

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

**SAKARYA'DA YETİŞEN FINDIKLARDA BAZI AĞIR
METALLERİN TAYİNİ VE BİYOERİŞİLEBİLİRLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru MUTLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Blim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Mayıs 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAKARYA'DA YETİŞEN FINDIKLARDA BAZI AĞIR
METALLERİN TAYİNİ VE
BİYOERİŞİLEBİLİRLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

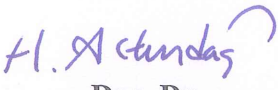
YÜKSEK LİSANS TEZİ

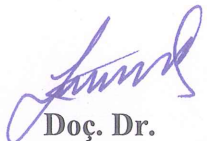
Ebru MUTLU

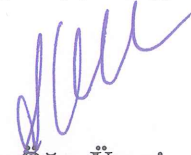
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 06.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr.
Hüseyin ALTUNDAĞ
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Esra ALTINTIĞ
Üye


Dr. Öğr. Üyesi.
Arzu MORKOYUNLU YÜCE
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ebru MUTLU

06/06/2018

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleőtirilmesinde, değerli bilgilerini bizlerle paylaőan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araőtırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aőamalarında yardımlarını esirgemeyen, teővik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danıőman hocam Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a teőekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayıő ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Kimya Bölüm'ü bütün öğretim üyelerine özellikle Prof. Dr. Mustafa őahin DÜNDAR'a ve bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Mustafa İMAMOğLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca bu zamana kadar beni her türlü konuda destekleyen, sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiőtirerek bugünlere getiren baőtta babam Selçuk MUTLU olmak üzere en büyük őansım olan aileme sonsuz teőekkürler.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLOLAR LİSTESİ	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
AĞIR METALLERİN TANIMI VE İNSAN SAĞLIĞI YÖNÜNDEN İNCELENMESİ.....	4
2.1. Ağır Metallerin Tanımı.....	4
2.2. Çalışılan Ağır Metaller ve Özellikleri.....	5
2.2.1. Bakır.....	5
2.2.2. Demir	6
2.2.3. Çinko.....	7
2.2.4. Mangan	9
2.2.5. Nikel.....	10
BÖLÜM 3.	
İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA - OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP- OES).....	12
3.1. ICP-OES Cihazı	12

3.2. ICP-OES Cihazında Temel Girişimler	15
3.3. ICP-OES Cihazının Avantajları ve Dezavantajları	16
BÖLÜM 4.	
BİYOALINABİLİRLİK VE BİYOERİŞİLEBİLİRLİK	177
4.1. İn-vitro Gastrointestinal Ekstraksiyon Yöntemi	17
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT	19
5.1. Materyal	19
5.1.1. Numunelerin toplanması ve hazırlanması.....	19
5.1.2. Standart referans madde analizi	19
5.2. Metot	19
5.2.1. Mikrodalga ile çözündürme	19
5.2.2. İn-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yönteminde kullanılan çözeltiler	20
5.2.2.1. %2'lik HNO ₃ (nitrik asit).....	20
5.2.2.2. Gastrik (mide özsuyu) çözeltisi	20
5.2.2.3. Doygun NaHCO ₃ çözeltisi	20
5.2.3. İn-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yöntemi	21
5.2.4. Kullanılan cihazlar	22
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	24
6.1. Mikrodalga Yöntemi İle İn-vitro Gastrointestinal Ekstraksiyon Yöntemi	24
6.2. Standart Referans Madde Analizi ve Sonuçları	25
KAYNAKLAR.....	32
ÖZGEÇMİŞ	36

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
AFS	: Atomik Floresans Spektrometresi
°C	: Santigrat
dk	: Dakika
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAO	: Gıda Tarım Örgütü
HCl	: Hidroklorik asit
HNO ₃	: Nitrik asit
H ₂ SO ₄	: Sülfirik asit
NaHCO ₃	: Sodyum bikarbonat
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
K	: Kelvin
L	: Litre
mg	: Miligram
g	: Gram
kg	: Kilogram
mL	: Mililitre
W	: Watt
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
TFC	: Türk Gıda Koteksi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
nm	: Nanometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. ICP-OES cihazının yapısı	12
Şekil 3.2. Plazma da gerçekleşen atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi ..	13
Şekil 3.3. İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı	14
Şekil 3.4. ICP-OES cihazının şematik gösterimi	14
Şekil 5.1. Numunelerin alındığı bölgelerin gösterildiği harita.....	22

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bakır'ın özellikleri	5
Tablo 2.2. Demir'in özellikleri.....	6
Tablo 2.3. Çinko'nun özellikleri	7
Tablo 2.4. Mangan'ın özellikleri.....	9
Tablo 2.5. Nikel'in özellikleri.....	10
Tablo 3.1. Birçok atomik spektral yöntem ile gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması	16
Tablo 5.1. Eser element analizinde kullanılan cihazların analitik koşulları	23
Tablo 6.1. Mikrodalga ile çözünürleştirilen fındık numunelerinin ICP-OES ile analiz sonuçları	24
Tablo 6.2. Standart referans maddesinin toplam element konsantrasyonlarının belirlenmesi, standart değerlerle karşılaştırılması ve % geri kazanım değerlendirilmesi	25
Tablo 6.3. İn-vitro gastrointestinal ekstraksiyon modeli analiz sonuçları	26

ÖZET

Anahtar kelimeler: In-vitro gastrointestinal extraction method, heavy metal, nuts, ICP-OES, microwave digestion.

Bu çalışmanın ilk kısmında, ağır metal tayini için; Sakarya ilinin farklı bölgelerinden alınan 9 çeşit fındık örneğinde Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn ağır metallerinin toplam konsantrasyonları belirlenmiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğunu belirlemek için standart referans madde (Tomato Leaves 1573a) analizi yapılmıştır. Çalışmamızın ikinci kısmında ise; fındıkların tüketilmesi durumunda vücuda mide ve bağırsaklar yoluyla geçebilecek metal konsantrasyonları in-vitro olarak gastrointestinal metotlarla örneğin enzimler ve hidroklorik asit kullanarak model bağırsak ve mide sistemi kullanılarak yapılmıştır. İn-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yöntemi; insanlara kimyasal madde riskini değerlendirmek için kullanılan oral yolla alınan besinlerin biyo-yararlılığını ve biyoerişilebilirliğini inceleyen ve günlük diyet içinde alınan sebze, meyve ve toprak gibi örnek matrislerinden gelen kimyasalların ne kadar vücuda salındığını belirlemeyi amaçlayan bir yöntemdir. Fındıklardaki toplam metal konsantrasyonları ve in-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yöntemi ile mide ve bağırsak fazlarına geçen metal konsantrasyonları ICP-OES ile belirlenmiştir. Sonuç olarak, fındık örneklerinin içerdikleri ağır metal miktarlarının Türk Gıda Kodeksi (TFC) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirtilen sınırların altında ve literatür çalışmaları ile uyum içinde olduğu dolayısıyla sağlık açısından bir sakınca oluşturmadıkları belirlenmiştir.

DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS AND BIOACCESSIBILITIES IN THE HAZELNUTS GROWING IN SAKARYA

SUMMARY

Keywords: In-vitro gastrointestinal extraction method, heavy metal, nuts, ICP-OES, microwave digestion.

Total concentrations of heavy metals such as Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in 9 different hazelnut samples obtained by different regions of Sakarya city were identified for the the determination of heavy metal in the first part of this study. Reference material (Tomato Leaves 1573a) analysis was conducted in order to identify the accuracy of the method. In the second part of our study; metal concentrations that can pass to the body by stomach and intestine in case of consuming hazelnuts as in-vitro with gastrointestinal methods for example it is performed by using enzymes and hydrochloric acid with model intestine and stomach system. In-vitro gastrointestinal extraction method; aims to identify how much the chemicals obtained by the sample matrices as vegetables, fruits and soil which are obtained within daily diet and examines the bioefficacy and bio-accessibility ingestant, used for evaluation of the chemical risk for humans were released. Total metal concentrations in the hazelnuts and metal concentrations passing to the stomach and intestines via in-vitro gastrointestinal extraction method were identified with ICP-OES. As the result heavy metal amounts of hazelnut samples are below the limits identified by Turkish Food Codex (TFC) and World Health Organization (WHO) and in harmony with the literature results so there there is no objection in terms of health.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Gıdalar besleyici organik ve inorganik kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Bu maddeler karbonhidrat, protein, lipit, vitamin, mineral ve su gibi temel besleyicilerdir. Bu temel besleyici öğelerin dışında kalan gıdalar; çeşidine bağlı olarak insan sağlığına yararlı ve zararlı (toksik) bazı bileşenleri içerebilmektedir (Oğuz, A. 2008).

Türkçe de “meyve” ‘nin karşılığı “yemiş” ile karşılır. Ancak kurutulan ve tüketime hazır hale getirilip satıcıya sunulan yemişler “kuruyemiş” adıyla anılır. Türkiye hem üretim hem tüketim bakımından tam bir kuruyemiş cennetidir.

Ülkemizde tüketilen kuruyemiş türü çerezlerin çoğunluğu geleneksel yollarla ve minimum işleme teknolojileri kullanılarak üretilmektedir. En yaygın üretilen ve tüketilen çerez ise fındık’tır (Oğuz, A. 2008).

Günümüzde kimyasal kirlenme olarak görülen ağır metal kirliliği, çeşitli çevresel ve kimyasal fabrika atıklarından ortaya çıkmaktadır. Kolay şekilde besin zincirine girerek canlılarda yüksek yoğunluklarda birikebilmesi nedeni ile diğer kimyasal kirleticiler arasında yer alan ağır metaller ilk sırada yer almaktadır (Aksoy, A. ve Ozturk, M. 1996). Ağır metaller insanlar için zararlı kirleticiler olarak bilinir (Zhang, Z. Abuduwaili, J. Jiang, F. 2013). Doğal ve yapay yollarla ortama katılan ağır metaller birikip çevrede ve özellikle toprakta kompleks yapılar oluşturarak tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır (Sümer, A. ve ark. 2013). Ağır metaller toprağın üstünde kuvvetle tutunduklarından dolayı toprağın altına doğru hareketleri zayıftır. Ancak toprak asitleşmeye başlarsa toprağın üst kısmında bulunan ağır metaller serbest hale geçerek taban sularına kadar ulaşabilir (Altıntığ, E. Altundağ, H., Tuzen, M. 2014). Böylelikle ağır metaller insanlar tarafından içme suyundan ve de bitki bünyesinden besin zinciri yoluyla alınabilirler.

