

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇORUM'DA ÜRETİLEN UNLARDA ICP-OES İLE AĞIR METAL
TAYİNİ**

Esra ÖLMEZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE**

**HAZİRAN 2019
ÇORUM**

**ÇORUM'DA ÜRETİLEN UNLARDA ICP-OES İLE AĞIR METAL
TAYİNİ**

Esra ÖLMEZ

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE**

Çorum 2019

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Esra ÖLMEZ

ÇORUM'DA ÜRETİLEN UNLARDA ICP-OES İLE AĞIR METAL TAYİNİ

Esra ÖLMEZ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

ÖZET

Ağır metal ifadesi, periyodik cetvelin üçüncü ya da daha üst periyotlarında bulunan ve yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılan bir terimdir. Bu çalışmada buğday unu numunelerinden alınan 2 g'lık kısımlar HNO_3 , HCl ve H_2O_2 den oluşan bir karışım ile muamele edilmiştir. Çorum bölgesinde üretilen 5 farklı buğday unu numunesinde insan sağlığını olumsuz etkileyebilecek olan Cd, Cu, Hg, Pb, ve Zn ağır metallerinin derişimlerinin ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi) cihazıyla metot oluşturularak tayini yapılmıştır. Alt tayin sınırı (LOQ), tespit sınırı (LOD) ve derişim aralığı gibi analitik parametreler belirlendikten sonra derişim miktarları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki veriler ile karşılaştırılarak Çorum ilinde üretilen unlardaki ağır metal miktarlarının sınır değerleri aşp aşmadığı tespit edilmiştir. Sonuçlar Çorum bölgesi ve etrafından kaynaklanan çevresel faktörlere göre değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Buğday unu, Kadmiyum, Bakır, Cıva, Kurşun, Çinko, ICP-OES

HEAVY METAL DETERMINATION BY ICP-OES FLOURS PRODUCED IN ÇORUM

Esra ÖLMEZ

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2019

ABSTRACT

The heavy metal expression is a term, which is located in the third or higher periods of the periodic table and the term is used for metals density of which is higher than 5g/cm^3 . In this study, the parts with 2g, which are taken from the specimen of wheat flour, are entreated with a mixture which consists of HNO_3 , HCl , and H_2O_2 . In five different specimens of wheat flour produced in Çorum province, concentration of Cd, Cu, Hg, Pb, and Zn heavy metals, which may affect adversely to human health, is assayed with ICP-OES instrument (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) by generating a method. Firstly, analytic parameters such as limit of quantification (LOQ), limit of detection (LOD), and concentration range are determined. The results obtained are contrasted with literature data the flours produced in Çorum province are determined if they exceed the limit value of heavy metal amounts. The results are revised with regard to Çorum province and environmental factors originating from vicinity.

Keywords : Wheat Flour, Cadmium, Copper, Mercury, Lead, Zinc, ICP-OES

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her türlü desteğini ve zamanını esirgmeden bana yardımcı olan danışman hocam Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE'ye teşekkürlerimi sunarım,

Tezimin yürütülmesindeki her türlü desteklerinden dolayı bana çalışmalarıyla yol gösteren sayın hocam Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE'ye teşekkürlerimi sunarım,

Fikirlerine ve deneyimlerine güvendiğim, zorda kaldığımda sorgusuzca tam destek olup beni doğru yönlendiren, laboratuvarının kapılarını sonuna kadar açıp maddi ve manevi olarak her türlü desteği veren çalıştığım Ekmekçioğulları ve Metal Kimya Sanayi Tic. Ltd. Şti. firması ve çalışanlarına derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım,

Beni her zaman özveriyle, güvenle destekleyip, bu duruma gelmemi sağlayan sevgili ailem Yeter Ölçer ve Hasan Ölçer'e ve bana emeği büyük olan Hacer Ölçer kuzenime teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında bana her zaman sabır gösterip moralimi yüksek tutan, maddi ve manevi olarak hiçbir desteğini esirgemeyen, gösterdiği özveriden dolayı, sevgili eşim Hasan Ölmez'e hayatımda olduğu için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|--------------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | v |
| TEŞEKKÜR | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| RESİMLER DİZİNİ | xii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xiii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI | 3 |
| 2.1. Ağır metaller ve eser elementler | 3 |
| 2.1.1. Eser elementlerin önemi..... | 4 |
| 2.1.2. Ağır metallerin doğada yayılımı ve çevredeki döngüsü | 8 |
| 2.1.3. Gıdalara bulaşabilen başlıca ağır metal türleri..... | 9 |
| 2.1.3.1. Kadmiyum (Cd) | 9 |
| 2.1.3.2. Bakır (Cu) | 10 |
| 2.1.3.3. Civa (Hg)..... | 11 |
| 2.1.3.4. Kurşun (Pb) | 12 |
| 2.1.3.5. Çinko (Zn)..... | 13 |
| 2.2. Buğday unu | 15 |
| 2.3. Yasal düzenlemeler | 17 |
| 2.4. Kaynak araştırması | 18 |

| | |
|--|----|
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 23 |
| 3.1. Materyal | 23 |
| 3.1.1. ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi) ... | 23 |
| 3.1.2. Un örneklerinin seçilmesi | 27 |
| 3.1.3. Kullanılan cihaz ve ekipmanlar..... | 27 |
| 3.1.3.1. ICP-OES cihazı | 27 |
| 3.1.3.2. Saf su cihazı | 28 |
| 3.1.3.3. Etüv | 29 |
| 3.1.3.4. Isıtıcı..... | 29 |
| 3.1.3.5. Hassas terazi..... | 30 |
| 3.1.3.6. Desikatör | 30 |
| 3.1.4. Kullanılan kimyasal maddeler | 31 |
| 3.2. Yöntem | 31 |
| 3.2.1. Un numunelerinin analize hazırlanması..... | 31 |
| 3.2.1.1. Deneysel aşamaların gösterimi | 32 |
| 3.2.2. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması ve metot oluşturulması..... | 34 |
| 3.2.3. Cihaz kalibrasyonu..... | 36 |
| 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA | 37 |
| 4.1. Ağır metaller için kalibrasyon grafikleri | 37 |
| 4.2. LOD (tespit sınırı) ve LOQ (alt tayin sınırı) değerinin hesaplanması..... | 39 |
| 4.3. Un numunelerinden elde edilen ağır metal derişimleri | 40 |
| 4.4. Yöntemin doğruluğu ve geri kazanımı çalışması | 45 |
| 4.5. Literatürdeki benzer çalışmalar ile yapılan karşılaştırmalar | 46 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 50 |
| KAYNAKLAR | 53 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 60 |



ÇİZELGELER DİZİNİ

| Çizelge | Sayfa |
|--|-------|
| Çizelge 2.1. Gıdalarda bulunabilen ağır metaller (Cd, Hg ve Pb) ve vücuda alınabilen metallerin maksimum sınır değerleri (Cu ve Zn)..... | 18 |
| Çizelge 3.1. Kurutma işlemlerinin sonuçlarına göre buğday unlarındaki yüzde nem miktarları..... | 32 |
| Çizelge 3.2. Cd, Cu, Hg, Pb, Zn ağır metallerinin kalibrasyon çözeltileri için 10 ppm çözeltiden alınması gereken miktarlar | 35 |
| Çizelge 3.3. Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn ağır metallerine ait kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri | 35 |
| Çizelge 3.4. ICP-OES çalışma koşulları | 36 |
| Çizelge 3.5. ICP-OES ile analizi yapılan elementlerin çalışılan dalga boyları..... | 36 |
| Çizelge 4.1. ICP-OES cihazı ile elde edilen elementlerin LOD ve LOQ değerleri ... | 40 |
| Çizelge 4.2. Un örneklerindeki elementlerin derişimi mg/kg | 41 |
| Çizelge 4.3. İki yıl sonra çalışılan A ve B un örneklerindeki elementlerin derişimi mg/kg | 44 |
| Çizelge 4.4. Kalite kontrol standartları ile belirlenen ağır metaller için geri kazanım | 45 |
| Çizelge 4.5. Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn ağır metalleri için literatürdeki veriler (mg/kg).. | 46 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekil | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. Ağır metallerin çevredeki döngüsü..... | 8 |
| Şekil 2.2. 2017 Yılında İllerin Buğday Üretimi İçindeki Payı (%)..... | 16 |
| Şekil 3.1. ICP-OES cihazının işlevsel genel şeması | 24 |
| Şekil 4.1. Kadmiyum elementinin kalibrasyon grafiği | 37 |
| Şekil 4.2. Bakır elementinin kalibrasyon grafiği | 37 |
| Şekil 4.3. Civa elementinin kalibrasyon grafiği..... | 38 |
| Şekil 4.4. Kurşun elementinin kalibrasyon grafiği | 38 |
| Şekil 4.5. Çinko elementinin kalibrasyon grafiği..... | 39 |
| Şekil 4.6. A unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi | 41 |
| Şekil 4.7. B unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi | 42 |
| Şekil 4.8. C unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi | 42 |
| Şekil 4.9. D unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi | 42 |
| Şekil 4.10. E unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi..... | 43 |
| Şekil 4.11. Buğday unları için Cu, Pb ve Zn elementlerin karşılaştırılmalı sütun grafiği ile gösterimi | 43 |
| Şekil 4.12. İki yıl sonra çalışılan A unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi | 44 |
| Şekil 4.13. İki yıl sonra çalışılan B unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi | 44 |

RESİMLER DİZİNİ

| Resim | Sayfa |
|--|--------------|
| Resim 3.1. A,B,C,D ve E buğday unlarının fiziksel görünümü..... | 27 |
| Resim 3.2. SPECTRO ARCOS FHE12 ICP-OES cihazı | 28 |
| Resim 3.3. Mes mp MINIpure saf su cihazı..... | 28 |
| Resim 3.4. FN 055 Nüve etüv | 29 |
| Resim 3.5. EMKO ESM-4420 ısıtıcı | 29 |
| Resim 3.6. PRECISA /321LX-220A/000224 hassas terazi | 30 |
| Resim 3.7. Desikatör | 30 |
| Resim 3.8. Asit eklenerek çözünmeye bırakılan buğday unu numuneleri..... | 33 |
| Resim 3.9. Peroksit ilave ettikten sonraki görünüm | 33 |
| Resim 3.10. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonraki görünüm | 34 |
| Resim 3.11. ICP-OES cihazı ve kalibrasyon çözeltileri | 34 |

SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler**

| | |
|----------------|------------------------------|
| Cd | Kadmiyum |
| Cu | Bakır |
| Fe | Demir |
| Pb | Kurşun |
| Zn | Çinko |
| d | Yoğunluk |
| g | Gram |
| mg | Miligram |
| mg/kg | Miligram/kilogram |
| mg/L | Miligram/litre |
| µg/L | Mikrogram/litre |
| µg/kg | Mikrogram/kilogram |
| L | Litre |
| mL | Mililitre |
| nm | Nanometre (Dalga boyu) |
| ppm | Milyonda bir |
| ppb | Milyarda bir |
| °C | Derece santigrat |
| R ² | Kalibrasyon doğrusunun eğimi |
| dk | Dakika |
| s | Saniye |
| % | Yüzde |
| K | Kelvin |
| W | Plazma gücü (Watt) |
| L/min | Litre/dakika |
| Rpm | Devir |

Kısaltmalar

| | |
|-------------------------------|---|
| AES | Atomik Emisyon Spektroskopisi |
| CODEX | Kodeks Alimentarius Komisyonu |
| DNA | Deoksiribonükleik asit |
| EPA | Amerikan Çevre Koruma Ajansı |
| EU | Avrupa Komisyonu |
| FAO | Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü |
| FDA | Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi |
| HNO ₃ | Nitrik asit |
| HCl | Hidroklorik asit |
| H ₂ O ₂ | Hidrojen perosit |
| IAEA | Uluslararası Atom Enerji Ajansı |
| IARC | Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı |
| ICAL | Doğrulama işlemi |
| ICP-OES | İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi |
| ICP-MS | İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi |
| LOD | Tespit sınırı |
| LOQ | Alt tayin sınırı |
| RNA | Ribonükleik asit |
| UNESCO | Birleşmiş Milletler Eğitim, Bilim ve Kültür Örgütü |
| USDA | Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı |
| UV | Ultraviyole (Morötesi) |
| WHO | Dünya Sağlık Örgütü |

1 GİRİŞ

Yirminci yüzyılda dünya nüfusunun giderek artmasının bir sonucu olarak, modern tarıma geçilmiş, sanayileşme hızla büyümüştür. Çeşitli teknolojilerin gelişmesi ile doğal çevre hızla değişmiş ve yeni bir sosyal çevre ortaya çıkmıştır. Sanayileşmenin planlı olmaması ve çevre faktörü göz ardı edildiği için çevre kirliliği problemleri oluşmuştur (Stresty and Madhava, 1999). Sanayileşmenin ve kentleşmenin hızlı gelişmesi ile çevre kirliliği, toprak kirliliği problemleri ortaya çıkmıştır. Bu durum yaşayan her canlının hayatı üzerinde olumsuz etkilere sebep olarak ekolojik ortamın devamlılığı ve sürdürülebilirliğini de tehlikeye sokacak boyutlara ulaşmıştır. Doğrudan ve dolaylı yollardan oluşabilen çevre ve toprak kirliliğine göre, besin kaynakları besin zinciri yoluyla kirlenmeye uğrayarak insanlar için önemli sağlık sorunları oluşturabilmektedir (Vural, 1993).

Gıdaya bulaşan maddelerin Kodeks Alimentarius Komisyonu (CODEX) tarafından nasıl tanımlandığına bakılacak olursa; gıdalara istenilerek katılmayan, üretim aşaması, gıdaların hazırlanması, işlenmesi, ambalajlanması, taşınması, depolanması veya çevre kirlenmesi sonucunda bulaşan kimyasal maddeler olarak belirtildiği görülür (Türközü ve Şanlıer, 2012). Son yıllarda insan sağlığını tehdit eden en önemli gıda bulaşanlarından birisi ağır metallerdir. Eser miktarları bile zehir etkisi yapabilen bu metaller arasında en önemli grubu; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Söz konusu elementlerin çoğu ağır metal grubuna girmektedir (Topbaş ve ark., 1998).

Birçok ülkede ana besin kaynağı tahıllardır. İnsan diyetiyle ilgili olarak en önemli tahıllar buğday, pirinç, yulaf, arpa, çavdar, mısır ve darıdır (Garcia ve Guerra, 2005). Callejo (2002)'a göre sağlıklı bir diyet için tahıllar gereklidir ve çeşitli hastalıkların önlenmesi için gerekli olan lif, eser mineraller ve vitaminler içerdikleri için günlük olarak tüketilmesi tavsiye edilmektedir (Doe ve ark., 2013). Buğday en çok tüketilen tahıllardan biridir ve önemli bir besin kaynağıdır (Araujo ve ark., 2007). Dünya genelinde, ekmek ve diğer hamur işleri gibi geniş bir alanda tüketilmektedir. Fazla miktarda tüketimi nedeniyle, yüksek derişimlerde ağır metal varlığı önemli bir sağlık

riski olacaktır. Buğdayın yetiştirildiği toprağa ve un yapımında kullanılan freze teknolojisine dayanarak buğday ununun ağır metal içeriği değişmektedir.

Kodeks standardına göre buğday ununda, insan sağlığına zararlı olabilecek ağır metaller olmamalıdır. Bu elementlerin temel özellikleri, biyolojik olarak bozunmayan ve biyolojik bir fonksiyona sahip olmayan, organizma içinde birikebilen ve biyolojik sistemde işlev bozukluğu yaparak insan sağlığında ciddi problemler ortaya çıkarmalarıdır. Bu sebeple tahıllardaki toksik elementlerin içeriği kontrol altında tutulmalıdır (Doe ve ark., 2013).

Buğday ununda, ağır metal bulunmasının sebebi buğdayların yetiştirme dönemini geçirdikleri toprak, hava ve sulama suları olabilir. Ayrıca unun işlenmesi sırasında bazı ağır metaller işleme ürünlerine de geçebilir (Smith ve ark., 1996; Osu ve Odoemelam, 2007).

Türkiye’de süt, süt ürünleri, konserve, mantar, balık gibi gıda örneklerinde, ağır metal analizleri ile ilgili çok sayıda lisansüstü çalışma bulunmaktadır. Ancak buğday unu gibi günlük hayatımızda önemli bir yeri olan gıda örneğinde bu tür çalışmalara fazla rastlanmamıştır. Bu nedenle Çorum bölgesinde farklı firmalar tarafından üretilen unlarda, ağır metal tayini amaçlayan bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn elementlerinin tayinleri İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi cihazı (ICP-OES) ile yapılmıştır. Bu çalışma toplum sağlığı açısından önemlidir. Potansiyel ağır metal bulaşanlarının riskinin buğday unları için belirlenmesini, tarım uygulamalarının bu riski azaltacak şekilde düzenlenmesini, bu riske karşı önlemler alınmasını ve halkın buğday unları konusunda daha doğru bilgilendirilmesini amaçlamaktadır. Ayrıca elde edilen verilerin literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması da hedeflenmiştir.

Dünya literatüründe ise bu tür çalışmaların son 15 yılda arttığı görülmektedir. İnsan sağlığı ve çevre kirliliği açısından sınır değerlerin belirlenebilmesi ve değerlendirmelerin istatistik açıdan desteklenmesi amacıyla bu tür çalışmalara ağırlık verilmesi gerekmektedir.

2 KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Ağır Metaller ve Eser Elementler

Ağır metaller insan sağlığını tehdit eder. Periyodik cetvelin üçüncü ya da daha üst periyotlarında bulunan ve fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller ağır metal olarak bilinir. Bu gruba atom ağırlığı 24 olan kromla (Cr), metal olmayan arsenik (As) ve selenyum (Se) ile kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), kalay (Sn), alüminyum (Al), nikel (Ni), cıva (Hg) ve çinko (Zn) olmak üzere altmıştan fazla metal dâhil edilmektedir (Duffus, 2002). Genel olarak zehirli ve çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak tanımlanır. Ağır metaller, insanlar tarafından oluşturulabilir ya da yok edilebilir olmamaları nedeniyle diğer toksik elementlerden ayrılırlar.

Canlı yapısında bulunan elementler majör ve minör olmak üzere ikiye ayrılır. Canlı yapısının % 99'unu majör elementler oluşturur. Bu elementlere örnek olarak karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N), fosfor (P), kükürt (S), klor (Cl), kalsiyum (Ca), potasyum (K) ve sodyum (Na) sayılabilir. Minör elementler ise çok düşük düzeyde bulunmaları nedeniyle eser element olarak adlandırılırlar ve canlıdaki fizyolojik etkilerine göre esansiyel olanlar ve esansiyel olmayanlar olarak ikiye ayrılırlar (Bertini ve ark., 1994a).

Esansiyel olan elementler belirli bir fonksiyonu olan, enzimatik tepkimeleri gerçekleştiren, bir sınır değere kadar canlılara yararlı olan ve bu sınır değerden sonra toksik etki gösteren elementlerdir (demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), molibden (Mo), mangan (Mn), kobalt (Co), flor (F), iyot (I), krom (Cr), selenyum (Se)).

Esansiyel olmayan arsenik (As), cıva (Hg), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) gibi elementler ise, canlılar için toksik etki gösteren ve canlı yapısında en düşük düzeyde bile olması istenmeyen elementlerdir (Heintz ve Reinhardt, 1996).

2.1.1 Eser elementlerin önemi

1973 yılında Dünya Sağlık Örgütü'nün oluşturduğu İnsan Beslenmesinde Eser Elementler Uzman Komitesi, hazırladığı raporda eser element beslenmesinde gelecekteki ulusal ve uluslararası faaliyetler için altı önemli genel öneri sunmuştur. Bunlardan ilk ikisinde gıdaların, özellikle de sütlerin eser element içeriği hakkında güvenilir bilgi edinme ve bu içeriği, tarımsal ve endüstriyel uygulamalarda gelecekteki değişikliklerle ilgili olarak izleme ihtiyacını ele almıştır. Üçüncüsü, eser element gereksinimlerinin gıda standartlarında, özellikle bebekler ve küçük çocuklar için tasarlanmış gıdalarda dikkate alınması gerektiğini belirtmiştir. Sonraki iki öneri, insanlarda eser elementlerin çalışılması için uluslararası merkezlere ve uluslararası analitik referans laboratuvarlarına olan ihtiyaçla ilgilidir. Son öneri ise, tavsiye edilen alım seviyelerinin güncellenmesinde eser elementlerin beslenmedeki bulgularının gözden geçirilmesi üzerine olmuştur.

