

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

TRABZON VE YÖRESİNDE ÜRETİLEN/TÜKETİLEN PEYNİRLERDE
BAZI ELEMENTLERİN ATOMİK ABSORPSİYON VE ATOMİK EMİSYON
SPEKTROMETRİ İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özge AKSOY

ŞUBAT 2011
TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

TRABZON VE YÖRESİNDE ÜRETİLEN/TÜKETİLEN PEYNİRLERDE
BAZI ELEMENTLERİN ATOMİK ABSORPSİYON VE ATOMİK EMİSYON
SPEKTROMETRİ İLE TAYİNİ

Özge AKSOY

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. Ali GÜNDOĞDU

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Trabzon 2011

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Trabzon il merkezi ve ilçelerden temin edilen, halkın üretip tükettiği farklı peynir numunelerinin element konsantrasyonları incelendi. Çalışmada Na, K, Ca ve Mg elementleri ise Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (FAAS), Li, Ba, Fe, Cu, Mn, Zn, B, Cr, Co ve Cd elementleri İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak belirlendi. Trabzon'un farklı ilçelerinden toplanan halk peynirleri kendi aralarında ve referans kabul edilen fabrika peynirleri ile karşılaştırıldı.

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde her türlü fikirleriyle beni yönlendiren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Celal DURAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım ve tezin şekillenmesi sırasında gösterdikleri ilgi ve yardımlarından dolayı değerli hocalarım Sayın Dr. Ali GÜNDOĞDU, Sayın Dr. Volkan N. BULUT'a ve Uzm. Süleyman BALCI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmam süresince gösterdikleri destek ve katkılarından dolayı sevgili arkadaşlarım Tuğba KELEŞOĞLU ve Duygu ÖZDEŞ'e teşekkür ederim.

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

Son olarak, maddi ve manevi destekleri ile hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Özge AKSOY
Trabzon 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Mineral Elementler.....	2
1.2.1. Sodyum (Na)	4
1.2.2. Potasyum (K).....	4
1.2.3. Kalsiyum (Ca)	5
1.2.4. Magnezyum (Mg).....	6
1.2.5. Demir (Fe)	7
1.2.6. Çinko (Zn)	9
1.2.7. Mangan (Mn)	10
1.2.8. Bakır (Cu).....	11
1.2.9. Kobalt (Co).....	12
1.2.10. Krom (Cr).....	12
1.2.11. Molibden (Mo)	13
1.2.12. Selenyum (Se)	13
1.2.13. Bor (B)	14
1.2.14. Baryum (Ba).....	15
1.2.15. Nikel (Ni)	15
1.3. Mineral Olmayan Elementler	16
1.3.1. Kadmiyum (Cd).....	18
1.3.2. Kurşun (Pb)	19

1.3.3.	Cıva (Hg).....	20
1.4.	Süt ve Süt Ürünleri	21
1.5.	Süt ve Süt Ürünleri ile İlgili Çalışmalar	22
1.6.	Peynir ve Peynir Üretimi	25
1.6.1.	Peynir Çeşitleri	26
1.7.	Numune Hazırlama Yöntemleri	28
1.7.1.	Numune Alma	28
1.7.2.	Ayrıştırma Teknikleri	28
1.7.2.1.	Yaş Kül Etme (Yaş Yakma)	29
1.7.2.2.	Kuru Kül Etme	30
1.7.2.3.	Mikrodalga ile Parçalama	30
1.8.	Atomik Spektroskopi	34
1.8.1.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	35
1.8.2.	Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES).....	39
1.9.	Elementlerin Kantitatif Tayini	46
1.10.	Verilerin Değerlendirilmesinde Genel Kavramlar	47
1.11.	Verilerin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi	49
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	53
2.1.	Giriş	53
2.2.	Numune Toplama	53
2.3.	Kullanılan Kimyasallar	55
2.4.	Kullanılan Cihazlar	56
2.5.	Analiz İşlemleri	56
2.6.	Sonuçların Hesaplanması	58
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	59
3.1.	Nem Tayinleri.....	59
3.2.	Metal Analizleri ve Sonuçların Değerlendirilmesi.....	59
3.3.	Sonuçların Karşılaştırılması	73
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89
5.	KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Tarım alanlarının maruz kaldığı hava, toprak ve su kontaminasyonları, gıda güvenliği için artan bir tehlike oluşturmaktadır. Tarım atıkları, zirai mücadele ilaçları, hormonlar yapay gübre kullanımı, tarım ürünlerinin biyolojik yapılarının bozulmaları ve hasarları, genetiği değiştirilmiş organizmalar, sanayi atıkları, madensel atıklar, evsel atıklar, baca gazları, hava emisyonu, egzoz gazları, alt yapı olmayışı ya da yetersizliği (kanalizasyon, fosseptik sızıntıları veya bulaşanları) akarsu, deniz, göl ve göletlerin kirliliği gıda güvenliğini yani insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen başlıca faktörlerdir. İnsan beslenmesinde önemli rol oynayan süt ve ürünleri, bazı kontaminasyonlarla insan sağlığı için riskli duruma gelebilir.

Bu çalışmada, Trabzon ve yöresinden toplanan peynirler mikrodalga ile çözünürleştirdikten sonra Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri (FAAS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri (ICP-OES) ile bazı mineral ve eser elementlerin (Na, K, Ca, Mg, Li, Ba, Fe, Cu, Mn, Zn, B, Cr, Co ve Cd) konsantrasyonları belirlendi. Numunelerin konsantrasyon aralıkları bu sıraya göre 0.02-9.04, 0.13-0.54, 0.12-2.86, 0.03-0.16 %, 0.01-25.15, 0.15-7.79, 1.76-85.87, 0.55-7.69, 0.13-2.99, 3.85-122.11, 0.23-7.45, 0.15-5.59, 0.01-0.12 ve 0.55-0.61 mg/kg olarak bulundu. Numunelerin element seviyeleri Na > Ca > K > Mg > Zn > Fe > Cu > Ba > Li > B > Cd > Mn > Cr > Co düzenine göre değiştiği tespit edildi. İstatistiksel ANOVA Testi genel olarak halk peynirleri ile referans peynirler arasında anlamlı fark olmadığını ortaya çıkardı.

Anahtar Kelimeler : Peynir, Mineral ve Eser Elementler, Mikrodalga, FAAS, ICP-OES, ANOVA Analizi, Kümeleme Analizi.

SUMMARY

Determination of Some Elements in Produced/Consumed Cheeses by Atomic Absorption and Atomic Emission Spectrometry at around Trabzon

Contamination exposure of the air, soil and water threaten and become hazard for food safety in an increasing ratio. It was examined that principal contamination sources, mechanisms, its forming, usage of synthetic fertilizer, destroying of biologic structure and damages of agricultural products genetically modified organisms, industrial wastes, mine wastes, home wastes, air emissions, exhaust gases, insufficient or absence of infrastructures (contaminations or leasing of drainages or septic tanks), pollutions of the flowing water, sea, lake and dams etc. affect human health negatively. The milk and milk products playing an important role on human nutrition may be hazardous with respect to human health.

In this study, concentrations of some mineral and trace elements (Na, K, Ca, Mg, Li, Ba, Fe, Cu, Mn, Zn, B, Cr, Co and Cd) in cheese samples collected at around Trabzon were determined using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) after microwave digestion. The concentration ranges in the samples were found to be 0.02-9.04, 0.13-0.54, 0.12-2.86, 0.03-0.16 %, 0.01-25.15, 0.15-7.79, 1.76-85.87, 0.55-7.69, 0.13-2.99, 3.85-122.11, 0.23-7.45, 0.15-5.59, 0.01-0.12 ve 0.55-0.61 mg/kg for those elements, respectively. The order of levels of the elements in the samples was determined to be Na > Ca > K > Mg > Zn > Fe > Cu > Ba > Li > B > Cd > Mn > Cr > Co. Statistical ANOVA test revealed that there is no significant difference between public and reference cheeses.

Key Words : Cheese, Mineral and Trace Elements, FAAS, ICP-OES, ANOVA Analysis, Cluster Analysis.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Mikrodalga parçalaması için orta basınçlı bir kap.....	32
Şekil 1.2.	Yüksek basınçlı mikrodalga parçalaması için bir bomba.....	32
Şekil 1.3.	12 kap ile kullanılabilen bir mikrodalga etüvü.....	33
Şekil 1.4.	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (FAAS)'nin başlıca kısımları	36
Şekil 1.5.	Enerji geçişleri.....	39
Şekil 1.6.	İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı.....	42
Şekil 1.7.	Örneğin plazmaya taşınması.....	43
Şekil 1.8.	İndüktif eşleşmiş plazma kaynağındaki sıcaklıklar	44
Şekil 1.9.	ICP'de kullanılan aksiyal ve radyal sistemler	45
Şekil 1.10.	SPSS 16.0 for Windows'tan bir ekran görüntüsü.....	50
Şekil 3.1.	93 numuneden elde edilen Na, K, Ca ve Mg konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları	65
Şekil 3.2.	93 numuneden elde edilen Li, Ba, Fe, Cu ve Mn konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları	66
Şekil 3.3.	93 numuneden elde edilen Zn, B, Cr, Co ve Cd konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları	67
Şekil 3.4.	Yöresel olarak peynirlerdeki mineral element içeriklerinin karşılaştırılması.....	75
Şekil 3.5.	Yöresel olarak peynirlerdeki eser element içeriklerinin karşılaştırılması	76
Şekil 3.6.	Trabzon ve yöresinden toplanan 9 çeşit peynir numunesinin mineral element içeriği	77
Şekil 3.7.	Trabzon ve yöresinden toplanan 9 çeşit peynir numunesinin eser element içeriği	78
Şekil 3.8.	Yörelereinden elde edilen ortalama sonuçlara uygulanan kümeleme analizi için çizilen dendogram.....	79
Şekil 3.9.	Peynir çeşitlerinden elde edilen ortalama sonuçlara uygulanan kümeleme analizi için çizilen dendogram.....	80
Şekil 3.10.	Halktan toplanan peynir numunelerinden (HP) ve referansnumunelerden (FP ve TP) elde edilen sonuçların ortalama değerlerini birbirleriyle karşılaştırılması.....	81

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1.	İnsanlar tarafından alınan metaller	17
Tablo 1.2.	İnek sütündeki eser element miktarları	21
Tablo 1.3.	Atomlaştırma metotları ve temin ettikleri sıcaklık aralıkları	34
Tablo 2.1.	Halkın üretip tükettiği peynir numunelerinin toplandığı bölgeler	54
Tablo 2.2.	Referans peynir numunelerinin toplandığı bölgeler	55
Tablo 2.3.	ICP-OES ve FAAS için gözlenebilme ve tayin sınırları ($\mu\text{g/L}$)	57
Tablo 2.4.	Mikrodalga fırın çalışma programı	57
Tablo 3.1.	Yedi farklı peynir türü için nem sonuçları	59
Tablo 3.2.	Peynir numunelerinin mineral ve eser element içerikleri ($n=3$, kuru bazda, RSD= <5%)	61
Tablo 3.3.	.Referans numune olarak Fabrika Peynirleri (FP)'nin mineral ve eser element içerikleri ($n=3$, RSD= <5%)	63
Tablo 3.4.	Referans numune olarak Ticari Peynirleri (TP)'nin mineral ve eser element içerikleri ($n=3$, RSD= <5%)	64
Tablo 3.5.	Verilerin istatistiksel tanımlanması	83
Tablo 3.6.	Varyansların Homojenasyonu Testi	84
Tablo 3.7.	Tek yönlü ANOVA analizi	85
Tablo 3.8.	Gruplar arası bağlantı için Duncan Testi sonuçları	87
Tablo 3.9.	HP kodlu peynirlerin mineral ve eser element içeriklerinin literatürle karşılaştırılması	88

SEMBOLLER DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometri
AES	: Atomik Emisyon Spektrometri
AFS	: Atomik Floresan Spektrometri
C	: Konsantrasyon
E	: Mutlak hata
E_r	: Bağlı hata
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GFAAS	: Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometri
ICP	: Inductive Coupled Plasma, Endüktif Eşleşmiş Plazma
ICP–OES	: Inductive Coupled Plasma–Mass Spectrometry, Endüktif Eşleşmiş Plazma–Optik Emisyon Spektrometri
$\mu\text{g/g}$: Mikrogram/gram (ppm)
$\mu\text{mol/g}$: Mikromol/gram
mg/kg	: Miligram/kilogram (ppm)
mg/L	: Litrede miligram sayısı
mol/L	: Litrede mol sayısı
ppm	: Part Per Million, Milyonda bir kısım
ppt	: Part Per Thousand, Binde bir kısım

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bütün canlılar vücut fonksiyonlarını sürdürebilmek için mineral elementlere ihtiyaç duyar. Mineral elementler katı, kristal şeklinde ve basit kimyasal reaksiyonlarla sentezlenmeyen ya da parçalanmayan kimyasal elementlerdir. İnsan iskeletinin normal olarak gelişebilmesi ve vücut organlarının düzenli bir şekilde çalışabilmesi için Na, K, Ca, Mg, P, S, Fe, Cu, Mn ve Zn gibi mineral elementlere ihtiyaç vardır. Bu mineral elementler meyve, sebze, süt ve süt ürünleri gibi çeşitli gıdalar aracılığıyla günlük belli oranlarda vücuda alınması gerekir. Bu elementlerin eksikliğinde vücut fonksiyonlarında bozukluklar olduğu gibi fazlalığında da metal zehirlenmesi olarak adlandırılan bir takım problemler yaşanabilir. Bunların yanında Pb, Hg, Cd ve As gibi vücuda hiç alınmaması gereken ve “toksik (zehirli)” olarak adlandırılan elementler de vardır. Bu tür elementlerin vücuda hiçbir şekilde alınmaması gerekir.

Dünya nüfusunun son yıllardaki hızlı artışı, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği çevre kirliliğini beraberinde getirmiştir. Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri (cıva, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi) kullanmakta ve bunun sonucu olarak hava, toprak ve su kirliliğine neden olmaktadır. Kirlenmiş suların, topraktan yetişen kirli besinlerin ve toksik maddeler içeren havanın organizmaya girmesi sağlığı doğrudan etkilemektedir (Sağlam ve Cihangir, 1995). Ayrıca ziraat ve hayvancılıktaki gelişmeler nedeniyle çeşitli verim artırıcı maddeler kullanılmaktadır. Bütün bu kimyasallar canlılara solunum ve yiyecekler yolu ile geçmektedir. Bu elementlerin dengesiz alımı hücrel fonksiyonları bozarak hastalıklara sebep olmaktadır. Endüstriyel etkiye maruz kalmanın dışında özellikle toksik elementlerin canlılar için kaynağının genel olarak yiyecekler olduğu tespit edilmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan deneyler ve insanlar üzerindeki sınırlı araştırmalar sonucunda vücutta bulunan toksik elementlerin yiyeceklerle alınan miktarı ile ilişkili olduğu yönündedir (Özçelik, 1998).

Bu çalışmada, süt ürünleri içerisinde önemli bir besin olan, her gün özellikle kahvaltılarda tüketilen ve aynı zamanda zengin bir mineral element kaynağı olan peynirlerdeki bazı elementlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada, Trabzon'un çeşitli kesimlerinden halkın üretilip tükettiği ve pazarlarda sattığı birkaç çeşit peynir numunesi toplanmış, element içerikleri AAS ve ICP-OES ile belirlenmiştir. Elde edilen veriler birbirleriyle ve literatürde bildirilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca çevresel faktörlerden, üretim ve saklama şartlarından kaynaklanan her hangi bir metal kirlenmesinin olup olmadığı araştırılmıştır.

1.2. Mineral Elementler

İnsan vücudunda biyolojik fonksiyonlara sahip olan ve hayatın devamı için mutlaka gerekli olan elementlere "mineral elementler" denir. Vücut ağırlığının % 4-6'sını mineraller meydana getirir. Minerallerin çoğunu kalsiyum ve fosfor teşkil eder. Kemiklerin de ana maddesini oluşturan kalsiyum, yaklaşık olarak vücutta 2 kg kadardır. Yine kemiklerde mevcut bulunan fosfor 1 kg kadardır. Ayrıca vücutta 115-131 g arası potasyum, 90 g kükürt, 120 g magnezyum vardır. Vücutta fazla miktarda bulunan bu mineral elementlere "makro elementler" de denir. Çok daha düşük miktarlarda olmalarına karşın vücutta mutlaka olması gereken demir, bakır, mangan, çinko, kobalt, flor ve selenyum gibi elementlere de "mikro elementler" ya da daha yaygın adıyla "eser elementler" denir. Mikro elementler insan vücudunda ve gıdalarda % 0,005 veya daha az miktarda bulunan elementlerdir (Keskin, 1978).

Genel olarak, element konsantrasyonu 100 µg/g'ın altında olduğu zaman ilgili element için "eser element" tabiri kullanılır. Aşırı derecede düşük konsantrasyonlarda; 10 ng/g altındakiler, 'ultra eser' olarak adlandırılırlar.

Yaşam için büyük öneme sahip olan bu elementler genel olarak "temel elementler" istenmeyen veya zararlı toksik etkiye sahip elementlere ise "temel olmayan elementler" olarak da gruplandırılırlar. Bir diğer sınıflandırma şekli ise "faydalı", "zararlı" ve "nötr" elementler şeklindedir. Örneğin; potasyum, kalsiyum, fosfor gibi sağlık açısından vazgeçilmez olan mineral elementler "faydalı", cıva, kurşun, arsenik gibi elementler "zararlı", nikel ve vanadyum gibi mineraller de "nötr" olarak kabul edilir (Boz, 2010; URL-1, 2010).

İnsan vücudu dış kaynaklar vasıtasıyla bu mineral elementlerden her gün belli miktarlarda almak zorundadır. Mineral elementler enzim, vitamin ve hormonların yapılarına girer ve onların aktivitelerinde etkinlik gösterirler. Sinir sistemi, kas kasılması, zar potansiyelinin korunması gibi birçok kimyasal işlemde rol alır (Barutçu, 1987; Underwood, 1971). Ayrıca emilim, sindirim ve metabolizmada önemli görevlere sahiptirler. Kemikler, dişler gibi bazı doku ve organların asli bileşenleridirler (Falchuk, 1991). Silisyum (Si), Vanadyum (V), Nikel (Ni), Kalay (Sn), Kadmiyum (Cd), Arsenik (As), Alüminyum (Al) ve Bor (B) organizmada çok daha düşük düzeyde bulunan, fonksiyon ve mekanizmaları henüz kesinleşmemiş elementlerdir (Iliçin, 1996).

Büyüme, üreme ve yaşamın sürdürülmesiyle ilgili fonksiyonlarda önemli olan eser elementlerin dengeli ve yeterli alınması gereklidir. Eksikliklerinde yapısal ve fizyolojik anormallikler oluşur. Biyolojik fonksiyonlar ya çok yavaşlar ya da durur. Vücut için gerekli olmasına rağmen çok yüksek düzeydeki eser element alımı ise toksik (zararlı) etki oluşturarak hücresel düzeyde fizyolojik fonksiyonları bozar ve hastalıklara sebep olur. Ancak eksikliğe bağlı oluşan rahatsızlıklar toksisiteye bağlı oluşan rahatsızlıklardan farklıdır. Buna göre her element için güvenli ve yeterli bir doz aralığı vardır. Bu nedenle toksik olan ve toksik olmayan elementlerin sınıflandırılması kesin olarak yapılamamıştır (Mertz, 1981; Tietz, 1986).

Cd, Hg ve Pb gibi canlı organizmalarda çok düşük konsantrasyonlarda bile olumsuz etkilere neden olan toksik elementler de ‘temel olmayan’ elementler grubuna girer. Vücuda gerekli olmayan bu elementlere “toksik metal” veya “ağır metal” de denilmektedir. Bunun yanı sıra bir dizi metal zehirleri olarak; Be, Se, Te, Zn ve uranit tuzları da toksik etki gösterir. Radyoaktif elementlerde vücut düzeninin dolaylı olarak bozulmasında etkin maddelerdir (Gökalp vd., 1996; Iliçin, 1996). Mineral ve mineral olmayan eser elementlerin biyolojik örneklerde tayininin; fizyolojimizin açıklanması, hastalığın teşhisi ve tedavisi için uygun ve aynı zamanda doğru yöntemlerle tayin edilmesi son derece önemlidir (Vandecasteele, 1993).

İnsan vücudundaki çoğu fonksiyon için gerekli olan her gün belli miktarlarda vücuda alınması gereken bazı mineral elementler hakkında aşağıda kısa bilgiler verilmiştir.

1.2.1. Sodyum (Na)

Sodyum, vücutta birçok fizyolojik göreve katılan elementlerden biridir. 3,2 mg plazmada, 0,2 mg eritrositlerde normal halde bulunur. Bir insanın günde 1–2 g arasında sodyum alması tam anlamıyla yeterli gelecektir.

Sodyum metabolizması, böbrek üstü bezinin korteks hormonları tarafından düzenlenir. Hücre dışı sıvılarında bulunur. β -galaktozidaz, α -amilaz enzimlerinin aktivatörüdür. Potasyum ve klor ile beraber vücut sıvılarının ozmotik basınçların ve asit-baz dengesinin korunmasında gereklidir. Suyun damar içinde tutulmasını ve böylece sıvı kayıplarını önler. Kas uyarılması ve kasılması için gereklidir. Sodyum eksikliğinde kalp kası dâhil kaslar iyi çalışmazlar. Sinirlerin iletilmesini sağlar, vücut içerisinde kan basıncını artırır. Spor esnasında kaslara kan pompalanmasına yardımcı olur. Kalbin normal atış ritmini korur. Vücuttaki tüm sodyum miktarı insan ve hayvanlarda gelişme ilerledikçe artar. Bu da yüksek tansiyon, böbrek hastalıkları, mide ülser ve kanser riskini artırır. Vücutta sodyumun azalması kusma, kas güçsüzlüğü ve ağrıları, bilinç bulanıklığı ve solunum yetmezliği belirtilerine yol açabilmektedir (URL–2 ve URL–3, 2010).

Sodyum günlük beslenmede çoğunlukla sofraya tuzundan karşılanır. Tuz katılarak hazırlanmış peynir, zeytin, turşu, ekmek, hazır çorba ve yemeklerin sodyum içeriği yüksektir. Doğal olarak et, tavuk, yumurta gibi hayvansal besinlerde, kuru baklagil, meyve ve sebze gibi daha çok sodyum bulunur.

1.2.2. Potasyum (K)

Potasyum, canlılar için esansiyel olan bir inorganik elementtir. Sodyumla birlikte vücudun sıvı dengesini kontrol eder. Vücuttaki hücre içi kimyasal reaksiyonlarda, hücreler arası besin iletiminin düzenlenmesinde önemlidir. Hücre gelişmesinde görev alır ve hücre enzim aktivitesini sağlar. Kan hücrelerinde hemoglobin ile birlikte oksijen ve karbondioksit taşınmasında rol oynar. ADP'nin ATP'ye dönüşümünü regüle eder. Asit-baz dengesini temin eder. Hücre içi potasyum protein yapımı ve hücre büyümesi için gerekli olduğu gibi aynı zamanda birçok enzimin çalışması için de gereklidir. Hücre dışı sıvıdaki potasyum, özellikle sinir iletimi, kalbin kasılması ve kasların ritmik çalışması için son derece önemlidir. Bu yüzden, kan potasyum seviyesindeki küçük değişiklikler bile kalp kasının çalışması açısından oldukça tehlikelidir. Vücuttaki miktarı sodyumun iki katıdır.

Potasyum organizmada en fazla böbrekler, beyin, kalp, sinirler ve kanda bulunur. Gıdalar yoluyla absorpsiyonu bağırsaktan olmaktadır (Efe, 2008).

Potasyum eksikliğinde, kaslarda kramplar, baş dönmesi, güçsüzlük, kalp atışında anormallik, dolaşım bozukluğu, reflekslerde yavaşlamalar, hatta nefes almada güçlük, vücutta sıvı birikimi, sinirlilik, terlemeler, gelişme bozukluğu, tansiyon düşüklüğü, kolesterol düzeylerinde artış, kaslarda yorgunluk-zayıflık görülen belirtilerdir.

Kandaki potasyum konsantrasyonunun normalin üzerinde olması; el ve ayaklarda titreme, adele zayıflığı, geçici felçlik gibi durumlara neden olmaktadır. En ciddi komplikasyonu kalp ritmini (kardiyak aritmi) arttırmasıdır.

Potasyum et, süt, sebze, meyveler ve işlem görmemiş hububatta bulunur. Lahana, brokoli, pazı gibi yeşil yapraklı sebzeler, zeytin, balık, portakal suyu, avokado, patates, muz, hurma, incir, kayısı, badem, fındık ve süt ürünlerinde bol miktarda bulunur.

1.2.3. Kalsiyum (Ca)

Kalsiyum, insan vücudu için en önemli makro minerallerden biridir. Vücut ağırlığının % 1,5–2 kadarını teşkil eder. Bunun da % 98'i kalsiyum–fosfat halinde kemiklerde, % 1'i dişlerde, geri kalan % 1'i ise hücre dışı sıvılarda ve yumuşak dokularda bulunur. Kalsiyum kas kasılması ve kalbin çalışması için gereklidir. Sinirlerdeki iletiler için yararlıdır. Bu etkisini asetil kolin, noradrenalin ve serotonin gibi iletkenlerin salınması üzerinden gösterir. Birçok hormonun işleyişine etkisi vardır. Oksidasyon metabolizmaları için aktivatör görevi yapar. Hücre fonksiyonunda ve hücre bölünmesinde etkilidir. Salgı yapan hücrelerin bu görevlerini yapmasını sağlar. Pıhtılaşma faktörlerine etki eder. Erkekler için günlük 60 mg kalsiyum yeterli görülürken bayanlar için de 800 mg kalsiyum tavsiye edilmektedir. Bu rakamlar rahatça 200–300 mg yukarıya çıkabilir.

Kalsiyum eksikliği değişik nedenlere bağlı olarak sıklıkla görülmektedir. Diş mineralleri kemik yapıya oranla daha sabit olmasına karşın kalsiyum eksikliğinde yapılarında bozulmalar, diş eti sorunları ve diş kayıpları oluşur. Kemiklerde çok çeşitli sorunlar ortaya çıkar. Çocukluk çağında raşitizm, erişkinlerde osteomalasi, yaşlılarda osteoporoz gibi hastalıklar meydana gelir. Çocuklarda hırçınlık, ağlama ve iştahsızlık yapabilir. Duyu kusurları, adalelerde seğirmeler, huzursuzluk, uyku bozukluğu, dalgınlık olabilir. Saç ve tırnaklarda kırılmalar meydana gelir. Eksiklik sürekli hale gelirse

bacaklarda kramplar, kalpte çarpıntı, uyuşukluk, kulak çınlamaları ve tetani durumu denilen tüm vücut kaslarının sürekli titremesi ortaya çıkar (Çolakerol, 2005).

Kalsiyum fazlalığı anlık olarak yüksek doz alınmasının ciddi bir zararı olmaz. Bu emilmeden bağırsaklardan atılır. Belirli bir süre yüksek doz alınması bazı sorunlara yol açar. Eğer magnezyum yetersizliği de varsa fazla kalsiyum ve D vitamini doku kireçlenmeleri ve böbrek taşı oluşumunu kolaylaştırır. Magnezyum, kalsiyumun çözünürlüğünü arttırmakta ve böbrek taşı oluşumunu engellemektedir. Gıdaların fosfor içeriğinin fazla olması hem kalsiyum emilimine hem de kalsiyumun vücuttaki etkilerine olumsuz etki etmektedir. Damar duvarlarına çökerek damar sertliği oluşumuna yol açar.

Sağlıklı insanlarda diyetle bağlı kalsiyum fazlalığı ve eksikliği pek oluşmaz. Fakat hiperparatiroidi, D vitamini fazlalığı veya kanser gibi hastalık hallerinde kan kalsiyum seviyesi normal sınırların çok üstüne çıkar. Bu durumda aşırı kalsifikasyon olur. Kemikler çok çabuk kırılırlar. Yüksek proteinli bir diyet kalsiyum emilimini artırır. Hububatta bulunan bazı maddeler ise bağırsaklardan kalsiyum emilimini azaltırlar.

Kalsiyum birçok besin maddesinde bulunmasına karşın süt birçok açıdan uygun bir kaynaktır. İçerdiği protein ve yağlarla birlikte magnezyum ve fosforun dengeli oranlarda bulunması emilim ve fayda özellikleri bakımından idealdir. Yeşil yapraklı sebzeler (ıspanak, fasulye, brokoli, karnabahar, bezelye), kuru yemişler (badem, fındık), tohumlar (ay çekirdeği, susam) diğer uygun kaynaklardır. Fakat bunlarda oksalat varlığı ve fosforun yüksekliği olumsuz etkilidir (URL-4 ve URL-5, 2009).

1.2.4. Magnezyum (Mg)

Etkileri ve önemi son yıllarda daha iyi anlaşılmış makro minerallerden biridir. İnsan vücudundaki magnezyumun % 65'i kemik ve dişlerde kalan % 35 kan, doku ve diğer vücut sıvılarında yer alır. Beyin ve kalpte diğer dokulardan daha yoğun bulunur. Vücuttaki özellikleri kalsiyuma benzer. Kemiklerdeki magnezyum ihtiyaç halinde kalsiyum gibi geri alınabilir. Uygun bir beslenmede kalsiyum/magnezyum oranı 2/1 olmalıdır. Gıdalarla alınan magnezyumun % 40-50'si emilir. Magnezyumun emilimini olumlu ve olumsuz etkileyen faktörler aynı kalsiyumdaki gibidir.

Minerallerin anti stres etkisidir, gevşetici özelliği vardır. Kalsiyum kasların kasılmasını sağladığı gibi magnezyum da tam tersi etki yaparak gevşemeyi sağlamaktadır. İskelet ve sindirim sistemindeki adalelerin kasıldıktan sonra gevşemeleri magnezyum

varlığında mümkündür. Kalpteki damarların da esnekliğini sağlar. Bu özelliği ile kalp krizlerini önleyici etki gösterir. DNA üretimi, protein, karbonhidrat metabolizmalarında kullanılan enzimlerin etkileri için gereklidir. ATP molekülünün sitokrom sistemine taşıdığı enerjiyi serbestleştirir. Bu olay hücrelerin enerji üretiminde anahtar bir roldür. Sinirlerdeki iletileri etkiler ve sinir sistemin aşırı duyarlılığını azaltır. Krampları önlemede etkilidir.

Bu maddenin eksikliği sanıldığından çok daha sık görülür. Eksikliğin sebepleri kısaca; işlenmiş yiyecekler, sebzelerin hep pişirilerek yenilmesi, yumuşak su içilmesi, alkol alımı, ürünlerin magnezyumdan fakir topraklarda yetiştirilmesi, seralarda üretim yapılması, emilimin bozulması (yanıklar, yaralanmalar, ameliyat, şeker hastalığı, karaciğer rahatsızlıkları), magnezyum atılmasının hızlanması (alkol, kafein, şekerin fazlaca tüketilmesi, idrar sökücü ilaç kullanımı) sayılabilir. Halsizlik, iştahsızlık, huzursuzluk, uyku bozuklukları gibi genel belirtiler ilk önceleri çıkar. Daha sonra kas krampları ve titremeleri, beyin fonksiyonlarında bozukluk (öğrenme kapasitesinin azalması, dalgınlık, hafıza zayıflığı vb.) gelişir. Tansiyon yükselmesi, böbrek taşı ve doku kireçlenmelerine eğilim artar.

Magnezyum fazlalığı oluşması kolay bir olay değildir. Normal şartlarda fazla alınan magnezyum idrar ve dışkı ile atılır. Eğer zeminde bir kalsiyum eksikliği mevcut ise magnezyum fazlalığı oluşabilir. Bu durumda depresyon benzeri ruhsal bozukluk, adalelerde gevşeklik, bitkinlik, uyuyamama, uyarılma artışı ve ölüme kadar giden ciddi sorunlar oluşabilir.

Magnezyumun doğal kaynağı bitkilerdir. Klorofilin temel maddesi olduğu için rengi koyu yeşil olan sebzelerde daha fazla bulunur. Buna karşın fındık-fıstık tipi kuru yemişler, tohumlar, soya fasulyesi ve sert sularda yeterli miktarlarda vardır (URL-5, 2009).

1.2.5. Demir (Fe)

Demir, insan ve diğer pek çok canlı için biyolojik yönden oldukça önemli ve eksikliğinde ciddi sorunlara yol açan temel bir elementtir. Endüstride oldukça yaygın olarak kullanılır. Erişkin bir insan kanındaki demir derişimi 90–140 µg/100 mL (0,9–1,4 mg/L) dir. Toplam demirin % 60–70'i hemoglobinde geri kalanı da kemik iliği, dalak ve karaciğerde depolanır. Çizgili kas ve oksijen depo eden pigmentlerde de bulunur (Dökmeci, 1988). Demir hemoglobin şeklinde, kanın oksijeni akciğerlerden dokulara taşımasını ve bu elektron transferiyle dokudaki oksidasyon olaylarının sürdürülmesini

sağlamaktadır. Enerji üretimi ve protein metabolizmasına etkili birçok enzim için demir gereklidir. Demirin vücuttaki bir başka görevi de antioksidasyondur. DNA sentezi de demire bağımlı bir olaydır. Bu nedenle demir büyüme, üreme, yara iyileşmesi ve bağışıklık gibi pek çok olayda kilit fonksiyonlara sahiptir.

Erişkin bir insanın günlük demir ihtiyacı 10 mg olarak hesaplanmaktadır. Erkeklere göre kadın ve çocukların demir ihtiyacı daha fazladır. Vücuttaki demir ince bağırsakta Fe^{+2} iyonu şeklinde emilir. Demirin bu emilimi C vitamini varlığında artar. Çünkü C vitamini Fe^{+3} iyonlarını bağırsaklarda Fe^{+2} iyonuna indirgemektedir. Normal koşullarda yediğimiz gıdalardaki demirin % 5–15 kadarı vücutta alıkonur. Bitkilerde (nonheme demir) ve yenilen ette (heme demir) bulunan demir yapısal olarak farklıdır. Hayvansal kaynaklı olan heme demir daha iyi emilir. Karışık olarak beslenildiğinde nonheme demirin de emilimi artmaktadır.

Eksikliği demir anemisi denilen, kandaki alyuvarların hem ebatça küçülmesi (mikrositer) hem de içlerinin boşalması (hipokrom) özelliği gösterir. Halsizlik, kalp çarpıntısı, nefes darlığı ve iştahsızlık en sık oluşan şikâyetlerdir. Okul çağındaki çocuklarda öğrenme zorluğu diğer sık olarak görülen yakınmadır. Baş ağrısı, kilo kaybı, kabızlık, hastalıklara karşı direncin düşmesi meydana gelir. Kansızlığın sonuçlarında deri ve diğer dokuların renginin solukluğu, saç dökülmesi, kaşıntı, saç ve tırnaklarda çatlamlar ortaya çıkar. Çocuklarda Pika denilen aslında yenilmeyen toprak, kömür, duvar sıvası gibi maddelerin yenmesi hali demir eksikliğinin bir başka sonucudur.