Canlı organizmaların farklı miktarlarda ağır metale gereksinimleri vardır (Lane, TW. ve ark. 2005). Gıdalarda metallerin izin verilen maksimum konsantrasyonu ve risk değerlendirmeleri esas toplam konsantrasyona dayalı olsa da, bu seviyeler gıda matrisi, insan vücudu için kullanılabilir kısmını veya sağlık riski değerlendirmesi yansıtmamaktadır. Kirlenmiş gıdaların tüketimi; Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından son derece mühim olarak öngörülen eser madde düzeyindeki ağır metal kirliliklerinden dolayı (Codex, Alimentarius. 1984, Ge, K.Y. and Chang, S.Y. 2001). hastalıklara ve ölümlere neden olur (Tontisirin, K. Clarke, R. 2001, Chen, J.S. 2001).

Biyoyararlanabilirlik, katı gıda matrisinden ortaya çıkan gıda komponentinin, bağırsak bariyerini aşarak bağırsak sisteminde kalan komponentin gıdada başlangıçta bulunan komponente oranı olarak ifade edilmektedir. Kısaca, gıdanın sindirilmesi ile alınan komponentin, ince bağırsakta absorpsiyon gerçekleştiğinden sonra elde edilen kısmı olarak tanımlanır. Biyoyararlanabilirlik; sindirimi gerçekleştiren gıdalardaki komponentlerin ince bağırsakta absorpsiyonu gerçekleştiğinden sonra kalın bağırsağa geçerek absorbe edilmesi, besin öğesinin transferi ve diğer doku ve organlara taşınmasını içerir (Donovan, J. L. ve ark. 1998). İnsan vücudundaki bir maddenin biyoyararlanabilirliği biyoyararlanabilirlik prosesinin bir adımıdır. Belirli bir maddenin biyoyararlanabilirlik değeri (sindirim sistemindeki çözünmüş miktar), biyoyararlanabilirlik değerinden (kan akışına ulaşan maddenin miktarı) daha büyük veya eşittir. Test nesnesi olarak canlı hayvan kullanan deneysel işlemler in-vivo çalışmalardır. İn-vitro çalışmalar ise test nesnesi olarak hayvan veya insan kullanmaksızın suni çevre şartları oluşturularak yapılan kimyasal deneylerdir (Sönmez, O. ve ark. 2007). İn-vitro yöntemler in-vivo yöntemler ile karşılaştırıldığında kontrol etmek için basit, hızlı, ucuz ve kolay emilimi için kullanılabilir öğenin bir kısmının ölçüsü vardır. Bir kimyasal absorbe edilmeden önce sindirim sistemindeki sıvıda çözümlidir. Çalışmada ağır metal tayini yapmamızın amacı, fındıkta var olan ağır metal seviyelerinin belirlenip aralarındaki geçişi görmemizi sağlamaktır. Belirlenen ağır metal seviyeleri çalışmamızın ilk basamağını oluşturmaktadır. Fındıktan insana geçen miktarı bulmamızı sağlayan biyoyararlanabilirlik çalışmaları ise ikinci basamaktır. Yapay bir sindirim sistemi oluşturularak insana geçen ağır metal seviyesinin belirlenmesi amacıyla biyoyararlanabilirlik çalışmaları yapılmaktadır.

Fındıklardaki toplam metal konsantrasyonları ve in-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yöntemi ile mide ve bağırsak fazlarına geçen metal konsantrasyonları ICP-OES ile belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre Sakarya ilinde yetişen fındıklarda ağır metal derişiminin kabul görülebilir sınırlar dâhilinde olduğu sonucuna varılmıştır.

BÖLÜM 2. AĞIR METALLERİN TANIMI VE İNSAN SAĞLIĞI YÖNÜNDEN İNCELENMESİ

2.1. Ağır Metallerin Tanımı

Ağır metaller; metal özellikleri gösteren, yüksek yoğunluğa sahip, düşük derişimlerde bile toksik etki gösterebilen elementlerdir. Ağır metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellik, yer kabuğunda doğal olarak bulunmalarıdır. İnsan vücudu için zararlı olan bu ağır metaller başta gıdalar olmak üzere su veya solunum yoluyla insan sistemine alınarak bir metal yükü oluşmasına neden olmaktadır. Metal yükü ile canlıların sisteminde yoğunlaşan bu eser metaller birçok hastalığa neden olmaktadır.

Gerçekte ağır metal tanımı öz kütlesi 5 g/cm^3 den daha yüksek olan metaller olarak ifade edilir (Kahvecioğlu, Ö. ve ark. 2007). Ağır metaller biyojik proseslere etki derecelerine göre yaşamsal (esansiyel) ve yaşamsal olmayan (non-esansiyel) olarak gruplara ayrılırlar.

- Esansiyel elementler: Canlı yaşamı için gerekli olan metallerdir.
- Geçiş elementleri: Konsantrasyonları düşük olduğunda esansiyel, yüksek olduğunda ise atık etki yapan elementler (demir, bakır, kobalt, manganez, çinko, molibden, krom) olarak adlandırılırlar.
- Eser elementler: Metabolik aktivitede genel olarak gerekli olmayan, düşük konsantrasyonlarda de atık etki yapabilen elementlerdir (Kadmiyum, arsenik, civa, kurşun, kalay, selenyum, berilyum). Ağır metalin konsantrasyonu, metal iyonun yapısına, solubilité değerine, kimyasal yapısına, kompleks oluşturma yeteneğine, vücuda alınış şekli ve çevrede bulunma durumuna bağılı olarak organizma üzerinde etkileri değışebilir (D. Gagnon, M.M. 2002, Arulkumar, A. ve ark. 2017).

2.2. Çalışılan Ağır Metaller ve Özellikleri

2.2.1. Bakır

Tablo 2.1. Bakırın özellikleri

Sembol	Cu
Atom numarası	29
Atom ağırlığı	63,546 g/mol
Öz kütlesi	8,9 g/cm ³
Grup numarası	11
Periyot numarası	4

Bakır, bitki ve hayvan yaşamı için gereklidir. Kültür topraklarının bakır içerikleri genellikle %0,0002-0,01 yani 2-100 ppm arasında değişmektedir. Toprakta bakır, bakır bileşikleri ve Cu²⁺ iyonları halinde bulunabilir (National Research Council, 2000).

Bakır vücut işlevleri bakımından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenini oluşturmaktadır. Yetişkin bir bireyde ortalama 50-120 mg bulunan bakır, aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin stabil koşullarda metabolizmadaki işlevlerinin vazgeçilmez ögesidir. Birçok enzim ve protein yapısında bakır bulunur. Bakır elementi demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi görür. Bakırın bünyesel eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir.

Bakır zehirlenmesi seyrek olarak görülür. Genelde yiyecek ve içeceklere kaza ile bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenmeler gerçekleşir. Ağız yoluyla alındığında zehirlenme oranları insanlarda 100

mg/kg'dır, ancak 600 mg/kg'a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. Alınan doza bağlı olarak koma durumuna ve ölüme sebebiyet verebilir.

İnsanlarda kronik bakır zehirlenmesi ender rastlanan bir durumdur. Bakır zehirlenmesi sonucu karaciğerde leke oluşumu, sinir sistemlerinde bozukluk, börek fonksiyonlarında zayıflama ve gerekli tedaviler yapılmadığı takdirde ölümlerle sonuçlanan rahatsızlıklar ortaya çıkmaktadır (Derrell, R.V. 1991).

2.2.2. Demir

Tablo 2.2. Demirin özellikleri

Sembol	Fe
Atom numarası	26
Atom ağırlığı	55,84 g/mol
Öz kütlesi	7,86 g/cm ³
Grup numarası	8
Periyot numarası	4

Demir, oksijenin organizma içinde dolaşımı için vazgeçilmez bir mineraldir. Oksijenin vücut içindeki dolaşımından sorumlu metaldir. Vücudumuzda bulunan demir ortalama 4 gramdır (Tayar, M. ve Korkmaz, N.H. 2004). Bununla birlikte, insan beslenmesi için gerekli olan demir, vücutta hemoglobin ve çeşitli enzimlerin yapısında yer almaktadır. Kanda oksijenin taşınması ve depolanmasında, safra asidi ve steroid hormonlarının üretiminde, karaciğerdeki yabancı maddelerin detoksifikasyonun da etkili olabilmektedir. Aşırı demir alımı vücut dokularının zarar görmesine neden olmakla birlikte özellikle karaciğerde yapısal bozukluklara, siroz hastalığına, pankreatik diyabete neden olmakta; kanser ve kalp hastalığı riskini artırmaktadır (Yüzbaşı, N. Sezgin, E. 2002, Şahan, Y. 2003). Demirin vücutta kullanılabilmesi için kobalt, riboflavin, folik asit, B12 ve bakıra ihtiyaç vardır. Herhangi birinin yetersiz alımında halsizlik, anemi, iştahsızlık gibi şikayetler görülebilmektedir (Metin, M. 2001).

Demir zehirlenmeleri üç farklı aşamada anlaşılır. İlk aşama akut kanamalı bağırsak yangısı olup kusma, kanlı sürgün, güçsüzlük, solukluk ve dolaşım şoku belirtileridir. İkinci aşama şok olup 24-48 saat sonra çırpınmalar şeklinde ortaya çıkabilmektedir. Üçüncü aşamada ise, kronik demir zehirlenmeleri olup yaklaşık 1 ay sonra akut karaciğer nekrozu ve kanamasından dolayı ölümle sonuçlanabilmektedir (Kaya, S. Akar, F. 2002, Temurci, H. Güner, A. 2006).

Kadın ve çocukların erkeklere göre demir ihtiyacı daha fazladır. Besinlerin çoğunda pek az demir vardır. Besin maddeleri arasında en fazla demir içerenler, kasaplık hayvanların karaciğer, böbrek, kalp ve dalak gibi iç organları, yumurta sarısı ve bira mayasıdır. Bağırsak çeperinde absorbe edilen demir yalnız (II) değerlikli demirdir. Demir (III)'ün yalnız sindirim yoluyla indirgenen bölümünü emilir.

