T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEMEL ECZACILIK BİLİMLERİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Gülay ŞEREN

SÜT ÖRNEKLERİNDE BAZI ESER ELEMENTLERİN İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Seven ÖZTÜRK

Referans no: 10253499

EDİRNE-2022

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEMEL ECZACILIK BİLİMLERİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Gülay ŞEREN

SÜT ÖRNEKLERİNDE BAZI ESER ELEMENTLERİN İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Seven ÖZTÜRK

Destekleyen kurum:

Tez no:

EDİRNE-2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülay ŞEREN'e, yaşam yolculuğumda beni ben yapan her zaman yanımda olan anneme ve babama, her zaman beni destekleyen ve yanımda olan eşim Hatice ÖZTÜRK'e, çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Mümin ŞENTÜRK'e ve projemi destekleyen TÜBAP birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

GİRİŞ VE AMAÇ **1**

GENEL BİLGİLER **3**

ESER ELEMENTLER, SAĞLIĞA ETKİLERİ VE ÖZELLİKLERİ **7**

ESER ELEMENTLERİN ANALİZ YÖNTEMLERİ **23**

LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR **37**

GEREÇ VE YÖNTEM **39**

ERGENE HAVZASI **41**

BULGULAR **47**

TARTIŞMA VE SONUÇLAR **58**

ÖZET **64**

SUMMARY **65**

KAYNAKLAR **66**

ŞEKİLLER LİSTESİ **74**

TABLOLAR **75**

ÖZGEÇMİŞ **76**

SİMGE VE KISALTMALAR

AAS	**:**	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AES	**:**	Atomik Emisyon Spektroskopisi
EPA	**:**	The Environmental Protection Agency
ICP- OES	**:**	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	**:**	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri
LOD	**:**	Limit of Detection-Tayin alt sınırı
LOQ	**:**	Limit of Quantification -Kantitatif alt sınır
WHO	**:**	World Health Organization-Dünya Sağlık Örgütü

GİRİŞ VE AMAÇ

Süt ve türevleri (peynir, yoğurt) insan beslenmesinde önemli olduğu gibi, içerdiği temel amino asit ve yağ asitleri, mineraller (kalsiyum ve fosfor) ve (B grubu ve tokoferol gibi) vitaminlerden dolayı oldukça yüksek gıda değerliğine sahiptir. Türkiye'nin süt ürünleri bakımından en önemli bölgelerinden biri Trakya Bölgesi olup, 2000 yılı itibariyle Edirne ilinde 48, Tekirdağ ilinde 45, Kırklareli ilinde 94 adet süt ve süt ürünleri işleyen işletme bulunmaktadır. Trakya Bölgesinin, 25595 ton beyaz peynir,7370 ton kaşarpeyniri, 17362 ton süt, 51098 ton yoğurt olmak üzere yıllık kapasiteye sahip olduğu bildirilmektedir (1).

Bu çalışmada, temel tüketim ürünü olan süt örneklerindeki bazı eser element içeriklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, özellikle çevresel kirlilik açısından önemli bir alan olan Ergene Havzası örnekleme alanı olarak seçilmiş ve buradan elde edilen doğal inek sütlerindeki element içeriklerinin araştırılması hedeflenmiştir. Elde edilecek sonuçlar ile endüstriyel olarak işlenmeden önce doğal süt örneklerindeki ağır metal içerikleri konusunda seçilen bölgenin profili çıkarılacaktır. Araştırmada, Trakya Bölgesi Ergene Havzasından belirlenen 7 istasyondan 106 adet süt numunesi alınmış olup çiğ süt örneklerindeki metalleri inorganik ortama almak amacıyla örneklere analiz öncesinde mikrodalga çözünürleştirme tekniği uygulanmıştır. Çözünürleştirilen süt örneklerindeki eser elementler, makro elementler ve toksik elementler ki bu elementler insan beslenmesinde önemli yere sahip olan elementlerdir, Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma Geliştirme Merkezi (TÜTAGEM) kurum içi metoduna göre İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometre (ICP-MS) cihazı ile tayin edilmiştir.

Bu çalışmada incelenen eser elementler: kurşun (Pb), kobalt (Co), kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), alüminyum (Al), baryum (Ba), lityum (Li), berilyum (Be), bor (B), demir

(Fe), sodyum (Na), magnezyum (Mg), mangan (Mn), kalsiyum (Ca), potasyum (K), titanyum (Ti), vanadyum (V), nikel (Ni), çinko (Zn), arsenik (As), selenyum (Se), stronsiyum (Sr), antimon (Sb), talyum (Tl) ve bizmut (Bi), Trakya Bölgesinden toplanan çiğ süt örneklerinde ICP-MS cihazı ile tayin edilerek literatür değerleri ve bazı standartlar ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

GENEL BİLGİLER

SÜTÜN ÖZELLİKLERİ VE BESLENMEDEKİ ÖNEMİ

Sütün Tanımı

Süt, yağ, laktoz, protein, mineral madde ve sudan oluşan kompleks bir karışımdır. Süt çeşidi tüketimi toplumların kültürlerine göre değişiklik göstermektedir. Ülkemizde süt denildiğinde akla ilk olarak inek sütü gelmesine karşın tüketilmekte olan sütler inek, koyun, keçi ve manda sütü olmak üzere 4 çeşittir (2).

Canlı organizmaların yaşamlarını sürdürdüğü doğa, endüstrileşmenin ilerlemesi ile giderek kirlenmektedir. Teknolojinin gelişmesi su, toprak ve havanın kirlenmesine neden olup ekolojik dengeyi bozmuş ve beraberinde bazı sorunları getirmiştir. Bu sorunlar insan sağlığını tehdit ederek gelecek kuşakları etkileyecek duruma gelmektedir (3).

Sağlığın yaşam boyu korunması için yeterli ve dengeli beslenmede süt ve süt ürünlerinin tüketimi büyük öneme sahiptir. Süt başta yoğurt, peynir, kaşar, dondurma vs. yapımında kullanılmakta ve insanlar tarafından bol miktarda tüketilmektedir.

Sütün Bileşimi

Sütün bileşiminde besinsel açıdan süt proteinleri, süt şekeri, süt yağı, vitaminler ve mineral maddeler bulunmaktadır. Süt yağının yaklaşık üçte ikisi doymuş üçte biri doymamış yağ asitlerinden oluşur. En çok bulunan yağ asitleri palmitik ve oleik asitlerdir.

Minerallerden, sütte en çok kalsiyum ve fosfor bulunurken, en az demir minerali bulunur. Tablo1'de inek sütünün bileşenleri ortalama % değerleri verilerek açıklanmıştır (4).

Tablo 1. İnek sütünün ortalama bileşimi

Bileşen	Miktar
Su	87.9
Kuru madde	12.1
Protein	3.13
Laktoz	4.50
Yağ	3.65
Mineral madde (kül)	0.72
Özgül ağırlık	1.032
Asitlik S.H.	0.8

Süt ve süt ürünlerinde bulunan vitaminler kolaylıkla vücuda alınabilmektedir. Süt, nikotinik asit ve C vitamini dışında bütün vitaminleri yeterince içeren mükemmel bir kaynaktır. Tablo 2.'de sütün vitaminleri ve günlük önerilen miktarları gösterilmiştir.

Tablo 2. Günde 0,5 L süt içen 5-7 yaş grubu çocukların sütten sağladığı vitamin ve bazı besin madde miktarları

Günlük Önerilen Miktar FAO/WHO	Sağlanan Miktar 0.5 L Süt
A vitamini 0.3 mg	%60
$B_1$0.7 mg	%35
$B_2$0.9 mg	%100
B_{12}1.5 mg	%100
Folikasit0.1 mg	%35
Kalsiyum 500 mg	%100'den fazlası
Protein 30-35 g	%50-60
Enerji 1800 kal	%20

Sütteki mineral maddelerden bazıları içinde önem sırasına göre Ca, P, Na, Mg, C1, Fe, Cu, Zn, Se, F ve I bulunmaktadır. İnek sütünde bulunan eser element miktarları Tablo 3'te verilmiştir (5).

Tablo 3. İnek sütündeki eser element miktarları

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

Süt, beslenmede önemli olan mineral maddeler açısından değerli bir kaynaktır. Vücuda dışarıdan alınması zorunlu olan sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, fosfor, klor ve benzeri mineraller sütte yeterli miktarda bulunmaktadır. Ayrıca süt lityum, sezyum, kadmiyum, alüminyum, civa ve kurşun gibi alınması zorunlu olmayan mineralleri de içermektedir. İnsanlar için zorunlu olmayan bu elementlerin birçoğunun toksik etkiye neden olduğu bilinmekle beraber, sütteki konsantrasyonların toksik seviyenin çok altındadır (6).

Mineral maddelerin maksimum değerlere ulaşması çevre kirliliği sonucu ortaya çıkmaktadır. Çevre kirliliği, insanların her türlü aktiviteleri sonucu havada, suda ve toprakta oluşan olumsuz gelişmeler ile ekolojik dengenin bozulmasına sebep olan ve aynı aktiviteler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede oluşturduğu istenmeyen sonuçları şeklinde tanımlanmaktadır.

Sütün Beslenmedeki Önemi

Süt insan yaşamının her evresinde gerekli olup, vücutta kullanım oranı %90'dır. Süt proteinlerinin vücutta bilinen büyüme-gelişmeye katkısı, doku farklılaşmalarındaki etkinliğinin yanı sıra; kalsiyum emilimi ve immün fonksiyonlar üzerine olumlu etkilerinin olduğu, kan basıncını ve kanser riskini azalttığı, vücut ağırlığının kontrolünde etkin olduğu, diş çürüklerine karşı koruyucu olduğu bilinmektedir. Riboflavin (B_2 vitamini), B_{12}, A vitamini, B_6, B_1, niasin ve folik asit sütte yeterli miktarda bulunan vitaminlerdir.

Süt karbonhidratı olan laktoz, süt enerjisinin kaynağıdır. Laktoz, beyin ve sinir hücrelerinin oluşumunda, bağırsak hareketlerini düzenlemede yardımcıdır. Uygun ortam (pH) sağlayarak faydalı bağırsak bakterilerini geliştirir. Süt içme alışkanlığı olmayanlarda hafif mide bulantısı, karında gaz, midede ekşime ve hafif ishal görülebilir. Bu bulgular süt içmeye devam ettikçe geçer.

Süt yağı, süt enerjisinin bir diğer kaynağıdır. Yağda eriyen vitaminlerin (A, E, D, K) emilimini sağlar. Süt yağında bulunan yağ asitlerinin, özellikle çocukların sinir sistemi ve entelektüel kapasitelerinin gelişimini sağlayan bir değişken olduğu bildirilmiştir.

İnsan beslenmesinde mükemmel bir gıda olan sütten elde edilen başta peynir, yoğurt, tereyağ ve dondurma gibi ürünlerin vazgeçilmez gıdalardır. Tereyağı yüksek oranda yağ içermesi nedeniyle enerji kaynağı olduğu gibi, sindirilme oranı yüksek ve ayrıca A vitamini içerir. Peynir, en önemli protein, yağ, kalsiyum, fosfor ve A vitamini kaynağıdır. Dondurma, lezzetli ve kolay sindirilebilir bir ürün olmasının yanında, protein, kalsiyum, fosfor ve vit. B_1 içerir. Fazla miktarda yağ içerdiği için aynı zamanda A vitamini kaynağıdır. Yoğurt, sindirimi

kolay, besin değeri yüksek, doğal bağırsak florasının oluşmasına yardımcı, her gün diyette bulunması gerekli olan önemli süt ürünüdür. Kefir, krema gibi süt ürünleri beslenme ve sağlık açısından önemli süt ürünleridir. Bu özellikleri nedeniyle süt, sağlığın korunarak devamını sağlayan önemli bir besindir (7).

ESER ELEMENTLER, SAĞLIĞA ETKİLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Eser Elementler ve Önemi

Eser element, bir sistemde diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere denir. Değişik konsantrasyonları ifade etmek ve çok zor tayin edilebilen konsantrasyonları açıklayabilmek amacıyla "*eser (iz)"* terimi kullanılır. Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Analitik kimyanın en önemli araştırma alanı olan eser element tayini gün geçtikçe eser elementlerin yüksek saflıktaki malzemeler, jeokimya, hava, su ve toprak kirliliği, elektronik sanayi, ilaç ve çevre kimyası, insan vücudu ve metabolizmasına etkileri gibi değişik alanlardaki işlevlerinin anlaşılması ile daha da önem kazanmıştır.

