşük sıcaklıklar gereklidir; ve böylece en uygun çizgi şiddetinin olduğu alev bölgeleri elementten elemente değişir. Daha yüksek enerjili plazma kaynaklarının diğer bir üstünlüğü, refrakter bileşikler (bunlar bor, fosfor, tungsten, uranyum, zirkonyum ve niyobyumun oksitleri gibi bileşiklerdir ve bu bileşikler termal bozunmaya karşı yüksek dirence sahiptirler) oluşturma eğiliminde olan elementlerin düşük derişimlerin tayin edilebilmesidir. Ayrıca, plazma kaynakları ile klor, brom, iyot ve kükürt gibi ametallerin tayini de yapılabilir. Bundan başka plazma kaynaklarına dayanan yöntemler de absorpsiyon yöntemlerindeki aksine daha geniş derişim aralıklarında çalışabilir. Plazma, ark ve kıvılcım kaynaklarından alınan emisyon spektrumları çoğu zaman yüzlerce, hatta binlerce çizgiden oluşan karmaşık spektrumlardır. Bu spektrumlar kalitatif bilgiler istenirken avantajlı olduğu halde, kantitatif analizlerde spektral girişim olasılığını arttırdığı için bu spektrumların kullanılması güçleşir. Sonuç

olarak plazma, ark ve kıvılcımlara dayanan emisyon spektroskopisi alevli veya elektrotermal kaynaklı atomik absorpsiyon yöntemlerin gerektirdiğinden ayırma gücü daha yüksek ve daha pahalı optik cihazların kullanılmasını gerektirir. Birçok üstünlüklerine rağmen, yüksek-enerji kaynaklarına dayanan emisyon yöntemlerinin alevli ve elektrotermal absorpsiyon yöntemlerinin yerini tamamen alması mümkün görülmemektedir. Aslında atomik emisyon ve absorpsiyon yöntemleri birbirlerinin tamamlayıcısıdır. Atomik absorpsiyon yöntemlerinin üstünlükleri arasında, daha basit ve daha ucuz cihaz gerektirmesi, daha düşük çalışma maliyeti, biraz daha büyük kesinlik (en azından şimdilik) ve tatminkar sonuçların elde edilmesinde daha az eğitimli analistler gerektirmesi gibi özellikleri sayabiliriz (Gündüz, 2002).

1.12.1.2.1 Alevli Emisyon Spektroskopisi

Alev kullanan atomik emisyon spektroskopisi (alevli emisyon spektroskopisi veya alev fotometresi) element analizlerinde yaygın bir uygulamaya sahiptir. En önemli kullanım alanları, özellikle biyolojik sıvı ve dokularda Na, K, Li, Ca tayinindedir. Alevli emisyon spektroskopisi kullanışlı olması, hızlı ve girişimlerin bağıl olarak azlığı nedeniyle, başka metotlarla tayini zor olan elementler için tek tercih haline gelmiştir. Bu metot, periyodik tablonun hemen hemen yarısındaki elementlere de, değişken bazı sonuçlara rağmen uygulanabilmiştir.

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

Tasarım açısından alevli emisyon için gerekli cihazlar, alevli absorpsiyon için kullanılanlara benzerdir. Ancak alev ışık kaynağı olarak işlev gördüğünden, oyuk katot lambası ve buna bağlı ışık birer gereksizdir.

Alkali ve toprak alkali metallerin rutin tayinleri için genelde basit filtreli fotometreler yeterlidir. Diğer metallerin çoğunun uyarılmasını önlemek için düşük sıcaklıkta bir alev kullanılır. Sonuç olarak, spektrumlar basittir ve istenilen emisyon çizgisini elde etmek için girişim filtreleri kullanılabilir (Skoog, 1999). Monokromatör yerine filtre kullanıldığında spektrometre, Alev Fotometresi adını alır (Gündoğdu, 2005).

1.12.1.2.2. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

Plazma, önemli derişimde katyon ve elektron (bu ikisinin derişimi net elektrik yükü sıfır olacak şekildedir) içeren elektriksel olarak iletken gaz karışımı olarak tanımlanır. Emisyon analizlerinde sık sık kullanılan argon plazmada, numuneden gelen bazı katyonlar az miktarda bulunsa bile, argon iyonları ve elektronlar başlıca iletken türlerdir. Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halinin sürdürülmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir; bu sıcaklık 10000 K kadar büyük olabilir. Şekil 1.9'da plazmanın şekli gösterilmiştir.

Argon plazması elde etmek için çeşitli güç kaynakları kullanılır. Bunlar şöyledir:

- Argon gazı, elektrotlar arasından birkaç amperlik doğru akım uygulanan bir sistemden geçirilir (DCP).

- Argon gazı, güçlü bir radyo frekansı ortamından geçirilir (MIP).

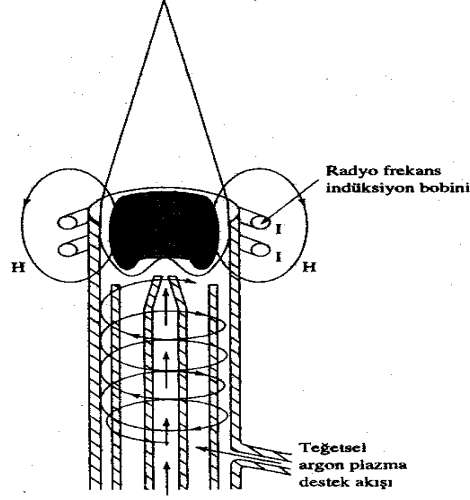
- Argon gazı güçlü bir mikrodalga frekansı ortamından geçirilir (ICP) (Gündüz, 2002).

Bunların arasında radyo frekansı veya ICP kaynağı duyarlılık ve girişimlerin azlığı açılarından diğerlerinden üstündür. Öte yandan, DCP ise basitlik ve daha düşük cihaz fiyatı gibi üstünlüklere sahiptir (Skoog vd., 1998). ICP plazma ortamında sıcaklık, diğer atomlaştırma ortamlarına göre daha üniformdur. Ayrıca atomların bu ortamda kalma süreleri daha uzundur (milisaniye seviyesinde). Radyo frekansı ile indüklenmiş plazma kaynağı (MIP) çok az kullanılır. Her şeyden önce cihazı nadiren imal edilir (Gündüz, 2002).

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı:

Şekil 1.8. hamlaç adı verilen tipik bir indüktif eşleşmiş plazma kaynağının şemasıdır. Hamlaç, argon gaz akımının içinden geçtiği eşmerkezli üç kuvars borudan yapılmıştır. Hamlaç'ın tasarımına bağlı olarak toplam argon tüketim hızı 5-20 L/dakika'dır. En geniş boru çapı genellikle yaklaşık 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmını, yaklaşık 27 veya 41 MHz' de 0,5-2 kW güç oluşturabilen bir radyofrekans jeneratörü ile beslenen su soğutmalı, indüksiyon bobini sarar. Akan argonun iyonlaşması, bir Tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan (Şekil 1.8.'de H ile işaretli) manyetik alan salınımlarıyla etkileşir. Bu etkileşim, Şekil 1.8.'de

gösterilen kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur; iyon ve elektronların bu harekete karşı direnci sonucunda, bir ohmluk ısı oluşur. En içteki kuvars borudan 0,3–1,5 L/dakika'lık argon akışıyla, Şekil 1.8.'de gösterilen hamlaç içine örnekler taşınır. (Skoog vd., 1998).



Şekil 1.8. Tipik indüktif eşleşmiş plazma
(Skoog vd., 1998).

Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvars silindirin termal izolasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon, Şekil 1.8.'de oklarla belirtildiği gibi borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün iç duvarlarını soğutur.

Tipik bir hamlaç içinde argon akış hızının, maliyeti önemli ölçüde artıracak kadar yüksek (yıllık birkaç bin dolar) olduğuna dikkat edilmelidir (Skoog vd., 1998). Uyarılmayı sağlayacak ideal bir kaynağın özellikleri;

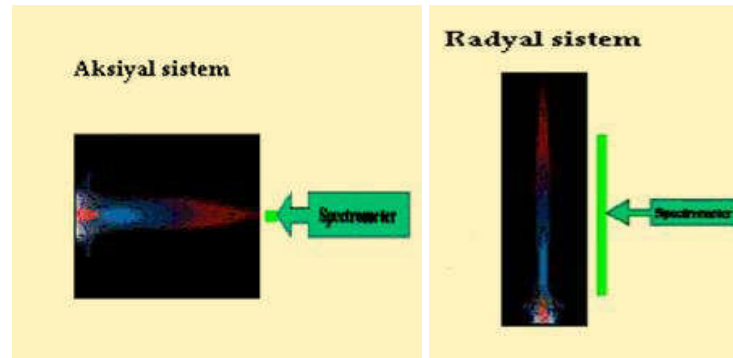
- Çalışılan elementlerin hepsinin hatlarını uyarabilmeli
- Numuneden numuneye geçildiğinde tekrar edilebilir uyarılma koşulları sağlayabilmeli
- İstenilen tayin sınırlarına ulaşabilmek için yeterli hat hassasiyetini sağlayabilmeli
- Spektral zemin değeri düşük olmalı
- Numuneyi tekrar buharlaştırmalı ve yeterli atomlaşmayı sağlayabilmelidir (Uğurlu, 2006).

Analitin Atomlaşması ve İyonlaşması:

Örnek atomları, zamanla gözlenen noktaya ulaşır. Burada atomlar 4000-8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan (asetilen/nitröz oksit) en sıcak alevlerde (asetilen/nitröz oksit) görülenden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. Sürpriz olarak, iyonlaşma girişimi etkileri çok küçük veya hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron derişimine göre çok büyüktür (Skoog vd., 1998).

Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir (Uğurlu, 2006).

Plazma kaynaklarının birkaç üstünlüğü daha vardır. Bunlardan birincisi atomlaşmanın, oksit oluşumunu önleyerek, analitin ömrünü arttıran kimyasal olarak inert bir ortamda oluşturulmasıdır. Ayrıca ark, kıvılcım ve alevli kaynakların aksine, plazmanın sıcaklığının nispeten her bölgesinde aynı olmasıdır; bunun sonucunda self absorpsiyon ve self-dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz. Böylece genellikle birkaç mertebelik derişim aralıklarında doğrusal kalibrasyon eğrileri elde edilir. ICP teknolojisinin ilk yıllarında emisyonların plazmanın yan tarafında gözlemlendiği radyal tekniği kullanılmaktaydı. Daha sonraları, plazmanın torch eksenine doğrultusunda izlenebildiği aksiyal sistemler geliştirildi (Skoog vd., 1998).



Şekil 1.9. Aksiyal ve radyal sistemler (Skoog vd., 1998).

Farklı elementlerin sıcak bölgede farklı yüksekliklerde emisyon vermesi nedeniyle radyal plazma tekniğinde gözlem yüksekliği çok önemlidir. Aksiyal sistemlerde ise plazma eksenini boyunca daha yoğun olarak gelen emisyonlar kullanılmakta bu da duyarlılığın artmasını sağlar fakat çalışabilir üst sınırı düşürmektedir. Bu nedenle düşük konsantrasyonlu ölçümlerde aksiyal sistem tercih edilmelidir. Plazmanın aksiyal olarak gözlemlendiği uç kısımdaki soğuk bölgede bulunan temel enerji düzeyindeki atomlar emisyonları absorbe ederek self-absorpsiyona neden olur. Bunu engellemek için soğuk bölge hava bıçağı olarak adlandırılan bir yöntemle basınçlı hava kullanılarak kesilir (Skoog vd., 1998).

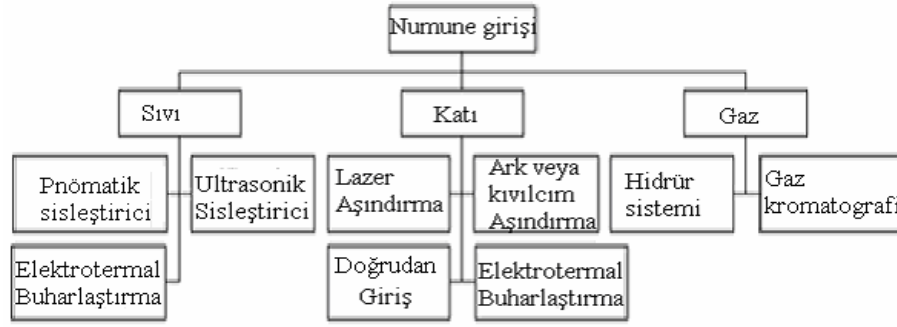
Radyal Sistemler; Yüksek konsantrasyonlarda (ppm) ölçüm yapılır. Düşük konsantrasyonlarda hassasiyet azalır. Daha az spektral girişim gözlenir. Gözlem yüksekliği önemlidir. Self absorpsiyon sadece yüksek konsantrasyonlarda gözlenir. Kolay iyonlaşabilen elementlerden fazla etkilenmez, internal standardizasyon gerektirmeyebilir, İyonizasyon engelleyiciler önemli değildir. İz elementler için uygun değildir, İlgilenilen konsantrasyonlarda pek çok dalga boyu duyarlı olmayabilir.

Aksiyal Sistemler; Düşük konsantrasyonlarda (ppb) ölçüm yapılır. Dedeksiyon limitleri iyidir. S/N oranı iyidir. Matriks etkisi azaltmak için numune seyreltilir. Plazmada self absorpsiyon gözlenebilir. Düşük konsantrasyonlarda hassasiyeti Radyal sistemlere göre çok iyidir, Sisleşme etkileri çok belirginleşir, kolay iyonlaşabilen element etkileri artar, tampon kullanılması gerekir, internal standardizasyon gerektirir.

Sonuç olarak, Plazma teknikleri açısından bakıldığında, ne yazık ki Aksiyal ve Radyal teknikler geniş kapsamlı uygulamalarda tek başlarına yeterli olamamaktadır. Radyal teknikler kullanım kolaylığı sağlarken yeterli düzeyde düşük dedeksiyon limitlerine inememekte, buna karşılık, Aksiyal sistemlerin dedeksiyon limitleri düşük olmakla birlikte kullanım bakımından bazı kısıtlamalar getirmektedir (Skoog vd., 2002).

Numune girişi:

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı numunelerin cihaza girişi için gerekli olan birçok değişik aletle kullanılabilir bir cihazdır. ICP-OES için mevcut numune girişi teknikleri Sekil 1.10'da gösterilmektedir.



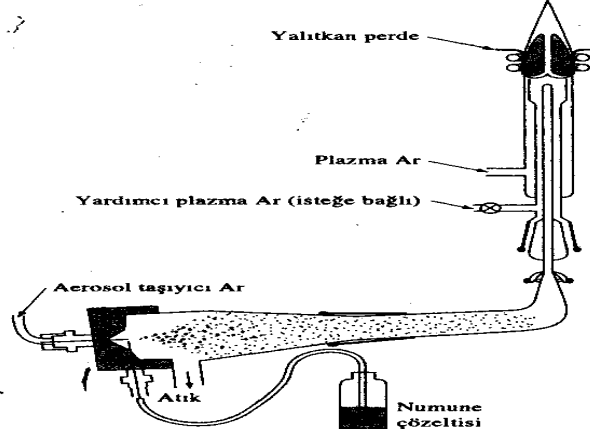
Şekil 1.10. Numune girişi (Uğurlu, 2006).

Sıvı örneklerin kullanımında çoğunlukla sisleştirme yöntemi kullanılır. Metotta sıvının girişi, uyarılma kaynağına aerosol halinde gönderilmesiyle sağlanır. Sisleştirme teknikleri basittir, güvenilir ve bağıl olarak ucuzdur. Dezavantajı ise yavaş oluşu, girişimlerin oluşması ve %99,5 oranına kadar numunenin atık olmasıdır.

Gaz numuneleri herhangi bir işleme tabii tutulmadan doğrudan ICP' ye gönderilebilirler.

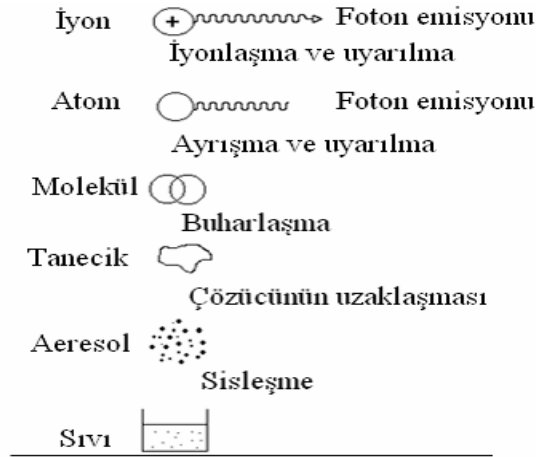
Katı numune girişi, sıvılara ait yapılan araştırmalar kadar ayrıntılı araştırılmamıştır. Kalibrasyon, numune ortamı ve analitik performans göz önüne alındığında bazı tekniklerin zorluğu vardır. Buna rağmen, doğrudan giriş, ark ya da kıvılcım kaynaklı aletler, elektrotermal buharlaştırma ve lazer aşındırma uygulamaları katı numune girişi için başarılı olarak uygulanmaktadır (Uğurlu, 2006).

Bir İndüktif Eşleşmiş Plazma yöntemindeki en büyük gürültü kaynağı numune verme basamağından kaynaklanır. Örnek enjeksiyonu için en yaygın kullanılan düzenekler, Şekil 1.11'de gösterilene benzer sisleştircilerdir. Burada numune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirci içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır. Aerosoller, ultrasonik bir sisleştirci vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır. Sonra buhar plazma hamlacına bir argon akışıyla taşınır. Gözlenen sinyal, elektrotermal atomik absorpsiyonda elde edilen piklere benzer geçişli bir piktir. Bir plazma hamlac ile eşleşmiş elektrotermal buharlaştırmada çok az miktarda numunelerle çalışılabilir ve geniş, doğrusal bir çalışma aralığında düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşılabilir, girişimler önenebilir ve ICP ile çoklu element tayini mümkün olabilir (Skoog vd., 1998).



Şekil 1.11. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirici (Skoog vd., 1998).

Sisleştirme sonunda numune sulu bir aerosol olarak plazma içerisine gelir. Aerosol plazma içerisinde yukarıya doğru hareket ettikçe birçok olay meydana gelir. Bu olaylar şekil 1.12’de özetlenmiş ve aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır. İlk olarak; aerosol damlacıklarındaki çözücü buharlaşır ve katı bir tuz oluşur. Daha sonra, gaz fazındaki moleküler türlerin oluşumu için bu parçacıklar buharlaştırılır. Moleküler türler iyonlaşma için yeterli enerji ile atom veya iyonları oluştururlar. Atomlar ve iyonlar kararlı moleküler türlerin oluşumu için diğer serbest atomlarla bir araya gelebilirler.

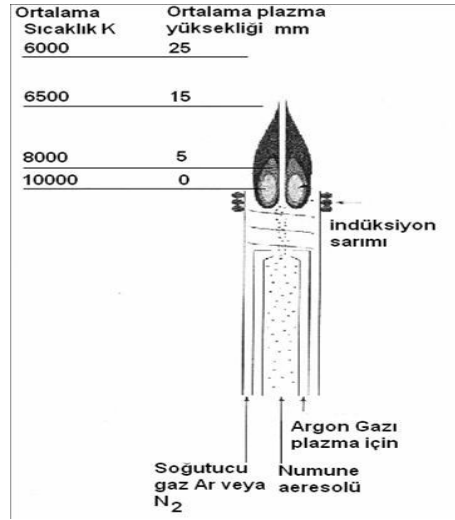


Şekil 1.12. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi

Analitin hat emisyonu, uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışık yayması ile oluşur (Uğurlu, 2006).

Plazmanın Görünüşü ve Spektrumlar:

Tipik bir plazma, bir aleve benzer bir kuyruğu bulunan çok yoğun, parlak beyaz ve geçirgen olmayan bir merkeze sahiptir. Borunun birkaç milimetre yukarısına kadar uzanan bu merkez, argonun atomik spektrumunu bastıran bir sürekli spektrum oluşturur. Sürekli ışın kaynağının argon ve diğer iyonların elektronlarla yeniden birleşmesi sonucu ortaya çıktığı açıktır. Sürekli ışınmanın olduğu merkezin üzerindeki 10-30 mm'lik bölgede, plazma optik olarak geçirgendir. Spektral gözlemler genel olarak, indüksiyon bobinin üzerinde 15-20 mm'lik bir yükseklikte yapılır. Burada zemin ışınması dikkate değer ölçüde argon çizgilerini içermez ve analiz için çok uygundur. Plazmanın bu bölgesinde duyarlı analit çizgilerinin bir çoğu Ca^+ , Ca^{2+} , Cd^+ , Cr^{2+} ve Mn^{2+} gibi iyonlarından ileri gelir (Skoog vd, 1998).



Şekil 1.13. Plazma kaynağı (Uğurlu, 2006).

Optik kısım:

Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağ, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır. ICP' de kullanılan başlıca iki temel spektrometre

vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında birçok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir (Uğurlu, 2006).

Dalgaboyu ayırıcı olarak kullanılan monokromatörlerin çıkışında birçok çıkış aralığı bulunur. Bu çıkış aralıklarının her birinin arkasına ölçülecek dalgaboyundaki ışımaya cevap veren fotoçoğaltıcı tüpler yerleştirilir. Bazı cihazlarda ise fotoçoğaltıcı tüpler yerine fotoğraf plakaları veya fotoğraf filmleri kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerin veya başka bir tür foton sayıcı dedektörün kullanılması durumunda cihaza spektrometre fotoğraf plakası veya fotoğraf filminin kullanıldığı durumda ise cihaza spektrograf adı verilir. Ticari spektrometrelerde monokromatörlerin 90 civarında çıkış aralığı bulunur. Birçok analiz için 20 – 35 çıkış aralığının kullanılması yeterlidir ve bu aralıkların arkasına "kanal" adı verilen dedektörler yerleştirilir. Aynı anda birden fazla elementin emisyon çizgilerini ayırmak için süpürme taramalı, manyetik süpürücülü ve polikromatörler kullanılır (URL–23, 2008).

Kullanılan Dedektörler; fotoçoğaltıcı tüpler (PMT) ve yük transfer cihazlardır (CTD) (Yörük, 2008).

Plazma Kaynaklı Spektrofotometreler:

Emisyon spektroskopisinde cihazlar üç temel tiptedir.