2.2.3. Çinko

Tablo 2.3. Çinkonun özellikleri

Sembol	Zn
Atom numarası	30
Atom ağırlığı	65,37 g/mol
Öz kütlesi	7,11 g/cm ³
Grup numarası	12
Periyot numarası	4

Çinko kayalarda, doğal silikatlarda ve oksit, sülfid, karbonat veya fosfat gibi birçok maden cevherinde bulunur. Çinkonun en önemli kullanımı metal kaplamasında ve alaşımlardadır.

Toprakta yüksek düzeylerde çinko bulunduğu zaman çinko zehirlenmesi ortaya çıkmaktadır. Katı atıklar ve arıtma çamurları özellikle çok yüksek çinko ağır metali miktarına sahip olup bu tür materyallerin araziye verilmesi veya depolanması halinde topraklarda çinko birikimi ve toksik belirtiler görülmektedir.

Çinko insanlar, hayvanlar ve tüm bitki formları için önemli ve yaşamsal özelliğe sahip elementlerden biridir. Çinko beslenme açısından esansiyel bir elementtir. Pek çok besin maddesinde, suda, havada kısacası her yerde bulunan bir metaldir. Gelişim, deri fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık güç derecesi, yaraların hızlı iyileşmesi ve karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi gibi çeşitli metabolik olaylar için gerekli bir metaldir. Karbonik anhidraz, karboksipeptidaz gibi 70'den fazla metaloenzim fonksiyonu için koenzim bileşeni olarak görev yapar. Fizyolojik miktardaki çinko, kadmiyum, civa, kurşun ve kalay gibi diğer ağır metal iyonlarının zehirleyici etkilerini en düşük seviyeye düşürmektedir.

Çinko zehirlenmesi kazara alınan yüksek çinko dozlarıyla sınırlı olup yaygın olarak görülmeyen bir durumdur. Çinko fazlalığı özellikle bakırın fonksiyonunu engellemektedir. Yapılan araştırmalar 10:1 Zn/Cu konsantrasyonunun bakır kullanımını engellediğini ortaya koymuştur.

Metalik çinkonun erime noktasının üzerinde bir ısı ile ısıtılması sonucu ortaya çıkan çinko oksit buharının solunması sonucunda önemli zararlar meydana gelir. Ancak çinko oksit dumanları yüksek konsantrasyonlarda öldürücü etkide bulunur (Derrell, R.V. 1991).

2.2.4. Mangan

Tablo 2.4. Manganın özellikleri

Sembol	Mn
Atom numarası	25
Atom ağırlığı	54,93 g/mol
Öz kütesi	7,43 g/cm ³
Grup numarası	7
Periyot numarası	4

Mangan elementi, kemik oluşumu ve bakımı, beyin fonksiyonlarının normal çalışması, bazı enzimlerin üretimi ve bağ dokuları için çok gereklidir. Protein ve genetik malzemelerin sentezine katkıda bulunur ve besinlerden enerji üretilmesi yardımcı olur. Aynı zamanda antioksidan görevi görür ve normal kan pıhtılaşmasına yardım eder. Manganez, glikoz metabolizmasının anahtar enziminde önemli bir yardımcı faktördür. Azlığı diyabete ve sık sık pankreas sorunlu erken doğumlara neden olabilmektedir. Diyabetli insanların vücudunda normal kişilerin vücuduna oranla yaklaşık olarak yarı miktarda mangan bulunur. Ayrıca mangan eksikliği eklem ağrılarına, kanda şekerin yükselmesine, kemik problemlerine ve hafıza zayıflığına da neden olabilmektedir.

Maden suları, avokado, ananas, kuru bezelye, yumurta, yeşil yapraklı sebzeler, fındık, deniz sebzeleri, tahıl taneleri, karahindiba çiçeği ve çay fazla miktarda mangan içerir (Onat, T. ve Emerk, K. 1995). Bütün organlara yayılmış mangan miktarı 12-20 mg'dır. İnsanların günlük mangan gereksinimi 3-8 mg'dır. Kalsiyum, fosfor, ferrik sitrat ve soya proteini mangan emilimini düşürür. Kronik mangan zehirlenmesi en çok ağır çalışan maden işçilerinde, ilaç sektöründe çalışan kişilerde, seramik-cam sanayinde görev alan insanlarda görülebilir ve parkinson benzeri nörolojik ve şizofreni gibi psikiyatrik semptomlarla karşımıza çıkar (Keser, M. 2007).

2.2.5. Nikel

Tablo 2.5. Nikelin özellikleri

Sembol	Ni
Atom numarası	28
Atom ağırlığı	58,93 g/mol
Öz kütlesi	8,90 g/cm ³
Grup numarası	10
Periyot numarası	4

Nikel doğada arsenik nikel, nikel galeni (NiS), arsenikli nikel galeni ve ayrıca demir ve bakır içeren minerallerle birlikte bulunur (Tuna, H. 2001).

Nikel doğada eser düzeyde bulunur. Genellikle sülfat ve oksitleri halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma derecesi 24. sıradadır. Nikelin tabiatta bulunma konsantrasyonu ortalama % 0,008'dir.

Nikelin büyük bir kısmı aşınma ve ısı gücünün yüksek, sertliğinin ve dayanıklılığının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır.

Bitkide gereğinden fazla miktarda bulunan nikel, klorofil sentezi ve yağ metabolizması üzerine olumsuz etki yapar, bitki köklerinin ve diğer besin maddelerinin almasını engelleyerek besin elementlerinden kaynaklı noksanlıkların ortaya çıkmasına neden olur.

Toprakta bulunan nikelin toplam tolere edilebilir miktarı 100 mg/kg civarındadır. Nikel bitkilerde şiddetli bir şekilde zehir etkisi yapar.

Çevreye hem doğal kaynaklardan hem de antropojenik kaynaklardan yayılan nikel, kimyasal ve fiziksel süreçler vasıtasıyla çevreye yayılmakta ve canlı organizmalar tarafından biyolojik olarak taşınmaktadır. Düşük derişimlerde elementel nikel toksik

değildir ve yaşam için gereklidir. Nikelin organik biçimi inorganik biçiminden daha fazla zehirleyicidir. Deri tabakasını tahriş etmesinin yanında kalp ve damar sistemine çok fazla zararlı ve kanserojen olan bir metaldir.

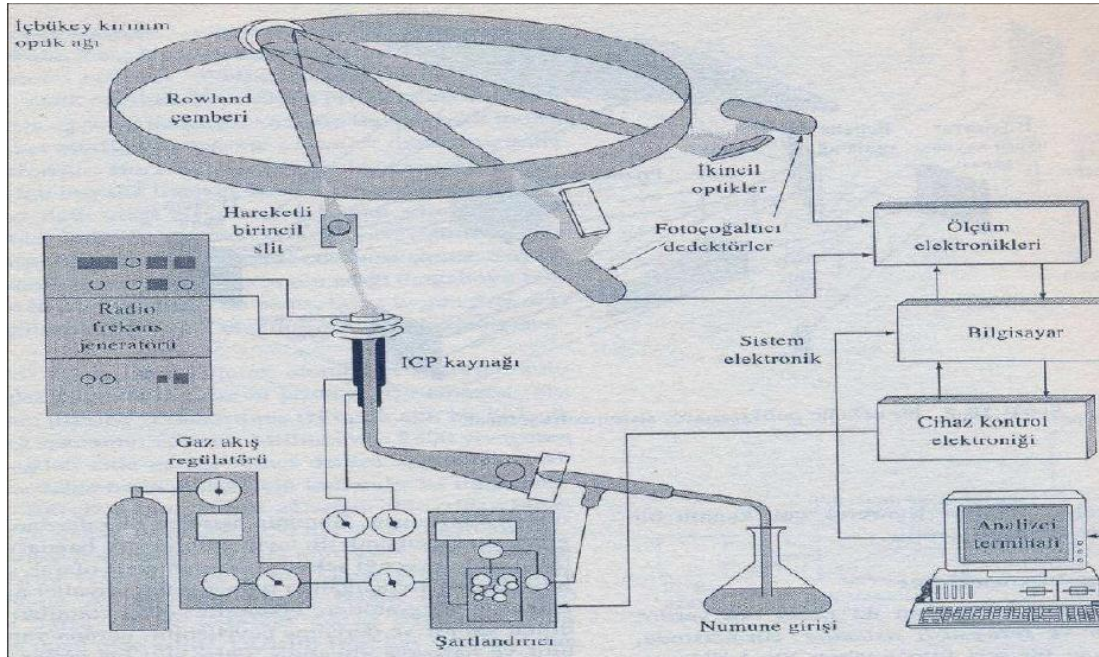
Akut yolla alınan nikelin büyük kısmı vücut tarafından absorplanmadan dışkı ile dışarı atılır, bir kısmı akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikebilir. Nikel, organizmada ribonükleik asit kadar moleküllere kuvvetlice bağlanabilir.

Özellikle ağız yoluyla vücuda giren nikel bileşenleri insan vücudunda zararlı toksik etki yapmaktadır. Nikel bağırsaklarda düşük miktarda emilim gösterir. Nikelin burun boşluğunda kansere sebep olması son derece büyük bir hayati tehlikedir.

BÖLÜM 3. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP-OES)

3.1. ICP-OES Cihazı

ICP-OES cihazının çalışma prosesi, çözelti halindeki numunenin yüksek derecedeki sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesiyle gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış hal durumuna geçmesinden sonra yaydıkları ışınları dedektörle ölçerek numunedeki elementlerin miktarının belirlenmesi esasına dayanır (Kacar, B. İnal, A. 2008).