Demirin vücutta depolanabilir olması fazla alındığında sorun olabilecek bir durumdur. Bu karaciğer harabiyeti ve kalp krizi riskini arttıran bir olaydır. Aslında kan kaybı olmadığı takdirde dışarıdan alınması gereken demir miktarı oldukça azdır. Her gün kanımızdaki hücrelerin % 1'i ömürlerini doldurarak parçalanır. Bunlardan elde edilen demir ile yenileri üretilir. Günlük ihtiyacın % 90'ı bu yoldan sağlanabilir. Emziren bir anne sütüyle günde 1–2 mg kaybeder. Gebelik süresince bebeğe geçen demir miktarı 500–1000 mg kadardır ki bunun 500–700 mg kısmı son aylarda olmaktadır. Annenin demir depolarının toplam 1 gr kadar olduğu düşünülürse bu miktarların anlamı daha iyi anlaşılmaktadır (URL–5 ve URL–6, 2009).

Besinlerin çoğunda pek az demir vardır. Besin maddeleri arasında en fazla demir içerenler, kasaplık hayvanların karaciğer, böbrek, kalp ve dalak gibi iç organları, yumurta sarısı ve bira mayasıdır. Bitkisel besinlerden kuru baklagil tohumları da fazla demir içermektedirler. Daha az oranda olmak üzere tavuk, balık ve deniz ürünleri dahil bütün et

türlerinde, kabuğundan ayrılmış buğday tanesi ve ondan yapılan unda, yulafta, yeşil sebzelerde, incir, ceviz, fındıkta da bulunmaktadır.

Demirin analizi kolorimetrik ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi teknikleriyle yapılmaktadır (Keskin, 1978).

1.2.6. Çinko (Zn)

Çinko doğada daha çok çinko sülfür şeklinde bulunmaktadır. Endüstride cam, vernik, boya, kağıt ve koruyucu materyal yapımında yaygın olarak kullanılır. Vücut gelişimi için gerekli olan eser elementler arasında çinko da bulunmaktadır. Normal kan düzeyi 80–145 µgr/100 ml dir. Demirden sonra yoğunluğu en fazla olan ikinci elementtir (Dökmeci, 1988).

Çinko kan harici dokularda ve vücut sıvılarında yaygın olarak bulunur. 70 kg ağırlığında bir insanın kanında 2,3 g çinko bulunmaktadır. Bu miktarın % 64'ü kaslarda ve % 28'i de kemiklerde bulunmaktadır (Habashi, 1996; Kuchler ve Verlag, 1986). İnsanlarda çinko ihtiyacı ilk aylarda günde yaklaşık 800 µg olup, dördüncü ve on ikinci aylar arasında 500 µg'a düşmektedir. Sağlıklı yetişkin kişilerde günde ortalama 10–15 mg kadardır. Amerika Birleşik Devletlerinde 15 mg, Kanada da ise günlük 9 mg olarak tavsiye edilmiştir (Vale, 1993).

Çinko A vitaminin fonksiyonlarına etki eder, enerji üretimine ve kemiğe fosforun tutunmasına etkilidir. Bizzat kemik ve dişlerin yapısına girer. Antioksidan özelliği ile hem hücreleri serbest radikallerden korur hem de hücre zarı ve fonksiyonlarına yardım eder. Dış enfeksiyon etkenlerine karşı antikor üretimine yardımcı olur, enzimlerin yapısında bulunur. İnsulin aktivitesine etkilidir, beyin fonksiyonlarına, adale, eklem ve damar tabakalarına olumlu etkisi bulunur. Vücudumuzda en çok erkeklerde prostat bezinde bulunur (Acarsoy, 1996; Prasad, 1998). Her iki cinsten de bulunduğu diğer dokular göz retinası, kalp, dalak, deri, beyin ve böbrek üstü bezidir. Özellikle cenin aşamasındaki gelişimde ve küçük çocukların beslenmesinde önemli rol oynar. Çünkü bu element hücredeki genetik madde olan DNA'nın oluşumu için gereklidir. Bu nedenle de cenindeki çinko eksikliği büyüme gecikmesine, vücutta bozuk oluşumlara ve kromozomlarda anormalliklere yol açar (Saner, 1986). Bu nedenle prematüre doğumlara yol açar. Doğumdan sonraki çinko eksikliği ise cüceliğe, cinsel gelişimde gecikmeye, saç dökülmesine ve deri problemlerine neden olur.

Anne sütü kandakinin neredeyse on katı fazla derişimde çinko içerir. Ayrıca bu çinko bebeğin gereksinimleri için en uygun kimyasal şekilde bulunur.

Çinko zehirlenmesi genellikle kazayla yüksek dozda alınmasıyla oluşur. Kansızlık, iştahsızlık, pankreasta düzensizlik, gelişimde gerilemeye neden olur. Çinko klorür şeklinde vücuda alınırsa öldürücü etki yapar. Bakır ve nikel çinkonun zehirli etkisini daha da artırır (Akman vd., 2000). Çinko tuzlarının toksikliğinin nedeni yapısında bulunduğu bileşimin anyonik kısmının toksikliğidir. Örneğin; çinko kromatın ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{+2} yüzünden değil anyonik CrO_4^{-2} bileşeni sebebiyledir. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir (Habashi, 1997). Aktive olmuş kromat iyonları özellikle bronş kanserine yol açmaktadır.

Et, balık ve süt ürünleri gibi yüksek protein içeren besinler, yaş ağırlığının başına 15–60 µg çinko içermektedir. Kabuklu deniz ürünleri çinko bakımından zengindir. Ayrıca fındık, ceviz gibi sert kabuklu kuruyemişlerde de bol miktarda çinko bulunmaktadır (Gültekin, 1986; Robenson vd., 1994).

1.2.7. Mangan (Mn)

Yetişkin insan vücudundaki toplam mangan miktarı 20 mg dolayındadır. Mangan, çinko gibi bazı enzimlerin yapısında bulunur ve bazı enzimleri aktifler. En çok kemiklerde, karaciğerde, pankreasta, hipofiz bezinde ve meme bezlerinde bulunur. Ayrıca bağ dokusu yapımında, üre oluşumu, protein ve yağ asitleri sentezine katılır (Onat ve Emerk, 1996). Vücudun tüm dokularında bulunur. Glikoz metabolizmasında önemli bir role sahiptir. Cinsiyet hormonu sentezinde, sinir gelişimi ve fonksiyonlarında etkilidir. Mangan emilimi sindirim kanalında daha çok ince bağırsaklar gerçekleşir. Mn'in başlıca depolandığı yer karaciğer hücrelerinin mitokondrileridir.

Mangan eksikliği, diyabet ve pankreasa bağlı erken doğumlara neden olur. Deney amacıyla mangandan arıtılmış bir beslenmeye giren kişide kilo kaybı, bulantı, kusma, deri tahrişi, saç uzamasında yavaşlama ve saç renginde beyazlaşma görülmüştür. Manganez zehirlenmesi nadiren, manganez üretimde çalışan kişilerde ortaya çıkabilir ve Parkinson hastalığı benzeri sinir sistemi belirtileri ortaya çıkarır.

Kepekli tahıllarda, yeşil yapraklı sebzelerde, fındık, fıstık, ceviz, kuru baklagiller, tahıl taneleri ve çayda bol miktarda bulunur (Demirel, 2006).

1.2.8. Bakır (Cu)

Endüstride bakırın önemli bir yeri vardır. Elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona karşı direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri nedeniyle endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vd.) yaygın olarak kullanılmaktadır (URL-7, 2009).

Bakır sağlığa yararlı olup ancak yüksek dozda alındığında zararı etkileri olabilir. En az 16 proteinin yapısında bulunan bakır, yaşayan bütün sistemlerin hücresel faaliyetlerinde gerekli olan yaşamsal bir elementtir. Yapılan araştırmalar yetişkin bir insan vücudunda ortalama 50–120 mg arasında bakır bulunduğu gözlenmiştir (Esenkaya,1994; Yaylalı ve Sözer, 1995). Kan için gereken hemoglobin yapımı yanında birçok önemli enzimin bileşimine girer. Hücre solunumu ve enerji salınımı işlevlerini gerçekleştiren sitokrom sisteminin bir parçasıdır. C vitamini ile birlikte özellikle kemik ve bağ dokusunda kollojen yapımını sağlar. Dokuların iyileşmesine ve kemik yapısının sağlamlığına etkilidir. Bazı amino asitlerin dönüşümüne etkilidir. Tirozinin deriye ve saça renk veren melanine dönüşümünü sağlar. Tiroit hormonlarından T3 ün T4 haline dönüşümünü sağlar. Sinirlerdeki aktiviteler elektrik iletimine dayanır. Bakır da iyi bir iletken olarak bunu sağlar. Alerjik olaylarda rol alan Histamin maddesinin kan düzeylerinin ayarlanmasına etkilidir.

Bakır eksikliğinde demir hareketi azalacağından kan formülü bozulur ve kansızlık meydana gelir. Bundan başka, zayıflık ve kan damarları ile kemiklerde narinliğe yol açar sinirleri saran koruyucu kılıfın oluşumu da vücuttaki bakır miktarına bağlıdır. Bakır eksikliği halinde, sinir sisteminde sinir impulslarının gerekli şekilde iletilememesine yol açan bozukluklar ortaya çıkar. Öte yandan, bakır elementi vücudumuzu güneşin zarar verici morötesi ışınlarından korur. Çünkü rengini koyulaştırarak deriyi mor ötesi ışınlardan koruyan melanin pigmentinin oluşmasını sağlayan enzimin bir parçasını da bakır elementi oluşturur (URL-5 ve URL-8, 2009).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), bakırı toksik madde olarak kabul etmemektedir. Bakırın kanda fazla olarak bulunmasıyla Wilson hastalığı meydana gelir. Bu hastalıkla bakırın normal atılımı engellenir, fazla olan bakır enzimlerin üzerinde normalde bağlanmadığı doku proteinlerine bağlanır (Muray vd., 1993; Yaylalı, 1995). Bu durumda toksik düzeyde bakır karaciğer, beyin, böbrek ve korneada birikir. Bakır biriktikçe siroz, anemi, kronik karaciğer hastalığı, depresyon, hafıza zayıflığı, konsantrasyon bozukluğu,

iştahsızlık, manik atak, şizofreni, sara, otizm, eklem, adale ağrıları, doğum sonrası psikoza görülür (Tietz, 1986; Yaylalı, 1995).

Besin maddelerinden tahıl (buğday), kuruyemiş (badem, fındık, ceviz), yeşil yapraklı sebzeler (bezelye, fasulye), kabuklu deniz mahsulleri, karaciğer bakır açısından kaynak olabilirler. Vücuttaki bakır düzeyi, günlük beslenmedeki bakır, molibden ve sülfat dengesine bağlıdır (URL-5, 2009).

1.2.9. Kobalt (Co)

Kırmızı vitamin olarak bilinen B12 vitaminin merkez yapı taşıdır. Bugüne kadar bilinen en etkin biyokatalizördür. Kan sistemini kuvvetlendirir ve eksikliğinde anemi riski artar, kan formülü bozulur. Günlük kobalt ihtiyacı 5 µg kadardır. Kobalt başlıca karaciğer ve sakatatlar, kırmızı et, istiridye, balık ve peynir de bulunur. Hayvansal proteinsiz, sıkı bitkisel rejim uygulayanların bu sakıncaları düşünmeleri gerekir (Kaygusuz, 2009). Kobalt karaciğer, kalp ve kanda yüksek düzeyde akümüle edilebilir. Kobalt ancak hayvansal ve mikrobiyolojik teknikle üretilen besinlerle alınabilir. Kobalt toksikliği nadiren rastlanan bir durumdur ve aşırı miktarları, özellikle çocuklarda tiroid eksikliği ve kalp yetersizliği gibi tehlikeli durumların ortaya çıkmasına neden olabilir.

1.2.10. Krom (Cr)

Çeşitli bileşik ve alaşımlar şeklinde ülkemizde çok bulunan krom türevleri tekstil, elektronik, boya ve kimya gibi çeşitli endüstri kollarında yaygın olarak kullanılır. Başlıca cevheri kromittir ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_4$) (Dökmeci, 1988). Krom saf halde kullanılmayan bir maddedir. Çeliklerin bileşimine girer. Dış etkilere karşı sertlik özelliği olduğu için aşınmaya dayanıklıdır. Bu yüzden krom koruyucu kaplamada da kullanılmaktadır. Krom tuzlarının bazıları ise dericilikte ve tekstil üretiminde kullanılmaktadır.

Krom, biyolojik sistemler için gerekli olan bir eser elementtir; fakat yüksek konsantrasyonlarda $6 e^-$ lu yapıda oldukça toksiktir. Cr^{+3} glikoz metabolizması ve insülin aktivitesinde rol alır (Ezer, 2001). Krom elementinin pankreasın salgıladığı insülin bileşiğinin etkisini artırdığı anlaşılmıştır. Böylece vücuttaki şeker düzeyinin normalde tutulmasına yardımcı olmaktadır. İnsan vücudu günde 5 µg krom kaybeder. Bunun yerine

konulması gerekir (Yalçın, 2002). Proteinlerde, nükleik asitlerde bulunur. Krom, kromat şeklinde akciğere alınırsa kanserojen etki yapar. Sigara içenlerde kromun kanser yapma riski daha da artar. Krom eksikliği vakalarında şeker hastalığına benzer belirtiler görülür. Kromun fazlalığı ise toksik etki yapar ve insülin aktivitesini önler.

Bira mayası, tahıllar ve karaciğer zengin krom kaynağı besinlerdendir. Ayrıca peynir ve et de yeterli krom içerir.

1.2.11. Molibden (Mo)

Molibden yer kabuğunda çok az bulunur ve insanlar için yaşamsal önemi olan bir elementtir. Yetişkin birinin vücudunda ortalama 9 mg molibden vardır. En fazla karaciğer, böbrekler, kemik ve deride bulunur. Bu element hücre içi enerji aktarım reaksiyonlarına katılır ve çeşitli bağırsak enzimlerinin işlevlerini sürdürdürebilmelerine yardımcı olur. Öte yandan vücutta bakır emiliminin düzeyini denetleyen unsurlardan biridir. Ksantin oksidaz ve aldehit oksidaz enzimlerinin aktifleşmesi için molibden gereklidir. Ayrıca dişin flor alması ve depolaması için de molibden gereklidir. Çok uzun süre, sadece damardan beslenmek zorunda olan bir hastada molibden eksikliği görülmüştür. Bu hastada çok hızlı bir nabız, hızlı solunum, gece körlüğü, görme bozukluğu, aşırı uyarılma ve koma ortaya çıkmıştır. Ancak bu durumun çok nadir görülmektedir. Aşırı molibden kilo kaybı, yavaş büyüme, anemi, ishal, kan seviyesinin artması ve eklemlerde şişmeler gibi toksik etkilere neden olur. Bu durum 10–15 mg molibden alımlarında oluşur.

Bezelye, baklagiller, tahıl taneleri, makarna, koyu yeşil yapraklı sebzeler, maya, süt ve sakatat molibden kaynağı olarak sayılabilecek yiyeceklerdir.

1.2.12. Selenyum (Se)

Bu eser element çok düşük miktarlarda çok yararlı bir madde iken, yüksek miktarlarda olduğunda çok zehirlidir. Vücudun kendine özgü savunma sisteminde görev alır. E vitamini, ancak eser selenyum bulunması halinde etkili olur. Toprağın ve bitki örtüsünün selenyumca zengin olduğu bölgelerde yetiştirilen çiftlik hayvanlarında görme bozuklukları, kas zayıflığı, karaciğerde çürüme ve solunum yetmezliğinden ölüm vakaları görülmektedir. Kansere karşı koruyuculuğu, büyüme üzerine olumlu etkisi, yara iyileştirici

özelliği, selenyuma adeta ilaç özelliği kazandırmıştır. Vücutta gereğinden fazla selenyum bulunduğunda, birçok hücre bileşiğinde bu element kükürt ile yer değiştirmektedir. Oluşan bu selenyum bileşikleri daha reaktif olduğundan, hücrenin normal işlevlerine engel olmaktadır.

Eser miktarlarda 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 korumaktadır (URL-8, 2009). Özelliikle hücre yaşlanmasını yavaşlatıcı etkisinin belirlenmesinden sonra, selenyum haplarını gereğinden fazla kullanan kişilerde zehirlenme belirtileri görülebilmektedir. Aşırı selenyum alındığı hallerde saç ve tırnak dökülmeleri, deri döküntüleri ve polinevrit denilen sinir rahatsızlığı ortaya çıkar.

Tüm tahıllar, kuşkonmaz, sarımsak, yumurta, mantar, yağsız et ve deniz ürünleri selenyum kaynaklarıdır.

1.2.13. Bor (B)

Bor sağlıklı kemikler, dişler ve kalsiyum, magnezyum ve fosforun uygun metabolizması için ihtiyaç duyulan eser bir mineral elementtir. Borun doğrudan proton verici rol oynayarak ve hücre zarı yapısı ve fonksiyonlarına etki ederek canlı sistemlere katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. Bor, beyin fonksiyonlarını geliştirir, kemik erimesini (osteoporoz) azaltır ve kas yapar. Bor, bitkilerin büyüme ve gelişmesinde gerekli olan bir elementtir. Yeterli düzeyde bor içermeyen bitkilerin hücre duvarlarında belirgin şekil bozuklukları ortaya çıkar.

Bor eksikliği, D vitamini eksikliğine neden olur. D vitaminini böbreklerde aktif hale dönüştürmek için gereklidir. Ayrıca östrojen gibi bazı hormonların aktive edilmesi için bor gerekmektedir. Çoğu insanda bor eksikliği görülmemesine rağmen, yaşlı insanların günlük 2-3 g kadar bor içelikli kaynaklar almaları tavsiye edilmektedir. Yaşlı insanlar, özelliikle de menopoza öncesinde kadınlar, kalsiyum alımı ve kullanımını konusunda büyük problemler yaşamaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi bor alımının artırılması bu dengesizliği ortadan kaldırabilir.

Maden suları, elma, havuç, tahıl, üzüm, yapraklı sebzeler, fındık ve armut bor kaynaklarıdır.

1.2.14. Baryum (Ba)

Çoğu tehlikeli atık bölgeleri belirli bir miktar baryum içermektedir. Baryumun sağlık etkileri suda çözünebilirliği ile alakalıdır. Suda çözünen baryum bileşiği insan sağlığı için zararlı olabilmektedir. En çok kemiklerde, beyin ve böbreklerde yoğunlaşır. Bağırsakların iç zarını tahriş eder. Baryumun çok yüksek miktarlarda alınması felce ve hatta bazı durumlarda ölümlere neden olabilmektedir. Suda çözünen baryumun az miktarda alınması, nefes alıp vermede zorluğa, kan basıncının artmasına, kalp ritmi değişikliklerine, mide tahrişine, kas güçsüzlüğüne, sinir reflekslerinde değişikliklere, beyinde ve karaciğerde şişkinliğe, böbrek ve kalp rahatsızlıklarına neden olabilmektedir.

1.2.15. Nikel (Ni)

Nikelin büyük bir çoğunluğu (% 80), korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır (Kartal, 2004). Nikelin uç ürünleri ise uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayisinde, elektrikli aletlerde, petrol sanayisinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır. Nikel başta hidrojenleme olmak üzere pek çok tepkimede çok iyi bir katalizör işlevi görür ve çok ince öğütülmüş nikel özellikle bitkisel ve hayvansal yağlar gibi doymamış organik bileşiklerin hidrojenlenmesinde margarin üretiminde çok miktarda kullanılır (Laçın, 2005).

Nikel, diğer geçiş metalleriyle karşılaştırıldığında orta dereceli toksik bir elementtir. Bileşikleri içerisinde en zehirli olan nikel tetra karbonildir $[Ni(CO)_4]$. İnsanlar nikel solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Deri ile doğrudan teması alerji ve kaşıntıya sebep olur. Akciğer, karaciğer, böbrek ve bağırsak dokularında birikir. Yaş ilerledikçe akciğerdeki nikel oranı artar. Havadaki Ni derişimi en fazla 1 ppb dir (Dökmeci, 1988; Kartal, 2004).

Nikelin fazla miktarda alınması akciğer, prostat ve gırtlak kanseri riskini artırır. Akciğerlerde tıkanma, solunum yetersizliği, doğum kusurları, astım ve kronik bronşit, kalp rahatsızlıkları oluşmasına neden olabilir. Nikel gazına maruz kalındığında, halsizlik ve baş

dönmesi meydana gelir. Nikel dumanı, solunum yollarını tahriş edici etkiye sahiptir ve zatürreeye neden olabilir. Nikele karşı oldukça hassas olan kişilerde ve nikel alaşımlardan yapılmış, küpe, zincir ve bileziklerin kullanılmasıyla nikel egzaması olarak bilinen bir deri bozukluğu olduğu görülmüştür.

Yapılan çalışmalar yulaf, fındık, baklagiller ve çikolata gibi nikelce zengin yiyecekleri tüketen insanlarda bu rahatsızlıkların olma olasılığının arttığını göstermektedir.

Nikel analizi elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılabilmektedir.

1.3. Mineral Olmayan Elementler

Ülkemizde son yıllardaki hızlı ve kontrolsüz endüstrileşmede fabrikaların büyük bir çoğunluğu atıklarını hiç bir önlem almadan akarsulara dökmeleri ve çevreye saçmaları doğada önlenmesi çok zor kirlilik problemleri oluşturmaktadır.

Evsel ve sanayi kuruluşlarının atıklarının karıştığı yeraltı suları, akarsular, göller ve denizler toplum sağlığını tehdit etmektedir. Sanayide su, soğutma, yıkama çözücü gibi çok değişik amaçlarla kullanılır, bu nedenle çeşitli yabancı maddeler bu işlemler sırasında sulara karışır. Ayrıca atmosfere verilen metalik maddeler sonunda yeryüzüne dönerler ve akarsular vasıtasıyla su yataklarına sürüklenirler. Sulardaki kirlilik, çözünme şeklinde olabileceği gibi çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden içlerindeki toksik metal miktarı önemlidir (Dökmeci, 1988; Gündüz, 2004). Ayrıca bu kuruluşların oluşturduğu katı atıklar önemli ölçüde toprak kirliliğine neden olmaktadır. Toprak kirlenmesinde aşırı gübreleme, tarım ilaçları, katı yakıt kalıntılarının toprağa saçılması da önemli rol oynar. Buna tipik örnekler bazı kurşun ve cıva bileşiklerinin kullanılmasıdır. Kurşun, tetraetil kurşun halinde kalite iyileştirici olarak benzine katılır ve motordaki yanma sonucu çeşitli bileşikleri halinde eksoz gazlarıyla çevreye atılır. Cıva ise fenilcıva 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 cıvanın da içinde bulunduğu çok çeşitli metal içerir.

Canlıların yaşamını sürdürebilmesi için gerçekleştirdikleri solunum, sindirim, fotosentez gibi işlemler esnasında bünyeye alınan havanın kirlenmesi ise sadece insanları etkilemekle kalmamakta, aynı zamanda bitkilere de zarar vermektedir. Bitkilerde oluşan

değişim, bitki ve otlarla beslenen hayvanlarda ağır ve kesin değişimlere yol açabilmektedir. (Dutschke, 1998).

Organizma için gerekli olmayan ve çeşitli iş kollarında kullanılan kadmiyum, kurşun ve cıva ise toksik etkisi olan elementlerdir. Çevre kirliliğinin en önemli etkilerinden biriside, bu 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 200, çinkonun ise 933 gündür. Çeşitli elementlerin insanlar tarafından alınan miktarları genel hatları ile Tablo 1.1.' de verilmiştir (Gündüz, 2004; Minczewski, 1982).

Tablo 1.1. İnsanlar tarafından alınan metaller (Gündüz, 2004).

Metal	Günlük alınan miktar, mg		Zehirleyici miktar, mg	Vücuttaki toplam miktar, mg	Vücutta yarılanma ömrü, gün
	Besin ve su	Hava			
Antimon	0,100	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1,325	0,0014	250-500	72,0	80
Baryum	0,735	0,030	200	22	65
Berilyum	0,012	0,00004	-	0,03	180
Bizmut	0,020	0,00076	-	0,23	5
Cıva	0,025	-	-	-	70
Çinko	14,50	0,0168	-	2300	933
Demir	15,0	0,084	-	4200	800
Gümüş	0,60	-	60	1	5
Kadmiyum	0,160	0,0074	3	50	200
Kalay	7,3	0,0006	2000	17	35
Kobalt	0,390	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,30	0,046	-	12,0	1460
Krom	0,245	0,0011	200	1,8	616
Mangan	4,40	0,0288	-	12	17
Molibden	0,335	0,006	-	9,3	5
Nikel	0,600	0,00236	-	10	667
Titan	1,375	0,0014	-	9	320
Uranyum	0,050	-	-	0,7	100
Vanadyum	0,116	0,00916	-	22	42
Zirkonyum	0,490	-	-	420	450

Yukarıda bahsedilen çevre sorunlarının giderek artması, eser element ve toksik metal analizlerini analitik kimyada çalışılan önemli bir araştırma dalı haline getirmiştir. Aşağıda mineral olmayan bazı elementler hakkında kısa bilgiler verilmektedir.

1.3.1. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum elementi çok toksik (zehirli ve organizmaya zarar verici) bir element olup, doku toksikolojisi açısından kurşun ve cıvadan ayrı bir “aşırı toksik grupta” incelenir. Kadmiyumun metal ve tuzları (asetat, bromid, florid, iyodit, karbonat, klorür, nitrat, oksit, salisilat, siyanit, tungstat) serbest ya da çinko, nikel, gümüş ve kurşunla alaşım şeklinde endüstride elektrolatın, nikel/kadmiyum pillerde, çeliklerin kaplanmasında, gemi sanayisinde, boya sanayisinde, PVC sanayisinde ve elektronik sanayisinde kullanılır.

Günümüzde kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılma hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd^{+2} iyonu halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve birikme özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir. 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. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

Doğaya başlıca toprak yolu ile girmektedir. Çünkü kadmiyum gübre ve pestisitlerde fazla miktarda bulunur. Kadmiyumun insanlar tarafından yüksek alımı gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin gıdalar insan vücudunda kadmiyum konsantrasyonunu oldukça arttırabilir. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu bu gıdalara bazı örneklerdendir. İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere, kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir (URL- 5 ve URL-9, 2009).

Kısa süreli olarak 0,05 mg/kg kadmiyum alımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0,005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Aşırı dozda kadmiyum alımı (60-480 µg/g böbrek) böbrekler

üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açar. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi, bağışıklık sisteminde hasar, merkezi sinir sisteminde hasar, psikolojik bozukluklar, DNA hasarı veya kanser gelişimi ihtimali, üreme bozuklukları kısırlık ihtimali ve buna bağlı hastalıklarda görülür. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesi de önemli etkilerdir. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır. İnsanlarda kadmiyumun yarılanma ömrü 16–33 yıl olarak belirlenmiş ve eser birikim yerlerinin böbrek ve karaciğer olduğu görülmüştür (Tüzen, 1997).

1.3.2. Kurşun (Pb)

Kurşun doğada birçok metalle birlikte bulunur. Kurşun büyük ölçüde akümülatör yapımında, boya ve kablo endüstrisinde kullanılır. Bitkiler topraktan fazla miktarda kurşun almazlar. Buna rağmen kirlilik yoluyla topraktaki kurşun miktarı artmaktadır. Bu olayın ana kaynağı hava kirliliğidir (Förstner ve Wittmann, 1976).

Son yıllarda dikkatler en önemli kurşun kaynağı olarak otomobil egzoz gazları üzerinde yoğunlaşmıştır. Atmosfere karışan tüm kurşunun % 86'sinin otomobil egzozlarından çıktığı bildirilmektedir. Organik kurşun bileşikleri, tetrametil ve tetraetil kurşun, petrol içinde yakıt ilavesi ve motor yağı olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Birçok ülkede bu amaçla kullanılmasına rağmen giderek bundan vazgeçilmektedir (Aydınol, 1993).

Kurşunun diğer kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımli kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler vb. alanlardır. Kurşunlu benzin ve boya maddelerinin yanı sıra 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 bulundurur. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlar da kurşunun suya karışmasına sebep olabilmektedir. Kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddeler de kurşun içerirler. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilir. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altın rafinasyonu ve geri kazanımı esnasında uygulanan işlemler yasadışı olarak önemli oranda kurşunun oksit halinde atmosfere atılmasına neden olmaktadır (URL–6, 2009).

Kurşun kimyasal özelliğinden dolayı deriden ve direk teneffüs yoluyla rahatlıkla vücuda geçebilir. Böyle zehirlenmeler yaygın olmayıp kurşun üretiminin yapıldığı tesislerde görülür. Kurşun bileşikleri vücuda genellikle solunum ve sindirim yoluyla girer. Sindirim sistemine giren kurşunun ancak % 5–10'u kana karışır. Buna karşılık solunum yoluyla alınan kurşunun % 30–40 kana karışır. Kan dolaşımına giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikir, bir kısmı da idrarla dışarı atılır. Bu olay kurşunun yumuşak dokularda birikmesini önler. Kurşun, hemoglobinin hemin sentezlenmesini önler ve kansızlığa neden olur. Kurşun zehirlenmesine uğrayan vücutta alyuvarların sentezi azaldığı gibi mevcut olanlarda biyolojik ömrü kısalmır (Gündüz, 1994).

Yapılan çalışmalarda kurşun varlığı, zihinsel özürlerin ve davranış bozukluklarının en büyük nedenlerinden biri olduğu belirtilmektedir. Kurşun bir tür nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalarda kurşun varlığı, zihinsel özürlerin ve davranış bozukluklarının en büyük nedenlerinden biri olduğu belirtilmektedir (Delves, 1973).

Kurşun analizi kolorimetrik, emisyon spektroskopisi, X-ışını spektroskopisi, polarografi, gaz kromatografisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılabilmektedir.

1.3.3. Cıva (Hg)

Cıva ağır metaller ve hatta metaller içinde özel yeri olan bir elementtir. Cıva bileşikleri bazı plastiklerin üretiminde katalizör olarak kullanılır ve böyle yerlerden de çevre önemli ölçüde kirlenir. Plastik fabrikalarından her yıl denize küçümsenmeyecek miktarda $HgSO_4$ atıkları boşaltılır. Bu atıklarda bulunan $HgSO_4$ denize önce HgS haline dönüşür ve dibe çöker. Çöken sülfür, zamanla bakterilerin etkisiyle biyokimyasal olarak metillenir, metilcıva (CH_3Hg^+) ve dimetilcıva ($(CH_3)_2Hg$) meydana gelir. Cıvametil bileşikleri çok lipofiliktir (yağda çözünür). Besin zinciriyle balıklarda toplanır ve bunları yiyen insanlar ve hayvanlar zehirlenir. Kağıt fabrikalarında kağıdın dayanıklılığını arttırmak için kullanılan cıva bileşikleri da sulara önemli oranda karışır. Cıva nörotoksiktir yani sinir uçlarını zehirler ve felçlere ve sakat doğumlara neden olur (Gündüz, 2008).

1.4. Süt ve Süt Ürünleri

Sağlığın yaşam boyu korunması için yeterli ve dengeli beslenmede süt ve süt ürünleri tüketimi büyük önem taşır. Günlük beslenmemizde yer alan, süt, yoğurt, peynir gibi besinler özellikle protein ve kalsiyum içeriği açısından önemlidir. Ayrıca B₂ vitamini (riboflavin), B₁₂ vitamini, A vitamini, tiamin, niasin, fosfor ve magnezyum bakımından zengin bir besin kaynağıdır. Özellikle yetişkin kadınlar, çocuklar ve gençler olmak üzere tüm yaş gruplarının bu ürünlerden her gün tüketmesi gerekmektedir (Maijala, 2000; Miralles vd., 2000). Süt ve süt ürünlerinde bulunan vitaminler kolaylıkla vücuda alınabilmektedir. Süt, nikotinic asit ve vitamin C dışında bütün vitaminleri yeterince içeren mükemmel bir kaynaktır.

Sütteki mineral maddelerden bazıları içinde önem sırasına göre Ca, P, Na, Mg, Cl, Fe, Cu, Zn, Se, F ve I bulunmaktadır. Ancak demir içeriği ve demir biyoyararlılığı düşük olan süt, çocukluk döneminde demir gereksinimine önemli bir katkı sağlayamamaktadır. İnek sütünde bulunan eser element miktarları Tablo 1.2.'de verilmiştir (Flynn, 1992).

Tablo 1.2. İnek sütündeki eser element miktarları

Element	Miktar (µg/L)	Element	Miktar (µg/L)
Ni	26	I	100–700
As	20–60	Co	0.5
Cu	90	Cd	2
B	500–1000	Pb	40
Mo	50	Mn	30
Zn	3500	Mo	50
Te	500	Se	10
F	20	Si	3000

Ayrıca sütte 0.50 g/L Na⁺, 1.60 g/L K⁺ ve 1.10 g/L Cl⁻ bulunmaktadır. İnek sütünün özellikle bu sayılan minerallerce zengin olması, inek sütü ile beslenen bebeklerin yeterince etkili çalışmayan böbreklerinde Na⁺ tuzlarının vücutta birikmesi sonucu “hypertani-city” ve “over hydration” gibi sorunları ortaya çıkarır (Anon, 1974; Porter, 1978). İşte bu nedenle bebeklere verilecek inek sütlerinin en az yarı yarıya su ile sulandırılması önerilir.

Sütteki ağır metallerin seviyesi genetik özellikler, çevre şartları, laktasyon aşaması gibi birçok faktöre bağlı olarak değişebilmektedir. Ağır metallerin süt ürünlerinde bulunması uygulanan üretim yöntemi ve teknolojilere de bağlıdır (Ayar vd., 2007). Süt ürünlerinde bulunan mineral ve toksik element miktarı, üretimde kullanılan hammadde süte, kullanılan katkı maddelerine, üretim tekniklerine, depolama ve olgunlaştırma şartlarına bağlı olarak değişir. Örneğin; farklı türdeki peynirler arasında metal miktarı farklı olabilir ayrıca ağır metal miktarı farklı coğrafik bölgelere, üretim uygulamalarının farklılığına ve işlem sırasında kullanılan ekipman ve çevreden kaynaklanan bulaşmalar sonucunda da farklılık gösterir (Feeley vd., 1972; Moreno-Rojas vd., 1994). Ayrıca laktasyon periyodu esnasında ineklerden elde edilen süt ve süt ürünlerinin pek çoğu ağır metal kontaminasyonuna maruz kalabilmektedir (Ayar vd., 2006).