- Ardışık: Uyarma süresi uzundur, daha çok numune ve daha çok zaman gerektirir.
- Simultane çok kanallı: Çok sayıda elementin emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda ölçer, iyi analitik kesinlik sağlar.
- Fourier dönüşümlü: 170 nm-1000 nm dalga boyu aralığında, yüksek ayırıcılık, büyük dinamik aralık, yüksek doğruluklu dalga boyu ölçümü yapar. Ayırma gücü ile sorunlar vardır.

ICP' de Girişimler

Kimyasal girişimler ve matriks etkileri diğer atomlaştırıcılara göre plazma kaynaklarında önemli derecede düşüktür. Düşük analit derişimlerinde elektronlarla argon

iyonlarının yeniden birleşmesinden kaynaklanan zemin emisyonu dikkatli düzeltme gerektirecek kadar büyüktür. Tek-kanallı cihazlar için, bu düzeltme pikin her iki yanında yapılan ölçümlerden elde edilir. Birçok kanallı cihazlar, benzer düzeltmeye izin veren optik elemanlarla donatılmıştır.

Çoğu elementin ICP spektrumları çok zengin çizgiler içerdiğinden, çizgi örtüşmelerinden kaynaklanan spektral girişim olasılığı çoktur. Bu tip hatanın önlenmesi için, numunede mevcut bileşenlerin tamamı hakkında bilgi edinilmesi ve referans çalışmalarındaki bilgilerin iyi incelenmesi gerekir (Skoog vd., 1998).

Mevcut analitik tekniklerin hiçbiri için girişim tamamen yoktur denilemez. ICP-OES tekniğine ait bazı temel girişimler aşağıda anlatılmaktadır (Uğurlu, 2006).

Ortam girişimi: Numune giriş sisteminin etkinliği, yüzey gerilimi, viskozite ve numunedeki çözünmüş katı madde miktarı ile ilgilidir. Numune ve standart çözeltiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirici alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde farklılıklar meydana getirebilir. Bu etkiler analiz sonuçlarında dalgalanmalar meydana getirir. ICP analizlerinde en iyi sonuçlar için, numune içerisindeki toplam çözünmüş katı madde içeriği en fazla % 0,5 seviyesinde olmalıdır. Bu seviyeden yüksek düzeylerde sisleştiricide tıkanma meydana gelir ve düzenli temizlik gereklidir. Ortam girişimleri, ortam benzetilmesi ya da iç standart veya standart ekleme metotlarının kullanımı ile giderilebilir.

Kimyasal ve fiziksel girişimler: Argon plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık nedeniyle (10000 K) ICP'deki kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için oldukça yeterlidir. Plazma oksijen içermemektedir. Fiziksel girişimler; numune tüketimi, numune taşınma hızında değişimler ve damlacık oluşum işlemi nedeniyle oluşur. Tüketim hızı oldukça küçük olduğundan, bu işlemlerin ICP üzerinde belirgin bir etkileri yoktur. ICP'de numune akış hızı peristaltik pompa ile kontrol edilir. Bu sayede fiziksel girişimler en aza düşürülür ve numune alım hızı numune viskozitesinden bağımsız hale gelir.

İyonlaşma girişimleri: İyonlaşma girişimleri, numune içerisinde analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve bu yolla tayin edilecek türlerin atom ya da iyon derişimlerinin değişmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının sahip olduğu zengin elektron doğası, yüksek sıcaklık ortamının iyonlaştırma etkisini tamponlar. Böylece ICP'de oluşan iyonlaşma oranı sabit kalır.

Spektral ya da zemin değer girişimleri: Zemin değer girişimleri, uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yayması ile oluşur. Spektral girişimler ise, bir numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın seviyede emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşur. Girişimler; ortam, çözücü, hava ve diğer gazlardan kaynaklanan istenmeyen emisyonlarından oluşabilir. Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılması ile en aza düşürülebilir (Uğurlu, 2006).

1.13. Analiz Yöntemleri

Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalga boylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı denir. AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için en çok kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır.

1.13.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

AAS'de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayanarak yapılır. Derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.

1.13.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örneğin matriksinin tam olarak bilinmediği durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için örnek en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı degere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltilerin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir.

Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimini verir (Kars, 2007).

1.14. Analitik Hatalar

Hata, ölçülen değer ile gerçek değer arasındaki fark olarak adlandırılır. İyi bir kantitatif analiz yapmak için, sırasıyla metot seçimi, temsili numune almak, laboratuvar numunesinin hazırlanması, tekrar numunelerinin alınması, numunelerin çözülmesi, bozucu etkilerin giderilmesi, analitin özelliğinin ölçülmesi, sonuçların hesaplanması ve güvenilirliğinin belirlenmesi gerekir (Day ve Underwood, 1991; Skoog vd, 1996; Yeşil, 2007). Güvenilirliği bilinmeyen veriler değersiz olduğundan, sonuçların olası doğruluğunun değerlendirilmesi her analizin en önemli kısmıdır. Verilerin güvenilirliğinin karşılaştırılmasında iki terim çok önemlidir. Bunlar kesinlik ve doğruluktur. Kesinlik, sonuçların tekrarlanabilirliği olarak tanımlanır ve iki veya daha fazla tekrarlar elde edilen sonuçların veya tamamen aynı yolla elde edilen ölçümlerin sonuçlarının sayısal değerlerinin aralarındaki uyumdur.

Genel olarak bir analitik yöntemin kesinliği, ölçümlerin tekrarlanması suretiyle kolaylıkla bulunabilir. Doğruluk ise, deneysel bir sonucun gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır. Bağıl bir terim olup, mutlak hata veya bağıl hata terimleriyle açıklanır. Az sayıda tekrar analiziyle elde edilen bir veri takımının, ortalamasının mutlak hatası aşağıdaki bağıntıyla verilir (Christian, 1944; Skoog vd, 1998; Yeşil, 2007).

$$\text{Mutlak hata} = E = x_i - x_t \quad (1.6)$$

Burada x_i ölçüm sonucu bulunan değer ve x_t ölçüm sonucu elde edilen büyüklüğün gerçek veya kabul edilen değeridir. Doğruluk genellikle bağıl hata ile açıklanır.

$$\text{Bağıl hata} = E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times \%100 \quad (1.7)$$

şeklindedir. Genellikle yüzde olarak gösterilir.

Mutlak veya bağıl hataların önüne bir işaretin yazıldığına dikkat etmek gerekir. Pozitif işaret, bulunan değer gerçek değerden büyük olduğunu, negatif işaret ise bunun tersini gösterir. İki tür hata vardır. Bunlar rastgele veya belirsiz hatalar ve sistematik veya belirli hata'dır (Skoog vd., 1998, URL-19, 2009). Aynı numune üzerinde ne zaman analitik ölçme yapılırsa yapılsın, veriler üzerinde rastgele dağılım şeklinde yansıyan belirsiz hatalar meydana gelir.

1.14.1. Hatanın Sonuca Yansıtılması

Bir nesnenin uzunluğu veya bir çözeltinin sıcaklığı gibi bir özel ölçümle ilgili rastgele hatanın tahmini veya ölçümü mümkündür. Hata, bir cihazın ne kadar iyi okunabildiğine veya özel bir metotla ilgili tecrübelerle bağlı olarak değişir (Haris, 1994; Yeşil, 2007)

Verileri kullananlar için sosyal bir sonuç, onun doğruluğu hakkında bazı şeyler bilinmedikçe değersizdir. Bu nedenle, daima verilerin güvenilirliğini en iyi şekilde göstermek gerekir. Güvenirliliği göstermenin en iyi yollarından biri, % 90 veya % 95 güven seviyesindeki bir güven sınırını vermektedir. Diğer bir metot ise, verilen mutlak standart sapmasını veya varyasyon katsayısını vermektedir. Çok sayıdaki veri için ortalamanın tam değeri (μ) hiçbir zaman tam olarak tayin edilemez. Çünkü tam olarak tayin edilebilmesi için sonsuz tane deney yapmak gerekir. Bununla beraber istatistiksel teori, verilen bir olasılık derecesinde, deneysel olarak tayin edilen ortalama (X_{ort}) etrafında, gerçek ortalama değer (μ) de içinde kaldığı sınırları bulmamıza yardım eder. Bu sınırlar güven sınırları, bu sınırların belirlediği aralık da güven aralığı olarak bilinir.

$$\mu \text{ için güven sınırı (GS)} = X \pm Z\sigma \quad (1.8)$$

olarak ifade edilir. N adet ölçümün ortalaması için σ / \sqrt{N} kullanılır, yani;

$$\mu \text{ için güven sınırı (GS)} = X_{ort} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} \quad (1.9)$$

şeklindedir. Burada, Z çeşitli güven seviyeleri için değişen bir sabit sayıdır (Yeşil, 2007).

1.15. Verilerin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Sonuçların birbiriyle karşılaştırılmasında benzerliklerin ve/veya farklılıkların anlamlı bir şekilde ifade edilebilmesi için verilere istatistiksel bazı testlerin uygulanması gerekir. Günümüzde teorik ve uygulamalı bilim alanlarında bilimsel araştırmalara büyük önem verilmektedir. Bu araştırmalarda; planlama, araştırılacak alanların ve örneklendirme bölgelerinin seçimi, veri toplama, verilerin tablo ve grafiklerle gösterimi, hipotez geliştirme ve formülasyonu, hipotezlerin test edilmesi, sonuçların yorumlanması, bilimsel raporların hazırlanması ve veri sunum teknikleri gibi konularda ve bilimsel bilgi üretiminde tek tip yaklaşımlar kullanmak büyük önem taşımaktadır. Anılan konularda ortak ve etkin çalışmalar yapabilmek için istatistiksel yöntemlerden yararlanmak gerekir.

Tüm dünyada bilgisayar kullanımının hızla yayılması, paket programların da hızlı gelişmesine ve çeşitlenmesine yol açmıştır. Bu programların çoğu, istatistik eğitimi veren yetkili merkezler tarafından ya da istatistik ve bilgisayar eğitimi almış uzmanlar grubu tarafından üretilen, sürekli bilimsel tabanı denetlenen ve içeriği genişletilerek güncellenen programlardır. Bu hazır yazılımlardan biri de “Statistical Package for the Social Sciences (SPSS)” dir. SPSS, uzman istatistikçiler, profesyonel araştırmacılar, sosyal ve uygulamalı bilim araştırmacıları, istatistik eğitimi gören öğrenciler için kapsamlı olarak hazırlanmış; temel, ileri ve çok değişkenli istatistiksel veri analizi tekniklerini içeren ve Windows altında çalışan bir programdır. SPSS çok yaygın kullanımı olan ve menü yöntemli bir program olması nedeniyle kullanıcıların rahatlıkla kullanabildiği bir programdır. Günümüzde en yaygın kullanılan istatistik programıdır. Ayrıca her geçen gün yeni versiyonlarının çıkması ve her yeni versiyonda en son istatistiksel gelişmelere ilişkin yeni modüller içermesi açısından uzman istatistikçilere ve uzman araştırmacılara cevap verebilecek yetenekte programlar arasında yer almaktadır (Özdamar, 2002). SPSS ile amaca göre çok değişik analizler yapmak mümkündür. Bu tez kapsamında kullanılan Varyans Analizi (ANOVA, Analysis of Variance) ve Kümeleme Analizi (Cluster Analysis) bu testlerden ikisidir.

1.15.1. Varyans Analizi

Varyans Analizi, k bağımsız ya da k bağımlı gruptan elde edilen verilerin grup ortalamalarının ya da işlem ortalamalarının farklılığını test etmek için kullanılan bir

yöntemdir. Bir veri kümesini betimleyen iki özellikten biri aritmetik ortalama, diğeri de varyanstır. Karşılaştırılacak olan ortalamalar ikiden fazla olduğunda varyans analizi yapılır. Varyans analizi aşağıdaki 5 ana gruba ayrılarak uygulanabilir:

- 1) Tek yönlü (One way) ANOVA
- 2) İki yönlü (Two way) ANOVA
- 3) İç içe gruplarda (Nested) ANOVA
- 4) Faktöriyel ANOVA ve çok faktörlü ANOVA
- 5) Tekrarlı denemelerde ANOVA (Repeated Measures)

Bu tez kapsamında verilere Tek Yönlü ANOVA uygulanmıştır. K bağımsız grup denemelerinden elde edilen nicel verilerin analizinde yararlanılan bir yöntemdir. Normal dağılım gösteren k toplumdaki alınan k bağımsız grup ortalamalarının birbirlerine eşitliğini test etmek için tek yönlü varyans analizi uygulanır. İki'den çok bağımsız grup verilerinin değerlendirilmesinde tek yönlü varyans analizi kullanılır. Buradaki tek yön ifadesi, grupları birbirinden ayıran tek özellik olduğu, ya da grupların tek değişkeninin değerleri ile ayrıldığı anlamına gelir. Örneğin: Dört ayrı öğretim yönteminin her birinin örnekleme yoluyla seçimi dört ayrı gruba uygulanması sonucunda; bu yöntemlerden hangisinin daha etkili olduğunu anlamak; başka bir değişkenle yöntemler arasında etkililik yönünden bir fark olup olmadığını belirlemek için tek yönlü varyans analizi kullanılır. Burada, dört ayrı grubun ortalamalarının karşılaştırılması söz konusudur (URL-26, 2010, Özdamar, 2002).

1.15.2. Kümeleme Analizi

Çok değişkenli istatistiksel tekniklerden birisi olan kümeleme analizi, grup sayısı bilinmeyen ve gruplandırılmamış verilerin benzerliklerine göre sınıflandırılması amacıyla kullanılmaktadır. Kümeleme analizi verilerin birimlere veya değişkenlere göre birbirlerine benzerlikleri bakımından ayrık kümelerde toplanmasını sağlayan bir tekniktir. Kümeleme analizi birbirine benzer olan bireylerin aynı gruplarda toplanmasını amaçlaması bakımından diskriminant analizi ile birbirine benzer değişkenlerin aynı gruplarda toplanmasını amaçlaması nedeniyle de faktör analizi ile benzerlik göstermekte olup veri indirgeme özelliği vardır (URL-27, 2010; Çakmak vd., 1999). Diğer çok değişkenli

istatistik analizlerde önemli olan verilerin normalliği varsayımı, kümeleme analizinde çok önemli olmayıp uzaklık değerlerinin normalliği yeterli görülmektedir (Tatlídil, 1992). Kümeleme işlemleri yukarıda da açıklandığı gibi belirlenen amaca göre, iki gözlemin veya iki değişkenin benzerlik (yakınlık) veya uzaklık ölçüsüne bakılarak yapılır. Örneğin araştırmacı, pek çok alanda gruplar oluşturmadan kontrol edilemeyen büyük hacimli gözlemlerle karşılaşabilir. Kümeleme teknikleri bu tür verilerin indirgenmesinde kullanılabilir. Örneğin pazarlama araştırması alanında böyle bir uygulama yapılabilir. Pazar testi için çok sayıda şehir kullanılabilir. Fakat ekonomik faktörlere bağlı olarak bu şehirlerin sayısı azaltılmalıdır. Eğer bu şehirlerden birbirlerine çok benzeyenler küçük gruplara ayrılarak kümelendirilirse, her gruptaki bir şehir bir test pazar olarak kullanılabilir (Everitt, 1993).

Bireylerin veya nesnelerin kümeleneğinde pek çok teknik kullanılabilir. Bununla birlikte kümeleme teknikleri hiyerarşik ve hiyerarşik olmayan teknikler olmak üzere iki grupta incelenebilir. Bu tezde elde edilen veriler Hiyerarşik kümeleme tekniği ile gruplandırılarak yorumlanmıştır.

Hiyerarşik kümeleme teknikleri, kümeleri peş peşe birleştirme sürecidir ve bir grup, diğeri ile bir kez birleştirildikten sonra, daha sonraki adımlarda kesinlikle ayrılamaz (Ümit, 1997). Hiyerarşik tekniklerin ağaç diyagramları ile gösterilen sonuçlarına dendogram denir (Lorr, 1983).

Bu tezde hiyerarşik olarak 'Ward Metodu'ne göre verilerin SPSS 16.0 paket programda dendogramları çizilmiştir. Tam bağlantı tekniğinde elde edilen uzaklık veya benzerlik matrisinden yararlanılarak en yakın iki küme veya gözlem birleştirilmektedir (Tatlídil, 1992).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bu çalışmada Trabzon ve yöresinde üretilen/tüketilen tereyağlarında bazı mineral ve eser elementlerin konsantrasyonları tayin edildi ve bölgesel olarak değişimler yorumlandı. Mineral element olarak sodyum (Na), potasyum (K), kalsiyum (Ca) ve magnezyum (Mg), eser element olarak baryum (Ba), demir (Fe), bakır (Cu), mangan (Mn), çinko (Zn), selenyum (Se), kobalt (Co), alüminyum (Al), kadmiyum (Cd) ve krom (Cr) seçildi. Tereyağı numuneleri toplandıktan sonra uygun miktarlarda tartımları alındı ve uygun asit karışımlarıyla mikrodalga fırında parçalandı. Elde edilen berrak çözelti alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) ve indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ile tayin edildi.

2.2. Numune Toplama

Bu çalışmada Trabzon ilinin 15 farklı ilçesinden halk tarafından üretilip tüketilen ve aynı zamanda halk pazarlarında satışa sunulan tereyağı numunelerinden toplam 105 adet toplandı. Her bölgeden o bölgeyi temsil edebilecek sayıda örnek alınmasına dikkat edildi. Aynı zamanda Trabzon ve yöresinde kurulmuş küçük ya da orta ölçekli fabrikalardan 9 adet, Türkiye genelinde marketlerde satılan ticari tereyağlarından da 9 adet toplandı. Toplam 18 adet numune referans olarak belirlendi ve çalışma sonucunda halktan alınan tereyağları ile element içerikleri açısından karşılaştırıldı. Dolayısıyla Trabzon ve yöresinden toplam 123 adet peynir örneği toplanmış oldu. Bu bölgeler Tablo 2.1. ve 2.2.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Numuneler analize kadar $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edildi.

2.3. Kullanılan Kimyasallar

Çalışma boyunca tüm analizlerde kullanılan kimyasallar Merck (Darmstadt, Almanya) ya da Fluka (Buch, İsviçre) firmalarından ultra saflıkta temin edildi. Tereyağı numunelerinin çözünürleştirilmesinde ultra saflıkta nitrik asit (HNO_3 , % 65'lik, $d=1,39\text{ g}$

cm⁻³) ve hidrojen peroksit (H₂O₂, % 30'luk, d=1,11 g cm⁻³) kullanıldı. Elde edilen berrak çözeltilerin FAAS ve ICP-OES' te ölçümü için yine Merck ve Fluka firmalarından temin edilen 1000 mg L⁻¹ konsantrasyonlarda metal içerikli sertifikalı stok çözeltiler kullanıldı. Bu çözeltilerden uygun oranlarda seyreltmeler yaparak standart çözeltiler hazırlandı. Tüm seyreltmelerde ve diğer işlemlerde ultra saf su kullanıldı.

2.4. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Ba, Fe, Cu, Mn, Zn, Se, Co, Al, Cd ve Cr analizleri için Spectro Genesis marka ICP-OES cihazı, Na, K, Ca ve Mg tayinleri de Unicam AA-929 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. Na ve K cihazın emisyon modunda, Ca ve Mg da absorpsiyon modunda tayin edildi. Alevli atomlaştırma işlemi için hava-asetilen gaz karışımı kullanıldı.

Kullanılan cihazlarla ilgili gözlenebilme sınırları (GS) ve tayin sınırları (TS) Tablo 2.3'te verilmiştir. GS ve TS tayinleri için; bir seri kör çözelti (numunelerin çözünürleştirilmesinde kullanılan asit karışımları) cihazlarda analiz edildi. Elde edilen sonuçların standart sapmasının µg L⁻¹ cinsinden 3 katı GS, 10 katı ise TS olarak kaydedildi.

Cihazlarda ölçümden önce tereyağı numuneleri Milestone Ethos D model kapalı sistem mikrodalga fırında (maks. basınç: 100 atm, sıcaklık: 300 °C) asit karışımları yardımıyla parçalanarak çözelti formuna alındı. Mikrodalga fırında parçalama işlemi için uygulanan program Tablo 2.4'te gösterilmiştir.

Numuneler 0,1 mg hassasiyette tartım yapabilen sahip Sartorius marka analitik terazi kullanıldı. Ayrıca tüm işlemler boyunca kullanılan saf su, Sartorius marka ultra saf su cihazından elde edildi.