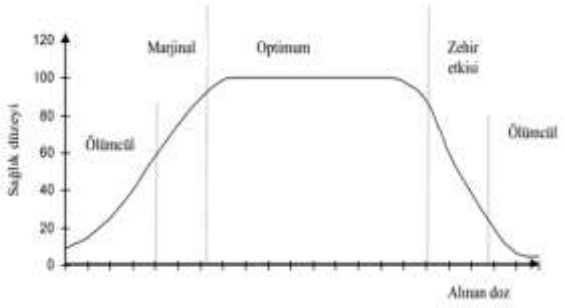
Yaygın kullanım şekline göre;

- Eser $\%10^{-1}$ -10^{-3}
- Mikro eser $\%10^{-4}$ -10^{-6}
- Ultramikro eser $\%10^{-7}$ -10^{-9}
- Submikro eser $\%10^{-10}$ -10^{-12}

Eser element konsantrasyon aralığı için milyonda bir (ppm), milyarda bir, (ppb) tanımları verilmiştir. Elementler uygun analitik yöntemler kullanılarak doğruluk ve güvenilirlikle ng/g ve pg/g mertebesinde tayin edilebilirler.

Eser elementler canlı organizmaların sağlıklı olmasında önemli rol oynarlar. Bu anlamda '*temel* ve *temel olmayan*' elementler olarak ayrılırlar. Makro ve mikro elementlere, (H, C, N, O, Mg, P, S, Cl, K) ilaveten bazı eser elementlerin de(F, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn ve I) temel olduğu düşünülmektedir.

Bir element, canlı organizmada bir eksiklik sendromuna neden olup (fizyolojik ve yapısal bozukluk) ve bunlar ilaçla tedavi edilebiliyorsa '*temel element*' olarak tanımlanır. Bir element canlı organizmada bulunması gereken seviyeden daha az ise organizmada fizyolojik ve yapısal bozukluklara neden olabilir. Bu eksiklikten kaynaklanan semptomlar, ölümcül klinik semptomlardan kaynaklanan biyolojik fonksiyonlardaki azalmalardan farklıdır (8).



Şekil 1. Temel eser elementlerin alımı sonucu sağlık üzerindeki kalitatif etkilerini göstermektedir (8)

Ağır metal ifadesi ile kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zarar genelleştirilmiş ve çevre problemleri söz konusu olduğunda, "ağır metal" tanımı "nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal" olarak kullanılmaktadır. Bu tanımın kullanılması, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallere kıyasla birikiminin fazla olması ve bunun sonucu negatif etkinin giderek artması nedeniyledir.

Gerçekte ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller için kullanılır (9). Bu gruba, kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dâhildir.

Çalışılan Eser Elementlerin Özellikleri ve Etkileri

Alüminyum: Alüminyum(Al), yeryüzünde bol olarak bulunan ikinci elementtir (10). Alüminyum, yeryüzünde metalik halde oluşmaz. Oksijen, flor, silikon ve diğer elementlerle birleşmiş halde kayalarda ve topraklarda bulunur (11).Vücudumuza; pişirme kapları, gıdalar, içme suları, Al içeren toz ve duman yoluyla girer (12).

İnsan vücuduna fazla alındığında beyin hücrelerinde birikerek merkezi sinir sistemini etkilemektedir. Alüminyumun beyin hücrelerinde birikmesi durumunda Parkinson hastalığı ve Alzheimer hastalığı gözlenmektedir (13).

Alüminyum normal böbrek fonksiyonu olan insanlarda büyük miktarda atılır. Kronik böbrek yetmezliği hastalarının son dönemde uzun süreli hemodiyaliz uygulaması çeşitli dokularda alüminyum birikmesine neden olmaktadır. Alüminyum vücutta birikmesi sonucu nörolojik bozukluklar, hiperaluminea, diyaliz ensefalopatisi, osteodistrofi ve anemi gibi hastalıklar görülmektedir (14).

Baryum: Baryum (Ba), yumuşak, gümüş beyazı renginde bir metaldir. Baryum doğada serbest halde değil bileşikleri halinde bulunmaktadır. Bazı baryum bileşikleri suda kolayca çözündüğü için göl, nehir ve akarsularda bulunur. Suda yaşayan organizmalar tarafından baryum bileşikleri absorbe edilerek vücutlarında birikmektedir (15).

Baryumun hemen hemen bütün bileşikleri zehirlidir. Metalik baryum yakıldığında elma yeşili bir renk verir. Metalik halde saklanması çok zordur. Aktif bir element olduğu için su, hava ve asitlerle kolayca reaksiyon verir.

Lityum: Lityum (Li), suya affinitesinin yüksekliği sebebiyle çözünürlüğü çok yüksek olan alkali metaldir. İlk kez 1817 yılında Johan August Arfwedson tarafından keşfedilmiştir. İlk izolasyonu ise William Thomas Brande ve Humphrey Davy tarafından lityum oksitten elektroliz yolu ile gerçekleştirilmiştir (16).

Hava ve su tarafından hızlı bir şekilde oksitlenip kararır ve lekelenir. Lityum metali doldurulabilir pillerde (örnek olarak cep telefonu ve kamera pili) ve ağırlığa yüksek direniş göstermesi sebebiyle alaşım olarak hava taşıtlarında kullanılır.

Li^+ iyonunun nörolojik etkileri nedeniyle, lityumlu bileşikler farmakolojik olarak sakinleştiricilerde kullanılır. Lityum tuzları bipolar bozukluk tedavisinde, duygu durum dengeleyici olarak kullanılmaktadır. Lityumun bu etkisi 1949 yılında Avustralyalı psikiyatır John Cade tarafından belgelenmiştir. FDA, 1970 yılında lityumun etkili bir ilaç olarak tanındığını duyurmuştur (17).

Bakır: Bakır (Cu), kırmızımsı, parlak, dövülebilir ve çekilebilir bir metaldir. İnsan sağlığı için temel elementtir. Bakır, sinir sisteminin yapısında bulunmaktadır ve biyolojik elektron transferi sürecinde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca kırmızı kan hücrelerinin sentezi için hayati önem taşımaktadır. Fazla alınan bakır, vücut için toksiktir ve vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engellemektedir. Bakır eksikliği yetişkinlerde kan ve sinir sistemi hastalıkları ile sonuçlanmaktadır (18).

Bakırın insan tolerans limitlerinden fazla alınması durumunda hemoliz, sarılık ve hatta ölüm gibi etkiler görülebilir (19). Bakır için önerilen maksimum tolere edilebilen günlük alım miktarı 0.5 mg/kg vücut ağırlığıdır; 60 kg ağırlığındaki bir yetişkin için 30 mg/gündür. Sütte bakır eser miktarda bulunmaktadır (20).

Berilyum: Berilyum (Be) ve alaşımları elektrik ve termal iletkenlik, yüksek mukavemet ve sertlik özelliği yanı sıra iyi korozyon ve yorulma direnci gibi elastiklik kombinasyonundan

dolayı pek çok uygulamada kullanılmaktadır (21).

X ışınları emiliminin düşük olması sebebiyle, uzay ve silah sanayisinde, seramik, elektronik, metalürji, diş sağlığı ve nükleer gibi çeşitli alanlarda alaşım yada oksitleri şeklinde çok fazla kullanım alanı vardır (22).

Berilyum 1940'lı yıllarında zehirli etkisi olmayan bir metal olarak öngörülmüş olmasına rağmen seneler içerisinde bu elementin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri ortaya çıkmıştır. Berilyum kararlı yapıda bileşikler oluşturmakla beraber, toz halinde solunum ve deri yoluyla vücuda alınmasıyla beraber zaman içerisinde 'berilosis' denilen bir tür akut hastalığı ortaya çıkmıştır. Akciğerlerde oluşan bu rahatsızlık, zamanla akciğer kanserine yol açabilmektedir (23).

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) berilyum ve berilyum bileşiklerini, birincil kategoride kanserojenler listesine almıştır. Bu nedenle berilyum iyonlarını tayin etmek ve gidermek çevre, gıda ve halk sağlığı açısından önemlidir (24).

Bor: Bor (B), su, toprak, canlı ve bitkilerde belirli oranlarda bulunmaktadır. Doğada serbest halde bulunamayan bor, diğer oksijen ve elementler ile beraber bor tuzlarını meydana getirir. Doğada genel olarak kayalarda, toprak ve suda bulunan amorf veya kristal yapılı şeklindeki bor miktarı yaklaşık 10 μg/L civarındadır (25).

Bitki, hayvan ve insan sağlığı için gerekli ve önemli bir elementtir. Bor çeşitli reaksiyonların sentezinde ve metabolizmasında bulunan hidroksilasyon reaksiyonlarına katılıyor gibi görünmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda düşük bor profilinin, zayıf bağışıklık fonksiyonu, artmış mortalite riski, osteoproz ve bilişsel bozulmayla ilişkili olduğu gösterilmiştir. Buna ek olarak optimal düzeydeki borun büyümeyi arttırdığı, merkezi sinir sisteminde iyileşme yaptığı, bağışıklığı arttırdığı, karaciğer metabolizmasında olumlu değişiklikler yaptığı, kemik yoğunluğu embriyolojik gelişimi ve yara iyileşmesini desteklediği, kanser tedavisinde bor nötron yakalama sistemleri ile önemli faydalar sağladığı gösterilmiştir. Eksikliğinde en belirgin bulgu, büyüme geriliğidir (26).

Demir: Demir (Fe), dünyada en çok bulunan elementlerdendir. Yer kürede yaklaşık olarak %5 düzeyinde bulunmaktadır. Demir dünyada üretilen metallerin %95'ini oluşturarak ilk sırada bulunmaktadır (27).

İnsanın hayatını sürdürebilmesi için gerekli olan bir elementtir. Erişkin bir insan vücudunda 3-4 g demir vardır ve vücudun % 0.004'ünü oluşturur. Tüm vücut tartısının % 7'sini oluşturan kan, demirin %70'ini içerir (28).

Ayrıca bağışıklık sisteminin güçlenmesine yardımcı olur, demirin vücudumuza gerekli miktarda alınması gerekmektedir. Sakatat, kırmızı et, yumurta sarısı, balık, istiridye, buğday, yulaf, ceviz, fındık, nohut, mercimek, kuru kayısı, kuru ve yaş üzüm, pekmez fasulye gibi besin maddeleri demir kaynağı olarak gösterilmektedir (29). Sütte, sütten yapılan ürünlerde ve yeşil olmayan sebzelerin çoğunda demir miktarı düşüktür.

Dünyada milyonlarca kişinin yaşam kalitesini ve iş gücünü etkileyen demir eksikliği, insanlarda en yaygın görülen hastalıklardan biri kansızlıktır. Yorgunluk, bitkinlik, dilde çatlama ve tırnak büyümesinde aksaklık gibi hastalıklar demir eksikliğinde görülür.

Vücudun çeşitli dokularında fazla miktarda demir birikmesi, karaciğer sirozu, pankreas bozuklukları ve bazı hormonal bozuklukları ortaya çıkarmaktadır. Yüksek düzeyde alınan demirin tümör oluşumuna neden olduğu kaydedilmiştir (30).

Kurşun: Kurşun (Pb), tabiatta özgün kristal şekline nadir rastlanır ve kübik sistemde kristalleşir. Gri renkte olup, madeni parlaklığı vardır. Erime noktası 327 ^{0}C, kaynama noktası 1525 ^{0}C (1 atmosfer)'dir. Aşınmaya karşı dayanıklılık gösteren, kolay bir şekilde şekil alabilen, özgül ağırlığı 11,4 g/cm^3 olan kurşun, farklı alaşımlar oluşturabilme özelliğine sahiptir (31).

Kurşunun başlıca kullanım alanı aküler olup, diğer bir önemli tüketim alanı ise yeraltı haberleşme kabloların kurşun ile izolasyonudur. Korozyon etkisini önleyen kurşun oksit kabloların kaplanmasında, boyalarda, kurşun tetrametil ve tetraetil yapılarında benzin içerisinde oktan düzenleyici bileşikler olarak, radyasyon ışımasını çok az geçiren metal olması sebebiyle x- ışınlarının korunumunda, renkli televizyon tüplerinin imalatında ve mühimmatların yapımı gibi kullanım alanlarına sahiptir (31).

Vücuda solunum, içme suyu ve gıda zinciri yolu ile girerek akciğerlere kadar ulaşır ve akciğerlerde yavaş yavaş absorplanarak kana karışır. Kan yolu ile önce karaciğer, böbrek, beyin ve kas gibi yumuşak dokulara taşınır. Atılım hızı çok yavaştır. Maruziyetin devamı halinde kemiklerde depolanmaya başlar.

İnsan vücudunda kurşun, hiçbir gerekli fonksiyonu yerine getirmez. Gıda, hava veya sudan yüksek dozda alımı sonucu işitme bozukluğuna, sinir iletim sisteminde ve hemoglobin bileşiminde düşmeye, kansızlığa, mide ağrısına, böbrek ve beyin iltihaplanmasına, kısırlığa, kansere ve ölüme neden olmaktadır. Özellikle çocuklarda bilişsel ve davranışsal bozukluklara yol açar. Çocukluk döneminde kurşuna kronik maruz kalma, yetişkinlikte kalıcı olan obeziteye yol açabilir. Yarılanma süresi 20 yıl olduğundan vücuttan atılma olasılığı yoktur (32).Türk Gıda Kodeksinde sütte kurşun miktarı için 0.02 mg/kg düzeyinde sınırlama getirilmiştir (33).