Eser element analiz tekniklerindeki çarpıcı gelişmeler, yayınlanmış verilerin birçoğunun gıdalarda ve vücut sıvılarında eser elementler için yeniden incelenmesine neden olmuştur. Birkaç element için görünüşte "normal" değerlerin aralığı daralmış, diğerleri için ise "normal" değerlerin büyüklüğü tümüyle azalmıştır. Analizin doğruluğu, Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika'daki bazı biyolojik referans malzemelerinin üretimi ve sertifikalandırılmasıyla geliştirilmiştir. Bu gelişmeler nedeniyle, gıdalardaki inorganik elementler üzerindeki verilerin miktarı ve güvenilirliği belirgin şekilde artmıştır ve artık gıdalardaki derişimlerinin güvenilir şekilde izlenmesi mümkün olmuştur. Formüle edilen birçok gıda bakır, iyot, demir veya çinko gibi temel eser elementlerle zenginleştirilmiştir. Özel tıbbi uygulamalar ve intravenöz beslenme için bebek gıdalarının ve gıdaların eser element içeriği ile ilgili politikaların kabul edilmesi yönünde etkileyici ilerleme kaydedilmiştir.

Ulusal ve uluslararası kuruluşların desteğiyle, özellikle gelişmekte olan ülkelerde eser element araştırmalarında, gereklilikleri ve çevresel maruziyeti ve etkili müdahaleyi teşvik etme yöntemlerini daha fazla bilmekle sonuçlanan merkez sayısı artmıştır. Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'nın desteği ve işbirliği ile birçok

uluslararası referans laboratuvarı kurulmuştur. Dünyadaki tipik ulusal diyetlerin eser element içeriğini belirlemeyi amaçlayan koordineli bir araştırma programı da yer almaktadır.

Bunlara ilaveten, tekniklerdeki çeşitli keşifler ve sayısız ayrıntılandırma eser elementlerin insan sağlığındaki rolünü önemli ölçüde artırmıştır. Artık eser elementlerin sadece çevresel yetersizlikler nedeniyle değil, aynı zamanda geçmişte yeterli olarak kabul edilen diyetlerdeki dengesizlikler nedeniyle sınırlanabileceği kabul edilmektedir. Bu dengesizlikler intravenöz beslenmeye devam eden hastalarda, yetersiz beslenmenin gelişimi sırasında ve hatta tedavi sırasında çocuklarda ve lokal olarak kabul görmüş düşük element içerikli veya biyolojik olarak kullanılabilir diyetleri tüketen bebeklerde, çocuklarda ve ergenlerde gösterilmiştir. Gıda yardım programları enerji ve protein bakımından zengin ancak kıtlıktan etkilenen bölgelerdeki popülasyonlara yeterli miktarda eser element içermeyen gıdalar sağlandığında da dengesizlikler yaratılmıştır. Bu nedenle, diyet içindeki mikro besinlerin yeterliliği tüm halk sağlığı otoriteleri için endişe verici olmalıdır.

Dünya Sağlık Örgütü'nün raporunda, hem iyot eksikliğinin derecesinin hem de patolojik sonuçlarının çeşitliliğinin ciddi bir şekilde hafife alındığı anlaşılmıştır. Halk sağlığı açısından önemi, 118 ülkede yaklaşık 1 milyar 600 milyon insanın iyot tanımlanma bozuklukları nedeniyle risk altında olduğuna dair kanıtlardan açıkça anlaşılmaktadır. Aynı dönemde, Çin'de Keshan hastalığının etiyolojisinde selenyum eksikliğinin merkezi rolünün keşfedilmesi, insan selenyum gereksinimleri ve metabolizması konusundaki araştırmaları büyük ölçüde teşvik etmiştir. Diğer izin verilen etiyolojik faktörlerin bu hastalık için riskleri etkilediği bilinmektedir ancak yine de tanımlanması gerekmektedir. Bazı ülkelerde, bebeklerin, okul öncesi ve okul çocuklarının büyümesinin gecikmesine yol açan marjinal çinko eksikliği durumları tespit edilmiştir. Bakır eksikliği, sadece rehabilitasyona maruz kalan bebeklerde ve çocuklarda değil, aynı zamanda sosyal yoksunluk koşulları altında yetiştirilenlerde de rapor edilmeye devam etmektedir.

Birkaç "yeni" eser elementin deney hayvanlarında temel fonksiyonlara sahip olduğu gösterilmiştir. Bunların bir kısmının insanlar için besinsel temelinin henüz

kanıtlanmış olmamasına rağmen, bazı insan toplulukları tarafından alınanların muhtemel şartlarından daha az olduğundan şüphelenilmektedir. Bu unsurların bazıları için geçici ödenekler veya giriş oranları önerilmiştir.

Eser elementlerin diyetteki biyo yararlanımlarını değiştiren kimyasal ve fizyolojik faktörlerin anlaşılmasının artırılmasında ilerleme kaydedilmiştir. Bu durum, bu tür etkileşimlerin bazı eser elementlerin diyet alımı ve verinin ihtiyaçlarla olan ilişkisi hakkındaki yorumlanması üzerinde derin bir etkiye sahip olabileceği konusundaki erken şüpheleri doğrulamıştır. Biyo yararlanımın kimyasal ve fizyolojik belirleyicilerinin, yalnızca akademik ilgiden ziyade eser element ile ilgili hastalıkların risklerini etkilediği durumların belirlenmesi için özel bir ihtiyaç vardır.

1973'ten bugüne kadar geçen sürede, eser elementlerin insan vücudundaki anormalliklerin zorunlu olarak teşhisi için spesifik klinik değişiklikler, insan sağlığını ve refahını etkileyebileceği bilincindeki artış için de dikkat çekmektedir. Ek olarak, artık "gizli" bir eksikliğin veya fazlalığın klinik ifadesinin, genellikle genel yetersiz beslenmeyi takiben rehabilitasyon sırasında elde edilen artmış büyüme veya stres, enfeksiyon veya yaralanma gibi zorluklara benzer biçimde değişkenlere bağlı olduğu kabul edilmektedir. Belirli popülasyonların bu tür zorluklara tahammül edebilme yeteneğinin, izleme statüsündeki anomalilerden etkilenmesi gerçeği, alımın kabul edilebilir sınırlar dahilinde tutulmasına duyulan ihtiyacı vurgulamaktadır.

Eser element biyo yararlanımını etkileyen faktörler genellikle toplam element arzı ile bunun sağlığın sürdürülmesi için gereken sınırlar içinde kalması arasındaki ilişkilere hâkimdir. "Biyoyararlanım" terimi, fonksiyonel talepleri karşılamak için kullanılabilir formlarda dokulara sunulan yutulmuş bir eser elementin fraksiyonunu etkileyen herhangi bir işlemin fizikokimyasal veya fizyolojik etkilerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Terimin bu bağlamda kullanımı, sindirim veya emici olaylarla sınırlı değildir. Elementlerin emiliminden sonra sistemik kullanımını değiştiren işlemler dahil edilir. Böyle bir yaklaşım, belirli eser elementlerin dokularına işlevsel amaçlar için kullanılabilir formlardaki arzın çok çeşitli değişkenlerle yönetildiği gerçeğini dikkate alır. Bunlar: (i) diyet içindeki eser

element kaynaklarının fizikokimyasal özellikleri; (ii) bu elementlerin biyoteknoloji ile sinerjistlerle veya antagonistlerle ya bağırsak lümeninde veya dokularda etkileşimi; ve (iii) element arz ve talep arasındaki değişen ilişkilere cevaben, element emiliminin, depolanmasının veya fonksiyonel bölgelere dahil edilmesinin etkinliğini etkileyen fizyolojik değişkenlerdir (Anonim, 1996).

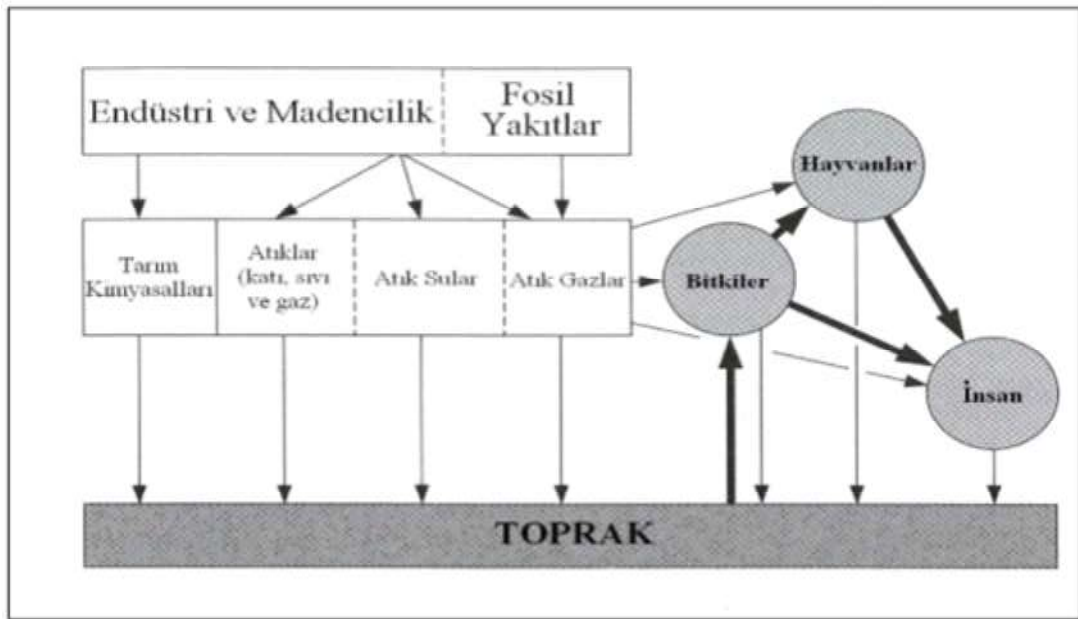
Analitik Kimya alanında çalışmaların ilerlemesi ile eser elementlerin tayin sınırları daraltılmış ve canlı organel yapılarından tespitleri kolaylaşmıştır (Kaim ve Schwederski, 2004). Eser elementlerin vücutta son derece düşük miktarlarda bulunmasına karşın, yapılan araştırmalar organizma için son derece önemli işlevleri olduğunu ortaya koymuştur. Bu elementlerin çoğu enzimlerin önemli bir kısmını oluştururlar. Enzimler tekrar tekrar kullanılabilirdiğinden bu elementlerin hücrelerde çok düşük derişimlerde olmalarına karşın etkinlikleri devam eder.

Genel olarak vücut için hayati öneme sahip olan bu elementlerin yetersiz alınması durumunda eksikliklerinden kaynaklı birçok hastalık ve bozukluklar görülebilir. Örneğin; flor eksikliği dişlerin ve kemiklerin zayıflamasına sebep olur. İyot eksikliğinde guatr hastalığı, çinko eksikliğinde vücutta kaşınma ile birlikte cilt bozukluğu, yaraların geç iyileşmesi görülür. Demirin eksikliğinde ise soluk renk ve kansızlık görüldüğü herkes tarafından bilinmektedir. Ancak bazı elementlerin fazlası vücutta zararlı olup alerjik, toksik ve kanserojen etki yaptıkları da bilinmektedir. Kurşun kemiklerde birikir, zehirlenme yapması durumunda uykusuzluk, işitme kaybı, yorgunluk ve ağırlık kaybı görülebilir. Aşırı toksik olan kadmiyum, buharlaştığında solunum yolu ile zehirleyici etki gösterir.

Esansiyel olan veya olmayan birçok metal doğayı ve gıdaları kirletebilir. Bitkiler ve hayvanlar dâhil olmak üzere birçok canlının hayatında önemli yeri olan eser elementlerin yararlı ve zararlı olma durumunu kontrol eden derişim değerlerinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

2.1.2 Ağır metallerin doğada yayılımı ve çevredeki döngüsü

Ağır metaller yapıları gereği, oksit, silikat, karbonat ve sülfür halinde kararlı bileşikler olarak veya silikatların içerisinde bulunmaktadır. Farklı yollarla çevreden tahıllara, metallerle kirlenmiş otlarla beslenen hayvanlardan süt ve etlerine ağır metal geçişi olabileceği gibi, kirlenmiş sulardan avlanılan balıklara veya yiyecek üretimi esnasında kullanılan araç ve gereçlerden de ağır metaller bulaşabilmektedir. Ayrıca ağır metaller endüstriyel atıklar ile yer altı sularına, içme sularına, toprağa ve havaya karışabilir (Afoakwa, 2008). Ağır metallerin gıdalara bulaşma riski her geçen gün artmakta ve bu durum gıdalar içerisinde tespit edilmektedir (Türközü ve Şanlıer, 2012).



Şekil 2.1. Ağır metallerin çevredeki döngüsü

Hammaddelerden yola çıkılarak ürün elde edilen proseslerde atık olarak katı, sıvı ve gaz maddeleri ortaya çıkabilir. Bu atıkların içinde istenmeyen element, bileşik veya safsızlık olarak ağır metal veya ağır metal bileşikleri bulunabilir. Şekil 2.1'de gösterilen şema bu durumu özetlemektedir (Alkış, 2011). Katı atıklar asit yağmurları ve çözünmelerini sağlayan diğer etkenler yardımıyla çözünür hale gelip sulara ve toprağa ulaşmasıyla karışmaktadır. Sıvı atıklardan kaynaklanan ağır metaller ise suların arıtılmaları esnasında, arıtma çamurunda kalan kısımda bulunmaktadır. Gaz

halinde atmosfere karışan ağır metaller (Pb, Sn, As, Hg, Bi, Cd, Zn gibi) erime ve kaynama sıcaklığı nispeten düşük olan metallerdir. Gaz fazından gelen ağır metaller ise zamanla toprak ve bitkiler üzerinde yavaş yavaş birikir. Böylece bitki ve toprak tarafından absorbe edilerek besin zincirine katılıp insanlara kolaylıkla ulaşabilir.

2.1.3 Gıdalara bulaşabilen başlıca ağır metal türleri

Uluslararası Atom Enerji Ajansı tarafından (IAEA) 12 farklı ülkede değişik besinler üzerinde yapılan çalışmada, bulaşma riski açısından üzerinde hassasiyetle durulması gereken elementlerin arsenik, kadmiyum, kurşun ve cıva olduğu; antimon, demir, bakır ve çinkonun ise daha düşük öneme sahip elementler olduğu belirtilmiştir (Cortes ve ark., 1994; Tayar, 2010). Ağır metaller ekolojik sistemi ve insan vücudunu önemli ölçüde etkiler. Bu sebeple en yüksek yayılma potansiyeline sahip olan kurşun, zehirlenme seviyesi olarak en büyük zarara yol açan kadmiyum başta olmak üzere bakır, cıva ve çinko metalleri araştırılmıştır.

2.1.3.1 Kadmiyum (Cd)

Ağır metaller içindeki en tehlikeli ve toksik olanlardan biri kadmiyumdur. Kadmiyum doğada tek başına bulunmaz. Kükürt, çinko, çinko-kurşun, çinko-bakır ve kurşun madenlerinde ise bol miktarda bulunur (Onianwa ve ark., 2000). Çevremizdeki kadmiyum içeren diğer kaynaklar tütün ürünleri, plastik katkı maddeleri, organik bazlı boyalar, kadmiyum sülfür ve çinko üreten tesislerdir. Ayrıca ömrü biten pillerin bilinçsiz bir şekilde bertaraf edilmesiyle kadmiyum ve bileşiklerinin serbest hale geçmesi sonucu çevreye önemli derecede kadmiyum dağılmaktadır (Anonim, 2010).

Kadmiyum; gıdalar, içme suyu ve hava yoluyla insan vücuduna girebilmektedir. Vücuda giren kadmiyumun böbrekler ve karaciğer tarafından atılması neredeyse mümkün değildir. Vücut bunları atmaya çalışırken organlar ciddi biçimde zarar görürler. Sindirim yoluyla alınan kadmiyumun yaklaşık % 5'i, solunum yoluyla alınanın ise yaklaşık % 30'u kan dolaşımına karışır ve atılımı çok yavaş olduğu için

organizmada birikir (Alkış, 2011). Cilt tarafından emilmeyen kadmiyum, böbreklerin zarar görmesine sebep olursa, kemik kırıklarının kolaylaştığı görülmüştür. Vücut kadmiyumu kalsiyum gibi algılar, vücutta yer değiştirerek birikmeye başlar. Vücutta kalsiyum eksikliğinden dolayı kemikler yavaş yavaş zayıflamaya başlar ve romatizma ağrılarına benzer ağrılar oluşur. Nöropatik sistemleri etkilediğinden oluşan halsizlik haline “itau-itau” hastalığı denir. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) ve Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA), kadmiyumun insanlar için karsinogen etki yapabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca solunum fonksiyonlarının bozulması sindirim sistemi ve karaciğer zararları, terleme, çarpıntı gibi durumlar görülebilir.

Et, sakatat ve deniz ürünleri de diğer gıdalara göre daha yüksek seviyeli kadmiyum kaynaklarındandır (Baysal, 2011). Suda çözünen kadmiyum, sanayi atıklarının karıştığı su kaynaklarında dibe çökerek orada yaşayan bitki ve hayvanlara bulaşmaktadır. Bu bitki ve hayvanların tüketimi veya suda az miktarda çözülmüş olan kadmiyumun deri ve solungaçlardan emilimi sonucunda balıklara geçmektedir. Endüstriyel fabrikalardan açığa çıkan kadmiyumun Japonya'daki pirinç tarlalarında bulunan ağır metal kirliliğinin en önemli nedeni olduğuna inanılmaktadır (Shimbo ve ark., 2001).

2.1.3.2 Bakır (Cu)

Bakır çok yaygın bulunan bir maddedir ve doğada doğal olarak bulunmaktadır. Bakır derişimi çoğunlukla 0,05 ile 2,0 mg/kg arasında değişmek üzere birçok besinde, içme suyunda ve havada bulunmaktadır. Tahıl ürünleri ve çerezler (baklagiller, ceviz ve fındık) yüksek oranda bakır içerebilir (Türközü ve Şanlıer, 2012). Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız.

Normal erişkin insan vücudu 80-150 mg bakır içerir. Bunun % 90 kadarı kas, kemik ve karaciğerde depolanmış haldedir. Bakır vücut metabolizması için gereklidir ve insan sağlığı için önemli bir elementtir. Bakırın vücutta gerekli oranlarda bulunmasının önemine dikkat çekmek gerekirse; bakır bazı enzim reaksiyonlarına katılır, demirin düzenli kullanılmasını sağlar, bakır eksikliğinde demir hemoglobine

bağlanamaz ve bakır emiliminde bir hata oluşursa büyüme yavaşlar ve saçlar ağarır. Aşırı beslenme ve bağırsakta emilme fonksiyonu bozukluğu olan kişilerde bakır eksikliği görülebilir. Bu durumda kansızlık, cilt ve kemik kusurları ve zekâ gelişme bozukluklarına rastlanır.

Diğer yandan çok fazla bakır insanlarda önemli sağlık problemlerine yol açabilir. Bağırsaktan bakır emilimi artarsa beyin ve karaciğerde birikerek ciddi rahatsızlıklara sebep olabilir. Gereğinden yüksek düzeylerde bakır ise zehirleyicidir. Bakır içeren kaplar ile yemek yapılması ve kullanılması sonucu meydana gelen bakır zehirlenmesi kişilerde bulantı, kusma, karın ağrısı, midede yanma, baş dönmesi ve bağırsak bozukluğu şeklinde belirtiler gösterir (Özgünen ve Üstdal, 1997). 15 mg'dan daha fazla elementel bakır yutulması halinde de karaciğer hasarına, zihinsel kusurlara ve hatta ölüme bile neden olabilir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından (WHO) günlük hayatta kullanılan içme sularında açıklanan sınır değer 2 mg/L'dir. Kadınlar günde 12 mg, erkekler 10 mg, 6–10 yaş grubu çocuklar ise 3 mg maksimum bakır alabilirler (Özkan, 2009).

2.1.3.3 Cıva (Hg)

Doğada bozulmadan kalan cıva ve cıva bileşikleri canlılar ve çevre sağlığı bakımından son derece tehlikeli ve toksiktir. Sadece ısıtıldığı zaman değil, oda sıcaklığında buharlaşan tek element olduğundan buharlaştığı ortamda zehir etkisi yapar. Canlılarda besin zinciri içerisinde büyüyerek birikebilmesi cıvanın en önemli özelliğidir. Bu özelliğe “biyolojik büyüme” denilmektedir. Cıva metalik, inorganik ya da organik formda bulunmaktadır. İnsanlar ve canlılar için besin zinciri yoluyla daha çok etkili olduğu formu organik cıva bileşikleridir (Seven ve ark., 2018).