Tablo 2.1. Halkın üretip tükettiği tereyağı numunelerinin toplandığı bölgeler

Num.	İlçe adı	Üretim	Num.	İlçe adı	Üretim
HT1	Çaykara	Tespit edilemedi	HT40	Trb. merkez	Tespit edilemedi
HT2	Çaykara	Tespit edilemedi	HT41	Maçka	Tespit edilemedi
HT3	Çaykara	Tespit edilemedi	HT42	Maçka	Tespit edilemedi
HT4	Of	Tespit edilemedi	HT43	Maçka	Tespit edilemedi
HT5	Of	Tespit edilemedi	HT44	Maçka	Tespit edilemedi
HT6	Of	Tespit edilemedi	HT45	Maçka	Tespit edilemedi
HT7	Of	Plastik ve Al kaplar	HT46	Maçka	Tespit edilemedi
HT8	Of	Tespit edilemedi	HT47	Maçka	Tespit edilemedi
HT9	Of	Plastik, Al kaplar	HT48	Maçka	Tespit edilemedi
HT10	Of	Plastik, Al kaplar	HT49	Maçka	Tespit edilemedi
HT11	Of	Bakır kaplar	HT50	Maçka	Tespit edilemedi
HT12	Sürmene	Plastik, krom kovalar	HT51	Maçka	Tespit edilemedi
HT13	Sürmene	Krom kaplar	HT52	Maçka	Tespit edilemedi
HT14	Sürmene	Plastik kaplar	HT53	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT15	Sürmene	Plastik ve Al kaplar	HT54	Akçaabat	Plastik kaplar
HT16	Sürmene	Plastik kaplar	HT55	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT17	Sürmene	Tespit edilemedi	HT56	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT18	Sürmene	Tespit edilemedi	HT57	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT19	Sürmene	Tespit edilemedi	HT58	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT20	Sürmene	Tespit edilemedi	HT59	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT21	Sürmene	Tespit edilemedi	HT60	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT22	Köprübaşı	Tespit edilemedi	HT61	Akçaabat	Plastik, Al kaplar
HT23	Köprübaşı	Tespit edilemedi	HT62	Akçaabat	Çelik, bakır, plastik kaplar
HT24	Araklı	Tespit edilemedi	HT63	Akçaabat	Çelik, Al, bakır kaplar
HT25	Araklı	Plastik, Al kaplar	HT64	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT26	Araklı	Tespit edilemedi	HT65	Akçaabat	Al, plastik kaplar
HT27	Araklı	Tespit edilemedi	HT66	Akçaabat	Plastik, Al kaplar
HT28	Araklı	Plastik, Al kaplar	HT67	Akçaabat	Al, emaye kaplar
HT29	Araklı	Plastik, Al kaplar	HT68	Akçaabat	Çelik kaplar
HT30	Araklı	Plastik, Al kaplar	HT69	Akçaabat	Çelik kaplar
HT31	Arsin	Tespit edilemedi	HT70	Akçaabat	Çelik, plastik kaplar
HT32	Arsin	Tespit edilemedi	HT71	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT33	Arsin	Tespit edilemedi	HT72	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT34	Arsin	Tespit edilemedi	HT73	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT35	Arsin	Tespit edilemedi	HT74	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT36	Arsin	Tespit edilemedi	HT75	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT37	Yomra	Tespit edilemedi	HT76	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT38	Yomra	Tespit edilemedi	HT77	Akçaabat	Tespit edilemedi
HT39	Trb. merkez	Tespit edilemedi	HT78	Akçaabat	Tespit edilemedi

Tablo 2.1'in devamı

HT79	Akçaabat	Tespit edilemedi	HT93	Vakfikebir	Tespit edilemedi
HT80	Akçaabat	Tespit edilemedi	HT94	Vakfikebir	Tespit edilemedi
HT81	Akçaabat	Tespit edilemedi	HT95	Tonya	Naylon kaplar
HT82	Düzköy	Tespit edilemedi	HT96	Tonya	Tespit edilemedi
HT83	Düzköy	Tespit edilemedi	HT97	Tonya	Tespit edilemedi
HT84	Çarşıbaşı	Tespit edilemedi	HT98	Tonya	Tespit edilemedi
HT85	Çarşıbaşı	Tespit edilemedi	HT99	Tonya	Tespit edilemedi
HT86	Çarşıbaşı	Tespit edilemedi	HT100	Tonya	Tespit edilemedi
HT87	Çarşıbaşı	Tespit edilemedi	HT101	Tonya	Tespit edilemedi
HT88	Çarşıbaşı	Tespit edilemedi	HT102	Tonya	Tespit edilemedi
HT89	Çarşıbaşı	Tespit edilemedi	HT103	Tonya	Tespit edilemedi
HT90	Beşikdüzü	Tespit edilemedi	HT104	Tonya	Tespit edilemedi
HT91	Beşikdüzü	Tespit edilemedi	HT105	Tonya	Tespit edilemedi
HT92	Beşikdüzü	Tespit edilemedi			

HT : Halk tereyağı

Tablo 2.2. Referans tereyağı numunelerinin alındığı yerler

Num.	İlçe adı	Üretim	Num.	İlçe adı	Üretim
FT1	Yomra	Yerel fabrika	TT10	Trb. Merkez	Fabrika (Ticari tereyağı)
FT2	Maçka	Yerel fabrika	TT11	Trb. Merkez	Fabrika (Ticari tereyağı)
FT3	Akçaabat	Yerel fabrika	TT12	Trb. Merkez	Fabrika (Ticari tereyağı)
FT4	Tonya	Yerel fabrika	TT13	Trb. Merkez	Fabrika (Ticari tereyağı)
FT5	Tonya	Yerel fabrika	TT14	Trb. Merkez	Fabrika (Ticari tereyağı)
FT6	Beşikdüzü	Yerel fabrika	TT15	Trb. Merkez	Fabrika (Ticari tereyağı)
FT7	Vakfikebir	Yerel fabrika	TT16	Trb. Merkez	Fabrika (Ticari tereyağı)
FT8	Sürmene	Yerel fabrika	TT17	Trb. Merkez	Fabrika (Ticari tereyağı)
FT9	Konya	Yerel fabrika	TT18	Trb. Merkez	Fabrika (Ticari tereyağı)

FT : Fabrika Tereyağı (Yöresel küçük ya da orta ölçekli fabrikalarda üretilen peynirler)

TT : Ticari Tereyağı (Marketlerden toplanan Türkiye çapında satılan marka peynirler)

2.5. Analiz İşlemleri

Mikrodalga fırının teflon beherlerine 0,1 mg hassasiyette yaklaşık 0,5 g tereyağı numuneleri tartıldı. Üzerlerine 6,0 mL derişik HNO₃ ve 2.0 mL H₂O₂ eklendikten sonra beherler fırına yerleştirildi ve Tablo 2.4.'teki program uygulandı.

Çözünürleştirme işleminden sonra elde edilen berrak çözeltiler ultra saf su ile 25 mL'ye tamamlandı ve analize kadar plastik şişelerde saklandı. Çözeltiler ICP-OES ve FAAS ile analizlenmeden önce cihazların doğrusal aralığına düşecek şekilde ultra saf su ile

seyreltildi. Cihazda ölçümler standart kalibrasyon yöntemine göre gerçekleştirildi. Bunun için önce stok çözeltilerden uygun oranlarda seyrelterek konsantrasyonu belli bir seri standart çözelti hazırlandı ve cihazlarda okutuldu. Standart çözeltilerden elde edilen sonuçlarla standart kalibrasyon grafiği çizildi. Daha sonra numuneler cihazda okutuldu ve bu grafik yardımıyla metal konsantrasyonları belirlendi.

Sonuçların doğruluğu, standart ekleme/geri kazanma testleri ile kontrol edildi. Bunun için numunelere bilinen konsantrasyonlarda metal çözeltileri ilave edildi ve aynı yöntemlerle numuneler tekrar tayin edildi. Cihazda ölçümden sonra eklenen standartların ne kadar geri kazanıldığı hesaplandı.

Tablo 2.3. ICP-OES ve FAAS için gözlenebilme ve tayin sınırları ($\mu\text{g L}^{-1}$)

ICP-OES			FAAS		
Element	GS	TS	Element	GS	TS
Ba	0,1	0,3	Na	7,5	25
Fe	0,7	2,2	K	30	100
Cu	0,1	0,3	Ca	7,5	25
Mn	0,4	1,3	Mg	7,5	25
Zn	0,6	2,0			
Cr	1,4	4,7			
Co	0,1	0,3			
Cd	0,6	2,0			

GS: Gözlenebilme sınırı TS: Tayin sınırı

Tablo 2.4. Mikrodalga fırın çalışma programı

İşlem no	Güç (W)	P (atm)	T (C°)	t (dk)
1	250	35	180	6
2	400	35	200	6
3	650	35	220	6
4	250	35	220	6

2.6. Sonuçların Hesaplanması

Cihazlarda mg L^{-1} olarak belirlenen konsantrasyonlar mg kg^{-1} (ppm)'e aşağıdaki formülle dönüŐtürüldü:

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

V = Numune hacmi (mL)

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

m = BaŐlangıçta alınan katı numune miktarı (g)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Mineral ve Eser Element Analizleri

Trabzon ve yöresinden toplanan tereyağı numunelerinin FAAS ve ICP-OES ile belirlenen mineral ve eser element içerikleri Tablo 3.1, 3.2 ve 3.3'te verilmiştir. Tablo 3.1 halk tarafından üretilip tüketilen ve pazarlarda satılan tereyağlarından (HT) elde edilen sonuçları, Tablo 3.2 ve 3.3'de sırasıyla referans numune olarak Trabzon ve yöresindeki fabrikalarda üretilen tereyağların (FT) ve Türkiye genelinde ticari olarak marketlerde satılan tereyağların (TT) analizinden elde edilen sonuçları göstermektedir.

Tablo 3.1'de 105 pilot bölgeden alınan tereyağı numunelerinin ortalama değerleri esas alındığında mineral ve eser element içeriklerinin $Na > Ca > K > Mg > Fe > Zn > Al > Se > Ba > Cu > Cr > Mn > Co$ düzenine göre değiştiği görülmektedir. Sonuçlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde, yöreden yöreye bir miktar değiştiği görülmektedir. Bu sonuç özellikle bazı metaller için standart sapmaların oldukça yüksek olmasından anlaşılmaktadır.

Yöresel olarak değişim Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3'te daha net olarak görülmektedir. Tereyağların metal içeriklerindeki değişim; süt ve süt ürünlerinin üretim şartları, hayvanların beslenme şekilleri ve otlama alanlarının yanında toprağın gübrelenmesi gibi pek çok sebeple ilişkilendirilebilir. Bunların dışında halk tarafından üretilen tereyağların yine halk tarafından yol kenarlarında elverişsiz koşullar altında kurulan pazarlarda üstleri açık bir şekilde satışa sunulması ve bu sayede araç dumanlarına ve toz-toprağa maruz kalmaları tereyağların özellikle bazı ağır metallerle kirlenmesine neden olabilir.

Bir diğer husus da, halk tarafından üretilen süt ve süt ürünlerinin herhangi bir standarda uymaması, üretim şekillerinin ve koşullarının tamamen halkın kendi keyfiyetine göre olması, buna ilaveten kimi yerlerde plastik kapların kimi yerlerde de alüminyum ya da metal kapların kullanılması ürünlere farklı türde ve miktarda metallerin geçmesine neden olabilmektedir. Saklama koşulları ve süresi de metal miktarlarının değişimine katkıda bulunan bir diğer önemli noktadır. Zira uzun süre metal kaplarda bekletilen ürün, zamanla bakterilerin ürettiği laktik asitle kapların korozyona uğraması neticesinde kaptan gelen çeşitli metallerle kirlenebilmektedir. (Temurci ve Güner, 2006).

Tablo 3.1. Tereyağı numunelerinin mineral ve eser element içerikleri (mg kg⁻¹, n=3, BSS=< % 5)

Num.	Na	K	Ca	Mg	Ba	Fe	Cu	Mn	Zn	Se	Co	Al	Cd	Cr
HT1	2692	140	209	15,7	0,77	1,40	0,29	0,10	2,95	TSA	0,094	0,78	TSA	TSA
HT2	3746	303	735	26,0	0,74	2,32	0,32	0,11	1,40	TSA	TSA	0,78	TSA	TSA
HT3	2727	90	190	12,0	0,53	0,59	0,20	0,10	2,17	TSA	TSA	0,79	TSA	TSA
HT4	3801	159	482	14,8	0,67	0,93	0,18	0,09	2,42	TSA	TSA	0,86	TSA	TSA
HT5	2786	185	336	23,1	0,36	2,31	0,31	0,10	1,28	TSA	TSA	2,84	TSA	0,27
HT6	2747	146	618	26,0	0,12	1,90	0,72	TSA	1,59	TSA	0,013	2,72	TSA	0,49
HT7	80	396	1562	33,1	0,16	2,52	0,54	0,14	4,33	TSA	TSA	3,27	TSA	0,59
HT8	2493	191	1339	31,5	0,14	1,93	0,27	0,14	4,48	TSA	0,018	3,28	TSA	4,86
HT9	904	154	615	25,3	0,54	1,51	0,26	0,11	3,98	TSA	TSA	3,69	TSA	2,64
HT10	1621	72	439	12,7	0,39	4,83	0,40	0,12	4,01	3,75	0,014	3,45	TSA	0,78
HT11	816	107	587	20,6	0,82	1,37	0,21	0,11	2,53	TSA	TSA	1,26	TSA	TSA
HT12	2861	182	389	23,5	0,81	3,06	0,59	0,14	1,79	TSA	TSA	2,41	TSA	TSA
HT13	1478	308	386	27,5	0,48	4,15	0,51	0,12	1,50	TSA	TSA	1,27	TSA	TSA
HT14	4254	179	248	19,2	0,52	1,61	0,44	0,10	0,96	TSA	TSA	1,17	TSA	TSA
HT15	2697	131	367	19,1	0,61	2,64	0,32	0,11	1,29	TSA	TSA	1,34	TSA	TSA
HT16	3679	288	306	27,0	0,51	0,97	0,34	0,09	1,05	2,65	TSA	0,90	TSA	0,81
HT17	2738	168	390	20,5	0,61	1,57	0,26	0,11	1,22	TSA	TSA	1,31	0,10	0,65
HT18	264	142	474	19,7	0,41	0,74	0,19	0,10	2,34	TSA	TSA	0,76	TSA	TSA
HT19	851	409	524	30,4	0,70	1,14	0,36	0,09	2,87	TSA	TSA	0,98	TSA	0,39
HT20	3425	126	390	16,4	0,40	0,71	0,18	0,12	3,56	TSA	TSA	0,67	TSA	TSA
HT21	4002	192	551	28,0	0,34	1,93	0,28	0,11	2,20	TSA	TSA	1,54	TSA	TSA
HT22	2522	419	336	27,2	0,35	0,75	0,27	0,09	1,39	TSA	TSA	0,70	TSA	0,30
HT23	2458	275	548	23,8	0,10	7,08	0,34	TSA	1,78	TSA	0,018	1,39	TSA	TSA
HT24	1171	298	608	38,5	0,39	2,19	0,43	0,12	1,49	3,08	TSA	3,11	TSA	4,56
HT25	1889	88	520	17,8	0,42	3,88	0,47	0,14	3,91	2,74	TSA	8,08	TSA	0,80
HT26	2870	100	1703	19,4	0,11	1,96	0,34	TSA	4,73	TSA	0,038	3,47	TSA	TSA
HT27	2905	175	279	13,4	0,28	0,93	0,27	0,09	1,39	TSA	TSA	1,68	TSA	TSA
HT28	2910	262	1297	27,8	0,34	2,74	0,34	0,10	2,01	TSA	TSA	1,81	TSA	0,40
HT29	1716	167	626	20,0	0,33	2,40	0,31	0,11	2,24	TSA	TSA	2,05	TSA	0,24
HT30	3116	118	717	17,7	0,30	3,89	0,34	TSA	3,25	TSA	TSA	1,77	TSA	TSA
HT31	3039	23	644	31,4	0,51	0,92	0,24	0,10	2,71	TSA	TSA	1,03	TSA	TSA
HT32	2831	95	436	13,4	0,61	0,70	0,26	0,11	1,71	2,72	TSA	0,84	TSA	0,34
HT33	2340	193	551	25,4	0,08	0,61	0,19	0,11	1,76	TSA	TSA	0,78	TSA	0,31
HT34	3313	23	370	25,4	0,48	1,60	0,29	0,11	2,84	2,69	TSA	1,01	TSA	0,24
HT35	2829	140	191	14,6	0,56	3,46	0,25	0,13	2,34	TSA	TSA	0,98	TSA	TSA
HT36	3077	23	397	22,9	0,63	0,88	0,18	0,11	2,61	TSA	TSA	0,72	TSA	0,24
HT37	3339	178	397	22,8	0,18	1,30	0,24	0,10	0,99	2,82	TSA	1,23	TSA	TSA
HT38	3170	273	765	29,2	0,27	1,31	0,39	0,10	2,83	TSA	TSA	2,26	TSA	TSA
HT39	1533	315	851	28,8	0,24	2,00	0,27	0,10	0,93	TSA	TSA	1,04	TSA	TSA
HT40	1509	332	520	25,5	0,10	1,13	0,18	0,09	0,85	TSA	TSA	1,05	TSA	TSA

Tablo 3.1' in devamı:

HT41	3435	363	623	37,4	0,44	1,38	0,20	0,12	3,11	TSA	TSA	1,46	TSA	0,39
HT42	2615	180	818	26,2	0,27	1,67	0,24	0,09	1,13	3,17	TSA	0,97	TSA	TSA
HT43	3537	138	510	18,1	0,47	3,79	0,50	0,17	1,83	TSA	0,017	6,81	TSA	0,34
HT44	1104	153	403	20,3	0,08	0,99	0,28	0,09	1,00	TSA	0,032	1,37	TSA	TSA
HT45	2863	148	374	17,5	0,30	1,33	0,45	0,10	0,85	TSA	TSA	1,30	TSA	TSA
HT46	2023	127	390	29,4	0,31	0,53	0,20	0,10	1,62	2,67	TSA	0,56	TSA	0,29
HT47	2367	99	241	19,1	0,21	0,86	0,27	0,10	0,88	TSA	TSA	0,77	TSA	TSA
HT48	3084	155	352	25,4	0,15	4,84	0,25	0,12	2,22	TSA	TSA	0,68	TSA	TSA
HT49	2850	186	447	23,6	0,09	2,56	0,31	0,12	2,20	3,30	TSA	1,18	TSA	0,95
HT50	726	169	549	37,3	0,37	1,29	0,27	0,11	1,72	2,90	TSA	0,90	TSA	0,79
HT51	2683	130	342	16,8	0,35	0,94	0,31	0,10	1,68	3,59	TSA	0,80	TSA	TSA
HT52	1733	326	740	32,1	0,12	0,95	0,28	0,10	0,60	3,00	TSA	1,06	TSA	2,02
HT53	1875	303	512	23,1	0,12	2,39	0,26	0,10	0,81	2,72	TSA	1,57	TSA	TSA
HT54	2863	152	636	20,1	0,53	1,21	0,31	0,13	4,36	TSA	TSA	2,75	TSA	0,30
HT55	3222	136	389	20,6	0,19	1,98	0,33	0,13	1,98	TSA	TSA	2,08	TSA	0,35
HT56	3574	191	1535	29,4	0,25	11,13	0,30	0,13	1,63	3,36	TSA	0,87	TSA	TSA
HT57	1354	348	674	27,6	0,14	1,13	0,35	0,12	2,25	TSA	TSA	2,37	TSA	TSA
HT58	3642	150	549	21,0	0,19	0,71	0,20	0,10	1,47	2,92	TSA	0,94	TSA	TSA
HT59	1659	137	489	17,3	0,45	1,13	0,20	0,09	1,38	TSA	TSA	0,88	TSA	TSA
HT60	2076	304	497	25,9	0,59	0,69	0,18	0,09	0,98	3,46	TSA	0,81	TSA	TSA
HT61	3211	323	422	25,6	0,08	1,46	0,31	0,11	0,61	TSA	TSA	2,05	TSA	TSA
HT62	3028	348	382	25,4	0,06	2,66	0,81	0,09	1,32	TSA	TSA	0,78	TSA	0,29
HT63	3090	134	380	28,0	0,34	0,84	0,32	0,10	3,32	3,37	TSA	0,84	TSA	TSA
HT64	1618	113	318	15,1	0,07	0,33	0,33	0,09	1,28	TSA	TSA	0,59	TSA	TSA
HT65	2716	145	377	19,0	0,43	1,04	0,29	0,10	1,77	2,93	TSA	0,99	TSA	0,27
HT66	2848	178	611	23,9	0,34	0,33	0,17	0,09	1,19	TSA	TSA	0,58	TSA	TSA
HT67	2931	179	748	34,1	0,10	0,92	0,49	0,10	0,79	3,23	TSA	0,71	TSA	TSA
HT68	1753	164	530	26,4	0,19	1,23	0,57	0,09	1,24	3,97	TSA	1,13	TSA	TSA
HT69	1246	341	829	43,3	0,07	0,68	0,27	0,09	0,20	2,96	TSA	0,61	TSA	TSA
HT70	1835	101	244	18,2	0,11	0,64	1,08	0,09	1,32	3,79	TSA	0,76	TSA	TSA
HT71	3334	195	390	27,6	0,68	0,80	0,38	0,09	2,25	TSA	TSA	0,90	TSA	0,26
HT72	3303	149	725	21,7	0,40	1,80	0,41	0,10	1,56	TSA	TSA	0,80	TSA	0,24
HT73	3305	195	532	26,4	0,64	3,59	0,38	0,15	3,46	TSA	TSA	2,93	TSA	0,23
HT74	3642	181	447	8,7	0,34	3,25	0,24	0,13	1,89	TSA	TSA	1,51	TSA	0,28
HT75	3451	180	349	16,8	0,29	0,90	0,17	0,11	3,32	TSA	0,019	0,90	TSA	TSA
HT76	2983	166	85	24,9	0,26	1,59	0,73	0,10	1,86	TSA	TSA	1,37	TSA	0,34
HT77	2897	23	490	28,9	0,74	1,85	0,59	0,12	2,96	TSA	TSA	1,91	TSA	TSA
HT78	2871	177	414	24,2	0,74	3,28	0,32	0,12	2,38	TSA	TSA	1,57	TSA	1,63
HT79	1141	110	311	28,8	0,26	2,12	0,32	0,10	1,89	TSA	TSA	9,15	TSA	TSA
HT80	2992	171	515	31,0	0,39	1,10	0,42	0,10	3,80	TSA	TSA	0,83	TSA	TSA
HT81	4206	124	264	12,7	0,20	1,54	0,20	0,11	1,88	TSA	TSA	1,33	TSA	TSA
HT82	3367	319	596	27,4	0,23	10,57	0,29	0,31	0,82	3,95	TSA	10,76	TSA	TSA
HT83	9651	476	552	36,8	0,43	0,77	0,21	0,10	1,71	TSA	0,017	0,70	TSA	TSA

Tablo 3.1'in devamı:

HT84	824	83	413	10,5	0,07	1,91	0,50	0,12	1,38	TSA	TSA	4,45	TSA	TSA
HT85	2075	86	465	16,6	0,31	1,33	0,25	0,09	0,88	TSA	TSA	0,92	TSA	TSA
HT86	2844	110	356	17,3	0,13	19,59	0,27	0,10	0,87	TSA	TSA	0,72	TSA	TSA
HT87	1294	44	341	11,5	0,27	1,09	0,36	TSA	2,11	TSA	TSA	1,19	TSA	TSA
HT88	1839	316	471	27,8	0,23	0,93	0,27	0,10	1,65	TSA	TSA	0,80	TSA	TSA
HT89	2536	192	688	27,3	0,36	1,87	0,36	0,10	1,79	2,69	TSA	1,14	TSA	TSA
HT90	1718	345	678	30,2	0,08	0,45	0,30	0,08	1,04	3,19	TSA	1,42	TSA	TSA
HT91	2022	182	562	32,1	0,40	0,78	0,29	0,09	1,69	4,17	TSA	1,12	TSA	0,32
HT92	2948	121	292	15,2	0,07	2,36	0,38	0,10	1,85	TSA	TSA	1,00	TSA	TSA
HT93	2838	157	340	17,3	0,41	1,05	0,29	0,09	0,93	2,96	TSA	1,06	TSA	TSA
HT94	3564	175	553	25,6	0,52	5,33	0,45	0,15	1,43	TSA	TSA	4,02	TSA	TSA
HT95	227	284	399	24,9	0,83	2,14	0,27	0,10	1,40	3,20	TSA	2,01	TSA	TSA
HT96	2774	80	302	10,6	0,11	1,14	0,23	0,10	0,98	TSA	TSA	1,09	TSA	TSA
HT97	3285	380	321	19,9	0,12	1,12	0,26	0,09	1,51	3,13	TSA	1,13	TSA	TSA
HT98	3738	185	1126	29,7	0,26	2,07	0,32	0,10	1,82	4,35	TSA	9,20	TSA	TSA
HT99	2806	187	633	24,5	0,23	1,53	1,93	0,08	3,09	4,35	TSA	1,25	TSA	0,35
HT100	1571	147	1009	32,9	0,23	1,57	0,38	0,10	1,30	TSA	0,028	1,56	TSA	TSA
HT101	4656	147	474	29,6	0,61	1,83	0,23	0,10	1,71	TSA	TSA	1,46	TSA	TSA
HT102	4004	23	563	26,9	0,39	0,86	0,16	0,11	2,43	TSA	0,024	0,95	TSA	0,32
HT103	9830	189	384	21,9	0,50	1,41	0,31	0,12	4,27	TSA	TSA	1,42	TSA	0,49
HT104	1367	23	355	23,9	0,36	0,95	0,23	0,12	3,60	TSA	TSA	0,74	TSA	TSA
HT105	2674	333	485	16,8	0,42	0,62	0,21	0,09	1,77	TSA	0,013	0,70	TSA	TSA
Ortalama	2679	188	530	23,6	0,35	2,06	0,34	0,10	1,98	0,99	0,003	1,75	-	0,28
Std. sap.	1370	98	277	6,8	0,20	2,43	0,21	0,03	1,00	1,53	0,011	1,81	-	0,74
En küçük	80	23	85	8,7	0,06	0,33	0,16	0,08	0,20	2,65	0,013	0,56	-	0,24
En büyük	9830	476	1703	37,4	0,81	19,59	1,93	0,31	4,73	4,35	0,094	10,76	-	4,56

HT : Halk tereyağı

TSA : Tayin sınırının altında

n : Tekrar sayısı

BSS : Bağıl standart sapma

Tablo 3.2. Referans numune olarak Fabrika Tereyağı (FT)'nin mineral ve eser element içerikleri (mg kg^{-1} , $n=3$, BSS= < % 5)

Num.	Na	K	Ca	Mg	Ba	Fe	Cu	Mn	Zn	Se	Co	Al	Cd	Cr
FT1	408	145	320	16,3	0,47	1,21	0,39	0,11	3,33	TSA	TSA	1,47	TSA	TSA
FT2	4387	147	301	15,8	0,52	0,95	0,17	0,10	1,36	TSA	TSA	0,74	TSA	TSA
FT3	3219	304	286	14,7	0,92	2,11	0,38	0,09	1,26	3,06	TSA	0,62	TSA	0,25
FT4	3073	195	381	22,0	0,11	1,39	0,20	0,09	0,31	TSA	TSA	0,71	TSA	TSA
FT5	3262	150	149	14,8	0,91	2,33	1,64	0,12	2,92	TSA	TSA	1,48	TSA	TSA
FT6	1940	144	179	14,3	0,07	0,81	0,21	0,12	1,05	TSA	TSA	0,52	TSA	0,35
FT7	3732	363	565	28,2	0,17	0,84	0,18	0,10	2,25	TSA	TSA	0,73	TSA	TSA
FT8	2758	294	319	21,9	0,32	1,19	0,34	0,11	3,03	TSA	TSA	1,04	TSA	TSA
FT9	2381	199	377	23,4	0,14	0,84	0,19	0,10	2,07	TSA	TSA	0,68	TSA	0,27
Ortalama	2795	216	320	19,0	0,40	1,30	0,41	0,10	1,95	-	-	0,89	-	0,10
Std. sap.	1145	83	121	5,0	0,33	0,56	0,47	0,01	1,03	-	-	0,36	-	0,15
En küçük	408	144	149	14,3	0,07	0,81	0,17	0,09	0,31	-	-	0,52	-	0,25
En büyük	4387	363	565	28,2	0,92	2,33	1,64	0,12	3,33	-	-	1,48	-	0,35

Tablo 3.3. Referans numune olarak Ticari Tereyağı (TT)'nin mineral ve eser element içerikleri (mg kg^{-1} , $n=3$, BSS= < % 5)

Num.	Na	K	Ca	Mg	Ba	Fe	Cu	Mn	Zn	Se	Co	Al	Cd	Cr
TT1	3329	332	470	23,9	0,46	0,55	0,25	TSA	3,10	TSA	TSA	0,89	TSA	0,36
TT2	3152	172	312	17,9	0,41	0,46	0,27	0,10	2,38	TSA	TSA	0,79	TSA	0,50
TT3	2297	515	446	37,7	0,27	1,20	0,38	0,10	2,70	TSA	TSA	0,80	TSA	0,37
TT4	2474	481	393	30,6	0,39	0,47	0,21	0,09	2,45	TSA	0,046	0,56	TSA	6,06
TT5	3121	135	212	24,3	0,32	0,99	0,21	0,09	2,29	TSA	TSA	0,85	TSA	3,58
TT6	1865	382	389	25,4	0,98	0,64	0,44	0,11	6,71	TSA	TSA	0,86	TSA	TSA
TT7	2833	78	53	6,1	0,15	0,43	0,20	0,09	1,16	TSA	TSA	0,62	TSA	2,28
TT8	2758	294	319	21,9	0,32	1,19	0,34	0,11	3,03	TSA	TSA	1,04	TSA	TSA
TT9	2646	177	226	19,4	0,50	0,57	0,29	0,10	2,78	TSA	TSA	0,83	TSA	TSA
Ortalama	2515	254	281	21,0	0,42	0,80	0,29	0,09	2,80	-	-	0,78	-	1,46
Std. sap.	756	179	163	10,9	0,23	0,49	0,08	0,03	1,58	-	-	0,11	-	2,12
En küçük	1865	78	53	6,1	0,15	0,43	0,20	0,09	1,16	-	-	0,56	-	0,36
En büyük	3329	515	470	37,7	0,98	1,20	0,44	0,11	6,71	-	-	1,04	-	6,06

3.1.1. Mineral Element İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Sodyum İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Şekil 3.1’de 105 bölgeden alınan tereyağları için mineral element dağılımlarına bakıldığında; özellikle sodyumun 0–3000 mg kg⁻¹ çizgisi arasında dağıldığı görülmektedir. Genel olarak numunelerdeki yüksek Na içeriği ürünün daha uzun süre bozulmadan kalabilmesi için dışarıdan sofrata tuzu (NaCl) ile tuzlanmasından kaynaklanmaktadır. Burada dikkati çeken HT83 ve HT103 kodlu numunelerin bağıl olarak çok yüksek Na içeriğine sahip olmasıdır. Düzköy ve Tonya ilçelerinden alınan bu iki numunede sırasıyla 9651 mg kg⁻¹ ve 9830 mg kg⁻¹ Na içeriği tespit edilmiştir. Bu numunelere dışarıdan ilave olarak fazla miktarda tuz katılmıştır.

Potasyum İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

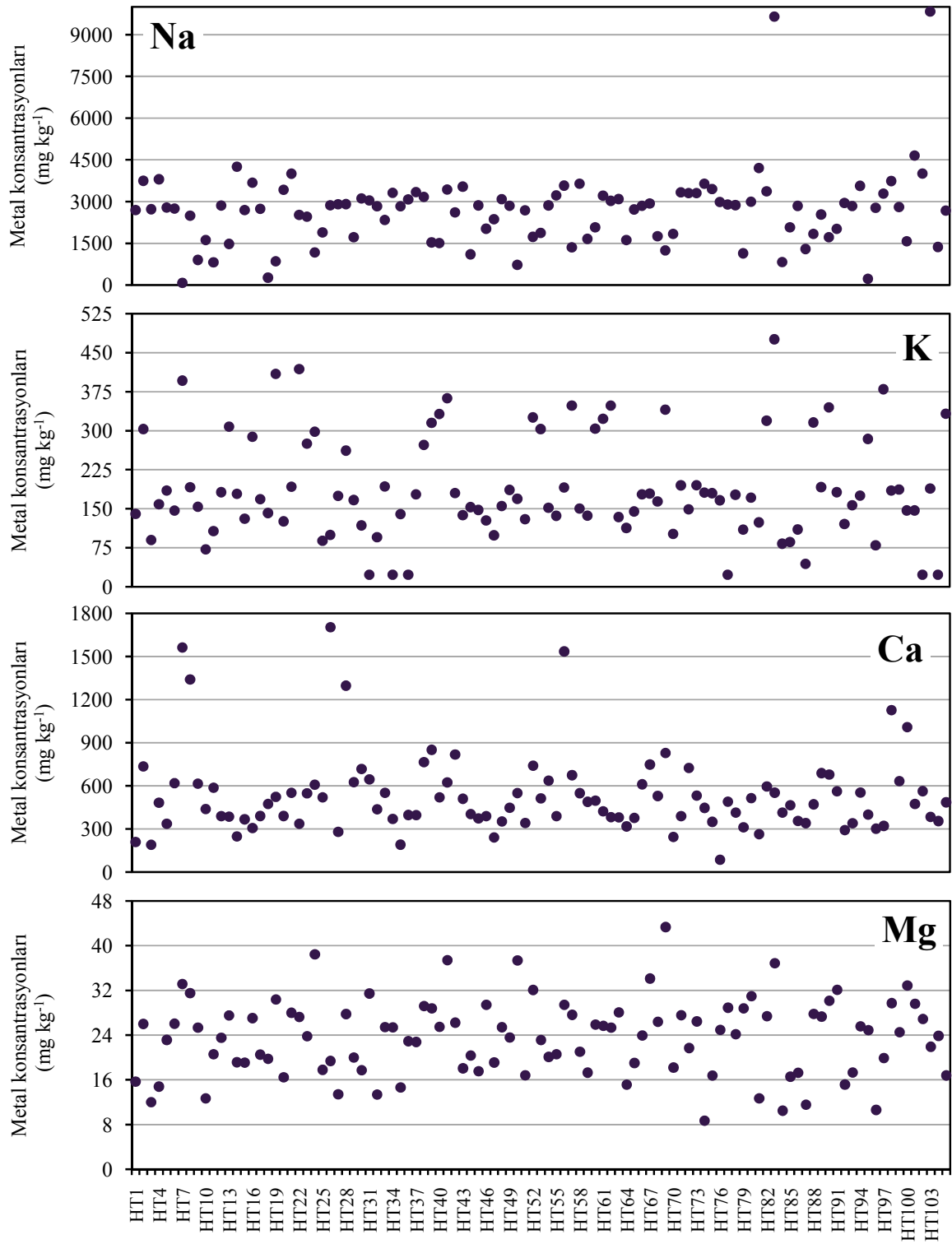
Genel olarak 75–200 mg kg⁻¹ ve 250–350 mg kg⁻¹ aralıklarında iki grup halinde dağılan potasyum içerikleri heterojen bir dağılım göstermektedir (Şekil 3.1). Dışarıdan potasyum kaynağının ilave ihtimali sodyuma göre çok daha azdır. Potasyumdaki değişim daha çok toprağa ilave edilen gübreden kaynaklanabilir. Yöresel olarak toprakların potasyum miktarları değiştikçe bu sonuç ürüne yansiyabilir.

Kalsiyum İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Kalsiyum içerikleri büyük çoğunlukla 300–600 mg kg⁻¹ çizgisi arasında dağılım göstermektedir (Şekil 3.1). 5 numune ise bu aralığın çok dışına çıkmıştır. HT7 (1562 mg kg⁻¹), HT8 (1339 mg kg⁻¹), HT26 (1703 mg kg⁻¹), HT28 (1297 mg kg⁻¹) ve HT56 (1535 mg kg⁻¹) kodlu numunelerde diğerlerine göre çok daha yüksek kalsiyum içeriğine rastlanmıştır. HT7 ve HT8 Of ilçesinden, HT26 ve HT28 Araklı ilçesinden ve HT56 da Akçaabat ilçesinden alınmıştır.

Magnezyum İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Şekil 3.1’de numunelerin magnezyum içerikleri incelendiğinde çoğu numunenin 16 – 32 mg kg⁻¹ arasında dağıldığı görülmektedir. Sodyum ve kalsiyumun aksine bu aralığın çok fazla dışında magnezyum içeriğine sahip numuneye rastlanmamıŐtır. Bu açıdan numunelerin bir bütünlük sergilediği söylenebilir. Dikkati çekebilecek tek numune en yüksek içeriğe sahip olan HT69 (43,3 mg kg⁻¹) kodlu numunedir.



Şekil 3.1. Tereyağı numunelerinin mineral element konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları

3.1.2. Eser Element İçeriklerinin Değerlendirilmesi

Baryum İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Ba sonuçları 0–0,8 mg kg⁻¹ gibi geniş bir aralıkta dağılım göstermektedir (Şekil 3.2). Ba metale gıdalarda çok az rastlanır ve genel olarak gıda zehirlenmesine yol açmaz. Ancak Ba endüstrisinin bulunduğu bölgelerde havada dolaşma ihtimali yüksek olan baryum sülfat ve baryum karbonat parçacıklarının insanlar tarafından solunması ile bir takım arızalar meydana gelebilir (URL-28, 2010). Buna ilaveten bu bölgelerde kurulacak pazarlarda açık ortamda satılan gıdaların Ba ile kirlenme riski yüksektir.

Demir İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Şekil 3.2'den numunelerin Fe içerikleri çoğunlukla 0–4,0 mg kg⁻¹ aralığında son derece homojen dağılmaktadır. Ancak özellikle 3 numune bu aralığın oldukça dışında bir içeriğe sahiptir. HT56, HT82 ve HT86 kodlu numuneler sırasıyla 11,13 mg kg⁻¹, 10,57 mg kg⁻¹ ve 19,59 mg kg⁻¹ Fe içermektedir. Tereyağların genel ortalamasının 2,06 mg kg⁻¹ olduğu düşünüldüğünde bu üç numunenin Fe içeriğinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi hakkındaki tebliğ'de çeşitli gıda numunelerinde demir miktarının 0,2–25 mg kg⁻¹ aralığında olması gerektiği rapor edilmektedir (Türk Gıda Kodeksi, 2002). Bu sonuç dikkate alındığında yüksek konsantrasyona sahip numuneler dahil olmak üzere tereyağlarında Fe kirliliği olmadığı söylenebilir. Ancak çoğu numunenin düşük bir aralıkta kalması bu 3 numunenin dış kaynaklardan kirlenmiş olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Açık havada satılan bu tür gıdalarda özellikle Fe, Cu ve Zn kirliliğine rastlanabilir. Akçaabat, Düzköy ve Çarşıbaşı'ndan alınan bu numunelerin kirlilik riski taşıyabileceği düşünülebilir. Akçaabat ve Düzköy yolu üzerinde kurulan sanayi sitelerinin varlığı bu kirlenmeye neden olabilir. Diğer taraftan Mendil ve diğerleri (2009) tereyağında Fe içeriğini 132,6 mg kg⁻¹ olarak tayin etmişlerdir (Mendil vd., 2009). Oysa bu çalışmada en yüksek değer olarak 19,59 mg kg⁻¹ bulunmuştur. Bir diğer çalışmada Zeiner ve diğerleri (2005) zeytinyağında ortalama Fe içeriği 15,31 mg kg⁻¹ olarak tayin etmişlerdir. Başka bir çalışmada da Cindric ve diğerleri (2007) yine zeytinyağında 15,6 mg

kg⁻¹ Fe tayin etmişlerdir. Bu çalışmada bulunan ortalama Fe değeri daha küçük bulunmuştur. Hatta en yüksek değerler de literatürle örtüşmektedir.

Bakır İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Numunelerin Cu içerikleri genel olarak 0,2–0,6 mg kg⁻¹ arasında son derece homojen dağılırken sadece bir numune bu aralığın çok üstünde bulunmuştur. Tonya ilçesinden alınan HT99 kodlu numunede 1,93 mg kg⁻¹ Cu içeriğine rastlanmıştır. Genel ortalamanın 0,34 mg kg⁻¹ olduğu düşünüldüğünde bu değer oldukça yüksektir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğ’de çeşitli gıdalar için tolerans aralığını 0,05–50 mg kg⁻¹ olarak çok geniş bir aralıkta bildirmiştir. Mendil ve diğerleri (2009) tereyağında Cu içeriğini 0,41 mg kg⁻¹ olarak belirlemiştir. Ayrıca Cindric ve diğerleri (2007) bazı yenilebilir yağlarda Cu içeriğini 0,04–0,56 mg kg⁻¹ arasında tespit etmiştir. Bu çalışmada Cu için elde edilen ortalama değer literatürle uyum sağlarken birkaç numunede Cu içeriği yüksek bulunmuştur. Bakır birçok gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli miktarda bakırı vücudumuza alırız. Bakırın absorpsiyonu gereklidir, çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir eser elementtir. İnsanların yüksek konsantrasyonlarda bakırı orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır önemli sağlık problemlerine yol açabilir (URL-29, 2010). Bu nedenle Şekil 3.2’de Cu dağılımları genel olarak homojen dağılım gösterirken ortalamadan sapan bazı numunelerin dikkate alınmasının doğru olacağı düşünülmektedir. Açık alanlarda kurulan halk pazarlarından toplanan bu numunelerde Cu kirliliğinin oluşma ihtimali göz ardı edilmemelidir.

Mangan İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Mn içerikleri incelendiğinde numunelerin genel olarak 0,08–0,14 mg kg⁻¹ aralığında son derece homojen dağıldığı görülmektedir (Şekil 3.2). Sadece bir numune bu aralığın çok üzerindedir. Düzköy’den alınan HT82 kodlu numunede 0,31 mg kg⁻¹ içeriğine rastlanmıştır. Ortalama değer 0,10 mg kg⁻¹ olduğu düşünüldüğünde bu değer oldukça yüksektir. HT82 kodlu numunede Fe içeriği de yüksek bulunmuştu. Dolayısıyla bu yörenin daha detaylı incelenmesi gerekebilir. Mangan elementi mutlaka gerekli eser elementlerden

biridir. Ancak çok yüksek oranda vücuda alımı diğer metaller gibi sağlık riskine neden olabilir. Mendil ve diğerleri (2009) tereyağında Mn içeriğini $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak tespit etmiştir. Cindric ve diğerleri (2007) ise zeytinyağında ortalama Mn içeriğini $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen ortalama değer literatürle uyum göstermektedir.

Çinko İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Zn içerikleri diğer metallerin aksine çok geniş bir aralıkta son derece heterojen dağılmaktadır. Bu şekildeki bir dağılımın oluşu bazı numunelere dışarıdan Zn girişi olabileceğini düşündürmektedir. 105 numunenin genel ortalaması $1,98 \text{ mg kg}^{-1}$ dir. Ancak standart sapma oldukça yüksektir ($1,00 \text{ mg kg}^{-1}$). En yüksek Zn içeriği de $4,72 \text{ mg kg}^{-1}$ değeri ile Araklı ilçesinden alınan HT26 kodlu numuneye aittir. Zeiner ve diğerleri (2005) zeytinyağında ortalama $3,39 \text{ mg kg}^{-1}$, Mendil ve diğerleri (2009) tereyağında $1,17 \text{ mg kg}^{-1}$ ve Cindric ve diğerleri (2007) de zeytinyağında ortalama $3,4 \text{ mg kg}^{-1}$ Zn bulunduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmadaki Zn sonuçları her ne kadar heterojen bir dağılım gösterse de literatürdeki verilerle uyum içinde olduğu söylenebilir. Dolayısıyla Zn içerikleri açısından bağıl olarak farklılık sergileyen numune yoktur.

Selenyum İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Se iyi bir sağlık için gerekli olan temel bir mineraldir, fakat sadece az bir miktarda gereksinim duyulur. Miligram mertebesinde sürekli alımı çok şiddetli sağlık sorunlarına, gram mertebesinde alımları da ölüme neden olabilir. Sağlıklı beslenme açısından günlük $55 \mu\text{g}$ Se yeterlidir (URL-30, 2010). Bu nedenle çeşitli gıdalarda Se konsantrasyonunun tayini diğer metallerde olduğu gibi son derece önemlidir. Şekil 3.2’de Se dağılımlarına bakıldığında çoğu numunede tayin sınırının altında kalmış, tespit edilenler ise $2,5\text{--}4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında dağılım göstermiştir. Pappa ve diğerleri (2006) marketlerde satılan tereyağlarında $0,0044 \text{ mg kg}^{-1}$ Smrkoļj ve diğerleri (2005) da $0,024 \text{ mg kg}^{-1}$ Se tayin ettiklerini bildirmişlerdir. Literatürde bildirilen benzer çalışmalara göre bu çalışmada araştırılan bazı numunelerde daha yüksek Se içeriği gözlenmiştir. Gbadebo ve diğerleri (2010) tereyağı dışında çeşitli gıdalarda Se içeriğini $0,10\text{--}9,78 \text{ mg kg}^{-1}$ aralığında tespit etmiştir.

Kobalt İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

İnsan sağlığı açısından bir diğer önemli eser element olan Co, B₁₂ vitamininin yapıtaşıdır. Bu nedenle gıdalar aracılığıyla eser düzeyde vücuda alınması gerekir. Aşırı ya da yetersiz alımında ise vücutta iyot eksikliğine, dolayısıyla endemik guatr hastalığına neden olur (URL-31, 2010). Bu çalışmada 105 numune içerisinde sadece 12 tanesinde Co metaline rastlanmıştır. Bu numunelerde Co, 0,013–0,094 mg kg⁻¹ aralığında değişmektedir. Ancak bu 12 numune arasında Çaykara ilçesinden alınan HT1 kodlu numunede diğerlerine göre çok daha yüksek Co içeriğine rastlanmıştır (0,094 mg kg⁻¹). Mendil ve diğerleri (2009) tereyağlarında 1,03 mg kg⁻¹, Cindric ve diğerleri (2007) de zeytinyağında ortalama 1,13 mg kg⁻¹ Co bulunduğunu bildirmişlerdir. Görüldüğü gibi Co açısından bu çalışmadaki sonuçlar literatürle uyum içerisindedir.