Süt sanayinde kullanılan alet ve ekipmanlar, metalik kontaminasyon açısından büyük önem taşımaktadır. Makine, ekipman ve diğer süt kaplarının imalatında süt sanayinin amacına uygun metal kullanılması zorunludur. Kullanılan metallerin sert olması, darbelerden kolayca zarar görmemesi, tuz, asit ve bazlara karşı dayanıklı olması gerekir. Ayrıca kolay temizlenebilir olması süt sanayisinde oldukça önemlidir (Demirci, 1997).

Bu nedenle son zamanlarda çıkarılan gıda kanunları ve tebliğlerde gıdalarda bulunabilecek ağır metal limit değerleri belirlenmiştir. Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkındaki tebliğe göre gıdalarda Al 15 mg/kg, As 0.1–1 mg/kg, Pb 0.02 (süt) ile 0.2 mg/kg (süt tozu) arasında, Cd 0.01 ile 1 mg/kg'dan daha fazla bulunmamalıdır. Se hakkında ise bir sınırlama getirilmemiştir (Ayar vd., 2007). FAO/WHO vücut ağırlığına bağlı olarak ağır metaller için bazı limit değerleri belirlemiştir. Ortalama 60 kg ağırlığındaki bir yetişkin için günlük alınabilecek Pb, Cd, Fe, Co ve Zn miktarları yaklaşık 214 µg, 60 µg, 48 mg, 3 mg ve 60 mg dır (Demirel vd., 2007).

1.5. Süt ve Süt Ürünleri ile İlgili Çalışmalar

Günümüzde süt ve süt ürünleri oldukça yaygın kullanılmaktadır bu yüzden süt ile ilgili çalışmalar uluslararası gıda çalışmalarının önemli bir kısmını oluşturmaktadır. İnsan sağlığı üzerindeki biyolojik etkileri olan eser elementlerin, sütteki miktarlarının belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu nedenle süt ve peynir örnekleri ile ilgili yapılan başlıca çalışmalar aşağıda verilmektedir:

Türkiye'nin dokuz ayrı bölgesinden toplanan inek sütlerindeki kurşun seviyeleri ölçülmüştür. Bölgelere göre ortalama kurşun miktarları; 6.16–10.55 ppb arasında tespit edilmiştir (Aktan vd., 1991).

1994 yılının farklı aylarında Adapazarı ve Çatalca'dan toplanan inek sütlerindeki ve belli bir markanın ürettiği pastörize sütlerindeki Pb değerleri tespit edilmiştir. Ölçümlerine göre Adapazarı'nda kurşunun ortalama değerleri 0.50 ± 0.03 ppm, Çatalca'da 0.04 ± 0.01 ppm, pastörize şişe sütünde ise 0.004 ± 0.009 ppm olarak rapor edilmiştir (Yüçetürk vd., 1994).

1993–1994 yıllarında Trakya'nın bazı yörelerinden (Hayrabolu, Kırklareli, Molarla ve Çatalca) elde edilen çiğ inek sütlerindeki Fe, Ni ve Cr miktarları AAS' de ölçülmüştür. Söz konusu elementlerin yukarıdaki sıraya göre yıllık ortalama miktarları Hayrabolu yöresinde 2.13 ± 0.13 ppm (mg/L), 0.08 ± 0.005 ppm ve 0.03 ± 0.01 ppm; Mollara yöresinde 1.70 ± 0.12 ppm, 0.09 ± 0.01 ppm ve 0.04 ± 0.01 ppm; Kırklareli yöresinde 1.55 ± 0.07 ppm, 0.08 ± 0.01 ppm ve 0.04 ± 0.01 ppm; Çatalca yöresinde 1.86 ± 0.09 ppm, 0.09 ± 0.01 ppm ve 0.05 ± 0.01 ppm olarak bulunmuştur (Günebakan vd., 1995).

Farklı nitelikteki teneke kutularda ve düşük konsantrasyonlardaki salamuralarda olgunlaştırılan beyaz peynir örnekleri ile yapılan bir çalışmada, peynirlerin metal içerikleri (Fe, Cu, Pb, Zn) araştırılmıştır. Aynı çalışmada Ankara piyasasından sağlanan beyaz peynir örneklerinde ise; Fe 0.514–32.621 ppm, Cu 0.027–1.403 ppm, Pb 0.109–16.108 ppm, Zn 8.152–166.012 ppm düzeyinde saptanmıştır (Saldamlı, 1981).

Amerika'da keçi sütünden üretilen otlu peynirler üzerine yaptığı bir araştırmada, ortalama kuru madde % 40.90 ± 2.11 , kül % 1.60 ± 0.61 ; Ca 1120 ± 336 mg/kg, Na 3360 ± 1370 mg/kg, P 2250 ± 312 mg/kg, Mg 153 ± 39.10 mg/kg; Zn 7.75 ± 2.33 mg/kg, Cu 6.68 ± 1.86 mg/kg, Fe 17.70 ± 10.30 mg/kg ve Mn 1.056 ± 0.327 mg/kg olarak belirlenmiştir (Park, 1990).

İtalyan süt ürünlerinde mineral madde ve ağır metallerin incelendiği bir araştırmada, inek sütü ve inek-koyun sütü karışımı peynir altı suyundan üretilen Ricotta peynirlerinin (bir çeşit lor peyniri) Ca, Na, Mg, Zn ve Fe içerikleri sırasıyla 260 ± 90 ve 446 ± 80 mg/100g, 80 ± 00 ve 183 ± 30 mg/100g, 10 ± 00 ve 44 ± 10 mg/100g, 0.48 ± 00 ve 0.35 ± 00 mg/100g, 0.15 ± 0.01 ve 0.24 ± 0.01 mg/100g; Co ve Cr içerikleri ise sırasıyla 0.25 ± 00 ve 0.19 ± 0.01 µg/100g, 7.30 ± 0.33 ve 7.90 ± 0.58 µg/100g olarak tespit edilmiştir (Gambelli vd., 1999).

Aynı üretim tesisinden alınan süt, lor ve beyaz peynir örneklerinde Pb, Cd, As, Hg miktarlarına bakılmıştır. Örnekler mikrodalga ile parçalandıktan sonra Grafit fırın atomik

absorpsiyon spektrometri (GFAAS) ile Pb ve Cd miktarları ölçülmüştür. Hidrür oluşturma tekniğiyle As, soğuk buhar tekniğiyle Hg miktarı belirlenmiştir. Pb, Cd ve As seviyeleri sırasıyla sütte; 12.07 ± 0.06 ng/ml, 1.82 ± 0.01 ng/ml ve 0.64 ± 0.03 ng/ml, lor peynirinde; 219.85 ± 0.46 ng/g, 19.58 ± 0.34 ng/g ve 8.80 ± 0.41 ng/g, taze beyaz peynirde; 260.25 ± 0.51 ng/g, 22.87 ± 0.17 ng/g ve 11.35 ± 0.29 ng/g bulunmuştur. Örneklerin hiç birinde Hg bulunamamıştır (Demirözü vd., 2000).

Erzurum piyasasında tüketime sunulan 30 adet lor örneğinin bazı özellikleri üzerine yapılan bir araştırmada, ortalama kuru madde % 32.27, kül % 3.84, tuz % 3.48; Ca 133.30 mg/100g, Na 835.30 mg/100g, P 184.20 mg/100g ve Mg 8.39 mg/100g olarak tespit edilmiştir (Özdemir vd., 2000).

Ankara'daki marketlerde satılan 10 farklı kaşar peynir örneklerinin bir yıl boyunca her ay Pb, Cd, Fe, Cu, Zn miktarlarına bakılmıştır. Fe, Cu, Zn için FAAS, Pb ve Cd için GFAAS kullanılmıştır. Örneklerdeki Pb, Cd, Fe, Cu ve Zn ortalama değerleri sırasıyla 86 (10–421) µg/kg, 1.8 (0.3–8.3) µg/kg, 4.2 (1.0–14.1) µg/kg, 0.7 (0.3–1.6) µg/kg, 37.7 (26.5–63.0) µg/kg bulunmuştur (Yüzbaşı vd., 2002).

12 adet Darende Dumas çökeleği üzerine yapılan bir araştırmada, ortalama kurumadde % 34.93, kül %2.39, tuz % 1.64; Ca 687.53 mg/kg, Mg 53.85 mg/kg; Zn 12.20 mg/kg, Cu 6.71 mg/kg, Fe 10.26 mg/kg ve Mn 1.69 mg/kg olarak bildirilmiştir (Tarakçı vd., 2003).

Van'da üretilen lor peynirler üzerine yapılan bir çalışmada, 30 adet otlu lorun bazı kimyasal özellikleri ile mineral madde ve ağır metal içerikleri sade lorlar ile karşılaştırılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Otlu lorlarda; Ca 638.43 ± 101.04 mg/100g, Na 3212.96 ± 218.97 mg/100g, P 422.66 ± 34.76 mg/100g, Mg 38.50 ± 11.42 mg/100g, Zn 29.19 ± 3.45 mg/kg, Cu 8.18 ± 1.32 mg/kg, Fe 74.77 ± 13.54 mg/kg, Mn 6.93 ± 0.83 mg/kg, Co 0.29 ± 0.13 mg/kg, Cr 0.25 ± 0.15 mg/kg, Ni 0.30 ± 0.11 mg/kg ve Cd 0.20 ± 0.08 mg/kg olarak belirlenmiştir. Otlu lorlar sade lorlara göre kül, tuz, Ca, Na, Fe, Co ve Cd içerikleri yönünden dikkat çekici bir farklılık göstermiştir (Kılıçel vd., 2004).

Farklı bölgelerin yerel peynir örneklerindeki ağır metal ve mineral elementlerinin miktarlarını araştırılması üzerine yapılan bir çalışmada örnekler mikrodalgada parçalandıktan sonra FAAS ve GFAAS ile ölçülmüştür. Örneklerdeki Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, Na, K, Ca ve Mg elementlerinin miktarları sırasıyla 4.1–12.5, 0.28–1.1, 8.8–13.2, 0.10–0.27, 0.14–1.2, 0.02–0.62, 0.18–0.34, 3957–6558, 305–362, 3473–4556 ve 28.9–127 µg/g aralıklarında bulunmuştur. Buna göre $Na > Ca > K > Mg > Zn > Fe > Pb > Mn > Cr >$

Ni olarak sıralanır. Çalışmada ölçümü yapılan peynirlerde bazı ağır metal ve mineral miktarları yüksek bulunmuştur. Bunlar; Van otlu peynirde Fe, Ordu Çerkez peynirde Na, Kayseri çömlek peynir Mn, Pb, Çeçil peynirde Zn, Kars kaşar peynirinde Cu, Cr, Tokat peynirinde Ni, Ca ve Erzincan tulum peynirinde K, Mg yüksek bulunmuştur (Mendil, 2006).

Güneydoğu Anadolu'nun bazı bölgelerdeki (Şırnak, Silopi, Cizre ve İdil) otlu peynir örneklerinde ağır metal ölçümleri yapılmıştır. Örnekler FAAS ile Pb, Cu, Co, Ni, Cr, Cd, Fe elementlerinin tayini yapılmıştır. Bu elementlerin miktarları yukarıdaki sıraya göre Şırnak yöresinde 5.2, 3.1, 1.3, 2.4, 3.3, 0.1, 40.8 µg/g, Silopi yöresinde 4.6, 3.4, 1.2, 2.5, 4.0, 0.3, 22.3 µg/g, Cizre yöresinde 7.3, 2.6, 1.2, 2.7, 3.6, 0.2, 45.0 µg/g, İdil yöresinde 7.7, 1.5, 1.1, 3.1, 3.1, 0.1, 46.6 µg/g olarak bulunmuştur. Demir dışındaki metallerin sonuçları literatür değerlerinden yüksek çıkmıştır (Vural vd., 2007).

Konya'da 12 farklı süt ve süt ürünü örneğinde Al, As, Cd, Pb ve Se gibi ağır metal içerikleri ICP-AES cihazı ile tespit edilmiştir. Bu sıraya göre elementlerin ortalama miktarları beyaz peynir örneklerinde, 3.31 ± 0.64 , 0.032 ± 0.313 , 0.012 ± 0.016 , 0.920 ± 0.08 , 0.159 ± 0.00 mg/kg; kaşar peynir örneklerinde, 5.79 ± 1.53 , 0.021 ± 0.307 , 0.029 ± 0.023 , 1.100 ± 0.09 , 0.276 ± 0.00 mg/kg; tulum peynir örneklerinde, 8.12 ± 3.33 , 0.070 ± 0.131 , 0.051 ± 0.052 , 0.610 ± 0.11 , 0.434 ± 0.751 mg/kg; lor peynir örneklerinde, 4.26 ± 2.31 , 0.067 ± 0.424 , 0.023 ± 0.036 , 0.450 ± 0.06 , 0.00 ± 0.00 mg/kg olarak bulunmuştur. Araştırma sonuçları Pb miktarları bakımından insan sağlığı için önemli riskler oluşturabileceğini göstermiştir (Ayar vd., 2007).

1.6. Peynir ve Peynir Üretimi

Peynir, süt proteini kazeinin peynir mayası veya peynir kültürü ile pıhtılaştırılması ve bu pıhtıdan peynir suyunun ayrılmasıyla elde edilen bir üründür. Farklı bölgelerde farklı şekillerde işlenmesi, süzülmesi, preslenmesi ve belirli koşullarda olgunlaştırılması nedeniyle çok geniş bir çeşitlilik göstermektedir.

İnsan beslenmesinde temel bir gıda maddesi olan peynirin dünya genelinde binlerce çeşidi olduğu belirtilmektedir (Ünsal, 2000). Peynir çeşitliliğinin fazla olması, birkaç ana peynir üretim tekniğinin dışında yöresel ve geleneksel üretimin fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Demirci, 1994).

Ülkemizde ekonomik açıdan önemli olan Beyaz, Kaşar ve Tulum peynirleri gibi endüstriyel boyutlarda üretilen birkaç adet ticari peynirlerin dışında adı duyulmuş ya da duyulmamış çok sayıda yöresel peynirler bulunmaktadır (Demirci, 1994). Ünsal (2000), Türkiye’de peynirler üzerine yaptığı çalışmada yalnızca Doğu Karadeniz Bölgesinde (Giresun, Trabzon, Rize, Artvin) 28 adet farklı isimde peynir çeşidi tespit etmiştir.

1.6.1. Peynir Çeşitleri

Beyaz peynir: Ülkemizde peynir çeşidi olarak en çok beyaz peynir, kaşar peynir ve tulum peyniri üretilmektedir. Bunların dışında geleneksel yöntemlerle üretilen çok sayıda yöresel peynir çeşidimiz bulunmaktadır. Sevilerek tüketilen beyaz peynirin üretimi ilk sırada yer almakta ve üretim miktarı da yıldan yıla artmaktadır (Kaynar vd., 2005). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı 2000 yılında üretilen toplam peynir miktarının % 67’sini beyaz peynirin oluşturduğunu bildirmiştir (T.K.B., 2002).

Beyaz peynir, koyun, inek veya keçi sütünden yapılan, salamura bekletilerek hazırlanan bir peynirdir. Genel olarak, sütün maya ile pıhtılaştırılıp, pıhtının çeşitli şekillerde işlenmesi, süzülmesi, preslenmesi ve belirli koşullarda olgunlaştırılmasıyla elde edilen bir süt ürünüdür. Her yerde bulunmasına rağmen, beyaz peynir Trakya Bölgesi’ne mal edilir. Marmara Bölgesi’nde olduğu kadar, Ege ve Orta Anadolu’da da kaliteli çeşitleri üretilen beyaz peynir, ülkemizin en çok tüketilen peyniridir. Çanakkale’nin Ezine ilçesindeki ise en ünlüsüdür.

Kaşar peyniri: En iyi tanınan peynirlerimizden olan kaşar peyniri, Kars, Erzurum, Muş gibi Doğu illerinde ve Kırklareli, Edirne, Tekirdağ gibi Batı illerinde koyun sütünden üretilmektedir. Rengi hafif sarımsı, tadı ise baharatlıdır. Üzeri önce küflendirilip, sonra temizlenerek hazırlanan kaşar peynirin dışının küflü olması, kaşarın iyi kalitede olduğunu gösterir. Ama küf içine bulaşmışsa, bozuk demektir. Genellikle kahvaltılık olarak tüketilen kaşar peyniri, fırın yemeklerinde de sıkça kullanılır.

Tulum peyniri: Birkaç yıl öncesine kadar evlerde, son yıllarda ise modern tesislerde üretilen tulum peyniri, ülkede en çok tüketilen peynir türleri arasında bulunmaktadır. Buzdolabının olmadığı zamanlarda, peynir, uzun süre korunmak için tuzlanarak hayvan derisinden tulumlara basılırdı. Çok eski zamanlardan günümüze gelen bu yöntemle hala peynir üretilmektedir. Genelde Erzincan’ın dağlık bölgelerinde üretilen tulum peyniri, kıl keçisi tulumlara bastırılıp, yüzde 75–80 nem oranına sahip mağaralarda iki, üç ay

bekletilmektedir. Elazığ, Tunceli ve Konya bölgelerinde de yaygın olarak üretimi yapılmaktadır.

Bölgelere göre farklılık gösterebilir genelde koyun sütü ile yapılır. Isıtılan süt mayalandıktan sonra oluşan pıhtısı, bez torbada sudan ayrışması için 3 gün bekletilir. Daha sonra pıhtı parçalanarak yüzde 3 oranında tuz ile karıştırılıp 18 saat havayla teması bırakılır. Peynirde istenen aromanın oluşması için bu işlem birkaç kez tekrarlanır ve hava almayacak şekilde bir tulum ya da bidonda 120 gün bekletilerek tüketime hazır hale getirilir.

Tel civil peyniri: Doğu Anadolu ve Doğu Karadeniz'de yağı alınmış sütle hazırlanan yumuşak bir peynir türüdür. Elle ovulunca iplik iplik olduğundan tele benzetilmiştir. Doğrudan yağsız süttten ya da ekşitilmiş yağlı süt yayıkılarak yapılır. Yağı az, proteini fazla bir peynirdir. Diyet yapanlar için uygun ancak tuz oranı yüksektir (URL-10, 2009).

Trabzon telli peyniri: Doğu Karadeniz yaylalarında beslenen ineklerden elde edilen sütlerin ana maddesini oluşturduğu telli peynir, kaşar peynirine benzeyen, sarımtırak renkli, lif lif ayrılabilen, ısıtıldığında uzayan, az tuzlu peynir olarak nitelendirilir.

Telli peynir üretimi geleneksel olarak Trabzon ve ilçelerindeki köylerde kadınlar tarafından yapılmaktadır. Son yıllarda süt fabrikalarında da telli peynir üretimi gerçekleştirilmeye başlanmıştır.

Çerkez peyniri: Çerkez kökenli ailelerin yerleştiği yörelerde üretilen bu epey tuzsuz peynirin en iyisi Düzce ve Hendek'te yapılır. Trabzon-Akçaabat'da imansız peynir olarak adlandırılan bu peynir, yağsız inek sütünden yapılır ve ağızda elastiki bir ses çıkarır. Bu peynirin dokusu gözeneksiz, rengi krem veya açık sarıdır. Yuvarlak kalıplar halinde satılmaktadır. Diyet yapanlar için uygun bir peynir türüdür.

Çökelek peyniri (Minzi peyniri): Bu peynire Batı Anadolu ve Trakya'da "ekşimik", Bolu ve Akdeniz'de "keş", bazı yörelerde "ak katık, kesik ya da urda" adı verilmektedir. Trabzon-Of'ta yayık artığı ayranın ısıtılmasıyla elde edilen çökeleğe "minci" ya da "minzi", Trabzon ve Giresun "tuzlu ve kokulu çökelek peyniri" veya "yağlı peynir", Çerkezler "beğirim" olarak adlandırılmaktadır. Doğu Anadolu da bazı bölgelerde "jaji, jajik, cacık, torak veya çotran" da denilmektedir. Erzurum yöresinde yayık altı suyundan, "Erzincan Şavak" çökeleği ayran ve yoğurttan kestirilerek, Bitlis "jaji" yayık artığı yoğurt ayranının kaynatılmasıyla yapılan çökelek türleridir. Aydın'da çökelek peyniri yapılırken içine karacaotu ve çörek otu ilave edilmekte ve kurutulmaktadır (Ünsal, 1997).

Çökelek peyniri üretiminde süt, yoğurt ve peyniraltı suyu karışımı olmak üzere üç farklı hammadde kullanılabilir (Kırdar, 2003). Genel olarak yapımı, yağı alınarak ayran haline gelen yoğurdun, isteğe göre tuzla ısıtılarak katılaştırılması sonucu elde edilir. Sulu kısım süzülerek ayrılır. Bir süre deri veya bez torbalara sıkıca basıldıktan sonra serin yerlerde muhafaza edilir. Çökeleğin yağı olmadığından protein değeri yüksektir. Çökelek peyniri taze olarak tüketilebildiği gibi, derilere, bez torbalara sıkıca basıldıktan ve serin yerlerde bir süre depolandıktan sonra da tüketime arz edilebilmektedir. Çökelek üretimi sütçülük artıklarının değerlendirilmesinin en iyi yoludur. Bu tip peynirlerde randıman % 8–10 civarında olmaktadır (Karaca ve Güven, 2004). Çökelek yağsız veya az yağlı olması ve kalori değeri düşük bir protein kaynağı olması ve iyi bir kalsiyum kaynağı olması sebebiyle diyet listelerinde de yer almaktadır.

1.7. Numune Hazırlama Yöntemleri

1.7.1. Numune Alma

Numune alma analizinin önemli basamaklarından biridir. İyi bir analiz için ilk basamağı, seçilecek bölgenin tespitinden sonra numune alma işlemidir. Elde edilecek sonuçların geçerliliği numune alınırken gösterilen hassasiyete doğrudan bağlıdır. Bu işlem sırasında kullanılan araç gereçlerin temiz ve kuru olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca alınan numunelerin analize kadar uygun şartlarda saklanmalıdır.

1.7.2. Ayrıştırma Teknikleri

Eser element analizlerinde örneğin tamamen çözünmesi gerekmektedir. Örnekler tayin edilmek istenen maddelerin türüne göre çözme işlemine tabi tutulur. Anorganik örnekler kayalar, cevherler, tuzlar, suda veya uygun asit veya baz karışımlarında çözünürleştirilirler. Organik örnekler katı ise öğütülür ve homojenize edilir. Elektrotermal atomizasyon gibi bazı analitiksel metotlar direkt katı örneklerle uygulanabilir ve ölçümden önce örneklerin çözünürleştirilmesi gerekmez. Oysa çoğu yüksek duyarlılıktaki analitiksel metotlarda (AAS, ICP, AES v.s.) örneğin çözelti formuna getirilmesi gerekir. Elementin zenginleştirilmesi ve kimyasal ayırmalar da ölçüm kalitesini arttırmak için gereklidir. Sıvı

örnekler ise vücut sıvıları, sebze ve meyve suları ya doğrudan ya da kuruluğa kadar deriştirilip homojenize edildikten sonra analiz edilirler. Bu yollarla çözünmeyen maddeler için eritiş yöntemi uygulanır.

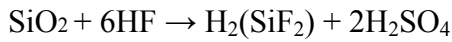
Parçalama ve çözme terimleri yapılan iş açısından aynı anlama gelmesine karşın, işlem açısından farklılıkları vardır. İkisinde de amaç metallerin serbest hale geçirilmesidir. Ancak parçalama, numune matriksinin tamamen yıkımı anlamına gelir. Matriks bileşenleri ortamda kalmaz. Örneğin organik matriksler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

Örneklerin ayrıştırılmasında genellikle üç temel yöntem kullanılır. Bunlar;

1. Yaş Yakma
2. Kuru Yakma
3. Mikrodalga İle Parçalama

1.7.2.1. Yaş Kül Etme (Yaş Yakma)

Asitlerle yaş yakma, numune matriksini ayrıştırmak için mineral ya da oksitleyici asitler ve dışarıdan ısı kaynağı kullanımını gerektirir. Ayrıştırılacak matriksin doğasına bağlı olarak tekli ya da çoklu asitler kullanılabilir. Örneğin silika (SiO₂) içeren jeolojik bir numunede silikanın ayrıştırılması için tek uygun asit HF 'dir. Diğer asitler ya da kombine asitler silika matriksinden ilgili metalleri serbest hale geçiremez. Silikatlar HF ile çözeltide uçucu hale getirilir;



Asitlerle yaş yakma için önce uygun asit seçimi yapılır ve daha sonra numune uygun bir kap içerisine yerleştirilir. Ancak kap seçimi uygulanacak ısı kaynağının doğasına bağlıdır. Yaygın bir şekilde katı matrikslerin asitlerle parçalanması bir ısıtıcı tabla üzerinde açık cam kaplarda (beher ya da ısıtma tüpleri) ya da çok kanallı numune parçalayıcıları kullanılarak uygulanmaktadır. Daha sonra numune tüplere konur ve tüpler ticari bir parçalayıcının blokları içersine yerleştirilir. Bu durumda aynı anda çok fazla numunenin parçalanması sağlanır. Yaş yakma için HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HF, HNO₃/HCl kullanılan en yaygın asitlerdir.

1.7.2.2. Kuru Kül Etme

Katyonların tayininden önce bir organik numunenin parçalanması için en basit metot; numunenin açık bir kapsül veya kroze içinde 400–800 °C’de ısıtarak tüm karbonlu maddelerin karbon dioksite yükseltgenmesidir. Yükseltgenmenin tamamlanması için yüksek ısı gereklidir. Ayırıştırılmadan sonra oluşan kalıntı bir asitte çözülür ve analizden önce bir volumetrik balona aktarılır. Bu işlem organik maddenin tamamen parçalanmasını sağlar. Ancak kuru kül etme yönteminin bazı dezavantajları vardır. Örneğin Hg, Pb, Cd, Ca, As, Sb, Cr, Fe, V ve Cu gibi uçucu hale gelebilen elementlerin kaybına neden olabilir. Bu yüzden uçucu elementlerin kaybını en aza indirmek için ortama bazı bileşikler ilave edilse de, bu yöntemin kullanımı sınırlıdır.

Kuru kül etme yönteminin bazı dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

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

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

1.7.2.3. Mikrodalga ile Parçalama

Organik ve inorganik numunelerin parçalanması için mikrodalga fırınların kullanılması ilk önce 1970’lerin ortalarında önerilmiş ve günümüzde numune hazırlamak için önemli bir metot haline gelmiştir. Mikrodalga parçalama hem kapalı hem de açık sistemlerde yapılmaktadır. Kapalı sistem mikrodalgalarda daha yüksek basınç ve sıcaklık elde edildiği için daha çok tercih edilir.

Mikrodalgalar, 1 mm ile 1 m arasında tipik dalga boylu ve yüksek frekanslı elektromagnetik ışınlardır. Hem endüstriyel hem de evsel bir çok mikrodalga sistemleri, radyo iletimli girişimleri engellemek için 12.2 cm civarındaki bir dalga boyunda çalıştırılır (Zlotorzynski, 1995). Mikrodalga ışınlar metallere yansır. Cam, kâğıt, plastik ve benzeri eşyalardan direkt geçerler. Bitki, besin ve benzeri materyaller tarafında absorbe edilebilirler. Mikrodalgalar, mikrodalga fırın içindeki magnetrondan üretilir. Magnetron, elektrik enerjisini mikrodalgaya dönüştürür. Bu frekansta çalışan bir fırın içerisine konan

maddenin moleküllerinin saniyedeki titreşim sayısı artar. Bu titreşim sayesinde maddenin molekülleri ısınır.

Çözünürleştirme işlemleri ile örnekler daha basit yapılara ayrılırlar. Bu çözünürleştirme tekniği AAS de veya ICP de eser element analizi için sıklıkla kullanılır. Mikrodalga çözünürleştirme özel yapılmış kaplarda asitlendirilmiş örnek belirli bir basınç ve sıcaklıkta kontrollü olarak çözünürleştirilir. Yüksek basınçlı işlemler biyolojik ve organik örneklere uygulanmakta, daha düşük basınçlı işlemler ise yağ analizlerinde, çevresel analizlerde ve katalizör analizlerinde kullanılmaktadır (Skoog vd., 1996).

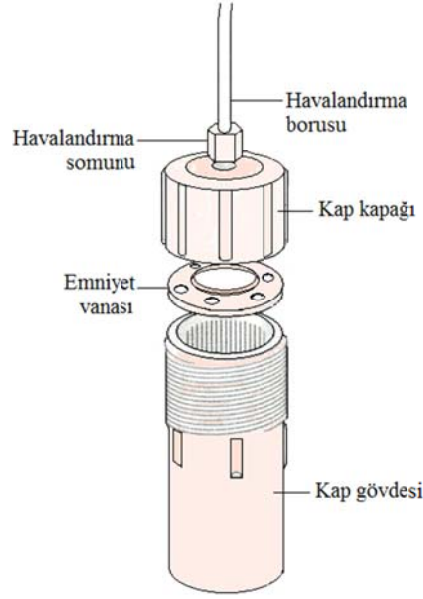
Yüksek Basınçlı Mikrodalga Kapları

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

Parçalamada kullanılan numune kabı polimerik malzemedir. Numune kabı, içinde desteklendiği kalın duvarlı teflon bir kap içine yerleştirilir. Mikrodalga bombası denilen bu kalın ceket yine polimerik bir malzemedir. Bu kapın içine vidalanır. Bu astar üzerindeki dar bir bölme oturan teflon bir O halkası ile bağlantılıdır. Eğer aşırı bir basınç artışı meydana gelirse O halkası bozulur ve fazla basınç, gazın dışarı kaçmasına neden olur.

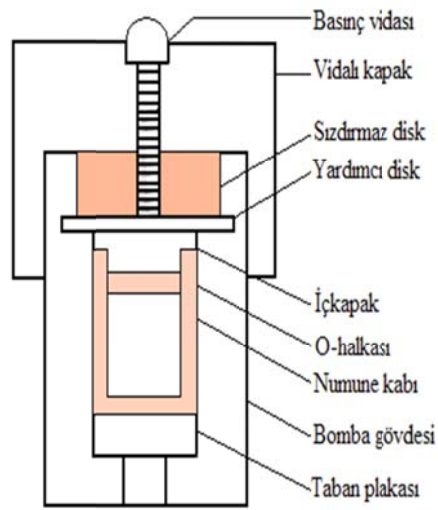
Mikrodalgada, teflon kaplar, iç bölgesi perfloroalkoksi floropolimer ile kaplanmış kaplar ve polieterimid ve polieterketonlar veya mikrodalgayı geçiren diğer kompozit maddelerden yapılan koruyucu kap içinde içi tetraflorometoksil floropolimerler ile kaplanmış kaplardır (Skoog vd., 1996).

Şekil 1.1.'de, bir mikrodalga fırında kullanılmak üzere tasarlanmış ve ticari olarak bulunabilen bir kapalı parçalama kabının şemasıdır. Bu kap, bir teflon gövde, bir kapak ve 120±10 psi'de çalışması için tasarlanmış bir güvenlik çıkış vanasından ibarettir.



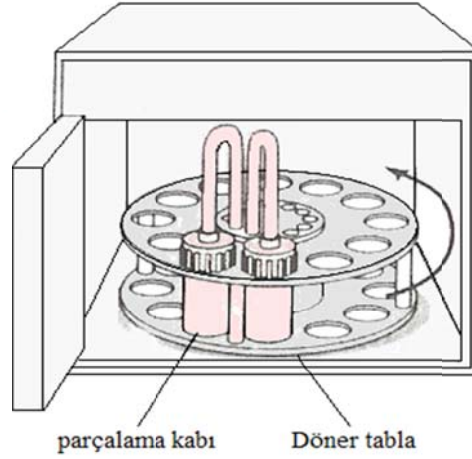
Şekil 1.1. Mikrodalga parçalaması için bir orta basınçlı kap

Şekil 1.2., 80 atm'de (1200 psi) veya anlatılan orta basınçlı kapların dayanabildiği basıncın 10 katı basınca dayanabilecek şekilde tasarlanmış ve ticari olarak bulunabilecek bir mikrodalga bombasının şematik gösterimidir. Bu alette tavsiye edilen en yüksek sıcaklık 250 °C'dir. Parçalama, bomba gövdesi içinde desteklenen bir teflon kap içinde yapılır.



Şekil 1.2. Yüksek basınçlı mikrodalga parçalaması için bir bomba

Şekil 1.3.'de orta basınçlı 12 kabın aynı anda ısıtılması için tasarlanmış bir mikrodalga etüvün şemasını göstermektedir. Kaplar, hepsi yaklaşık aynı ortalama enerjiyi alması için 360 °C dönen bir tabla üzerine yerleştirilir.



Şekil 1.3. 12 kap ile kullanılabilen bir mikrodalga etüvü (Skoog vd., 1996).

Mikrodalga Kullanımının Avantajları

AAS, ICP, ICP-MS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre, İndüktif Eşleşmiş Plazma, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometre) ve diğer yöntemlerle yapılacak analizlerde mikrodalga fırınlarda hazırlanan örneklerle hızlı, doğruluğu ve tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar alınabilmektedir. Yeni sistemlerde basınca dayanıklı 36 kap aynı anda kullanılabilmekte, 300–600 W arası güç uygulanabilmekte, sıcaklık 300 °C'ye kadar, basınç ise 1500 psi'ye kadar ulaşabilmektedir (Kingston, 1998).

Alışılmış metotlarda ısı aktarımı iletme yolu ile olur. İletme ile ısıtmada kullanılan kaplar ekseriye zayıf iletken olduklarından, kabı ısıtmak ve ısıyı iletme ile çözeltiliye aktarmak için uzun zaman gerekir. Ayrıca çözeltideki konveksiyon sebebiyle, sadece sıvının küçük bir kısmı kabın sıcaklığına ve böylece kendi kaynama noktasına ulaşır. Buna karşılık mikrodalga enerjisi, hemen hemen kabı hiç ısıtmadan doğrudan çözeltili moleküllerinin tümüne aktarılır. Bu yüzden çözeltinin her yerinde çok hızlı bir şekilde kaynama sıcaklığına ulaşılır. Mikrodalga parçalanması için kapalı kap kullanımının üstünlüğü, artan basıncın bir sonucu olarak daha yüksek sıcaklıkların oluşmasıdır. Ayrıca

buharlaşma kayıpları önleildiği için önemli derecede az reaktif kullanılır ve böylece reaktiften gelen kirlenmelerin bozucu etkileri azalır. Bu tip parçalamaların diğer bir üstünlüğü de, numunedeki uçucu bileşenlerin kayıplarının tamamen önlenmesi ve açık sistemlere göre dışarıdan gelebilecek her hangi bir kirliliğin engellenmesidir. Kapalı kap mikrodalga parçalaması kolaylıkla otomatikleştirilebilir ve böylece analiz için numune hazırlama zamanı azaltılabilir (Skoog vd., 1996).