Toprakta fosfat, karbonat ve sülfid şeklinde çözünürlüğü düşük yapılar oluşturan cıva hareketsiz hale geçer. Suda çözünmeyen cıva bileşikleri bitkiler tarafından alınmazlar. Ancak sulardaki mikro ve makroorganizmalar metalik cıvayı daha tehlikeli olan organik cıva bileşiği metil merküre dönüştürürler. Böylece cıvanın buharlaşması ve çevresel hareketi mümkün olabilir (Tayar, 2010). Oluşan cıvalı bileşikler; su ürünlerinde özellikle suyu filtre ederek beslenen midye ve istiridye gibi

kabukluların vücutlarında birikmektedir. Planktonlar, onları yiyen küçük balıklar, küçük balıklarla beslenen büyük balıklar, midyeler ve deniz memelileri ile besin zincirine karışırlar. Dolayısıyla en önemli cıva kaynağını cıva bulaşan sulardan avlanan su ürünleri oluşturmaktadır (Anonim, 2012). Kirli sularda yaşayan balıklarda 1,61 µg/kg seviyesinde cıva içerdiği görülmüştür (Reilly ve ark., 2007). Cıva derişimi yüksek olan sularda yaşayan deniz canlılarını çoğunlukla tüketen kişilerin bünyesinde cıva seviyesi tehlikeli sınırlar üzerine çıkabilir. İnsan vücudunun cıvaya maruz kalıp kalmadığını belirlemek için kan, idrar ve saç örnekleri kullanılabilir.

Cıva bileşiklerinin sinir sistemi ve beyin hücrelerine hassasiyeti oldukça yüksektir. Vücuda içme suyu veya gıda zinciri yoluyla alınan cıvanın bazı nörolojik bozukluklara, beyin, böbrek, karaciğer dokularının tahribine, cilt hastalıklarına, kromozomları tahrip edip sakat doğumlara ve kansere sebep olmaktadır (Anonim, 2010).

2.1.3.4 Kurşun (Pb)

Kurşun doğaya metal ve bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik gösterdiğinden çevresel kirliliğe sebep olan en önemli ağır metaldir. Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Partikül halinde kurşun bileşikleri ise endüstriyel atıkların suyla taşınmasıyla birlikte kaynağından çok uzak mesafelere bile ulaşarak doğaya yayılmaktadır. Yani doğada yaygın olarak bulunan bir ağır metaldir. İnsanın metabolik faaliyetlerine ve ekolojik sisteme ciddi derecede zarar vermektedir (Seven ve ark., 2018).

Kurşun, organizmaya genellikle hava ve sindirim yoluyla alınırken cilt ile emilimi sınırlıdır. Solunum yoluyla alınan kurşun akciğerlere, sindirim yoluyla alınan kurşun mideye ve oradan emilerek diğer organlara, cilt yoluyla emilen kurşun ise deri altından kana karışır. Kurşun, kan aracılığıyla karaciğer, böbrekler, akciğer, beyin, dalak, kalp ve kaslara ulaşır. Yetişkinlerde kurşunun yaklaşık % 94'ü dış ve kemiklerde birikir. Ancak vücuttaki kurşun en büyük hasarı beyin, böbrek, karaciğer, kalp, kas ve kan hücrelerine yapmaktadır. Kanda taşınan ve organizmada dolaşan

kurşun idrar, dışkı ve terlemeyle atılmaya çalışılır (Spiro ve Stigliani, 1996). Kurşun organizmada öncelikle merkezi sinir sistemine zarar verir. Kurşun maruziyeti sonucu; parmaklar, el ve ayak bileklerinde güçsüzlük, anemi, hipertansiyon, hafıza kaybı, dikkat dağınıklığı, yüksek dozda beyin ve böbrek rahatsızlıkları ve anne karnındaki bebeklerde beyin gelişiminin bozukluğu görülebilir.

Kısa süreli yoğun kurşun maruziyeti sonucu ortaya çıkan akut zehirlenme, salgılarda artış ve kusmaya, şiddetli karın ağrısına ve idrara çıkmada zorluklara sebep olabilir. Kronik zehirlenmelerde ise cilt ve mukozalarda solukluk, genel yorgunluk ve bitkinlik, baş ve eklem ağrıları, iştahsızlık, mide-bağırsak bozuklukları, kabızlık görülür. Zehirlenme düzeyi arttıkça bulantı, kusma, kabızlık ve ciltte kurşuna özel gri-sarımsı soluk renk, uç sinirlerde felç durumu, dalgınlık, damar daralmaları sonucu organ yetmezlikleri ile karşılaşılabilir. Kurşun zehirlenmesi görülen birinde son aşama lösemi hastalığıdır (Spiro ve Stigliani, 1996).

2.1.3.5 Çinko (Zn)

Özellikle ipek ipliği, çelik sanayi, fiber üretimi, ve bazı soğutma sistemleri ile metal proses atık sularında çinko bulunur. Çinko yıllık tüketim açısından dünyada tüketilen metaller içerisinde dördüncü sırada yer almaktadır (Fe, Al ve Cu) (Seven ve ark., 2018).

Çinko, insanlar, hayvanlar ve bitkiler için mutlaka gerekli bir elementtir. Kaim ve Schwederski (2004)'e göre yaklaşık yüz enzimin kofaktörü olan çinko genelde enzim faaliyetlerinde rol oynamakta ve enzimin aktif bölgesinde yer almaktadır. Bu enzimlerden bazıları; karbonik anhidraz, alkalin fosfataz, RNA ve DNA polimerazlar ve alkol dehidrojenazdır (Alkış, 2011). Çinko elementinin faydasına ve önemine de ilk olarak 1940 yılında karbonik anhidraz enziminin varlığında rastlanmasıyla bulunmuştur (Bertini ve ark., 1994b). RNA, DNA, protein sentezi, insülinin aktivasyonu, Vitamin-A'nın hücrelere taşınması ve kullanımı, yaraların iyileşmesi, hücrelerin bölünerek çoğalması gibi görevleri vardır. Ayrıca, bağışıklık sisteminin güçlendirilmesi, davranış ve öğrenme performansının artışı, tat alma, anne

karnındaki ve doğmuş çocukların büyüme ve kemik gelişimi, kanda yağların taşınması gibi birçok işlemde görev almaktadır (Seven ve ark., 2018). Bu sebeple gıdalar ile yeterli çinko alınması, özellikle cerrahi müdahale sonrasında büyük önem taşır. Protein ve nükleik asit yapıları çinko tarafından moleküler düzeyde sağlamlaştırılır. Çinko, karbonhidrat metabolizması açısından önemli bir hormon olan insülin molekülünün bir parçasıdır.

Vücutta çinko bakımından zengin olan dokular prostat, karaciğer, böbrek, saç, retina, kemik ve kaptır. Et, balık ve süt ürünleri gibi yüksek protein içerikli besinler çinko bakımından zengindir. Anne sütü de önemli miktarda çinko içerir. Proteinin fazlası çinko emilimini artırır, yetersiz protein ise emilimi engeller. Kalsiyum, fosfor, flor ve bakır fazlalığı da çinkonun bağırsaktan emilme düzeyini azaltır. Fetüsün anneden bol miktarda çinko çektiği bilinir. Anne adayına koruyucu olarak folik asit ve B12 vitamini verilmesi, çinko emilimini azaltarak çinko eksikliğini daha da artırır. Çinko eksikliğinde çocuk ve gençte büyüme geriliği, hafif dermatit, iştahsızlık ve kilo kaybı, yaraların geç iyileşmesi, karanlığa uymada anormallik ve enfeksiyonlara karşı zayıflık görülebilir (Özgünen ve Üstdal 1997).

Çinko metali ve bazı bileşikleri farklı ağır metallerle karşılaştırıldığında zehirlilik etkisinin daha düşük olduğu görülür. Çinko sadece yüksek derişimlerde toksiktir.

Çinko suda çözünebilen kloratlar, klorürler, sülfatlar, nitratlar ve suda çözünmeyen oksitler, karbonatlar, fosfatlar, silikatlar şeklinde bulunurlar. Çinko genellikle Cl^- , PO_4^- , NO_3^- ve SO_4^{-2} ile biraraya gelerek bileşikler oluşturur.

Çinko tuzlarının zehirli olma durumu, çinko elementinden çok yapısında bulunduğu bileşimin anyonik kısmının zehirliliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın ($ZnCrO_4$) zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{+2} den değil anyonik CrO_4^{-2} bileşenindedir (Önder, 2012; Kara, 2016). Çinko toksisitesinde vücutta anemi, ateş, kusma ve bulantı gibi belirtiler görülebilir. Ayrıca gözlere de zararlı etkileri vardır. Vücutta çinkonun fazlası büyük oranda dışkı ile atılırken idrar ve ter ile de düşük miktarda atılımı vardır.

2.2 Buğday Unu

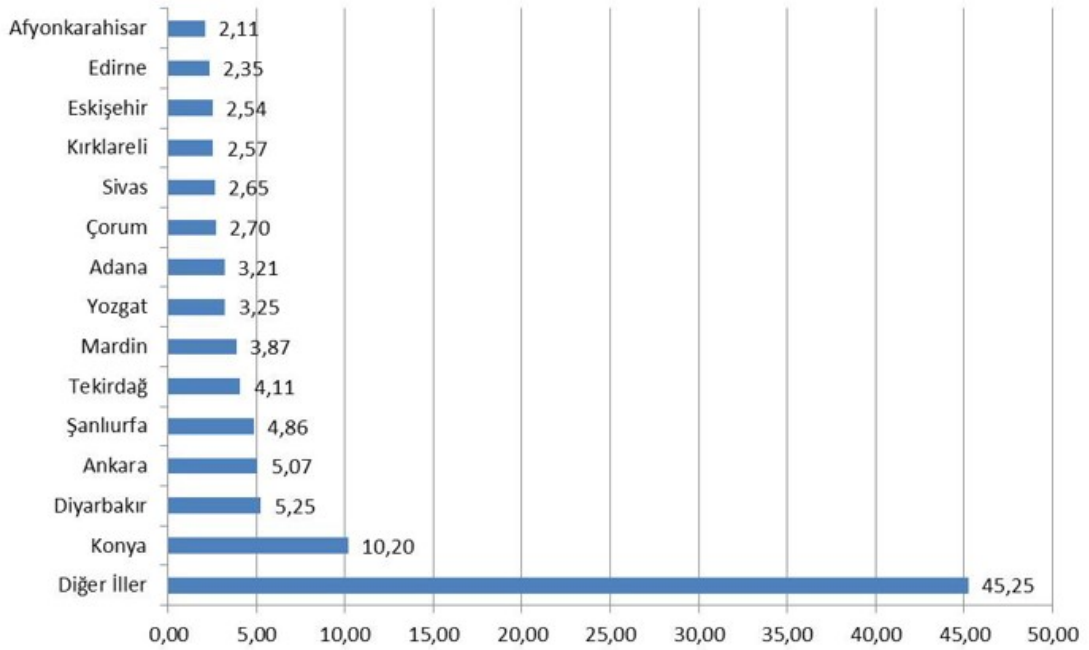
Buğday dünyada en çok ekilen ve gıda olarak tüketilen tahıl çeşididir. İnsanların günlük enerji ihtiyacını karşılamak için buğday unu önemli bir tüketim maddesidir. Ülkemizde buğday ve buğdaydan elde edilen gıda ürünlerinin tüketimi ilk sırada yer almaktadır (Anonim, 2018a).

Ülkemiz açısından değerlendirmek gerekirse; ekili arazi, üretim miktarı, ekonomik değer ve toplumumuzun beslenmesinde başta gelen ekmek, bisküvi, makarna, bulgur ve tarhana gibi ürünlerin ana hammaddesi buğdaydır. Türkiye’de Karadeniz’in doğu ve batı kıyıları ile Doğu Anadolu’nun yüksek yaylaları hariç tüm bölgelerde buğday üretimine rastlanır (Anonim, 2009). Buğday üretiminin en fazla olduğu bölge İç Anadolu’dur ve 2017 yılı ekmeklik buğday üretiminde % 32’lik pay ile ilk sırada yer almaktadır. Üretimin en az olduğu bölgeler ise Doğu Anadolu, Ege ve Akdeniz Bölgeleridir (Anonim, 2018a).

Ziraat Mühendisleri Odası’nın 2018 yılında yayınladıkları buğday raporu verilerine göre, 2017 yılında 77 milyon dekar alanda buğday ekimi yapılmıştır ve Türkiye'nin buğday üretimi 21 milyon 500 bin ton olmuştur. 2018 yılı buğday üretim tahmini ise yaklaşık 19,5 milyon ton olarak açıklanmıştır. Dünya buğday üretimi açısından % 3 civarında bir paya sahip olduğu bilinmektedir ve 11.sırada yer almaktadır (Anonim, 2018a).

Çorum bölgesinde 2017 yılında üretilen buğday miktarı 581078 tondur. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi üretim açısından Türkiye’nin % 2,7’lik bir kısmına sahip olduğu ve 9. sırada yer aldığı Buğday Raporu-2018 verilerinden görülmektedir (Anonim, 2018b).

İklim ve toprak şartları, uygulanan tarım tekniği, tarım sahası, kullanılan tohumun cinsi ve niteliği verimi yıldan yıla değiştirmektedir. Tarım sektöründe kullanılan hammaddeler içinde besin maddesi olarak en önemlisi buğdaydır. Günlük enerji gereksiniminin % 60’dan fazlası özellikle buğday ve pirinçten sağlanmaktadır (Anonim, 2009).



Şekil 2.2. 2017 yılında buğday üretimine ait pay oranları (yüzdeler)

Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı (USDA) Besin Veri Tabanında biriktirilen çok sayıda araştırma raporuna göre buğday unu proteinler, karbonhidratlar-diyet lifleri ve şekerler, vitaminler, mineraller, kalsiyum, demir, magnezyum, manganez, fosfor, potasyum, sodyum, çinko, bakır, selenyum bakımından yararlıdır (Doe ve ark., 2013).

Buğdayın en önemli besin maddelerinden biri olma sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

-Değişik iklim ve toprak koşullarına uyabildiği için buğday, dünya üzerinde geniş bir alanda üretilmektedir.

-Depolamaya uygun ve besin değeri yüksektir. Buğday tanesinin bileşimi ortalama olarak % 12 su, % 70 karbonhidrat, % 12 protein, % 2 yağ, % 2,2 selüloz ve % 1,8 kül içermektedir.

-Yüksek verimde elde edilir ve tarımı kolaydır.

-Karbonhidrat kaynağı olan buğday, ekmek ve diğer unlu gıdaların üretiminde kullanıldığı gibi bulgur, makarna, irmik, bisküvi gibi değişik ürünler şeklinde günlük beslenmemizde yer almaktadır.

-Bir buğday tanesi öğütüldüğünde tane ağırlığının 3/4 oranında un elde edilir. Öğütme teknolojisi sonucunda ortaya çıkan kepek ve diğer yan ürünler ile düşük kaliteli buğdaylar ise hayvan yemi olarak kullanılabilir.

-Buğday unu, su ile yoğurulduğu zaman içindeki protein parçacıkları gluten adı verilen bir madde oluşturur. Gluten hamurun kabarmasını ve kaliteli ekmek yapımını sağlar. Buğdaydan başka hiçbir hububat çeşidinde gluten bulunmaz (Anonim, 2009; Anonim, 2018b).

2.3 Yasal Düzenlemeler

Türkiye'deki Yasal Düzenlemeler:

Ülkemizde Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından düzenlenen ve ağır metaller ile ilgili olan bazı yasal düzenlemeler vardır. Bu yasal düzenlemelere bağlı olarak, gıdalara bulaşan ağır metallerin maksimum limitleri 5996 sayılı kanuna dayalı olarak hazırlanan 29.12.2011 tarihli ve 28157 sayılı Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde belirtilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğine göre ağır metallerin gıdalarda bulunabilen maksimum sınır (mg/kg yaş ağırlık) değerleri aşağıda Çizelge 2.1'de verilmiştir (Anonim, 2018c). Bu yönetmelikte Cd, Hg ve Pb değerleri vardır. Cu ve Zn vücutta belli bir değere kadar yarar sağladığı için insan organizmasının günlük element gereksinimi de yine aynı çizelgede belirtilmiştir (Samur, 2008; Bakır, 2016).

Bu sınır değerlerden daha yüksek seviyedeki değerler organlara zarar vermekte ve fonksiyonlarında zayıflamalara neden olarak toksik etki oluşturmaktadır.

Çizelge 2.1. Gıdalarda bulunabilen ağır metaller (Cd, Hg ve Pb) ve vücuda alınabilen metallerin maksimum sınır değerleri (Cu ve Zn)

| Ağır Metaller | Cd | Cu | Hg | Pb | Zn |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Günlük Alım Miktarı(mg/kg) | 0,2 | 1-3 | 0,1 | 0,2 | 15-20 |

Uluslararası Yasal Düzenlemeler:

Uluslararası alanda da besinlerin ağır metal içerikleri ile ilgili birçok yasal düzenleme mevcuttur. Codex Alimentarius Commission (CODEX), Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) ve Avrupa Komisyonu (EU) tarafından yiyecek ve içeceklerde bulunması gereken maksimum arsenik, antimon, kadmiyum, krom, kurşun ve cıva miktarları belirtilmiştir. Ayrıca diğer ülkelerde de ağır metaller ile ilgili çeşitli ulusal yasal düzenlemeler mevcuttur (Anonim, 2011).

2.4 Kaynak Araştırması

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) genellikle geniş aralıkta doğrusallık, düşük tespit sınırları (LOD), aynı anda birçok elementin analiz edilmesi sebebiyle gıda ve sebze metal ve metaloid tayini için kullanılır. Her iki yöntem ile hızlı analiz, yüksek kesinlik ve doğruluk sağlanır (Moreda-Pineiroetal,2005; Başgel ve Erdemoğlu 2006; Gomez ve ark., 2007; Nardi ve ark., 2009; Altıntig ve ark., 2014; Scheffler ve ark., 2014).

Mısır tohumu, buğday, pirinç ve lahana gibi bazı gıda maddelerinin ağır metal içerikleri genellikle ICP-OES ve ICP-MS gibi atomik spektrometrik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. (Hongxing ve Yu-Kui, 2011).

Karataş ve arkadaşları, Konya’da Çengilli bölgesinde atık sular ile sulanan arazilerdeki toprak ve bitkilerde ağır metalleri tayin etmek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Altı aylık süre ile su, toprak numunesi ve üç aylık süre ile de bitki

numunesi alınarak ağır metal analizleri ICP–AES cihazı ile yapılmıştır. Araştırma sonucunda, topraktaki ağır metal derişiminin kanal suyuna göre daha fazla olduğu, buğday bitkisindeki ağır metal derişiminin ise toksik etki yapacak seviyeye ulaşmadığı tespit edilmiştir. Ancak kanalizasyon suyunda toprak ve bitkinin kök, sap, yaprak ve başak kısımlarında Cu, Cr, Ni ve Pb’a rastlanmıştır. Başak kısmında bakır derişiminin en yüksek seviyeye Haziran ayında 5,4 mg/kg ile kurşun derişiminin ise 1,63 mg/kg ile ulaştığı belirlenmiştir (Karataş ve ark., 2007).

Youbo ve arkadaşları Çin’de ICP-OES cihazı ile buğday unu numunelerinde K, Na, Ca, Mg, Al, Ti elementlerini tayin etmeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, nitrik asit-perklorik asitle muamele ettikleri buğday unu ürünlerinin tayini için metot geliştirmişlerdir. Farklı yiyeceklerdeki altı metalin tayini için uygun olan doğrusal aralıkları belirlemişlerdir. K, Na, Ca, Mg, Al ve Ti için tespit sınırları sırasıyla 10,17, 9,47, 0,25, 0,006, 0,31, 0,02 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Geri kazanımlarını % 98 - % 102 olarak bulmuşlardır. Geliştirdikleri yöntemin basit, hızlı ve doğru olmasından dolayı gıda kalitesi ve güvenliği gözetiminde uygulanabilir olduğunu söylemişlerdir (Youbo ve ark., 2011).

Plastik ve teneke kaplardaki peynirlerde dokuz farklı eser metalin seviyelerinin belirlenmesine ait çalışma, Bakırcıoğlu ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Mikrodalga, yaş ve kuru parçalama işlemleri uygulandıktan sonra, indüktif plazma optik emisyon spektrometresi kullanılarak tayinler yapılmıştır. Mikrodalga ile parçalama işleminin daha hızlı ve güvenilir olduğu tespit edilmiştir. Teneke kutulardaki beyaz peynir örneklerindeki elementlerin seviyeleri sıralandığında $Cd < Mn < Co < Cr < Se < Pb < Ni < Cu < Zn$ olarak bulunmuştur. Plastik kaplardaki krem beyaz peynirlerdeki elementlerin sıralaması ise daha farklıdır. Eser element muhtevastaki farklılık peynir tiplerinden ve paketleme materyalinden kaynaklanmaktadır (Bakırcıoğlu ve ark., 2011).