Sodyum: Sodyumun (Na), 1807'de, sodyum hidroksitin elektrolizi sayesinde Davy tarafından keşfedildi. Dövülgen ve yumuşak bir madendir, kırık yüzeyleri yeni olduğu zaman parlak beyaz renktedir fakat havada hızla oksitlenerek donuklaşır.

Suda kolay çözünen sodyum tuzları halinde ekmek ve diğer tahıl ürünlerinde, havuç, karnabahar, kereviz, ıspanak, fındık gibi bitkilerde, yumurta, deniz ürünleri, süt ve süt ürünleri gibi hayvansal besinlerde bol miktarda bulunmaktadır. Tuz alınmasında bir kısıtlama olmadığı takdirde, 2.4 gramlık günlük miktar vücut için yeterlidir. Normal bir günlük diyet yaklaşık 8-15 g (130-280 mmol) sodyum içerir. İnsanlar için en önemli sodyum kaynağı sofra tuzu (NaCl)'dir. Besinler ile alınan sodyum ince bağırsaktan emilir. Vücudun gereksiniminden fazla sodyumun büyük kısmı idrar ve bir miktarı ter ile atılmaktadır (34). Sodyum, sütte yeterli miktarda bulunmaktadır (5).

Magnezyum: Magnezyum (Mg), atom numarası 12 ve atom ağırlığı 24,312 g/mol'dür. Bu element en hafif metallerden biridir ve bu özelliği ile önem kazanmıştır. Gümüş beyazlığında ve genellikle alaşım maddesi olarak, başka metallerle karıştırılarak kullanılır. Toz halindeki magnezyum kolayca tutuşur ve parlak bir alevle yanar. Bu özelliği nedeniyle, elektrikli fotoğraf makinesi flaşları çıkmadan önce, magnezyum yakılarak flaşlı fotoğraflar çekilmiştir.1755 yılında İngiltere'de Joseph Black tarafından keşfedilmiştir.

Erişkin insanda 21-28 g Mg bulunmaktadır. Magnezyum yaklaşık % 60 kemikte, % 20 iskelet kasında, % 19 diğer hücrelerde ve % 1ise hücre dışı sıvılardadır. Besinlerin magnezyum içeriği değişiklik göstermektedir. Daha çok klorofil içeren sebzelerdir. Deniz ürünleri, fındık ve ceviz gibi kuru yemişler ile tahıllarda, çok daha az miktarlarda ise sıvı ve katı yağlar ile şekerlerde bulunmaktadır. Ayrıca içme suları, özellikle sert sular Mg kaynağıdır.

Sütteki magnezyum oranı,11mg/100 g'dır. Kalsiyum içeriğinin yaklaşık 1/10 'i dolayındadır. Sütte bulunan magnezyumun 2/3'ü çözünmüş halde, geriye kalan 1/3'ü ise kazein miselleri ile kolloidal halde bulunmaktadır (35).

Mangan: Mangan (Mn), grimsi metal renklidir. Çeliğin dayanımını geliştiren alaşım elementidir. Mangan, yeryüzünde her yerde bulunabilen çok yaygın bir bileşendir. İnsan vücudunda çok yüksek konsantrasyonlarda bulunursa toksiktir. İnsanlar tarafından manganın yüksek alımları, ıspanak, çay ve baharatlar gibi gıdalardan kaynaklanmaktadır. En yüksek konsantrasyonlarda mangan içeren gıdalar tahıllar, pirinç, soya fasulyesi, yumurta, fındık, zeytinyağı, yeşil fasulye ve istiridyedir. Mangan insan vücudundaki absorbsiyonundan sonra kan yolu ile karaciğer, böbrek, pankreas ve endokrin bezlerine taşınır.

Manganın etkileri başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. Mangan zehirlenmesinin belirtileri halüsinasyonlar, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Ayrıca Parkinson, akciğer embolisi ve bronşite neden olabilir. Mangan, şizofreni, kas zayıflığı, baş ağrısı ve uykusuzluk gibi rahatsızlıklara neden olabilir.

Mangan insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, mangan yokluğu sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu etkiler:

- Obezite
- Glikoz intoleransı
- Kan pıhtılaşması
- Deri problemleri
- Düşük kolesterol sevileri
- İskelet bozukları
- Doğum hataları
- Saç renginde değişiklikler
- Nörolojik semptomlardır (36).

Süt, mangan yönünden yetersiz bir kaynaktır. Sütte organik bileşikleri halinde bulunmakta ve bunun bir kısmı yağ globulinlerinde yer almaktadır. Vücuda alınması gereken manganın %2-3'ü süt ve ürünleri ile karşılanabilmektedir (37,38,39).

Krom: İnsanlar kroma (Cr), soluma yoluyla, yeme-içme ve krom/krom bileşikleri ile deri teması sonucu maruz kalmaktadırlar. Krom miktarı hava ve suda genellikle düşüktür. Çoğu insan için krom(III) içeren gıda kromu yüksek miktarda alma yoludur, ayrıca krom(III) birçok sebzede, meyvede, ette, mayada ve tahılda doğal olarak bulunmaktadır. Gıda hazırlama ve depolamanın çeşitli yolları gıdanın krom içeriklerini değiştirebilir. Eğer gıda çelik tank veya kutularda depolanıyorsa, krom konsantrasyonu artabilir. Krom(III) insanlar için elzem bir besin öğesidir ve eksikliğinde kalp sorunları, metabolizma aksaklıkları ve diyabete sebep olabilir. Fakat çok fazla krom(III) alımı sağlık sorunlarına sebep olabilir.

Krom(IV) özellikle çelik ve tekstil endüstrisinde çalışan insanların sağlığı için bir tehlikedir. Krom(IV)'ün çeşitli sağlık etkilerine neden olduğu bilinmektedir. Deri ürünlerinde bulunan bir bileşense, deri dökülmesi gibi alerjik reaksiyonlara neden olabilir. Eğer krom(IV) solunursa, burun tahrişlerine ve burun kanamalarına neden olabilir.

Krom(IV)'ün neden olduğu diğer sağlık problemleri;

- Deri dökülmeleri,
- Mide sorunları ve ülser,

- Solunum problemleri,
- Zayıflamış bağışıklık sistemi,
- Böbrek ve karaciğer hasarları,
- Genetik materyalde değişiklik,
- Akciğer kanseri,
- Ölüm

Krom kandaki şekerin hücrelere aktarılmasına yardımcı olur. Krom yer fıstığı, yumurta sarısı, peynir, üzüm suyu, maya, istiridyede bulunur (40).

Kalsiyum: Kalsiyum (Ca), vücudumuzda en fazla bulunan beşinci elementtir. İskelet sistemi başta olmak üzere yumuşak dokularda ve hücre sıvılarında bulunmaktadır. Yeni doğan bir bebeğin vücudunda 30 g, yetişkin bir insan vücudunda ise yaklaşık 1200 g kadar kalsiyum bulunmaktadır. Kalsiyumun %99'u (1135 g) iskelette, %0.6'sı (7 g) dişlerde, %0.6'sı (7 g) yumuşak dokularda, %0.03'ü (0.35 g) plazmada, %0.06'sı ise (0.7 g) ekstra sellüler sıvılarda bulunmaktadır (41).

Kalsiyumun organizmadaki en önemli fonksiyonu, kalsiyum tuzları ile hücre arası fibroz organik maddelerin birleşmesi suretiyle kemikleşmenin sağlanmasıdır. Kanın pıhtılaşmasında, damar ve hücre duvarlarının geçirgenliğinde, kalp kasının düzenli çalışmasında, hormonların salgılanmasında, sinir uyarımları ve enzim aktivasyonlarında önemli görevleri vardır (42).

İskelet sistemi hücre içi ve hücre dışı sıvılara kalsiyum sağlayan ana depo olarak işlev görmektedir. Hücre içi sıvılarda bulunan kalsiyumun kalp ve iskelet kaslarının kasılması, hormon salgılanması glikojen metabolizması ve hücre bölünmesini içeren birçok önemli fizyolojik fonksiyonu bulunmaktadır. Hücre dışı kalsiyumu ise hücre içi düzeyinin sürdürülmesi, kemik mineralizasyonu, kan pıhtılaşması ve plazma membran potansiyeli için gereklidir (43).

Sütün kalsiyum içeriği 115 mg/100 g'dır. Kalsiyum miktarı ile sütün yağ ve fosfor içeriğinde doğru bir orantı söz konusudur. Ancak mevsimlere bağlı sıcaklık değişimlerinde, sütün kalsiyum içeriğinde farklılıklar göstermektedir. Bu durumda sıcak yaz aylarında sütteki kalsiyum miktarı düşmektedir (42).

Potasyum: Potasyum (K), adını izole edildiği Potas olarak bilinen potasyum karbonattan almıştır. Potasyum yumuşak, gümüş-beyaz renkli alkali bir metaldir. Doğada deniz suyunda ve pek çok mineralde diğer elementlere bağlı olarak bulunur.

Potasyum, canlılar için temel inorganik elementtir. Hücre gelişmesinde görev alır ve hücre enzim aktivitesini sağlar. Kan hücrelerinde hemoglobin ile oksijen ve karbondioksit taşınmasında rol oynar. Organizmada en fazla böbrekler, beyin, kalp, sinirler ve kanda bulunur. Gıdalar yoluyla absorpsiyonu bağırsaktan olmaktadır. Absorbe olan potasyumun yaklaşık % 90'ı idrarla ,% 10'u da ter ve dışkı ile dışarı atılmaktadır (44).

Potasyum konsantrasyonunun plazma içerisinde az olması hipokalemi olarak isimlendirilir. Bunun sonucunda meydana gelen rahatsızlıklar dolaşım bozukluğu, adale güçsüzlüğü neticesi yorgunluk ve halsizlik, iştahsızlık, bulantı ve kusma, kabızlık, kas zayıflığı, zihin bulanıklığı, sinirsel gerginlik, baş ve karın ağrısı, kramplar ve kalpte ritim bozukluklarıdır. Potasyumun çok miktarda vücut içerisine alınması hem böbrek hem de kalbi etkiler (45).

Sütte potasyum serbest iyonlar halinde, 1-2 g/L arasında bulunmaktadır. İnek sütünün potasyum içeriği kalsiyum içeriğinden daha yüksektir. Ağız sütündeki miktarı ise diğer makro elementlere göre düşüktür. Mera koşullarında veya yaz dönemi elde edilen sütlerde potasyum miktarı biraz daha fazladır (42).

Titanyum: Titanyum (Ti) elementi, doğada nadir olarak bulunur ve geçiş metallerinden biridir(46).Titanyum metal ve alaşımları üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Ancak elde edilmesi, işlenmesi çok zor ve pahalı olduğundan metal olarak kullanımı özel alanlarla sınırlıdır. Titanyum mineralleri, boya, plastik ve kağıt endüstrilerinde kullanılan titanyum dioksit pigmentinin elde edilmesinde, uzay ve uçak endüstrilerinde, savaş sanayinde, kimya ve elektrokimya endüstrilerinde kullanılan stratejik öneme sahip bir hammaddedir. Bununla birlikte, yanma geciktiriciler, yalıtım malzemeleri, kauçuk, deri ve tekstil sanayilerinde kullanım alanı bulmaktadır (47).

Vanadyum: Vanadyum (V), yerkabuğunda en çok bulunan 22. elementtir ve birçok mineralin önemli bir bileşenidir (48).Vanadyum insan metabolizması için gerekli temel bir mineraldir. Karbonhidrat metabolizmasında önemli bir rol oynayan vanadyum, kolesterol ve kan lipid metabolizmasına yardımcı olup aynı zamanda diş ve kemik gelişiminde rol oynayan bir elementtir. Vanadyum eksikliğinde yüksek kolesterol ve trigliserid gibi sorunlarla karşılaşılabilir. Ancak yüksek oranda alınması toksik etki yapmaktadır (49).

Vanadyumun insan bünyesine alınışı esas olarak gıda maddeleri yoluyla gerçekleşir. Örneğin, buğday, soya fasulyesi, zeytin yağı, ayçiçek yağı, elma ve yumurta.
Vanadyumun yüksek miktarlarda alınması durumunda, insan sağlığına birçok etkisi olabilir. Vanadyum eğer hava yoluyla alınırsa bronşit ve zatürreye neden olabilir. Akciğer, boğaz, göz

ve burun oyuğundaki tahrişler vanadyumun en şiddetli etkilerindendir.

Vanadyumun sağlığa olan diğer etkileri şunlardır:

- kalp ve damar yolu hastalıkları,
- mide ve bağırsaklarda iltihaplanma,
- sinir sisteminde hasar,
- karaciğer ve böbreklerde kanama,
- deride kaşıntılı döküntüler (isilik),
- şiddetli titreme ve felç,
- burun kanaması ve boğaz ağrısı,
- güçsüzlük,
- baş ağrısı ve mide bulantısı,
- baş dönmesi,
- davranış bozuklukları (50).