1.8. Atomik Spektroskopi

Atomik Spektroskopi, gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların absorpsiyon, emisyon ve floresans özellikleri üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalıdır. Atomik spektroskopiyle gaz halindeki atom ve iyonların ultraviyole, görünür alan ve X-ışınları spektrumları incelenir. Spektrum almak için önce numuneler uygun bir sıcaklıkta atomlaştırılır. Numunelerin uygun bir sıcaklıkta atomlar veya tek atomlu iyonlar haline getirilmesine atomlaştırma denir. Kantitatif bir tayinin doğruluk derecesi ve kesinliği büyük ölçüde atomlaştırma işlemine bağlıdır. Atomlaştırma amaca bağlı olarak çeşitli metotlarla yapılabilir. Bu metotlar ve temin ettikleri sıcaklık aralıkları Tablo 1.3.'de verilmiştir (Gündüz, 2003).

Tablo 1.3. Atomlaştırma metotları ve temin ettikleri sıcaklık aralıkları

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

Alevde atomlaştırma metodu üzerine kurulmuş olan spektroskopi üçe ayrılır. Bunlar:

1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, AAS
2. Atomik emisyon spektroskopisi, AES
3. Atomik floresans spektroskopisi, AFS

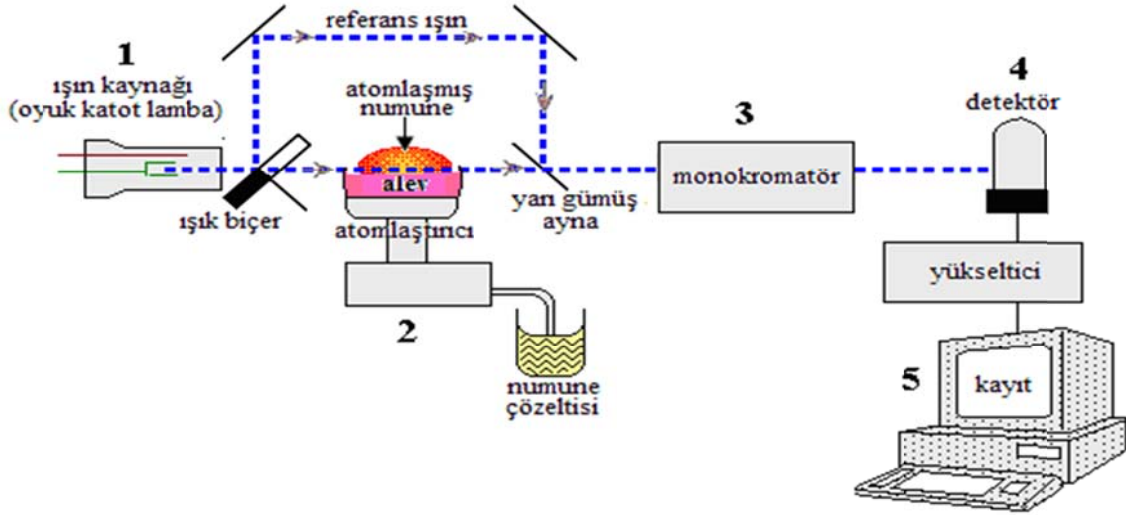
Bu bölümde alevli atomlaştırma metotlarından AAS ve AES üzerinde durulacaktır.

1.8.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline getirilmesi ve bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler. Burada absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Günümüzde 70'in üzerinde elementin duyarlı olarak tayinini sağlamaktadır. AAS'de alevli ve alevsiz olmak üzere iki tip atomlaştırma tekniği vardır. Yaygınlığı ve kullanışlılığı açısından alevli atomlaştırma tekniği daha çok tercih edilir. Atomlaştırmada alev kullanıldığında sistem Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri (FAAS) adını alır. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS çok popüler olmasına karşın, alevli teknikler analitik uygulamaların yaklaşık % 90'a varan oranda kullanılmaktadır (Kars, 2007).

Alevli teknikler ucuz olup, pratik ve kullanılması kolaydır. AAS, izole ve temel haldeki atomların ışını absorplaması ilkesine dayandığından yöntemin doğru uygulanması için absorpsiyon ilkelerinin bilinmesini gerektirir. Bu teknik çok uzun zamandır kullanıldığından alev çok iyi incelenmiş ve hakkında ayrıntılı bilgiler edinilmiştir.

FAAS cihazlarında temelde 5 ana parça mevcuttur: (i) Işın kaynağı, (ii) Atomlaştırıcı, (iii) Monokromatör, (iv) Dedektör, (v) Kayıt. Genel olarak bir FAAS cihazının görünüşü Şekil 1.4.'de görülmektedir.



Şekil 1.4. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (FAAS)'nin başlıca kısımları

FAAS'de ışın kaynağı olarak “oyuk katot lamba” ve “elektrotsuz boşalım lambaları” olmak üzere iki kaynak kullanılır. Ancak oyuk katot lamba pek çok avantajlarından dolayı daha çok tercih edilir. Bu kaynak, 1–5 torr arasında basınca sahip argon gibi inert bir gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır. Dolayısıyla FAAS'de her metal için bir oyuk katot lamba vardır. Bu ışın kaynağından analiz edilecek elemente ait ve onun absorpsiyon yaptığı dalga boylarında ışınlar elde edilir. Dolayısıyla bu ışın kaynağından analit atomlarını içeren bir numuneye ışın gönderildiğinde, ışın sadece analit atomları tarafından absorbe edilir. Eğer ortamda analit dışında başka atomlar da varsa onlar bu ışını absorbe edemezler.

FAAS'de atomlaştırma kaynağı alevdir. Alev atomlaştırmasında genellikle sulu ortamdaki analit çözeltisi, *sisleştirme* işlemiyle bir buluta dönüştürüldükten sonra gaz halindeki yükseltgen veya yakıt akışıyla aleve taşınır. Böylece oluşan sıcak gaz ortamında numunede iyonik haldeki türler atomlaştırılır. Daha sonra oyuk katottan elde edilen ve analite has ışınlar bu atomların bulunduğu bölgeye gönderildiğinde ışınlar absorbe olur.

Monokromatörler, spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemlerdir. Ultraviyole, görünür ve infrared ışınları için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağ veya prizmalar içerirler. Ancak bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir. Hangi metalin analizi yapılacaksa öncelikle o metal için cihaza oyuk katot lamba takılır. Daha sonra cihazda bu metalin maksimum absorpsiyon yaptığı

dalga boyu (rezonans hattı) girilir. Monokromatöre, sadece bu dalga boyundaki ışınları seçip ayırması için spektrum taraması yaptırılır. Dolayısıyla sadece rezonans hattındaki ışınların okunması sağlanır.

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

Kaydedici, detektörden çıkan sinyalleri belli bir düzende gösterildiği düzeneklerdir. Bu bir yazıcı, dijital bir ortam veya bir bilgisayar olabilir.

AAS ile analizde Beer Yasası geçerlidir. AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışık kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorpsiyon ölçülür (Kunç, 1994; Ebden; 1982).

Beer–Lambert Kanunları

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımaya absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile yani derişim (C) ile orantılıdır:

$$\log (I_0/I) = \epsilon bc = A \quad (1.1)$$

A ile C arasında bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanılır. Eşitlikte derişim C mol/L, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir. ϵ , *molar sönüm* veya *molar absorpsiyon katsayısı* ya da *molar absorptivite* olup, birimi L/mol.cm dir; A ise absorpsiyon adını alır. A 'ya optik yoğunluk veya sönüm adları verilir. Derişimin g/L olarak kullanılması halinde A 'yı C 'ye bağlayan eşitlikte katsayı a ile gösterilir ve birimi L/g.cm olarak verilir; a , sönüm veya absorpsiyon katsayısı ya da absorptivite adını alır:

$$A = abc \quad (1.2)$$

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (T) adı verilir:

$$I/I_0 = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (1.3)$$

Görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur. A ile T arasındaki basit ilişki ise,

$$A = -\log T = 2.303 \log \%T \quad (1.4)$$

şeklindedir ve % T, *yüzde geçirgenlik* adını alır.

Normal olarak geçirgenlik ve absorpsiyon ölçümlerinde, analit çözelti geçirgen bir kap veya hücrede bulunması gerektiği için laboratuvarında ölçülemezler. İki hava/kap ve iki kap/çözelti ara yüzeylerinde yansımalar olur. Ayrıca ışın şiddetinde, büyük moleküllerin ışını saçmaları ve bazen kap yüzeyinin absorpsiyonu nedeniyle de azalma olabilir. Bu etkileri düzeltmek için analit çözülden geçen ışın gücü, genellikle içinde yalnız çözücü bulunan eşlenik bir hücreden geçen ışın gücü ile kıyaslanır. Gerçek geçirgenlik ve absorpsiyona çok yakın deneysel geçirgenlik ve absorpsiyon değerleri bu eşitlikten bulunur:

$$T = P/P_0 \quad (1.5)$$

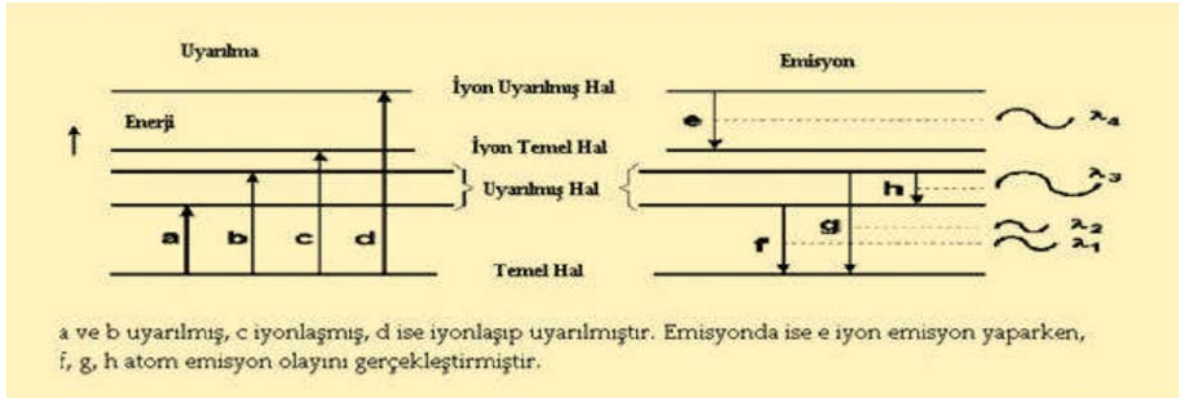
Beer Yasası birde çok absorpsiyonlu madde içeren karışımlar içinde geçerlidir. Türlerin birbirlerini etkilememesi koşuluyla, çok bileşenli bir sistemin toplam absorpsiyonu

$$A_{\text{toplam}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n \quad (1.6)$$

olarak verilir. Beer-Lambert eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın gerçekten monokromatik yani tek dalga boyu değerinde olması, absorpsiyon olayının örneğin her yerinde eşit miktarda olması yani, örneğin homojen olması, ayrıca birden fazla bileşenin ışığı absorpsiyonunda halinde, her bir bileşenin, diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir.

1.8.2. Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES)

Atomik absorpsiyon spektrometride olduğu gibi emisyon spektrometride de numuneler önce atomlaştırılır. Ancak emisyon spektrometride numuneler daha yüksek sıcaklıklarda atomlaştırılır. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak, uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış hal kararsız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Emisyon spektroskopisi, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerji düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışınmasının ölçülmesi ilkesine dayanır. Tabiatta bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayıları farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyları da farklıdır.



Şekil 1.5. Enerji geçişleri

Atomik emisyon spektrometri, atomik absorpsiyon spektrometride olduğu gibi iki şekilde uygulanır. Alevli AES ve alevsiz AES.

Alevli Atomik Emisyon Spektroskopisi

Alevli atomik emisyon spektrometri element analizlerinde yaygın bir uygulamaya sahiptir. Daha çok biyolojik sıvılarda ve dokularda sodyum, potasyum, kalsiyum ve lityum tayin etmek için kullanılır. Alevli emisyon spektrometri kullanışlı olması, hızlı ve girişimlerin bağıl olarak azlığı nedeniyle, başka metotlarla tayini zor olan bu elementler için tek tercih haline gelmiştir. Bu metot, periyodik sistemde geçen elementlerin yaklaşık yarısının tayininde de kullanılır. 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 ışın yolu kesici gereksizdir. Yani alevli AES 4 ana parçadan meydana gelir: atomlaştırıcı ve ışın kaynağı olarak alev, monokromatör, detektör ve kaydedici.

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

Monokromatör yerine *filtre* kullanıldığında spektrometre, *Alev Fotometresi* adını alır. Alev fotometresi ile çeşitli biyolojik numunelerde özellikle alkali ve toprak alkali metallerin tayini mümkün olmaktadır. Örneğin kan serumu ve diğer biyolojik numunelerde sodyum ve potasyum analizi için cihaz üreticileri tarafından özellikle tasarlanmış olan tam veya yarı otomatik alev fotometreleri mevcuttur. Görüldüğü gibi cihaz sodyum, lityum ve potasyum için üç ayrı fotometreden oluşmaktadır. Her birisi, yalnız ilgili elementin özgün çizgisini geçiren ve diğer ışınımları uzaklaştıran bir girişim filtresi içermektedir. Genellikle lityum, analizlerde *iç standart* olarak kullanılır. Bu amaçla, tüm standart ve numunelere belli miktarda lityum katılır. Sodyum ve potasyum detektör sinyalleri, ayrı ayrı lityum detektör sinyaline oranlanarak analitik ölçüm alınır. Alev sıcaklığı, yakıt akış hızı ve zemin ışıması gibi değişkenler her üç çizgideki ölçümü de benzer şekillerde etkilediği için bu sistem ile daha üstün bir doğruluk sağlanır. Anlaşılacağı gibi, orijinal numunede lityum bulunmamalıdır (Gündoğdu, 2005).

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. Aşağıda plazmanın şekli gösterilmiştir. (Skoog vd., 1998).

Üç tip yüksek sıcaklıklı plazması vardır:

- 1- İndüktif eşleşmiş plazma (ICP): Argon gazı güçlü bir mikrodalga frekansı ortamından geçirilir.
- 3- Doğru akım plazması (DCP): Argon gazı, elektrotlar arasından birkaç amperlik doğru akım uygulanan bir sistemden geçirilir.
- 4- Mikrodalga plazma (MIP): Argon gazı, güçlü bir radyo frekansı ortamından geçirilir.

Bu kaynaklardan en çok kullanılanı, güçlü bir argon gazı ortamından geçirilen indüktif çiftleşmiş plazmadır (ICP). Plazma ortamında sıcaklık, diğer atomlaştırma ortamlarına göre daha uniformdur. Ayrıca atomların bu ortamda kalma süreleri daha uzundur. Bunun sonucu olarak da kendi ışınını absorplama olayları meydana gelmez. Ayrıca bu metot hem hassas hem de karışırtmalardan fazla etkilenmez. Buna karşılık doğru akım plazma sisteminin de (DCP) kendine has üstünlükleri vardır. Bu sistem hem basit hem de ucuzdur. Radyo frekansıyla indüklenmiş plazma kaynağı (MIP) çok az kullanılır.

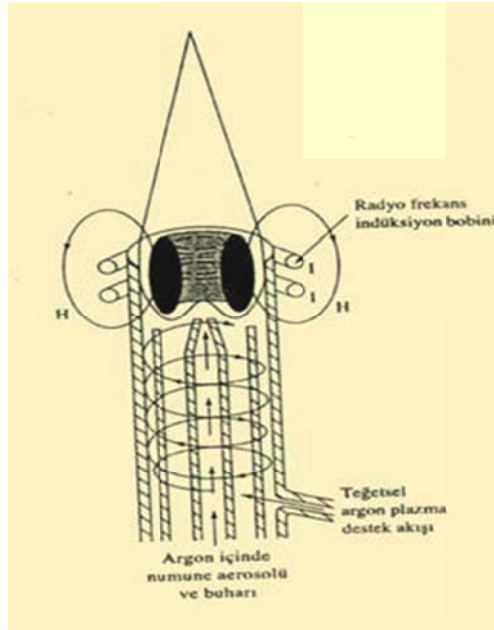
Plazma ve Spektrumları

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 ışımının solduğu 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 ışması dikkate değer ölçüde argon çizgilerini içermez ve analiz için çok uygundur. Plazmanın bu bölgesinde duyarlı analit çizgilerinin birçoğu Ca^+ , Ca^{2+} , Cd^+ , Cr^{2+} ve Mn^{2+} gibi iyonlarından ileri gelir.

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı

Şekil 1.6.'da, hamlaç adı verilen tipik bir indüktif eşleşmiş plazma kaynağının şemasıdır. Hamlaç, argon gaz akımının içinden geçtiği eşmerkezli üç kuvarz 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 1.6.'da H ile işaretli) manyetik alan sınımlarıyla etkileşir. Bu etkileşim, Şekil 1.6.'da gösterilen kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur (Skoog vd., 1998).

Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvars silindirin termal izolasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon, Şekil 1.6.'da oklarla belirtildiği gibi borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün iç duvarlarını soğutur. Bazı üreticiler tarafından önerilen hamlaç tasarımındaki yeniliklerde, hamlacın spektrometre sistemiyle yatay olarak düzenlenerek 90° döndürüldüğü görülür. Plazma merkezinden yayılan ışın analiz için kullanılır. Bu düzenlemenin, gözlenebilme sınırını 4–10 kat kadar iyileştirdiği belirtilmektedir.

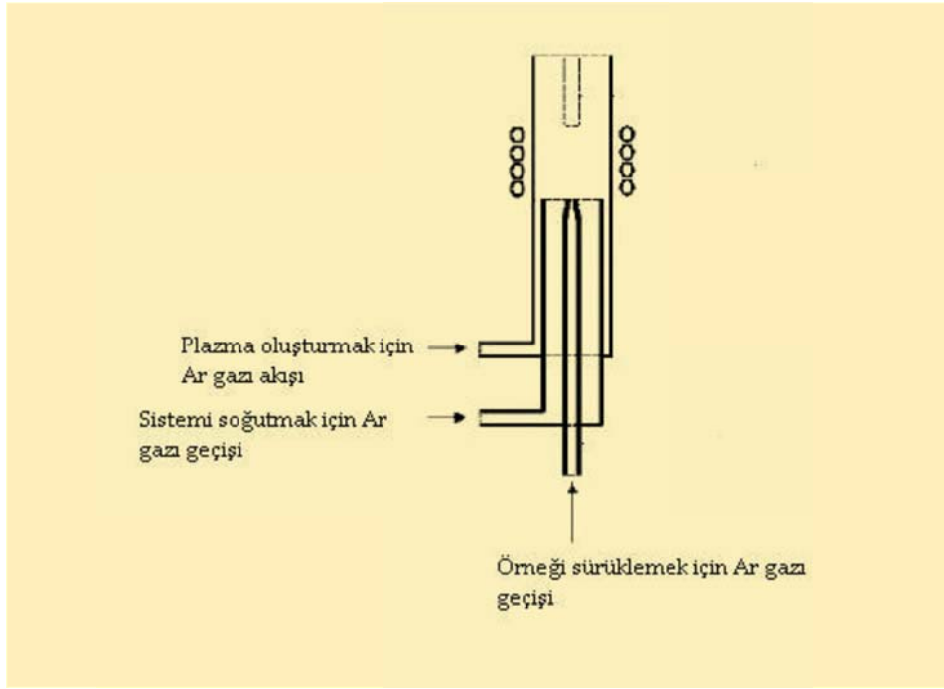


Şekil 1.6. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı

ICP-OES’de Numune Verme

En içteki kuvars borudan 0,3–1,5 L/dakika’lık argon akışıyla, Şekil 1.6.’da gösterilen hamlaç içine örnekler taşınır. Bir ICP yöntemindeki en büyük gürültü kaynağı numune verme basamağından kaynaklanır.

Örnek enjeksiyonu için en yaygın kullanılan düzenekler, Şekil 1.7.’de gösterilmiştir. Burada numune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirici içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır. Aerosoller, ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır. Plazmaya sıvı ve katı numuneleri vermek için diğer bir yöntem, elektrotermal buharlaştırmadır.



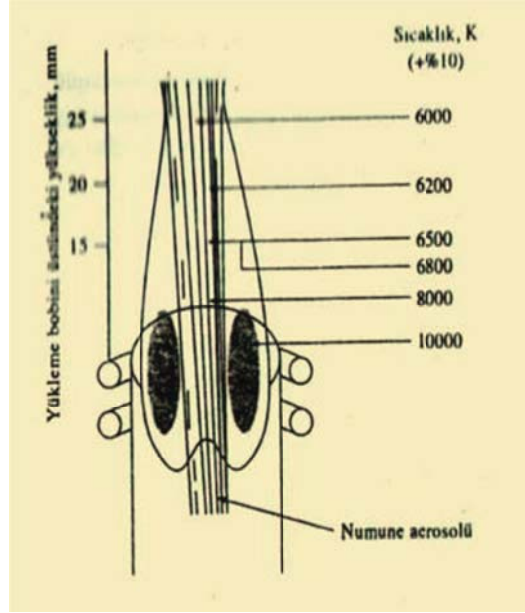
Şekil 1.7. Örneğin plazmaya taşınması

Sonra buhar plazma hamlacına bir argon akışıyla taşınır. Gözlenen sinyal, elektrotermal atomik absorpsiyonda elde edilen piklere benzer geçişli bir piktir.

Bir plazma hamlaç ile eşleşmiş elektrotermal buharlaştırmada çok az miktarda numunelerle çalışılabilir ve geniş, doğrusal bir çalışma aralığında düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşılabilir, girişimler önlenir ve ICP ile çoklu element tayini mümkün olabilir.

Analitin Atomlaşması ve İyonlaşması

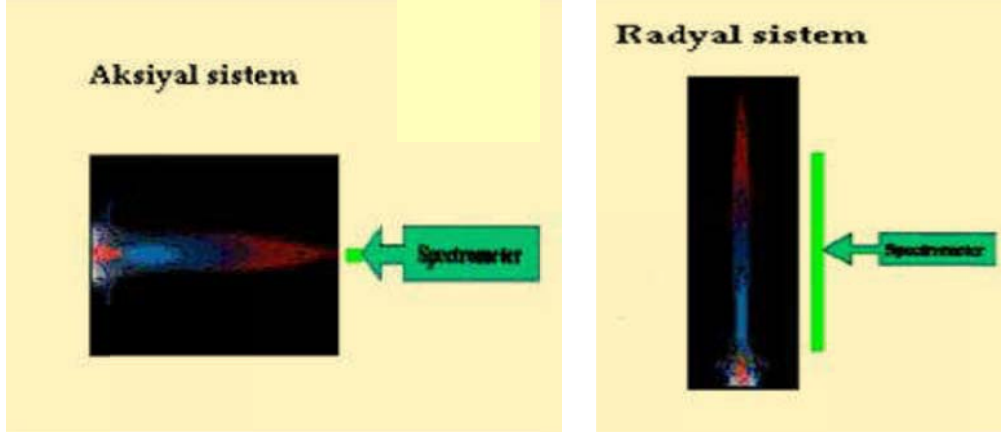
Şekil 1.8.'de plazmanın çeşitli kısımlarındaki sıcaklıklar gösterir. Örnek atomları, zamanla gözlenen noktaya ulaşır. Burada atomlar 4000–8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan (asetilen/nitröz oksit) en sıcak alevlerde (asetilen/nitröz 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 küçüktür veya hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron derişimine göre çok büyüktür.



Şekil 1.8. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağındaki sıcaklıklar (Skoog vd., 1998).

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 gözleendiği radyal tekniği kullanılmaktaydı Daha sonraları, plazmanın torch eksenini doğrultusunda izlenebildiği aksiyal sistemler geliştirildi.



Şekil 1.9. ICP'de kullanılan 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 kullanılır ve bu da duyarlılığın artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle düşük konsantrasyonlu ölçümlerde aksiyal sistem tercih edilmelidir. Plazmanın aksiyal olarak gözlemediği uç kısımdaki soğuk bölgede bulunan temel enerji düzeyindeki atomlar emisyonlarını absorbe ederek self-absorpsiyona neden olur. Bunu engellemek için soğuk bölge hava bıçağı olarak adlandırılan bir yöntemle basınçlı hava kullanılarak kesilir (Skoog vd., 1998).

a) 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.

b) Aksiyal Sistemler

- Düşük konsantrasyonlarda (ppb) ölçüm yapılır.
- Dedeksiyon limitleri iyidir.
- S/N oranı iyidir.
- Matriks etkisi azaltmak için numune seyreltilebilir.
- Plazmada self absorpsiyon gözlenebilir.

Kullanılan Dedektörler

- Fotoçoğaltıcı Tüpler (PMT)
- Yük Transfer Cihazlar (CTD):
 - Yük Enjeksiyon Cihazlar (CID)
 - Yük Eşleşmiş Cihazlar (CCD)

Plazma Kaynaklı Spektrofotometreler

Emisyon spektroskopisinde cihazlar üç temel tiptedir.

- Ardışik: 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 dalgaboyu aralığında, yüksek ayırıcılık, büyük dinamik aralık, yüksek doğruluklu dalga boyu ölçümü yapar. Ayırma gücü ile sorunlar vardır.

1.9. Elementlerin Kantitatif Tayini

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

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. Standartlar stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak numunenin muhtemel matriksine benzetilerek hazırlanır. Numunenin konsantrasyonu kalibrasyon grafiğinde konsantrasyon ile absorbans arasındaki lineer ilişkinin sağlandığı sınırlar içinde olmalıdır.

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 değere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimini verir (Yılmaz, 2006).

1.10. Verilerin Değerlendirilmesinde Genel Kavramlar

Kesinlik (Tekrarlanabilirlik): Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Genel olarak bir ölçümün kesinliği, ölçmelerin tekrarlanmasıyla kolayca tayin edilebilir. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. En sık kullanılan ölçüsü bağıl standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısıdır. Bu terimlerin hepsi, ortalamadan sapmanın bir fonksiyonudur (Skoog vd., 1996).

Doğruluk: Doğruluk, denel olarak bulunan sonuçların gerçek değere yakınlığını ifade eder. Yalnızca sayılabilen nesnelere için tümüyle doğruluk söz konusudur. Diğer tüm ölçümlerde ise bulunan değer ancak gerçek değere yakınlığından söz edilebilir ve her ölçüm bir miktar hata içerir. Bu tür yöntemlerde doğruluk daha göreceli bir kavram şeklini

alır ve bir yöntemin doğru olup olmadığına ilişkin bir yargı üretebilmek için analitik sorunun zorluk derecesi ve analizcinin gereksinim duyduğu şey önem kazanır. Doğruluk tanımlanırken mutlak ve bağıl hatalardan söz edilir.

$$\text{Mutlak Hata} = X_{\text{ölçülen}} - X_{\text{gerçek}} \quad (1.7)$$

Buradaki mutlak sözcüğü matematikteki mutlak sözcüğünden farklı olarak bir işaret taşır. Bunun anlamı pozitif (+) hata olduğu zaman bulunan değer, gerçek değer üzerinde ve negatif (-) konumda da altında olduğu anlamındadır. Bu değer bağıl olarak verilebilmesi için, ortalama değere oranlanması gerekmektedir.

$$\text{Bağıl Hata} = [(X_{\text{ölçülen}} - X_{\text{gerçek}}) / X_{\text{gerçek}}] \times 100 \quad (1.8)$$

Doğruluk ve kesinlik birbirinden farklı kavramlar olup, bir analizin tekrarlanabilirliğinin iyi olması, doğruluğun da iyi olduğu anlamına gelmez. Analizin doğruluğu standart sapma yöntemi ile kontrol edilir.

Gözlenebilme sınırları (LOD): Gözlenebilme sınırı, teorik olarak analizlerde tayin edilebilen en küçük derişimi veya miktar olarak tanımlanır. Bu gözlenebilme sınırı, analitik sinyal büyüklüğünün tanık sinyalindeki istatistiksel sapma oranına bağlıdır. Başka bir deyişle, analitik sinyal rasgele hatalardan kaynaklanan gürültü sinyalindeki sapmanın k katı kadar büyük olmadığı sürece, analitik sinyali, belirli bir kesinlikle görmek imkansızdır. Gözlenebilme sınırına yaklaşıldıkça analitik sinyal, tanık sinyali ve standart sapma değerleri belirlenir. Belirlenen en küçük analitik sinyal (S_m), ortalama tanık sinyali (S_{b1}) ile tanığın standart sapmasının (s_{b1}) k katının toplamına eşit olarak alınır. Yani;

$$S_m = S_{b1} + k s_{b1} \quad (1.9)$$

olarak hesaplanır.

Tayin Sınırı (LOQ): Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirliği çok düşük olduğundan tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği konsantrasyon, gözlenebilme sınırının bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır ve bu değere tayin sınırı denir. Tayin sınırı, ölçülen absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katına karşılık gelen konsantrasyon veya kütlelerdir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırı kadar bir derişim alınmalıdır.

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

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

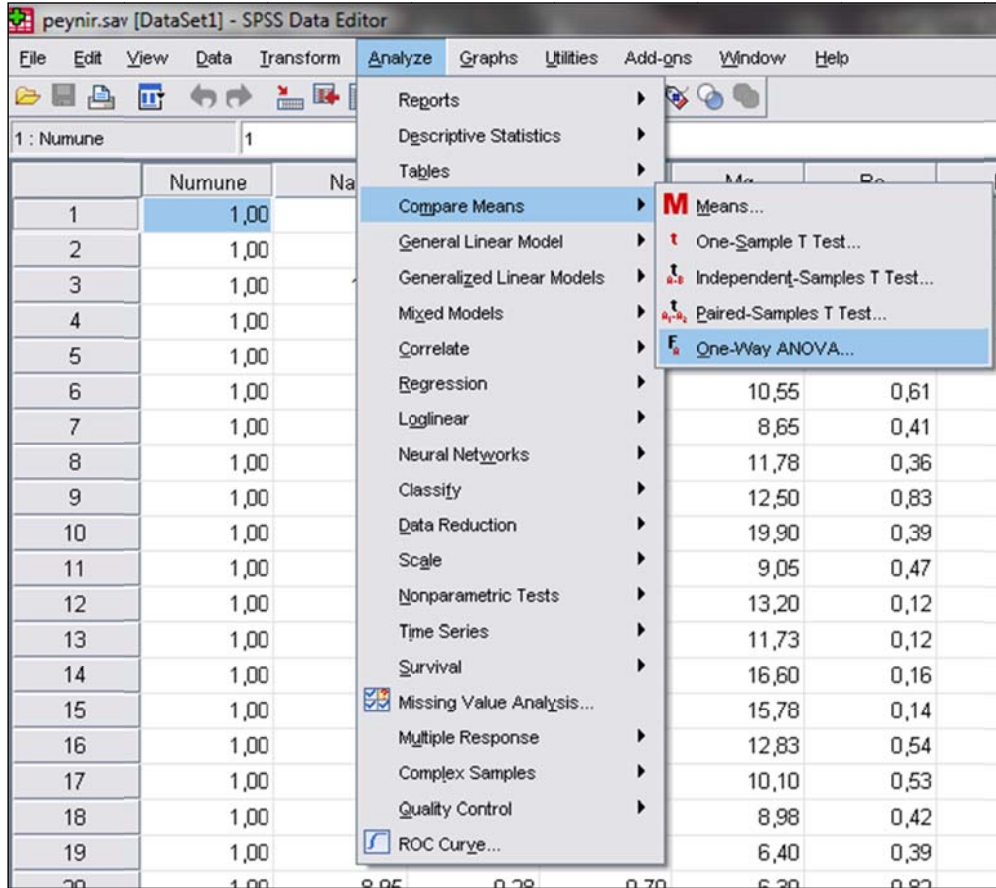
Sinyal/Gürültü Oranı: Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

1.11. 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 örnekleme 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 (zdamar, 2002).



şekil 1.10. SPSS 16.0 for Windows'tan bir ekran görüntüsü

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.

Varyans Analizi

Varyans Analizi, k bağımsız ya da k bağımlı gruptan elde edilen verilerin grup ortalamalarının ya da işlem ortalamalarının farklılığını test etmek için yararlanılan 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-11, 2010; Özdamar, 2002).

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 (Çakmak vd., 2010; Çakmak, 1999).

Diğer çok değişkenli istatistik analizlerde önemli olan verilerin normalliği varsayımı, kümeleme analizinde çok önemli olmayıp uzaklık değerlerinin normalliği yeterli görülmektedir (Tatlıdil, 1992). Kümeleme işleminin 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 programında dendogramları çizilmiştir. Tam bağlantı tekniğinde elde edilen uzaklık veya benzerlik matrisinden yararlanılarak en yakın iki küme veya gözlem birleştirilmektedir (Tatlıdil, 1992).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bu çalışmada Trabzon ve yöresinde üretilen birkaç çeşit peynirde bazı mineral ve eser elementlerin miktarları tayin edildi. Mineral element olarak sodyum (Na), potasyum (K), kalsiyum (Ca) ve magnezyum (Mg), eser element olarak lityum (Li), baryum (Ba), demir (Fe), bakır (Cu), mangan (Mn), çinko (Zn), bor (B), krom (Cr), kobalt (Co) ve kadmiyum (Cd) seçildi. Numuneler önce etüvde kurutulup homojene edildikten sonra uygun miktarlarda tartımları alındı ve asitlerle karıştırılarak mikrodalga fırında parçalanarak berrak çözeltileri elde edildi. Bu çözeltilerin içerdiği mineral elementler alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) ile, eser elementler de indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ile tayin edildi.

2.2. Numune Toplama

Bu çalışmada, Trabzon'un 14 farklı ilçesinden halkın üretilip tükettiği ve halk pazarlarında satışa sunulan peynir numuneleri toplandı ve bazı mineral elementler ile eser elementlerin miktarları belirlendi. Her bölgeden o bölgeyi temsil edebilecek sayıda örnek alınmasına dikkat edildi. Çalışmada ilçe ve köylerden 9 farklı peynir türünden toplam 93 adet numune toplandı (HP kodlu). Aynı zamanda Trabzon ve yöresinde kurulmuş küçük ya da orta ölçekli fabrikalardan 17 adet (FP kodlu), Türkiye genelinde marketlerde ticari olarak satılan marka peynirlerden (TP kodlu) de 10 adet toplandı. Toplamda Trabzon ve yöresinden 120 adet peynir örneği analiz edildi. Bu bölgeler Tablo 2.1. ve Tablo 2.2.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Numuneler analize kadar -4 °C'de muhafaza edildi. Toplanan 9 adet peynir çeşitleri şunlardır: Minzi, telli peynir, telli-minzi peynir, beyaz peynir, çerkez peyniri, tulum peyniri, çökelek peynir, çeçil peynir ve varil peynir.