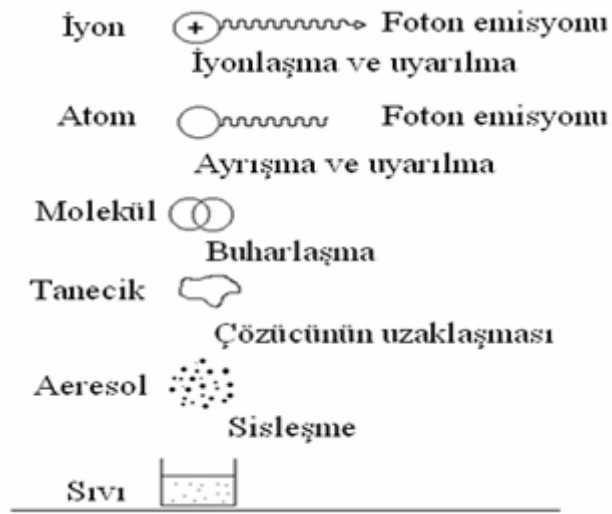


Şekil 3.1. ICP-OES cihazının yapısı (Daşdemir, F. 2008).

Atomik emisyon spektrometresinin yüksek derecedeki sıcaklıkta bir plazma ile donatılarak geliştirilmiş haline ICP-OES adı verilir. Katyon ve elektronlar içeren ve

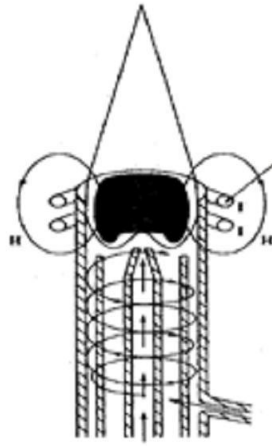
elektrik akımı ileten gaz karışımına plazma adı verilir. Bu cihazda plazmayı genellikle inert bir gaz olan argon gazı oluşturur.

Numune cihaza genellikle sıvı fazda verilir. Aerosol tanecikleri halinde 10000 K dereceye kadar yükselen plazmaya gönderilir. Plazmada aerosol tanecikleri önce kurur daha sonra sırayla parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve uyarılır (Şekil 3.2.). Bu olay sonucunda elementler kendilerine özgü ışın yayarlar. Bu ışının şiddeti elementlerin derişimleri ile doğru orantılıdır ve emisyon spektrometresi ile ölçülür (Daşdemir, F. 2008, Atakuru, İ. 2009).



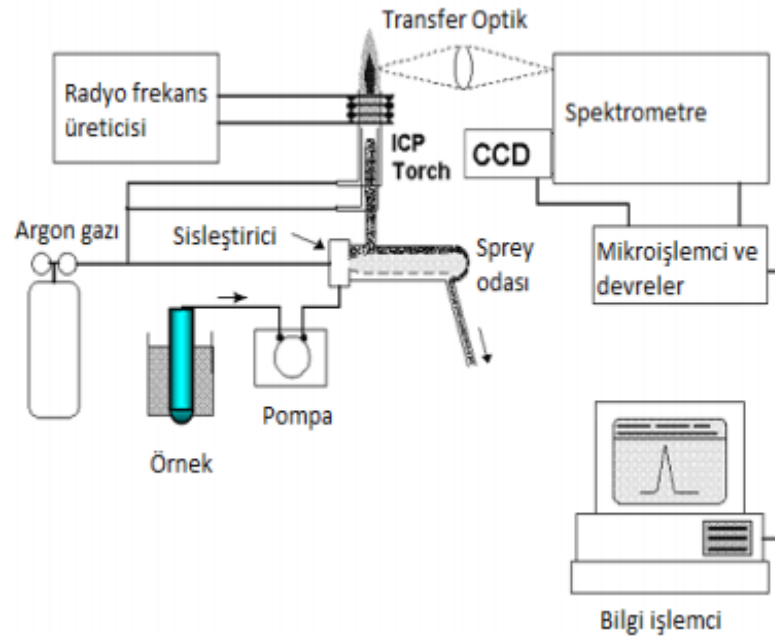
Şekil 3.2. Plazma da gerçekleşen atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi (Daşdemir, F. 2008).

İndüktif olarak eşleşmiş plazma, iç içe geçmiş üç kuartz borudan (torch) yapılmıştır. Bu torchların en genişinin boru çapı 2,5 cm'dir. En dışta bulunan torch, 15 L/dk hızla argon gazı taşır ve plazmayı destekler, korur ve soğumasını sağlayarak kuartz tüpünün erimesini önler. Ortada bulunan boru, organik numunelerle çalışıldığı zaman yardımcı gaz olarak plazmaya 1 L/dk argon gazı taşır. En içte bulunan boru ise 0,3-1,5 L/dk değişken aralığıyla numuneyi plazmaya taşır (Kacar, B. İnal, A. 2008, Atakuru, İ. 2009, Keleşoğlu, T. 2011).



Şekil 3.3. İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı (Kacar, B. İnal, A. 2008).

Monokromatör ve polikromatör olmak üzere iki spektrometreye sahiptir. Monokromatör, ikincil bir yarığı olduğundan sadece belli bir dalga boyunda ölçüm yapabilir. Polikromatör ise seçilen her bir analit için ikincil bir yarığa sahip olduğundan numunedeki elementler aynı anda tayin edilebilir (Daşdemir, F. 2008, Keleşoğlu, T. 2011).



Şekil 3.4. ICP-OES Cihazının Şematik Gösterimi

3.2. ICP-OES Cihazında Temel Girişimler

Analitik tekniklerin birçoğunda girişim bulunur. Analiz için tercih edilen cihazın, o analiz için gerekli olan donanıma sahip olması gerekir. Diğer enstrümantel cihazlarına kıyasla ICP cihazındaki girişimler yok denecek kadar azdır. ICP tekniğindeki bazı temel girişimler şunlardır;

Ortam girişimi: Numune giriş sistemini katı miktarı, yüzey gerilimi ve viskozite yakından etkiler. Numune ve standart çözeltiler arasında olan bazı farklılıklar sisleştirici alım hızı ve plazmaya gönderilen maddenin etkinliğinde farklılıklar meydana getirebilir. Ortam girişimleri; ortam benzetilmesi, iç standart veya standart ekleme metodlarının kullanılması ile giderilebilir (Daşdemir, F. 2008, Keleşoğlu, T. 2011).

Kimyasal girişimler: Kimyasal girişimler plazmanın yüksek sıcaklıkta olmasından dolayı engellenir. 10000 K olan bu sıcaklık, kimyasal bağların parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için oldukça yeterlidir (Daşdemir, F. 2008, Keleşoğlu, T. 2011).

Fiziksel girişimler: Numune tüketimi ve taşınma hızındaki değişimler ve damlacık oluşumu sebebiyle oluşur. Numunenin tüketim hızı çok düşük olduğundan dolayı cihaz üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Numune akış hızı ise cihazda peristaltik pompa ile kontrol edildiğinden fiziksel girişimler en aza indirilir. Cihaza numune giriş hızı, numune viskozitesinden bağımsız hale gelir (Daşdemir, F. 2008, Keleşoğlu, T. 2011).

Zemin değer ve spektral girişimler: Zemin değer girişimleri; uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yaymasından kaynaklanır. Numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın emisyon hattına sahip olduğu durumlarda ise spektral girişimler oluşur. Doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltilmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılmasıyla spektral girişimler en aza indirgenebilir (Daşdemir, F. 2008, Keleşoğlu, T. 2011).

İyonlaşma girişimleri: Numune içindeki analit haricinde bulunan diğer türlerin elektron alışverişinden ve tayin edilecek olan türlerin iyon veya atom derişimlerinin değişmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının elektronca zengin olması yüksek sıcaklık ortamının iyonlaşma üzerinde ki etkisini depolayarak ve cihazda oluşan iyonlaşma oranının sabit kalmasını sağlar (Daşdemir, F. 2008, Keleşoğlu, T. 2011).

3.3. ICP-OES Cihazının Avantajları ve Dezavantajları

ICP-OES cihazında yapılan analizlerin sonuçlarının doğruluğu, kesinliği ve duyarlılığının yüksek olması ayrıca düşük derişimlerde dahi çalışma imkânı sunması, analizi olumsuz etkileyecek girişimlerin çok az olması avantajlarının başında gelir (Kacar, B. İnal, A. 2008).

ICP-OES cihazlarında; gazın plazmaya akışında ve numune çözeltilisinin akışında da olan düzensizlikler, cihazın optik parçasında kaymalar ve elektronik aksamlardaki düzensizlikler ve çok nadir olarak görülsede sistemin kilitlenmesi gibi problemlerle karşılaşılabilir. Bunların dışında cihazda kullanılan argon gazının kalitesi de son derece önemlidir. Eğer kullanılan argon gazı düşük kalite de olursa plazma oluşumu çok zor olur veya hiç oluşmaz (Kacar, B. İnal, A. 2008).

Diğer atomik spektral işlemlere göre gözlenebilme sınırları bu cihazda daha iyidir. Çoğu elementin 10 ppb kadar düşük konsantrasyon düzeyi veya daha da az düzeyde olan elementlerin tayini yapılabilir (Tablo 3.1.).

Tablo 3.1. Birçok atomik spektral yöntem ile gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması (Kacar, B. İnal, A. 2008).
(Aşağıdaki derişimlerde tayin edilen elementlerin sayısı)

Yöntem	<1 ppb	1-10 ppb	11-10 ppb	10-500 ppb	<500 ppb
ICP	9	32	14	6	0
AES	4	12	19	6	19
AFS	4	14	16	4	6
FAAS		14	25	3	14

BÖLÜM 4. BİYOALINABİLİRLİK VE BİYOERİŞİLEBİRLİK

Biyoyararlılık terimi insan ya da hayvan vücudunda bir kimyasal ya da bir maddenin absorbe edilebilme derecesini ifade eder. Örneğin kurşunun sindirim sisteminde biyoyararlılığı onun fiziksel ya da kimyasal formuna bağlıdır. Suda çözünebilir kurşun asetat gibi kurşun türlerinin biyoyararlılığı suda çözünmeyen kurşun formlarından daha fazladır. Biyoerişilebilirlik terimi ise sindirim sistemindeki sıvı içinde çözünebilir maddenin fraksiyonunu verir. Çözünmüş maddenin konsantrasyonun toplam konsantrasyona oranı biyoerişilebilir fraksiyonu bize verir. Bir kimyasal absorbe edilmeden önce sindirim sistemindeki sıvıda çözünmelidir. O nedenle biyoyararlılık biyoerişilebilirlik ile ilişkilidir. EPA'ya göre topraktaki ve tozdaki kurşunun % 60'ı biyoerişilebilirdir ve bunun % 50'si de vücutta absorbe edilebilir. Buna göre topraktaki kurşunun yaklaşık % 30'u ($0,6 \times 0,5=0,3$) vücut tarafından absorbe edilebilir miktar olan biyoyararlılık seviyesini gösterir (Karadaş, C. 2008).