Kobalt: Kobaltın (Co), kristal yapısı genellikle kübik, masif, kompakt ve tanelidir (51). B-12 vitamininin temel yapı taşı olan kobalt, bilinen en etkin biyokatalizörlerden birisidir. Dolaşım sisteminde kan yapısını güçlendirdiği için eksikliğinde kan formülü bozulur ve anemi riski artar. Kobalt temel olarak hayvansal ürünler olan karaciğer, böbrek, kalp gibi sakatatlar, kırmızı et, balık türleri ve özellikle peynir gibi süt ürünlerinde bulunur (52).

Nikel: Nikel (Ni), gümüş beyazı renginde, oldukça sert ve ağır bir elementtir. Araştırmalara göre bitkisel besinler hayvansal besinlere göre daha fazla miktarda nikel içermektedirler. Sanayide çok çeşitli kullanım alanları olan nikel bileşiklerinin dünyada üretiminin yaklaşık yarısına yakını demirli alaşımlarda, dörtte biri ise çeşitli korozyonlara karşı dayanıklı kromlu alaşımlarda kullanılır. Diğer geçiş metalleri ile karşılaştırıldığında orta derecede toksik bir elementtir. Yüksek nikel içerikli gıdaların tüketilmesi birçok hastalığın gözlenmesinde ciddi sorunlar yaratabilmektedir. Nikelin egzama olarak bilinen deri rahatsızlığına sebep olduğu bilinmektedir (53).

Çinko: Çinko (Zn), mavimsi beyaz renkte parlak, çok eskiden bu yana bilinen bir metaldir. İnsan metabolizmasında ve beslenmesinde çinko önemli bir eser elementtir.

İnce bağırsak tarafından emilir ve kemiklerde, dişlerde, saçta, deride, kaslarda, testislerde ve karaciğerde depolanmış haldedir. Çinko eksikliğinde, bağışıklık sistemi zayıflayarak sindirim, solunum ve iskelet sistemleri etkilenmektedir. Yeterli alınmaması

halinde kaşınma ve kaşınma sonucu cilt bozukluğu, lekeli tırnakla kolayca anlaşılan çinko eksikliği görülür. Bu eksiklik özellikle çocuklarda büyüme ve gelişim bozukluğu, vücut zayıflığı, neşesiz ve durgunluk, tat alma bozukluğu, seksüel gelişmede durgunluk gibi oldukça önemli, ama karmaşık bozukluklara neden olur. Aşırı miktarda alımı halinde bakır ve demir eksikliği, kansızlık, ishal, uyuklama, yüksek kolesterol, mide bulantısı ve kusma gibi sağlık bozukluklarına sebep olabilir (54).

Süt, bileşimindeki diğer eser elementlerle kıyaslandığında oldukça fazla miktarda çinko içermektedir. İnek sütünde ortalama olarak çinko miktarı 3500 µg/L'dir. Ağız sütünde ise normal süte kıyasla 3-5 misli daha fazla çinko bulunmaktadır (55).

Arsenik: Arsenik (As), kristal halde gümüş-gri renkli ve kırılgan özelliğe sahiptir. Arsenik, en toksik elementlerden biridir. Toksik etkilerine karşın, yeryüzünde inorganik formu az miktarlarda doğal olarak bulunmaktadır. İnsanlar arseniğe gıdalar, su ve hava yolu ile maruz kalabilirler. Ayrıca arsenik içeren toprak veya su ile deri teması yolu ile maruz kalınabilir. Arsenik tarih boyunca hep zehir olarak kullanılmış olup, hemen hemen tüm bileşikleri zehirlidir. Ayrıca havadan alınan arseniğin kanserojen olduğu da kesin ispatlanmıştır. Arsenik, organizmada karaciğer, böbrekler, deri, tırnak ve saçta birikir, idrarla atılır.

Arsenik yetersizliği, saç sağlığında bozukluğa, alyuvar dayanıklılığında azalmaya, anemiye, hayvanlarda ise büyüme geriliğine neden olurken, yüksek dozu öldürücüdür. Besin ve su yoluyla fazla miktarda arsenik alınması, kanser, deri ve sinir sistemi bozukluklarını meydana getirmektedir.

Arsenik hem metal hem de ametal özelliği taşıdığından kimyasal olarak metaloid olarak sınıflandırılır. Tarım ve endüstri başta olmak üzere tıpta ve askeri amaçlı pek çok kullanım alanına sahiptir (56).

Selenyum: Selenyum (Se), oda koşullarında katı, gri renkte olup erime sıcaklığı 221^{o}C, kaynama sıcaklığı 685^{o}C'dir.Son yıllarda en yararlı eser element olarak bilinen selenyumun aşırı miktarı toksik etki yaparken, eksikliği birçok hastalığa neden olur. Vücudun kendine özgü savunma sisteminde görev alır. E vitamini, ancak eser selenyum bulunması halinde etkili olur. Görme yeteneğini arttırdığı, romatizmal hastalıkları önlediği, kalp fonksiyonlarını düzenlediği, eksik alınması halinde kalp fonksiyonu bozukluğu görüldüğü kesin olarak ispatlanmıştır.

Selenyumun düşük seviyelerde alınması metabolik rahatsızlıkların oluşumuna yol açabilir. Düşük selenyum seviyesi; hipertansiyon, kısırlık, kistik fibrosis, eklem iltihabı, kas bozuklukları, viral enfeksiyonlara karşı hassasiyet, kardiyovasküler hastalıklar, tiroid

fonksiyonu bozukluğu (guatr), depresyon ve kanser (özellikle kolon, prostat, akciğer ve diğer kanser türleri) gibi hastalıklarla ilişkilendirilmektedir.

Yetişkin kadın ve erkekler için sırasıyla 60 ve 75 μg/gün düzeyinde selenyum alımı güvenli ve yeterli kabul edilmektedir. ABD'de önerilen günlük selenyum alım düzeyleri kadın ve erkekler için 55 μg/gün'dür. Selenyumun günlük belirtilen dozdan fazla alınması durumunda ise insanlarda deri, saç ve tırnak dokularında şekil bozuklukları ve kayıplarına, diş çürümelerine, gastrointestinal ve nörolojik rahatsızlıklar, baş ağrısı ve mide bulantısı gibi yan etkilere yol açabilmektedir. Selenyumun protein yapısına katılmasından dolayı protein miktarı yüksek olan gıdalar genellikle Se bakımından zengindirler. Genellikle kırmızı et, balık, deniz ürünleri, selenyum açısından süt ürünlerine göre daha zengin gıdalardır (57).

Birleşmiş Milletler Araştırma Komitesi, yetişkinler için günde 50-200 mg, bebek ve çocuklar için daha düşük oranda selenyumun alınması gerektiğini, bu orandan fazla alınmasının getireceği yararın daha az alıma göre fazla olacağını belirlemiştir. Sütteki selenyum miktarı değişmekle birlikte normalde 5-20 mg/kg civarında olup ortalama değeri 10 mg/kg'dır (58).

Stronsiyum: Stronsiyum (Sr), gümüşümsü beyaz metalik renkte alkali toprak metalidir. Stronsiyum kıtasal kabuğun yaklaşık % 0.03'ünü oluşturur (59).

Suda çözünmeyen stronsiyum bileşikleri kimyasal reaksiyonlar sonucunda suda çözünür hale gelebilirler. Suda çözünen bileşikler çözünmeyenlere göre insan sağlığını daha fazla tehdit eder. Bu nedenle, suda çözünen stronsiyum bileşikleri suyu kirletebilecek özelliğe sahiptirler. Fakat içme suyundaki konsantrasyonları çok düşüktür.

İnsanlar, hava ve toz soluyarak, gıda ve içecek tüketerek ya da stronsiyum içeren toprakla temas ederek düşük miktarlarda radyoaktif stronsiyuma maruz kalabilirler. İnsanlar çoğunlukla stronsiyumu yeme ve içme yoluyla alırlar. Gıdalardaki stronsiyum konsantrasyonu stronsiyumun insan vücudundaki konsantrasyonunu etkiler. Tahıllar, yapraklı sebzeler ve süt ürünleri önemli miktarda stronsiyum içeren gıda maddeleridir.

Stronsiyum tuzlarının deri döküntülerine ve cilt ile ilgili diğer problemlere sebep olduğuna rastlanmamıştır. Çok yüksek miktarlardaki stronsiyum alımı kemik gelişimini olumsuz etkileyebilir (60).

Kadmiyum: Kadmiyum (Cd), endüstride son derece yaygın olarak kullanılan bir elementtir. Yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonu genellikle 0,1–0,2 mg/kg'dır. Çinko ve kurşun üretiminin yan ürünüdür. Eğer ortamda çinko ve kurşundan kaynaklı ağır metal kontaminasyonu varsa, kadmiyum bulunması beklenen bir sonuçtur. Diğer önemli kaynakları,

fosil yakıtlar ve atık ürünlerin yanmasıdır (61).

Bağırsak ve akciğerlerde çok az adsorbe edilen kadmiyum, sindirim sistemi ile vücuda alındıktan sonra kalsiyum, demir, çinko ve protein miktarını etkileyerek bunların insan vücudunda eksilmesine sebep olur. İnsan metabolizmasında uzun bir biyolojik yarı ömrü olan kadmiyumun vücuttan atılması yavaş olup, genellikle idrar aracılığı ile vücuttan uzaklaştırılır. Kadmiyumun kanser yapma riski çok zayıf olmakla beraber fazla miktarda kadmiyuma maruz kalan erkeklerde prostat kanseri riskinin arttığı tespit edilmiştir (62).

Süt ve süt ürünleri için kadmiyum miktarına Avustralya 0.05 mg/kg, Danimarka'da 0.01 mg/kg düzeyinde bir sınırlama getirilmiştir. Hollanda ve Almanya'da süt ürünleri için kadmiyum miktarına 0.005 mg/kg düzeyinde bir sınırlama getirilmiştir (58).

Antimon: Antimon (Sb), kristal formda gümüşi beyaz renge sahip bir yarı metaldir. Antimon ve bileşikleri yer kabuğunda doğal olarak var olan maddelerdir. Rüzgarın taşıması, volkanik patlamalar, orman yangınları gibi doğal olaylarla ve antropojenik aktiviteler sonucunda çevremize yayılmaktadırlar.

Antimon çevrede eser miktarlarda bulunmaktadır. Antimona su ile, çeşitli besin maddelerini tüketilerek ve havayı solunarak maruz kalabileceği gibi toprağa, suya ve antimon içerikli maddelere dokunarak maruz kalınabilir. Antimon birkaç saat sonra kana karışır. Yiyecek ve içecekteki antimon bileşikleri ve miktarı kana girecek olan antimonun miktarını belirlemektedir. Yüksek dozlarda antimon yenilince veya içilince istifra edilebilir. Bu şekilde antimonun çoğunun direkt olarak mideden ve bağırsaktan kana geçmesi engellenmektedir. Akciğerlerdeki antimon bir kaç gün veya haftadan sonra kana geçmektedir. Antimon kana girdikten sonra, vücudun birçok bölümüne gider. Antimonun çoğu özellikle karaciğer, akciğer, bağırsak ve dalağa gitmektedir. Vücutta bir kaç hafta kalan antimon, sonunda üre ve dışkı yoluyla atılır (63).

Talyum: Talyum (Tl), özellikleri açısından kurşuna benzemektedir. Talyum metali ve bileşikleri son derece toksik malzemeler olduğundan kullanımı kısıtlıdır. Talyum ve bileşikleri, deri teması, yutulması veya toz/dumanların solunması yoluyla insan vücudu tarafından emilebilir (64).

Bizmut: Bizmut (Bi), kırmızıya yakın pembemsi, kalay beyazı renginde bir görünüme sahiptir. Rengi ve görünüşüyle bütün metallerden farklıdır. Özellikle yangın söndürücü alanlarda çeşitli amaçlarla kullanılarak birçok durumda hizmet kolaylığı sağlamaktadır. Ayrıca

kozmetik ürünlerde sağladığı yararlarının yanı sıra tıbbi ilaç sektöründe kullanılarak, başta mide rahatsızlıkları olmak üzere çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanıldığından hayati faydaları söz konusudur.

Bizmuta aşırı oranda maruz kalındığında; koordinasyon eksikliği, hafıza kaybı, eklem ağrıları, spazmlar ve kalp rahatsızlığı gibi çeşitli sorunlar meydana gelebilir (65).

ESER ELEMENTLERİN ANALİZ YÖNTEMLERİ

Eser Elementler ve Analiz Yöntemleri

Teknolojinin ve endüstrinin hızlı bir şekilde gelişmesi ile birlikte eser element analizleri için kullanılan cihazlar ve yöntemler de gelişmiştir. Eser elementler çok küçük miktarlarda oldukları için analiz öncesinde örneklerin bazı aşamalardan geçirilerek analiz için hazırlanması gerekir. Bunun için çözünürleştirme yöntemleri kullanılır.