Tablo 2.1. Halkın üretilip tükettiği peynir numunelerinin toplandığı bölgeler

Num.	Alındığı ilçe	Peynir tipi	Num.	Alındığı İlçe	Peynir tipi
HP1	Sürmene	Minzi	HP42	Trabzon Merkez	Telli Peynir
HP2	Sürmene	Minzi	HP43	Trabzon Merkez	Beyaz Peynir
HP3	Sürmene	Minzi	HP44	Trabzon Merkez	Minzi
HP4	Sürmene	Minzi	HP45	Trabzon Merkez	Minzi
HP5	Sürmene	Minzi	HP46	Trabzon Merkez	Telli-Minzi
HP6	Sürmene	Minzi	HP47	Trabzon Merkez	Telli-Minzi
HP7	Sürmene	Minzi	HP48	Trabzon Merkez	Minzi
HP8	Sürmene	Minzi	HP49	Trabzon Merkez	Minzi
HP9	Sürmene	Minzi	HP50	Çarşıbaşı	Minzi
HP10	Sürmene	Minzi	HP51	Çarşıbaşı	Çerkez Peynir
HP11	Of	Minzi	HP52	Akçaabat	Minzi
HP12	Of	Minzi	HP53	Akçaabat	Minzi
HP13	Of	Minzi	HP54	Akçaabat	Beyaz Peynir
HP14	Of	Minzi	HP55	Akçaabat	Minzi
HP15	Of	Minzi	HP56	Akçaabat	Beyaz Peynir
HP16	Of	Minzi	HP57	Akçaabat	Minzi
HP17	Of	Minzi	HP58	Akçaabat	Minzi
HP18	Of	Minzi	HP59	Akçaabat	Minzi
HP19	Of	Minzi	HP60	Akçaabat	Minzi
HP20	Of	Minzi	HP61	Akçaabat	Minzi
HP21	Araklı	Minzi	HP62	Akçaabat	Minzi
HP22	Araklı	Çeçil Peynir	HP63	Akçaabat	Telli Peynir
HP23	Araklı	Minzi	HP64	Akçaabat	Çökelek
HP24	Araklı	Minzi	HP65	Akçaabat	Minzi
HP25	Araklı	Telli Peynir	HP66	Maçka	Telli Peynir
HP26	Araklı	Minzi	HP67	Maçka	Telli Peynir
HP27	Yomra	Telli-Minzi	HP68	Maçka	Telli-Minzi
HP28	Yomra	Minzi	HP69	Maçka	Beyaz Peynir
HP29	Yomra	Telli-Minzi	HP70	Maçka	Telli Peynir
HP30	Yomra	Minzi	HP71	Maçka	Minzi
HP31	Yomra	Minzi	HP72	Maçka	Varil Peynir
HP32	Yomra	Telli Peynir	HP73	Maçka	Telli Peynir
HP33	Yomra	Telli Peynir	HP74	Maçka	Varil Peynir
HP34	Yomra	Telli Peynir	HP75	Maçka	Telli Peynir
HP35	Trabzon Merkez	Telli Peynir	HP76	Beşikdüzü	Telli Peynir
HP36	Trabzon Merkez	Çerkez Peynir	HP77	Beşikdüzü	Çökelek
HP37	Trabzon Merkez	Çerkez Peynir	HP78	Beşikdüzü	Çökelek
HP38	Trabzon Merkez	Minzi	HP79	Beşikdüzü	Çökelek
HP39	Trabzon Merkez	Minzi	HP80	Beşikdüzü	Çerkez Peynir
HP40	Trabzon Merkez	Çerkez Peynir	HP81	Beşikdüzü	Çökelek
HP41	Trabzon Merkez	Telli Peynir	HP82	Beşikdüzü	Çerkez Peynir

Tablo 2.1'in devamı

HP83	Arsin	Tulum Peynir	HP89	Köprübaşı	Çeçil Peynir
HP84	Arsin	Tulum Peynir	HP90	Tonya	Çerkez Peynir
HP85	Arsin	Telli Peynir	HP91	Düzköy	Telli Peynir
HP86	Çaykara	Telli-Minzi	HP92	Düzköy	Minzi
HP87	Çaykara	Minzi	HP93	Düzköy	Minzi
HP88	Köprübaşı	Minzi			

HP: Halk Peyniri

Tablo 2.2. Referans peynir numunelerinin toplandığı bölgeler

Num.	Alındığı ilçe	Peynir tipi	Num.	Alındığı ilçe	Peynir tipi
FP1	Sürmene	Telli Peynir	TP1	Trabzon merkez	Beyaz Peynir
FP2	Araklı	Varil Peynir	TP2	Trabzon merkez	Taze Kaşar
FP3	Araklı	Telli Peynir	TP3	Trabzon merkez	Minzi
FP4	Yomra	Tulum Peynir	TP4	Trabzon merkez	Beyaz Peynir
FP5	Yomra	Telli Peynir	TP5	Trabzon merkez	Taze Kaşar
FP6	Akçaabat	Telli Peynir	TP6	Trabzon merkez	Kaşar Peynir
FP7	Akçaabat	Minzi	TP7	Trabzon merkez	Beyaz Peynir
FP8	Beşikdüzü	Minzi	TP8	Trabzon merkez	Beyaz Peynir
FP9	Beşikdüzü	Telli Peynir	TP9	Trabzon merkez	Telli Peynir
FP10	Beşikdüzü	Telli Peynir	TP10	Trabzon merkez	Kaşar Peynir
FP11	Beşikdüzü	Tulum Peynir			
FP12	Beşikdüzü	Telli Peynir			
FP13	Beşikdüzü	Tulum Peynir			
FP14	Merkez	Telli Peynir			
FP15	Vakfikebir	Tulum Peynir			
FP16	Vakfikebir	Telli Peynir			
FP17	Vakfikebir	Minzi			

FP: Fabrika Peyniri (Yöresel küçük ya da orta ölçekli fabrikalarda üretilen peynirler)

TP: Ticari Peynir (Marketlerden toplanan Türkiye çapında satılan marka peynirler)

2.3. Kullanılan Kimyasallar

Analizlerde kullanılan kimyasallar Merck (Darmstadt, Almanya) ya da Fluka (Buch, İsviçre) firmalarından ultra saflıkta temin edildi. Bu çalışmada kurutulmuş peynir numunelerinin çözünürleştirilmesinde ultra saflıkta nitrik asit (HNO_3 , % 65'lik, $d=1,39 \text{ g/cm}^3$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2 , % 30'luk, $d=1,11 \text{ g/cm}^3$) kullanıldı. Elde edilen berrak çözeltilerin FAAS ve ICP-OES'de ölçümü için yine Merck ve Fluka firmalarından temin

edilen 1000 mg/L 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

Çalışmada eser metal (Li, Ba, Fe, Cu, Mn, Zn, B, Cr, Co ve Cd) analizleri için Spectro marka indüktif eşleşmiş plazma- optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı kullanıldı. Mineral element (Na, K, Ca ve Mg) tayinleri de alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile gerçekleştirildi. Na ve K cihazın emisyon modunda, Ca ve Mg da absorpsiyon modunda tayin edildi. Alevli atomlaştırma işlemi için hava-asetilen gaz karışımı kullanıldı.

Cihazların ilgili metaller için gözlenebilme ve tayin sınırları Tablo 2.3.'de verilmiştir. Bunun için bir seri kör çözelti (numunelerin çözünürleştirilmesinde kullanılan asit karışımı) cihazda analiz edildi ve elde edilen sonuçların standart sapmasının $\mu\text{g/L}$ cinsinden 3 katı hesaplanarak gözlenebilme sınırı (GS), 10 katı hesaplanarak tayin sınırı (TS) olarak kaydedildi.

ICP-OES ve FAAS ölçümlerinden önce peynir numuneleri Milestone Ethos D kapalı sistem mikrodalga fırında (max. basınç: 100 atm, sıcaklık: 300 °C) asit karışımları yardımıyla parçalanarak çözelti formuna alındı. Peynir numunelerinin mikrodalga fırında parçalanma işlemi için uygulanan program Tablo 2.4.'de gösterilmiştir.

Numuneler 0,1 mg hassasiyete sahip Sartorius marka analitik terazide tartılarak teflon kaplara konuldu. Kurutma işlemi için Nüve FN 120 marka etüv kullanıldı. Ayrıca tüm işlemler boyunca kullanılan saf su, Sartorius marka ultra saf su cihazından elde edildi.

2.5. Analiz İşlemleri

Nem Tayinleri

Analizlere ilk olarak nem tayini ile başlandı. 7 çeşit peynir numunesinin her birinden yaklaşık 10.0 g kadar tartıldı darası alınmış saat camlarına konuldu. 105 °C'de etüvde 24 saat bekletildikten sonra desikatörde soğutulan numuneler hızlı bir şekilde analitik terazide tartıldı ve yüzde nem miktarları hesaplandı (Aziz, 1987; Bakircioğlu vd., 2011). Kuru

numuneler porselen bir havanda öğütülüp tekrar etüvde 2 saat bekletildi ve analize kadar desikatörde saklandı.

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

ICP-OES			FAAS		
Element	GS	TS	Element	GS	TS
Li	0,1	0,3	Na	7,5	25
Ba	0,1	0,3	K	30	100
Fe	0,7	2,2	Ca	7,5	25
Cu	0,1	0,3	Mg	7,5	25
Mn	0,4	1,3			
Zn	0,6	2,0			
B	2,0	6,7			
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	150	6
2	400	35	180	6
3	650	35	210	6
4	250	35	210	6

Mikrodalga'da Çözünürleştirme İşlemleri ve Tayin

Etüvde kurutulmuş peynir numunelerinden mikrodalga fırının teflon beherlerine 0,1 mg hassasiyette yaklaşık 0,75 g tartılarak alındı. Üzerlerine 6,0 mL derişik HNO_3 ve 2.0 mL H_2O_2 eklendikten sonra teflon beherler fırına yerleştirildi ve Tablo 2.4.'deki program uygulandı.

Mikrodalgada 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. Numunelerin içerdiği metaller standart kalibrasyon yöntemine göre belirlendi. Bunun için önce konsantrasyonu belli bir seri standart çözelti hazırlandı ve cihazlarda okutuldu. Elde edilen sonuçlarla standart kalibrasyon grafiği çizildi. Daha sonra numuneler cihazda okutuldu ve bu grafik yardımıyla metal konsantrasyonları belirlendi.

Sonuçların doğruluğunun testi, 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.

2.6. Sonuçların Hesaplanması

Cihazlarda mg/L olarak belirlenen konsantrasyonlar mg/kg (ppm) ve %'ye aşağıdaki formüllerle dönüştürüldü:

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

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

V = Numune hacmi (mL)

C = Cihazda ölçülen numune konsantrasyonu (mg/L)

m = Başlangıçta alınan katı numune miktarı (g)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Nem Tayinleri

Trabzon ve yöresinden toplanan peynir numuneleri için ilk olarak nem tayinleri gerçekleştirildi. Tablo 3.1.'den 7 farklı peynir türü için elde edilen nem sonuçlarına bakıldığında, en yüksek nem içeriğine minzi peynirinin sahip olduğu görülmektedir. En düşük nem içeriği de tulum peynire aittir. Nem içeriklerindeki farklılık, peynir türlerinin ve üretim şekillerinin farklılığından kaynaklanabilir. Nem miktarı % 40'ın üzerine çıktığında peynirler yumuşak peynir sınıfına girer (Merdivan vd., 2004; Demirci ve Gündüz, 2000). Dolayısıyla bu çalışmada incelenen tüm peynirler yumuşak peynir sınıfına girmektedir.

Tablo 3.1. Yedi farklı peynir türü için nem analizi sonuçları

Peynir çeşitleri	Nem Miktarları (%)		
	En yüksek	En düşük	Ortalama \pm s
Beyaz Peynir	66,5	62,1	65,0 \pm 1,5
Minzi	73,4	70,2	71,7 \pm 1,7
Telli Peynir	58,6	51,1	54,4 \pm 4,2
Telli-Minzi	66,1	60,6	62,2 \pm 3,0
Çökelek	57,2	50,5	54,2 \pm 3,0
Tulum Peyniri	54,1	48,3	51,6 \pm 2,5
Varil Peynir	58,6	51,4	55,0 \pm 3,6

s: Standart sapma

3.2. Metal Analizleri ve Sonuçların Değerlendirilmesi

Mikrodalga fırında çözünürleştirildikten sonra elde edilen berrak çözeltiler FAAS ve ICP-OES ile analizlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2., 3.3. ve 3.4.'de verilmiştir. Tablo 3.2.'de halkın üretilip sattığı peynirlerden elde edilen sonuçları, Tablo 3.3. ve 3.4.'de sırasıyla küçük ya da orta ölçekli yerel fabrikalarda üretilen referans numunelerden (FP)

elde edilen sonuçları ve marketlerden toplanan Türkiye genelinde satılan marka peynirlerden (TP) elde edilen sonuçları göstermektedir.

Tablo 3.2.'deki halk peynirlerinin element içeriklerine bakıldığında çok değişkenlik gösterdikleri görülmektedir. Toplanan farklı 93 numunenin metal içerikleri birbirleriyle karşılaştırıldığında numuneler genel olarak heterojen bir dağılım göstermektedir.

Tablo 3.2.'de farklı 93 peynir numunesinin ortalama değerleri baz alındığında metal miktarlarının $Na > Ca > K > Mg > Zn > Fe > Cu > Ba > Li > B > Cd > Mn > Cr > Co$ düzenine göre değiştiği görülmektedir. Şekil 3.1., 3.2. ve 3.3.'de bölgesel olarak numunelerin metal içeriklerinin dağılımlarını göstermektedir. Bazı metaller için standart sapmaların oldukça yüksek olduğu, bu da çeşitli ilçelerden toplanan numuneler arasında ilgili metal içeriklerinin son derece heterojen dağıldığını göstermektedir. Peynirlerin metal içerikleri süt ürünlerinin üretim koşulları, hayvanların beslenme şartları, otlama alanları ve toprağın gübrenmesi gibi pek çok sebeple değişkenlik gösterebilir. Bunların dışında üretilen peynirlerin yol kenarlarındaki halk pazarlarında satışı esnasında araç dumanlarına ve toz-toprağa maruz kalmaları gibi açık havadaki elverişsiz şartların oluşması peynirlerin özellikle bazı ağır metallerle kirlenmesine neden olabilir. Ayrıca peynir türü de bu farklılığın ana nedenlerinden biridir. Bir diğer husus, halkın kendi ürettiği peynirlerin herhangi bir standarda uymaması, üretim şekillerinin ve koşullarının birbirlerinden oldukça farklı 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. Bunlara ilaveten, saklama koşulları ve süresi de metal miktarlarının değişimine katkıda bulunmaktadır. Zira uzun süre metal kaplarda bekletilen peynirlerde bakterilerin ürettiği laktik asit kapların korozyona uğramasına ve sonucunda numunelere daha fazla metalin bulaşmasına neden olabilmektedir (Temurci-Usta ve Güner, 2006).

Tablo 3.2. Peynir numunelerinin mineral ve eser element içerikleri ($n=3$, kuru bazda, RSD= <5%)

Num.	%				mg/kg									
	Na	K	Ca	Mg	Li	Ba	Fe	Cu	Mn	Zn	B	Cr	Co	Cd
HP1	0,10	0,36	0,39	0,04	0,03	0,38	9,95	1,22	0,21	21,15	0,55	0,16	0,05	TSA
HP2	0,14	0,38	0,34	0,07	0,01	0,73	12,29	1,18	0,61	14,18	TSA	0,17	0,04	TSA
HP3	0,74	0,29	0,20	0,06	0,13	1,09	37,32	2,96	0,82	9,15	TSA	0,22	0,12	TSA
HP4	0,16	0,41	0,43	0,06	0,07	0,93	6,67	0,87	0,71	15,41	TSA	0,16	TSA	TSA
HP5	0,09	0,33	0,30	0,03	0,03	0,22	3,50	2,15	0,13	22,36	0,34	TSA	0,04	TSA
HP6	0,15	0,32	0,34	0,07	0,06	0,31	5,15	1,22	0,17	32,58	TSA	TSA	0,07	TSA
HP7	0,15	0,41	0,40	0,06	0,02	0,71	8,52	1,16	0,34	17,25	TSA	0,17	0,02	TSA
HP8	0,63	0,39	1,55	0,11	0,13	0,71	6,08	0,95	0,24	4,23	TSA	TSA	0,07	TSA
HP9	0,39	0,44	0,59	0,05	0,01	1,03	13,90	0,80	1,34	15,14	TSA	TSA	0,07	TSA
HP10	0,28	0,53	0,41	0,07	0,08	0,39	11,65	1,61	0,53	9,56	0,27	TSA	0,04	TSA
HP11	9,04	0,37	0,81	0,10	2,14	1,31	15,73	1,12	0,64	18,68	0,59	0,25	0,05	TSA
HP12	5,26	0,39	0,66	0,07	1,06	1,03	13,84	1,39	0,85	17,82	0,44	TSA	0,04	TSA
HP13	0,15	0,36	0,50	0,07	0,01	0,68	13,39	3,17	0,33	48,45	TSA	TSA	0,06	TSA
HP14	0,10	0,28	0,29	0,04	0,06	0,34	3,90	1,24	0,32	14,98	0,49	0,19	0,04	TSA
HP15	0,14	0,45	0,32	0,06	0,11	0,93	11,72	2,02	0,28	8,95	0,25	0,19	0,06	TSA
HP16	1,00	0,30	0,25	0,07	1,49	0,19	12,71	4,07	0,21	10,00	0,34	TSA	0,01	TSA
HP17	0,11	0,31	0,33	0,03	TSA	0,55	3,57	0,82	0,21	14,88	TSA	TSA	0,11	TSA
HP18	0,15	0,34	0,54	0,07	0,29	0,43	24,15	0,55	0,62	45,62	TSA	TSA	0,08	TSA
HP19	8,37	0,37	0,66	0,07	2,07	0,96	14,58	1,17	0,64	15,83	0,60	0,24	0,03	TSA
HP20	0,14	0,54	0,40	0,06	0,03	0,48	5,01	2,12	0,52	11,77	TSA	TSA	0,06	TSA
HP21	0,12	0,49	0,85	0,07	0,03	0,26	8,13	1,06	0,19	4,74	TSA	TSA	0,06	TSA
HP22	2,25	0,30	1,29	0,08	0,30	2,38	16,48	1,15	0,87	83,94	1,75	0,34	0,05	TSA
HP23	1,41	0,31	0,22	0,05	0,52	0,37	17,50	4,44	0,29	11,42	TSA	TSA	0,01	TSA
HP24	0,16	0,28	1,64	0,10	0,26	2,26	7,57	0,61	0,65	49,92	TSA	0,20	0,04	TSA
HP25	5,17	0,34	1,99	0,15	2,53	5,01	8,08	1,16	0,94	75,64	0,40	0,26	0,06	TSA
HP26	6,55	0,38	0,97	0,08	0,06	4,53	13,19	1,05	1,46	32,13	TSA	TSA	0,01	TSA
HP27	6,56	0,31	0,72	0,14	10,19	1,29	11,67	4,30	0,62	31,96	2,96	TSA	0,10	TSA
HP28	3,62	0,45	2,10	0,20	25,15	3,04	14,41	1,64	0,89	52,01	4,46	0,37	TSA	TSA
HP29	6,57	0,37	1,14	0,07	8,08	0,27	13,48	6,39	0,51	29,37	1,23	0,24	0,07	TSA
HP30	3,67	0,37	1,11	0,09	10,09	2,76	12,07	2,85	0,62	44,74	1,62	0,20	0,04	TSA
HP31	0,11	0,41	1,14	0,16	4,62	1,50	17,56	4,81	0,30	39,88	1,09	TSA	0,04	TSA
HP32	0,65	0,41	2,01	0,16	4,44	3,46	6,49	1,49	0,68	59,00	0,98	2,30	0,05	TSA
HP33	0,17	0,36	2,12	0,12	1,06	4,01	6,45	1,85	0,73	59,19	0,31	0,98	0,02	TSA
HP34	0,31	0,24	1,41	0,09	0,29	3,61	5,69	0,88	0,50	54,43	TSA	0,16	0,04	TSA
HP35	0,07	0,52	0,72	0,07	0,29	0,56	20,10	3,81	0,21	13,24	0,26	0,35	TSA	TSA
HP36	0,18	0,35	2,50	0,12	0,06	2,92	3,50	0,92	0,56	61,58	TSA	0,34	0,07	TSA
HP37	1,16	0,45	2,10	0,11	0,02	0,61	4,66	1,91	0,84	74,56	TSA	0,34	TSA	TSA
HP38	0,17	0,52	0,95	0,10	0,06	0,28	10,23	1,11	0,25	5,29	TSA	0,16	0,06	TSA
HP39	2,06	0,54	2,86	0,07	0,23	1,44	10,69	1,45	0,37	19,47	0,58	5,59	TSA	TSA

Tablo 3.2'nin devamı

HP40	0,15	0,32	1,83	0,09	0,03	1,81	6,52	2,22	0,47	44,82	TSA	0,30	TSA	TSA
HP41	1,06	0,47	2,33	0,13	0,15	7,79	3,24	2,34	0,97	122,11	TSA	0,44	0,05	0,59
HP42	3,46	0,32	1,69	0,07	0,23	3,44	14,68	2,94	0,65	49,46	TSA	0,30	TSA	TSA
HP43	2,02	0,38	2,01	0,11	0,03	1,75	3,76	2,49	0,52	91,69	TSA	0,20	0,03	TSA
HP44	0,66	0,21	0,16	0,03	0,05	0,23	6,47	2,13	0,18	11,83	TSA	0,21	TSA	TSA
HP45	0,93	0,41	2,32	0,13	0,04	1,21	6,07	1,17	0,89	84,00	TSA	0,60	0,02	0,59
HP46	0,78	0,40	2,67	0,09	1,04	1,32	13,94	2,40	3,14	42,57	0,39	0,44	0,03	TSA
HP47	0,13	0,24	1,88	0,09	0,38	3,24	8,61	1,43	0,73	68,08	TSA	0,37	0,05	0,58
HP48	0,78	0,37	0,42	0,05	0,05	0,28	5,72	1,89	0,26	19,19	0,53	0,18	0,01	TSA
HP49	0,98	0,36	1,71	0,11	0,13	0,33	6,55	0,71	0,27	3,85	TSA	0,17	0,06	TSA
HP50	0,16	0,35	0,30	0,04	0,02	0,15	18,01	7,18	0,35	9,70	TSA	1,54	0,04	TSA
HP51	0,37	0,35	1,96	0,10	0,03	1,92	2,52	0,77	0,64	57,14	TSA	0,25	TSA	TSA
HP52	0,09	0,18	0,19	0,05	0,09	0,31	21,35	5,59	0,29	12,03	TSA	1,46	0,09	TSA
HP53	0,17	0,41	0,31	0,04	0,55	0,35	17,29	3,92	0,23	8,22	0,42	0,42	0,02	TSA
HP54	0,34	0,30	2,27	0,12	0,01	0,91	2,54	1,33	0,43	89,65	TSA	0,21	TSA	TSA
HP55	0,36	0,34	0,39	0,07	0,08	0,36	9,69	2,46	0,38	14,51	TSA	0,29	0,03	TSA
HP56	0,14	0,31	2,26	0,12	0,04	0,69	3,63	7,69	1,01	81,03	0,69	0,36	0,01	0,61
HP57	0,47	0,29	0,41	0,05	0,02	0,22	10,09	2,55	0,22	20,49	TSA	0,26	TSA	TSA
HP58	0,09	0,41	0,40	0,07	0,03	0,49	13,75	2,02	0,26	25,93	TSA	TSA	0,04	TSA
HP59	0,84	0,29	0,26	0,03	0,05	0,43	15,63	2,66	0,33	23,78	TSA	TSA	TSA	TSA
HP60	0,07	0,52	0,56	0,08	0,02	0,40	4,88	3,21	0,23	24,59	0,26	TSA	TSA	TSA
HP61	1,50	0,35	0,32	0,05	0,12	0,19	10,86	5,29	0,32	16,61	TSA	TSA	0,02	TSA
HP62	3,00	0,42	0,32	0,05	0,04	0,21	9,61	3,66	0,26	14,78	TSA	0,16	0,02	TSA
HP63	0,20	0,24	1,56	0,12	0,32	4,98	4,97	0,65	0,48	42,35	TSA	TSA	TSA	TSA
HP64	7,12	0,18	2,08	0,09	0,01	0,87	1,78	1,24	0,67	75,33	1,78	0,35	TSA	0,58
HP65	2,80	0,40	0,69	0,07	0,31	0,51	4,52	0,65	0,66	20,90	0,26	0,21	0,03	0,61
HP66	1,00	0,33	1,29	0,09	0,70	1,16	7,21	0,94	0,77	33,87	0,28	0,50	0,03	0,60
HP67	0,24	0,39	1,38	0,14	0,21	3,97	28,32	1,80	1,08	92,78	7,45	0,90	TSA	TSA
HP68	5,95	0,44	1,93	0,12	1,59	2,58	5,94	1,50	0,52	79,44	3,72	0,31	TSA	TSA
HP69	1,15	0,34	1,80	0,11	1,07	3,29	7,24	1,65	0,79	58,94	1,15	0,39	TSA	TSA
HP70	0,57	0,33	1,72	0,11	0,91	3,40	3,42	0,62	0,64	62,00	1,12	0,31	TSA	TSA
HP71	0,43	0,50	2,37	0,11	0,59	1,06	10,29	1,57	0,26	7,89	1,09	0,42	TSA	TSA
HP72	1,12	0,26	1,32	0,06	0,04	0,61	3,67	0,84	0,41	46,84	0,48	0,26	TSA	TSA
HP73	1,55	0,33	1,51	0,09	0,37	2,45	3,63	0,68	0,59	54,71	0,42	0,28	TSA	TSA
HP74	0,73	0,35	1,86	0,10	0,26	1,86	4,08	1,45	0,55	48,73	0,33	0,55	0,02	TSA
HP75	0,65	0,40	2,04	0,09	0,05	2,19	6,10	1,15	0,80	69,02	0,23	0,51	TSA	TSA
HP76	1,46	0,31	1,61	0,09	0,75	2,64	3,98	0,55	0,51	62,81	0,40	0,52	TSA	0,58
HP77	0,94	0,29	0,18	0,07	1,10	0,35	10,92	5,17	0,59	7,89	0,42	0,22	0,02	TSA
HP78	0,02	0,16	1,60	0,06	0,61	2,05	5,93	0,78	0,43	31,85	0,52	0,21	0,02	TSA
HP79	0,17	0,17	0,12	0,02	0,01	0,29	85,87	3,62	0,90	7,08	TSA	0,30	0,00	0,55
HP80	1,30	0,39	1,87	0,12	0,02	4,79	1,76	0,81	2,99	76,80	TSA	0,39	TSA	TSA
HP81	0,08	0,26	0,12	0,03	1,04	0,24	18,28	2,64	0,45	8,07	0,28	0,28	0,02	TSA

Tablo 3.2'nin devamı

HP82	0,38	0,36	1,31	0,07	0,02	1,39	2,65	0,97	0,60	50,39	TSA	TSA	TSA	TSA
HP83	4,50	0,40	0,46	0,06	0,05	0,25	17,88	3,60	0,27	15,76	0,24	0,21	0,01	TSA
HP84	7,27	0,35	0,34	0,04	0,02	0,37	9,29	5,53	0,20	14,81	0,29	0,18	0,02	TSA
HP85	2,32	0,34	0,35	0,04	0,02	0,29	12,29	4,24	0,21	11,11	0,34	0,26	0,02	0,55
HP86	1,12	0,33	0,96	0,09	0,83	1,09	14,37	2,87	0,66	23,32	0,36	0,29	0,01	TSA
HP87	1,11	0,39	1,79	0,12	3,65	1,33	23,59	3,34	0,99	22,32	0,98	0,39	TSA	TSA
HP88	0,14	0,13	1,24	0,08	1,34	1,08	7,28	0,73	0,45	17,61	0,56	0,34	TSA	TSA
HP89	3,64	0,29	1,36	0,09	1,81	1,71	17,61	1,87	0,60	65,48	0,80	0,35	TSA	TSA
HP90	1,60	0,47	1,59	0,11	0,06	0,93	2,98	0,95	0,59	47,64	TSA	2,85	0,01	0,61
HP91	1,44	0,22	2,10	0,10	0,45	2,45	13,78	1,31	0,82	79,37	TSA	3,71	0,02	TSA
HP92	1,96	0,36	1,02	0,07	0,61	1,14	19,40	2,51	0,34	20,34	2,16	TSA	TSA	TSA
HP93	1,35	0,26	1,50	0,07	0,52	1,28	4,40	1,83	0,46	25,44	0,50	0,15	TSA	TSA
Ortalama	1,52	0,35	1,14	0,08	1,07	1,45	10,97	2,16	0,59	36,42	0,96	0,53	0,04	0,59
Std sapma	2,10	0,09	0,76	0,03	3,13	1,42	10,14	1,56	0,46	26,88	1,28	0,86	0,03	0,02
En küçük	0,02	0,13	0,12	0,03	0,01	0,15	1,76	0,55	0,13	3,85	0,23	0,15	0,01	0,55
En büyük	9,04	0,54	2,86	0,16	25,15	7,79	85,87	7,69	2,99	122,11	7,45	5,59	0,12	0,61

TSA: Tayin sınırının altında

Tablo 3.3. Referans numune olarak Fabrika Peynirleri (FP)'nin mineral ve eser element içerikleri ($n=3$, RSD= <5%)

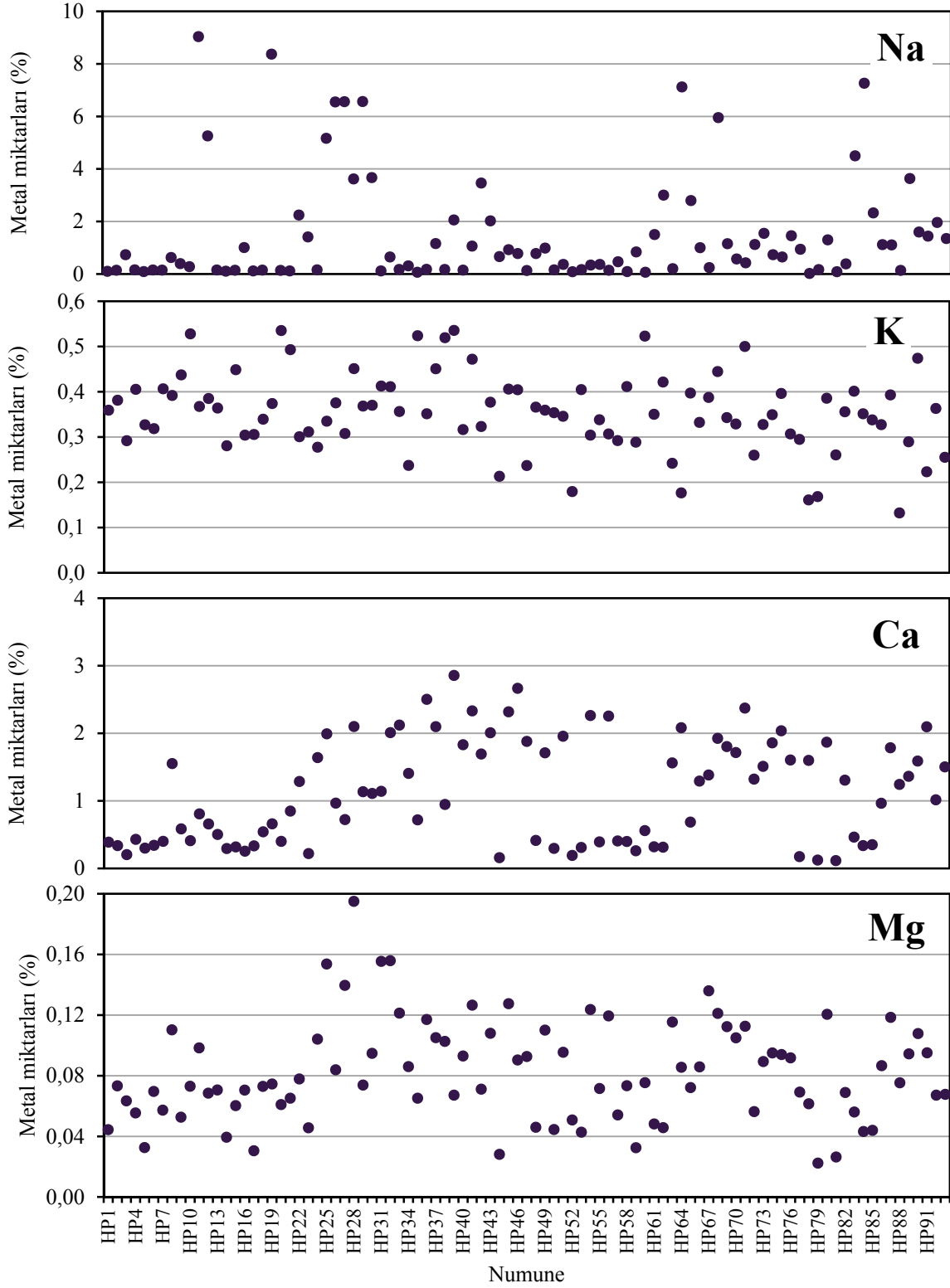
Num.	%				mg/kg										
	Na	K	Ca	Mg	Li	Ba	Fe	Cu	Mn	Zn	B	Cr	Co	Cd	
FP1	3,34	0,32	1,75	0,11	1,46	3,96	7,70	1,07	0,63	59,23	0,28	TSA	TSA	TSA	
FP2	4,16	0,29	1,62	0,13	7,37	5,19	5,30	1,51	0,45	75,07	1,26	0,20	0,04	TSA	
FP3	1,06	0,30	1,80	0,13	2,70	4,38	6,42	1,59	0,67	67,73	1,24	0,32	0,03	TSA	
FP4	4,51	0,22	1,06	0,10	2,23	1,64	9,50	1,13	0,63	39,57	0,53	0,57	0,08	TSA	
FP5	1,10	0,40	1,21	0,15	7,56	1,27	12,09	4,50	0,58	33,49	3,28	2,10	TSA	TSA	
FP6	3,39	0,29	1,80	0,11	0,18	2,18	4,00	0,52	0,59	50,32	TSA	0,20	0,05	0,60	
FP7	2,14	0,39	5,31	0,23	0,57	1,36	11,90	1,50	0,75	6,66	0,46	0,63	TSA	TSA	
FP8	1,57	0,27	1,96	0,12	2,63	3,20	7,13	0,89	0,48	51,80	1,23	0,29	TSA	TSA	
FP9	0,14	0,37	1,79	0,11	1,18	2,56	11,05	0,52	0,63	53,94	0,52	0,31	0,02	TSA	
FP10	1,47	0,29	1,64	0,09	0,20	2,76	2,72	0,56	0,51	48,61	TSA	TSA	0,04	TSA	
FP11	0,33	0,31	1,62	0,13	1,67	2,94	13,54	1,21	0,60	57,99	0,40	TSA	0,01	TSA	
FP12	1,22	0,22	1,68	0,11	1,01	3,28	2,81	0,71	0,56	62,68	0,36	0,33	0,01	TSA	
FP13	1,19	0,26	1,54	0,09	0,31	2,86	29,96	2,26	0,68	54,04	0,36	0,25	0,01	0,60	
FP14	1,44	0,25	1,57	0,08	0,02	2,88	3,43	0,48	0,45	45,41	TSA	0,28	TSA	TSA	
FP15	0,76	0,35	1,93	0,12	2,42	1,65	7,73	2,17	0,69	56,33	0,53	0,37	TSA	TSA	
FP16	1,17	0,23	1,45	0,07	0,08	2,74	4,68	0,83	0,53	51,64	TSA	0,43	0,05	0,63	
FP17	1,36	1,18	2,58	0,13	0,41	0,61	10,77	1,59	0,40	7,23	0,66	0,52	TSA	TSA	