Alüminyum İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Çalışmada Al sonuçlarına bakıldığında bütün numunelerde Al gözlenirken sonuçların çok büyük bir bölümünün 0,5–3,5 mg kg⁻¹ aralığında homojen dağıldığı görülmektedir (Şekil 3.3). HT25, HT43, HT79, HT82 ve HT98 kodlu numunelerde diğerlerine göre çok daha yüksek Al içeriği tespit edilmiştir. Sırasıyla bu numunelerde 8,08, 6,81, 9,15, 10,76 ve 9,20 mg kg⁻¹ Al bulunmaktadır. Ortalama Al değerinin 1,75 mg kg⁻¹ olduğu düşünüldüğünde bu numunelerde bir Al kirliliği olma ihtimali olabilir. HT82 kodlu numunenin Fe ve Mn'dan sonra Al içeriğinin de yüksek olması dikkat çekicidir. Alüminyum en yaygın kullanılan metallere birisidir ve ayrıca yer kabuğunda en sık bulunan bileşiklerden birisidir. Bu gerçeklerden dolayı, alüminyum genel olarak zararsız bir bileşen olarak bilinmektedir. Fakat yine de gıdalar, solunum ve deri teması yollarıyla yüksek konsantrasyonlarına maruz kalındığında sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir (URL-32, 2010). Bu nedenle Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği doğrultusunda hazırlanan Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ (Türk Gıda Kodeksi, 2002)'de bazı gıdalar için kabul edilebilir en yüksek alüminyum değeri 2–15 mg kg⁻¹ arasında bildirilmiştir. Tereyağı üretimi esnasında kullanılan kaplardan gelen Al kirliliğinin göz ardı edilmemesi gerekir. Zira HT25 nolu numunenin üretiminde Al kapların kullanıldığı bilinmektedir. Literatürdeki sonuçlara bakıldığında; Zeiner ve diğerleri (2005) zeytinyağında 0,39 mg kg⁻¹ Al rastladıklarını

bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada ise, yine zeytinyağında ortalama olarak $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$ Al tayin edilmiştir (Cindric vd, 2007). Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen Al sonuçları literatüre göre daha yüksek görünmektedir. Ancak Müller ve diğerleri (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, tereyağlarda Al konsantrasyonunu $1,2-11 \text{ mg kg}^{-1}$ aralığında (ortalama $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$) tayin etmiştir. Dolayısıyla Al içerikleri değişkenlik gösterebilir. Burada Al açısından bir kirlilik ihtimalinin daha çok üretim esnasında kullanılan kaplardan kaynaklanabileceği söylenebilir.

Kadmiyum İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

105 tereyağı numunesi içerisinde sadece bir numunede Cd tayin edilebilmiş diğer numunelerde tayin sınırının altında kalmıştır. Sürmene ilçesinden alınan HT17 kodlu numunede $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ Cd tayin edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Tebliği'nde çeşitli gıda maddelerinde izin verilen maksimum Cd miktarının $0,01-1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında olması gerektiğini bildirilmiştir (Türk Gıda Kodeksi, 2002). Bu açıdan bakıldığında HT17 kodlu numunedeki Cd miktarı kabul edilebilir sınırlar arasındadır. Mendil ve diğerleri (2009) tereyağlarında $0,0028 \text{ mg kg}^{-1}$ Cd tayin ettiklerini rapor etmiştir.

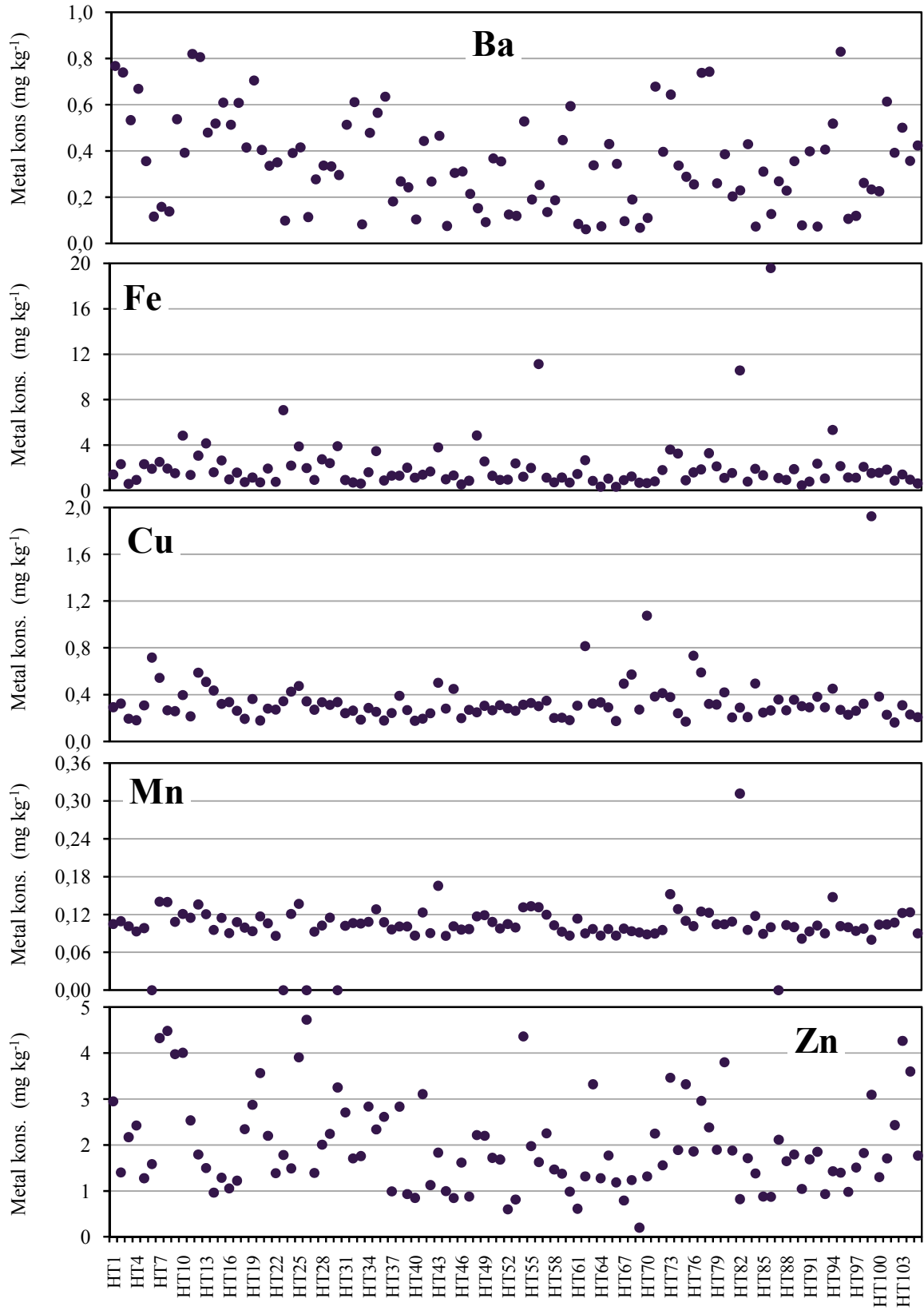
Krom İçeriklerinin Değerlendirilmesi:

Cr sonuçlarına bakıldığında, numunelerin genel olarak $0-1 \text{ mg kg}^{-1}$ çizgisi arasında kaldığı ve pek çok numunenin de tayin sınırının altında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.3). Ancak bazı numunelerde ise bu aralığın çok üzerinde Cr içeriğine rastlanmıştır. HT8 ($4,86 \text{ mg kg}^{-1}$), HT9 ($2,64 \text{ mg kg}^{-1}$), HT24 ($4,56 \text{ mg kg}^{-1}$) ve HT52 ($2,02 \text{ mg kg}^{-1}$) kodlu numuneler yüksek Cr içeriğine sahiptir. Ortalama değer $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$ olduğu düşünüldüğünde bu yüksek Cr içerikli numunelerin gözden geçirilmesi gerekmektedir. Benincasa ve diğerleri (2007) tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli yenilebilir yağlarda ortalama $0,309 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr olduğu bildirilmiştir. Krom(III) birçok sebze, meyve, ette, mayada ve tahılda doğal olarak bulunmaktadır. Gıdalar özellikle çelik kaplarda saklanınca Cr bulaşma riski artar. Krom türleri içerisinde bilindiği gibi Cr(VI) çok daha toksik bir metaldir. Cr(IV) özellikle çelik ve tekstil endüstrisinde çalışan insanların sağlığı için bir tehlikedir (URL-34, 2010). Besinlerdeki Cr kirliliği genellikle paslanmaz çelik kaplardan

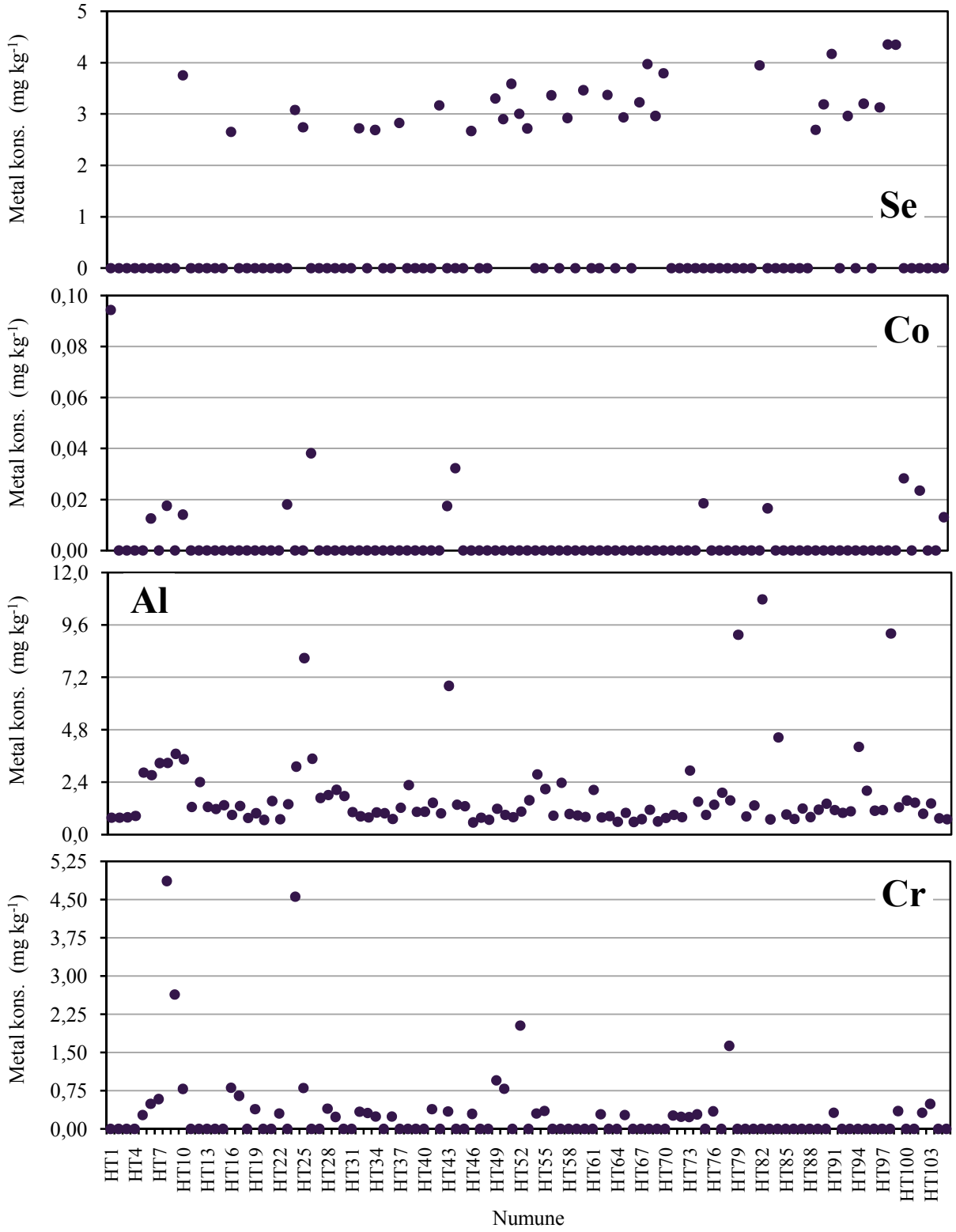
kaynaklanmaktadır (Albeti-Fidanza vd., 2002). Ayrıca sanayi kuruluşlarına yakın bölgelerde kurulacak pazarlarda satılan gıdaların Cr ve diğer metaller tarafından kirlenme riski oldukça yüksektir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlardan tam olarak bir Cr kirliliği ortaya konulamamıştır.

Genel olarak metal içerikleri değerlendirilirse, bazı metal konsantrasyonları numuneler arasında son derece homojen dağılırken birkaç numunede ilgili metallerin bu ortalamanın çok üzerine çıktığı tespit edilmiştir. Mineral elementler canlı sağlığı açısından son derece önemli elementlerdir. Dolayısıyla mineral elementler açısından yüksek görünen numuneler için kirlilik riskinden daha ziyade besleyici özelliği yüksek numuneler demek daha uygun olabilir. Ancak mineral element dahi olsa çok yüksek miktarları tehlikeli olabilir. Sağlık riski açısından eser element konsantrasyonları çok daha önemlidir. Zira bu elementlerden bazıları eser düzeyde mutlak gerekli olmakla beraber bazılarının da vücuda hiç alınmaması gerekir. Diğer taraftan mutlak gerekli eser elementlerin yüksek alımı da aynı şekilde sağlık riskine neden olabilir. Yüksek mineral element alımı belli oranlarda vücut tarafından tolere edilebilirken bazı eser elementler için bu söylenemez.

Bu çalışmada bazı eser elementleri ortalamaların çok üzerinde içeren numunelerde bir metal kirliliği olup olmadığı yönünde daha detaylı bir araştırma yapmanın uygun olacağı söylenebilir.



Şekil 3.2. Tereyağı numunelerinin eser element konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları



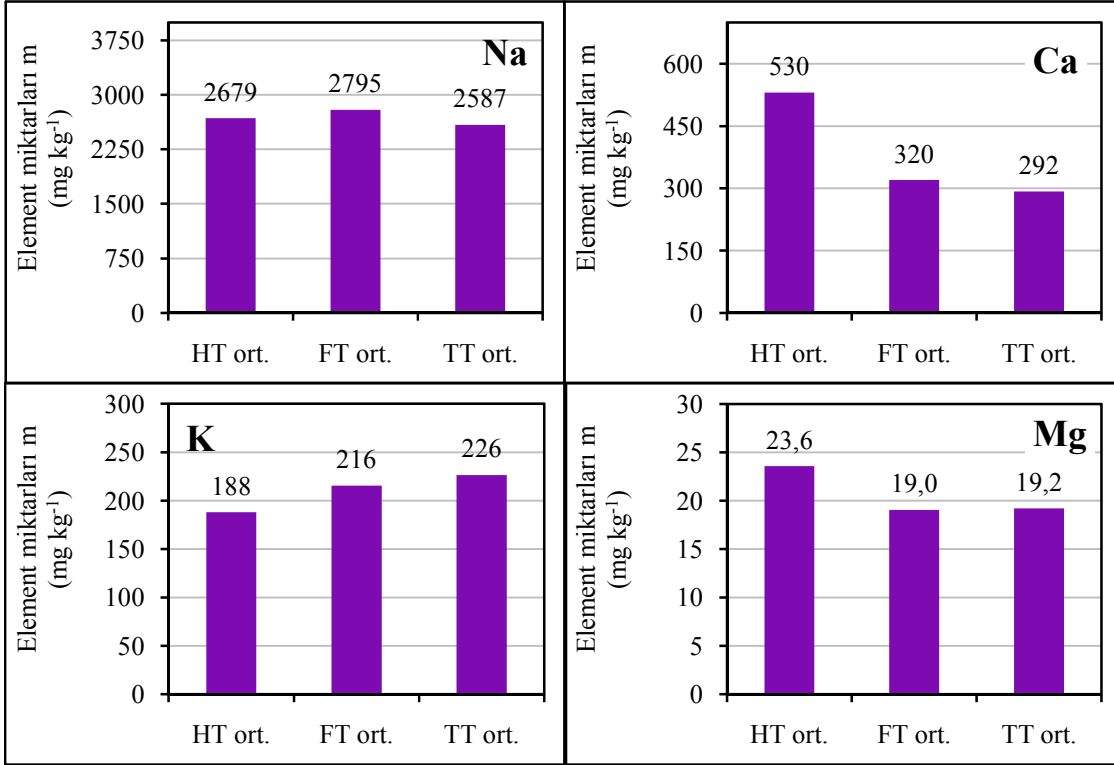
Şekil 3.3. Tereyağı numunelerinin eser element konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları

3.1.3. Sonuçların Karşılaştırılması

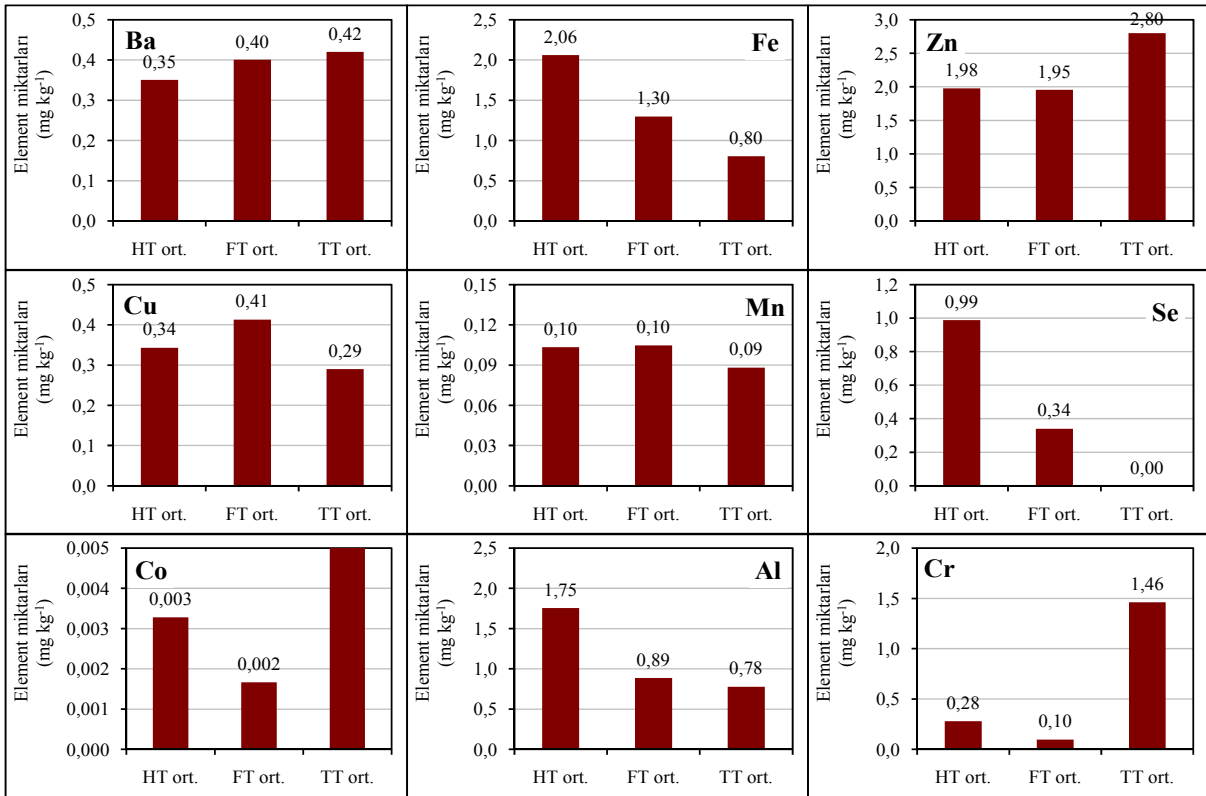
Trabzon ve yöresinden toplanan 105 tereyağı numunesinden elde edilen sonuçlar kendi arasında genel olarak değerlendirildikten sonra hem bölgesel olarak birbirleriyle hem de referans olarak alınan numunelerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı.

Şekil 3.4 ve 3.5 halktan toplanan tereyağı numunelerinden (HT) elde edilen ortalama sonuçlarla referans olarak analiz edilen numunelerden (FT ve TT) elde edilen ortalama sonuçların karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekil 3.4'te mineral element ortalamalarına bakıldığında, başta Na olmak üzere K ve Mg sonuçları arasında bir uyum gözlenmektedir. Ca sonuçlarına bakıldığında ise FT ve TT ortalamalarının nispeten birbirleriyle uyumlu olduğu, ancak HT ortalamasının yüksek olduğu görülmektedir. Mg için de HT ortalaması daha yüksektir.

Şekil 3.5'te eser element ortalamalarına bakıldığında Ba, Zn, Mn ortalamaları birbirine benzemektedir. Fe ortalamalarına bakıldığında HT ortalamaları FT ve TT'ye göre daha yüksektir. Halk pazarlarında açık havada sergilenen tereyağlarının toz toprak içinde maruz kalması sonucunda dışarıdan numunelere demir kirliliğinin bulaşma ihtimali yüksektir. Se ve Al açısından da yine HT ortalamaları daha yüksektir. Referans olarak alınan FT ve TT numunelerinin üretimlerinin standart olduğu düşünüldüğünde halkın ürettiği tereyağlarda Al içeriğinin yüksekliği mantıklı görülebilir. Çünkü halk tarafından yapılan bazı üretimlerde Al ve çelik kaplar kullanılmaktadır. Burada ilginç sonuçlardan biri de Cr bakımından TT ortalamasının HT ve TT'ye göre çok yüksek olmasıdır.



Şekil 3.4. HT ile TT kodlu tereyağı numunelerinin mineral element açısından ortalamaların karşılaştırılması



Şekil 3.5. HT, FT ve TT kodlu numunelerin birbirleriyle karşılaştırılması

Farklı gruplar arasındaki ilişkinin daha net ortaya konulması, benzerlik ya da farklılıkların daha anlamlı ifade edilebilmesi için kimyacılar tarafından günümüzde “Kemometri” adı altında bir takım istatistiksel değerlendirmeler başarıyla yapılmaktadır. Bu anlamda HT kodlu tereyağlarıyla FT ve TT kodlu referans tereyağlarının içerdikleri elementler açısından istatistiksel olarak aynı ya da farklı olup olmadığı “Tek Yönlü ANOVA” testi ile ortaya konulmaya çalışıldı. ANOVA testi yapılmadan önce verilerin bu test için uygun olup olmadığı öncelikle test edildi.

Tablo 3.4 veriler hakkında tanımlayıcı bilgiler verirken Tablo 3.5 verilerin homojenasyonunu göstermektedir. Tablo 3.4’te her bir metal için ortalama, standart sapma, standart hata, en küçük ve en büyük değerler verilmektedir. Ayrıca % 95 güven seviyesinde alt ve üst sınır değerleri de görülmektedir. Yani aynı numuneler aynı yöntemlerle analiz edildiğinde sonuçların bu aralıkta olması beklenir.