Örneklerin çözülmesinde genellikle üç temel yöntem kullanılır:

1. Kuru Külleme Yöntemi,
2. Yaş Çözünürleştirme Yöntemi,
3. Mikrodalgada Çözünürleştirme Yöntemi.

Bu yöntemlerden hangisinin seçileceği analizi yapılacak gıdanın türüne, kullanılacak ekipmana ve analizi yapılacak olan elemente bağlıdır (66).

Kuru külleme çözünürleştirme yöntemi: Bu yöntem en eski çözünürleştirme tekniğidir. Örnekteki organik kısım havada kömürleştirildikten sonra örnek, kroze gibi uygun bir kaba alınarak alevde veya kül fırında yakılır. Organik matris öncelikle kömürleşir, yanar ve kül şeklinde kalır. Kül olan kısım inorganik maddeleri içermektedir. Bazı örneklerde ise oluşan CO_2 gazı karbonat şeklinde kül içinde kalabilir. Bunu önlemek için örnek, oksijence zengin alevde veya saf oksijenle yakılmalıdır. Yakma işlemi sırasında hızı artırmak ve tam oksidasyonu sağlamak amacıyla ortama bazı reaktifler eklenebilmektedir. Elementel analizlerde kararlı karbon, silisyum ve bor bileşikleri matris elementlerine dönüşebilmektedirler. Yanma sırasındaki bu sorunları gidermek için yanmadan hemen önce veya yanma sırasında ortama HNO_3, H_2SO_4, NH_4NO_3, $Mg(NO_3)_2$ gibi yükseltgeyici reaktifler katılır. Eğer bazı bileşenlerin kaybının engellenmesi isteniyorsa kül etme esnasında ortama bazı spesifik reaktifler de eklenebilir. Örneğin; bor elementinin borata dönüşerek buharlaşmasını engellemek amacıyla ortama CaO eklenmesi gibi.

Kuru külleme yöntemi selenyum ve civa gibi uçuculuğu yüksek olan elementlere uygulanamaz (67).

Yaş çözünürleştirme yöntemi: Yaş çözünürleştirmede örnekler, genellikle HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, HF, H_2O_2 gibi yükseltgeyici reaktifler veya bunların karışımlarında çözülür (68).

H_2SO_4 ile çözünürleştirme: Uçuculuğu diğer asitlere göre daha düşük olduğundan yüksek sıcaklığın istendiği durumlarda kullanılmaktadır.

HCl ile çözünürleştirme: Oksitler, karbonatlar, fosfatlar ve sülfürlerin çözünürleştirilmesinde etkilidir.

HNO_3 ile çözünürleştirme: Arsenik, antimon ve civa sülfürleri çözebildiğinden tercih edilmektedir.

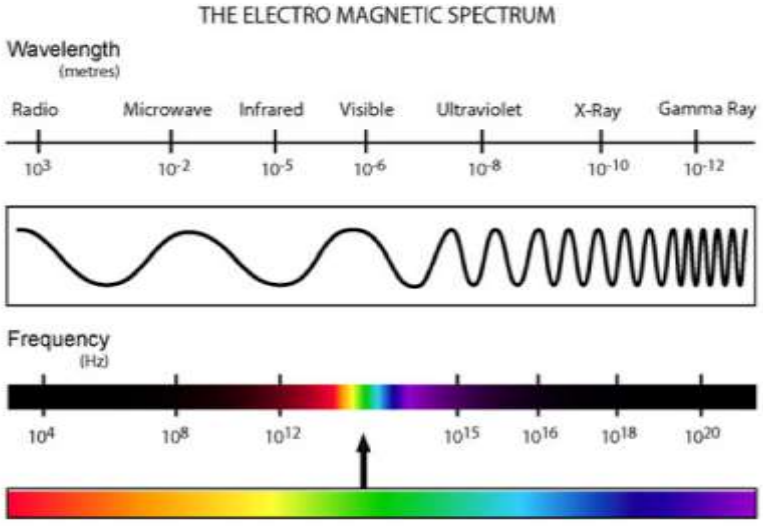
HF ile çözünürleştirme: Silikatlar, tantalatlar ve niyobatlar için etkin bir uygulamadır (69).

Yaş çözünürleştirme, mineral asitlere (HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, HF, H_2O_2) ve ısıya dayalı olarak yürütülen bir çözünürleştirme tekniği olduğundan dolayı günümüzde kuru külleme işleminden daha çok kullanılmaktadır. Bu yöntem, farklı sıcaklıklarda, açık ve kapalı kaplarda yürütülmektedir. Örneğin çözünürleştirmesi için bu asitlerin genellikle çeşitli kombinasyonları kullanılmaktadır. Örneğin; H_2O_2-HNO_3 karışımı organik örneklerin parçalanmasında en fazla kullanılan karışımıdır. Ayrıca, hidrojen peroksit yüksek saflığa sahip olduğundan eser element analizlerinde kullanımı yaygındır. H_2SO4- HNO_3 karışımı ise parçalama işlemleri için kullanılan bir diğer kombinasyondur. Fakat bu karışımın bazı dezavantajları vardır. Bunlardan en önemlisi parçalama işlemi sırasında baryum sülfat gibi çözünmeyen maddelerin oluşması ve bu maddelerin spektroskopik tayin sırasında girişim yapmasıdır. En etkili kombinasyon ise HNO_3-$HClO_4$ karışımıdır. Tehlikeli olmasına karşın en fazla kullanılan yükseltgeyici reaktif $HClO_4$'tür. Yaş çözünürleştirme tekniğinde en önemli noktalardan biri de uygun bir ısıtma işleminin uygulanmasıdır. Özellikle nitrik asit kullanıldığında bu daha da önem kazanır. Çünkü nitrik asidin uçuculuğu sülfürik asit ve

perklorik asidin uçuculuğundan daha fazladır. Isıtma yüksek sıcaklıklarda yapılırsa numune tamamen okside olmadan asit uçar ve etkin bir yakma işlemi yapılamaz. Aromatik hidrokarbon, yağ, protein ve diğer organik bileşenleri içeren örneklerdeki yakma işlemi ise daha fazla dikkat gerektirmektedir. Çünkü bu bileşenler nitrik asit ve sülfürik asitle etkileştirildiklerinde sülfat ve nitrat olarak bu formlarını yakma işlemi boyunca korurlar. Bu nedenle, yaş külleme işlemine geçilmeden önce mutlaka külleme yapılmalıdır (67).

Yaş çözünürleştirme işlemini kuru külleme yöntemine göre daha fazla çözücü gerektirdiğinden; reaktiflerden gelen kirlenme, örnek miktarında sınırlama ve daha fazla dikkat gerektirmesi gibi dezavantajları da vardır.

Mikrodalga çözünürleştirme yöntemi: Bu yöntem 1975 yılında ilk defa biyolojik örnekleri parçalamak amacıyla kullanılmıştır. Diğer tekniklerine göre daha kontrollü, etkili, hızlı ve pratik olduğundan dolayı günümüzde oldukça yaygın tercih edilmektedir. Ayrıca American Society for Testing Materials (ASTM), The Environmental Protection Agency (EPA) ve The French Association of Standartization (AFNOR) gibi laboratuvarlar da bu tekniğin kullanılmasını destekleyen kuruluşlar arasındadır. Bu yöntemin en önemli parçası olan mikrodalgalar, kızıl ötesi ışınlarıyla ultra yüksek frekanslı radyo dalgaları arasında kalan bölgede bulunan dalgalardır (68).Elektromanyetik spektrum ve dalga boyu aralıkları Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Elektromanyetik spektrum

Mikrodalgaların karakteristik özellikleri ise şunlardır:

• Elektromanyetik spektrumun üyesidir,

• Enine düzlem dalgalardır,

• Elektromanyetik spektrumda 300–300000 MHz arasındaki bölgeyi oluştururlar,

• İyonlaşmaya sebep olmazlar ve ortama enerji salarlar.

Mikrodalga yardımıyla parçalamanın amaçlarını şunlardır:

• Tam çözünürleştirmeyi sağlamak ve temiz bir çözelti elde etmek,

• Girişimleri önlemek amacıyla matriksi tamamen gidermek,

• Çözünürleştirme esnasında her türlü analit kaybını önlemek,

• Daha düşük reaktif hacmi ile çalışmaktır.

Mikrodalga çözünürleştirme işlemi sırasında uygulanan güç, parçalama sıcaklığı, ortamda parçalamayla oluşan basınç, zaman ve parçalama reaktifinin kimyasal gücü kontrol edilmesi gereken kritik parametrelerdir. Mikrodalga çözünürleştirme işlemi açık veya kapalı kaplarda olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Açık sistemlerde örnek asit/asit karışımı ile bir tüpe alınır ve mikrodalga enerjisi gönderilerek ısıtma yapmak suretiyle çözünürleştirme yapılır. Kapalı sistemde ise örnek asit/asit karışımı ile yüksek basınçta teflon tüp mikrodalga enerjisi gönderilerek ısıtılarak. Bu teknikte, yaklaşık 0.500–1.000 g kuru ağırlıktaki örnekler, kademeli sıcaklık ve basınç değerleri uygulanarak çeşitli asit veya asit karışımları ile kapalı bir sistemde çözünürleştirme yapılır (70).

Analiz Yöntemleri

Ağır metal analizinde kullanılan atomik spektroskopik yöntemlerden bazıları şunlardır:

- Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS)
- Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES)
- İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)
- İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)

Atomik spektroskopi, elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan, 70 kadar metal ve yarı metalin eser miktarlarının analizinde kullanılan bir metottur. Metallerin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılır. Eser seviyede, mg/kg, µg/kg

mertebesinde element tayini yapılabilir. AAS'de analit, örnekte aranan elementlerin, o elemente özgü dalga boyundaki ışığı absorplaması ile tayin edilmektedir. Her elementin elektron dizilişi ve dolayısıyla elektronik enerji seviye geçişleri farklı olduğu için elementler farklı dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapmaktadır. İstenilen dalga boyundaki absorpsiyon veya emisyon şiddeti, madde konsantrasyonu ile orantılıdır.

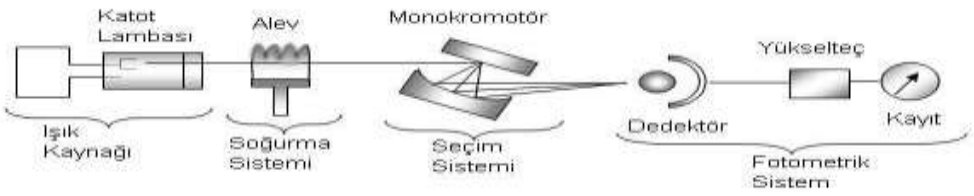
Atomik absorpsiyon tekniğinde ultraviyole-görünür (UV-VIS) bölge ışını kullanılır ve değerlik elektronlarının geçişi sonucunda sinyal elde edilir. Işını absorplayan atomlarda bulunan temel seviyedeki elektronlar, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerlerken ışın absorplarlar ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına ve ortamdaki elemente bağlıdır. Oyuk Katot Lamba, OKL (Hollow Cathode Lamp, HCL) ile elementin dalga boyu genellikle elementin kendisinin uyarılması sonucu elde edildiğinden, örnekteki element için oldukça seçici tayin yapmak mümkündür ve düşük derişim değerleri için güvenilir sonuçlar verebilmektedir. Öncelikle AAS ile analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanmaktadır. Analizde kalibrasyon eğrisi için standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalga boyunda ölçüm yapılarak kalibrasyon eğrisi çizilir. Çalışma ilkesi olarak, atomik absorpsiyon spektroskopisinde örnek içindeki analit, uygun şekilde gaz fazında atomlaştırıldıktan sonra kaynaktan gelen elektromanyetik ışını absorblar. Bunun neticesinde elektronlar bir üst elektronik enerji seviyesine çıkar. Elektronik geçişler sadece belli dalga boylarında kesin geçişler olduğundan, atomların absorpsiyon veya emisyon spektrumları bant genişlikleri çok dar (0,002-0,005 nm) çizgilerden oluşmaktadır (71).

Her elementin birden fazla absorbiyon-emisyon hattı vardır. Bunların içinden *rezonans hat* olarak isimlendirilen ve ışımanın dalga boyunun, temel enerji düzeyine geçerken yaydığı ışımanın dalga boyuna eşit olduğu hat seçilmektedir.

AAS'nin bileşenleri;

- analiz edilecek elementin absorplayacağı ışını yayan ışın kaynağı,
- örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı,
- çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayrıştırılmasına yarayan monokromatör
- ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.

Şekil 3'de atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri verilmiştir (72).



Şekil 3. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri

AAS, atomların yüksek sıcaklıkta gaz halinde elektromagnetik ışınları absorblanması tekniğine dayanan bir yöntemdir. AAS yönteminde bileşik halinde bulunan atomlar ilk olarak serbest formlarına sonra buhar haline getirilmesi ve kendisine özgü magnetik ışığı absorblamasına dayanan bir yöntem temeline dayanmaktadır. Yöntemin en büyük avantajı element analizinde ucuz, pratik, kullanımı kolay olmasıdır (73).

Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES)

AES, atomların uyarılmış enerji düzeyine çıkarak daha düşük enerji düzeylerine geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge ışımasının ölçülmesi ilkesine dayanır. Doğada bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır. AES, uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre isimlendirilir. Örneğin atomlaştırma ve uyarma için alevin kullanıldığı yönteme alev emisyon spektroskopisi, elektriksel boşalım ve plazma gibi yüksek enerji kaynağı kullanılan yönteme atomik emisyon spektroskopisi veya optik emisyon spektroskopisi denir (74).

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES ile düşük konsantrasyondaki elementlerin yüksek hassasiyetle tayini yapılmaktadır. ICP'de argon gibi inert gazların yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış plazması üretilir. Analizi yapılacak olan numune,10000 K sıcaklıktaki plazmaya gönderilir, plazma, numunedeki elementlerin ayrışması, atomlaşması ve uyarılma işlemlerinin gerçekleştirilmesini sağlar. Plazma içerisinde bulunan elementler kendilerine özgü dalga boyu ve frekansta ışık yayarlar. Yayılan bu ışığın şiddeti, numune içerisindeki elementlerin konsantrasyonları ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülebilir. Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar (74).

ICP- OES'de sıvı örnek genellikle peristaltik pompa ile cihaza taşınır. Cihazın içinde

Ar gazı ile birlikte sıvı nebulizasyon ile aeresole çevrilir. Daha sonra aeresol plazmaya taşınarak desolvatasyona, buharlaşmaya, uyarılmaya ve iyonlaşmaya uğrar. Uyarılan atomlar ve iyonlar kendilerine özgü karakteristik ışımalarını dalga boyu seçici bir dedektör yardımı ile ayırır ve sınıflandırılırlar. Saptanan ışıma elektronik sinyallere çevrilerek derişim olarak bilgisayarda okunur.

ICP-OES cihazında; analiz sonuçlarındaki doğruluğun, kesinliğin ve duyarlılığın yüksek olması, düşük konsantrasyonlarda çalışma olanağının bulunması ve ayrıca bazı girişimlerin çok daha düşük seviyelerde olmasından dolayı AAS cihazlarında yapılan emisyon ölçümlerine göre daha avantaj sağlamaktadır (75).

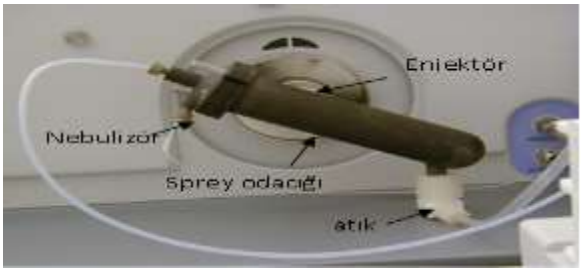
İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometri, ICP-MS

1980'li yıllardan itibaren kullanılan ICP-MS, sıvı ve katı örneklerde çok sayıda elementin derişiminin doğru, hassas ve hızlı biçimde ölçülmesini sağlayan analitik tekniktir. ICP-MS ile 76 element aynı anda ve çok düşük derişimlerde doğru ve hızlı bir şekilde tayin edilebilmektedir.

İndüktif eşleşmiş plazma spektrometrinin, inorganik kütle spektrometresi için ideal bir iyon kaynağı olma özelliğinden dolayı kütle spektrometri tekniği ile birleştirilmesi sonucunda indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometri tekniği meydana gelmiştir. Plazma ortamında sıcaklık yaklaşık 8000-10000 Kelvin olmaktadır. Bu sayede örneğin tamamının ayrışması sağlanarak önce atomlaşma sonrasında ise periyodik tablodaki birçok elementin yüksek verimlilikte tek yüklü iyonlarının oluşumu gerçekleşmektedir (76).

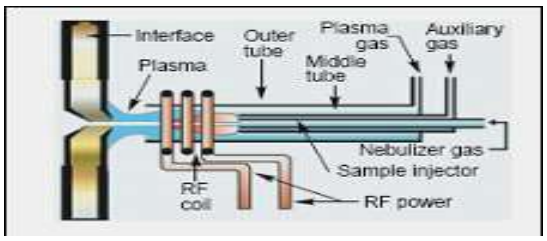
ICP-MS cihazı aşağıdaki temel bileşenlerden oluşmaktadır:

- **Örnek giriş sistemi**, peristaltik pompa, nebulizer, sprey odacığı içerir ve örneklerin cihaz içerisine girme yolunu sağlar. Peristaltik pompa, sürekli olarak örnek çekişini sağlayarak numuneyi sprey odacığına ulaştırır. Ayrıca, sprey odacığında oluşan büyük damlacıkların atığa gönderilmesini sağlar. Nebulizer yardımıyla sıvı örnek argon gazı sayesinde aerosol haline gelir. Sprey odacığında aeresol haline gelen örnek enjektör vasıtasıyla torcha ulaştırılır.



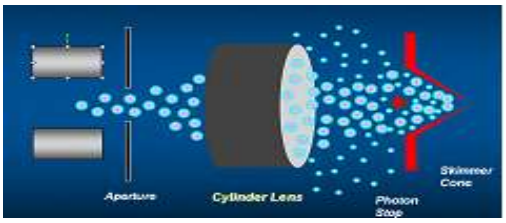
Şekil 4. ICP-MS örnek giriş sistemi

- **ICP torch,** analit atomları iyonlara dönüştürerek ICP-MS'in iyon kaynağı olarak hizmet veren plazmayı oluşturur. Argon gazı plazma haline gelerek 10000 Kelvin'e ulaşır. Yüksek sıcaklık etkisiyle numune içinde bulunan elementler iyonize olur ve pozitif yüklü iyonlar meydana gelir.



Şekil 5. ICP torch

- **Ara birim (Interface),** atomlaşma ve iyonlaşma atmosferik koşullarda gerçekleştiğinden ICP ve MS parçaları arasındaki bağlantı ara birim, MS sisteminde vakum ortamı oluşturulması için hayati önemdedir. İyonlar aşağı yukarı 1 mm genişliğinde küçük orifis plakadan geçerek vakum bölmesine doğru akar. Bu durumda süpersonik jet akımı oluşur ve örnek iyonları MS sistemine doğru yüksek hızda girer, vakum ortamında yayılır. Tüm MS sistemi vakum altında olmak zorunda olduğundan örnek iyonları hava moleküllerine çarpmadan serbestçe hareket edebilmektedir. ICP sisteminin atmosferik basınçlarda çalışmasından dolayı, pompa sistemi sürekli olarak spektrometrenin içini vakum altında tutmak zorundadır. İyon akımları quadropole ulaşmadan önce, basıncı verimli şekilde düşürmek için, çeşitli pompalar genellikle basıncı yavaş yavaş azaltmak amacıyla kullanılır.
- **Vakum Sistemi,** iyon optikleri, quadropol ve dedektör için yüksek vakum sağlar.
- **Lensler,** iyonlara odaklanarak matris kısmının quadropole ulaşmasını engeller.Lense uygulanan gerilim sayesinde pozitif yüklü iyonlar birbirleri ile çarpışmadan quadropole ulaşırlar.



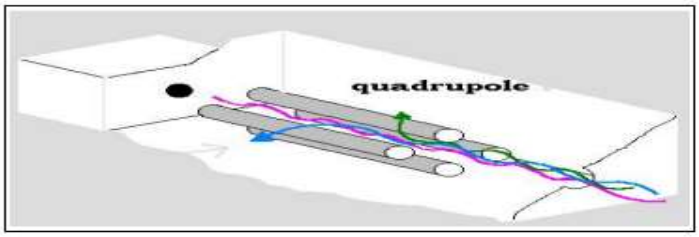
Şekil 6. İyon lensleri

- **Dinamik reaksiyon hücresi,** Plazma kaynaklı poliatomik türleri kimyasal rezolüsyon kullanarak elimine eder ve bu parçaların quadropole ulaşmasını engeller. İnterferansları azaltmak amacıyla az miktarda reaksiyon gazı (metan, oksijen, amonyak vb.) kullanılır.
- **Quadropol,** MS spektrometresinin ilk aşamasında, iyonlar pompalı bir ekstraksiyon sistemi ile plazmadan ayrılır. Bir ışın demeti üretilir ve bu ışın demeti asıl birime iyice odaklanır. İyon yüklerini, kütlelerine göre izotopları ayıran birçok farklı tip kütle analizörleri vardır.
- Qadrupol analizör kullanımı kompakt ve kolaydır fakat aynı kütleye sahip iyon yükü oranlarında (m/z) daha düşük ayırım gücüne sahiptir.
- Çift odaklamalı analizörler daha iyi ayırım gücüne sahiptir fakat daha pahalıdır.

Qadropol kütle filtresi 4 adet metal çubuktan oluşmaktadır. Çubuklara, birleşik DC ve AC elektrik potansiyelleri, zıt çubuklar net negatif veya pozitif potansiyele sahip olacak şekilde uygulanır. İyonlar, çubukların arasında kalan rotalara girerler.

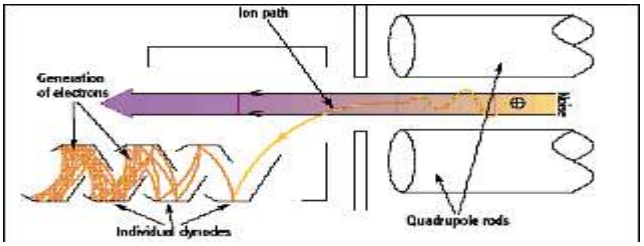
DC ve AC voltajları belirli bir değere ayarlandığında sadece belirli bir tip iyon çubuklar arasından geçebilmektedir, aynı anda diğer iyonlar bu yoldan ayrılmaya zorlanmaktadır. Bu iyon sabit bir m/z oranına sahip olacaktır. Farklı m/z oranına sahip olan iyonların tayin edilebilmesi için birçok voltaj kombinasyonları seçilebilir.

Aşağıdaki proses de görüldüğü gibi, kütle parçacıkları quadropol vakum boşluğuna girerler. Çubukların voltaj değerleri sabit olduğundan sadece pembe kütle parçacıkları quadropol çubuk dizininin içinden geçer ve dedektöre gelir. Yeşil ve mavi parçacıklar bu voltaj kombinasyonunda kararsızdır, parçacıkların hızları onları eninde sonunda çubuklar ile bağlantılı hale getirecektir ve bu parçacıklar hiçbir zaman dedektöre ulaşamayacaktır.



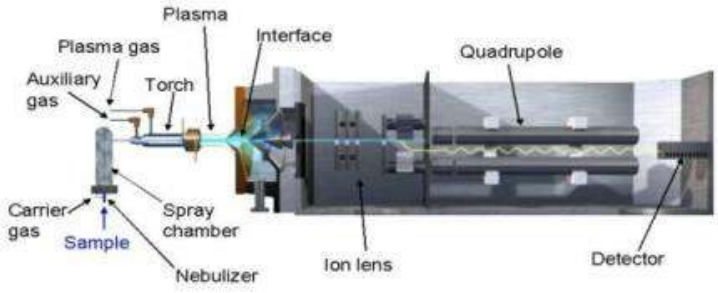
Şekil 7. Quadrupole dedektörü

Dedektör, ICP-MS sisteminde en sık kullanılan detektör tipi Channeltron elektron multiplier detektörüdür. Bu koni ya da boynuz şeklindeki tüpe belirlenmek istenen iyona zıt yüklenecek şekilde yüksek voltaj uygulanmaktadır. Quadropolu terk eden iyonlar koni şeklindeki dedektörün iç yüzeyine doğru çekilirler. Bu iyonlar yüzeye çarptığında ikincil elektronlar yayımlanır ve tüpün içine doğru ilerledikçe yayımlanan ikincil elektronların sayısı artmaya devam eder. İyonun koninin girişine çarptıktan sonra işlem devam ettikçe tüpün diğer ucundan daha fazla elektron çıkacak kadar çok elektron yayımlanmaya devam eder (77,78).



Şekil 8. İyonun bir dinoda çarpması sonucu oluşan elektronların sinyal oluşumu.

- **Veri işleme ve sistem kontrolörü,** cihazın kontrolünün ve ölçüm ve değerlendirme işlemlerinin her aşamasını kontrol eder.



Şekil 9. ICP-MS cihazının şematik gösterimi

ICP-MS'te, termal enerji, bir kütle spektrometresinde analiz edilebilecek, tercihen elektrik yüklü partiküller üretmek için, daha yüksek sıcaklıklarda, indüktif olarak eşleşmiş bir plazma tarafından analit elementlerine iletilir. Bu iyonlar, bir elementin her bir izotopu için bilgi elde etmeyi sağlayan, elektrik yüklerine ve kütlelerine göre ayrılırlar. Bu nedenle bu teknik bazı durumlarda, sadece elemente özgü yöntemlerden daha kesindir ve numunelerin izotop seyreltme analizinin prensibine göre incelenmesini sağlar.