Doğada ağır metallerin çözülümü ve biyo-yararlılığı sadece toplam metal konsantrasyonuna değil aynı zamanda katı fazda bağlı olduğu biçime de bağlıdır. Sediment ve bitkilerdeki toplam metal konsantrasyonlarının tayini üzerine pek çok metot geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Metal iyonları iyon değişimi, adsorbsiyon, çöktürme ve birlikte çöktürme gibi farklı mekanizmalarla katı faz üzerinde tutunur. Çevre kirliliğinin sonucu olarak meydana gelen değişiklikler metalik kirliliklerin davranışını önemli ölçüde etkiler (Karadaş, C. 2008).

4.1. İn-vitro Gastrointestinal Ekstraksiyon Yöntemi

İN-vitro gastrointestinal ekstraksiyon insanlara kimyasal riski değerlendirmek için ön görülen yol ağız yoluyla sisteme alınan gıdaların biyoyararlılığını ve biyoerişilebilirliğini araştıran bir metottür. Günlük alınan besinlerde bilinçli ya da

bilinçsiz alınan sebze, meyve ve toprak gibi örnek matrislerinden gelen kimyasalların ne kadarının vücuda alındığını belirlemeyi amaçlar (Karadaş, C. 2008). Kirlilik içeren sebze, meyve ve toprakların yenmesi durumunda vücuda geçebilecek metal konsantrasyonları, in-vitro olarak gastrointestinal metotlarla model bağırsak ve mide sistemi oluşturularak (vücut sıcaklığında, mide ve bağırsak sistemindeki pH'larda ve bu organlardaki enzimlerle sindirim yoluyla) belirlenebilir. Literatürde birçok in-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler aşağıdaki parametreleri içerir:

1. Sıcaklık: Bütün metotlarda sıcaklık vücut sıcaklığı olan 37 °C dir.
2. Katı /çözelti oranı
3. Karıştırma ve inkübasyon zamanı
4. Sindirim ile ilgili bileşenler
5. Mide ve bağırsakta sindirim
6. Analizlerden önce ayırma adımı
7. Analiz adımı (Karadaş, C. 2008).

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Materyal

5.1.1. Numunelerin toplanması ve hazırlanması

Bu çalışmada ki fındık numuneleri Sakarya ilinin farklı bölgelerinden temin edildi. Fındık örnekleri porselen havan içinde ezilerek bazıları toz haline, daha yağlı olan fındıklar ise pelte haline getirildi. Öğütülen fındık örnekleri analiz gününe kadar polietilen tüplerde saklandı.

5.1.2. Standart referans madde analizi

Geri kazanım değerleri standart referans madde kullanılarak belirlendi. Her numune, duplikasyonlar, blank ve sertifikalı standartlar dahil olmak üzere, induktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) tahlilleri için hazırlandı. Fındık numunesi için standart referans maddenin (Tomato Leaves 1573a) analizi, çok çeşitli element konsantrasyonlarında doğruluk ve hassaslığın saptanmasına izin verir.

5.2. Metot

5.2.1. Mikrodalga ile çözündürme

Gıda numunelerindeki toplam element miktarlarının tayini için; gıda örnekleri tam olarak çözeltiye alınması gerekir. Tam olarak çözeltiye alabilme ise ancak gıda örneklerinin uygun şekilde çözünürleştirilmesi ile mümkündür. Kısa, hızlı ve en yeni geliştirilmiş çözündürme yöntemi olduğu için mikrodalga yöntemi kullanıldı.

Çözümleme işlemleri CEM-Marsh 6 (CEM Corporation Mathews, NC, USA) marka mikrodalga da yapıldı. Kurutulup öğütülen fındık örneklerinden 0,25 g tartıldı. Numuneler, 100 ml Teflon kaplarına transfer edildi.

Fındık numunelerine HNO_3 (%65) / HCl (%37) (1: 3) asit karışımı eklenerek çözündürüldü ve distile deiyonize su (Millipore Milli-Q 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) ile 10 ml hacme tamamlanarak ICP-OES ile analiz edildi. Cihazın özellikleri ve optimum tayin koşulları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Fındık numuneleri için çözündürme sistemi mikrodalga koşulları 1.800 W güçle sıcaklığı 300°C olacak şekilde 35 dakika çalıştırıldı. Cihaz bu değerleri “gıda” programına göre kendisi belirleyerek seçmiştir. İlk 20 dakika o sıcaklığa çıkarak 10 dakika o sıcaklıkta sabit kalarak ve son 15 dakikada da soğutma işlemi yaparak çalışmaktadır.

5.2.2. İn-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yönteminde kullanılan çözeltiler

5.2.2.1. %2'lik HNO_3 (Nitrik Asit)

250 ml'lik balonjojeye bir miktar saf su konulduktan sonra $d=1,4 \text{ g ml}^{-1}$ olan % 65'lik HNO_3 'den 7,7 ml alınarak balonjoje saf su ile tamamlandı.

5.2.2.2. Gastrik (mide özsu) çözeltisi

1,25 gr pepsin, 0,5 gr sodyum sitrat, 0,5 gr sodyum malat 420 μL laktik asit, 500 μL asetik asit yaklaşık 950 ml saf suda çözüldü. Derişik HCl ile $\text{pH}=2,5$ 'e ayarlanarak 1L balonjojede tamamlandı.

5.2.2.3. Doymun NaHCO_3 çözeltisi

250 ml'lik bir behere bir miktar saf su konuldu içine çözebileceği kadar NaHCO_3 eklenerek çözelti hazırlandı.

5.2.3. İn-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yöntemi

Mide ve bağırsak pH'sında, uygun enzim ve reaktifler ile insan vücudunda birikebilecek metal konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan ekstraksiyon yöntemidir. Çalışmada kullanılan in-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yönteminin genel akışı şu şekildedir.

1. Adım: Midede Sindirim

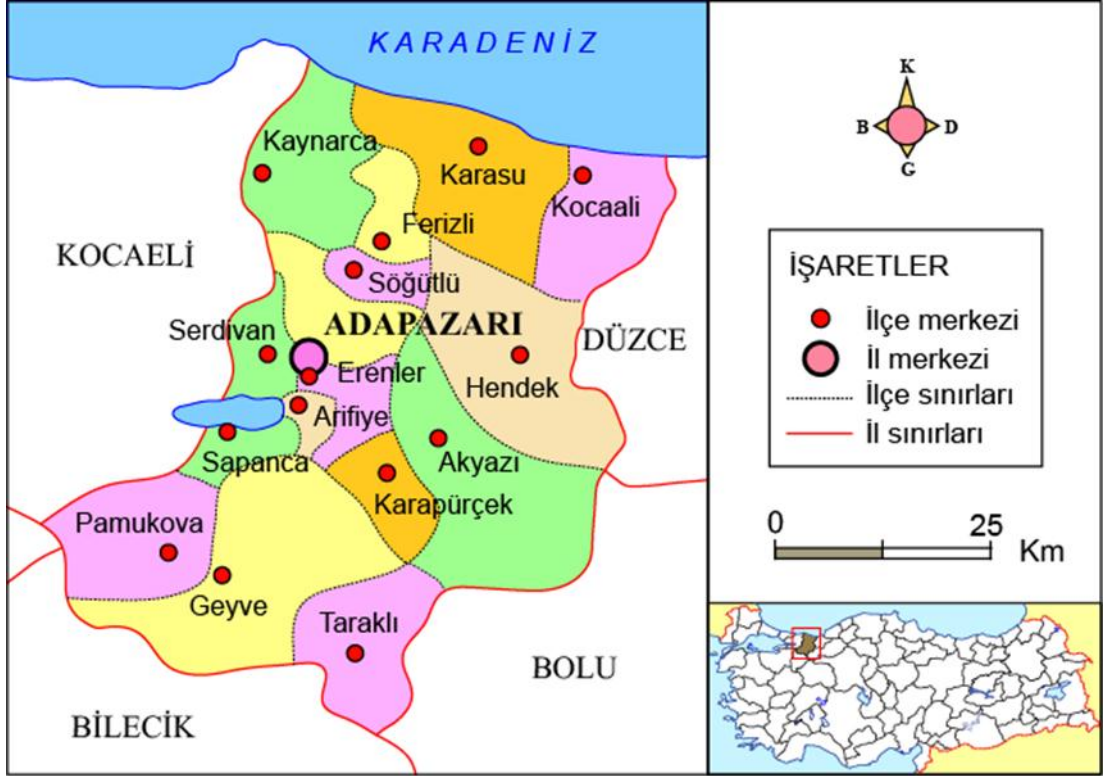
Analize hazır hale getirilen fındık numunelerinden üç paralel olmak üzere 0,4 g tartılarak 50 ml'lik polietilen santrifüj tüplerine konuldu. Üzerine 40 ml pH'sı 2,5 olan gastrik (mide özsuyu) çözeltisi eklenerek 1 saat sıcaklığı 37°C'ye ayarlanmış çalkalayıcılı su banyosunda çalkalandı. Ardından bu karışımdan 5 ml analiz için alındı. Numuneler 3000 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi. Çözelti kısmı dekante edilerek 15 ml'lik polietilen santrifüj tüplerinde toplandı ve analiz için 4°C'de buz dolabında saklandı. 5 ml alınan numune yerine mide özsuyu çözeltisinden 5 ml eklendi.

2. Adım: Bağırsakta Sindirim 1

1. adımda mide sindiriminden geçen numunelerin pH'sı doygun sodyum bikarbonat çözeltisi ile 7,0'ye ayarlandıktan sonra 70 mg safra ve 20 mg pankreatin eklendi. Numuneler 2 saat sıcaklığı 37 °C'ye ayarlanmış çalkalayıcılı su banyosunda çalkalandı. 2 saat sonrasında karışımdan 5 ml analiz için alındı. Numuneler 3000 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüj edildi. Çözelti kısmı dekante edilerek 15 ml'lik polietilen santrifüj tüplerinde toplandı ve analiz için 4°C'de buz dolabında saklandı.