Tablo 3.2'nin devamı

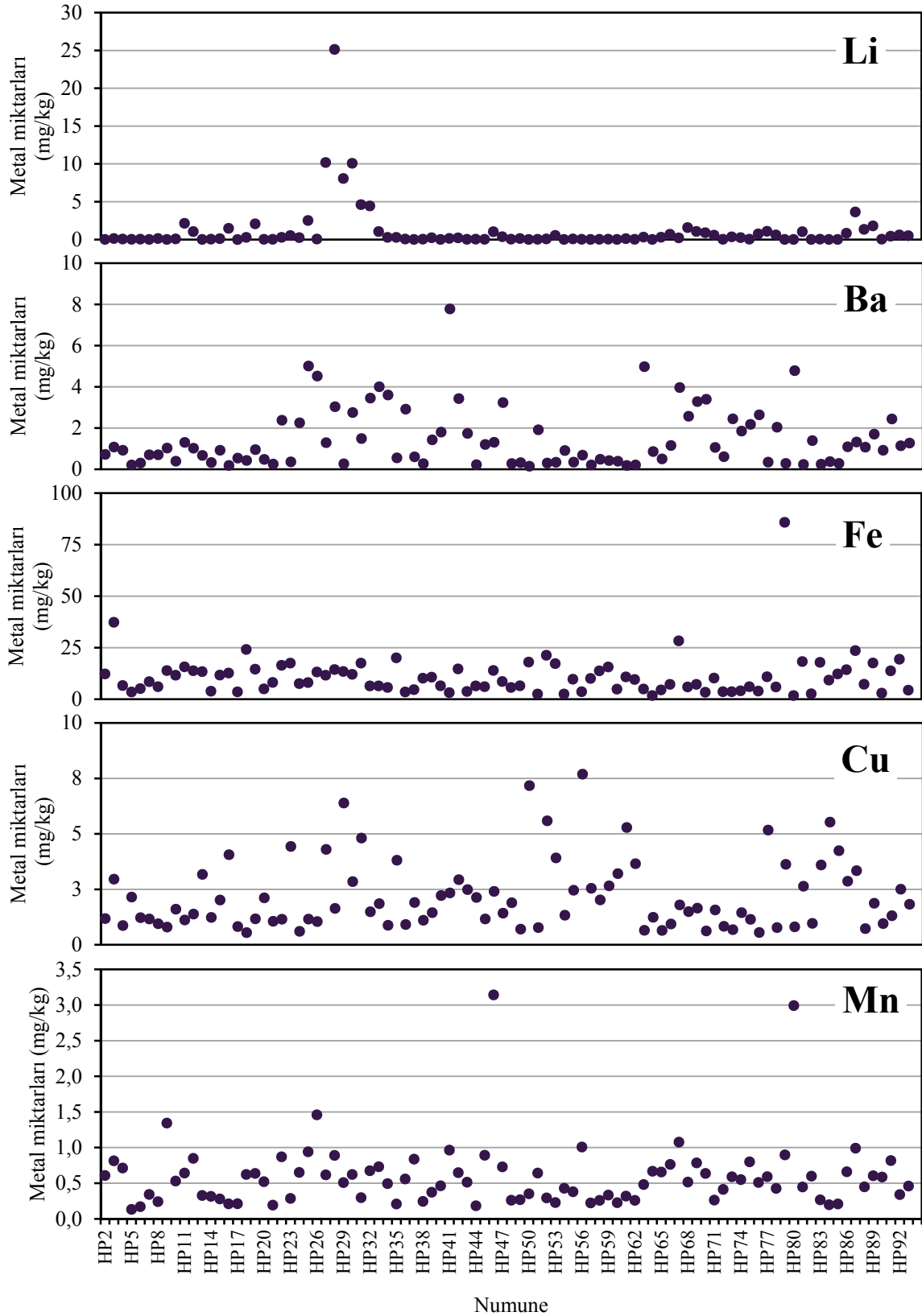
Ortalama	1,79	0,35	1,90	0,12	1,88	2,67	8,87	1,36	0,58	48,34	0,85	0,48	0,03	0,61
Std sapma	1,29	0,22	0,94	0,04	2,30	1,17	6,45	0,98	0,10	18,36	0,81	0,48	0,02	0,01
En küçük	0,14	0,22	1,06	0,07	0,02	0,61	2,81	0,48	0,40	6,66	0,28	0,20	0,01	0,60
En büyük	4,51	1,18	5,31	0,23	7,56	5,19	29,96	4,50	0,75	75,07	3,28	2,10	0,08	0,63

Tablo 3.4. Referans numune olarak Ticari Peynirleri (TP)'nin mineral ve eser element içerikleri ($n=3$, RSD= <5%)

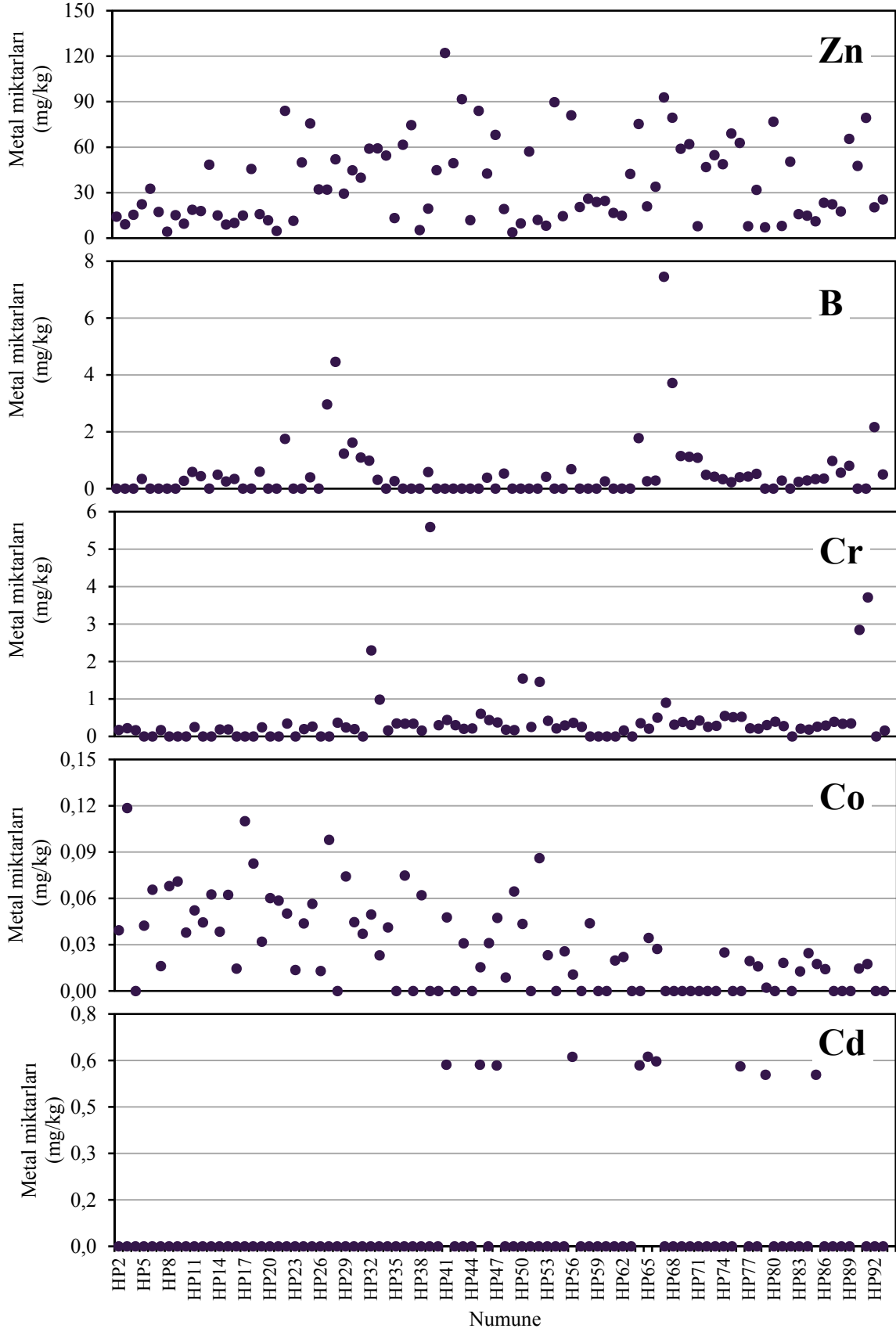
Num.	%				mg/kg									
	Na	K	Ca	Mg	Li	Ba	Fe	Cu	Mn	Zn	B	Cr	Co	Cd
TP1	1,85	0,35	1,08	0,06	0,31	0,94	3,33	0,82	0,28	30,95	0,25	TSA	0,01	TSA
TP2	0,02	0,19	1,85	0,09	0,03	1,50	2,96	0,93	0,46	61,58	TSA	0,27	TSA	TSA
TP3	1,05	0,58	3,09	0,07	0,16	0,80	9,83	1,20	0,27	5,29	0,36	0,45	0,01	TSA
TP4	5,52	0,38	1,45	0,08	0,52	1,53	3,13	0,91	0,27	38,85	0,58	0,24	TSA	TSA
TP5	6,23	0,24	1,85	0,09	0,18	1,77	3,26	0,72	0,54	65,28	TSA	0,28	TSA	TSA
TP6	6,16	0,53	1,34	0,09	0,07	1,70	16,70	0,68	0,39	30,55	0,23	0,27	0,01	TSA
TP7	5,85	0,40	1,48	0,09	0,11	1,48	7,45	0,78	0,29	39,62	0,37	TSA	TSA	TSA
TP8	3,19	0,22	1,63	0,08	0,86	23,22	4,13	0,78	0,39	55,33	0,35	0,25	TSA	TSA
TP9	1,36	0,29	1,49	0,07	0,01	2,71	3,49	0,67	0,47	53,98	TSA	0,22	TSA	TSA
TP10	2,55	0,13	1,33	0,05	0,08	4,06	4,52	0,73	0,38	58,96	0,35	TSA	0,02	TSA
Ortalama	3,38	0,33	1,66	0,08	0,23	3,97	5,88	0,82	0,37	44,04	0,36	0,28	0,01	-
Std sapma	2,37	0,15	0,55	0,02	0,27	6,83	4,41	0,16	0,10	18,59	0,11	0,08	0,01	-
En küçük	0,02	0,13	1,08	0,05	0,01	0,80	3,13	0,67	0,27	5,29	0,23	0,22	0,01	-
En büyük	6,23	0,58	3,09	0,09	0,86	23,22	16,70	1,20	0,54	65,28	0,58	0,45	0,02	-



Şekil 3.1. 93 numuneden elde edilen Na, K, Ca ve Mg konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları



Şekil 3.2. 93 numuneden elde edilen Li, Ba, Fe, Cu ve Mn konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları



Şekil 3.3. 93 numuneden elde edilen Zn, B, Cr, Co ve Cd konsantrasyonlarının bölgesel dağılımları

Na Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 3.1.'de Na sonuçları incelendiğinde, konsantrasyonların daha çok % 0–2,0 arasında dağılmasına rağmen önemli bir kısmın bu aralığın dışında heterojen dağıldığı görülmektedir. Hatta bazı sonuçların % 9'lar civarına ulaştığı da görülmektedir. Sonuçların bu kadar geniş bir aralığa yayılma sebebi olarak, peynirlerin dışarıdan orantısız olarak sofr tuzu (NaCl) ile tuzlanmasından kaynaklandığı söylenebilir. Örneğin en yüksek Na içeriğine sahip olan HP11 ve HP19 kodlu numunelerin (Of ilçesinden alınan minzi numuneleri) dışarıdan tuzlandığı, satıcı kişi tarafından da bildirilmiştir.

K Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Genel olarak % 0,2–5,0 aralığında değişen K sonuçlarına bakıldığında Na değerlerinin aksine daha homojen dağıldığı görülmektedir. Özellikle çoğu sonuç % 0,3–0,4 gibi dar bir aralıkta bulunmaktadır. Bu sonuçlar literatür değerleriyle de uyumluluk göstermektedir. K metalinin Na metaline göre dış şartlardan numunelere bulaşması daha az bir ihtimaldir.

Ca Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Numunelerin Ca içerikleri K kadar olmasa bile genel olarak homojenlik göstermektedir. Numuneler büyük çoğunlukta % 0–2,0 arasında Ca içermektedir. Ancak numuneler arasında yine de tam bir uyumluluk olduğu söylenemez. En yüksek Ca sonuçları HP 39 ve HP 46 kodlu numunelerdir. Bu iki numunede Trabzon merkezden alınan minzi ve telli-minzi peynirleridir.

Mg Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Mg içerikleri % 0,04 ila 0,12 gibi nispeten dar bir aralıkta seyretmektedir. Birkaç numune bu aralığın dışında kalmaktadır. En yüksek Mg değeri Yomradan alınan HP 28 kodlu minzi peyniridir.

Li Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Li içeriklerine bakıldığında, tüm sonuçların hemen hemen sıfır çizgisinin hemen üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Özellikle 4 numunenin diğerlerine göre oldukça yüksek olması dikkati çekmektedir. Bu numunelerden Yomra ilçesinden alınan HP28 kodlu minzi peynirde oldukça yüksek miktarda Li metali rastlanmıştır. Diğer yüksek değerler yine Yomradan alınan HP27 ve HP30 kodlu numunelerdir. Lityumun peynirdeki bu yüksek değerini yorumlamak ve kaynağının nerden geldiğini belirlemek oldukça güçtür.

Ba Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Ba miktarları genel olarak 0–4 mg/kg aralığında homojen dağılım göstermektedir. Ba doğada dolayısıyla da gıdalarda bulunma oranı oldukça düşüktür ve sağlık riskine pek neden olmaz. Özellikle Ba endüstrisinin bulunduğu bölgelerde havada dolaşan baryum sülfat ve baryum karbonat'ın zehir etkisi havanın solunması veya açıkta satılan peynir gibi gıda ürünlerine bulaşması ile ortaya çıkabilir (URL–12, 2010). Ancak yöremizde böyle bir endüstri kuruluşunun bulunmaması ve numunelerdeki Ba miktarlarının bağıl olarak yüksek olmaması bu riski ortadan kaldırmaktadır. Bölgemize en yakın Barit madeni ($BaSO_4$) yatakları Giresun'da mevcuttur (URL–13, 2010).

Fe Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı 93 peynir numunesinin Fe içeriklerine bakıldığında genelde 0–25 mg/kg aralığında homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğ'de süt ve peynirde genel olarak müsaade edilen demir değerleri bildirilmemekle beraber çeşitli gıda numunelerinde demir miktarının 0,2–25 mg/kg aralığında olması gerektiği rapor edilmektedir (Ayar, 2007). Bu bakımdan farklı 93 peynir numunesinin ortalama Fe içeriği 10,97 mg/kg olduğu, dolayısıyla kabul edilebilir sınırlar içerisinde kaldığı görülmektedir. Ancak Şekil 3.2'de görüldüğü gibi HP3, HP67 ve HP79 kodlu numunelerin Fe içerikleri maksimum değer olan 25 mg/kg'ın üzerinde bulunmuştur. HP79 kodlu numune (Beşikdüzü'nden alınan çökelek) 85,87 mg/kg ile diğerlerine göre oldukça yüksek Fe içeriğine sahiptir. Halk tarafından üretilen peynirlerin bir standardının

olmamasının yanında hem saklama şartlarının hem de satış esnasında toza toprağa maruz kalma neticesinde metaller arasında özellikle Fe'in gıda numunelerine bulaşma riski en yüksektir. Ayrıca bu bölgedeki toprakların Fe bakımından zengin olduğu bilinmektedir.

Cu Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 3.2'de numunelerin Cu içerikleri genel olarak 0–3 mg/kg arasında olduğu söylenebilir. Ancak dağılımın çok fazla homojen olmadığı ve 8 mg/kg çizgisine kadar uzandığı görülmektedir. 93 numune için ortalama bakır değeri 2,16 mg/kg olarak tespit edilmiştir. International Dairy Federetaion (IDF) en yüksek bakır miktarını süt için 0,4 mg/kg, peynir için 2,5 mg/kg olarak bildirmiştir (I.D.F., 1992). Dolayısıyla 93 numune için ortalama Cu değeri daha düşük bulunmuştur. Ancak Şekil 3.2'ye bakıldığında ortalama değer üzerinde pek çok numunenin olduğu görülmektedir. Yaklaşık 3–8 mg/kg arasında Cu içeriğine sahip pek çok peynir numunesindeki bu yüksek miktar diğer metaller için belirtildiği gibi üretim şartlarının belli bir standarda bağlı olmaması ve kullanılan kaplardan gelen kirlilikler ve yöresel olarak toprakların Cu yönünden zengin oluşu gibi nedenlerden kaynaklanmış olabilir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğ'de süt ve süt ürünlerinde maksimum Cu miktarları belirtilmemiş ancak çeşitli gıdalar için tolerans aralığını 0,05–50 mg/kg olarak bildirmiştir. Bu değerler baz alındığında ise 93 numunenin de bu aralığa girdiği görülmektedir.

Mn Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 3.2.'de Mn için çizilen dağılım grafiği incelendiğinde numunelerin hemen hepsinin 0–1 mg/kg aralığına düştüğü görülmektedir. Dolayısıyla numuneler arasında Mn açısından son derece yüksek bir homojenlik söz konusudur. Ancak HP46 ve HP80 kodlu numunelerde Mn içerikleri diğerlerine göre oldukça yüksek bulunmuştur. HP46 kodlu numune Trabzon-Merkez'den alınan Telli-Minzi, HP80 kodlu numune ise Beşikdüzü'nden alınan Çerkez peyniridir. Şayet bu numunelerde bir Mn kirliliği varsa bu durum o bölgedeki sanayi kuruluşlarından ya da toprağın Mn metali yönünden zengin oluşundan kaynaklanmış olabilir. Ayrıca Trabzon ve yöresindeki toprakların Mn yönünden zengin olduğu da bilinmektedir.

Zn Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 3.3.'de peynir numunelerinin Zn yönünden dağılımlarına bakıldığında 0–90 mg/kg gibi çok geniş bir aralıkta heterojen dağıldıkları görülmektedir. Zn metalinin peynir numunelerine üretim, saklama ve satış sırasındaki havasal şartlardan ilaveten bulaşma olasılığı mümkündür. 93 numunenin ortalama Zn miktarı Tablo 3.2.'de görüldüğü üzere 36,42 mg/kg'dır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi Zn eser metaller arasında miktarı en yüksek olanıdır. Mn ise en düşük olanıdır. Bu sonuç literatürle oldukça uyum içerisindedir (Merdivan, 2004; Mendil, 2006; Bakircioglu, 2011). Ayrıca Trabzon ve yöresindeki topraklarda Zn ve Cu yataklarının olduğu bilinmektedir.

B Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Peynir numunelerindeki B miktarları genel olarak 0–1 mg/kg aralığında homojen dağılırken bazı numuneler de tayin sınırının altında kalmıştır. 93 numune için ortalama B miktarı da 0,96 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Birkaç numunede ise B miktarı oldukça yüksek bulunmuştur. Maçka'dan alınan HP67 kodlu telli peynir numunesinde B miktarı 7,45 mg/kg olarak bulunmuştur. Anderson vd. (1994) genel peynirlerde ortalama B miktarını yaş bazda 0,19 mg/kg olarak bildirmiştir. Telli peynirler için ortalama nem miktarı Tablo 3.1.'de görüldüğü gibi % 54,4 olarak tayin edilmiştir. Buna göre HP67 kodlu peynirde yaş bazda B miktarı 0.06 mg/kg hesaplanmış olur. Dolayısıyla bu değer 0,19 değerinden daha düşük bir değerdir.

Cr Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Numunelerdeki Cr değerleri büyük çoğunlukla 1 mg/kg çizgisinin altında homojen dağılmaktadır (Şekil 3.3.). Ortalama değer ise 0,53 mg/kg'dır (Tablo 3.2.). Genellikle peynirlerde ortalama Cr miktarı 0,56 mg/kg olarak bildirilmiştir (URL–14, 2010). Dolayısıyla ortalama olarak bu çalışmada bulunan değer normal olarak görünmektedir. Ancak ortalamanın üzerine çıkan bazı numuneler de mevcuttur. Şekil 3.3.'de özellikle 4 numunedeki Cr miktarlarının bu ortalamanın çok üzerinde olduğu görülmektedir. HP32, HP39, HP90 ve HP91 kodlu numunelerde sırasıyla Cr içerikleri 2,30, 5,59, 2,85 ve 3,71 mg/kg olarak belirlenmiştir. Besinlerdeki Cr kirliliği genellikle paslanmaz çelik kaplardan

kaynaklanmaktadır (Albeti-Fidanza vd., 2002). Ayrıca sanayi kuruluşlarının yakınında ve açık tezgahlarda satışa sunulan peynirlere Cr metalinin bulaşma riski de yüksektir. Özellikle HP39 kodlu numunedeki yüksek Cr içeriği bu sebebe bağlanabilir.

Co Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Co insan sağlığı için gerekli eser metallere biridir. Ancak diğer metaller gibi, aşırı alındığında toksik etkilere neden olabilir. 93 numunenin Co dağılımına bakıldığında genel olarak 0–0,09 mg/kg çizgisi arasında heterojen dağıldığı görülmektedir Ortalama Co miktarı ise 0,04 mg/kg'dır (Şekil 3.3.). Literatürde çeşitli peynir numunelerindeki Co içeriğinin 0.009–1.54 mg/kg aralığında tespit edildiği bildirilmiştir (Bakircioğlu, 2011). Dolayısıyla bu çalışmada bulunan sonuçların literatürle uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Cd Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Numunelerdeki Cd sonuçları incelendiğinde, çoğu numune tayin sınırının altında kalmıştır. Cd toksik etkilerinden dolayı besin numunelerinde hiç olmaması gereken bir ağır metaldir. Cd endüstride; çelik kaplamalarda, boya sanayisinde, pillerde ve plastik sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Cd sadece 11 numunede tayin edilmiştir. Bu numunelerdeki tüm Cd değerleri 0,6 mg/kg çizgisinin hemen üzerinde ya da az altındadır. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Tebliği'nde çeşitli gıda maddelerinde izin verilen maksimum Cd miktarının 0,01–1,0 mg/kg arasında olması gerektiğini bildirilmiştir (Ayar, 2007). Bu çalışmada bulunan Cd seviyeleri de bu aralığın içerisinde kalmaktadır. Farklı ülkeler için kabul edilebilir maksimum Cd limitleri; Avustralya'da tüm süt ürünleri için 0,05 mg/kg, Çekoslovakya'da peynir için 0,1 mg/kg olarak bildirilmiştir (I.D.F., 1992). Bu veriler ışığında diğer ülkelerde Cd seviyeleri çok daha düşük tutulmuştur. Diğer taraftan FAO/WHO'ya göre yetişkin insanların günlük Cd alımının 60 µg'ı geçmemesi gerektiğini önermiştir. Aksi takdirde sağlık riskinin artacağı belirtilmektedir (Yüzbaşı, 2003).

3.3. Sonuçların Karşılaştırılması

Toplanan 93 farklı peynir numunesinden elde edilen metal sonuçları genel olarak birbirleri ile karşılaştırıldıktan sonra ayrı ayrı yöreler ve peynir çeşitleri de kendi aralarında karşılaştırıldı. Bir diğer karşılaştırma şekli olarak, halktan alınan peynir numuneleri hem literatürde bildirilen sonuçlarla hem de referans olarak alınan ve aynı metaller için analiz edilen FP ve TP kodlu peynir numuneleriyle de karşılaştırıldı.

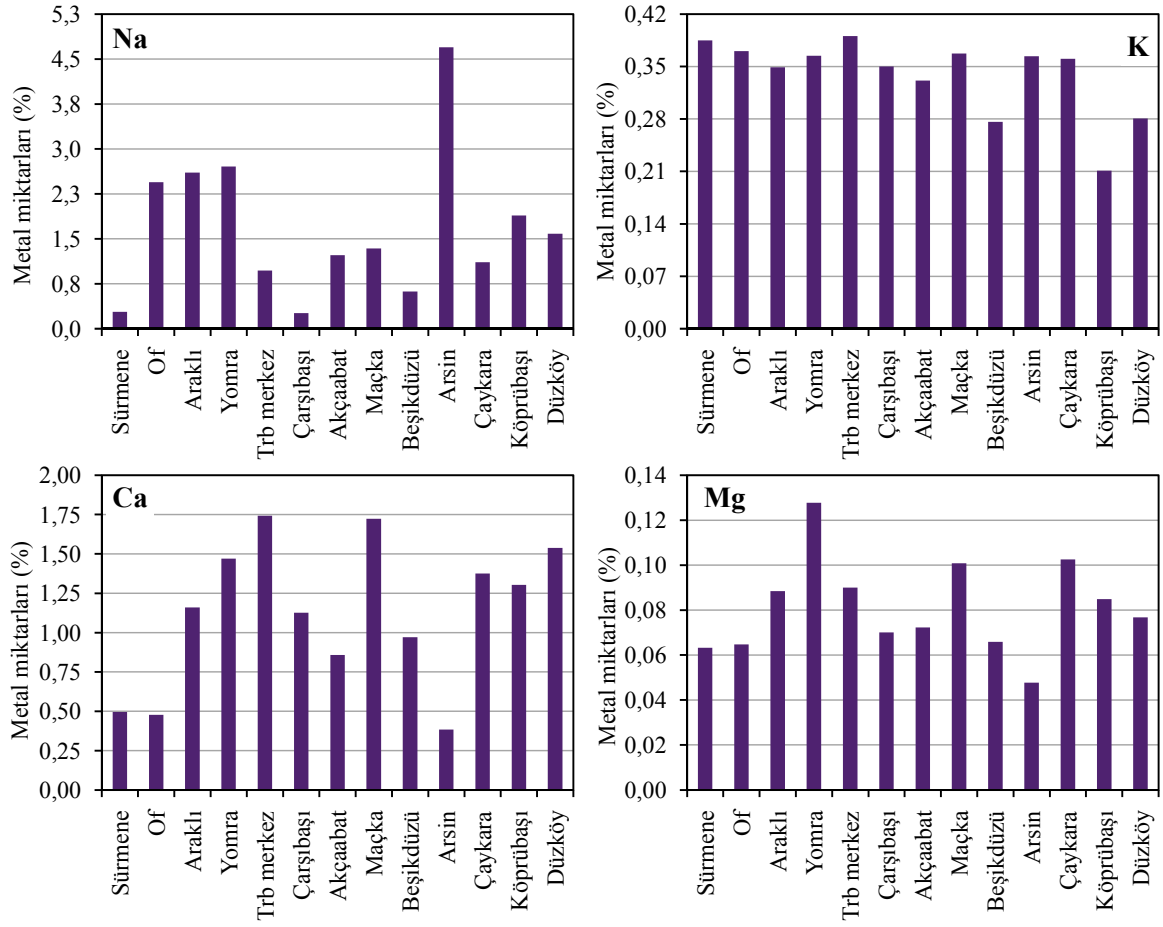
Karşılaştırmaların anlamlı bir şekilde ifade edilebilmesi için sonuçların istatistiksel olarak değerlendirilmesi son derece önemlidir. Bunun için numunelerden elde edilen sonuçlara ANOVA (Analysis of Varians) ve Kümeleme Analizi (Cluster Analysis) uygulanmış, elde edilen tablo ve grafikler yorumlanmaya çalışılmıştır. Bu testler için bir paket program olan SPSS 16.0 kullanılmıştır.

İlk karşılaştırma olarak hem yöreler hem de peynir çeşitleri için elde edilen ortalama değerler ayrı ayrı grafiğe geçirildi. Şekil 3.4.–3.7. arasındaki grafikler bu karşılaştırmaları göstermektedir. Şekil 3.4.'de yöresel olarak mineral element içeriklerinin dağılımına bakıldığında, K dışındaki sonuçların değişken olduğu görülmektedir. Na sonuçları arasında benzerlik minimum boyutta olup en yüksek Na içerikli peynirler Arsin yöresinden toplanmıştır. K sonuçları nispeten birbirlerine yakinken Beşikdüzü ve Köprübaşı ilçesinden toplanan peynirlerin K içerikleri en düşüktür. Sürmene, Of ve Arsin yörelerindeki peynirler bağlı olarak düşük Ca içeriğine sahiptir. Mg içeriklerinde ise Arsin yöresi peynirleri daha düşük içeriğe sahiptir.

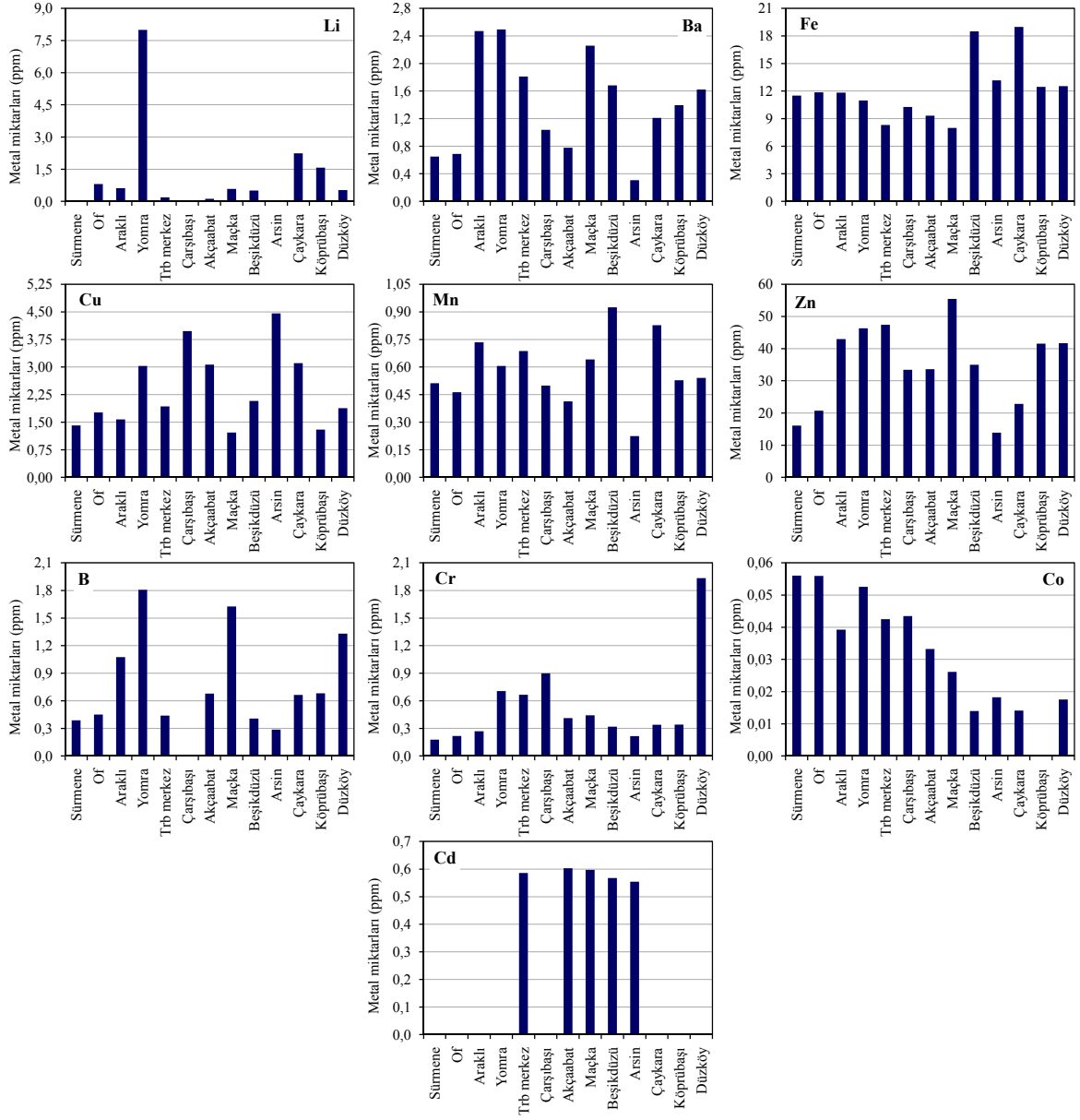
Şekil 3.5.'de eser elementler açısından karşılaştırıldığında, yörelerin yine oldukça değişkenlik gösterdiği anlaşılmaktadır. Yomra yöresinden toplanan numunelerde Li içeriği diğerlerine göre çok yüksek bulunmuştur. Ba açısından Araklı, Yomra ve Maçka yöreleri diğerlerine göre yüksektir. Fe açısından yöreler arasında nispeten bir uyum gözlenirken Beşikdüzü ve Çaykara ilçelerinden toplanan numuneler daha yüksek içeriğe sahiptir. Cu açısından bakıldığında Maçka ve Köprübaşı'nın düşük, Çarşıbaşı ve Arsin'in yüksek içeriğe sahip olduğu görülmektedir. Mn içerikleri açısından dikkati çeken numune ise diğerlerine göre çok düşük içeriğe sahip olan Arsin yöresinden toplanan numunedir. Özellikle Beşikdüzü ve Çaykara peynirlerinde ise daha yüksek Mn içeriğine rastlanmıştır. Zn içeriği bakımından en zengin numune Maçka'dan alınan numunedir. Sürmene, Of ve Arsin'den alınan peynirlerde ise daha düşük Zn içeriğine rastlanmıştır. B içerikleri oldukça değişkenlik gösterirken Yomra ve Maçka peynirleri diğerlerine göre çok fazla B içeriğine

sahiptir. Ancak diğer taraftan Çarşıbaşı peynirlerinde B içeriği tayin sınırının altında kalmıştır. Cr sonuçlarında nispeten bir uyum gözlenirken Düzköy'den toplanan peynirlerde ortalama olarak çok yüksek Cr gözlenmiştir. Düzköy yolu üzerinde Akçaabat büyük sanayi sitesinin varlığı bu sonuçla ilişkilendirilebilir. Co sonuçları incelendiğinde Sürmene, Of ve Yomra'da yüksek içeriğe rastlanırken Köprübaşı peynirlerinde tayin sınırının altında kalmıştır. Ağır metal olarak nitelendirilen Cd için numunelere bakıldığında sadece 5 yörede gözlenebilmiştir. Cd metaline genelde sanayileşmenin daha fazla olduğu ilçelerde rastlanmaktadır. Ancak bunun sebebi tam olarak buna bağlanamaz. Zira Cd ve Cr için elde edilen seviyeler sağlık riskine yol açabilecek kadar yüksek değildir. Genel olarak değerlendirdiğimizde sonuçların çok değişken olduğu, bir metalin yüksek olduğu yörede diğer metallerin düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle içeriklerin düşük ya da yüksek olması belli bir sebebe bağlanamamaktadır. Daha çok üretim ve saklama koşulları başta olmak üzere halk pazarlarında satış şartlarındaki elverişsizlik sonuçların değişken olmasına yol açmaktadır denilebilir.