Bazı metal olmayan numunelerin yanı sıra, tüm metaller ve geçiş metalleri, ICP-MS ile aynı anda tayin edilebilirler. Tekniğin tayin kapasitesi çok iyidir, elementlerin ultra eser analizleri için standart yöntem haline gelmiştir. Bununla beraber numunedeki yüksek matris oranları ya da tuz içerikleri, girişimlere neden olabilir.

ICP-MS, kütle spektroskopisinin doğru, düşük tayin limitleri ile ICP teknolojisinin kolay numune girişi ve hızlı analiz özelliği birleştirilerek geliştirilmiş bir tekniktir (71).

ICP-MS, atomik optik spektrometrik yöntemlere göre daha fazla sayıda üstünlük sunar:

- Gözlenebilme sınırları, birçok element için optik yöntemlere göre daha iyidir.
- Genellikle tayin edilen elemente özgü önemli ölçüde basit spektrumlar elde edilir.
- Atomların izotop oranları ölçülebilir ve bunların yorumları kolayca yapılabilir.

Girişimler

ICP-MS'deki girişimler spektral ve spektral olmayan girişimler olarak ikiye ayrılmaktadır. Spektral girişimler plazmadaki analit iyonunun m/z değeri ile iyonik türün m/z değerinin örtüşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Aynı nominal kütleye sahip türler birbirini etkilemektedir. Spektral girişimler; izobarik, çift yüklü, çok atomlu, oksit ve hidroksit oluşumundan kaynaklı girişimler olarak sınıflandırılmaktadır.

Spektral olmayan girişimler; örnek matrisinden kaynaklanan girişimlerdir. ICP-MS'de bozucu madde derişimleri 500-1000 mg/mL 'den daha büyük olduğunda matris etkisi ile görülmektedir. Bu etki, genellikle analit sinyalini zayıflatmaktadır. Matristen kaynaklanan bu girişimler, daha seyreltik çözeltiler kullanımı, numune verme yöntemini değiştirerek, birbirlerini etkileyen türleri ayırarak veya matris eşleştirme amacıyla standart ekleme yapılarak en aza indirilebilir. Matris etkisinin büyük ölçüde giderilmesi için uygun bir iç standart kullanılmalıdır.

İzobarik girişimler; kütleleri aynı, atom numaraları farklı olan elementlerdir.

Quadrupol kütle spektrometrenin kullanıldığı atomik kütle spektrometride izobarik türler, kütleleri bir birimden daha az farklı olan izotoplardır. Periyodik cetveldeki birçok element izobarik örtüşme yapmayan bir, iki ve üç izotopa sahiptir. İndiyum ise istisnadır. Çünkü indiyum'un $^{113}In^{+}$ ve $^{115}In^{+}$ olmak üzere iki kararlı izotopu vardır ve birincisi $^{113}Cd^{+}$, ikincisi ise $^{115}Sn^{+}$ ile çakışır.

Çok atomlu iyon girişimleri; plazma içindeki matris veya atmosferdeki türlerin etkileşmelerinden oluşan çok atomlu türlerin oluşturduğu girişim problemi, izobarik girişimlerden çok daha önemlidir. Girişime neden olabilecek çok sayıda moleküler iyon oluşabilir. Başlıca girişim yapan türler $^{40}Ar^{2+}$, $^{40}ArH^{+}$, $^{16}O^{2+}$, $H_2{}^{16}O^{+}$, $^{16}OH^{+}$, $^{14}N^{+}$dir. Bunların bazıları ciddi problemlere neden olur. Bu tür girişimler, farklı bir analit izotopu kullanılarak düzeltilebilir.

Oksit ve hidroksit türlerinin girişimi; analitin kendisi, matris bileşenleri, çözücü ve plazma gazlarının oluşturduğu oksit ve hidroksitlerin sebep olduğu girişim ICP-MS'deki en ciddi girişimlerden biridir. Örneğin beş ayrı izotopu olan titanın tek yüklü oksitlerinin kütleleri 62, 63, 64, 65 ve 66'dır. Bu oksit türlerinin kütleleri $^{62}Ni^{+}$, $^{63}Cu^{+}$, $^{64}Zn^{+}$, $^{65}Cu^{+}$ ve $^{66}Zn^{+}$ analitik pikleri ile çakışarak girişime neden olur. Oksit oluşumu radyo frekans gücü, numunenin girdiği deliğin büyüklüğü, plazma gaz bileşimi, enjektör akış hızı, oksijen giderilmesi, numune sıyırıcı boşluğu ve çözücü uzaklaştırma etkinliği gibi deneysel parametrelere bağlıdır. Bu parametreler ayarlanarak oksit ve hidroksit türlerinin neden olduğu girişimler giderilebilir (77).



Şekil 10. Analizlerde kullanılan Agilent 7700 model ICP-MS cihazı ve ekipmanları

Analiz Performans Karakteristikleri

Metot Validasyonu

Metodun uygunluğunun değerlendirilebilmesi için yapılan çalışmaların bütünüdür. Metot validasyonu sonunda doğrusallık, sağlamlık, kararlılık, hassasiyet, kesinlik, doğruluk gibi validasyon parametreleri hesaplanarak yorumlanır.

Doğrusallık

Kalibrasyon eğrisinin doğrusallığını ifade eder. Belirli konsantrasyon aralıklarında kalibrasyon eğrisi doğrusal olmalıdır. Hesaplanan r^2 (korelasyon katsayısı) değeri 1'e ne kadar yakınsa kalibrasyon eğrisi ile hesaplanan sonucun doğruluğu o kadar artacaktır.

Sağlamlık

Metodun çeşitli değişkenlere olan direncini ortaya koymak için hesaplanan metot validasyon parametresine *sağlamlık* denir. Sağlamlık, normal kullanım sırasında metodun güvenilirliğinin bir göstergesidir. Herhangi bir metotta, yeterince dikkat gösterilmediği takdirde, metot performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olacak ve hatta metodun hiç çalışmaması gibi sonuçlara yol açabilecek belirli değişkenler olacaktır. Bu değişkenler, genellikle metot geliştirmenin bir parçası olarak tanımlanmalı ve eğer mümkünse, metot performansı üzerindeki etkileri değerlendirilmelidir.

Kararlılık

Metot validasyonu sırasında kullanılan sertifikalı referans maddelerin dayanıklılığını göstermek için zamana dayalı yapılan çalışmalardır. Validasyon çalışmaları farklı zaman aralıklarında yapıldığı için kullanılan kimyasal maddeler zaman içerisinde bozulmadan kalabilmelidir. Bozulmaları önleyebilmek için kullanılan sertifikalı referans maddeler uygun koşullarda saklanmalı herhangi bir kontaminasyona, buharlaşmaya veya farklı şekillerde madde kaybına sebebiyet verilmemelidir.

Hassasiyet

Analit miktarındaki bir birim artışın cihazdan elde edilen sinyale olan etkisini ifade eder. Bir metoda ait hassasiyet derecesi LOD (Limit of Detection) ve LOQ (Limit of Quantitation) ile hesaplanır. Bu hesaplamalarda 10 farklı analiz sonucunun standart sapması hesaplanarak LOD ve LOQ değerleri bulunur. Burada LOD tespit limitini ifade eder ve standart sapmanın 3

katı alınarak hesaplanır. LOQ ise tayin limitini ifade eder ve standart sapmanın 10 katı alınarak hesaplanır.

Kesinlik

Ölçüm sonuçlarının birbirlerine olan yakınlığının ölçüsüdür. Rastgele hatayı anlatır. % RSD (Relative Standard Deviation) veya % CV olarak ifade edilir. RSD, standart sapmanın ortalama değere bölünmesi ile bulunur.

RSD = SD/X

% RSD (% CV) ise RSD değerinin 100 ile çarpılması ile bulunur.

% CV = (SD/X)100

Doğruluk

Metot validasyonu, sonuçlar üzerinden hem sistematik etkileri hem de rastgele etkileri değerlendirerek sonuçların doğruluğunu araştırmayı amaçlamaktadır. Doğruluk, bilinen değer ile ölçülen değerin birbirine olan yakınlığını ifade eder (71).

LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Özrenk, E., 2002 yılında Van ili merkezi ve ilçelerinde üretilen inek sütleri üzerinde atomik absorpsiyon spektrometresi ile yaptıkları çalışmada kurşun miktarı 0.002ppm, alüminyum 0.660ppm, demir 0.309ppm, bakır 0.182ppm, çinko 3.003ppm, nikel 0.189ppm, mangan 0.066ppm, magnezyum 45.601ppm, kalsiyum 568.104ppm, sodyum 201.810ppm ve potasyum 1174.100ppm bulmuştur (79).

Licata ve ark., 2004 yılında İtalya'da çiğ sütte yapılan bir araştırmada As 37,90 µg/kg, Cd 0,02 µg/kg, Pb 1,32 µg/kg, Cr 2,03 µg/kg, Cu 1,98 µg/kg, Se 13,24 µg/kg ve Zn 2016 µg/kg olarak tespit edilmiştir (80).

Lante ve ark., 2006 yılında İtalya'da ICP-AES ile yapılan bir başka araştırmada ise sütlerde Zn 3,6 ± 0,1 mg/kg ve Se 0,4 ± 0,05 mg/kg olarak tespit edilmiş, Pb, Cd ve Cu ise tespit edilemediği bildirilmiştir (81).

Imparato, E. ve ark., 1999 yılında Avellina'da (İtalya) farklı çiftliklerden toplanan toplam 234 süt örneğinde kadmiyum ve kurşun içeriklerini araştırmışlardır. Ortalama kurşun miktarı 46.3ppb ve ortalama kadmiyum miktarı 3.4 ppb olarak tespit edilmiştir. Kurşun ihtiva eden

örneklerin %66'sında 4.00ppb bulunmuştur (82).

El-Prince ve Sharkawy, 1999 yılında Mısır'da yaptıkları bir çalışmada, inek sütlerindeki kurşun, kadmiyum, demir, bakır ve çinko içeriklerini araştırmışlar ve sırasıyla 0.240, 0.017, 0.428, 0.592 ve 2.060ppm olarak tespit etmişlerdir (83).

Şimşek ve ark., 2000 yılında Bursa çevresinde 3 farklı çevre bölgesinden (endüstriyel bölge, kırsal bölge ve trafik yoğunluğunun olduğu bölge) 75 örnek toplanmış ve AAS ile analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada kurşun, arsenik, bakır, çinko, civa ve demir araştırılmıştır. Yapılan analizler neticesinde arsenik dışında diğer ağır metal seviyelerinin en yüksek değeri, endüstriyel bölgede bulunmuştur. Arseniğin en yüksek değeri ise trafik yoğunluğunun fazla olduğu bölgede tespit edilmiştir. Trafiğin yoğun olduğu bölgede ortalama kurşun miktarı 0.032 mg/kg, arsenik 0.05mg/kg, çinko 4.49 mg/kg, bakır 0.58mg/kg ve demir 1.78 mg/kg, endüstriyel bölgede kurşun 0.049 mg/kg, arsenik 0.009 mg/kg, çinko 5.01 mg/kg, bakır 0.96 mg/kg ve demir 4.27 mg/kg, kırsal bölgede kurşun 0.018 mg/kg , arsenik 0.0002 mg/kg, çinko 3.77 mg/kg, bakır 0.39 mg/kg ve demir 1.01 mg/kg bulunmuş, civa iyonu ise hiçbir bölgede tespit edilememiştir (84).

Gültekin, R., tarafından 1998 yılında Bursa ilinde trafik yoğunluklu bölge, sanayi bölgesi ve kırsal kesime ait süt örneklerinde ortalama değerler sırasıyla kurşun, 0.032, 0.049, 0.018; arsenik, 0.05, 0.04, 0.0; bakır, 0.58, 0.96, 0.39; demir,1.78, 4.27, 1.01; çinko, 4.49, 5.01, 3.77; civa, 0.0; kalsiyum, 1180, 1223, 1223; magnezyum, 98.8, 97.2, 102.8ppm düzeylerinde bulunmuştur (85).

Temurci. H., ve Güner. A., 2006 yılında Ankara'dan toplanan 36 süt örneğinde Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni miktarlarının sırasıyla ortalama 6; 0,114; 1,016; 4,300; 52,149 ve 2,754ppm, düzeylerinde olduğunu ve örneklerin hiçbirinde Pb tespit edemediklerini bildirmişlerdir (86).