Tablo 3.5’te verilerin homojen olup olmadığına son kolondaki ‘yanılma ihtimali (Sig.)’ değerlerine bakılarak karar verilir. Eğer bu kolondaki değerler % 5 (0,05)’ten küçükse varyanslar homojendir. Tabloda çoğu metal için yanılma ihtimali değerlerinin 0,05’ten büyük olduğu, dolayısıyla verilerin homojen dağılmadığı anlaşılmaktadır. Verilerin K, Cu, Se, Al ve Cr için homojen olduğu görülmektedir. Başlıca ANOVA analizi bu metaller için daha uygun olmasına rağmen bütünlüğün sağlanması açısından diğer metaller için de ANOVA testi uygulanmıştır.

Tablo 3.4. Verilerin istatistiksel tanımlanması

		N	Ortalama	Std. sapma	Std. hata	Ortalama için % 95 güven aralığı		En küçük	En büyük
						Alt sınır	Üst sınır		
Na	HT	104	2,6793E3	1376,43044	1,34970E2	2411,5975	2946,9602	80,00	9830,00
	FT	9	2,7956E3	1145,05121	3,81684E2	1915,3913	3675,7198	408,00	4387,00
	TT	9	2,5150E3	756,30682	2,52102E2	1933,6511	3096,3489	918,00	3329,00
	Toplam	122	2,6757E3	1319,17811	1,19433E2	2439,2890	2912,1864	80,00	9830,00
K	HT	105	1,8801E2	98,21792	9,58509	169,0019	207,0171	23,00	476,00
	FT	9	2,1567E2	83,29766	27,76589	151,6384	279,6949	144,00	363,00
	TT	9	2,5433E2	178,91199	59,63733	116,8094	391,8573	17,00	515,00
	Toplam	123	1,9489E2	105,40727	9,50425	176,0716	213,7008	17,00	515,00
Ca	HT	105	5,3032E2	276,59257	26,99267	476,7963	583,8513	85,00	1703,00
	FT	9	3,1967E2	121,26108	40,42036	226,4571	412,8762	149,00	565,00
	TT	9	2,8111E2	162,55341	54,18447	156,1615	406,0607	29,00	470,00
	Toplam	123	4,9667E2	273,17899	24,63172	447,9138	545,4357	29,00	1703,00
Mg	HT	105	23,5543	6,76147	0,65985	22,2458	24,8628	8,70	43,30
	FT	9	19,0444	4,96415	1,65472	15,2287	22,8602	14,30	28,20
	TT	9	20,9667	10,91810	3,63937	12,5743	29,3591	3,40	37,70
	Toplam	123	23,0350	7,08007	0,63839	21,7712	24,2987	3,40	43,30
Ba	HT	105	0,3508	0,20421	0,01993	0,3112	0,3903	0,06	0,83
	FT	9	0,4033	0,32970	0,10990	0,1499	0,6568	0,07	0,92
	TT	9	0,4211	0,23454	0,07818	0,2408	0,6014	0,15	0,98
	Toplam	123	0,3598	0,21627	0,01950	0,3212	0,3984	0,06	0,98
Fe	HT	105	2,0627	2,42576	0,23673	1,5932	2,5321	0,33	19,59
	FT	9	1,2967	0,56247	0,18749	0,8643	1,7290	0,81	2,33
	TT	9	0,8033	0,49406	0,16469	0,4236	1,1831	0,43	1,92
	Toplam	123	1,9145	2,27838	0,20543	1,5078	2,3212	0,33	19,59
Cu	HT	105	0,3430	0,21141	0,02063	0,3020	0,3839	0,16	1,93
	FT	9	0,4111	0,46932	0,15644	0,0504	0,7719	0,17	1,64
	TT	9	0,2889	0,08448	0,02816	0,2240	0,3538	0,20	0,44
	Toplam	123	0,3440	0,23144	0,02087	0,3027	0,3853	0,16	1,93
Mn	HT	105	0,1033	0,03446	0,00336	0,0967	0,1100	0,00	0,31
	FT	9	0,1044	0,01130	0,00377	0,0958	0,1131	0,09	0,12
	TT	9	0,0878	0,03383	0,01128	0,0618	0,1138	0,00	0,11
	Toplam	123	0,1023	0,03336	0,00301	0,0963	0,1082	0,00	0,31

Tablo 3.4'ün devamı:

Zn	HT	105	1,9781	0,99701	0,09730	1,7851	2,1710	0,20	4,73
	FT	9	1,9533	1,02712	0,34237	1,1638	2,7428	0,31	3,33
	TT	9	2,8022	1,57954	0,52651	1,5881	4,0164	1,16	6,71
	Toplam	123	2,0366	1,06154	0,09572	1,8471	2,2261	0,20	6,71
Se	HT	105	0,9884	1,52527	0,14885	0,6932	1,2836	0,00	4,35
	FT	9	0,3400	1,02000	0,34000	-0,4440	1,1240	0,00	3,06
	TT	9	0,0000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
	Toplam	123	0,8686	1,46289	0,13190	0,6075	1,1297	0,00	4,35
Co	HT	105	0,00329	0,011457	0,001118	0,00107	0,00550	0,000	0,094
	FT	9	0,00167	0,005000	0,001667	-0,00218	0,00551	0,000	0,015
	TT	9	0,00511	0,015333	0,005111	-0,00668	0,01690	0,000	0,046
	Toplam	123	0,00330	0,011375	0,001026	0,00127	0,00533	0,000	0,094
Al	HT	105	1,7548	1,80668	0,17631	1,4051	2,1044	0,56	10,76
	FT	9	0,8878	0,36079	0,12026	0,6105	1,1651	0,52	1,48
	TT	9	0,7778	0,11222	0,03741	0,6915	0,8640	0,56	0,89
	Toplam	123	1,6198	1,70275	0,15353	1,3159	1,9238	0,52	10,76
Cd	HT	105	0,0010	0,00976	0,00095	-0,0009	0,0028	0,00	0,10
	FT	9	0,0000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
	TT	9	0,0000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
	Toplam	123	0,0008	0,00902	0,00081	-0,0008	0,0024	0,00	0,10
Cr	HT	105	0,2796	0,73949	0,07217	0,1365	0,4227	0,00	4,86
	FT	9	0,0967	0,14739	0,04913	-0,0166	0,2100	0,00	0,35
	TT	9	1,4611	2,12254	0,70751	-0,1704	3,0926	0,00	6,06
	Toplam	123	0,3527	0,92902	0,08377	0,1869	0,5185	0,00	6,06

N: numune sayısı

Tablo 3.5. Varyansların Homojenasyonu Testi

	Levene Statistic	df1	df2	Sig.
Na	0,420	2	119	0,658
K	6,784	2	120	0,002
Ca	1,341	2	120	0,266
Mg	2,412	2	120	0,094
Ba	2,879	2	120	0,060
Fe	1,608	2	120	0,205
Cu	3,253	2	120	0,042
Mn	0,455	2	120	0,635
Zn	0,235	2	120	0,791
Se	23,801	2	120	0,000
Co	0,892	2	120	0,413
Al	3,557	2	120	0,032
Cd	0,344	2	120	0,709
Cr	16,944	2	120	0,000

SPSS’de ANOVA analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 3.6’da özetlenmiştir. Tabloda yine son sütundaki yanılma ihtimali (Sig.) değerlerine bakılarak numuneler arasında istatistiksel bir farkın olup olmadığına karar verilebilir. Buna göre yine % 95 güven seviyesinde yanılma ihtimali değerleri % 5 (0,05)’ten küçükse gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır. Buna göre Tablo 3.6’da; Na için $0,902 > 0,05$ olduğundan HT, FT ve TT numune grupları arasında anlamlı bir fark yoktur. Tablo tüm metaller açısından bu şekilde değerlendirildiğinde 2 grup numunenin sadece Ca ve Cr içeriği arasında anlamlı farklılıkların olduğu görülmektedir. Geri kalan 12 metal için HT, FT ve TT arasında anlamlı bir farkın olmadığı ve grupların birbirlerine benzediği sonucuna varılabilir. Genel olarak ANOVA testi sonucunda HT, FT ve TT grubu numuneler arasında bir uyum vardır denilebilir.

Tablo 3.6 Tek yönlü ANOVA analizi

		Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	Sig.
Na	Gruplar arasında	363040,471	2	181520,235	0,103	0,902
	Gruplar içinde	2,102E8	119	1766427,690		
	Toplam	2,106E8	121			
K	Gruplar arasında	40657,416	2	20328,708	1,855	0,161
	Gruplar içinde	1314846,990	120	10957,058		
	Toplam	1355504,407	122			
Ca	Gruplar arasında	819083,113	2	409541,556	5,932	0,003
	Gruplar içinde	8285381,879	120	69044,849		
	Toplam	9104464,992	122			
Mg	Gruplar arasında	210,137	2	105,068	2,135	0,123
	Gruplar içinde	5905,403	120	49,212		
	Toplam	6115,540	122			
Ba	Gruplar arasında	0,059	2	0,030	0,632	0,533
	Gruplar içinde	5,647	120	0,047		
	Toplam	5,706	122			
Fe	Gruplar arasında	16,853	2	8,426	1,640	0,198
	Gruplar içinde	616,452	120	5,137		
	Toplam	633,305	122			
Cu	Gruplar arasında	0,068	2	0,034	0,631	0,534
	Gruplar içinde	6,467	120	0,054		
	Toplam	6,535	122			
Mn	Gruplar arasında	0,002	2	0,001	0,921	0,401
	Gruplar içinde	0,134	120	0,001		
	Toplam	0,136	122			
Zn	Gruplar arasında	5,697	2	2,849	2,594	0,079
	Gruplar içinde	131,779	120	1,098		
	Toplam	137,477	122			
Se	Gruplar arasında	10,811	2	5,406	2,592	0,079
	Gruplar içinde	250,275	120	2,086		
	Toplam	261,087	122			

Tablo 3.6.'nın devamı:

Co	Gruplar arasında	0,000	2	0,000	0,204	0,816
	Gruplar içinde	0,016	120	0,000		
	Toplam	0,016	122			
Al	Gruplar arasında	13,116	2	6,558	2,311	0,104
	Gruplar içinde	340,607	120	2,838		
	Toplam	353,723	122			
Cd	Gruplar arasında	0,000	2	0,000	0,084	0,919
	Gruplar içinde	0,010	120	0,000		
	Toplam	0,010	122			
Cr	Gruplar arasında	12,208	2	6,104	7,869	0,001
	Gruplar içinde	93,088	120	0,776		
	Toplam	105,296	122			

Birbirleriyle karşılaştırılacak gruplar ikiden fazla olduğunda hangi grupların birbirlerine benzerlik gösterdiği ya da göstermediği ANOVA testi içerisinde uygulanan 'Duncan Testi' ile tespit edilebilir. Her bir metal için Duncan Testi'nden elde edilen sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiştir.

ANOVA testinde Ca ve Cr içerikleri açısından numuneler arasında farklılıkların olduğu Tablo 3.7'deki Duncan Testi'nden daha iyi anlaşılmaktadır. Tablodan Ca ve Cr sonuçlarına bakıldığında grupların benzerlik açısından 1 ve 2 şeklinde iki gruba ayrıldığı görülmektedir. Buna göre Ca için TT ve FT birbirine benzerken HT grubu numuneler farklılık göstermektedir. Yani Ca açısından halk tarafından üretilen numuneler referans numunelerden farklıdır. Tablo 3.3'te ortalama Ca değerlerine bakıldığında HT ortalaması FT ve TT'den daha yüksektir. Dolayısıyla HT daha zengin Ca içermektedir denilebilir. Tablo 3.7'de geri kalan 12 element 1 grup altında toplandığından aralarında istatistiksel olarak bir fark yoktur. Sonuç olarak ANOVA testinden, halk tereyağlarıyla referans tereyağları arasında genel olarak bir fark yoktur sonucu çıkartılabilir.

Tablo 3.7. Gruplar arası bağlantı için Duncan Testi sonuçları

Na		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
TT	9	2515
HT	104	2679,3
FT	9	2795,6
Sig.		0,617

K		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
HT	105	188,01
FT	9	215,67
TT	9	254,33
Sig.		0,131

Ca			
Num.	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
TT	9	281,11	
FT	9	319,67	
HT	105		530,33
Sig.		0,71	1

Mg		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
FT	9	19,04
TT	9	20,97
HT	105	23,55
Sig.		0,125

Ba		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
HT	105	0,3508
FT	9	0,4033
TT	9	0,4211
Sig.		0,442

Fe		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
TT	9	0,803
FT	9	1,297
HT	105	2,063
Sig.		0,186

Cu		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
TT	9	0,289
HT	105	0,343
FT	9	0,411
Sig.		0,21

Mn		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
TT	9	0,0878
HT	105	0,1033
FT	9	0,1044
Sig.		0,235

Zn		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
FT	9	1,953
HT	105	1,978
TT	9	2,802
Sig.		0,053

Se		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
TT	9	0
FT	9	0,34
HT	105	0,988
Sig.		0,102

Co		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
FT	9	0,0017
HT	105	0,0033
TT	9	0,0051
Sig.		0,476

Cr			
Num.	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
FT	9	0,0967	
HT	105	0,2796	
TT	9		1,4611
Sig.		0,598	1

Al		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
TT	9	0,778
FT	9	0,888
HT	105	1,755
Sig.		0,167

Cd		
Num.	N	Subset for alpha = 0.05
		1
FT	9	0
TT	9	0
HT	105	0,001
Sig.		0,804

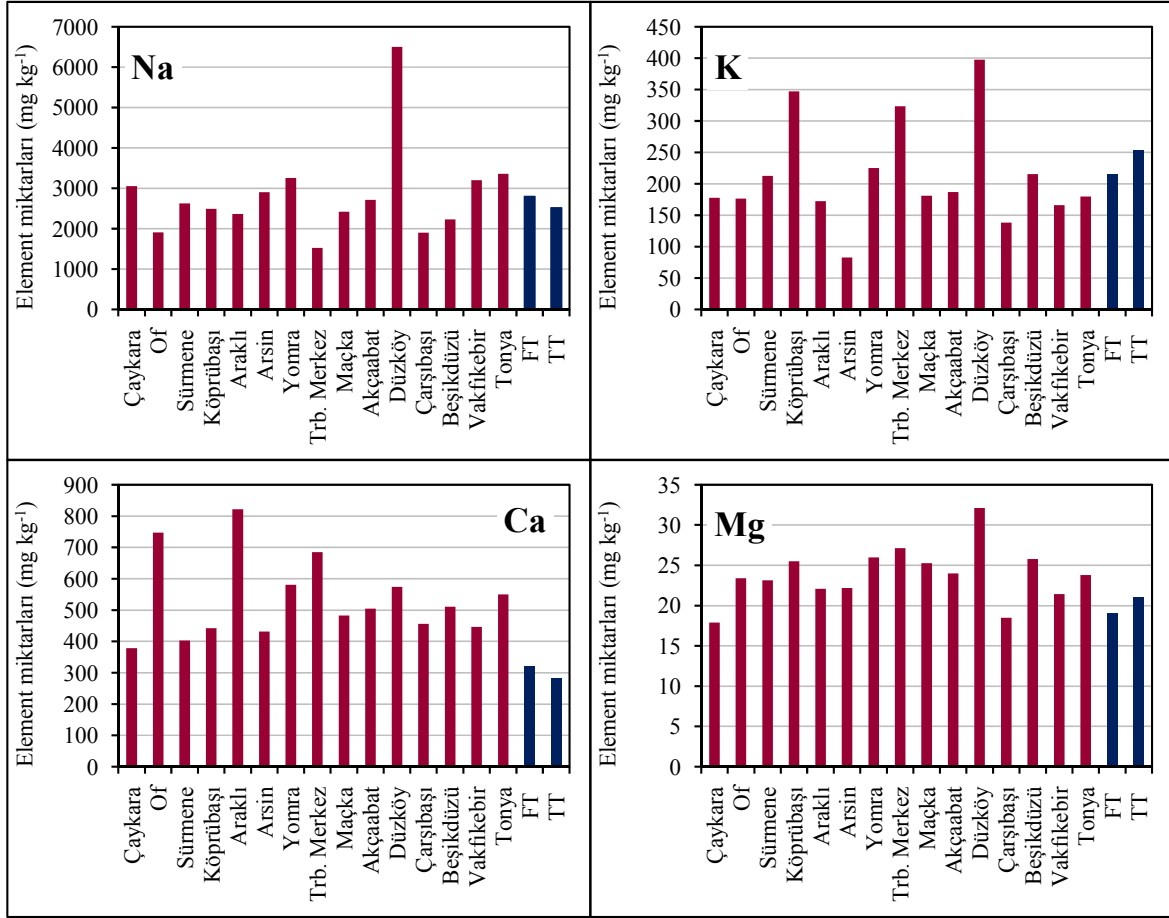
Bu çalışmada başka bir karşılaştırma şekli olarak yöreler birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Buna göre sonuçlar yöresel olarak birbirlerinden ayrılmış ve her bir metal için ortalama değerler hesaplanmıştır. Elde edilen ortalama değerlerle Şekil 3.6 ve 3.7'deki sütun grafikler çizilmiştir. Grafiklere genel olarak bakıldığında ANOVA testinden elde edilen sonuçlar aynı şekilde burada açıkça görülmektedir.

Şekil 3.6'da mineral element içeriklerine bakıldığında, yörelerin Na sonuçları arasında Düzköy hariç oldukça benzerlik göze çarpmaktadır. Düzköyden alınan numunelerin ortalama değeri diğerlerine göre oldukça yüksekken Trabzon Merkez'den alınanların ortalaması da en düşüktür. Ayrıca FT ve TT referans numuneleri de HT sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

Potasyum ortalamaları açısından Köprübaşı, Trabzon Merkez ve Düzköy numuneleri yüksek içeriğe sahipken Arsin ve Çarşıbaşı'ndan alınan numunelerde ortalama K değerleri en düşüktür. FT ve TT referans numuneler dahil olmak üzere tüm yöreler arasında genel bir uyum göze çarpmaktadır.

ANOVA testinde, daha açık olarak da Duncan testinde Ca için elde edilen sonuç Şekil 3.6'da açık şekilde görülmektedir. Yöreler kendi arasında, referans numunelerde kendi arasında homojenlik göstermektedir. Yani tek tek her bir yöreden elde edilen ortalamaların FT ve TT ortalamalarına benzerlik göstermediği açıkça görülmektedir. Diğer taraftan FT ve TT ise kendi arasında uyumludur. Bu sonuç aynı şekilde Tablo 3.6'daki Duncan Testi sonuçlarında da görülmektedir. Yöreler arasında Of, Araklı ve biraz da Trabzon Merkez bağıl olarak yüksek Ca içeriğine sahiptir.

Mg ortalamalarına bakıldığında yöreler arasında yine homojen bir dağılım göze çarpmaktadır. En yüksek içerik Düzköy'den alınan numunelerde iken diğer yörelerden alınan numuneler birbirine yakın içeriğe sahiptir. Ayrıca FT ve TT ortalamaları yörelere göre nispeten daha düşük görünmesine rağmen benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.6. Yöresel olarak tereyağlardaki mineral element içeriklerinin karşılaştırılması

Şekil 3.7’de yöreler eser element açısından karşılaştırıldığında, yine Duncan testi sonuçları burada da doğrulanmaktadır. Duncan Testi’nde Pb ve Cr hariç HT, FT ve TT’nin eser element dağılımları benzerlik göstermektedir.

Yörelerin Ba içerikleri değişkenlik göstermektedir. En yüksek içerik Çaykara ilçesinden alınan numnelerde, en düşük içerik de Trabzon Merkez’den alınan numnelerde gözlenmiştir. Şekil 3.7’ye bakılarak HT, FT ve TT arasındaki uyum sağlıklı bir şekilde görülemeyebilir. İşte bu noktada istatistiksel yaklaşımlar net karar vermede oldukça faydalıdır. Nitekim ANOVA testinde gruplar arasında Ba açısından kayda değer bir farkın olmadığı sonucuna varılmıştı. Tablo 3.7’de Ba için Duncan Testi’nde 3 grubun da aynı sütunda birleştiği görülmektedir. Duncan Testi grupların ortalamalarını baz alır. Bu nedenle yöreler arasında heterojen bir görüntü olsa bile ortalama değerler HT, FT ve TT’yi aynı grup içerisine dahil eder. Şekil 3.7’deki Ba grafiğine yörelerin komple ortalamaları göz önünde bulundurularak bakıldığında benzerlikten bahsedilebilir.

Mn açısından yöreler ve referans numuneler arasındaki dağılımın son derece homojen olduğu açık şekilde görülmektedir. En yüksek ortalama Mn içeriği Düzköy'den alınan numunelerde en düşük ise Köprübaşı'ndan alınan numunelerdedir.

Yörelerin Co içeriklerini değerlendirebilmek için çok fazla veri olmamakla birlikte burada da grafiğe bakarak sağlıklı karar vermek oldukça güçtür. Dolayısıyla istatistik yine sağlıklı sonuç için gereklidir. Co için Duncan Testi'nde gruplar arasında bir uyum olduğu sonucuna varılmıştı. Gerek Co değerlerinin çok düşük olması gerekse de az sayıda numunede tayin edilebilmesinden dolayı istatistiksel olarak bir farkın olmayışı sonucuna varılmıştır. Burada Çaykara'dan alınan numunelerde ortalama Co değerinin diğerlerine göre çok yüksek bulunması dikkat çekicidir.

Fe değerlerine bakıldığında gruplar arasında sanki bir fark varmış gibi görünmektedir. Numunelerin geneli birbirine benzerken birkaç numunede yüksek Fe içeriğinin oluşu ortalama değerleri etkilemektedir. İstatistiksel olarak gruplar arasındaki fark anlam taşımamasına rağmen Şekil 3.7'ye bakıldığında bir fark olması gerektiği düşünülebilir. Ancak istatistiksel yaklaşımlar her zaman daha doğru olarak kabul edilmelidir. Burada özellikle Köprübaşı, Düzköy, Çarşıbaşı ve Vakfikebir'den alınan numuneler için ortalama Fe değerleri diğerlerine göre çok yüksektir ve dolayısıyla ortalamayı etkilemektedir. Ancak geri kalan 11 yöre arasında benzerlik yüksek olduğundan genel olarak HT, FT ve TT arasındaki benzerlik yüksektir denilebilir.