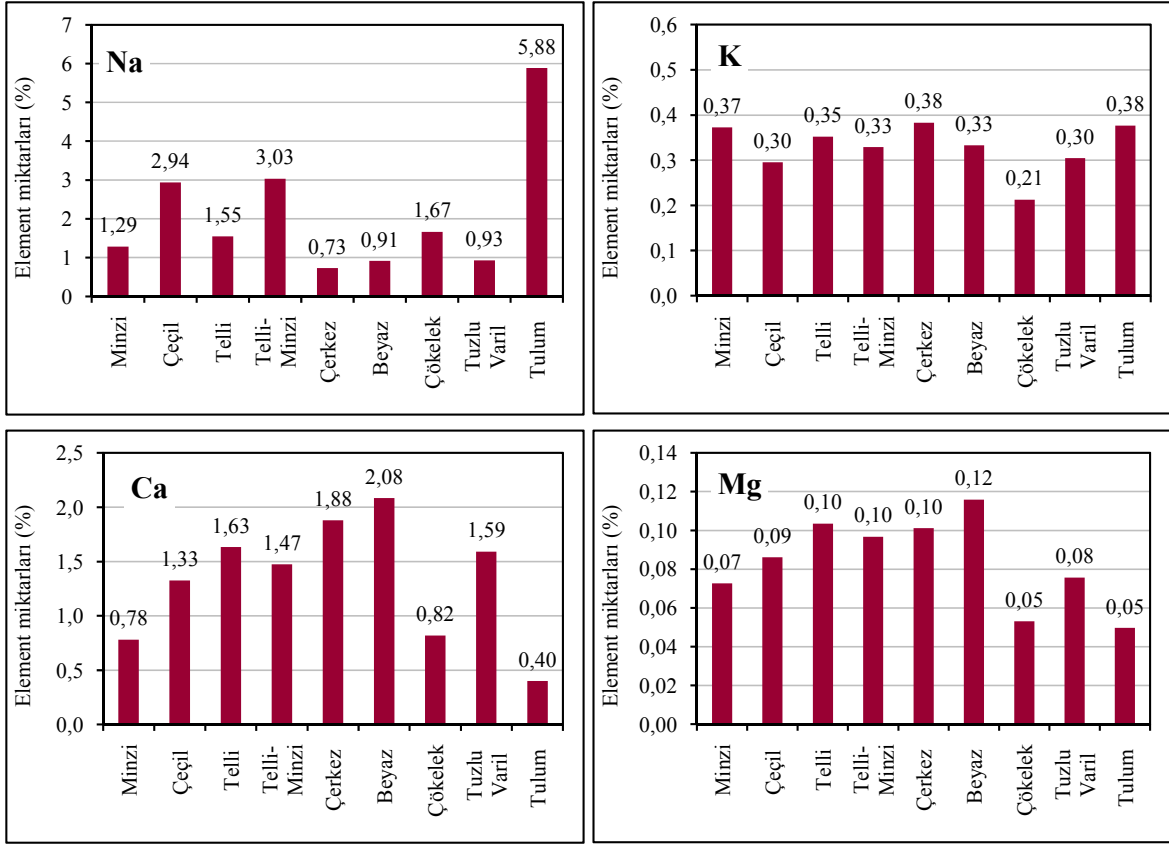
Şekil 3.6.'da peynir çeşitleri açısından mineral element içerikleri incelendiğinde, Na açısından özellikle tulum peynirinin oldukça zengin olduğu görülmektedir (% 5,88). Bilindiği gibi tulum peyniri uzun süre bozulmadan dayanabilen bir peynir türüdür. Dayanıklılığını artırmak için dışarıdan yüksek miktarda sofr tuzu ilave edilmektedir. Yine diğer numunelere de belli bir standardı olmayacak şekilde tuz ilavesi yapıldığından sonuçlar arasında bir uyumluluk pek görünmemektedir. K sonuçlarına bakıldığında tüm peynir çeşitleri arasında nispeten bir uyumun olduğu söylenebilir. Ca ve Mg sonuçları da nispeten farklılık göstermektedir. Mineral element bakımından en zayıf görünen peynir türü çökelek peyniri olarak göze çarpmaktadır. K, Ca ve Mg bakımından diğerlerine göre daha düşük içeriğe sahiptir. Ca içeriği bakımından Çerkez ve beyaz peynir yüksek içeriğe sahiptir. Mg içeriği açısından da yine beyaz peynir başı çekmektedir.



Şekil 3.4. Yöresel olarak peynirlerdeki mineral element içeriklerinin karşılaştırılması

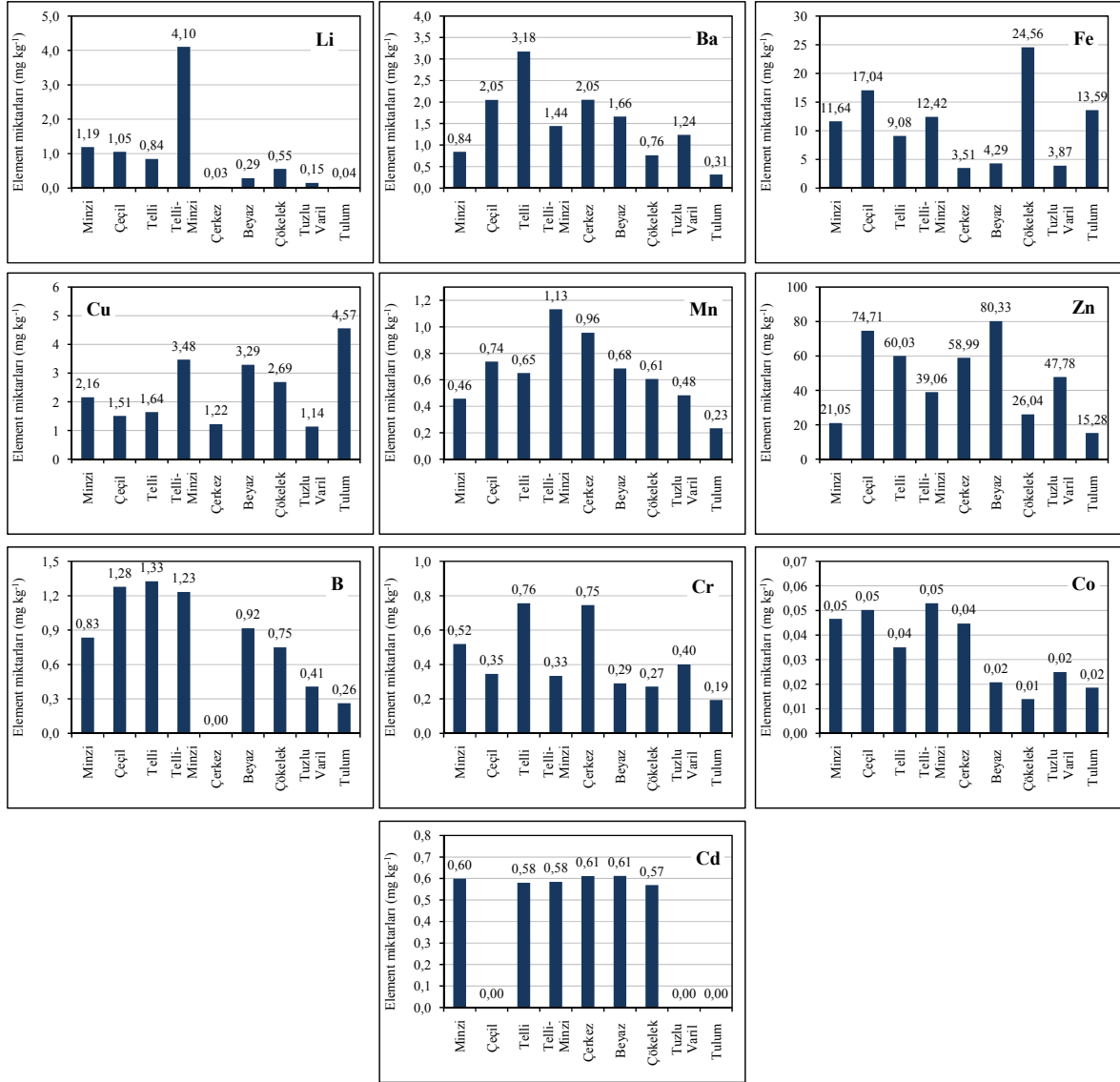


Şekil 3.5. Yöresel olarak peynirlerdeki eser element içeriklerinin karşılaştırılması



Şekil 3.6. Trabzon ve yöresinden toplanan 9 çeşit peynir numunesinin mineral element içeriği

Dokuz çeşit peynir numunesi için Şekil 3.7.'de eser element içeriklerine bakıldığında Cd değerleri hariç diğer metal içerikleri genelde heterojen dağılım göstermektedir. Ancak Cd çoğu numunede tayin sınırının altında kalmıştır. Telli-minzi peynirde Li içeriği diğerlerine göre oldukça yüksektir. Ba içeriği bakımından da Telli peynir yüksek bulunmuştur. Fe bakımından Çökelek peyniri, Cu bakımından Tulum peyniri, Mn bakımından Telli-Minzi peynir ve Zn bakımından Beyaz peynir diğerlerine göre yüksek içeriğe sahiptir. Çerkez peynirde B içeriğine rastlanmazken diğer peynir türlerinde bir miktar gözlenmiştir. Bağlı olarak Çeçil, Telli ve Telli-Minzi peynirlerin B içeriği diğerlerine göre daha yüksektir. Cr miktarı Telli ve Çerkez peynirde en yüksek bulunmuştur. Numunelerin Co içeriklerinin de diğer metallere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

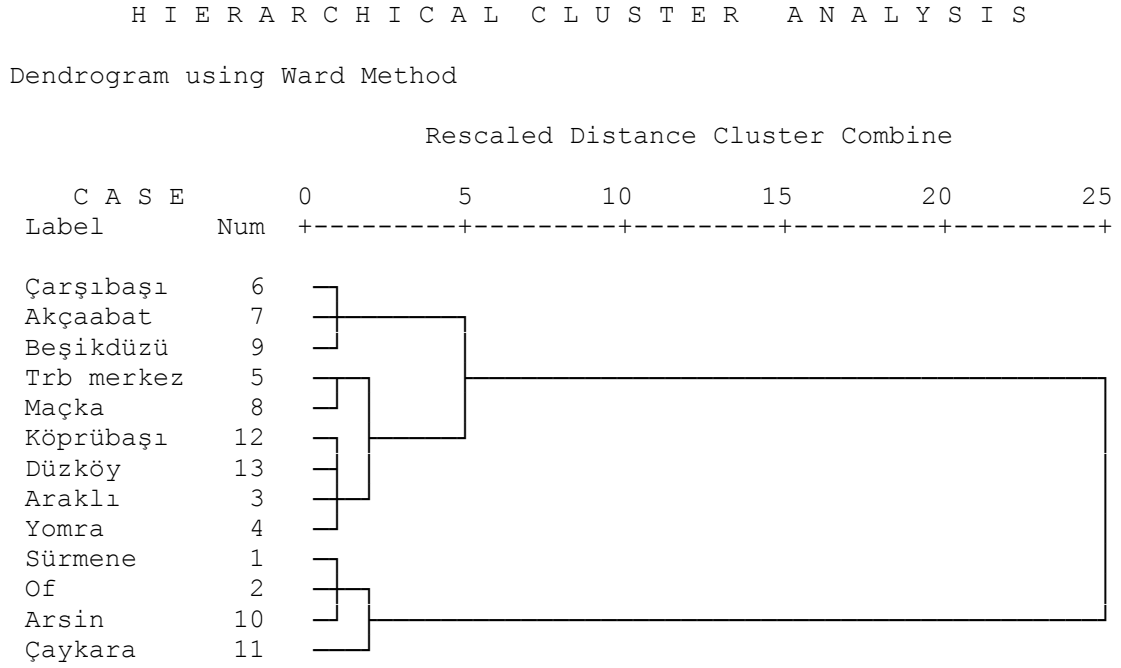


Şekil 3.7. Trabzon ve yöresinden toplanan 9 çeşit peynir numunesinin eser element içeriği

Hem yöreler arasında hem de peynir çeşitleri arasında benzerlik ve farklılıkları daha net biçimde ortaya koyabilmek ve daha anlamlı bir şekilde ifade edebilmek için verilere bir istatistiksel test olan “Kümeleme Analizi” uygulanmıştır. Kümeleme analizinde türlerin karşılaştırılması için paket program tarafından ‘Dendogram’ adı verilen grafikler çizildi ve bu grafikler üzerinde istatistiksel yorumlar yapıldı.

Şekil 3.8.’de yöresel olarak peynir numuneleri için dendogram görülmektedir. Dendogramda başlıca 9 grup mevcuttur. Birbirlerine en çok benzeyen numuneler, yani kendi aralarında bir grup oluşturan numuneler; Çarşıbaşı, Akçaabat ve Beşikdüzü numuneleridir (6, 7 ve 9 nolu numuneler). Bu ilçeler bilindiği gibi birbirlerine yakın ilçelerdir. Daha sonra Trabzon merkez ve Maçka numuneleri kendi arasında bir grup

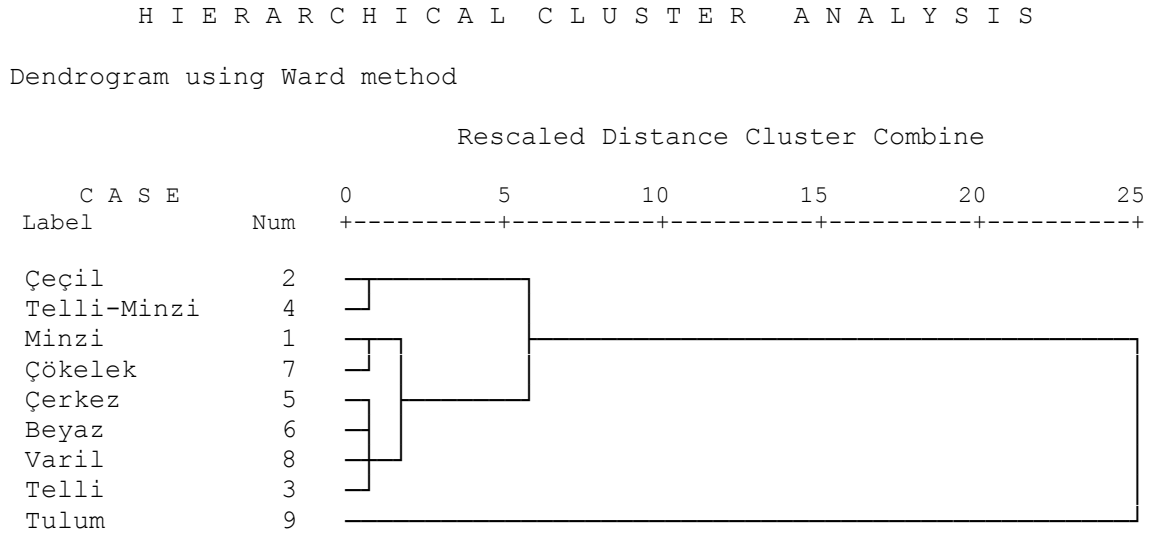
oluşturmaktadır. Bu iki yöre de birbirlerine yakın konumdadır. Benzerlikte daha sonra 4 numune gelmektedir; Köprübaşı, Düzköy, Araklı ve Yomra. Sürmene, Of ve Arsin'deki numuneler de kendi arasında bir grup oluşturarak benzerlik göstermektedir. Burada dikkati çeken, Çaykara'dan alınan numunenin tek başına bir grup oluşturması ve diğerlerinden farklı karakter sergilemesidir. Daha sonra bu gruplarda yakınlık derecesine göre birbirlerine bağlanmaktadır. Dendogramın 0–25 sayıları ile ölçeklendirilmiş skalası benzerliğin ya da ayrıklığın bağıl olarak boyutunu göstermektedir. Buna göre en düşük değere sahip gruplar birbirlerine en çok benzeyen numuneleri içermektedir. Şekil 3.8.'deki dendogramda dikkati çeken bir diğer husus da Sürmene, Of, Arsin ve Çaykara yörelerinin oluşturduğu grubun geri kalan numunelerin oluşturduğu gruba en az benzemesidir.



Şekil 3.8. Yörelerden elde edilen ortalama sonuçlara uygulanan kümeleme analizi için çizilen dendogram

Şekil 3.9.'da peynir çeşitleri için kümeleme analizinden elde edilen dendogram görülmektedir. Şekil 3.9. incelendiğinde başlıca 7 grubun olduğu görülmektedir. Ayrıca yukarıdan aşağıya inildikçe benzerlik azalmaktadır. Buna göre Çeçil ve Telli-Minzi peynir kendi aralarında bir grup oluşturmuş ve birbirlerine en çok benzeyen peynirlerdir. Daha sonra Minzi ve Çökelek peynirler birbirlerine benzemekte ve böylece bir grup oluşturmaktadır. Daha sonra gelen 3 peynir türü; Çerkez, Beyaz ve Varil peynirler de

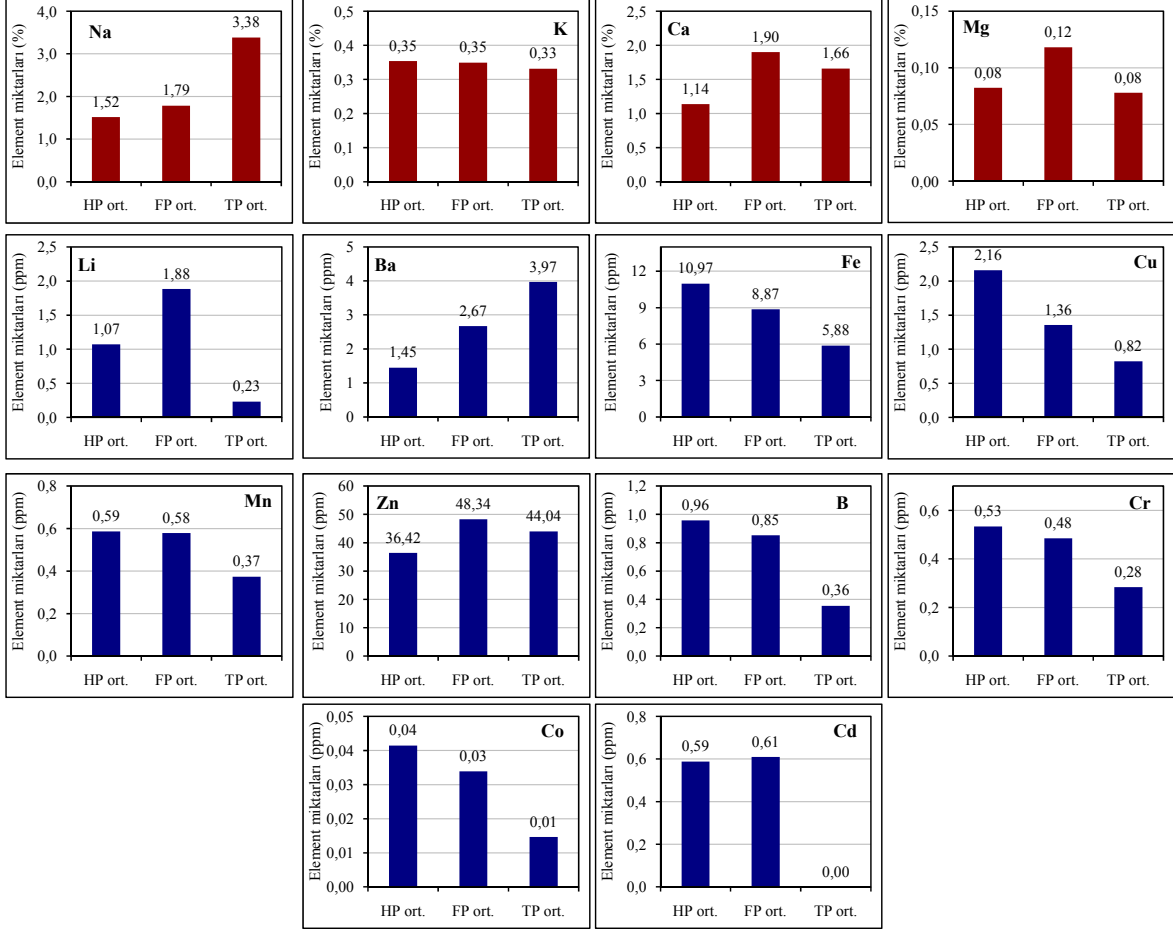
kendi aralarında bir grup oluşturmaktadır. Dikkati çeken en önemli nokta ise, Tulum peyniri diğer gruplardan farklı olarak tek başına bir grup oluşturmuştur. Dolayısıyla mevcut peynir çeşitlerinden hiçbirisine benzememektedir. Gruplar arasındaki benzerliklere bakıldığında ise, dendrogram üzerinde numunelere verilen rakamlardan yola çıkarak; 1 ve 7 nolu numunelerin oluşturduğu grup 5, 6, 8 ve 3 nolu numunelerin oluşturduğu grupla benzerlik göstermekte, bu gruplarla da 2 ve 4 nolu numunelerin oluşturduğu grupla benzerlik göstermektedir. En sonda ise bu grupların hepsi 9 nolu tulum peynirin tek başına oluşturduğu grupla ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak analiz edilen mevcut elementler açısından tulum peyniri diğer peynirlere göre oldukça farklılık göstermektedir.



Şekil 3.9. Peynir çeşitlerinden elde edilen ortalama sonuçlara uygulanan kümeleme analizi için çizilen dendrogram

Şekil 3.10.'da halkın kendi tezgahında ürettiği peynir numunelerinden elde edilen metal analiz sonuçlarının ortalamalarıyla referans numunelerden elde edilen sonuçların ortalamalarının bir karşılaştırmasını göstermektedir. Şekil 3.10.'da, HP kodlu peynirlerle FP ve TP kodlu referans peynirler arasında K hariç çok fazla bir uyumun olmadığını açıkça göstermektedir. Na'daki uyumsuzluk başlıca dışarıdan ilave edilen NaCl'ün büyük etkisi vardır. Ancak diğer metaller açısından görünen uyumsuzluk çok basit nedenlere bağlanamaz. Aslında genel olarak bakıldığında TP kodlu peynirler diğerlerine göre daha fazla farklılık göstermektedir. Marketlerde satılan peynirlerin üretiminin daha standart olduğu düşünülürse, fabrika peynirleriyle halkın ürettiği peynirlerin farklı olduğu

söylenbilir. Özellikle eser metaller açısından Ba sonuçları hariç TP'lerden elde edilen sonuçlar HP ve FP'ye göre daha düşük bulunmuştur.



Şekil 3.10. Halktan toplanan peynir numunelerinden (HP) ve referans numunelerden (FP ve TP) elde edilen sonuçların ortalama değerlerinin birbirleriyle karşılaştırılması

Yine halkın ürettiği peynirlerle referans peynirlerin daha anlamlı bir karşılaştırmasını yapabilmek için istatistiksel yaklaşımlar her zaman daha doğru yorum yapılmasını sağlar. İki ya da daha fazla veri serisi arasında bir uyumluluğun olup olmadığını daha net ve anlamlı bir şekilde ortaya koyabilmek için istatistiksel bazı testlerden yararlanılabilir. Bu anlamda kimyacıların başvurduğu en önemli istatistiksel değerlendirmeler “Kemometri” bilim dalı altında sunulmaktadır.

Tablo 3.5.’de HP, FP ve TP grubu peynirlerden her bir metal için SPSS 16.0 paket programdan elde edilen verilerin detaylı istatistiksel tanımını göstermektedir. Tablo; ortalama, standart sapma, standart hata, en küçük değer ve en büyük değerlerin yanında,

aynı bölgelerden tekrar alınacak numunelerin analizi sonucunda metal konsantrasyonlarının % 95 güvenle hangi aralıkta çıkmasının beklendiği alt sınır ve üst sınır değerlerini göstermektedir.

HP kodlu peynirlerle FP ve TP kodlu referans peynirlerin içerdikleri elementler açısından istatistiksel olarak aynı 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 3.6.’da verilerin her bir metal analizi için homojen olup olmadığını göstermektedir. Verilerin homojen olup olmadığına son kolondaki yanılma ihtimali (Sig.) değerlerine bakılarak karar verilir. Eğer bu kolondaki değerler % 5 (0,05)’ten küçükse varyanslar homojendir. Tablo 3.6.’ya bakıldığında aslında çoğu metal için yanılma ihtimali değerlerinin 0,05’ten büyük olduğu, dolayısıyla verilerin homojen dağılmadığı anlaşılmaktadır. Verilerin K, Ca, Ba, Cu, Mn ve Zn için homojen olduğu görülmektedir. Başlıca ANOVA analizi bu metaller için daha uygun olmasına rağmen bütünlüğün sağlanması açısından diğer metaller için de ANOVA testi uygulanmıştır.

SPSS’de ANOVA analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 3.7.’de 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 numuneler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır. Buna göre Tablo 3.7.’den; Na için $0,025 < 0,05$ olduğundan HP, FP ve TP numune grupları arasında Na değerleri açısından anlamlı bir fark vardır. Tablo tüm metaller açısından bu şekilde değerlendirildiğinde 3 grup numunenin Na, Ca, Mg, Ba ve Cu içeriği arasında anlamlı farklılıkların olduğu görülmektedir. Ancak bunun aksine K, Li, Fe, Mn, Zn, B, Cr, Co ve Cd içerikleri açısından da istatistiksel olarak anlamlı farkların olmadığı anlaşılmaktadır.

Tablo 3.5. Verilerin istatistiksel tanımlanması

		N	Ortalama	Std. sapma	Std. hata	Ortalama için % 95		En küçük	En büyük
						güven aralığı			
						Alt sınır	Üst sınır		
Na	HP	93	1,5173	2,10508	0,21829	1,0838	1,9508	0,02	9,04
	FP	17	1,7853	1,28820	0,31243	1,1230	2,4476	0,14	4,51
	TP	10	3,3780	2,36634	0,74830	1,6852	5,0708	0,02	6,23
	Toplam	120	1,7103	2,08235	0,19009	1,3339	2,0867	0,02	9,04
K	HP	93	0,3542	0,08600	0,00892	0,3365	0,3719	0,13	0,54
	FP	17	0,3494	0,22106	0,05362	0,2358	0,4631	0,22	1,18
	TP	10	0,3310	0,14594	0,04615	0,2266	0,4354	0,13	0,58
	Toplam	120	0,3516	0,11807	0,01078	0,3302	0,3729	0,13	1,18
Ca	HP	93	1,1354	0,75822	0,07862	0,9792	1,2915	0,12	2,86
	FP	17	1,9006	0,93692	0,22724	1,4189	2,3823	1,06	5,31
	TP	10	1,6590	0,55489	0,17547	1,2621	2,0559	1,08	3,09
	Toplam	120	1,2874	0,81801	0,07467	1,1396	1,4353	0,12	5,31
Mg	HP	93	0,0827	0,03369	0,00349	0,0757	0,0896	0,02	0,20
	FP	17	0,1182	0,03540	0,00859	0,1000	0,1364	0,07	0,23
	TP	10	0,0770	0,01418	0,00448	0,0669	0,0871	0,05	0,09
	Toplam	120	0,0873	0,03498	0,00319	0,0809	0,0936	0,02	0,23
Li	HP	92	1,0726	3,12704	0,32602	0,4250	1,7202	0,01	25,15
	FP	17	1,8824	2,29500	0,55662	0,7024	3,0623	0,02	7,56
	TP	10	0,2330	0,26783	0,08470	0,0414	0,4246	0,01	0,86
	Toplam	119	1,1177	2,90047	0,26589	0,5912	1,6443	0,01	25,15
Ba	HP	93	1,4472	1,42244	0,14750	1,1543	1,7402	0,15	7,79
	FP	17	2,6741	1,17342	0,28460	2,0708	3,2774	0,61	5,19
	TP	10	3,9710	6,82834	2,15931	0,9137	8,8557	0,80	23,22
	Toplam	120	1,8313	2,42430	0,22131	1,3931	2,2695	0,15	23,22
Fe	HP	93	10,9723	10,13764	1,05122	8,8844	13,0601	1,76	85,87
	FP	17	8,8665	6,44574	1,56332	5,5524	12,1806	2,72	29,96
	TP	10	5,8800	4,41235	1,39531	2,7236	9,0364	2,96	16,70
	Toplam	120	10,2496	9,42329	0,86022	8,5463	11,9529	1,76	85,87
Cu	HP	93	2,1589	1,55802	0,16156	1,8381	2,4798	0,55	7,69
	FP	17	1,3553	0,98052	0,23781	0,8512	1,8594	0,48	4,50
	TP	10	0,8220	0,15915	0,05033	0,7082	0,9358	0,67	1,20
	Toplam	120	1,9337	1,48295	0,13537	1,6656	2,2017	0,48	7,69
Mn	HP	93	0,5861	0,45705	0,04739	0,4920	0,6803	0,13	3,14
	FP	17	0,5782	0,09716	0,02357	0,5283	0,6282	0,40	0,75
	TP	10	0,3740	0,09559	0,03023	0,3056	0,4424	0,27	0,54
	Toplam	120	0,5673	0,40852	0,03729	0,4935	0,6412	0,13	3,14
Zn	HP	93	36,4242	26,87558	2,78687	30,8892	41,9592	3,85	122,11
	FP	17	48,3376	18,36375	4,45386	38,8959	57,7794	6,66	75,07
	TP	10	44,0390	18,58621	5,87748	30,7432	57,3348	5,29	65,28
	Toplam	120	38,7465	25,48710	2,32664	34,1395	43,3535	3,85	122,11
B	HP	50	0,9592	1,28184	0,18128	0,5949	1,3235	0,23	7,45
	FP	13	0,8546	0,81028	0,22473	0,3650	1,3443	0,28	3,28
	TP	7	0,3557	0,11370	0,04298	0,2506	0,4609	0,23	0,58
	Toplam	70	0,8794	1,14661	0,13705	0,6060	1,1528	0,23	7,45

Tablo 3.5'in devamı

Cr	HP	70	0,5340	0,85736	0,10247	0,3296	0,7384	0,15	5,59
	FP	14	0,4857	0,48306	0,12910	0,2068	0,7646	0,20	2,10
	TP	7	0,2829	0,07653	0,02893	0,2121	0,3536	0,22	0,45
	Toplam	91	0,5073	0,77601	0,08135	0,3456	0,6689	0,15	5,59
Co	HP	62	0,0408	0,02607	0,00331	0,0342	0,0474	0,00	0,12
	FP	10	0,0340	0,02271	0,00718	0,0178	0,0502	0,01	0,08
	TP	4	0,0125	0,00500	0,00250	0,0045	0,0205	0,01	0,02
	Toplam	76	0,0384	0,02567	0,00294	0,0326	0,0443	0,00	0,12
Cd	HP	11	0,5864	0,02157	0,00650	0,5719	0,6009	0,55	0,61
	FP	3	0,6100	0,01732	0,01000	0,5670	0,6530	0,60	0,63
	TP	-	-	-	-	-	-	-	-
	Toplam	14	0,5914	0,02248	0,00601	0,5784	0,6044	0,55	0,63

HP: Halk peyniri
 FP: Fabrika peyniri
 TP: Ticari peynir
 N: Numune sayısı

Tablo 3.6. Varyansların Homojenasyonu Testi

	Levene Statistic	df1	df2	Sig.
Na	1,903	2	117	0,154
K	3,112	2	117	0,048
Ca	3,262	2	117	0,042
Mg	2,745	2	117	0,068
Li	1,116	2	116	0,331
Ba	12,047	2	117	0,000
Fe	0,842	2	117	0,434
Cu	7,922	2	117	0,001
Mn	3,752	2	117	0,026
Zn	5,351	2	117	0,006
B	1,917	2	67	0,155
Cr	1,265	2	88	0,287
Co	2,243	2	73	0,113
Cd	0,193	1	12	0,668

Tablo 3.7. Tek yönlü ANOVA analizi

		Kareler top.	df	Kareler ort.	F	Sig.
Na	Gruplar arasında	31,372	2	15,686	3,787	0,025
	Grup içinde	484,634	117	4,142		
	Toplam	516,005	119			
K	Gruplar arasında	0,005	2	0,002	0,175	0,840
	Grup içinde	1,654	117	0,014		
	Toplam	1,659	119			
Ca	Gruplar arasında	9,922	2	4,961	8,327	0,000
	Grup içinde	69,706	117	0,596		
	Toplam	79,628	119			
Mg	Gruplar arasında	0,019	2	0,010	8,944	0,000
	Grup içinde	0,126	117	0,001		
	Toplam	0,146	119			
Li	Gruplar arasında	17,954	2	8,977	1,068	0,347
	Grup içinde	974,750	116	8,403		
	Toplam	992,703	118			
Ba	Gruplar arasında	71,579	2	35,790	6,670	0,002
	Grup içinde	627,813	117	5,366		
	Toplam	699,392	119			
Fe	Gruplar arasında	272,024	2	136,012	1,546	0,217
	Grup içinde	10294,980	117	87,991		
	Toplam	10567,004	119			
Cu	Gruplar arasında	22,764	2	11,382	5,573	0,005
	Grup içinde	238,934	117	2,042		
	Toplam	261,698	119			
Mn	Gruplar arasında	0,409	2	0,204	1,229	0,296
	Grup içinde	19,451	117	0,166		
	Toplam	19,860	119			
Zn	Gruplar arasında	2345,496	2	1172,748	1,831	0,165
	Grup içinde	74955,980	117	640,649		
	Toplam	77301,476	119			
B	Gruplar arasında	2,246	2	1,123	0,851	0,432
	Grup içinde	88,469	67	1,320		
	Toplam	90,715	69			
Cr	Gruplar arasında	0,409	2	0,205	0,335	0,717
	Grup içinde	53,788	88	0,611		
	Toplam	54,197	90			
Co	Gruplar arasında	0,003	2	0,002	2,558	0,084
	Grup içinde	0,046	73	0,001		
	Toplam	0,049	75			
Cd	Gruplar arasında	0,001	1	0,001	3,007	0,108
	Grup içinde	0,005	12	0,000		
	Toplam	0,007	13			

Birbirleriyle karşılaştırılacak gruplar 2'den 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 3.8.'de verilmiştir.