Doe ve arkadaşları Gana’da yaptıkları çalışma ile Gana’da üretilen ve marketlerinde satılan unlarla Türkiye’den ithal edilen ve aynı şekilde Gana pazarında mevcut bulunan buğday unlarının içindeki ağır metallerin kıyaslamasını (Fe, Zn, Mn, Cd, Pb,

Co, Ni, Cu, Cr, As, Hg) yaparak bu ürünlerden kaynaklanabilecek sağlık risklerini değerlendirmişlerdir. Ağır metallerin tayini için AAS (Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi) cihazı kullanılmıştır. Fe, Zn, Mn, Cd, Pb ağır metallerini her iki un markasında önemli miktarlarda bulurken, Co, Ni, Cu, Cr, As, Hg ise tespit limitlerinin altında kalmıştır. Mn elementi hariç Fe, Zn, Cd ve Pb elementlerinin bütün değerlerini Türkiye'den gelen unlarda daha fazla bulmuşlardır. Demir derişiminin Türkiye'de üretilen unda fazla olması ve bu unların sağlık açısından kullanılmasının yararlı olacağını belirten etkeni doğrulamışlar. Mevcut toksik elementlerin seviyelerinin ise bu unların tüketicileri için herhangi bir sağlık riski taşımadığını belirtmişlerdir (Doe ve ark., 2013).

Tejera ve arkadaşlarının İspanya'da yaptığı bir diğer çalışmaya göre, buğday unu endüstrisinden iki farklı buğday unundan 50 buğday unu örneğinde 12 metal örneğini incelemiş ve araştırmışlardır. Bu unlardan birincisi Kanada'dan ve Fransa'dan gelen üç farklı tür buğdaydan oluşan ekmek unudur (A tipi). İkinci örnek ise, biri İsveç'ten, ikisi Fransa'dan, diğeri Kanada'dan, diğeri ise Almanya'dan gelen buğday unlarının bir karışımı olan orta dayanıklı buğday unudur (B tipi). Bu metaller, makro elementler olarak sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum; mikro elementler olarak magnezyum, demir, bakır, çinko, krom ve nikel; toksik elementler ise kadmiyum ve kurşundur. Makro elementler sırasıyla $K > Mg > Ca > Na$ ve mikro elementleri sırasıyla $Fe > Zn > Mn > Cu > Cr > Ni$ olacak şekilde derişimlerini tespit etmişlerdir. Cd ve Pb değerleri tüketicilerin sağlığı açısından herhangi bir risk olmadığını göstermektedir. Benzer seviyelerde elde ettikleri Cu ve Zn metalleri için hububatlar temel mineral kaynakları olmasından dolayı önemli bir gıda ürünü olduğunu teyit etmişlerdir (Tejera ve ark., 2013).

Balıkesir Üniversitesi'nde yapılan bir çalışmada; mısır unu örneklerinde toplam aflatoksin, aflatoksin B1, aflatoksin B2, aflatoksin G1, aflatoksin G2, okratoksin A, Pb, Cd, Hg, As, Cu, Zn ve Cr derişimlerini belirlemişlerdir. Türkiye'nin farklı illerinden (Afyon, Balıkesir, Bursa, Erzurum, Gaziantep, Giresun, İzmir, Kırklareli, Rize, Sakarya, Samsun, Tekirdağ, Trabzon ve Zonguldak) açık pazarlardan 18 farklı mısır unu ve yurt dışından alınan 3 farklı mısır unu numunelerini

değerlendirmişlerdir. Farklı toksinlerin tayinlerini HPLC cihazı kullanılarak gerçekleştirmişler ve ağır metal tayinlerinde de ICP-MS cihazı kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre mısır unlarının çoğunda elementler ölçülebilir seviyedeysen Hg elementi ölçüm sınırlarının altında kalmıştır (Algül ve Kara, 2014).

Orecchio ve arkadaşları çölyak hastaları için glutensiz gıdalarda yirmi ağır metalin araştırılmasına yönelik analitik bir çalışmayı ile ICP-MS ile planlamışlardır. 27 glutensiz gıda örneğinde As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V ve Zn değerlerinin derişimlerini rapor etmişlerdir. Buldukları sonuçlara göre metal derişimleri Cu 0,1 mg/kg, Zn 1,1 mg/kg, Cd 0,003 mg/kg, Hg 0,0005 mg/kg, Pb değerini de 0,0013 mg/kg olarak bir un numesi için belirtilmiştir (Orecchio ve ark., 2014).

Martins ve arkadaşları New York'da yaptıkları çalışmada, çay, buğday tanesi ve buğday unundaki Cu, Al, Cd, Mo, Pb, V, Sr, Ni, Cr, Co, Zn, Mn ve Fe derişimlerini ICP-OES ile tayin etmişlerdir. Buğday unundan 0,5 g aldıkları örnekleri H₂O₂ varlığında seyreltilmiş HNO₃ ile mikrodalga fırınında kapalı kaptaki ayrıştırma işlemi yapmışlardır. Cihazdan elde ettikleri verilere göre bütün çay örneklerinde Cd ve Pb gibi çok toksik elementler saptanmamıştır. Buğday ununda Cu (2,00), Cd (0,05), Pb (<0,2), Zn (11,6) ppm değerlerini elde etmişlerdir. Ayrıca öğütülmüş buğday unlarında bu değerlerin biraz daha yüksek olduğu görülmüştür (Martins ve ark., 2015).

Gomes ve arkadaşları ise 2017 yılında ICP-OES ile 10 çeşit Cassava ununda eser elementlerin derişimlerini K> Ca> P> Mg> Fe> Cu> Zn> Mn bulmuşlardır. Ca, Cu, Fe, K ve Mg elementlerini literatürde belirtilen değerlerden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Cu derişimini 0,33-15,48 mg/kg ve Zn derişimini <0,01-5,48 mg/kg değerleri arasında bulmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre cassava ununun vücut için gerekli olan bazı mineraller içerdiğini ve tüketiminin insan sağlığı için bir risk teşkil etmediği sonucuna varmışlardır (Gomes ve ark., 2017).

Avusturya'da yapılan bir diğerk çalışmada ise tahıl, un, farklı ekmek ve makarna örneklerinde 27 elementin derişimlerini (B, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb) ICP-OES ile belirlemişlerdir. Kuru kütle bazında ifade ettikleri derişimlere göre buğday unlarında Cu mg/kg olarak $1,4\pm 0,2$ - $1,8\pm 0,2$, Zn mg/kg olarak $7,4\pm 2,5$ - 13 ± 3 , Cd mg/kg $0,020\pm 0,004$ - $0,015\pm 0,006$ elde etmişlerdir. As, Hg ve Pb gibi ağır metallere rastlamamışlardır. Sonuç olarak tahıllı ürünlerin bütün unlar için nihai ürünlere kıyasla çeşitli elementlerin günlük ihtiyacı karşılaması için çok daha uygun olduklarını göstermektedir. İnceledikleri tüm örneklerde ağır metal kirlenmesiyle karşılaşmamışlardır. Ekmek veya makarna gibi bütün unlu ürünlerin tüketimi, vücuda element alımını önemli ölçüde artıracalından bu ürünlerin kullanımını tavsiye etmişlerdir (Ertl ve Goessler, 2018).

Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü laboratuvarlarında yapılan bir çalışmada; organik sertifikalı badem, ceviz, antepfıştığı, fındık, kayısı çekirdeği, ay çekirdeği, kabak çekirdeği ve mısır olmak üzere sekiz farklı kuruyemiş çeşitinde bazı ağır metal miktarlarını ICP-OES cihazı ile belirlemişlerdir. Çalışma sonucuna göre $5,53$ - $123,78$ ppb Cd, $8,22$ - $16,62$ ppm Cu, $0,24$ - $1,86$ ppm Ni, $15,03$ - $46,37$ ppm Zn, $444,1$ - $810,6$ ppb Cr, $22,06$ - $67,42$ ppm Fe ve $1,24$ - $3,14$ ppb As derişim değerlerini bulmuşlardır. Pb, Hg ve Sn elementleri ise tespit edilebilir düzeylerde bulunmamıştır. Elde edilen ağır metal sonuçlarını organik sertifikalı kuruyemiş çeşitlerindeki ulusal ve uluslararası kodeks değerleri ile karşılaştırmış ve kuruyemişlere bulaşabilecek ağır metal kaynaklarını tartışmışlardır (Karcık ve Taşan, 2018).

3 MATERYAL VE YÖNTEM

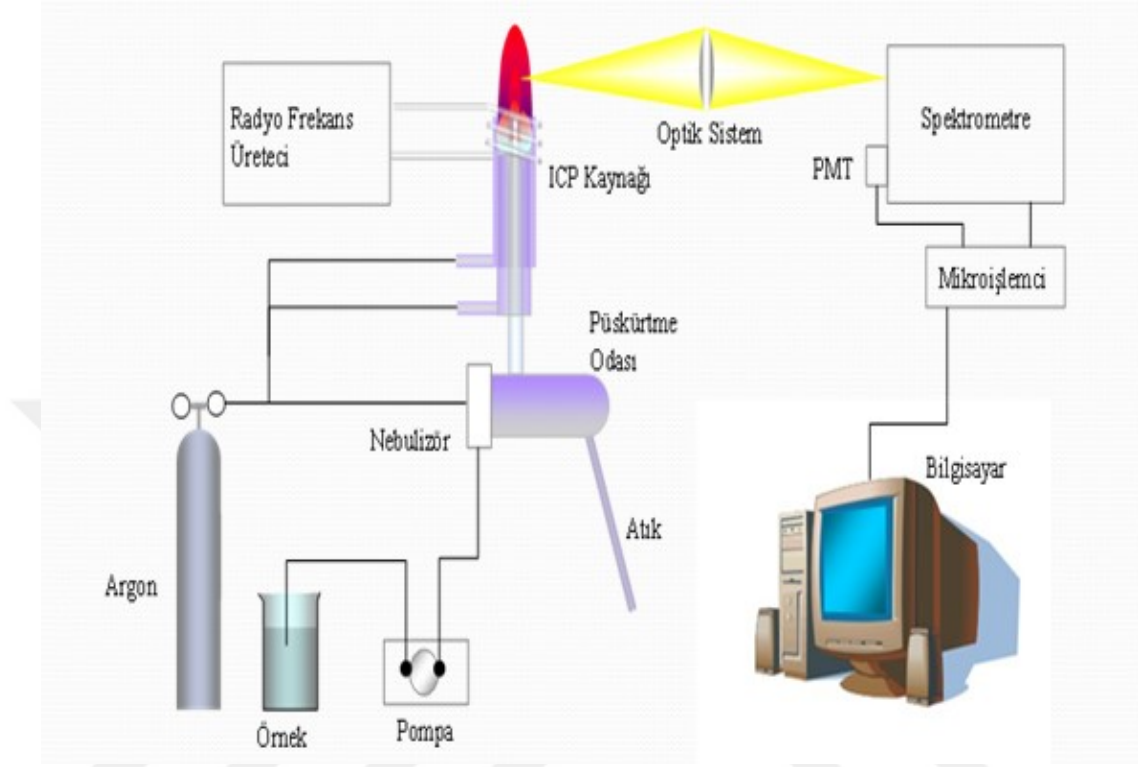
3.1 Materyal

3.1.1 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma/İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)

Birçok elementin aynı anda kantitatif tayininde kullanılan ve indüktif eşleşmiş plazma spektrometrisi olarak bilinen bu metot ile düşük derişim seviyelerinde güçlü analitik tayin yapılabilir. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı, Argon gibi inert bir gazdan enerjisi ve frekansı yüksek iyonlaşmış bir plazma oluşturur. Katyon ve elektronlardan oluşarak elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Ayrıca gaz halindeki iyon akımı da denir. Plazmada negatif yüklerin toplamı yaklaşık olarak pozitif yüklerin toplamına eşit olduğundan toplam yük sıfırdır. Oluşan argon iyonları, iyonlaşma ile plazma halinin devamını sağlayacak bir düzeyde sıcaklık meydana getirmek için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Açıkcası, argon katyonları enerji absorplayarak kararlı bir plazmanın oluşumu için gereken iyonizasyonu sağlarken, ortamın sıcaklığı yaklaşık 10000 K de sabit tutulur. ICP cihazında plazma oluşumu için kullanılan % 99,999 saflıkta argon gazı numuneyi sürüklemek, dedektör ortamından nem ve oksijeni uzaklaştırmak ve torch bölümünde soğutucu gaz olarak kullanılır. Numune asitli ortamda sulu faza alınarak peristaltik bir pompa ile nebulizer (sisleştirici) düzeneğine ulaştırılır. Sıvı ince zerrecikler haline getirilerek, argon plazmasının merkezine enjekte edilir (10000 K sıcaklıkta). Numunedeki elementlerde ayrışma, atomizasyon, iyonlaşma ve uyarılma işlemleri gerçekleşir. Numune içerisindeki metaller kendilerine özgü dalga boyunda ışın yayarlar ve bu ışın optik aynalar ile bir monokromatör veya bir polikromatörden geçerek dedektöre ulaşır. Bu ışın şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır. Cihazın bilgisayara bağlanmış olması veri aktarımını ve kantitatif analizi sağlar.

Cihaz peristaltik pompa, nebulizer (sisleştirici), püskürtme odası (spray chamber), transferline (transfer hattı), torch (plazmanın oluştuğu cam oda), cone, optik aynalar,

mono/polikromatör, dedektör ve pc/yazılım olmak üzere dokuz parçadan oluşur.



Şekil 3.1. ICP-OES cihazının işlevsel genel şeması (Çevik, 2018)

Peristaltik pompa

Birçok sayıda mil içeren ve ayarlanabilir hızlarda dönebilen bu çark düzeneğinin iç hacmi küçük elastik borulara baskı yaparak vakum etkisi oluşturur. Sıvının elastik borulardan geçerek ilerlemesi sağlanır. Peristaltik pompa hızı artırılarak daha kuvvetli çekim yapılabilir ancak belirli bir hızdan sonra çekiş kuvvetinde bir değişim olmaz. Ayrıca peristaltik pompa sıvı bulaşımının en düşük olduğu pompadır ve çevre ile temas etmesine izin verilmeyen steril sıvılar için özellikle önemlidir.

Nebulizer

Nebulizer ICP sisteminde kritik bir bölümdür. Sıvı haldeki numune küçük zerrele dönüşmesi için, argon gazı ile çok ince kılcal bir yoldan geçmeye zorlanır. Sıvı faza dışarıdan bakıldığında beyaz bir bulut olarak gözlenir. Nebulizer içindeki kılcal boru bölümü dış etkenlere karşı oldukça zayıftır ve bir partikül ile tıkanma riski yüksektir.

Kılcal boruyu korumak için, asit ile çözülüp seyreltilen numune mutlaka uygun bir filtre ile süzölmelidir.

Pöskürtme odası

Sis odası cam malzemedden yapılmıştır. Sıvı numunenin sisleştirilmesi esnasında oluşan büyük tanecikler yerçekiminin etkisi ile bu bölümde tutulur ve peristaltik pompaya bağlanan başka bir boru takımı ile dışarıya atılır.

Transfer hattı

Bu bölüm sisleştirilmiş numunenin plazma bölümüne ulaştırıldığı bir yoldur. Plastik veya cam malzemedden yapılmış olabilir. Plazma oluşması sırasında kullanılan yüksek miktardaki Argon nedeniyle torch bir vakum oluşturur. Bu vakum sayesinde sisleştirilmiş numune yerçekimine karşı gelerek plazmaya ulaşır.

Cone

ICP-OES gibi argon plazması ile iyonlaşmanın kullanıldığı sistemlerde plazma RF bobininden geçtikten sonra ağız kısmı kapandığı için dedektörün yeterli emisyon ışığı görmesini engeller. Bu durumu engellemek için bazı sistemlerde nikel-krom alaşımından, üzeri palladyum ya da platin gibi elementlerle kaplanmış konik şekilde, ortası açık cone adlı metal parçalar kullanır. Plazma, söz konusu metale belirli bir mesafeden çarparak ağız kısmının açılmasını sağlar. Bu metallerin bozulmaması için su ile sürekli olarak soğutma yapılır ve iyonlardan meydana gelen kirlilikler temizlenir.

Mono/Polikromatör

Monokromatörler ve polikromatörler plazmadan gelen emisyon ışınını istenen dalga boylarına ayırmaya yarayan prizma optiklerdir. Polikromatör kullanan sistemler simultane sistemler iken monokromatör kullanan sistemler ise ardışık sistemlerdir. Simultane sistemler daha hızlı analiz yaparken, ardışık sistemler daha duyarlı ve ayırcılığı daha yüksek sistemlerdir. Metal alaşımı, petrol veya madencilik analizlerinde, ardışık sistemler tercih edilirken su ve atık su veya gıda gibi rutin ve hızlı analiz isteyen sektörlerde simultane sistemler tercih edilir.

İlk-Optik aynalar

ICP-OES cihazlarında bulunan ilk optik aynalar plazmadan gelen emisyon ışınlarını odaklar. Aynaların önlerinde kalsiyum florür kaplı, kırılma indisi düşük UV pencereleri vardır. Bu aynalar sebebiyle sistem optik emisyon spektrometresi (OES) adını alır, bu aynaların olmadığı eski sistemler ise atomik emisyon spektrometresi (AES) olarak adlandırılır.

Dedektör

Dedektörler, elektromanyetik dalga formundaki enerji sinyali ölçülebilir niceliklere çeviren ve kayıt edilmesini sağlayan cihazlardır. Işığa duyarlı bir cihaz ve silisyum-hücrelerden oluşan CCD-algılayıcı (Charge Coupled Device), üzerine düşen ışığın şiddeti ile orantılı olacak şekilde tepki verir. CCD algılayıcının her noktası (piksel), algılanan şiddete bağlı olarak, bir sinyal üretir. Işığın şiddetine bağlı olarak her element kendine özgün dalga boylarında izlenir. A/D (analog/dijital)-çevirici sayesinde bu sinyal bir sayısal değere dönüştürülür. CCD-algılayıcı sadece ışınım şiddetlerini ölçebilir, yani renkli göremez. CCD ve CID'lerin genel olarak yaptıkları ilk işlem ışık kaynağından gelen fotonları yakalamaktır. Yakalanan fotonlar, foton madde etkileşmesi (fotoelektrik olay) ile foto-elektronları meydana getirirler. Bu elektronlar "Cell" adı verilen küçük hücrelerde toplanırlar. Hücrelerdeki elektronlar sayılmak üzere transfer (yük transferi) edilir. Analog sayısal birim; "ADU" ya gönderilen elektronların sayısal değeri bulunur (Gökgöz ve Girgin, 2016). Bu da bir bilgisayar sistemi tarafından işlenir ve kontrol edilir.

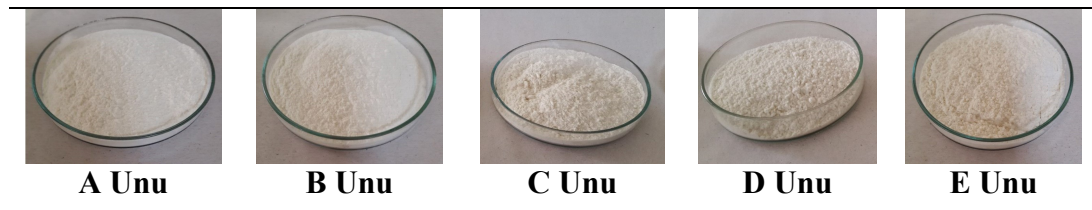
ICP-OES cihazlarında emisyonların plazmanın yan tarafından gözlemlendiği radyal sistem ve plazmanın torch eksenine doğrultusunda izlenebildiği aksiyal olmak üzere iki farklı sistem mevcuttur. Radyal sistemde yüksek derişimler de ppm seviyesinde ölçümler yapılabilir, spektral girişimler daha azdır ve düşük derişimlerde hassasiyet azalır. Bu nedenle düşük derişim ölçümlerinde aksiyal sistem tercih edilmelidir. Aksiyal sistemlerde ölçümler ppb seviyesindedir ve dedeksiyon limitleri iyidir. ICP-OES yönteminde elde edilebilen yüksek sıcaklık nedeniyle çok kararlı bileşikler bile plazma sıcaklığında atomlarına ayrıştırır. Atomlaşma bölgesinde plazma sıcaklığının

her yerinde aynı olması, ark, kıvılcım ve alevli kaynaklara göre bir üstünlük sağlar (Çevik, 2018).

ICP-OES cihazı ile tarımsal ürünler, gıda ürünleri, canlı dokular, jeolojik numuneler, çevresel numuneler ve su numunelerinde eser element analizi yapmak mümkündür. Cihazın dedeksiyon limitleri yapılan uygulama ve numune matrisine göre değişiklik göstermekle birlikte genel olarak ppb-ppm seviyesindedir.