3. Adım: Bağırsakta Sindirim 2

2. adımda bağırsak sindiriminden geçen numuneler 2 saat daha bağırsak sindiriminde, sıcaklığı 37 °C'ye ayarlanmış çalkalayıcılı su banyosunda çalkalandı. 2 saat sonrasında karışımdan 5 ml örnek analiz için alındı. Numuneler 3000 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüj edildi. Çözelti kısmı dekante edilerek 15 ml'lik polietilen santrifüj tüplerinde toplandı ve tüm numuneler ICP-OES cihazında analiz edildi.



Şekil 5.1. Numunelerin alındığı bölgelerin gösterildiği harita (Erişim Tarihi: 16.04.2018).

5.2.4. Kullanılan cihazlar

Çalışılan bütün elementlerin derişimlerinin tayini için ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Germany) kullanıldı. Toz haline getirilen katı numuneleri çözmek için kullanılan mikrodalga CEM MARS 6 / Easy Prep Plus Kap Sistemi'dir.

Tablo 5.1. Eser element analizinde kullanılan cihazların analitik koşulları.

Cihaz	Spectro Arcos 165 ICP-OES
Görüntüleme yüksekliği	12 mm
Dalga boyu	Cu: 324,754 nm, Fe: 238,204 nm, Mn: 257,611 nm, Ni: 231,604 nm, Zn: 213,856 nm.
Replikasyon	3
RF Güç	1450 W
Sprey odası	Siklonik
Nebulizer	Modifiye edilmiş ışık
Nebulizer akış hızı	0,8 L/dk
Plazma tork	Kuartz, karıştırılmış, 3,0 mm Enjektör tüp
Replikasyon okuma zamanı	50 saniye her replikasyon
Plazma gaz akışı	13 L/dk
Yardımcı gaz akışı	0,7 L/dk

ICP kaynağı aynı zamanda nicel analizde kullanılan analitik yöntemlerden birisidir. Düşük konsantrasyon seviyelerinin analizinde başarılı bir yöntemdir.

Geniş, doğrusal çalışma aralığı, düşük gözlenebilme sınırı, kimyasal girişimin olmaması, oldukça iyi kesinlik ve doğruluk elde edilmesi, hızlı ve aynı zamanda birçok elementin tayin edilebilmesinden dolayı çalışmamızda ICP-OES cihazı kullanıldı.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Mikrodalga Yöntemi ile İn-vitro Gastrointestinal Ekstraksiyon Yöntemi

Fındık örneklerindeki toplam metal konsantrasyonunu belirlemek için kral suyu (HCl:3, HNO₃:1) ile mikrodalga işlemi uygulandı. Fındıkların yenmesi durumunda mide ve bağırsak sindirimi yoluyla sindirim sistemindeki sıvı içine geçebilecek metal konsantrasyonları in-vitro gastrointestinal ekstraksiyon yöntemi ile belirlendi. Yöntemde mide ve bağırsak sindirimi adımlarında elde edilen çözeltilerdeki metal konsantrasyonları ICP-OES ile ölçüldü. Fındık örneklerinde analizi yapılan elementlerin sonuçları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Mikrodalga ile çözünürleştirilen fındık numunelerinin ICP-OES ile analiz sonuçları (mg kg⁻¹).

Fındık Çeşitleri	Elementler				
	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Palaz Fındık	13,06±1,12	29,40±2,65	35,00±4,10	2,25±0,43	21,90±2,14
Çakıldak Fındık	13,05±0,87	22,80±2,18	22,32±2,82	1,65±0,67	18,45±1,16
Ham Fındık	15,55±1,36	31,15±3,72	30,43±3,63	1,41±0,15	22,15±1,39
Giresun Karası	12,53±2,10	26,40±1,91	29,15±2,14	1,35±0,51	24,03±2,18
Yağlı Fındık (1)	12,30±0,69	23,85±2,85	28,95±2,58	1,80±0,42	23,30±1,42
Yağlı Fındık (2)	14,20±1,74	31,40±3,65	29,12±1,52	1,65±0,24	21,50±1,29
Sivri Fındık	11,00±0,45	20,95±2,41	18,50±1,12	1,42±0,19	19,75±0,98
Kuruyemişçiden Alınan (1)	12,70±2,21	33,80±4,19	31,85±2,61	1,87±0,32	29,85±2,74
Kuruyemişçiden Alınan (2)	13,50±1,67	29,15±3,14	30,95±2,05	1,91±0,12	24,40±1,68

6.2. Standart Referans Madde Analizi ve Sonuçları

Uygulanan yöntemin doğruluğunu belirlemek için aynı işlemler uygulanarak standart referans domates yaprağı (Tomato Leaves 1573a) analiz edilmiştir. Bu metaller için kullanılan yöntemle elde edilen değerlerle sertifikalı değerler arasında %99 güven seviyesinde belirlenmiştir (Tablo 6.2.).

Tablo 6.2. Standart referans maddesinin (Tomato Leaves 1573a) toplam element konsantrasyonlarının (mg kg^{-1}) belirlenmesi, standart değerlerle karşılaştırılması ve % geri kazanım değerlendirilmesi.

Element	Bulunan Değer	Referans değer	% Geri kazanım
Cu	4,75±0,10	4,70 ± 0,14	101,06
Fe	364±5	368 ± 7	98,91
Mn	240±4	246 ± 8	97,56
Ni	1,57±0,09	1,59 ± 0,07	98,74
Zn	30,2±0,5	30,9 ± 0,7	97,73

Tablo 6.2.'de elde edilen % geri kazanım değerleri tüm elementler için kantitatifdir. Mikrodalga ile çözme yöntemi kolay, hızlı ve doğru bir yöntemdir. Yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Metot validasyonu sertifikalı ve standart referans maddelerin analiziyle sağlanmıştır.

Tablo 6.3. İn Vitro Gastrointestinal Ekstraksiyon modeli analiz sonuçları (mg kg⁻¹) (ortalama±standart sapma)

Fındık Çeşitleri	Yöntem	Elementler				
		Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Palaz Fındık	Toplam	13,06±	29,40±	35,00±	2,25±	21,90±
	Mide	0,52±	1,35±	3,75±	0,17±	2,53±
	Bağırsak-I	1,12±	3,23±	6,09±	0,20±	2,85±
	Bağırsak-II	1,07±	2,96±	5,85±	0,22±	4,16±
Çakıldak Fındık	Toplam	13,05±	22,80±	22,32±	1,65±	18,45±
	Mide	0,69±	1,38±	4,23±	0,17±	2,65±
	Bağırsak-I	1,15±	2,91±	5,82±	0,25±	3,03±
	Bağırsak-II	0,93±	3,05±	6,09±	0,19±	3,51±
Ham Fındık	Toplam	15,55±	31,15±	30,43±	1,41±	22,15±
	Mide	0,57±	1,53±	2,14±	0,18±	2,77±
	Bağırsak-I	1,23±	3,36±	4,13±	0,21±	4,16±
	Bağırsak-II	1,15±	3,12±	6,15±	0,23±	2,69±
Giresun Karası	Toplam	12,53±	26,4±	29,15±	1,35±	24,03±
	Mide	0,69±	1,68±	4,58±	0,17±	2,93±
	Bağırsak-I	1,09±	3,39±	6,13±	0,21±	4,55±
	Bağırsak-II	1,21±	2,83±	4,11±	0,18±	3,66±
Yağlı Fındık (1)	Toplam	12,30±	23,85±	28,95±	1,80±	23,30±
	Mide	0,73±	1,46±	4,63±	0,16±	3,30±
	Bağırsak-I	0,96±	3,42±	6,17±	0,24±	3,68±
	Bağırsak-II	1,19±	4,35±	5,62±	0,26±	3,39±
Yağlı Fındık (2)	Toplam	14,20±	31,40±	29,12±	1,65±	21,50±
	Mide	0,63±	1,30±	5,28±	0,17±	3,55±
	Bağırsak-I	1,22±	3,12±	6,21±	0,24±	3,51±
	Bağırsak-II	1,35±	3,21±	5,93±	0,27±	2,53±

Tablo 6.3. (Devamı)

Sivri Fındık	Toplam	11,00±	20,95±	18,50±	1,42±	19,75±
	Mide	0,71±	1,61±	3,74±	0,17±	2,41±
	Bağırsak-I	0,87±	3,55±	2,32±	0,20±	3,92±
	Bağırsak-II	1,27±	2,92±	2,01±	0,21±	2,48±
Kuruyemişçiden Alınan (1)	Toplam	12,70±	33,80±	31,85±	1,87±	29,85±
	Mide	0,82±	1,75±	6,11±	0,18±	3,77±
	Bağırsak-I	1,35±	3,61±	6,42±	0,24±	5,13±
	Bağırsak-II	1,88±	3,68±	4,11±	0,33±	5,63±
Kuruyemişçiden Alınan (2)	Toplam	13,50±	29,15±	30,95±	1,91±	24,40±
	Mide	0,93±	1,95±	5,96±	0,20±	3,41±
	Bağırsak-I	1,52±	3,74±	6,30±	0,25±	5,21±
	Bağırsak-II	1,72±	3,66±	7,12±	0,31±	5,45±

Biyoalınabilirlik ve biyoerişilebilirlik ile ilgili yapılan fındık çalışmalarından bu çalışmaya benzerlikte olan az sayıdaki çalışmalar ile yapılan karşılaştırmaya bakılacak olursa, literatürdeki verilere paralel değerler elde edilmiştir. Fındık örneklerinin analiz sonuçlarına göre oluşturulan çizelgelerin incelenmesi sonunda aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir.

Çalışmada kral suyu ile yapılan toplam mikrodalga işleminde en yüksek bakır konsantrasyonu $15,55 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Tablo 6.3.). Fındık örnekleri arasında en yüksek bakır konsantrasyonu ham fındık çeşidinde belirlenmiş olup gıdalardaki kabul edilebilir sınır değerinin biraz üzerindedir. Ancak ham fındık dahil bütün fındıkların yenmesi durumunda bakırın mide ve bağırsak sıvıları içinde çözünen miktarları sınır değerlerin altındadır ve kabul edilebilir düzeydedir.