Tablo 3.8. incelendiğinde; Na içerikleri açısından HP ve FP kodlu numuneler arasında anlamlı bir fark yok iken TP kodlu numuneler bu gruplardan farklıdır. K, Li, Fe, Mn, Zn ve B içerikleri açısından her 3 grup numune de tabloda aynı grup altında toplandığından birbiriyle uyum içerisindedirler. Yani aralarında anlamlı bir fark yoktur. Ca içerikleri için TP ve FP grupları arasında fark yokken HP grup numuneler farklılık göstermektedir. Mg içeriklerine bakıldığında HP ve TP grupları arasında bir uyum gözlenirken FP grubu numuneler farklılık göstermektedir. Ba, Cu ve Co sonuçlarına bakıldığında HP ve FP arasında bir uyum varken yine HP ile TP arasında da bir uyum gözlenmektedir. Dolayısıyla buradan HP ile TP arasında Ba, Cu ve Co açısından anlamlı bir fark vardır sonucu çıkmaktadır.

Son bir karşılaştırma da, literatürde çeşitli peynirlerden elde edilen sonuçlarla bu çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Tablo 3.9.'da literatürde yapılan bazı çalışmalardan elde edilen sonuçları göstermektedir. Tabloda ortalama değerler baz alındığında, bu çalışmada elde edilen K, Ca ve Mg değerlerinin literatürdeki değerlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Trabzon ve yöresinde üretilen peynirlerin daha zengin mineral element içeriğine sahip olduğu söylenebilir. Genel olarak eser element içerikleri de tabloda bildirilen literatür sonuçlarına göre daha yüksek görünmektedir. Özellikle Zn'nun yanı sıra Fe, Cu ve kısmen Mn içerikleri literatürde bildirilen sonuçlardan daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç, özellikle Fe ve Zn'nun dış kaynaklardan ilave olarak numunelere bulaştığı ihtimalini düşündürebilir. Ancak bunun için kesin bir yargıya bu sonuçlardan varılamaz. Sonuçlar yüksek görünse de toksik etkilere neden olacak bir eser metal kirliliğinin olmadığı da görülmektedir.

Tablo 3.8. Gruplar arası bağlantı için Duncan Testi sonuçları

Na				K				Ca			
Num.	N	Subset for alpha = 0.05		Num.	N	Subset for alpha = 0.05		Num.	N	Subset for alpha = 0.05	
	1	2	1		1	1			1	2	1
HP	93	1,5173		TP	10	0,331		HP	93	1,1354	
FP	17	1,7853		FP	17	0,3494		TP	10		1,659
TP	10		3,378	HP	93	0,3542		FP	17		1,9006
Sig.	0,696	1		Sig.	0,589			Sig.	1	0,354	

Mg				Li				Ba			
Num.	N	Subset for alpha = 0.05		Num.	N	Subset for alpha = 0.05		Num.	N	Subset for alpha = 0.05	
	1	2	1		1	1			1	2	1
TP	10	0,077		TP	10	0,233		HP	93	1,4472	
HP	93	0,0827		HP	92	1,0726		FP	17	2,6741	2,6741
FP	17		0,1182	FP	17	1,8824		TP	10		3,971
Sig.	0,608	1		Sig.	0,113			Sig.	0,118	0,099	

Fe				Cu				Mn			
Num.	N	Subset for alpha = 0.05		Num.	N	Subset for alpha = 0.05		Num.	N	Subset for alpha = 0.05	
	1	1			1	2	1		1	1	
TP	10	5,88		TP	10	0,822		TP	10	0,374	
FP	17	8,8665		FP	17	1,3553	1,3553	FP	17	0,5782	
HP	93	10,9723		HP	93		2,1589	HP	93	0,5861	
Sig.	0,13			Sig.	0,269	0,097		Sig.	0,147		

Zn				B				Cr			
Num.	N	Subset for alpha = 0.05		Num.	N	Subset for alpha = 0.05		Num.	N	Subset for alpha = 0.05	
	1	1			1	1			1	1	
HP	93	36,4242		TP	7	0,3557		TP	7	0,2829	
TP	10	44,039		FP	13	0,8546		FP	14	0,4857	
FP	17	48,3376		HP	50	0,9592		HP	70	0,534	
Sig.	0,19			Sig.	0,221			Sig.	0,443		

Co			
Num.	N	Subset for alpha = 0.05	
	1	2	1
TP	4	0,0125	
FP	10	0,034	0,034
HP	62		0,0408
Sig.	0,088	0,586	

Tablo 3.9. HP kodlu peynirlerin mineral ve eser element içeriklerinin literatürle karşılaştırılması

		%				mg/kg									
		Na	K	Ca	Mg	Li	Ba	Fe	Cu	Mn	Zn	B	Cr	Co	Cd
Mendil (2006)	Min.	0,39	0,031	0,35	0,003			4,1	0,10	0,28	8,8		0,02		
	Maks.	0,66	0,036	0,46	0,013			12,5	0,27	1,10	13,2		0,55		
	Ort.	0,53	0,033	0,40	0,007			7,7	0,18	0,77	11,4		0,23		
	Std.sap.	0,09	0,002	0,04	0,003			2,7	0,06	0,29	1,5		0,22		
Yüzbaşı vd. (2003)	Min.							1,0	0,3		26,5				
	Maks.							14,1	1,6		63,0				
	Ort.							4,2	0,7		37,7				
	Std.sap.							2,0	0,2		4,9				
Park (2000)	Min.	0,336	0,011	0,112	0,015			7,68	4,93	0,929	6,53				
	Maks.	0,924	0,089	0,841	0,042			17,80	7,40	1,056	9,05				
	Ort.	-	-	-	-			-	-	-	-				
	Std.sap.	-	-	-	-			-	-	-	-				
Kılıçel vd. (2004)	Min.	2,74		0,42	0,011			54,51	6,01	5,26	23,49		0,03	0,03	0,04
	Maks.	3,52		0,85	0,056			98,76	10,4	8,5	35,78		0,57	0,57	0,34
	Ort.	3,21		0,64	0,039										
	Std.sap.	0,22		0,10	0,011										
Aly vd. (2010)	Min.							3,5	0,09	0,12	3,4				0,09
	Maks.							11,9	0,22	1,00	10,5				0,28
	Ort.							7,63	0,16	0,50	7,19				0,14
	Std.sap.							0,570	0,001	0,06	0,47				0,11
Merdivan vd. (2004)	Min.	0,015	0,031	0,19	0,014			0,30	0,018	0,14	0,030	9,17	0,02	0,02	
	Maks.	3,039	0,118	0,38	0,036			1,41	38,42	1,45	0,25	49,31	0,89	3,75	
	Ort.	1,58	0,079	0,30	0,023			0,77	5,43	0,53	0,07	17,74	0,17	1,54	
	Std.sap.	0,65	0,020	0,06	0,006			0,27	8,52	0,44	0,04	4,22	0,24	1,55	
Vural vd. (2007)	Min.							22,3	1,5				3,1	1,1	0,1
	Maks.							46,6	3,4				4,0	1,3	0,3
	Ort.							-	-				-	-	-
	Std.sap.							-	-				-	-	-
Garcia vd. (2006)	Min.	0,10	0,12	0,58	0,020			0,9	0,3		2,7				
	Maks.	1,36	0,26	1,64	0,070			3,6	1,6		16,7				
	Ort.	0,60	0,17	0,98	0,047			2,2	0,80		6,5				
	Std.sap.	0,28	0,02	0,17	0,008			0,5	0,27		2,5				
Bu çalışma	Min.	0,02	0,13	0,12	0,03	0,01	0,15	1,76	0,55	0,13	3,85	0,23	0,15	0,01	0,55
	Maks.	9,04	0,54	2,86	0,16	25,15	7,79	85,87	7,69	2,99	122,11	7,45	5,59	0,12	0,61
	Ort.	1,52	0,35	1,14	0,08	1,07	1,45	10,97	2,16	0,59	36,42	0,96	0,53	0,04	0,59
	Std.sap.	2,10	0,09	0,76	0,03	3,13	1,42	10,14	1,56	0,46	26,88	1,28	0,86	0,03	0,02

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Trabzon ve yöresinden halkın üretilip tükettiği ve pazarlarda sattığı 9 çeşit peynir numunesinden belli pilot bölgeler belirlenerek toplam 93 adet toplanmış ve içerdikleri bazı mineral ve eser elementlerin konsantrasyonları ICP-OES ve FAAS ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar kendi aralarında genel olarak değerlendirildikten sonra, referans olarak toplanan iki grup numune ile ve literatürde bildirilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca verilerin istatistiki olarak değerlendirilmesi için SPSS 16.0 paket programı kullanılmıştır.

Çalışma sonucunda elde edilen belli başlı sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- 93 pilot bölgeden toplanan peynir numunelerinin mineral ve eser element içerikleri genel olarak heterojen bir dağılım göstermiştir. Peynir cinsi dahil aynı olmasına rağmen metal içerikleri yöreden yöreye değişim göstermektedir. Halkın ürettiği peynirlerin belli bir standardının olmayışı, dolayısıyla üretim ve saklama şartlarının kişiden kişiye değişim göstermesi bu sonuca yol açan ana nedenlerden biri olarak düşünülebilir.
- Dışarıdan orantısız ilave edilen sofrata tuzunun yanında üretimde kullanılan çeşitli metal kapların ve elbette ki süt kalitesinin farklılıkları element içeriklerinde değişim göstermektedir. Süt kalitesini; hayvanların otladığı alanların ve buldukları toprağın yapısı, gübreleme sisteminin farklılıkları ile bulunduğu bölgenin coğrafi koşulları etkilemektedir.
- Ancak element içeriklerindeki bu farklılıklara rağmen herhangi bir metal kirliliğinin varlığı tam olarak ortaya konulamamıştır. Peynirlerin halk tarafından pazarlarda satışı esnasında elverişsiz şartların oluşumunun çok fazla negatif etkileri gözlenmemiştir.
- Yomra yöresinden alınan minzi türü bir numunede bağlı olarak yüksek oranda Li içeriğine, Trabzon merkezden alınan minzi türü bir numunede de bağlı olarak yüksek oranda Cr içeriğine rastlanmıştır. Bunların dışında numunelerde dikkati çeken farklı bir sonuca rastlanmamıştır.

- Kümeleme analizi sonucunda tulum peynirinin diğer peynir türlerine göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir.
- 93 peynir numunesi ile referans olarak toplanan iki grup numune arasında ANOVA testi yapılmış ve üç grup numunenin Na, Ca, Mg, Ba ve Cu içeriği arasında anlamlı farklılıkların olduğu, ancak K, Li, Fe, Mn, Zn, B, Cr, Co ve Cd içerikleri açısından birbirlerine benzedikleri belirlenmiştir.
- 93 peynir numunesi son olarak literatürde bildirilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve ortalamalar baz alındığında hem mineral element hem de eser element içeriklerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu yükseklik metal kirliliğine dolayısıyla toksik etkilere neden olacak kadar değildir.
- Bu sonuçlar ışığında Trabzon ve yöresinde halk tarafından üretilen ve pazarlarda satılan peynirlerin daha zengin element içeriğine sahip olduğu söylenebilir.

Peynir numunelerinden elde edilen sonuçlar ışığında herhangi bir toksik etkiye neden olacak metal kirliliğinin olmadığı anlaşılrsa da, içeriklerin son derece heterojen dağılmasından dolayı peynir üretiminin, saklama koşullarının ve hatta satış şartlarının bir standarda oturtulması ve bu konuda da halkın bilinçlendirilmesi faydalı olacaktır. Peynirin hemen hemen her sofrada olan, çok değerli bir gıda maddesi olduğu göz önünde bulundurulduğunda üretiminin standartlaştırılması son derece önemlidir. Ayrıca element miktarını doğrudan etkileyen toprağın yapısı, kullanılan tarım ilaçları ve gübre çeşitleri, yerleşim bölgelerinin sanayi kuruluşlarına yakınlıkları gibi diğer çevre şartlarının araştırılması, sonuçların daha kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesine yardımcı olacaktır.

5. KAYNAKLAR

- Acarsoy, A., 1996. İnsan Sağlığında Çinkonun Önemi, TÜBİTAK, Bilim ve Teknik Dergisi, 12, 56.
- Akdeniz, L., 2002. Toprak ve Su Gibi Çevre Örneklerinde Arsenik Tayini ve Spesiyasyonu (Türlemesi), Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Akman, Y., Ketenoglu, O., Evren, H., Kurt, L. ve Düzenli, S., 2000. Çevre Kirliliği (Çevre Biyolojisi), Palme Yayıncılık, Yayın No: 166, Ankara.
- Aktan, H.T., Mutluer, B., Sayal, A., Aydın, A. ve Isımar, A., 1991. İnek Sütlerindeki Kurşun ve Kadmiyum Miktarları Üzerine Araştırma, Ankara Üniv., Vet. Fak. Dergisi, 38, 1-2, 100-107.
- Albeti-Fidanza, A., Burini, G. ve Perriello, G., 2002. Trace Elements in Foods and Meals Consumed by Students Attending the Faculty Cafeteria, Sci. Total Environ, 287, 40-133.
- Alimarin, I.P., 1965. Methods for Analysing High Purity Materials, Moscow.
- Altun, B., Besler, T. ve Ünal, S., 2002. Ankara'da Satılan Sütlerin Değerlendirilmesi, Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi, 11, 2, 45-55.
- Aly, M.M., Al-Seeni, M.N., Qusti, S.Y. ve El-Sawi, N.M., 2010. Mineral Content and Microbiological Examination of some White Cheese in Jeddah, Saudi Arabia During Summer 2008, Food and Chemical Toxicology, 48, 3031-3034.
- Anderson, D.L., Cunningham, W.C., and Lindstrom, T.R., 1994. Concentrations Andintakes of H, B, S, K, Na, Cl and NaCl in Foods. J Food Compos Anal 7, 59-82.
- Anon, A., 1974. Practice in Infant Feding, Present Day HMSO, London, 14, 1, 22-23-38.
- Ayar, A., Akın, N. ve Sert, D., 2006. Bazı Peynir Çeşitlerinin Mineral Kompozisyonu ve Beslenme Yönünden Önemi, Türkiye 9. Gıda Kongresi, Mayıs, Bolu, Bildiriler Kitabı, 319.
- Ayar, A., Sert, D. ve Akın, N., 2007. Konya'da Tüketime Sunulan Süt ve Ürünlerinin Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fak. Dergisi, 21, 41, 58-64.
- Aydınoğlu, B., 1993. Tehlike Saçan Element, Dicle Üniversitesi Tıp Fak. Dergisi, 11, 5, 3.
- Aziz, N.H., 1987. Etiology of Toxin Producing Fungi from the Class of Deuteromycetes Occurring in Various Feed Products. Ph.D. Thesis, Agricultural University, Cracow, Poland.

- Bakircioglu, D., Kurtulus, Y.B. ve Ucar, G., 2011. Determination of some Traces Metal Levels in Cheese Samples Packaged in Plastic and Tin Containers by ICP-OES After Dry, Wet and Microwave Digestion, Food and Chemical Toxicology, 49 202–207.
- Barutçu, B.,1987. Tavşanda Aralıklı Kronik Hipoksik Hipoksi İle Oluşturulan Polisitemide Eritropoez ve Eser Elementlerin İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Fizyoloji Anabilim Dalı Biyofizik Bilim Dalı, İstanbul.
- Baysal, A., 2002. Genel Beslenme, Hatipoğlu Yayınları 14, 11.Baskı, Ankara, 975-7527-07-6.
- Boz, A. İnsan Vücudundaki Hazine Mineral Maddeler, <http://www.sizinti.com.tr/konular/ayrinti/insan-vucudundaki-hazine-mineral-maddeler.html>, 25 Aralık 2010.
- Çakmak, Z., Uzgören, N. ve Keçek, G. Kümeleme Analizi Teknikleri İle İllerin Kültürel Yapılarına Göre Sınıflandırılması ve Değişimlerinin İncelenmesi, <http://sbe.dpu.edu.tr/12/15-36.pdf>, 25 Aralık 2010.
- Çakmak, Z., 1999. “Kümeleme Analizinde Geçerlilik Problemi ve Kümeleme Sonuçlarının Değerlendirilmesi”, Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 3, 11, 187–205.
- Çolakerol, H., 2005. Antakya Bölgesinde Prematüre Doğum Yapan Annelerin ve Bebeklerinin Serum Örneklerinde Bazı Element ve Vitamin Düzeylerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Biyokimya Anabilim Dalı, Antakya.
- Çubuk, A., 1997. Ankara Piyasasında Tüketime Sunulan Süt ve Yoğurtların, Protein, Yağ, Kurumadde, Asitlik ve Kül Derecelerinin Saptanması, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dean, J.R., 2003. Methods for Environmental Trace Analysis, Northumbria University, Newcastle, UK, John Wiley & Sons Ltd, England.
- Demirci, M. ve Gunduz, H., 2000. Handbook of Milk Technologists, İstanbul, Turkey: Hasad Press.
- Demirci, M. ve Şimşek, O., 1997. Süt İşleme Teknolojisi, Hasat Yayıncılık, 13s., İstanbul.
- Demirci, M., 1994. Peynirin Beslenmedeki Önemi, Her Yönüyle Peynir, Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Yayınları, 125, Tekirdağ.
- Demirci, M., 1988. Ülkemizdeki Önemli Peynir Çeşitlerinin Mineral Madde Düzeyi ve Kalori Değeri, Gıda 13, 1, 17–21.

- Demirel, S., Tuzen, M., Saracoglu, S. ve Soylak, M., 2008. Evaluation of Various Digestion Procedures for Trace Element Contents of Same Food Materials, Journal of Hazardous Materials, 152, 1020-1026.
- Demirel, S., 2006. Bazı Gıda Maddelerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Eser Metal Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Demirözü-Erdinç, B. ve Saldamlı, İ., 2000. Variation in Some Heavy Metals During the Production of White Cheese, International Journal of Dairy Technology, 53, 3, 96-99.
- Delves, H.T., 1973. Determination of Trace Metals and Their Significance in Clinical Chemistry, Atomic Absorption Newsletter, 12, 2, 50-54.
- Dökmeçi, İ., 1988. Toksikoloji, Nobel Tıp Kitapevi, İstanbul.
- Dushenkov, V., Kumar, P.B.A., Motto, H. ve Raskin, I., 1995. Environmental Science & Technology, 29, 1239-1245.
- Ebden L., 1982. An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A Self Teaching Approach, 42 - 57, Hayden, London.
- Efe, A., 2008. Diyarbakır İl ve İlçelerinden Temin Edilen Sütlerde Ağır Metal ve Mineral Maddelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Esenkaya, S., 1994. Termde Erken Membran Ruptürü Etyolojisinde, Maternal Çinko ve Bakır Eksikliğinin Rolü, Sağlık Bakanlığı Zeynep Kamil Kadın ve Çocuk Hast. Hast. Uzmanlık Tezi, İstanbul.
- Ezer, M., 2001. One-and two-color Laser Induced Fluorescence Studies of Cadmium, Zinc, Chromium, Antimony and Other Elements in Electrothermal Atomizers, Inductively Coupled Plasma and Flame, Doktora Tezi, The University of Iowa, USA, 226.
- Everitt, B., 1993. Cluster Analysis for Applications, Academic Press, New York.
- Falchuk, K.H., 1991. Disturbances in Trace Element Metabolism, Principles of Internal Medicine Mc Graw-Hill, Newyork, 443-445.
- Feeley, R.M., Criner, P.E., Murphy, E.W. ve Toefer, E.W., 1972. Major Mineral Elements in Dairy Products, Research, 61, 505-510.
- Flynn, A., 1992. Mineral and Trace Elements in Milk, Advances in Food and Nutrition Research, 209-249.
- Förstner, U. ve Wittmann, G.T.V., 1976. Metal Pollution in Aquatic Environment, Second Ed., Academic Press, New York.

- Gambelli, L., P. Belloni, L. Pizzoferrato ve G.P. Santaroni, 1999. Minerals and Trace Elements in some Italian Dairy Products, J. Food Composition and Analysis, 12, 27–35.
- Garcia, M.I.H., Puerto, P.P., Baquero, M.F., Rodriguez, E.R., Martina, J.D. ve Romero, C.D., 2006. Mineral and Trace Element Concentrations of Dairy Products from Goats' Milk Produced in Tenerife (Canary Islands), International Dairy Journal 16 182–185
- Gökalp, H. Y., Nas, S. ve Certel, M., 1996. Biyokimya-I 'Temel Yapılar ve Kavramlar' Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Matbaası, Denizli.
- Gültekin, A., 1986. 6-17 Yaş Çocuklarında Serum Çinko Düzeyleri, Çocuk Sağlığı ve Hast. Dergisi, 29, 225.
- Gündoğdu, 2005. Doğu Karadeniz Bölgesinde Yetişen Karalahanalarda (*Brassica oleracea* var. *acephala*) Bazı Element Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gündüz., T., 1994. Çevre Sorunları, A. Ü. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Gündüz, T., 2003. Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1041–1042.
- Gündüz, T., 2004. Çevre Sorunları, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Gündüz, T., 2008. Çevre Kimyası, Gazi Kitabevi, ISBN 978-605-5804-10-7, Ankara, 151.
- Günebakan, S., Ergenç, S. ve Engızek, T., 1995. Trakya'nın Bazı Yörelerinden Elde Edilen Sütlerdeki Ağır Metal Miktarları, 2.Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Eylül, Ankara, Bildiriler ve Paster Özet Kitabı: 76–93.
- Habashi, F., 1997. "Handbook of Extractive Metallurgy", 2, WILEY-VCH, Germany.
- I.D.F., 1992. International Dairy Federation, Trace Elements in Milk and Milk Products, International Dairy Federation Bulletin (Brussels), No. 105 ve No:278.
- İliçin, G., 1996. Temel İç Hastalıkları, Güneş Kitapevi, Ankara, 2, 1, 23.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 1999. Summery and Conclusions, 53rd Meeting, Rome,1–10.
- Jiménez-Guzmán, J., 2002. Enhancement of Lactase Activity in Milk by Reactive Sulfhydryl Groups Induced by Heat Treatment, American Dairy Science Association, Dairy Science, 85, 2497–2502.
- Kartal, G., Kahvecioğlu, Ö., Güven, A. ve Timur, S., 2004. "Metallerin Çevresel Etkileri-II", Metallurji Dergisi, 137, 46-51.

- Karaca, O. B. ve Güven, M., 2004. Çökelek Peyniri ve Çökelek Kullanılarak Yapılan Bazı Yöresel Peynir Çeşitleri, Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, Eylül, Van, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bildiriler Kitabı, 242–246.
- Kars, A., 2007. Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Kaiser, H., 1973. Pure Appl. Chem., 34, 35.
- Kaygusuz, İ., 2009. Kayısı ve Toprak Örneklerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Eser Metal Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Kaynar, Z., Kaynar, P. ve Koçak, C., 2005. Ankara Piyasasında Tüketime Sunulan Beyaz Peynirlerin Hijyenik Kalitelerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma, Türk Hij. Den. Biyol. Derg., 62, No 1–3, 1–10.
- Keskin, H., 1978. İ.Ü Kimya Fakültesi Öğretim Üyesi, 368.
- Kırdar, S. S., 2003. Çökelek Peynirinin Yapılışı ve Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. GAP III. Tarım Kongresi, Ekim, Şanlıurfa, Bildiriler Kitabı, 441–443.
- Kılıçel, F., Tarakçı, Z., Sancak, H. ve Durmaz, H., 2004. Otlulorların Mineral Madde ve Ağır Metal İçerikleri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi (J. Agric. Sci.), 14, 1, 41–45.
- Kingston, H.M., 1998. Overview of Microwave Assisted Sample Preparation, Duquesne University, Pittsburgh, 32, 22, 3628–3632.
- Kunç, S., 1994. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 12.
- Küchler, W. ve Verlag, C. H., 1986. “Chemische Technology”, Band 4, Wien, ISBN 3-446-13182-5.
- Laçın, A., 2005. Kahramanmaraş Bölgesindeki Keçi Sütünde Eser Element Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Lorr, M., 1983. Cluster Analysis for Social Sciences, San Francisco: Jossey-Bass.
- Maijala K., 2000. Cow Milk And Human Development And Well-Being, Livestock Production Science, 65, 1–18.
- Mendil, D., 2006. Mineral and Trace Metal Levels in Some Cheese Collected from Turkey, Food Chemistry, 96, 532–537.

- Merdivan, M., Yilmaz, 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., 1981. The Essential Trace Elements Science, 213, 13–32.
- Metin, M., 2001. Süt Teknolojisi, Sütün Bileşimi ve İşlenmesi, 4. Baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 1–21.
- Miller, G.D., Jarvis, K.J. ve McBean, L.D., 2000. Handbook of Dairy Foods and Nutrition. In: Jensen RG, Kroger M, editors. The Importance of Milk and Milk Products in the Diet. CRC Press, New York, 4-24.
- Minczewski, J., 1962. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 34, 123.
- Minczewski, J., Chwatowska, J. ve Dybezynski, R., 1982. "Separation and Preconcentration Methods in İnorganic Trace Analysis", Ellis Horwood, New York, 69, 8, 543.
- Miralles, B., Bartolome, B., Ramos, M. ve Amigo, L., 2000. Determination of Whey Protein to Total Protein Ratio in UHT Milk Using Fourth Derivative Spectroscopy, International Dairy Journal, 10, 191-197.
- Moreno-Rojas, R., Amaro-Lopez, M.A. ve Zuerera-Cosano, G., 1994. Copper, İron and Zinc Variations in Manchego-type Cheese During the Traditional Cheese-Making Process, Food Chemistry, 49, 67–72.
- Muray, K.R., Mayes P.A., Granner D.K. ve Rodwell, V.W., 1993. Harper'ın Biyokimyası, Çeviri: Menteş G., Ersöz, B., Barış Kitapevi, İstanbul, 770–771.
- Onat, C. ve Emerk, A., 1996. Temel Biyokimya, Saray Medikal Yayınları ISBN: 975–7074 16–0.803–811.
- Öksüz, Ö., 1989. Beyaz Peynir Randımanına Kalsiyum Klorür Kullanımının Etkisi Üzerinde Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Özcan T., Erbil, F. ve Kurdal, E., 1998. Sütün İnsan Beslenmesindeki Önemi, İçme Sütü Sempozyumu, Tebliğler Kitabı, Şubat, Tekirdağ, 31-41.
- Özdamar, K., 2002. Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi-1, SPSS-MINITAB, Kaan Kitabevi 4. Baskı.
- Özdemir, S., Demircioğlu, N., Çelik, Ş. ve Bakırcı, İ., 2000. Erzurum Piyasasında Tüketilen Lorların Bazı Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma, Süt Mikrobiyolojisi ve Katkı Maddeleri "VI. Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu Tebliğler Kitabı" 2000, Tekirdağ, 524–531, Ed. Demirci M., Rebel Yayıncılık, Topkapı, İstanbul.

- Özçelik, D., 1998. Bakır, Çinko, Kurşun ve Kadmiyum Katkıları Besinlere Beslenen Cıvıçivlerin Kan, Serum ve Değişik Dokularındaki Element Konsantrasyonlarının Ölçülmesi ve Besi Performansına Etkilerinin Saptanması, Doktora Tezi, İ. Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özyılmaz, G., 1999. İskenderun Körfezinde Endüstri Kuruluşlarının Neden Olduğu Hava ve Toprak Kirliliği, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Antakya.
- 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.
- Park, Y.W., 1990. Nutrient Profiles of Commercial Goat Milk Cheeses Manufactured in the United States. *J. Dairy Sci.*, 73, 3059–3067.
- Porter, J.W.G., 1978. Milk As A Source Of Lactose, Vitamins And Minerals, *Proc. Nutrition Soc.*, 37, 1, 225–230.
- Prasad A.S., 1998. Zinc and Immunity, *Molecular and Cellular Biochemistry*, 188, 63 – 69.
- Robenson, D.K., Hardy, M. ve Edwards, J.R., 1994. Effects of 1.25dihydroxcholecalciferol and Pyhtase on Zinc Utilization in Broiler Chicks, *Poultry Science*, 73,1321–1326.
- Sağlam, N. ve Cihangir, N., 1995. Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları, *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 11, 157–161.
- Saldamlı, İ., 1981. Farklı Nitelikteki Teneke Kutularda ve Değişik Konsantrasyonlardaki Salamuralarda Olgunlaştırılan Beyaz Peynirlerin Bazı Metal İyonları Üzerine Araştırmalar, Doçentlik Tezi Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Saner, G., 1986. Gençlik Çağında Mineral Metabolizması, Diyabet Yıllığı, 4. Diyabet Günleri, Gençlik ve Beslenme Kongre Kitabı, 60–74. İ.Ü., Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, Temel Matbaası, İstanbul.
- Skoog, D.A., Holler, J.F. ve Nieman, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis, Fifth Ed.; Saunders, Philadelphia. Çeviri: Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Ed.: Kılıç, E.; Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry, 7. Edition, Saunders College Publishing, USA. Analitik Kimya Temelleri–2, Çeviri Ed: Esmâ Kılıç ve Fitnat Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Stoewsand, G..S., Morse, R.A. ve Bolhe, C.A.,1987. Deposition of Cadmium in Tissues of Coturnix Quail Fed Honey Bees, *Bul. Environ. Contam. Toxicol.*, 38, 783-788.
- Resmi Gazete, 2002. Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ, Başbakanlık Basımevi 24885, 7.

- Rodden, C.J., 1950. Analytical Chemistry of the Manhattan Project, Mc-Graw Hill, New York.
- Tarakçı, Z., Yurt, B. ve Küçüköner, E., 2003. Darende Dumas Çökeleğinin Yapılışı ve Bazı Özellikleri Üzerine Bir Araştırma, *Gıda*, 28, 4, 421–427.
- Tatlıdil, H., 1992. Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistiksel Analiz, H.Ü. Fen Fakültesi İstatistik Bölümü, Ankara, 252.
- Temurci-Usta, 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.
- Tietz, N., 1986. Textbook of Clinical Chemistry, W.B. Saunders Company, 965 – 985.
- Timür, İ., 2009. Toksik Eser Metallerin Polimerik Reçineler Kullanılarak Önderiştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- T.K.B., 2002. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Gıda Sanayi Envanteri, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Ankara, 226.
- Tüfekçi, M., 1989. Türk Çaylarında Toksik Metallerin (Kurşun, Kadmiyum, Cıva) Araştırılması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniv., Fen Bilimleri Enst., Trabzon, 98.
- Tüzen, M., 1997. Bazı Yabani ve Kültür Mantarlarında Ağır Metal Tayini ile Bu Metallerin Akümülyasyon (Birikme) Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Uğurlu, G., 2006. “Fenton Reaktif ve Demir Sülfat/dikromat Yükseltgenleriyle Demir Kolonunda Sulardan Arsenik ve Krom Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 9-51.
- Underwood, E.J., 1971. Trace Elements in Human and Animal Nutrition 3th Ed. Acadmic Press, Newyork.
- URL–1, Mineral Maddeler, <http://www.saglikuzerine.net/mineral-maddeler.html>, 25 Aralık 2010.
- URL–2, Sodyum, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Sodyum>, 1 Kasım 2010.
- URL–3, Sodyum ve Sağlığımız, http://www.hayatsu.com.tr/suyun_uzmanindan/makale_16.aspx, 1 Kasım 2010.
- URL–4, Mineraller ve Eser Elementler, <http://www.vucutbilim.com/beslenme/beslenme-grafigi/97-mneraller-ve-eser-elementler.html>, 25 Aralık 2009.

- URL-5, Madenler ve Eser Elementler, <http://www.turkeyforum.com/satforum/archive/index.php/t-173878.html>, 13 Ekim 2009.
- URL-6, Water Treatment Solutions, <http://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm>, 23 Aralık 2009.
- URL-7, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyon Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf>, 23 Ekim 2009.
- URL-8, Biyoelementler II: Eser Elementler, <http://www.aof.anadolu.edu.tr/kitap/EHSM//1222/unite17.pdf>, 13 Ekim 2009.
- URL-9, Kadmiyum, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf>, 10 Eylül 2009.
- URL-10, Türkiye'nin Peynir Zenginliği, <http://www.ankararestoranlari.com/haber/8/turkiye-peynir-cesitleri.html>, 25 Kasım 2010.
- URL-11, Tek Yönlü Varyans Analizi, <http://www2.aku.edu.tr/~gocak/Arastirmayontem/Anova%20Testi.pdf>, 25 Aralık 2010.
- URL-12, Baryum, <http://www.food-info.net/tr/metal/barium.htm>, 23 Aralık 2010.
- URL-13, Türkiye Dolomit Magnezyum Barit Maden Yatakları Haritası, <http://www.haritaburada.com/turkiye-haritalari/turkiye-dolomit-magnezyum-barit-maden-yataklari-haritasi/>, 23 Aralık 2010.
- URL-14, Krom, <http://www.healthyeatingclub.org/info/booksphds/books/foodfacts/html/data/data5m.html>, 8 Kasım 2010.
- Uzunöz, M. ve Gülşen, M., 2007. Üniversite Öğrencilerinin Süt ve Süt Ürünleri Tüketim Alışkanlıklarının Belirlenmesi, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, C3, 15-21.
- Ümit, F.S., 1997. "Kümeleme Analizi: İstihdamın Sektörel Yapısı Açısından Avrupa Ülkelerinin Karşılaştırılması", İ.Ü. Sosyal Bilimler Dergisi, III, 2, 50-59.
- Ünsal, A., 2000. Süt Uyuyunca 'Türkiye Peynirleri', Yapı-Kredi Yayınları, 211, İstanbul.
- Ünsal, A., 1997. Süt Uyuyunca 'Türkiye Peynirleri', Yapı Kredi Yayınları, 221, İstanbul.
- Valle, B.L. ve Falchuk K.H., 1993. The Biochemical Basis of Zinc Physiology, Physiological Reviews, 73, January, 79-118.
- Vural, A., Narin, İ., Erkan, M.E. ve Soylak, M., 2007. Trace Metal Levels and Some Chemical Parameters in Herby Cheese Collected From South Eastern Anatolia-Turkey, Environ Monit Assess, 132, 27-33.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., 2002. Su Teknolojisi, Palme Yayıncılık, Yayın No: 204, Ankara.

- Yaylalı, B. ve Sözer, V., 1995. İnsan Hastalıklarında Eser Elementler, *Endokrinolojide Yönelişler*, 4, 1, 25-33.
- Yılmaz, V., 2006. Amberlite XAD-1180/TAN Şelat Yapıcı Reçinesi ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Yoe, J.H. ve Koch, H.J., 1957. *Trace Analysis*, Wiley, New York.
- Yüçetürk, S., Akın, S., Ergenç, S., Engizek, T. ve Soytürk, B. 1984, Adapazarı, Çatalca Yöresi Çiğ İnek Sütleri ve İstanbul Şişe Sütlerindeki Ağır Metal Miktarları VI. Ulusal Biyofizik Kongresi, Silivri, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 56.
- Yüzbaşı, N., Sezgin, E., Yıldırım, M. ve Yıldırım, Z., 2003. Survey of Lead, Cadmium, Iron, Copper and Zinc in Kaşar Cheese, *Food Additives and Contaminants*, 20, 5, 464–469.
- Zlotorzynski, A., 1995. *Critical Rev. Anal. Chem.*, 25, 43–76.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimini Davutpaşa Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve buradan 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansa başladı. Yabancı dili İngilizcedir.