3.1.2 Un örneklerinin seçilmesi

Çorum bölgesinde üretilen unlarda Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn ağır metallerin analizi için beş farklı çeşit buğday unu belirlenmiştir. Un fabrikalarından ve marketlerden beş farklı buğday unu alınmıştır. Bu un numuneleri firma isimlerini belirtmemek için A,B,C,D ve E harfleri ile nitelendirilmiştir. Bu beş farklı buğday unu ayrı ayrı iyice karıştırılarak homojen hale getirildikten sonra numuneyi temsil edecek miktarda buğday unları alınmıştır. Alınan buğday unları analiz edilinceye kadar orijinal ambalajlarında muhafaza edilmiştir. Deneyler Ekmekçioğulları ve Metal Kimya Sanayi Tic. Ltd. Şti. firmasının laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel amaçlı kullandığımız buğday unlarının fiziksel görünümü Resim 3.1'deki gibidir.

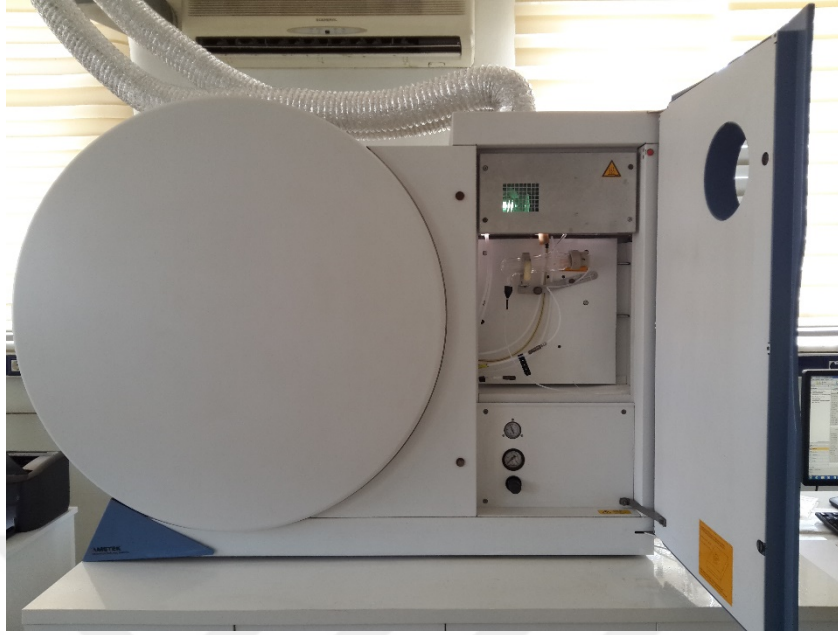


Resim 3.1. A,B,C,D ve E buğday unlarının fiziksel görünümü

3.1.3 Kullanılan cihaz ve ekipmanlar

3.1.3.1 ICP-OES cihazı

Numunelerde bulunan metal derişimlerini ölçmek amacıyla Resim 3.2'deki gibi SPECTRO ARCOS FHE12 markalı ICP-OES cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.2. SPECTRO ARCOS FHE12 ICP-OES cihazı

3.1.3.2 Saf su cihazı

Yüksek kaliteli saf su elde etmek için Resim 3.3'deki gibi Mes mp MINIpure model saf su cihazı kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan ultra saf suyun değeri (18.2 M Ω cm) dir.



Resim 3.3. Mes mp MINIpure saf su cihazı

3.1.3.3 Etüv

Un numunelerindeki nemi uzaklaştırmak için Resim 3.4'deki gibi FN055 Nüve markalı etüv kullanılmıştır (105 °C).



Resim 3.4. FN 055 Nüve etüv

3.1.3.4 Isıtıcı

Kurutulmuş un numunelerinin asit eşliğinde parçalanmasını sağlamak amacıyla Resim 3.5'deki gibi EMKO ESM-4420 markalı ısıtıcı cihazı kullanılmıştır (200 °C).



Resim 3.5. EMKO ESM-4420 ısıtıcı

3.1.3.5 Hassas terazi

Tartım işlemlerinde Resim 3.6'daki gibi PRECISA /321LX-220A/000224 markalı hassas terazi kullanılmıştır.



Resim 3.6. PRECISA /321LX-220A/000224 hassas terazi

3.1.3.6 Desikatör

Kurutulan numunenin tekrar nem almasını önlemek amacıyla Resim 3.7'deki gibi desikatör kullanılmıştır.



Resim 3.7. Desikatör

Diğer Malzemeler: Beher, saat camı, spatül, petri kabı, mezur, pipet, 100 mL'lik balon joje, cam huni, piset, plastik kaplar, mavi bant filtre kağıdı.

3.1.4 Kullanılan kimyasallar maddeler

Çalışmada, standartların hazırlanması ve un örneklerinin ısıl işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri aşağıda verilmiştir.

Nitrik asit (HNO₃): % 65 SIGMA ALDRICH (d=1,37-1,41 g/mL)

Hidroklorik asit (HCl): % 36,5-38 SIGMA ALDRICH (d=1,2 g/mL)

Hidrojen peroksit (H₂O₂): % 30 MERCK 1.08597.2500

Ağır metal standartları:

1.Cd 1000 ppm stok çözeltisi: MERCK 1.02004 % 99,999 saflık

2.Cu 1000 ppm stok çözeltisi: Alfa Aesar 10955 % 99,9999 saflık

3.Hg Standart solüsyon 1000 ppm stok çözeltisi: MERCK 1.70333.0100

4.Pb 1000 ppm stok çözeltisi: Abcr AB-120743 % 99,999 saflık

5.Zn 1000 ppm stok çözeltisi: Alfa Aesar 10760 % 99,999 saflık

ICAL referans çözeltisi; 50 ppm S; 10 ppm Ce, Cu, Fe, Eu, In, K, Ni, P, Si, Ti, V, Y, Zr; 5 ppm Mn, Mo, Na, Sc; 2 ppm Be, Li, Sr; 1ppm Ca; 20 ml/L HCl ve 20 ml/L HNO₃ içeren çözeltidir.

Optimizasyon çözeltisi 2 ppm As, Mn, Pb ve % 2 nitrik asit içeren çözeltidir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Un numunelerinin analize hazırlanması

Derişik HNO₃ ve ultra saf su ile bolca yıkanmış temiz olan petri kapları kullanılmadan önce etüvde kurutulmuştur. Kaplar desikatörde 30 dakika soğutularak tartılıp, tekrar etüve konularak 30 dk bekletilmiştir. Etüvden çıkarılıp desikatörde soğutulan kaplar bu şekilde sabit tartıma getirilmiştir. Darası alınan petri kaplarına analiz için yaklaşık 30 g kadar un örnekleri tartılmıştır. 105 °C'de 4 saat

kurutulduktan sonra desikatörde soğutulup tartılmıştır. Sabit tartıma getirmek için aynı işlem tekrar edilmiştir (Anonim, 2013). Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra orantı yoluyla yüzde nem miktarları hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1. Kurutma işlemlerinin sonuçlarına göre buğday unlarındaki yüzde nem miktarları

| Buğday Unu Numuneleri | A Unu | B Unu | C Unu | D Unu | E Unu |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % Nem | 11,22 | 11,87 | 14,13 | 13,61 | 13,78 |

Gıda kodeksi un tebliğine göre buğday unlarında nem oranı en fazla % 14,5 olmalıdır (Anonim, 2018d). Çalıştığımız un numunelerinde sınır değeri aşan olmamıştır.

Deneyde kullanılacak bütün cam malzemeler deney öncesi derişik HNO₃ ve ultra saf su ile bolca yıkanmıştır. Kurutulmuş olan un numunelerinden homojen şekilde saat camlarına 2 g tartılarak cam beherlere aktarılmıştır. Üzerlerine yeterli miktarda ultra saf su ilave edildikten sonra 21 mL HCl asit ve 7 mL HNO₃ ilave edilmiştir. Beherlerin ağzı saat camı ile kapatılıp ağır metallerin çözeltiye geçmesi için 2 saat ısıtılarak içerisine 2 mL H₂O₂ ilave edilmiştir. Çözünme tamamlanana kadar (yaklaşık 4 saat) 2 mL H₂O₂ ilavesine devam edilmiştir. Beherler soğutulduktan sonra içerisindeki çözeltiler cam huni yardımıyla 100 mL'lik balon jojelere alınmıştır. Hacimleri ultra saf su yardımıyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra bu balonların içerisinde çözünmeyen partiküllerin cihazın parçalarına zarar vermemesi için süzme işlemi uygulanmıştır. ICP-OES cihazı standart kalibrasyon çözeltileri ile kalibre edildikten sonra numune süzüntülerinin ağır metal değerleri ICP-OES cihazında okutularak cihazdan elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

3.2.1.1 Deneysel aşamaların gösterimi

Ayrışma işlemi açık kap, sıcak plaka (ısıtıcı) veya metalik blok üzerinde yapıldığı zaman daha fazla asit gerekli olmaktadır. Bu nedenle çözme işlemi için buharlaşmalarda göz önünde bulundurularak fazla miktarda asit ilavesi yapılmıştır. Genel olarak HNO₃ ve H₂O₂ numunelerin organik matriks ile ayrıştırılması için

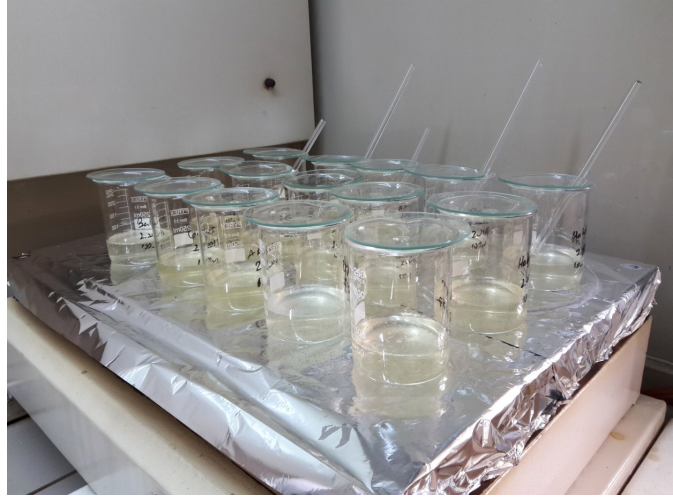
kullanılmıştır. H_2O_2 organik maddeyi okside etmek için oldukça uygun ve gereklidir. Deneysel aşamaların resimli olarak görünümü Resim 3.8 - Resim 3.11'de gösterilmiştir.



Resim 3.8. Asit eklenerek çözünmeye bırakılan buğday unu numuneleri



Resim 3.9. Peroksit ilave ettikten sonraki görünüm



Resim 3.10. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonraki görünüm



Resim 3.11. ICP-OES cihazı ve kalibrasyon çözeltileri

3.2.2 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması ve metot oluşturulması

Kalibrasyon çözeltilerinin derişim aralığı belirlenirken ön deneme amaçlı un numuneleri çözülerek ICP-OES cihazı ile yapılan genel tarama sonucunda var olan ve olmayan ağır metallere göre derişim değerleri belirlenmiştir. Un numunelerinde var olmayan metaller için tanık ve cihazın zemin değer ve spektral girişimlerden etkilenmemesi için derişim olarak 0,02 ppm; en yüksek derişim için ise 1 ppm seçilmiştir.

Ağır metallere ait 1000 ppm'lik stok çözeltilerinden 1'er mL alınarak 100 mL balon

jojelere 5 mL HNO₃ ilave edilerek ultra saf su ile hacim tamamlanmış ve 10 ppm'lik ana stok çözelti hazırlanmıştır.

Çizelge 3.2. Cd, Cu, Hg, Pb, Zn ağır metallerinin kalibrasyon çözeltileri için 10 ppm çözeltiden alınması gereken miktarlar (St: Standart çözelti)

| Ağır Metal | Stok | Tanık | St-1 | St-2 | St-3 | St-4 | St-5 | St-6 |
|--------------------|--------|-------|--------|--------|------|------|------|-------|
| Cd, Cu, Hg, Pb, Zn | 10 ppm | 0 | 200 µL | 500 µL | 1 mL | 5 mL | 8 mL | 10 mL |

10 ppm'lik çözeltiden Çizelge 3.2'de gösterilen 6 farklı standart çözelti ve tanık deneyi hazırlamak için her birine 21 mL HCL ve 7 mL HNO₃ ilave edilmiştir.

Çizelge 3.3. Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn ağır metallere ait kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri (St: Standart çözelti)

| Ağır Metal | Tanık Deney (ppm) | St-1 (ppm) | St-2 (ppm) | St-3 (ppm) | St-4 (ppm) | St-5 (ppm) | St-6 (ppm) |
|------------|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Cd | 0 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 0,8 | 1 |
| Cu | 0 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 0,8 | 1 |
| Hg | 0 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 0,8 | 1 |
| Pb | 0 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 0,8 | 1 |
| Zn | 0 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 0,8 | 1 |

ICP-OES cihazına hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin verileri cihaza girilerek metot oluşturulmuş ve kaydedilmiştir. Cihazın parçaları temizlendikten sonra cihaz çalışır konuma getirilerek stabil olması için 30 dk beklenilmiştir. Numune giriş sistemlerinin, element çiplerinin ve dalga boylarının doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için öncelikle cihaza ICAL (doğrulama işlemi) solüsyonu okutulmuştur. ICAL işlemi başarılı olduktan sonra ICP-OES cihazının çalışma koşullarını belirlemek için optimizasyon işlemi uygulanmıştır.

ICP-OES cihazının çalışma koşulları Çizelge 3.4'de, elementlerin çalışılan dalga boyları Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. ICP-OES çalışma koşulları

| | |
|-----------------------------|---------------------|
| Cihaz | SPECTRO ARCOS FHE12 |
| Plazma Gücü | 1400 W |
| Soğutucu Akış | 13,00 L/min |
| Yardımcı Akış | 0,90 L/min |
| Nebulizer Akışı | 0,90 L/min |
| Pompa Hızı | 30 Rpm |
| Ölçüm Sayısı | 3 |
| Ön Yıkama Süresi | 60 s |
| Toplam Analiz Süresi | 2 dk 40 s |
| Plazma Görünümü | Aksiyal (Yatay) |
| Nebulizer Tipi | Crossflow |

Çizelge 3.5. ICP-OES ile analizi yapılan elementlerin çalışılan dalga boyları

| Ağır Metal | Dalga boyu (nm) |
|-------------------|------------------------|
| Cd | 214,438 |
| Cu | 327,396 |
| Hg | 184,950 |
| Pb | 220,353 |
| Zn | 213,856 |

Argon gazının dalga boyu (430,010 nm) analiz aşamasının doğruluğunu teyit etmek için kullanılmıştır.

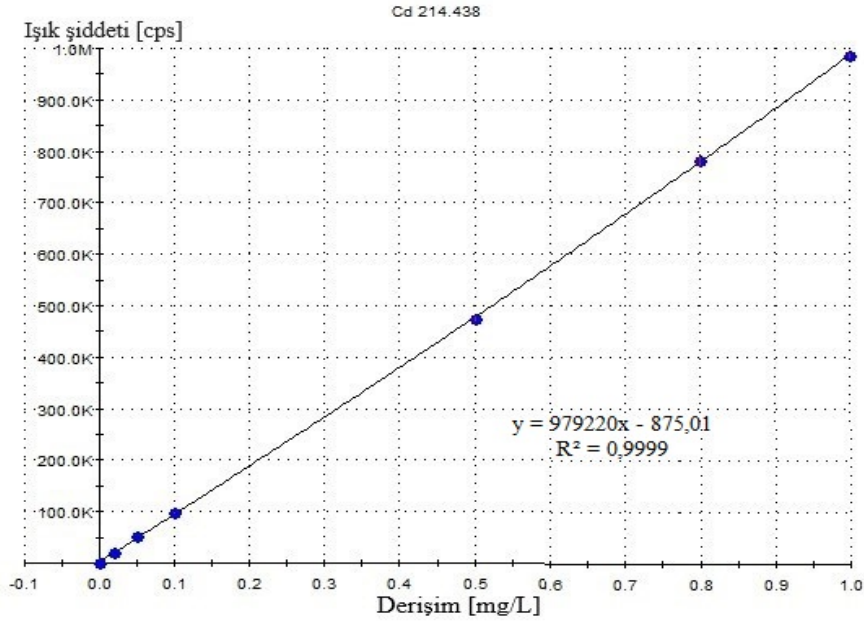
3.2.3 Cihaz kalibrasyonu

Hazırlanan kalibrasyon çözeltileri cihaz metodu oluşturulduktan sonra sırasıyla tanık deney ve standart çözeltiler olacak şekilde cihaza okutularak kalibrasyon kaydedilmiştir. Elde edilen kalibrasyon piklerine bakılarak uygun dalga boylarına karar verilmiştir. Her bir element için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Kalibrasyonun düzgün olduğunu anlamak için bilinen derişimde çözeltiler cihaza okutulmuştur. Kalibrasyon yapıldıktan sonra hazırlanan un numunesi çözeltileri için ölçümler alınmıştır.

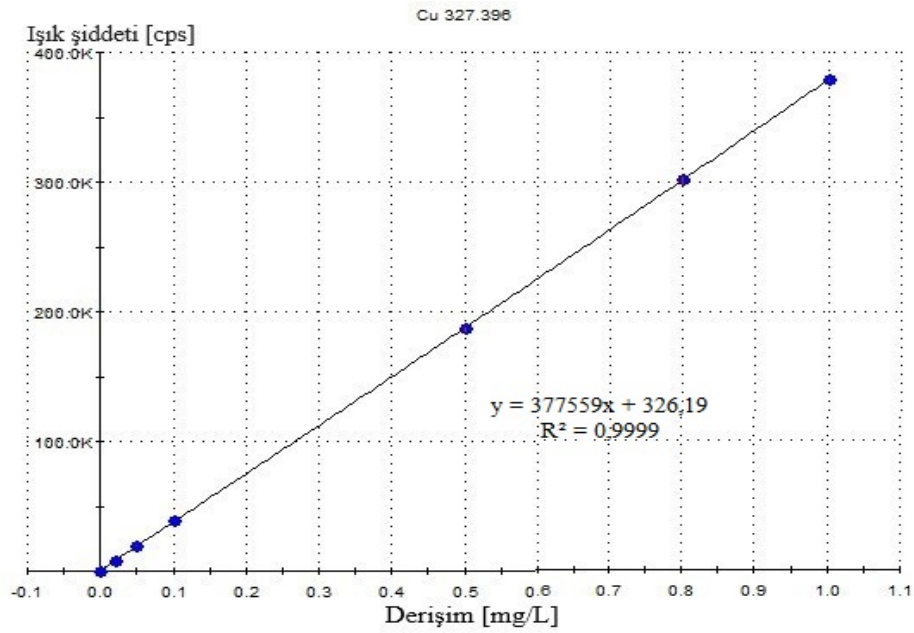
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1. Ağır Metaller İçin Kalibrasyon Grafikleri

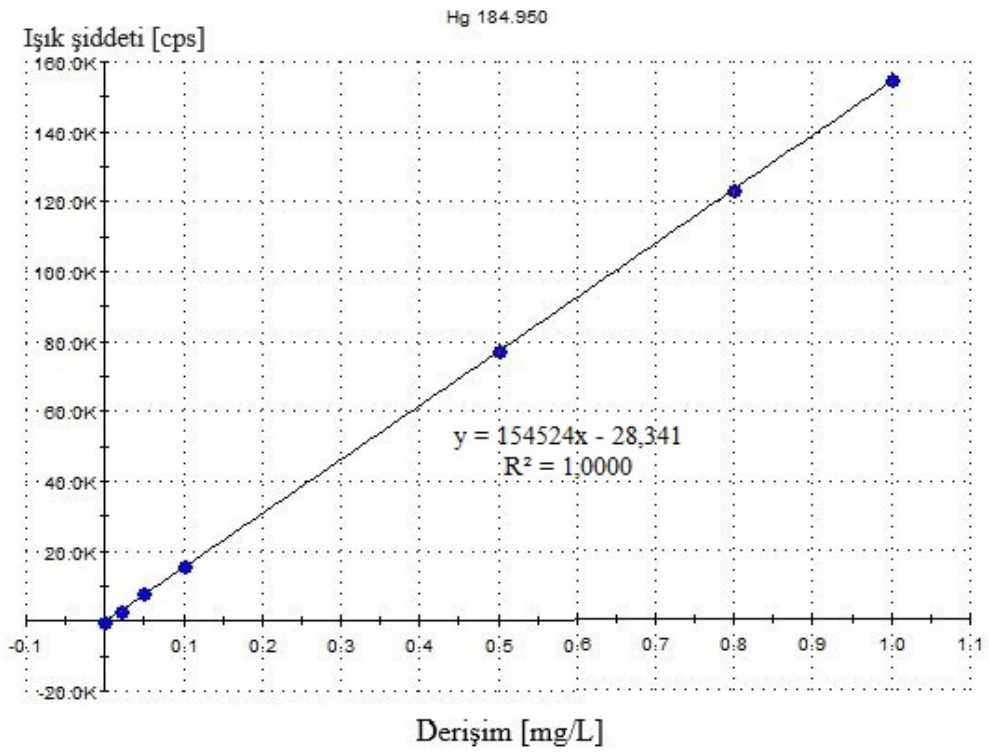
Ağır metaller için elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.1 - Şekil 4.5'de verilmiştir.