Zn ortalamalarına bakıldığında her üç grup arasında bir uyumun olduğu açık şekilde görülmektedir. Yöreler arasında Of ve Araklı'dan alınan numuneler yüksek Zn içeriği ile öne çıkarken Trabzon Merkez'den alınanlarda en düşüktür. Genel ortalamamalar baz alındığında HT, FT ve TT arasında farkın olmadığı kolayca söylenebilir.

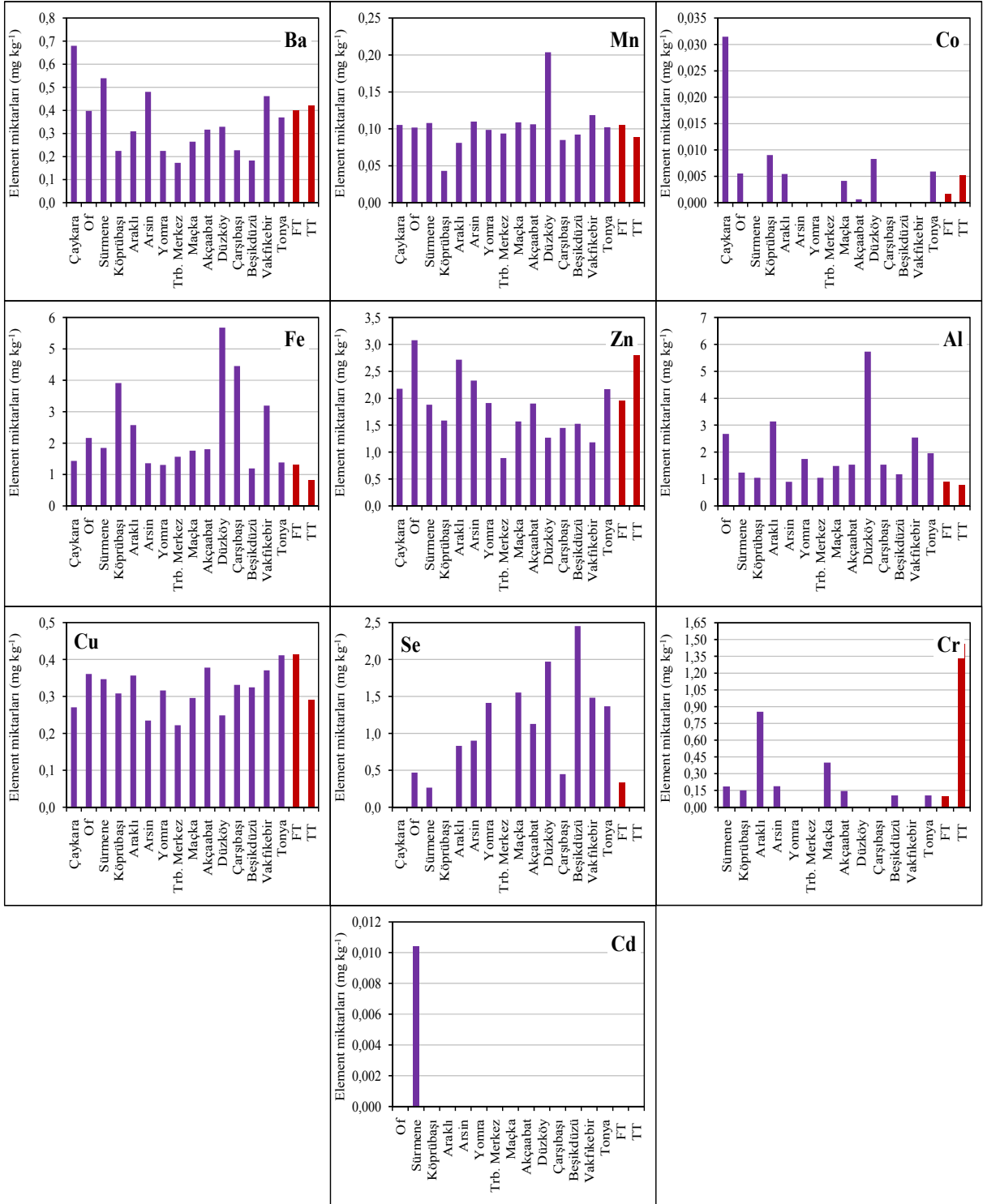
Al içeriklerinde Düzköy başta olmak üzere Of ve Araklı yörelerinden toplanan numunelerde ortalama değerler yüksektir. FT ve TT kendi arasında uyumlu iken HT ortalaması farklı gibi görünmektedir. Ancak Duncan Testi'nde farkın anlamlı olmadığı görülmektedir. Tablo 3.6'da gruplar arasındaki farkın ne kadar anlamlı olduğu ya Sig. değerlerine bakarak söylenir. Al için bu değer 0,167'dir. Bu değer 0,05'ten (% 95 güven seviyesinde) ne kadar çok büyükse farkın olmadığına dair verilen karar o kadar büyük anlam taşır. Örneğin Na için Sig. değeri 0,617'dir. Dolayısıyla “numuneler arasında Na açısından bir fark yoktur” sonucu, “Al açısından bir fark yoktur” sonucundan çok daha fazla anlamlıdır.

Cu sonuçları yöreler arasında bir uyumun olduğunu açıkça gösterdiği gibi yörelerin referans numuneleri ile ve ayrıca referansların da kendi arasında uyumlu olduğunu da göstermektedir. Duncan testinde de bu uyum Sig. değerinin 0,21 oluşundan görülmektedir.

Se sonuçları yöreler açısından değişkenlik göstermektedir. Trabzon Merkez ve Köprübaşı numunelerinde Se içeriği tayin sınırının altında iken özellikle Beşikdüzü ve Düzköy numunelerinde bağıl olarak yüksek bulunmuştur. Referans numunelerden TT'de gözlenememiş fakat FT'de ortalama olarak bir miktar Se mevcuttur.

Cd için değerlendirilecek kadar veri elde edilememiştir. Sadece Sürmene yöresindeki tek numunede Cd tayin edilebilmiş diğer numunelerde tayin sınırının altında kalmıştır. Dolayısıyla gruplar arasında bir ilişki kurulamaz.

Duncan Testi'nde de belirtildiği gibi Cr içerikleri açısından gruplar arasında bariz bir fark vardır. Bu fark çok büyük oranda TT'deki yüksek içerikle ilişkilendirilebilir. Grafikten FT ve HT grubu numunelerin birbirine benzediği görülmektedir. Yörelerden ortalama olarak en yüksek Cr içeriğine Araklı'dan toplanan numunelerde rastlanırken çoğu yörede Cr tayin edilememiştir.



Şekil 3.7. Yöresel olarak tereyağlarındaki eser element içeriklerinin karşılaştırılması

İstatistiksel olarak grupları benzerliklerine göre kıyaslayan başka bir test şekli de “Kümeleme Analizi” dir. Kümeleme analizinde türlerin karşılaştırılması için paket program tarafından ‘Dendogram’ adı verilen grafikler çizilir ve bu grafikler üzerinde istatistiksel yorumlar yapılır.

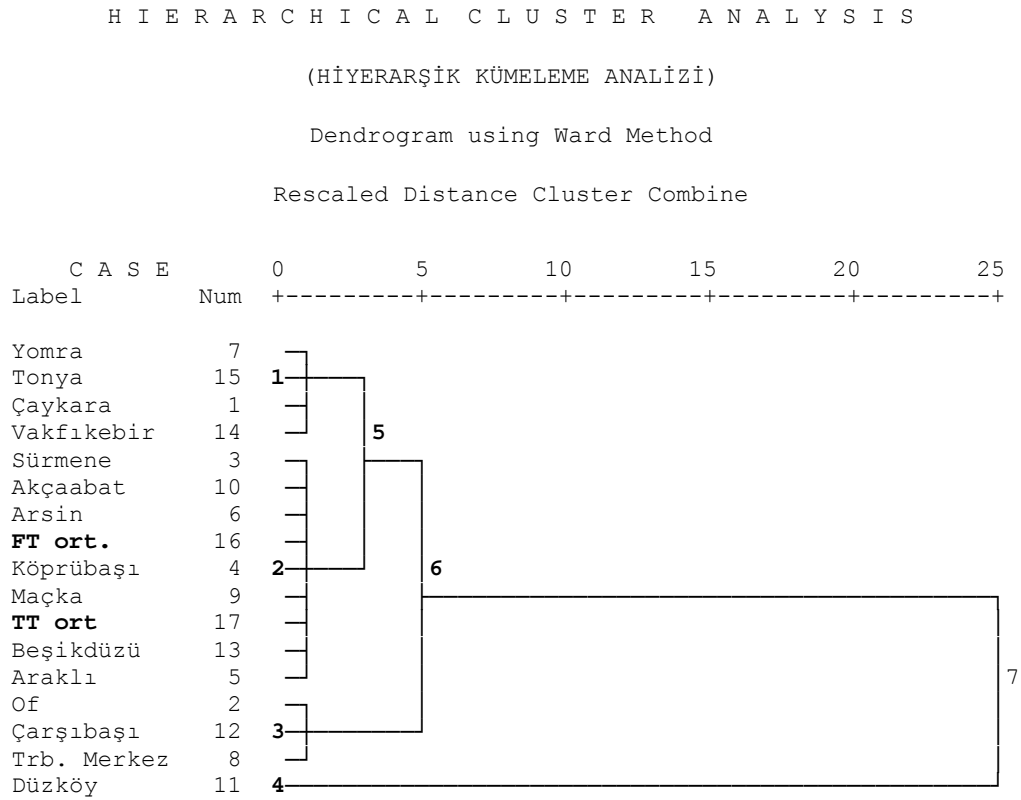
Şekil 3.8’de SPSS 16.0 paket program yardımıyla kümeleme analizinden elde edilen dendogram görülmektedir. Burada 15 yöre ve 2 de referans numune olmak üzere 17 farklı numune görülmektedir. Bunlar 1–17 arasında numaralandırılmıştır. Yukarıdan aşağıya inildikçe benzerlik azalmaktadır. Ayrıca 0–25 skalasında soldan sağa doğru gidildikçe yani sayı değeri arttıkça da benzerlik boyutu küçülmektedir. Şekil 3.8’de başlıca 7 grup vardır. Bu gruplar benzerliklerine göre sıralanmıştır. Buna benzerliklerine göre bu gruplar sırasıyla şunlardır:

1. Grup; Yomra, Tonya, Çaykara ve Vakfikebir (Toplam 4 elemanlı grup)
2. Grup; Sürmene, Akçaabat, Arsin, FT ort., Köprübaşı, Maçka, TT ort., Beşikdüzü ve Araklı (Toplam 9 elemanlı grup)
3. Of, Çarşıbaşı ve Trb. Merkez (Toplam 3 elemanlı grup)
4. Düzköy (Toplam 1 elemanlı grup)
5. 1 ve 2 nolu grupların oluşturduğu yeni bir grup
6. 5 ve 3 nolu grupların oluşturduğu grup
7. 4 ve 6 nolu grupların oluşturduğu grup

Burada dikkati çeken en önemli nokta, Düzköy’den alınan numunelerin kendi başına bir grup oluşturması ve diğer gruplardan çok farklı karakter taşımasıdır. Bölüm 3.1.1’de de belirtildiği gibi bu yöreden alınan bazı numunelerde bazı metaller çok yüksek bulunmuştur. Ortalama değerler hesaplandığında bu yörede Na, K, Mg, Mn, Fe ve Al değerleri diğer yörelere göre en yüksek seviyededir. Bu durum dendogramda açıkça bir kez daha kanıtlanmıştır. Dendogramda Düzköy numuneleri diğerlerine göre bariz farklılık göstermektedir. Özellikle yukarıda bahsedilen metaller açısından yüksek içeriğin sebebinin araştırılması gerekir. Düzköy yolu üzerindeki Akçaabat sanayi sitesinin varlığının metal içeriğine etki edip etmediği konusunun irdelenmesi gerekebilir.

Dendogramda içerik açısından birbirlerine en çok benzeyen yöreler 1 nolu grubu oluşturan Yomra, Tonya ve Çaykara yöreleridir. Daha sonra 2 nolu grubu oluşturan yöreler birbirlerine benzerlik göstermektedir. Burada dikkati çeken bir diğer husus da, TT ve FT referans numunelerinin 2 nolu grup üyelerine benzerlik göstermesidir. Ayrıca her iki referans da aynı grupta yer aldığından birbirleriyle de benzerlik göstermektedirler. Daha

sonra Of, Çarşıbaşı ve Trb. Merkez yöreleri birbirleriyle benzerlik göstermektedir. Bu şekilde gruplar oluşturulduktan sonra gruplar arası ilişkiler de benzerliklerine göre gruplandırılmıştır. Buna göre 1 ve 2 nolu gruplar öncelikle benzeşirken daha sonra 1 ve 2 nolu grupları kapsayan 5 nolu grupta 3 nolu grup benzeşerek 6 nolu büyük grubu oluşturmaktadır. Dendrogramdan da görüldüğü gibi en son bu 6 nolu büyük grupla tek başına bir grup oluşturan Düzköy numunesi (4 nolu grup) ilişkilendirilmektedir. Dolayısıyla Düzköy numunesi benzerlikten ziyade oldukça farklılık göstermektedir.



Şekil 3.8. Yöresel olarak hesaplanan ortalama değerlere uygulanan kümeleme analizi için çizilen dendrogram

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Trabzon ve yöresindeki toplam 15 ilçeden halkın ürettiği ve pazarlarda sattığı tereyağı numunelerinden toplam 105 adet toplanmış, içerdikleri mineral ve eser elementlerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo ve grafiklerle gösterildikten sonra kendi aralarında yorumlanıp literatürle karşılaştırılmıştır. Daha sonra sonuçlar yöresel olarak birbirleriyle ve referans olarak toplanan iki grup numune ile de karşılaştırılmıştır. Ayrıca karşılaştırılmalarda farkların ya da benzerliklerin daha fazla anlam ifade etmesi için verilere 2 farklı istatistiksel test uygulanmıştır.

Bu çalışmada öne çıkan bazı sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- 105 numunenin mineral element olarak Na, Ca ve Mg içerikleri K'a göre daha homojen dağılmıştır. HT83 ve HT103 kodlu numunelerin Na içeriği, HT7, HT8, HT26, HT28 ve HT56 kodlu numunelerin Ca içeriği ve HT69 kodlu numunenin de bağıl olarak Mg içeriği yüksek bulunmuştur.
- Eser element açısından Ba ve Zn içerikleri heterojen dağılırken diğer metaller açısından numuneler homojen sayılabilecek bir dağılım göstermiştir. HT56, HT82 ve HT86 kodlu numunelerde bağıl olarak yüksek Fe içeriğine rastlanmasına rağmen, herhangi bir numunenin demir kirliliğine maruz kaldığı sonucuna varılamamıştır. Ayrıca Fe sonuçları literatürle de uyusmaktadır.
- Cu için ortalama değerler literatürle uyurken HT99 kodlu numunede ortalamanın çok üzerinde Cu içeriği gözlenmiştir. Cu dağılımları genel olarak homojen dağılım gösterirken ortalamadan sapan bazı numunelerin dikkate alınmasının doğru olacağı düşünülmektedir.
- HT82 kodlu numunede bağıl olarak yüksek Fe ve Mn içeriğine rastlanmıştır. Dolayısıyla bu numunenin alındığı Düzköy yöresinin incelenmesi ve olası bir metal kirliliğinin araştırılması gerekliliği ortaya konulmuştur.
- Yörelerin ortalama Mn ve Zn içeriği literatürle uyumlu bulunmuş ve bu metallere kaynaklanan herhangi bir kirlilik ihtimali saptanamamıştır.
- Se birçok numunede gözlenememişken tayin edilen numunelerde Se konsantrasyonlarının literatürdeki sonuçlardan daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.

- Birçok numunede Co tayin sınırının altında kalırken HT1 kodlu numunede bağıl olarak yüksek Co gözlenmiştir. Ancak ortalama değerler göz önüne alındığında sonuçların literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir.
- HT25, HT43, HT79, HT82 ve HT98 kodlu numunelerde diğerlerine göre çok daha yüksek Al içeriği tespit edilmiştir. Ortalama Al değerinin $1,75 \text{ mg kg}^{-1}$ olduğu düşünüldüğünde bu numunelerde bir Al kirliliği olma ihtimali üzerinde durulmuştur. Bu çalışmada elde edilen Al sonuçları literatüre göre daha yüksek görünmektedir. Ayrıca Al değeri yüksek çıkan bazı numunelerin üretiminde Al kapların kullanıldığı tespit edilmiş olup olası bir Al kirliliği riski tartışılmıştır.
- 105 tereyağı numunesi içerisinde sadece bir numunede Cd tayin edilebilmiş diğer numunelerde tayin sınırının altında kalmıştır. HT17 kodlu numunede $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ Cd tayin edilmesine rağmen herhangi bir Cd kirliliği konusunda bir sonuca varılamamıştır.
- HT8, HT9, HT24 ve HT52 kodlu numunelerin yüksek Cr içeriğine sahip olduğu belirlenmiş, ortalama değer $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$ olduğu düşünüldüğünde bu yüksek Cr içerikli numunelerin gözden geçirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır. Ancak elde edilen sonuçlardan tam olarak bir Cr kirliliğinin olduğu ortaya konulamamıştır.
- HT, FT ve TT grubu tereyağların birbirleriyle karşılaştırılmasında gerek çizilen grafiklerden ve gerekse uygulanan ANOVA analizinden gruplar arasında genel olarak bir uyumun olduğu, sadece Ca ve Cr açısından benzerliğin olmadığı, diğer metaller açısından da gruplar arasında anlamlı farkların olmadığı tespit edilmiştir.
- Yöresel olarak tereyağı numuneleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, kümeleme analizi ile Düzköy'den alınan tereyağlarının diğer yörelere göre metal içerikleri açısından farklılıklarının olduğu tespit edilmiştir. Düzköy yöresinden alınan numunelerin ortalama değerleri dikkate alındığında Na, K, Mg, Mn, Fe ve Al değerlerinin diğer yörelere göre en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla çok sayıda numuneyle ve çevresel analizlerle bu yörenin daha detaylı incelenmesi gerektiğine karar verilmiştir.

Sonuç olarak; Trabzon ve yöresinde halkın üretip tükettiği ve pazarlarda sattığı tereyağlarının içerdiği bazı elementler açısından kirlilik riski taşıdığı ve özellikle Al açısından detaylı incelenmesi gerektiği sonucuna varılmaktadır. Her ne kadar literatüre göre mineral elementler yüksek olsa da bunun bir zenginlik olduğu düşünülmekte, fakat diğer taraftan ağır metal kirliliği açısından bir riskin oluştuğu da göz ardı edilmemesi

gereken önemli bir nokta olduğu vurgulanmalıdır. Bu açıdan halkın çok daha fazla bilinçlendirilmesi, üretim ve pazarlama standartlarının geliştirilmesi ve genel gıdalar konusunda ilgili birimlerin çok daha duyarlı olması gerekmektedir. Yöremizde çok önemli bir sektörü oluşturan süt ve süt ürünleri üretimi ve pazarlaması konusunda daha profesyonelce yaklaşımların sergilenmesi hem ülke ekonomisi hem de insan sağlığı açısından mutlak gereklilik arz etmektedir.

Bilindiği gibi gıda örneklerindeki elementlerin ana kaynağı çevredir. Elementler gıda maddelerine beslenme zinciri, üretim ve depolama gibi aşamalarda dahil olurlar. Bu nedenle çeşitli gıda örneklerindeki tayin elementinin kaynağını bulmak, kontrol etmek ve kirlilik olup olmadığına karar verebilmek için örnekle doğrudan ve dolaylı olarak bağlantılı olabilecek çevresel kaynakların (örneğin toprak, su, gübre, pestisit, havadaki partikül, civardaki fabrika atıkları v.s) analizleri son derece önemlidir.

5. KAYNAKLAR

- Afzali, D., Mostafavi, A., Taher, M. A. ve Moradian, A., 2007. Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination of Trace Amounts of Copper after Separation and Preconcentration onto TDMBAC – Terated Analcime Pyrocatechol – Immobilize Talanta, 71, 971 – 975.
- Alberti-Fidanza, A., Burini, G. ve Perriello, G., 2002. Trace Elements in Foods and Meals Consumed by Students Attending the Faculty Cafeteria. The Science of the Total Environment, 287, 133-1490.
- Altınışık, M., Spektroskopik Analiz Yöntemleri, <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/45-uzm-02.pdf> , 18 Eylül 2010.
- Anonymous, 2003. Heavy Metals and Pesticides Residue in the Foodstuff. Auroville Innovative Urban Man-agement IND-015.Annexes, Final Report.
- Araujo, G. C. L., Gonzalez, M. H., Ferreira, A. G., Nogueira, A. R. A. ve Nobrega, J. A., 2002. Effect of Acid Concentration on Closed – Vessel Microwave – Assisted Digestion of Plant Materials. Spectrochimica Acta Part B, 57, 2121 – 2132.
- Balaji, T., Acharya, R. N., Nair, A. G. C., Reddy, A. V. R., Rao, K.S., Naidu, G. R. K. Ve Manohar, S. B., 2000. Determination of Essential Elements in Ayurvedic Medicinal Leaves by k₀ Standardized Instrumental Neutron Activation Analysis. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 243, 783 – 788.
- Baysal, A., 2002. Beslenme, 9. Baskı, Hatiboğlu Yayınevi, no: 93, Ankara, 107-149.
- Baytak, S. ve Türker, A. R., 2006. Determination of Lead and Nickel in Environmental Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Column Solid – Phase Extraction on Ambersorb – 572 with EDTA. Journal of Hazardous Materials B, 129, 130 –136.
- Benincasa, C., Lewis, J., Perri, E., Sindona, G. ve Tagarelli, A.,2007. Determination of Trace Element in Italian Virgin Olive Oils and their Characterization According to Geographical Origin by Statistical Analysis, Analytica Chimica Acta 585, 366–370
- Biego, G.H., Joyeux, M., Hartemann, P. ve Debry, G., 1998. Daily Intake of Essential Minerals and Metallic Micropollutants from Foods in France. The Science of the Total Environment, 217, 27 – 36.
- Bhatnagar, S. ve Natchu, U. C. M., 2004. Zinc in Child and Disease. Indian Journal of Pediatrics, 71, 991 – 995.
- Burguera, M. ve Burguera, J. L., 1998. Microwave – Assisted Sample Decomposition in Flow Analysis. Analytica Chimica Acta, 366, 63 – 80.

- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka, H. ve Gorecki, H., 2005. Bioavailability of Heavy Metals from Polluted Soils to Plants, Sci. Total Environ., 337, 175–182.
- Christian, G.D. , 1944. Analytical Chemistry, John Willey & Sons Inc. Canada.
- Cindric, I.J., Zeiner, M. ve Steffan I., 2007. Trace Elemental Characterization of Edible Oils by ICP– AES and GFAAS, Microchemical Journal 85, 136–139.
- Coni, E., Caroli, S., Lanni, D. ve Bocca, A., 1994. Methodological Approach to the Assessment of Trace Elements in Milk and Dairy Products, Food Chemistry 50, 203-210.
- Çakmak Zeki, 1999. Kümeleme Analizinde Geçerlilik Problemi ve Kümeleme Sonuçlarının Değerlendirilmesi, Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, Sayı:3, Kasım, 187-205.
- Day Jr, P.A. ve Underwood, A.L. , 1991. Quantitative Analysis , Prentice-Hall Inc. A.Simon & Schuster Company, New Jersey.
- Demirci, M., 2003. Gıda Kimyası, Rebel Yayıncılık, 2. Baskı, Tekirdağ, 197-198.
- Demirözü-Erdinç, B. ve Saldamlı, İ., 2000. Variation in Some Heavy Metals During the Production of White Cheese, International Journal of Dairy Technology, 3, 96-99.
- Diaz – Alarcón, J. P., Navarro – Alarcón, M., López – Garcia de la Serrana, H. ve López – Martinez, M. C., 1996. Determination of Selenium in Cereals, Legumes and Dry Fruits from Southeastern Spain for Calculation of Daily Dietary Intake. The Science of the Total Environment, 184, 183 – 189.
- Dolan, S. P. ve Capar, S. G., 2002. Multi – element Analysis of Food by Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry. Journal of Food Composition and Analysis, 15, 593 – 615.
- Donma, O. ve Donma, M. M., 2005. Cadmium, Lead and Phytochemicals. Medical Hypotheses, 65, 699 – 702.
- Dökmeci, İ., 2001. Toksikoloji, Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi, Nobel Tıp Kitabevleri, 3. baskı, İstanbul, s. 361
- Duffus, J. H. , 2002. “Environmental toxicology”, New York : Wiley, 1980, Second Edition.
- Ekholm, P., Reinivuo, H., Matilla, P., Pakkala, H., Koponen, J., Happonen, A., Hellström, J. ve Ovaskainen, M. L., 2007. Changes in the Mineral and Trace Element Contents of Cereals, Fruits and Vegetables in Finland. Journal of Food Composition and Analysis, 20, 487 – 495.
- Ertaş, H. ve Ertaş, F. N., 2001. Örnek hazırlama teknikleri, Eser analiz yaz okulu kitabı, ed: Henden, E., Gökçel, İ. ve Ertaş, F. N, Ege Üniversitesi, İzmir.

- European Commission DG ENV. E3 Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, 2002. "Heavy Metals in Waste" February, Danimarka.
- Everitt, B., 1993. Cluster Analysis for Applications, Academic Press, New York.
- Fırat S. Ü., 1997 . Kümeleme Analizi: İstihdamın Sektörel Yapısı Açısından Avrupa Ülkelerinin Karşılaştırılması, İ.Ü. Sosyal Bilimler Dergisi, Cilt: III, Sayı:2, Temmuz, s.50-59.
- Gambelli, L., Belloni, L., Ingrao, G., Pizzoferrato, L. ve Santaroni, G. P., 1999. Minerals and Trace Elements in Some Italian Dairy Products. Journal of Food Composition and Analysis, 12, 27-35.
- Garcia, M.I.H., Puerto, P.P., Baquero,M.F., Rodriguez,E.R., Martin,J.D. ve Romero, C.D., 2006. Mineral and Trace Element Concentrations of Dairy Products from Goats' Milk Produced in Tenerife (Canary Islands). Int. Dairy Journal 16, 182-185.
- Gbadebo, A.M., Babalola, O.O. ve Ajigbotesho, F.L., 2010. Selenium Concentration in Food and Blood of Residents of Abeokuta Metropolis, Southwestern Nigeria Journal of Geochemical Exploration 107, 175–179.
- Gündoğdu, A., 2005. Doğu Karadeniz Bölgesinde Yetişen Karalahanalarda (*Brassica oleracea var. acephala*) Bazı Element Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gündüz, T. , 2003. Enstrümental Analiz, Ankara Ü. Yayınları, Ankara.
- Gündüz, T., 2002. İnrümental Analiz, 6. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 533-619.
- Gündüz, T., 2004. Çevre Sorunları, 3. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Gündüz, T., 2004. İnrümental Analiz, 7. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 533-614 s.
- Haris, C. , 1994. Analitik Kimya, Çev. G.Sümer, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- He, F. J. ve MacGregor, G. A., Beneficial Effects of Potassium. BMJ, 323, 497 – 501, <http://www.bmj.com>, 4 Şubat 2009.
- Hejtmankova, A., Kucerova, J., Miholova, D., Kolihova, D. ve Orsak, M., 2002. Levels of Selected Macro and Microelements in Goat Milk from Farms in the Czech Republic. Czech J. Anim. Sci., 47,6, 253–260.
- Hura, C., 2002. Chemical Contaminants in Romania, Ed. CERMI, Iasi, Romania.
- Issaq, H.J. ve Zielinski, W.L., 1974. Anal. Chem., 46, 1328.
- Jin, Q., Liang, F., Zhang, H., Zhao, L., Huan, Y. ve Song, D., 1999. Application of Microwave Techniques in Analytical Chemistry. Trends in Analytical Chemistry, 18, 479-484.

- Joint FAO/WHO, 1999. Expert Committee on Food Additives. Summary and Conclusions, 53rd meeting, Rome, 1-10 June.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. Metallerin Çevresel Etkileri, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, <http://www.metalurji.org.tr/dergi>.10 Mart 2010.
- Karadeniz, T., 2004. Şifalı Meyveler, Burcan Ofset Matbaacılık Sanayi, Ordu.
- Karavoltos, S., Sakellari, A., Dassenakis, M. ve Scoullou, M., 2008. Cadmium and Lead in Organically Produced Foodstuffs from the Greek Market, *Food Chemistry*, 106, 2, 843-851.
- Kars, A., 2007. Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Kesim, M., Gıda Teknolojisi, A.Ü., Açıköğretim Fakültesi, 84-85.<http://books.google.com>, 9 Ekim 2010.
- Khairiah, J., Zalifah, M.K., Yin, Y.H. ve Aminah, A., 2004. The Uptake of Heavy Metals by Fruit Type Vegetables Grown in Selected Agricultural Areas, *Pakistan J. Biol. Sci.* 7, 1438–1442.
- Khandare, A. L. ve Rao, G. S., 2006. Uptake of Fluoride, Aluminum and Molybdenum by Some Vegetables from Irrigation Water. *J. Hum. Ecol.*, 19, 4, 283 – 288.
- Kučak, A. ve Blanuša, M., 1998. Validation of Microwave Digestion Method for Determination of Trace Metals in Mushrooms, *Arh hig rada toksikol*, 49, 335 –342.
- Kuss. H. M., 1992.Applications of Microwave Digestion Technique for Elemental Analyses. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343, 788 – 793.
- Lante, A., Lomolino, G., Cagnin, M. ve Spettoli, P., 2006. Content and Characterisation of Minerals in Milk and in Crescenza and Squacquerone Italian Fresh Cheeses by ICP-OES. *Food Control* 17, 229-233.
- Li, S. ve Deng, N., 2003. Speciation Analysis of Iron in Traditional Chinese Medicine by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32, 51 – 57.
- Lopez, F. F., Cabrera, C., Lorenzo, M. L. ve Lopez, M. C., 2000. Aluminium Levels in Spices and Aromatic Herbs. *The Science of the Total Environment*, 257, 191 – 197.
- Lorr, M., 1983. Cluster Analysis for Social Sciences. San Francisco: Jossey-Bass.
- Majer, J.R. ve Khalil, S.E.A., 1981. *Anal. Chim. Acta*, 126, 175.

- Marin, S.R., 2000. Sample Preparation Techniques for Elemental Analysis in Aqueous Matrices. Ed: R. A. Meyers, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Newyork, 1 – 21.
- Massee, R. et al., 1981. Anal. Chim. Acta, 127, 181.
- Matusiewicz, H., 1994. Development of a High Pressure / Temperature Focused Microwave Heated Teflon Bomb for Sample Preparation. Anal. Chem., 66, 751 – 755.
- Mendil, D., 2006. Mineral and Trace Metal Levels in Some Cheese Collected from Turkey. Food Chemistry, 96, 532–537.
- Mendil, D. Uluözlü, Ö.D., Tüzen, M. ve Soylak, M., 2009. Investigation of the Levels of Some Element in Edible Oil Samples Produced in Turkey by Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 165, 724–728.
- Merdivan, M., Yılmaz, E., Hamamci, C. ve Aygun, R. S., 2004. Basic Nutrients and Element Contents of White Cheese of Diyarbakır in Turkey. Food Chemistry, 87, 163-171.
- Mertz, W., 1987. Trace Elements in Human And Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork.
- Minczewski, J., Chwatowska, J. ve Dybezyński, R., 1982. . Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood, New York, 69, 8, 543.
- Müller, M., Anke, M. ve Illing-Günther, H., 1998. Aluminium in Foodstuffs, Food Chemistry, 61, 4, 419–428.
- Naidu, G. R. K., Denschlag, H. O., Mauerhofer, E., Porte, N. ve Balaji, T., 1999. Determination of Macro, Micro Nutrient And Trace Element Concentrations in Indian Medicinal and Vegetable Leaves Using Instrumental Neutron Activation Analysis. Applied Radiation and Isotopes, 50, 947 – 953.
- Narin, A., Tuzen M. ve Soylak, M., 2004. Aluminium Determination in Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Solid Phase Extraction On Amberlite Xad – 1180 / Pyrocatechol Violet Chelating Resin. Talanta, 63, 411 – 418.
- Omurtag, A.C., 1963. Tereyağlarda Dekompozisyon, Ankara Üniversitesi Basımevi, 3-4.
- Özdamar, K., 2002. Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi-1, SPSS-MINITAB, Kaan Kitabevi 4. Baskı,
- Özdemir, S., Dündar, M. S., Şengörür B. ve Senol A. S., 2009. Lead and Zinc Content of Cows' Milk Affected by Varying Traffic Density. International Journal of Environment and Pollution, 36,4, 411 – 417.

- Paclovic, I., Sikiric, M., Havranek, J., Plavljanic, L.N. ve Brajenovic, N., 2004. Lead and Cadmium Levels in Raw Cow's Milk from an Industrialised Croatian Region Determined by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Czech J. Anim. Sci., 49, 4, 164–168.
- Pappa, E.C., Pappas, A.C. ve Surai, P.F., 2006. Selenium Content in Selected Foods from the Greek Market and Estimation of the Daily Intake, Science of the Total Environment, 372, 100–108.
- Park, Y. W., 2000. Comparison of Mineral and Cholesterol Composition of Different Commercial Goat Milk Products Manufactured in USA. Small Ruminant Research, 37, 115-124.
- Patnaik, P., 2004. Dean's Analytical Chemistry Handbook, McGraw-Hill, Second Edition, Newyork, 8.1-8.35.
- Rico, L. G., Perez, J. L. ve Marini, M. E. J., 2007. Content and Daily Intake of Copper, Zinc, Lead, Cadmium and Mercury from Dietary Supplements in Mexico. Food and Chemical Toxicology, 45, 1599 – 1605.
- Robertson, D. E., 1968. Anal. Chem., 40, 1067.
- Robertson, D.E., 1972. Contaminasyon Problems in Trace Elements Analysis and Ultrapurification, New York, 207 s.
- Saldamlı, İ., 1998. Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, s. 384-410.
- Sanchez-Castillo, C. P., Dewey, P. J. S., Aguirre, A., Lara, J. S., Vaca, R., de la Barra, P. L., Ortiz, M., Escamilla, I. ve James, W.P.T., 1998. The Mineral Content of Mexican Fruits and Vegetables, Journal of Food Composition and Analysis, 11, 340–356.
- Sandel, E.B. ve Onishi, H., 1978. Photometric Determination of Traces-of Metals-General Aspects, Wiley, New York.
- Srogi, K., 2006. A Rewiev: Application of Microwave Techniques for Environmental Analytical Chemistry. Analytical Letters, 39, 1261 – 1288.
- Skoog, D.A., Holler, J.F. ve Nieman, T.A., 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, 5. baskı, Saunders, Philadelphia. Çeviri Ed.: Kılıç, E.; Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 206-250.
- Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., 1999. Analitik Kimya Temelleri, Cilt II, 7. Baskı Çev. Ed: Kılıç, E. ve Köseoğlu P., Bilim Yayıncılık, Ankara, 502-635.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve West, D.M., 2002. Enstrümental Analiz ilkeleri, Bilim Yayıncılık, Çev. ed: Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu, Hamza Yılmaz, Ankara.

- Smrkolj, P., Pograjc, L., Hlastan-Ribi, C. ve Stibilj, V., 2005. Selenium Content in Selected Slovenian Foodstuffs and Estimated Daily Intakes of Selenium, Food Chemistry, 90, 691–697.
- Spektroskopi Yaz Okulu, 1988. K.T.Ü. , Trabzon.
- Srogi, K., 2006. A Review: Application of Microwave Techniques for Environmental Analytical Chemistry. Analytical Letters, 39, 1261 – 1288.
- Szlyk, E. ve Szydłowska-Czerniak, A., 2004. Determination of Cadmium, Lead, and Copper in Margarines and Butters by Galvanostatic Stripping Chronopotentiometry, J. Agric. Food Chem. 52, 4064-4071
- Şamil, A., Tezcan, R., Ceylan, N. ve Erçetin, M., 2005. Şarkikaraağaç Yöresinde Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinde Bakır ve Çinko Tayini. KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 8, 1.
- Şimşek, O., Gültekin, R., Öksüz, O. ve Kurultay, S., 2000. The effect of environmental pollution on the heavy metal content of raw milk. Nahrung, 44,5, 360-363.
- Tatlıdil H, 1992. Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistiksel Analiz, H.Ü. Fen Fakültesi İstatistik Bölümü, Ankara, s.252
- Temurci, H. ve Güner, A. 2006, Ankara’da Tüketime Sunulan Süt ve Beyaz Peynirlerde Ağır Metal Kontaminasyonu, Atatürk Üniversitesi Vet. Bil. Derg. 1 (1-2) 20-28.
- Tinggi, U., Reilly, C. ve Patterson, C., 1997. Determination of Manganese and Chromium in Foods by Atomic Absorption Spectrometry After Wet Digestion. Food Chemistry, 60, 1, 123-128.
- Toscalı, E. ve Eren, M. H., Mikrodalga, UV ve Hot Plate ile Bozundurulmuş Sirke Örneklerinde Kadmiyum, Kurşun ve Bakır İçeriğinin Potansiyometrik Sıyırma Analizi ile İncelenmesi, Bitirme Çalışması, İzmir, <http://www.mhilmieren.com/> tez. ppt, 20 Ocak 2008.
- Tosun, E., 2009. Hastalık Tedavisinde Kullanılan Bazı Meyve ve Sebzelerin Dokularında Eser Element ve Mineral Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Tripathi, R.M., Raghunath, R. Sastry, V.N. ve Krishna-moorthy T.M., 1999. Daily Intake of Heavy Metals by Infants Through Milk and Milk Products. The Science of the Total Environment , 227, 229-235.
- Tunçeli, A., 1991. Bazı Eser Elementlerin Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Türk Gıda Kodeksi, 2002. Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ, Resmi Gazete, 23 Eylül 2002 Tarih ve 24885 Sayı.
- Uğurlu, G., 2006. “Fenton Reaktif ve Demirsülfat/dikromat Yükseltgenleriyle Demir Kolonunda Sulardan Arsenik ve Krom Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- URL-1, <http://tr.mydearbody.com/mineraller/index.html>, Mineraller. 3 Şubat 2009
- URL-2, http://tr.mydearbody.com/mineraller/bakir_minerali.html, Bakır Minerali. 3 Şubat 2009.
- URL-3, <http://www.iom.edu/Object.File/Master/21/372/0.pdf>, Institute of Medicine. 22 Mart 2009.
- URL-4, http://tr.mydearbody.com/mineraller/çinko_minerali.html, Çinko Minerali. 3 Şubat 2009.
- URL-5, mucizeiksirler.blogspot.com/2008/09/demir-minerali-demirin-faydalar.htm., Demir Minerali. 5 Eylül 2008.
- URL-6, <http://www.food-info.net/tr/metal/cadmium.htm>., Kadmiyum. 3 Şubat 2009
- URL-7, <http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm>., Lead-Pb. 3 Şubat 2009
- URL-8, <http://tr.mydearbody.com/mineraller/magnezyum-minerali.html>.,mineraller: Magnezyumun Faydaları, Önemi ve Görevleri ile Magnezyum Eksikliği. 3 Şubat 2009.
- URL-9, <http://tr.mydearbody.com/mineraller/manganez-minerali.html>,Manganez Minerali. 3 Şubat 2009.
- URL-10, <http://www.food-info.net/uk/min/potassium.htm>, Potasyum. 3 Şubat 2009.
- URL-11, <http://tr.mydearbody.com/mineraller/potassium-minerali.html>. Potasyum. 3 Şubat 2009.
- URL-12, <http://tr.mydearbody.com/mineraller/selenyum-minerali.html>. Selenyum Minerali, 3 Şubat 2009.
- URL-13, <http://www.food-info.net/uk/min/selenium.htm>, Selenyum. 3 Şubat 2009.
- URL-14, <http://tr.wikipedia.org>, Tereyağı. 3 Ekim 2010.
- URL-15, <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/consumer/faq/buttercomposition.shtml>, What is the chemical structure of butter? 4 Ekim 2010.
- URL-16, <http://www.hekimce.com>,Tereyağı ve Margarin Arasındaki Farklar.1 Ekim 2010.

- URL-17, <http://www.cem.com/page130.html>, Microwave Chemistry: How it all Works /Microwave Evolution. 18 Ekim 2010.
- URL- 18, <http://www.milestonesrl.com/analytical/Products/>, Products. 9 Ekim 2010.
- URL-19, <http://www.kimyamuhendisi.com/atomikspektroskopi.pdf>, atomik spektroskopi, 20 Ocak 2009
- URL-20, <http://www.lenntech.com/periodic/elements/al.htm>, Aluminum. 20 Ekim 2010.
- URL-21, <http://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=46&tid=15>, Public Health Statement for Cadmium. 18 Eylül 2010.
- URL-22, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf>, Cadmium. 2 Şubat 2009.
- URL23, <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Atomik%20Emisyon%20Spektroskopisi.ppt>, Atomik emisyon spektroskopisi. 20 Şubat 2008.
- URL-24, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Baryum>, Baryum. 18 Eylül 2010.
- URL-25, <http://www.food-info.net/tr/min/chromium.htm>, Krom. 2 Aralık 2010.
- URL-26, <http://www2.aku.edu.tr/~gocak/Arastirmayontem/Anova%20Testi.pdf>, Tek Yönlü Varyans Analizi, 25 Aralık 2010
- URL-27, <http://sbe.dpu.edu.tr/12/15-36.pdf>, Kümeleme Analizi Teknikleri ile İllerin Kültürel Yapılarına Göre Sınıflandırılması ve Değişimlerinin İncelenmesi, 25 Aralık 2010.
- URL-28, Baryum, <http://www.food-info.net/tr/metal/barium.htm>, 20 Aralık 2010.
- URL-29, <http://www.food-info.net/tr/metal/copper.htm>, 20 Aralık 2010.
- URL -30, Selenyum, <http://www.food-info.net/tr/min/selenium.htm>, 20 Aralık 2010.
- URL-31, <http://fkokmen.blogcu.com/evimizde-kullandigimiz-maddelerin-icerdigi-elementler-arastirma/4912693>, 20 Aralık 2010.
- URL-32, <http://www.food-info.net/tr/metal/aluminium.htm>.
- URL-33, <http://www.food-info.net/tr/metal/lead.htm>, 20 Aralık 2010.
- URL-34, <http://www.food-info.net/tr/metal/chromium.htm>, 20 Aralık 2010.
- URL-35, <http://www.zetataalk.com/>, Troubled Times: Aluminum. 20 Ekim 2010.
- URL-36, <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm>, Cadmium-Cd.20 Ekim 2010.

- Üstündağ, Z., 2003. Gümüş Cevherlerinde XRF Metoduyla Eser Element Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, D.Ü. Fen Bil. Ens., Kütahya.
- Vandecasteele, C. ve Block, C. B., 1993, Modern Methods for Trace Element Determination, John Wiley&Sons Ltd., England, 1-118.
- Vural, N., 2005. Toksikoloji, Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ankara, 73, 504-579.
- Vural, A., İbrahim, N., Erkan, M. E. ve Soylak, M., 2008. Trace Metal Levels and Some Chemical Parameters in Herby Cheese Collected from South Eastern Anatolia-Turkey. Environ Monit Assess, 139, 27-33.
- Walji, H., 1992. Vitaminler, çev: Duransoy, Dost, Yayınevi, Ankara.
- Wong, M. K., Gu, W. ve Ng, T. L., 1997. Sample Preparation Using Microwave Assisted Digestion or Extraction Techniques. Analytical Sciences, 13, 97 –102.
- Wu, S., Feng, X. ve Wittmeier, A., 1997. Microwave Digestion of Plant and Grain Reference Materials in Nitric Acid or a Mixture of Nitric Acid and Hydrogen Peroxide for the Determination of Multi – elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12, 797 – 806.
- Yeşil, E., 2007. Alünit Cevherinin ICP-OES Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993. Enstrümantal Analiz, 4. baskı, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, s. 187-188.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö. ve Bektaş, S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri, 2. baskı, Hacettepe Üniversitesi, Ankara,
- Yuzbaşı, N., Sezgin, E., Yıldırım, M. ve Yıldırım, N., 2003. Survey of Lead, Cadmium, Iron, Copper and Zinc in Kasar Cheese. Food Chemistry, 20, 5, 464-469.
- Zeiner, M., Steffan, I. ve Cindric, I.J. 2005. Determination of Trace Elements in Olive Oil by ICP AES and ETA-AAS: a Pilot Study on the Geographical Characterization, Microchem. J. 81, 171–176.
- Zhou, C. Y., Wong, M. K. ve Koh, L. L., 1996. Microwave – Assisted Dilute Acid Extraction of Trace Metals From Biological Samples for Atomic Absorption Spectrometric Determination. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 11, 585 –590.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretim ve liseyi İstanbul'da okudu. Lisans eğitimini 2002 – 2007 yılları arasında Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamladı. 2008 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda lisansüstü eğitime başladı. Çok iyi derecede İngilizce bilmektedir.