Özdemir ve arkadaşları yaptığı araştırmada 7 çeşit fındığın kimyasal içeriğinde 34 mg kg^{-1} Fe ve 29 mg kg^{-1} Cu olduğunu bildirmiştir (Özdemir, F. ve ark. 1998). Muslu yaptığı çalışmada Fe içeriğinin konsantrasyonunu $34,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ve Cu konsantrasyonunu $16,1 \text{ mg kg}^{-1}$ olduğunu bildirmiştir (Muslu, C. 2002). Tarakçioğlu

Ordu yöresinde fındıkların ortalama Fe konsantrasyonunu 43 mg kg^{-1} ve Cu konsantrasyonu 30 mg kg^{-1} olduğunu yaptığı çalışma sonucu söylemiştir (Tarakçıoğlu, C. 2001). Bu tez çalışmasında en yüksek bakır konsantrasyonu $15,55 \text{ mg kg}^{-1}$ ve en yüksek demir konsantrasyonu ise $33,8 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Bakır alımı düşük olduğunda ortaya çıkan biyokimyasal değişikliklerden ötürü bakır için ortalama yetişkin bazal gereksinimi kadınlarda $0,6 \text{ mg gün}^{-1}$ erkeklerde $0,7 \text{ mg gün}^{-1}$ dir (Reiser S et al. 1985). Turnlund ve arkadaşlarının yaptığı son çalışma bakır ihtiyacının tahmini ile ilgilidir. 11 genç erkekte 42 günde $0,78 \text{ mg gün}^{-1}$ verilerek kolesterol seviyeleri ve kalp fonksiyonları üzerine herhangi bir etki bulunamamıştır (Turnlund, JR et al. 1989). WHO'ya göre günlük bakır alımı $2-32 \text{ mg}$ arasındadır (WHO. 1982). Biyoerişilebilirlik bakımından bizim çalışmamızda en yüksek bakır konsantrasyonu kuruyemişçiden alınan iki numaralı fındıkta olup mide fazında $0,93 \text{ mg kg}^{-1}$ ve bağırsak fazında $1,52 \text{ mg kg}^{-1}$ değerindedir. Yapılan bazı araştırmalarda gıda örneklerinde bakırın mide fazında alımı $3,43-25,96 \text{ mg kg}^{-1}$ ve bağırsak fazında alımı $2,69-23,40 \text{ mg kg}^{-1}$ konsantrasyon değerlerinde bulunmuştur. Sakarya da yetişen fındık çeşitlerinde bulunan bakır değerleri WHO'nun günlük bakır alım sınırına ve yapılan çalışmalara göre gayet düşüktür.

Canlıların vücudunda bulunan demir; tüm yaşamsal süreci içinde temel bir gereksinimdir. Demirin bünyede ki miktarı yaşa, cinsiyete, beslenmeye ve sağlık durumuna göre değişir. Standart ağırlıkta (70 kg) bir insanın bünyesinde net olarak $4-5 \text{ gr}$ ($60-70 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) kadar demir bulunmaktadır. Demirin yiyecek ve içecekler yoluyla alınması sonucu görülen bazı bozukluklar metabolik ve genetik sebeplere bağlı olarak ortaya çıkmaktadır (Şerifoğlu, G.A. 1993). İspanya'da yapılan bir çalışma badem, fındık, yer fıstığı ve antep fıstığı örneklerinde ki demir içeriği sırasıyla $45,0 \text{ mg g}^{-1}$, $17,3 \text{ mg g}^{-1}$, $22,8 \text{ mg g}^{-1}$ ve $73,5 \text{ mg g}^{-1}$ olarak verilmiştir (Cabrera, C. ve ark. 2003). Çalışmamızda Fe değerleri bu çalışma ile uyum içerisindedir.

Türk Gıda Kodeksi (Saraçoğlu, S. Tüzen, M. Soylak, M. 2009)'ne göre, gıda örneklerinde demirin maksimum izin verilebilir limiti (MAC) 15 mg kg^{-1} 'dir.

Biyoerişilebilirlik açısından en yüksek değerler yine kuruyemişçiden alınan iki numaralı fındığa aittir.

Yaptığımız bilimsel çalışmada mangan değerleri yapılan diğer çalışmalara göre düşük bulunmuştur. İnsan bünyesinde ki miktarı %0,00005 kadar olup; demir, bakır ve çinko miktarlarından çok düşüktür. Demir ve çinko kadar mangan da çok az absorbe edilmekte ve bağırsak ve safra kesesi yolu kullanılarak dışarı atılmaktadır (Cabrera, C. ve ark. 2003). Alpaslan ve arkadaşları mikro besin elementleri için sınır değerleri bakır için 4-50 mg kg⁻¹; demir için 50-350 mg kg⁻¹; mangan için 25-500 mg kg⁻¹; çinko için 15-80 mg kg⁻¹ olarak belirtmiştir (Alpaslan, M. Güneş, A. ve İnal, A. 2013). Tarakçıoğlu Ordu yöresi fındıklarının ortalama Mn içeriğini 67 mg kg⁻¹, Bahçivancı ise bu değeri 127 mg kg⁻¹ olarak rapor etmiştir (Tarakçıoğlu, C. 2001, Bahçivancı, E. 2002). Şimşek ve Arslantaş iç fındığın mangan içeriğinin 53 mg kg⁻¹, Köksal ve arkadaşları 17 standart fındık çeşidinde yapmış oldukları çalışmada ortalama Mn içeriğini 56 mg kg⁻¹ olarak bulmuştur (Şimşek, A. ve Arslantaş, R. 1996). Çalışmada en yüksek mangan içeriği palaz fındıkta olup 35 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur.

Yetişkinler için günlük 2-9 mg Mn tüketimi yeterlidir. Biyoerişilebilirlik bakımından çalışmamızda en yüksek mangan konsantrasyonu kuruyemişçiden alınan bir numaralı fındıkta olup mide fazında 6,11 mg kg⁻¹ ve bağırsak fazında 6,42 mg kg⁻¹ değerindedir. Cabrera ve arkadaşları tarafından İspanya' dan birkaç çerez numunelerinde nikel seviyesi yer fıstığı için 0,25 mg kg⁻¹, antep fıstığı için 0,36 mg kg⁻¹ ve fındık için 0,41 mg kg⁻¹ olarak verilmiştir (Cabrera, C. ve ark. 2003). Ordu ve Giresun fındıklarında yapılan ağır metal deneylerinde ise en düşük 0,88 mg kg⁻¹ en yüksek 9,0 mg kg⁻¹ saptanmıştır. Bu sonuçlara göre palaz fındıkta toplam nikel konsantrasyonu 2,25 mg kg⁻¹ olup yüksek olduğunu fakat bulunan en yüksek değeri geçmediğini söyleyebiliriz.

İnsanlar günlük 0,1-0,15 mg gün⁻¹ seviyesinde nikel alabilirler (Smart GA, Sherlock JC. 1987). Türk Gıda Kodeksi (Saraçoğlu, S. Tüzen, M. Soylak, M. 2009)'ne göre, gıda örneklerinde nikelin maksimum izinverilebilir limiti (MAC) <0,2 mg kg⁻¹ dir. Çalışmamızda mide fazında en yüksek nikel konsantrasyonu kuruyemişçiden alınan bir numaralı fındık çeşidinde iken bağırsak fazında en yüksek nikel konsantrasyonuna

çakıldak fındık çeşidinde rastlanmıştır. Bu sonuçlar, Dünya Sağlık Örgütü'nün ve Türk Gıda Kodeksi'nin günlük alınmasına uygun gördüğü miktara göre yüksektir.

Çinko metali; insan ve hayvanlar için başlıca gerekli ve önemli olan esansiyel elementlerdendir. Çinko'nun vücutta çok değişik fonksiyonları vardır. Fakat yüksek konsantrasyonlarda atık etkiye sahiptir (Grace, N. D. and Lee, J. 1990). Cabrera ve arkadaşlarının yaptığı bilimsel araştırmada Zn değerleri 25,6-69,14 mg kg⁻¹ arasında bulunmuştur (Cabrera, C. ve ark. 2003). Kuruyemişçiden alınan iki numaralı fındık çeşidimizde çinko değeri 29,85 mg kg⁻¹ olarak saptanmıştır. Cabrera ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Yiyeceklerle alınan günlük çinko seviyesinin 9-12 mg gün⁻¹ olduğu belirtilmektedir (WHO. 1982, National Research Council, 2000). Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlemiş olduğu değerlere göre yetişkinler için günlük tüketim miktarı 5,2-16,2 mg kg⁻¹'dir (WHO. 1996). Türk Gıda Kodeksi'nin belirlemiş olduğu alınması gereken günlük çinko miktarı <5 mg kg⁻¹ miktarındadır. Yaptığımız çalışmada en yüksek çinko konsantrasyonları kuruyemişçiden alınan fındıkta olup mide fazında 3,77 mg kg⁻¹ ve bağırsak fazında 5,21 mg kg⁻¹ değerlerine sahiptir. Yapılan bazı araştırmalarda gıda örneklerinde çinkonun mide fazında alımı 6,22-45,58 mg kg⁻¹ ve bağırsak fazında alımı 4,84-15,87 mg kg⁻¹ konsantrasyon değerlerinde bulunmuştur. Sakarya'da yetişen fındık çeşitlerinde bulunan çinko değerleri WHO'nun ve Türk Gıda Kodeksi'nin günlük alım sınırına göre gayet düşüktür.