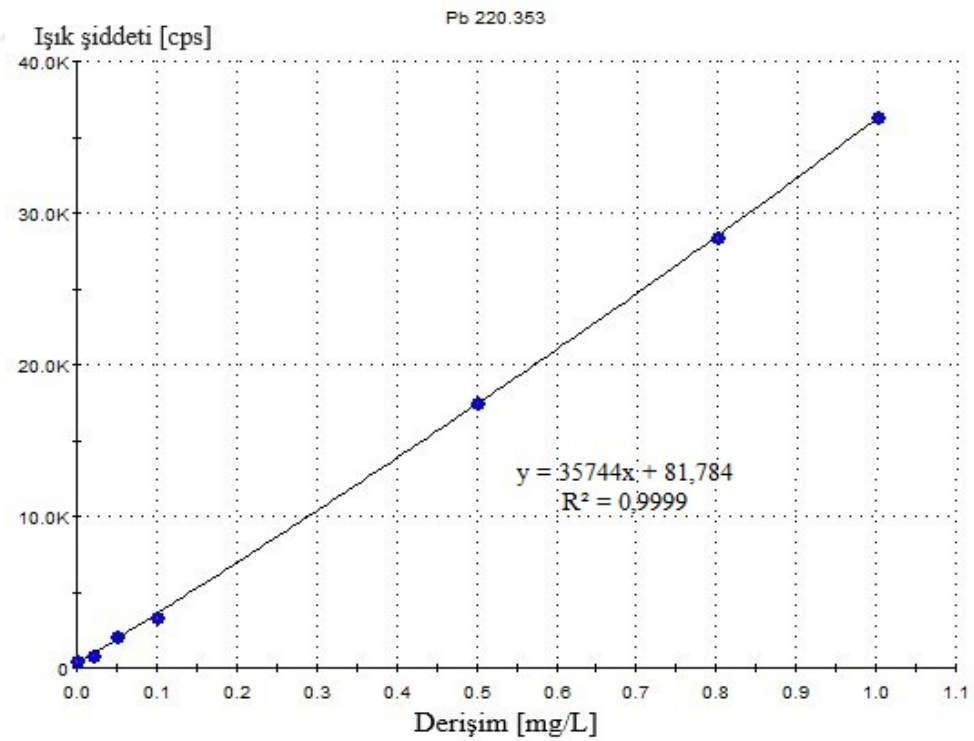
Şekil 4.1. Kadmiyum elementinin kalibrasyon grafiği



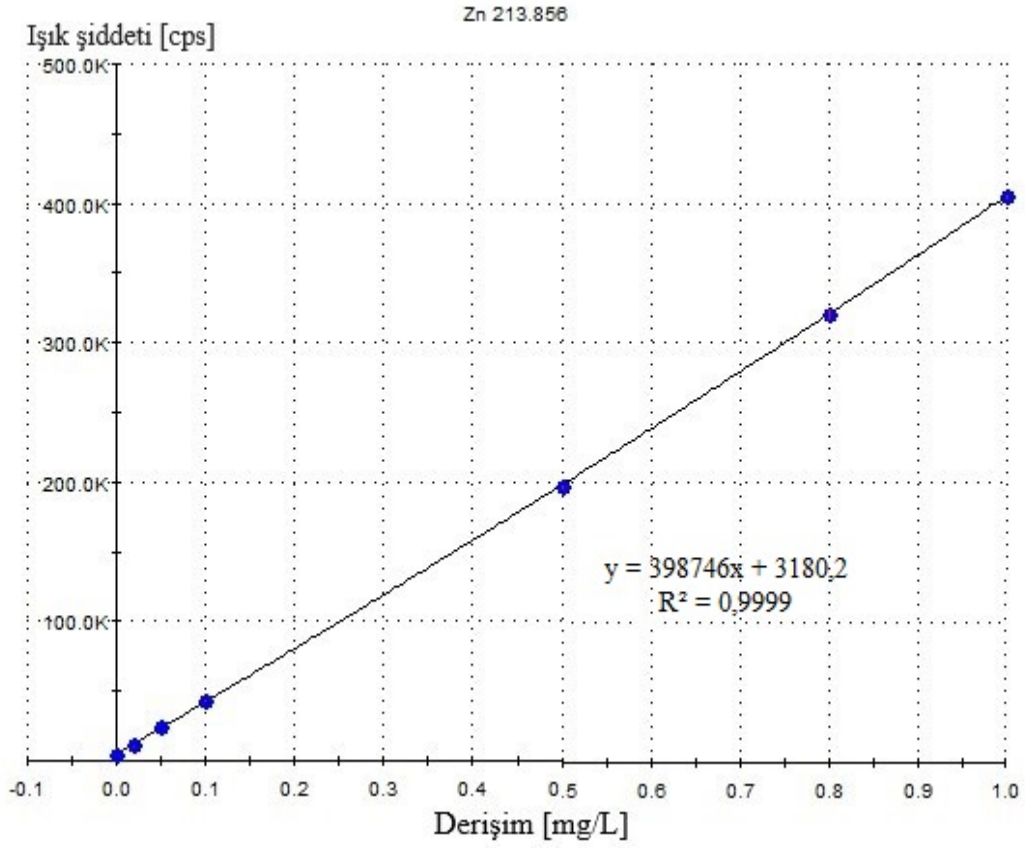
Şekil 4.2. Bakır elementinin kalibrasyon grafiği



Şekil 4.3. Cıva elementinin kalibrasyon grafiği



Şekil 4.4. Kurşun elementinin kalibrasyon grafiği



Şekil 4.5. Çinko elementinin kalibrasyon grafiğı

4.2 LOD (tespit sınırı) ve LOQ (alt tayin sınırı) Değerinin Hesaplanması

Analitik bir tekniğin, kantitatif sonuçlar verdiği aralığa çalışılabilir derişim aralığı denir.

Tespit Sınırı (Limit Of Detection, LOD): Bir analizde, en küçük sinyalin gözlendiği derişime tespit sınırı (gözlenebilme sınırı) denir ve LOD ile gösterilir.

$$\text{LOD} = 3 \text{ s/m} \quad (\text{Eş. 4.1})$$

Alt Tayin Sınırı (Limit Of Quantitation, LOQ): Bir analizde, kantitatif analizin yapıldığı en küçük derişime denir ve LOQ ile gösterilir.

$$LOQ = 10 s/m$$

(Eş. 4.2)

Burada s, on boş (blank) ölçüme karşılık gelen standart sapmadır ve m hazırlanan kalibrasyon çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimidir. Hazırlanan metotta elementler için LOD ve LOQ değerleri yukarıdaki formüllere göre hesaplanmıştır (Shrivastava ve ark., 2011). Genel olarak tespit sınırları katı numune malzemesinin seyreltme faktörüne bağlıdır. Numuneler 2 g tartılıp 100 mL'lik hacimlerde çalışıldığı için Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn'nun LOD ve LOQ değerleri 50 kat seyreltme için hesaplanmış ve Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. ICP-OES cihazı ile elde edilen elementlerin LOD ve LOQ değerleri

| Elementler | LOD (mg/kg) | LOQ (mg/kg) | R ² |
|------------|----------------|----------------|----------------|
| Cd | 0,075 | 0,250 | 0,9999 |
| Cu | 0,150 | 0,500 | 0,9999 |
| Hg | 0,075 | 0,250 | 1,0000 |
| Pb | 0,150 | 0,500 | 0,9999 |
| Zn | 0,150 | 0,500 | 0,9999 |

LOD: Tespit sınırı; LOQ: Alt tayin sınırı; R²: Kalibrasyon doğrusunun eğimi

LOD ve LOQ değerleri kullanılan kalibrasyonun güvenilir derişim ve doğruluk seviyeleriyle düşük derişimlerde sonuç üretebildiğini göstermektedir. Lineer katsayıların (R²) değerleri, analitik yanıt ile derişim ilişkisi içinde 0,9999 ile 1,0000 arasındaki değerlerde iyi bir doğrusallık göstermektedir.

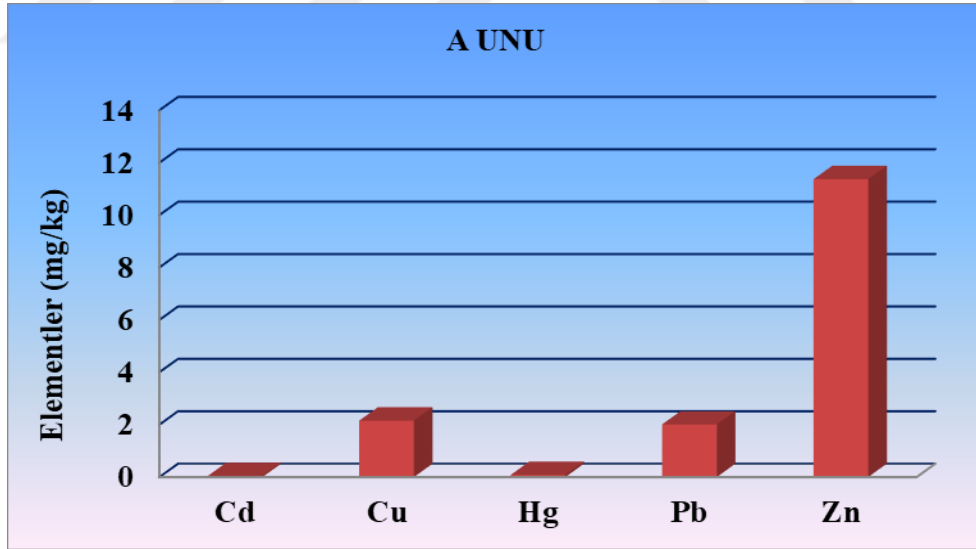
4.3 Un Numulerinden Elde Edilen Ağır Metal Derişimleri

İncelenen beş farklı buğday unu örneklerinde bulunan Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn elementlerinin derişimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelgedeki veriler 6 tekrar ölçümü kullanılarak sonuçlar ve standart sapma büyüklükleri ile birlikte hesaplanarak verilmiştir.

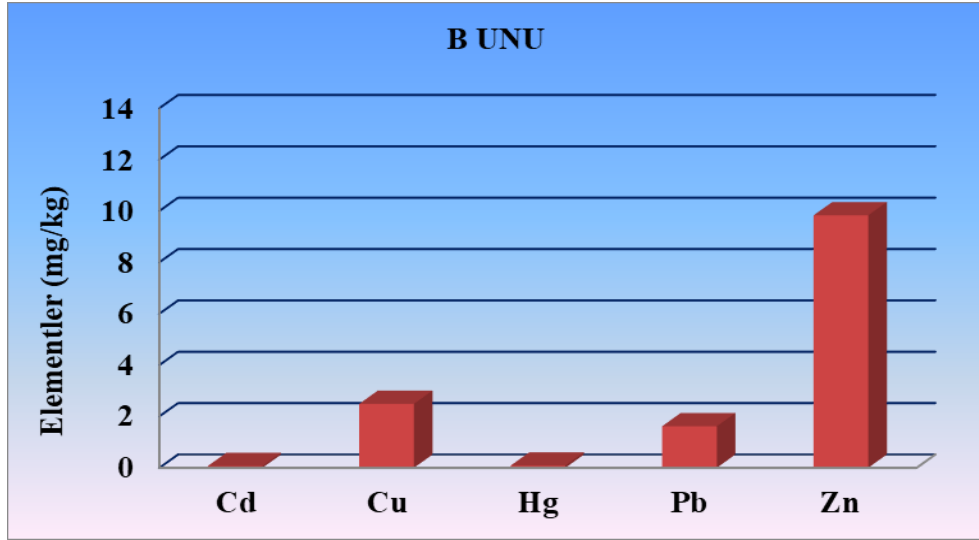
Çizelge 4.2. Un örneklerindeki elementlerin derişimi mg/kg
(ortalama \pm standart sapma, n =6)

| Un örnekleri | Cd(mg/kg) | Cu(mg/kg) | Hg(mg/kg) | Pb(mg/kg) | Zn(mg/kg) |
|--------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|--------------------|
| A unu | <0,075 | 2,155 \pm 0,111 | <0,075 | 2,009 \pm 0,562 | 11,374 \pm 1,102 |
| B unu | <0,075 | 2,488 \pm 0,128 | <0,075 | 1,617 \pm 0,774 | 9,831 \pm 1,361 |
| C unu | <0,075 | 2,897 \pm 0,155 | <0,075 | 1,574 \pm 0,582 | 13,467 \pm 1,457 |
| D unu | <0,075 | 3,073 \pm 0,164 | <0,075 | 2,201 \pm 0,672 | 13,599 \pm 1,172 |
| E unu | <0,075 | 3,182 \pm 0,203 | <0,075 | 1,915 \pm 0,772 | 14,706 \pm 1,824 |

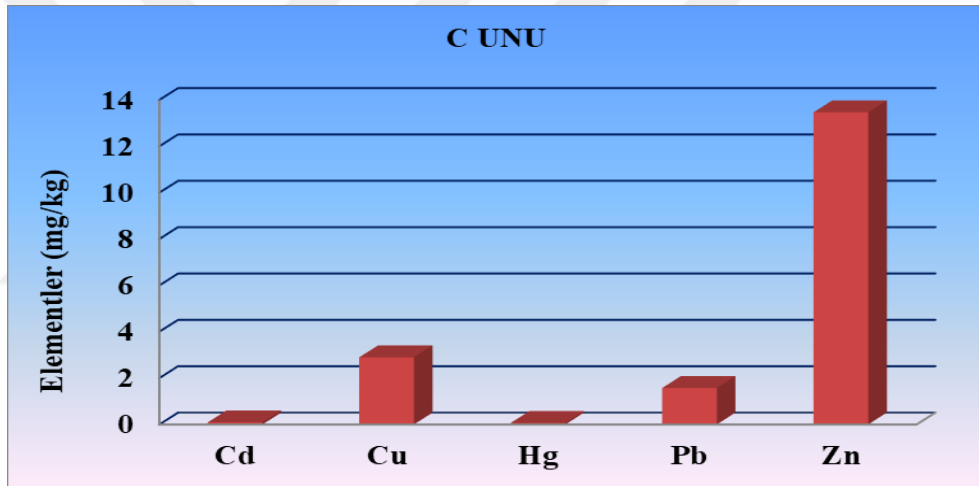
Çizelge 4.2'den elde edilen veriler sütun grafiği ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Aşağıda sırası ile Şekil 4.6 - Şekil 4.11'de beş un numunesi için ağır metallerin oranlarını gösteren grafikler mevcuttur.



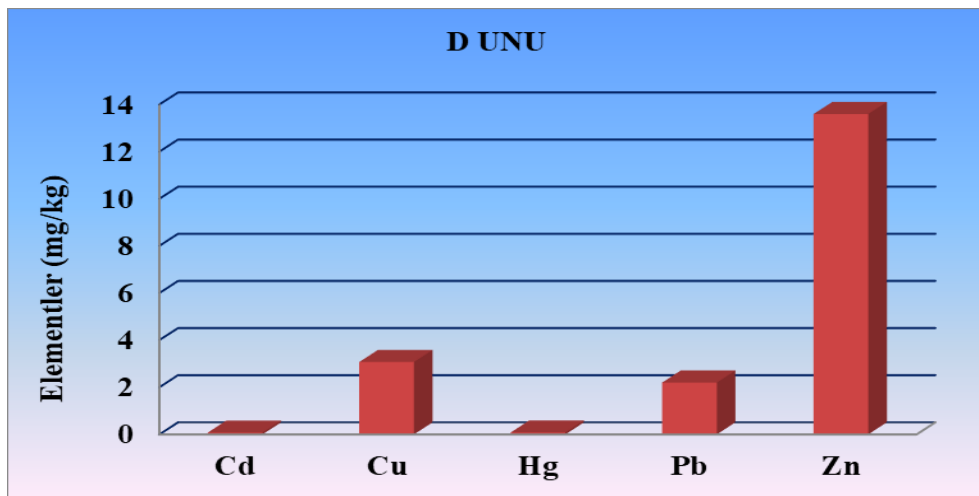
Şekil 4.6. A unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi



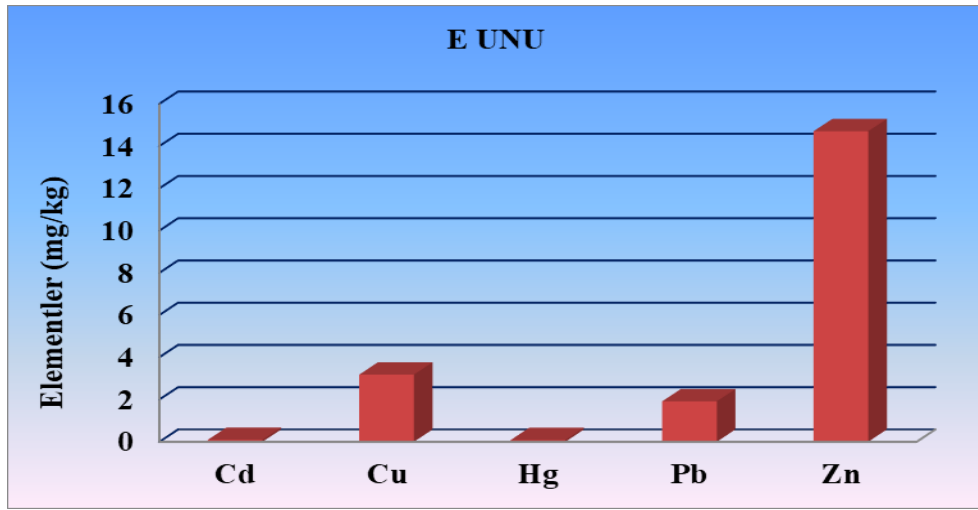
Şekil 4.7. B unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi



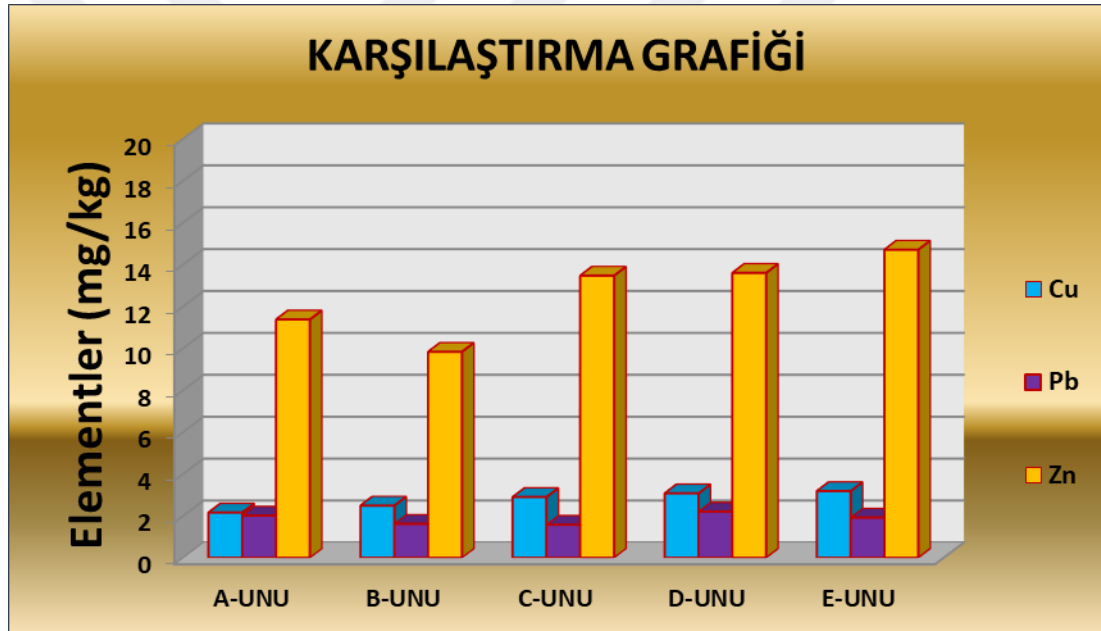
Şekil 4.8. C unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi



Şekil 4.9. D unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi



Şekil 4.10. E unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi



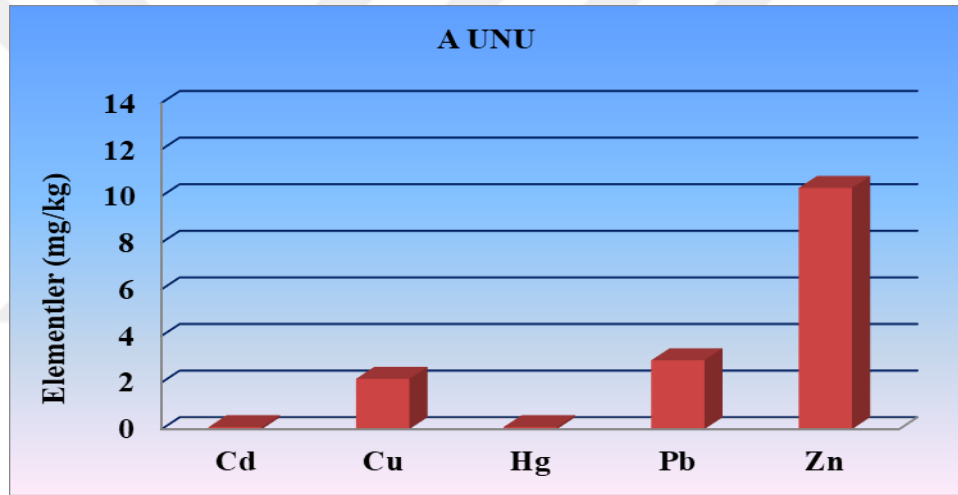
Şekil 4.11. Buğday unları için Cu, Pb ve Zn elementlerin karşılaştırılmalı sütun grafiği ile gösterimi

Yapılan analizlerden iki yıl sonra, daha önce seçilen beş un numunesinden ikisi (A ve B unları) piyasadan tekrar temin edilerek, beş ağır metal için yeniden analizler yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda Zn hariç, Cu elementinde sırasıyla A ve B unlarında % 0,32 ile % 0,20 oranında, Pb elementinde ise sırasıyla % 47,14, % 76,93 oranda bir artış görülmüştür. Tekrar çalışılan iki un numunesinde elde edilen

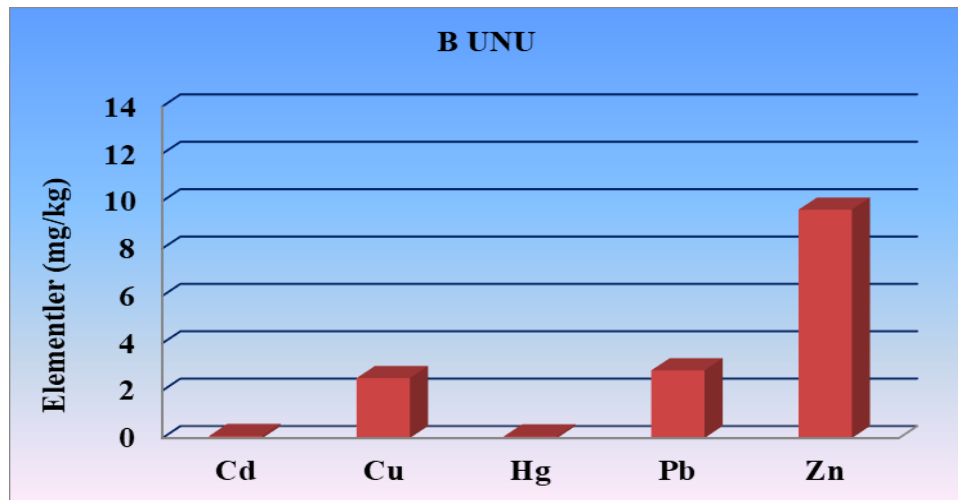
sonuçlar Çizelge 4.3’de verilmiştir. Ağır metallerin oranlarını gösteren grafikler Şekil 4.12 ile Şekil 4.13’de mevcuttur.

Çizelge 4.3. İki yıl sonra çalışılan A ve B un örneklerindeki elementlerin derişimi mg/kg (ortalama \pm standart sapma, n =3)

| Un örnekleri | Cd(mg/kg) | Cu(mg/kg) | Hg(mg/kg) | Pb(mg/kg) | Zn(mg/kg) |
|--------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|--------------------|
| A unu | <0,075 | 2,162 \pm 0,022 | <0,075 | 2,956 \pm 0,521 | 10,354 \pm 0,162 |
| B unu | <0,075 | 2,493 \pm 0,181 | <0,075 | 2,861 \pm 0,426 | 9,646 \pm 0,064 |



Şekil 4.12. İki yıl sonra çalışılan A unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi



Şekil 4.13. İki yıl sonra çalışılan B unu için elementlerin sütun grafiği ile gösterimi

4.4. Yöntemin Doğruluğu ve Geri Kazanımı Çalışması

Geliştirilen yöntem ile Cu, Pb ve Zn elementlerinin verdiği sonuçların doğruluğunu tespit etmek amaçlı metot üzerinde geri kazanım çalışması yapılmıştır. Cd ve Hg elementleri cihazın tespit limitlerinin altında kaldığı için geri kazanım çalışması yapılmamıştır.

Bu çalışma için 5 farklı un numunesinden 2 tanesi seçilerek, 4 farklı analiz numunesi olacak şekilde aynı deneysel aşamalardan geçerek (asit ve suda çözme işlemleri) numuneler hazırlanmıştır. Birer tane un numuneleri 100 mL'lik balonlara aktarıldıktan sonra ultra saf su ile hacim çizgisine tamamlanıp analiz için süzülmüştür. Diğer üç un numunesi ise 100 mL'lik balonlara aktarıldıktan sonra içerisine kalibrasyon eğrisinin en üst limitini geçmeyecek şekilde 0,2 ppm Cu, Pb ve Zn elementleri ilave edilerek hacim çizgisine kadar ultra saf su ile tamamlanıp analiz için süzülmüştür. Cihazın kalibrasyonu yapıldıktan sonra önce sadece un numunelerinin olduğu süzüntüler, sonra içerisine 0,2 ppm (un+0,2ppm) Cu, Pb ve Zn ilâve edilen süzüntüler cihazda okutulmuştur. Her bir süzüntü için 3 ölçüm alınarak ilave edilen miktarlar kadar artış olup olmadığı gözlemlenerek yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Cu, Pb ve Zn için 0,2 ppm derişim değerleri sırasıyla (numune derişimleri çıkarılmış hali) 0,199; 0,202 ve 0,201 ppm olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada hedeflenen elementlerin her birinin spesifik geri kazanımları Çizelge 4.4'den de görüldüğü gibi % 99,5 ile % 101 olarak bulunması, kalibrasyondan ve yöntemimizden gelen herhangi bir bulaşma olmadığını ve analiz sonuçlarını etkilemediğini göstermektedir. Geliştirilen yöntem güvenilir ve rutin olarak uygulanabilir özelliktedir.

Çizelge 4.4. Kalite kontrol standartları ile belirlenen ağır metaller için geri kazanım

| STD-QC | Cu | Pb | Zn |
|----------------|------|-----|-------|
| % Geri Kazanım | 99,5 | 101 | 100,5 |

4.5 Literatürdeki Benzer Çalışmalar ile Yapılan Karşılaştırmalar

Ülkemizde en fazla üretilen tarım ürünü olması sebebiyle bölgemizde yetişen buğday unlarında ağır metal analizi yapmak ve bu değerlerin insan sağlığına herhangi bir etkisi olup olmadığını araştırmak bu çalışmanın yapılmasına sebep olmuştur.

Elde edilen sonuçlar literatür bulguları ile karşılaştırılmış ve Çorum'da üretilen unlarda belirlenen ağır metal miktarlarının; Cd, Hg ve Zn elementlerinin sınır değerleri aşmadığı, Cu elementinin sınır değerlerde olduğu, Pb elementinde ise sınır değerleri aştığı tespit edilmiştir. Sonuçlar, Çorum bölgesel kirlenici faktörleri göz önüne alınarak bölgeye, buğday çeşitine göre değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.5. Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn ağır metalleri için literatürdeki veriler (mg/kg)

| Kaynak | Cd | Cu | Hg | Pb | Zn | Yazar |
|------------------|--|--|--------------------|---|---|------------------------|
| Pakistan | 10,5 | 2,42-4,12 | - | 0,525-0,879 | - | Shar ve ark., 2002 |
| Çin | - | 1,5-2,8 | - | - | 7,2-12,7 | Tang ve ark., 2008 |
| Brezilya | - | 1,1-2,8 | - | - | 5,1-13,9 | Araujo ve ark., 2008 |
| Tayvan | 0,017-0,018 | - | - | Tespit limiti altı | - | Chen ve Jiang, 2009 |
| Brezilya | - | 0,88-0,92 | - | - | 2,9-3,2 | Nardi ve ark., 2009 |
| Brezilya | - | 1,1-1,6 | - | - | 6,0-8,8 | Lima C. ve ark., 2010 |
| Gana | Gana 0,25 Türkiye 0,6 | Tespit limiti altı | Tespit limiti altı | Gana 0,22- Türkiye 0,34 | Gana 1,88 - Türkiye 3,24 | Doe ve ark., 2013 |
| İspanya | 0,023-0,027 | 2,275- 2,866 | - | 0,037-0,056 | 6,154-6,314 | Tejera ve ark., 2013 |
| New York | 0,05 0,06(öğütül müş buğday tanesi) | 2 6,48(öğütül müş buğday tanesi) | - | <0,2 0,7(öğütül müş buğday tanesi) | 11,6 51,66(öğütül müş buğday tanesi) | Martins ve ark., 2015 |
| Brezilya | - | 0,33-15,48 | - | - | <0,01- 5,48 | Gomes ve ark., 2017 |
| Avusturya | 0,015-0,020 | 1,4-1,8 | <0,002 | <0,004 | 7,4-13 | Ertl ve Goessler, 2018 |

Not: (-) ile gösterilen ağır metallere bakılmamıştır.

İncelenen unlar Çorum bölgesinde üretildiği için beş farklı buğday ununda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Çorum buğday unu numunelerinde ağır metal derişimleri karşılaştırıldığında, Zn derişiminin tüm un örneklerinde diğer elementlere göre yüksek çıktığını göstermiştir. İkinci en yüksek oran ise Cu ve Pb elementlerinde görülmektedir. Buğday unlarının bütün çeşitlerinde ağır toksik etkisi olan Cd ve Hg elementlerine rastlanmamıştır. Yaş ağırlıklar göz önünde bulundurulduğunda bütün unlarda Cu elementi için bulunan değerler insan organizmasının günlük element gereksiniminde belirtilen sınırlar arasında kalmaktadır. Pb elementi ise un numunelerinde adı geçen yönetmeliğe göre kabul edilen sınır değerler arasında değildir. Zn elementinin belirlenen miktarı yine sınır değerler arasında olup vücudumuz için gerekli olan miktarı karşılamak açısından faydalıdır.

Avrupa Komisyonu, tahıllardaki kadmiyum derişimi için maksimum bir değer belirlemiştir. Özellikle buğdayda bu değer yaş ağırlık olarak 0,2 mg/kg'dır (Anonim, 2014). Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'ne göre de bu değer 0,2 mg/kg'dır (Anonim, 2018c). Un örneklerinde kadmiyum derişimi cihazın tespit limitleri altında kalmıştır. Bildirilen literatür derişimleri Çizelge 4.5'de 0,015 mg/kg ile 0,73 mg/kg arasında değişmektedir. Evsel arıtma çamuru ile değiştirilen toprakta yetiştirilen buğday için en yüksek derişim 0,428 ile 0,897 mg/kg arasında bulunmuştur (Jamali ve ark., 2009).

Bakır derişimi çoğunlukla 0,05 ile 2,0 mg/kg arasında değişmek üzere birçok besinde bulunmaktadır. Tahıl ürünleri ve çerezler yüksek oranda bakır içerebilir (Türközü ve Şanlıer, 2012). Diğer elementlere kıyasla, bakır derişimleri 2,155 ile 3,182 mg/kg arasında dar bir aralıktadır. Bulgularımız, rapor edilen buğday unu literatürü değerleri Çizelge 4.5'de 0,88 ile 4,12 mg/kg arasında iyi bir uyum içindedir.

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'ne göre buğday unlarında bulunması gereken cıva elementi maksimum 0,1 mg/kg yaş ağırlıktır. Literatürde ağırlıklı olarak balık ve diğer deniz ürünleri olmak üzere çeşitli gıdalarda tespit edildiğine dair

verilerin olduğu cıva elementine çalışmamızda incelenen beş farklı buğday ununda rastlanması beklenmediği gibi tespit edilebilir düzeyde de bulunmamıştır. Yapılan diğer çalışmalarda da Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi cıva elementine rastlanmamış ya da ölçüm tespitlerinin altında kalmıştır.

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği’ne göre buğday unlarında bulunması gereken kurşun elementi maksimum 0,2 mg/kg yaş ağırlıktır. Çorum bölgesinde üretilen ve incelenen buğday unları çeşitlerinde kurşun derişimi 1,352±0,58–1,901±0,67 mg/kg (yaş ağırlık) arasında önemli oranda yüksek değerlere rastlanmıştır. Bu sonuçlara benzer olarak, literatürde bildirilen bazı derişimler, Avrupa Komisyonu tarafından verilen sınırın oldukça üzerindedir. Literatür verileri 0,002 ile 1,6 mg/kg arasında değişmektedir (Wolnik ve ark., 1983; Shimbo ve ark., 2001; Ekholm ve ark., 2007; Huang ve ark., 2008; Bermudez ve ark., 2011; Vrček ve Vinković Vrček, 2012; Podio ve ark., 2013; Akinyele ve Shokunbi, 2015). Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi Pakistan’da yapılan bir çalışmada buğday ununda 0,525-0,879 mg/kg arasında kurşun değerine rastlanmıştır (Shar ve ark., 2002). Gana bölgesinde yapılan bir diğer çalışmada Türkiye’den gelen buğday unlarında 0,34 mg/kg kurşun tespit etmişlerdir (Doel ve ark., 2013). Literatürde evsel atık suların karıştığı toprakta yetişen buğdaylar için 19,9–22,6 mg/kg ile en yüksek derişimler bildirilmiştir (Jamali ve ark., 2009). Ayrıca Karataş ve arkadaşları Konya bölgesinde atık sular ile sulanan arazilerdeki toprak ve bitkide ağır metal birikmesini tespit etmek amacıyla yaptığı çalışmada buğday tanesinde 1,63 mg/kg kurşun değerine rastlamışlardır (Karataş ve ark., 2007).

Beş farklı buğday unu ürünlerinde çinko 9,831-14,706 mg/kg (kuru) değerleri arasında elde edilmiştir. Yayınlanmış çinko derişimleri Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi buğday unlarında 1,88-13,9 mg/kg olarak bulunmuştur. Çinko vücut için gerekli en önemli eser elementlerden biridir. Çinko elementinin en önemli sağlayıcıları et, peynir, tahıllar ve tahıl ürünleridir.

Elde edilen deney sonuçlarına kıyasla Orecchio ve arkadaşları çölyak hastaları için

glutensiz buğday unlarında ağır metal derişimlerinin oldukça düşük değerlerde olduğu tespit etmişlerdir.

Deney sonuçları literatürde bildirilen değerler ile uyum içerisinde dir. Ancak toprak kirliliğine bağlı olarak yetiştirilen mevcut buğdayların da yüksek derişimde metal içerdiği ve aynı zamanda incelemeler sonucunda da öğütölmüş buğday unlarında ağır metal derişimlerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu kirlilik arasında buğday tanelerine geçen maksimum miktar en fazla kurşun elementindedir. Çünkü kurşun doğada bulunma olasılığı yüksek bir elementtir ve doğadaki yaygınlığı son derece fazladır. Bunun yanı sıra doğada kurşun sülfür (PbS) halinde bulunur ve bu yapıdan asit yağmurları yardımı ile toprakta son derece hareketli hale geçer. İki yıl sonra tekrarlanan çalışma sonuçlarında da buğday unlarında kurşun derişiminin arttığı gözlemlenmiştir. Bu ağır metallerin biyobozunurluğu uzun zaman alacağından Pb, Hg ve Cd'nin varlığının izlenmesi gerekmektedir.

Uluslararası Atom Enerji Ajansı tarafından değişik besinler üzerinde yapılan çalışmada, bulaşma riski açısından üzerinde hassasiyetle durulması gereken elementler arasında As elementi de önemli bir yere sahiptir. Arsenik senelerden beri bilinen oldukça zehirli bir elementtir. En çok bilinen kullanımı fare zehiri imalatıdır. Ayrıca öbür zararlı böceklerin öldürölmesinde de kullanılan ilaçların da ana maddesidir. Cinayet ve intihar gibi kriminal durumlarda da yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Bu nedenle iki yıl sonra yapılan çalışmada buğday unlarında As elementinin varlığına ICP-OES cihazı ve Spectro marka XEPOS model XRF spektrometre cihazında bakılmıştır. As elementi derişimi ICP-OES cihazının tespit limitlerinin altında kalırken, XRF cihazında da <0,1 µg/g değerinde varlığına rastlanmamıştır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışma çevre ve insan sağlığı açısından önemli ve gerekli bir çalışmadır. Dünyanın birçok yerinde un insanlar için oldukça besleyici ve yararlı olmakla birlikte, ciddi sağlık risklerinin muhtemel nedenleri olabileceğinden, düzenli olarak yoğun metal derişimlerini izlemek de önemlidir. Bu alanda yapılan çalışmaların son 15 yılda artış gösterdiği dikkat çekmektedir. Ancak Türkiye’de bu tür çalışmalar çok azdır. İnsan sağlığı ve çevre kirliliği açısından sınır değerlerin belirlenebilmesi ve değerlendirmelerin istatistik açıdan desteklenmesi amacıyla bu tür çalışmalara ağırlık verilmesi gerekmektedir.

Buğday unlarının ağır metaller tarafından kontaminasyonu, insanlar için ciddi bir tehdit oluşturabilir. Çünkü toksinler biyobozunur değildir; doğada kalırlar ve besin zincirine geçerler. Ağır metallerin de gıdalara bulaşma kaynaklarını genel olarak nitelendirecek olursak toprak, kimyasal tarım maddeleri ve gübreler, endüstriyel kirlilik, hava kirliliği, atık sular, lağım atıkları, işleme ekipmanları, pişirme araç ve gereçleri, paketlenme ve kutulama işlemi olarak sınıflandırılabiliriz. Un numunelerinde Cu, Pb ve Zn ağır metallerin kirliliğinin artmasında en önemli sebebin çevre kirliliği ve üretim aşamasında muhtemel bulaşıcılık olduğunu düşünmekteyiz.

Toprak, su ve iklim; bu üç faktör tarımsal üretimin ana bileşenidir. Çevre kirliliği de hava, su ve toprak kirliliği olarak üçlü bir çember içerisinde doğada oluşmakta ve insanında dahil olduğu tüm ekosistemi etkilemektedir. Toprak ve suyun, insani faaliyetler ve doğal kaynaklardan dolayı kirlenme riski vardır. Bilinçsiz su kullanımı ve toprak üstü faaliyetleri hem toprak hem de su kalitesini doğrudan etkilemektedir. Çorum ve çevre illerde yer almak üzere sanayi bakımından daha ağırlıklı olduğundan endüstriyel atıklar yer altı ve içme sularına oradan da toprağa ve havaya da karışabilmektedirler. Toprak kirliliği gerek hava kirliliği, gerekse su kirliliğinin doğada son noktasını oluşturmaktadır. Sonuçta ağır metaller, kontamine olmuş topraklarda yapılan bitkisel üretimler ve meraların da kirlenmesi ile gıda zincirine dahil olmakta, tüm canlı sistemlerini etkilediği gibi insan sağlığını da olumsuz olarak

etkilemektedir. İnsanoğlunun dengeli bir şekilde beslenmesi ve yaşamını sürdürebilmesi, ancak toprak, su ve havanın temiz kullanılmasına bağlıdır.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığının 2016 verileri üzerinden hazırladığı ve 2018 yılında yayınladığı Türkiye Çevre Sorunları ve Öncelikli Değerlendirme Raporu'na göre; ülke genelinde, 30 ilde su kirliliği, 26 ilde hava kirliliği, 21 ilde atıklar öncelikli çevre sorunları olarak ifade edilmiştir. Bu durumun her geçen gün daha da kötüye gittiği görülebilmektedir. Bu rapora göre su kirliliği 1.sırada yer almaktadır. Su kirliliği olan il sayısının toplamı 76'dır. Su kirliliğinin birinci öncelikli sorun olduğu illerin yer aldığı havzalar ise Meriç-Ergene, Marmara, Susurluk, Gediz, Kızılırmak-Yeşilirmak, Doğu Karadeniz, Çoruh ve Van Gölü Havzalarıdır. Çorum su kirliliği açısından 2. öncelikli sorun olduğu iller arasındadır.

Çorum ve çevre iller de yer almak üzere Kızılırmak ve Yeşilirmak havzası su kirliliğinin kaynakları, evsel ve endüstriyel kaynaklı atık suların arıtılmadan Yeşilirmak ve yan kollarına boşaltılmaları, tarımda kullanılan zirai ilaçlardan ve tarımsal gübrelerin aşırı kullanılmasından kaynaklı atıklar, hayvansal atıklar (gübre), kanalizasyon şebekelerinin derelere verilmesi, atık su arıtma tesislerinin yeterli sayıda olmaması, aynı zamanda bazı organize sanayi bölgelerine ait arıtma tesislerinin olmaması başlıca sebepleridir. Yapılan araştırmaların çoğunda da sanayi atıklarının direk olarak çevre sularına bırakıldığı konusunda çok fazla makale vardır.

Hava kirliliği de çevre sorunu olarak ikinci sırada yer almaktadır. Çorum ise hava kirliliği açısından 1. öncelikli çevre sorunu olduğu iller arasındadır. Çorum çevresi tepelerle çevrili olan bir ildir. Hava kirliliğinde hem bu etken, hemde sanayi bakımından çimento, toprak sanayii (tuğla kiremit vb.) ve şeker fabrikalarının yerleşim alanı yanında bulunması etkili olmaktadır. Bunun yanında doğalgaz kullanımına geçilmesine rağmen evsel ısınma amaçlı kömür kullanımı da hava kirletici etkenlerin başında yer almaktadır.

Toprak kirliliği de bir diğer etmen olarak karşımıza çıkmaktadır. Çorum ili olarak toprak kirliliğine neden olan kaynaklar arasında hayvancılık atıkları, aşırı gübre ve

tarım ilacı kullanımı, plansız kentleşme ve depolanan evsel katı atıklar yer almaktadır (Anonim, 2018e). Günümüzde evrensel bir problem halini alan toprak kirliliği de gelişmekte olan ülkemizde henüz yeterince önlem alınmadığı için kirli topraklarda yetişen ürünlerdeki ağır metallerin besin zincirine girerek diğer canlılara dolaylı yoldan zarar vermeleri muhtemeldir. Diğer kirlilik sebepleri ise kimyasal atıklar, erozyon ve doğal çevrenin tahribatı olarak sıralayabiliriz.

Buğday ve buğday unlarına farklı bir açıdan bakacak olursak; bir zamanlar dünyanın tahıl ambarı olarak bilinen Türkiye’de, son 15 yılda uygulanan yanlış tarım politikaları nedeniyle, buğday üretiminde ciddi sorunlar yaşanmaktadır. Türkiye’de son 20 yılda ekilen toprak alan miktarı giderek azalırken, üretim hep 20 milyon ton ile 21 milyon ton arasında sınırlı kalmıştır. Ülkemizin nüfusu 20 yılda 20 milyon kişi olarak artış gösterirken, üretimin yerinde sayması buğday üretiminde buğdayın yurt dışından ithal edilmesini zorunlu hale getirmiştir. Rusya, Almanya, Fransa, Ukrayna’dan buğday ithal edilmektedir. Ülkemizin topraklarının giderek verimsizleşmesiyle birlikte kaliteli buğday üretimi azaldığı için bu ülkelerden alınan buğdaylarla buğday unları üretilmektedir. Yalnızca Çorum bölgesi değil Türkiye genelinde hem yurt dışından alınan hem de ülkemizde yetiştirilen buğdayların ağır metal içerikleri hakkında geniş çaplı araştırmalar yapılmalıdır. Çünkü unlardaki ağır metal derişimleri un elde edilmesi amaçlı kullanılan buğdayların yetiştığı bölgeye, kimyasal tarım maddeleri ve kullanılan gübrelere, işleme ekipmanlarına göre farklılıklar gösterebilir.

Unlarda ağır metal miktarlarının kirlilik boyutuna ulaşp ulaşmadığının kontrol edilmesi için bu tür analizlerin belli aralıklarla yapılması önerilir. İnsan sağlığı ve çevre kirliliği açısından, insan-çevre arasındaki dengeyi sağlayan şartların bozulmaması için ağır metallerin birçok alanda takibinin yapılarak sorunların giderilmesi gerekir. Gerekli önlemler alınmazsa bu durum ilerleyen yıllarda insan sağlığını tehdit edecek boyutlara ulaşabilir.

KAYNAKLAR

- Afoakwa, E.O., 2008. Melamine Contamination of Infant Formula in China: The Causes, Food Safety Issues and Public Health Implications . AJFAND Online Journal, 8(4), 1-9.
- Akinyele, I.O., Shokunbi, O.S., 2015. Concentrations of Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb, Ni in selected Nigerian tubers, legumes and cereals and estimates of the adult daily intakes. Food Chemistry, 173, 702–708.
- Algül, I., Kara, D., 2014. Determination and chemometric evaluation of total aflatoxin, aflatoxin B1, ochratoxin A and heavy metals content in corn flour from Turkey. Food Chemistry, 157, 70-76.
- Alkış, İ.M., 2011. Türk Şaraplarında Ağır Metallerin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Altıntig, E., Altundağ, H., Tuzen, M., 2014. Determination of multi element levels in leaves and herbal teas from Turkey by ICP-OES. Bull Chem Soc Ethiop, 28, 9–16.
- Anonim, 1996. Trace elements in human nutrition and health. Dünya Sağlık Örgütü, Cenevre, 1-22 p.
- Anonim, 2009. Buğday ve Buğday Tarımı Hakkında Genel Bilgiler, <https://www.trakkulup.net/showthread.php/18270-bugday-ve-bugday-tarimi-hakkinda-genel-bilgiler> (10.02.2016).
- Anonim, 2010. Ağır metaller ve insan sağlığına etkileri. <http://hastaneciyiz.blogspot.com/2010/11/agir-metaller-ve-sagliga-etkileri.html> (23.10.2018).
- Anonim, 2011. International / National Standards for Heavy Metal in Food, <https://www.govtlab.gov.hk/g/texchange/Stds%20for%20heavy%20metals.pdf> (10.05.2017).
- Anonim, 2012. Mercury in food-EFSA updates advice on risks for public health, <http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/121220> (22.10.2018).
- Anonim, 2013. Un ve Unlu Mamullerdeki Analizler 2, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara, 12-13.
- Anonim, 2014. The European Commission. Commission Regulation (EU) No 488/2014 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in foodstuffs. Off J Eur Union, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32014R0488> (05.11.2017).

- Anonim, 2018a. 2018 yılı Buğday Raporu. Ziraat Mühendisleri Odası, <http://www.tarim.com.tr/2018-Bugday-Raporu-Yayimlandi,39559h> (05.12.2018).
- Anonim, 2018b. BUĞDAY RAPORU - 2018, http://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=30125&tipi=17&sube=0 (05.12.2018).
- Anonim, 2018c. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, [https://kms.kaysis.gov.tr/\(X\(1\)S\(qpb5vk1hzpr51uzrnpcjpdj5\)\)/Home/Goster/40875](https://kms.kaysis.gov.tr/(X(1)S(qpb5vk1hzpr51uzrnpcjpdj5))/Home/Goster/40875) (14.12.2018).
- Anonim, 2018d. Tarım ve orman bakanlığından: Türk Gıda Kodeksi Buğday Unu Tebliği (TEBLİĞ NO: 2013/9)'nde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğ (TEBLİĞ NO: 2018/39), <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2018/10/20181009-6.htm> (10.10.2018).
- Anonim, 2018e. Türkiye Çevre Sorunları ve Öncelikleri Değerlendirme Raporu (2016 yılı verileriyle). T.C. ÇEVRE VE ŞEHİRCİLİK BAKANLIĞI, Ankara, 6-139s.
- Araujo, R.G.O., Dias, F., Macedo S.M., Dos Santos W.N.L., Ferreira S.L.C., 2007. Method development for the determination of manganese in wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry. Food Chemistry, 101, 397-400.
- Araujo, R.G.O., Macedo, S.M., Korn, M.D.A., Pimentel, M.F., Bruns, R.E., Ferreria S.L.C., 2008. Mineral composition of wheat flour consumed in Brazilian cities. Journal of the Brazilian Chemical Society, 19(5), 935-942.
- Bakır, A., 2016. Van Gölü'ne Dökülen Akarsuların Geçtiği Alanlardaki Su ve Çamur Örneklerinde, Ağır Metal Miktarlarının Farklı İklim Koşullarındaki Değişimlerinin İncelenmesi. Yüksek lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Bakırcıoğlu, D., Kurtuluş, Y.B., 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.
- Başgel, S. Erdemoğlu, SB., 2006. Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey. Sci Total Environ, 359, 82-89.

- Baysal, A., 2011. Beslenme. 11. Baskı. Ankara, Hatiboğlu Basın ve Yayım San. Tic. Ltd. Şti.
- Bermudez, G., Jasan, R.C., Plá, R., Pignata, M. L., 2011. Heavy metal and trace element concentrations in wheat grains: assessment of potential non-carcinogenic health hazard through their consumption. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 264–271.
- Bertini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J., Valentine, J.S., 1994a. *Bioinorganic chemistry*. University Science Books Mill Valley, California, 508.
- Bertini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J., Valentine, J.S., 1994b. *Bioinorganic chemistry*. University Science Books Mill Valley, California, 37-106.
- Chen, F., Jiang, S., 2009. Slurry sampling flow injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of As, Cd and Hg in cereals. *J. Agric. Food Chem.*, 57(15), 6564-6569.
- Cortes, T.E., Das, H.A., Fardy, J.J., bin Hamzah, Z., Iyer, R.K., Sun, L., Leelhaphunt, N., Muramatsu, Y., Parr, R.M., Qureshi, I.H., 1994. Toxic heavy metals and other trace elements in foodstuffs from 12 different countries. An IAEA coordinated research program. *Biological Trace Element Research*, 43-45:415-422.
- Çevik, G., 2018. ICP (Inductively Coupled Plasma), <https://slideplayer.biz.tr/slide/2910377/> (11.10.2018).
- Doe, E.D., Awua, A.K., Gyamfi, O.K., Bentil, N.O., 2013. Levels of selected heavy metals in wheat flour on the ghanaian market: a Determination by Atomic Absorption Spectrometry. *American Journal of Applied Chemistry*, 1(2), 17-21.
- Duffus, J.H., 2002. Heavy metals a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793-807.
- Ekhholm, P., Reinivuo, H., Mattila, P., Pakkala, H., Koponen, J., Happonen, A., Hellström, J., Ovaskainen, M., 2007. Changes in the mineral and trace element contents of cereals, fruits and vegetables in Finland. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20(6), 487–495.
- Ertl, K., Goessler, W., 2018. Grains, whole flour, white flour, and some final goods: an elemental comparison. *European Food Research and Technology*, 11, 2065-2075.
- Garcia-Villanova, B., Guerra, E.J., 2005. Cereales y productos derivados. In *Tratado de nutricion, Tomo II: Composicion y Calidad Nutritiva de los Alimentos*. Gil A. Eds., Ed. Accion Medica Grupo, 177-228.

- Gomes, B.S., Pereira Junior, J.B., Nunes, P.O., Lemos, M.S., Dantas Filho, H.A., Dantas, K.G.F., 2017. Assessment of the Concentration of Trace Elements in Cassava Flour (*Manihot esculenta* Crantz) by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Revista Virtual Quimica*, 9(4), 1699-1711.
- Gomez, M.R., Cerutti, S., Sombra, L.L., Silva, M.F., Martinez, L.D., 2017. Determination of heavy metals for the quality control in Argentinian herbal medicines by ETTAS and ICP-OES. *Food Chem Toxicol*, 45, 1060-1064.
- Gökgöz, B., Girgin, E., 2016. ICP-İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi, <http://inovatifkimyadergisi.com/inovatif-kimya-dergisi-sayi-34> (29.10.2016).
- Heinzl, A., Reinhardt, G.A., 1996. *Chemie und umwelt*. 4. Aktual Isierte und Erweiterte Auflage, Vieweg, 233-235.
- Hongxing, Z., Yu-Kui, R., 2011. Determination of trace elements, heavy metals and rare earth elements in corn seeds from Beijing by ICP-MS simultaneously. *E-Journal of Chemistry*, 8-2, 782-786. phosphorus removal. *Water research*, 92, 131-139.
- Huang, M., Zhou, S., Sun, B., Zhao, Q., 2008. Heavy metals in wheat grain: assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China. *Sci Total Environ*, 405(1-3), 54-61.
- Jamali M.K., Kazi T.G., Arain M.B., Afridi H.I., Jalbani N., Kandhro G.A., Shah A.Q., Baig J.A., 2009. Heavy metal accumulation in different varieties of wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in soil amended with domestic sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3), 1386-1391.
- Kara, S., 2016. Ağır metallerin periyodik tablodan tanımı ve kaynakları, <https://www.slideshare.net/karasezer1/air-metallerin-periyodik-tablodan-tanimi-ve-kaynaklari> (17.02.2019).
- Karataş, M., Güler, E., Dursun, Ş., Özdemir, C., Argun, M.E., 2007. Konya Ana Tahliye Kanalının Çengelli Bölgesi Tarım Topraklarında ve Buğdayda Cu, Cr, Ni ve Pb Derişimlerinin Belirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergi*, 29, 91-99.
- Karcık, H., Taşan, M., 2018. Çeşitli Organik Kuruyemişlerin Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 15(02), 101-111.
- Lima, D. C., Santos, M.P., Araujo, R.G.O., Scarminio, L. S., Burns R. E., Ferreria, S.L.C., 2010. Principal component analysis and hierarchical analysis for homogeneity evaluation during the preparation of a wheat flour laboratory

reference material for inorganic analysis. *Microchemical Journal*, 95(2) 222-226.

Moreda-Pineiro, A., Fisher, A., Hill, S.J., 2003. The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data. *J Food Compos Anal*, 16, 195-211.

Nardi, E.P., Evangelista, F.S., Tormen, L., Saint-Pierre, T.D., Curtius, A.J., Souza, S.S., Barbosa, F., 2009. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. *Food Chemistry*, 112(3), 727-732.

Onianwa, P.C., Lawal, J.A., Ogunkeye, A.A., Orejimi, B.M., 2000. Cadmium and nickel composition of Nigerian Foods. *Journal of Food Composition Analysis*, 13(6), 961-969.

Orecchio, S., Amorello, D., Raso, M., Barreca, S., Lino, C., Gaudio, F.D., 2014. Determination of trace elements in gluten-free food for celiac people by ICP-MS. *Microchemical Journal*, 116, 163-172.

Osu, C.I., Odoemelam, S.A., 2007. Heavy metals (Pd, Cd, As and Ag) contamination of Edible grain grown and marketed in Nigeria. *Research Journal of Applied Sciences*, 2, 192-197.

Önder, S., 2012. Atıksular İle Sulanan Zirai Alanlardaki Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Özgünen, T., Üstdal, M., 1997. Hekimlikte Biyokimya: Hangi Test İstenmeli?., İstanbul, Barış Kitapevi, 101-108.

Özkan, G., 2009. Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısız Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy’de Partikül Maddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği. Yüksek Lisans Tezi, GYTE Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Podio, N.S., Baroni, M.V., Badini, R.G., Inga, M., Otera, H.A., Cagnoni, M., Gautier, E.A., García, P.P., Hoogewerff, J., Wunderlin, D.A., 2013. Elemental and isotopic fingerprint of Argentinean wheat. Matching soil, water, and crop composition to differentiate provenance. *J Agric Food Chem*, 61(16), 3763–3773.

Reilly, C., Nriagu, J.O., Szefer, P., 2007. Heavy Metals. Pollutant in Food–Metal and Metalloids. Taylor&Francis Group:LLC, 364-367.

- Samur, G., 2008. VİTAMİNLER MİNERALLER VE SAĞLIĞIMIZ, file:///F:/Un%20çalışmaları%20ile%20ilgili/makaleler/Çinko%20ihtiyacı-kaynak.pdf (10.05.2017).
- Scheffler, G.L., Dressler, V.L., Pozebon, D., 2014. Rice Slurry Analysis Using Mixed-Gas Plasma and Axially Viewed ICP OES. *Food Analytical Methods*, 7, 1415-1423.
- Seven, T., Can, B., Darende, B.N., Ocak, S., 2018. Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2), 91-103.
- Shar, G. Q., Kazi, T. G., Jakhrani, M. A., Sahito, S.R., Memon, M. A., 2002. Determination of seven heavy metals, Cadmium, Cobalt, Chromium, Nickel, Lead, Copper and Manganese in Wheat flour samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal- Chemical Society of Pakistan*, 24(4), 265-268.
- Shimbo, S., Zhang, Z., Watanabe, T., Nakatsuka, H., Matsuda-Inoguchi, N., Higashikawa, K., Ikeda, M., 2001. Cadmium and lead contents in rice and other cereal products in Japan in 1998–2000. *Science of the Total Environment*, 281(1–3), 165–175.
- Shrivastava, A., Gupta, V.B., 2011. Methods For The Determination Of Limit Of Detection And Limit Of Quantitation Of The Analytical Methods. *Chron Young Sci*, 2(21)-5.
- Smith, C.J., Hopmans, O., Cook, F.J., 1996. Accumulation of Cr, Pb, Cu, Mn, Zn and Cd in soil following Irrigation with Treated effluent in Australia. *Environmental Pollution*, 94, 317-323.
- Spiro, T.G., Stigliani, W.M., 1996. *Chemistry of the environment*, Prentice Hall, 311-329.
- Stresty, T.V.S., Madhava, R.K.V., 1999. Ultrastructural alterations in response to zinc and nickel stress in the root cell of pigeonpea. *Environmental and Experimental Botany*, 41, 3-13.
- Tang, J., Zou, C., He, Z., Shi, R., Ortiz-Monasterio, I., Qu, Y., Zhang, Y., 2008. Mineral element distributions in milling fractions of Chinese wheats. *Journal of Cereal Science*, 48(3), 821-828.
- Tayar, M., 2010. Ağır Metaller. Gıda Güvenliği, T.C. Marmara Belediyeler Birliği, Türkiye, 90-95.
- Tejera, R.L., Luis, G., Weller, D.G., Caballero, J.M., Gutierrez, A.J., Rubio, C., Hardisson, A., 2013. Metals in Wheat Flour; Comparative Study and Safety Control. *Nutricion Hospitalaria*, 28(2), 506-513.

- Topbaş, M.T., Brohi, A.R., Karaman, M.R., 1998. evre Kirliliği, T.C. evre Bakanlığı, Ankara, 340.
- Türközü, D., şanlıer, N., 2012. Gıdalardaki Ağır Metal Kontaminasyonları: Güncel Bakış. Selçuk Üniversitesi Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 26(4), 73-80.
- Vrek, V., Vinković Vrek, I., 2012. Metals in organic and conventional wheat flours determined by an optimised and validated ICP-MS method. International Journal of Food Science & Technology, 47(8), 1777–1783.
- Vural, H., 1993. Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler. evre Dergisi, 8, 3-8.
- Wolnik, K.A., Fricke, F.L., Capar, S.G., Braude, G.L., Meyer, M.W., Satzger, R.D., Bonnin, E., 1983. Elements in major raw agricultural crops in the United States. 1. Cadmium and lead in lettuce, peanuts, potatoes, soybeans, sweet corn, and wheat. J Agric Food Chem, 31(6), 1240–1244.
- Youbo, H., Donggang, L., Changhua, S., 2011. Determination of K, Na, Ca, Mg, Al, Ti in Wheat Flour Products by ICP-OES, http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-HXFJ201101009.htm (02.11.2018).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÖLMEZ, Esra
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 18.01.1988 – ÇORUM
Medeni Hali : Evli
Telefon : 0 545 804 77 82
e-mail : esra_olcer@hotmail.com.tr

| Eğitim | Eğitim Birimi | Mezuniyet Tarihi |
|--------|---|------------------|
| Lisans | Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Kimya Bölümü | 2010 |
| Lise | Çorum Atatürk Lisesi | 2005 |

İş Deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|-------|--|----------|
| 2012- | Ekmekçioğulları ve Metal Kimya Sanayi Tic. Ltd. Şti. | Kimyager |

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Gökmeşe E., Ölçer E., Kaşarcı A., “ Electrochemical Properties of Cupper(II)Glycine Complex, 4th EuCheMS Chemistry Congress, August 26-30, 2012, Prague, Czech Republic.
2. Ölçer E., Yıldız H., Demir T., Arslan H., Gökmeşe E., Köse D.A., “Investigation of Electrochemical Behaviour of Zinc(II) Glycine Complex”, 6th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, P-64, September 10-14, Trabzon, Turkey, 2013.