Sonuç olarak Sakarya ilinde yetişen ve tüketiciye sunulan fındık çeşitlerinin eser düzeyde ki ağır metallere tamamen mahrum olmadığı fakat bazı elementler için eşik oranlarının Dünya Sağlık Örgütü ve Türk Gıda Kodeksi Mevzuatında belirtilen sınırların altında olduğu ve dolayısıyla sağlık açısından bir sakınca oluşturmadıkları belirlenmiştir. Belirlemiş olduğu ağır metal içeriklerine bakıldığında kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu belirlenmiştir. Genel olarak metal değerleri kuruyemişçiden alınan fındık çeşidinde saptanmıştır. Bunun nedeni satıcıya sunulana kadar geçen süreçte tabii tutulan işlemler olabilir. Ayrıca ağır metallere mide ve bağırsak sıvıları içinde çözünerek sindirim sistemine geçen konsantrasyonlarının çok düşük ve

önemsenmeyecek miktarda olduğu belirlenmiştir. Literatürdeki bazı çalışmalar ile bu çalışma karşılaştırılarak sonuçlar arasında ilişki kurulmaktadır. Böylelikle çalışmamızın doğrulukları görülmekte, farklılıkları ortaya koyulmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aksoy, A. and Ozturk, M. 1996. Phoenix dactylifera L. as a Biomonitor of Heavy Metal Pollution in Turkey, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 14, 605-614.
- Alpaslan, M., Güneş, A., İnal, A. 2013. Deneme Tekniği (3b.). Ankara: Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, s:430.
- Altıntığ, E. Altundag, H., Tuzen, M. 2014. Determination of Multi Element Levels in Leaves and Herbal Teas from Turkey by Using ICP-OES. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia.*, 28(1): 9-16.
- Arulkumar, A. Paramasivam, S., Rajaram, R. 2017. Toxic heavy metals in commercially important food fishes collected from Palk Bay. Southeastern India, *Marine Pollution Bulletin*, 119: 454-459.
- Atakuru, İ. 2009. Emet ve Hisarcık Bölgesi Sularında Arsenik ve Bor Tayini. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Kütahya.
- Bahçivancı, E. 2002. Sakarya İlinde Yetiştirilen Fındık Türlerinde Mangan ve Çinko Elementlerinin AAS ile Tayini. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Cabrera, C. Lloris, F., Gimenez, R., Olalla, M. and Lopez, M.C. 2003. Mineral content in legumes and nuts: contribution to the Spanish, dietary intake. *Science Total Environment.*, 308: 1-14.
- Chen, J.S. 2001. The role of science in Codex standards. *Biomed. Environ. Sci.*, 14: 145-148.
- Codex, Alimentarius. 1984. Codex Alimentarius Commission Contaminants., Joint FAO/WHO "Food Standards Program".
- Daşdemir, F. 2008. Şimşir Bitkisinin Hava Kirliliğine Sebep Olan Eser Element Takibinde Bioizleyici Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Ankara.
- Derrell, R.V. 1991. Trace Elements in Human Nutrition Micronutrients in Agriculture, SSSA Book Series 4, USA.
- Donovan, J. L., Meyer, A. S., & Waterhouse, A. L. 1998. Phenolic composition and antioxidant activity of prunes and prune juice (*Prunus domestica*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, 46: 1247-1252.
- Ezer, M., ve Laçın A. 2005. K. Maraş Bölgesindeki Keçi Sütünde Eser Element Analizi. K. Maraş.

- Ge, K.Y. and Chang, S.Y. 2001. Dietary intake of some essential micronutrients in China. *Biomed. Environ. Sci.*, 14: 318-324.
- Grace, N. D. and Lee, J. 1990. Effect of Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sc and Zn Supplementation on The Elemental Content of Soft Tissues and Bone in Sheep Grazing Ryegrass A White Clover Pasture. *New Zeland J. Agr. Res.* 33: 635-647.
- Gündüz, T. 2003. Enstrümental Analiz, Gazi Yayıncılık, Ankara. <https://www.baytuning.xyz/ilcedetay/sakarya-serdivan-703>., Erişim Tarihi: 16.04.2018.
- Kacar, B. İnal, A. 2008. Bitki Analizleri. 1. Cilt. Nobel Yayını, Ankara, s. 892.
- Kahvecioğlu, Ö. Kartal, G., Güven, A., and Timur, S. 2007. Metallerin Çevresel Etkileri. Erişim Adresi: www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, Erişim Tarihi: 13.05.2007.
- Karadaş, C. 2008. Balya İlçesi ve Yakın Köylerindeki Toprak Kirliliğinin Çocuklar Üzerine Etkisinin İn Vitro Gastrointestinal Ekstraksiyon Yöntemi ile Belirlenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Kaya, S. Akar, F. 2002. Metaller, Diğer İnorganik Maddeler ve Radyoetkin Maddeler. Alınmıştır “Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji” Editör, Sezai Kaya, İbrahim Pirinççi, Ali Bilgili, 207-250, Medisan Yayın Serisi: 53, Ankara.
- Keleşoğlu, T. 2011. Trabzon ve Yöresinde Üretilen/Tüketilen Tereyağlarında Bazı Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyonspektrometri (ICP-OES) ile Tayinleri. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Trabzon.
- Keser, M. 2007. Aterosklerotik plakalarda ağır metal oranlar ile e-NOS ve İL-6 gen polimorfizmi arasındaki ilişki. T.C. Sağlık Bakanlığı. Dr. Siyami Ersek Göğüs Kalp ve Damar Cerrahisi Eğitim ve Araştırma Hastanesi, Uzmanlık Tezi, İstanbul.
- Lane, TW. Saito, MA., George, GN., Pickering, IJ., Prince, RC., Morel, FM. 2005. Biochemistry: a cadmium enzym from a marine diatom. *Nature*, 435 (7038): 42.
- Metin, M. 2001. Süt teknolojisi, sütün bileşimi ve işlenmesi. Ege Üniversitesi Basımevi, Yayın No: 33, İzmir.
- Muslu, C. 2002. Sakarya İlinde Yetiştirilen Fındık Türlerinde Demir ve Bakır Elementlerinin AAS ile Tayini. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- National Research Council, 2000. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenik, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdeum, Nickel, Silicon, Vanadium and Zinc Washington.
- Oğuz, A. 2008. Bazı Çerez Gıdaların Anti Oksidan Kapasiteleri. Gazi Osmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Onat, T. ve Emerk, K. 1995. Temel Biyokimya, İzmir: Saray Medikal Yayıncılık, 803-811.

- Özdemir, F. Topuz, A., Doğan, Ü., ve Karkacier, M. 1998. Fındık Çeşitlerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri. *Gıda*, 23(1): 37-41.
- Reiser S et al. 1985. Indices of copper status in humans consuming a typical American diet containing either fructose or starch. *American journal of clinical nutrition*, 42: 242-251.
- Şahan, Y. Başoğlu, F. 2003. Ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkisi. *Dünya Gıda*, 8(3):0-76.
- Saraçoğlu, S., Tüzen, M., Soylak, M. 2009. *J. Hazard. Mater.*, 167(1-3): 647.
- Şerifoğlu, G.A. 1993. Ege bölgesi ballarının bazı ağır metal birikimlerinin saptanması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Şimşek, A. and Aslantaş, R. 1996. Fındığın Bileşimi ve İnsan Beslenmesi Açısından Önemi. *Gıda*, 24 (3): 209-216.
- Smart GA, Sherlock JC. 1987. Nickel in foods and the diet., *Food additives and contaminants.*, 4: 61-71.
- Sönmez, O. Aydemir, S., Saygan, E. 2007. Kurşun ve kurşun biyo-alınabilirliğinin belirlenmesi. *Harran Uni. Ziraat Fak. Der.*, 11(3/4): 1-8.
- Sümer, A. Adiloğlu, S., Çetinkaya, O., Adiloğlu, A., Sungur, A., Akbulak, C. 2013. Karamenderes havzası topraklarında bazı ağır metallerin (Cr, Ni, Pb) kirliliğinin araştırılması. *J. Tekirdag Agricul. Fac.* (10).
- Tarakçıoğlu, C. 2001. Ordu Yöresinde Yetiştirilen Fındık (*Corylus avellana* L.) Bitkisinin Beslenme Durumunun Toprak ve Bitki Analizleriyle Belirlenmesi ve Fındık Meyvesinin Bazı Kalite Özellikleri. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Tayar, M. Korkmaz, N. H. 2004. Beslenme ve sağlıklı yaşam. Bursa, AKMAT, s.79- 85
- Temurci, (Usta) H. ve Güner, A. 2006. Ankara'da tüketime sunulan süt ve beyaz peynirde ağır metal kontaminasyonu. *Vet.Bil. Derg.*, Atatürk Üniversitesi. 1(1-2), 20-28.
- Tontisirin, K. Clarke, R. 2001. Science as the basis for public health decisions in nutrition and food safety in Asia. *Biomed. Environ. Sci.* 14: 1-13.
- Tuna, H., 2001. Bozüyük Yöresinde Endüstriyel Faaliyetlerden Kaynaklanan Ağır Metallerin Bitki ve Topraktaki Birikimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Tuna, H., 2001. Bozüyük Yöresinde Endüstriyel Faaliyetlerden Kaynaklanan Ağır Metallerin Bitki ve Topraktaki Birikimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Turnlund, JR et al. 1989. Copper absorption and retention in young men at three levels of dietary copper by use of the stable isotope ⁶⁵CU. *American journal of clinical nutrition*, 49: 870-878.
- Webb, D. Gagnon, M.M. 2002. Biomarkers of Exposure in Fish Inhabiting the Swan-Canning Estuary Western Australia-a preliminary study. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, 9(4): 259-269.
- WHO. 1982. Tech. Report Series No: 683.

- WHO. 1996. Zinc., In: Trace elements in human nutrition and health. World Health Organization, Geneva.
- World Health Organization, WHO, 1982. Toxicological evaluation of certain food additives, joint FAO/WHO expert committee of food additives. WHO Food Additives, series number 17 (Geneva: World Health Organization).
- Yüzbaşı, N. Sezgin, E. 2002. Süt ürünlerindeki bazı metal kontaminasyonlarının toksikolojik etkileri. Gıda, 27(2): 121-127.
- Zhang, Z. Abuduwaili, J., Jiang, F. 2013. Determination of occurrence characteristics of heavy metals in soil and water environments in Tianshan mountains Central Asia. Analytical Letters, 46: 2122-2131.

ÖZGEÇMİŞ

Ebru MUTLU, 30.08.1993'de Ordu'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2011 yılında Asiye Ağaoğlu Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2016 yılında bitirdi. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Hala; Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde Analitik Kimya Ana Bilim dalında Yüksek Lisans Eğitimine devam etmektedir.