Kan, F., tarafından 2015 yılında Afyonkarahisar ilinin beş farklı noktasından toplanan süt örneklerinden elde edilen kaymak ve kaymakaltı sütlerinde ağır metal miktarları ICP-MS ile belirlenmiştir. Elde edilen kaymak örneklerinde ortalama Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ba, ve Pb değerleri sırasıyla: 0,36; 0,56; 2,72; 0,08; 0,65; 0,09; 8,27; 0,14; 0,94; 0,17 ve 0.01 ppm belirlenmişken numunelerde Mo, Ag ve Cd saptanmamıştır. Bununla birlikte, kaymakaltı sütlerinde ise 0,02; 0,13; 0,52; 0,02; 0,12; 0,02; 2,37; 0,04; 0,17; 0,04; 0,13; 0.01ppm düzeylerinde tespit edilirken Ag ve Cd tespit edilmediğini rapor etmiştir (87).

Özturan. K., 2010 yılında yaptığı çalışmada inek sütü örneklerinde Ca, Na, K, Mg, Cu, Fe, Zn, Pb, Ni ve Mn miktarlarını sırasıyla; 1258,48; 415,51; 1768,58; 107,33; 0,079; 0,640; 1,406; 0,031; 0,034 ve 0,022ppm düzeylerinde belirlemişlerdir (88).

Roy ve ark., 2009 yılında Hindistan Haryana eyaletinin iki farklı bölgesinden topladıkları

manda sütlerinde, Pb, Cd, As ve Hg seviyelerinin ortalamalarını sırasıyla 1. bölgede 0,048ppm; 0,006ppm; 21,13ppb ve 0,73ppb; 2. bölgede ise 0,090ppm; 0,006ppm; 18,81ppb ve 0,43ppb olarak tespit etmişlerdir (89).

Ayar ve ark., 2007 Konya yöresi sütlerinde ICP-AES cihazı ile yaptıkları çalışmada buldukları ortalama ve en düşük-en yüksek değerler; arsenik için 0,020±0,037 mg/kg (0,00-0,08), kadmiyum için 0,017±0,010 mg/kg (0,00-0,03), kurşun için 0,103 ±0,14 mg/kg (0,07-0,11) ve selenyum için 0,232±0,124 mg/kg (0,00-0,35) düzeylerindedir (90).

Şanal, H., tarafından 2007 yılında inek, koyun, keçi sütlerinden üretilen torba (süzme) yoğurtlarında esansiyel olmayan elementler için ortalama miktarları ICP OES ile belirlenmiş. B 23.26, 10.59, 11.64; Be 0.06, 0.12, 0.04; Sb 2.31, 2.12, 2.57; Ti 0.46, 0.23, 0.19; TI 7.18, 7.17, 7.37 ve V 1.30, 1.34, 1.42ppm olarak tespit edilmiştir (91).

GEREÇ VE YÖNTEMLER

ÖRNEKLEME ALANI

Bu çalışmada, Ergene Havzasında üretilen süt örneklerinin eser element içeriklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda Ergene Havzası içerisinde kalan Tekirdağ, Kırklareli, Edirne illeri içerisinde kalan yerleşim yerlerinden belirlenen istasyonlardan çiğ süt örnekleri toplanmıştır. Örnekler, üç ilden 7 istasyon içerisinde belirlenen yerleşim yerleri ve köylerden toplam 106 adet olarak toplanmıştır. Sütler steril şişeler içerisinde analize kadar -18 ^{0}C'de saklanmıştır. Bu merkezler; Kırklareli, Lüleburgaz, Babaeski, Pınarhisar, Vize, Pehlivanköy, Çerkezköy, Çorlu, Muratlı, Ergene, Saray, Edirne, Havsa ve köyleri olarak belirlenmiştir. Örnekleme istasyonları Tablo 4'te verilmiştir.

Örnekler, Ergene Havzası içerisinde bulunan sanayi ve Ergene Nehrine (suyun akış yönüne) yakınlık ve uzaklık mesafeleri göz önünde bulundurularak seçilen istasyonlardan toplanmıştır.

Belirtilen bölgelerden homojen bir şekilde, 500 mL'lik şişeler içerisine alınan süt örnekleri analiz edilinceye kadar -18˚C'lik dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Tablo 4. Süt örneklerinin alındığı istasyonlar ve alınan örnek sayısı

MERKEZLER		KÖYLER	ÖRNEK SAYISI
1. İSTASYON	LÜLEBURGAZ	İstasyon	24
		Alacaoğlu	
		Karamusul	
		Evrensekiz	
		Celaliye	
		Umurca	
		Çengelli	
		Müsellim	
2. İSTASYON	BABAESKİ	Katranca	17
		Alpullu	
		Merkez	
		Sinanlı	
		Büyük Mandıra	
	KIRKLARELİ	Merkez	
	PEHLİVANKÖY	Pehlivanköy	
3. İSTASYON	VİZE	Doğanca	18
		Kışlacık	
		Hamidiye	
		Kömürköy	
	PINARHİSAR	Poyralı	
4. İSTASYON	MURATLI	Yeşilsırt	15
		İnanlı	
		Merkez	
		Aşağı Sevindikli	
		Yukarı Sevindikli	
5. İSTASYON	ERGENE	Vakıflar	16
		Ulaş	
		Sağlık Mahallesi	
	ÇORLU	Merkez	
		Önerler	
6. İSTASYON	ÇERKEZKÖY	Merkez	10
		Kapaklı	
	SARAY	Merkez	
7. İSTASYON	EDİRNE	Sazlıdere	6
		İskender	
	HAVSA	Merkez	

Ergene Havzası

Coğrafi konum ve genel özellikler: Meriç-Ergene Havzası Marmara Bölgesinden Avrupa'ya geçiş alanında, doğuda İstanbul il sınırı ile başlayan, batıda Bulgaristan ve Yunanistan ülke sınırları ile biten alanı kapsayan Trakya Alt Bölgesinde yer almaktadır. Ergene Havzası Trakya'da Kuzey Marmara Havzası, Meriç Havzası ve Bulgaristan sınırı ile çevrilidir. Ergene Havzası'nın doğu-batı uzunluğu 160 km, kuzey-güney uzunluğu 140 km olup, Havza toplam alanı 12.438 km^2'dir.Havzada yer alan iller Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli'dir.

Ergene Havzasında yer alan en önemli yerüstü su kaynakları Meriç ve Ergene Nehirleri ve kollarıdır. Ergene Nehri, Ergene Deresi adıyla Tekirdağ Saray ilçesinin kuzeyinde Yıldız (Istıranca) Dağları'nın 312 rakımlı Taşpınar Tepesi civarındaki Güneşkaya mevkiindeki kaynaklardan doğar ve Kuzeydoğu - Güneybatı yönünde akar. İnanlı yakınlarında Çorlu Deresi ile birleşerek Ergene Nehri adı altında kuzeybatıya döner. Uzunköprü ilçesinin 40 km güneybatısında Meriç-Adasarhanlı köyü yakınlarında 7 m kotunda Meriç Nehri ile birleşir. Ergene Deresi nehir uzunluğu, Yıldız Dağları'ndaki membadan Çorlu Deresi ile birleşim yerine kadar 91 km, Ergene Nehri adını aldıktan sonra Meriç Nehri ile birleştiği yere kadar ise 194 km olmak üzere toplam 285 km'dir. Ergene Nehri'nin en önemli kolları; Çorlu Deresi, Sulucak Dere, Lüleburgaz Deresi, Şeytan Dere, Teke Dere, Ana Dere ve Hayrabolu Deresi'dir (92).



Şekil 11. Ergene Havzasında yer alan il ve ilçeler

Bir anakent olarak İstanbul'un sürekli gelişmesi ve üzerindeki sanayi yükünü yakın çevresindeki bölgelere dağıtmasından dolayı Ergene Havzası nüfusunda yıllara bağlı olarak artış gözlenmektedir. Ulaşım sistemlerine olan yakınlığı, tabii kaynakların bölgede bulunuyor olması, kalifiye iş gücüne erişimin kolaylığı ve teşvikler, Ergene Havzası'nda elverişli sanayi arazisinin günden güne artmasında etkin faktörler arasında yer almaktadır. Trakya Alt

Bölgesi'nde verimli tarım topraklarının yaratmış olduğu tarıma dayalı ekonomi sonucu bölgede sanayinin başlangıcı tarımsal girdiler kullanan sanayi tesislerinin kurulması ile olmuştur.

Bölgesel olarak Edirne ve Kırklareli'nin nüfusu azalma eğilimindeyken, güçlü ve çok çeşitli sanayi kollarını bünyesinde barındıran Tekirdağ'ın nüfus artışı havzada artışa neden olmaktadır. Tarımsal faaliyetlerin yürütüldüğü bir bölge olmasına rağmen, sanayinin gelişmesiyle artan bir nüfusa sahip olması münasebetiyle, bölgede kırsal nüfusun azalma eğilimi ve kentsel nüfusun ise artma eğilimi söz konusudur. İpsala, Malkara, Keşan, Uzunköprü, Hayrabolu, Lüleburgaz, Havsa, Saray, Vize, Süloğlu ve Kofçaz gibi önemli yerleşim merkezleri de Havza içerisinde kaldığı için nüfus dikkate alındığında %95'lere varan havza yoğunluğu bulunmaktadır.

Ergene Havzasının önemli bir bölümü tarım arazilerinden meydana gelmektedir. Sulu tarım yapılan alanlar, havzanın %4,7'sini oluştururken, kuru tarım arazileri havza alanının %43,6'sını kaplamaktadır. Sulama sistemlerinin bulunduğu tarım alanları genel olarak eğimin düşük olduğu akarsu yatakları çevresinde yoğunlaşmıştır.

Ergene Havzasındaki sanayi tesisleri sayısının il bazı yoğunluklarında %82 ile Tekirdağ ilk sırayı alırken, %10 ile Kırklareli, geriye kalan %8 ile Edirne 3. sırayı almaktadır. Bu yoğunluk dağılımının bu şekilde olmasını İstanbul'a ve Marmara Denizi'ne olan yakınlıkla açıklamak yanlış olmayacaktır. Son 3 yılın verileri de ayrıca göstermektedir ki Edirne'deki artış ivmesi Tekirdağ ve Kırklareli'ndeki artış ivmesinden fazladır. Edirne'nin arazi imkânlarının, artık doyma noktalarına yaklaşan Tekirdağ ve Kırklareli'ne alternatif olabileceği düşünülmektedir.

Ergene Havzası özellikle coğrafi konumu gereği sanayinin cazibe merkezi olmuştur. Özellikle havzanın doğu kesimi sanayileşmenin çok yoğun olduğu bir bölgedir. Bölgede 1990 yılından sonra hızla artan çarpık sanayileşme çok sayıda çevresel sorunu beraberinde getirmiştir. Tekirdağ bölgesinde yoğunlaşan sanayinin takibi çok zor olmakta ve bunun sebebi olarak da firmaların İstanbul merkezli olması gösterilmektedir. Sanayi tesislerinin önemli bir kısmı, Ergene Nehri'nin başlangıcında yer alan Çorlu-Çerkezköy alt havzasında yoğunlaşmakta ve buna bağlı olarak nehirdeki kirlilik de bu bölgede başlamaktadır.

Havzadaki sanayi tesislerinin önemli bir kısmı Tekirdağ ilinde bulunmaktadır. Bu ildeki sanayi ağırlıklı olarak Çerkezköy, Çorlu, Muratlı ve Lüleburgaz çevresinde gelişmiştir. Sanayinin sektörel dağılımında tekstil sektörü ilk sırayı almaktadır. Daha sonra sırasıyla gıda, kimya, deri ve maden sektörleri gelmektedir. Türkiye'deki tekstilin %10'u, margarinin %25'i, rafine ayçiçek yağının %20'si, kağıt ve ambalajın %40'ı, işlenmiş derinin %37'si Tekirdağ'da

üretilmektedir ve Havza genelinde sanayi sürekli artmaktadır. Sanayilerin sektörlerine göre dağılımı incelendiğinde Çorlu'da deri sanayinin yoğunluğu, Çerkezköy ve Muratlı'da ise tekstil sektörünün yoğunluğu göze çarpmaktadır. Hemen her sektörün en yoğun biçimde Ergene Nehri'nin kaynaklarının bulunduğu Çorlu-Çerkezköy-Muratlı ve Ergene Deresi alt havzalarında yoğunlaştığı görülmektedir. Deri sanayinin sadece Çorlu yöresinde, gıda sanayinin ise Çorlu-Lüleburgaz arasında Ergene Nehri kıyısında yoğunlaştığı görülmektedir. Tekstil, kimya, metal ve maden sanayinin Çorlu-Çerkezköy alt havzasında yoğunlaştığı görülmektedir (93).

Kullanılan Araç ve Gereçler

- ICP-MS – Agilent Technologies – 7700 Model
- Ultra Saf Su Cihazı – Direct Q 3UV
- Mikrodalga Cihazı – Cem – Mars 6
- Numune saklama tüpü – Falcon – 15mL- 188271
- Pipetler – EppendorfResearchplus
- Pipet uçları- Isolab

Kullanılan Kimyasallar

- Nitrik asit %65 – Merck – SM-137-698
- Reference Material– 635902
-Internal Standart -1826134

Yöntem

Bu çalışmada, Ergene Havzası içerisinde belirlenen bölge ve istasyonlardan alınan süt numunelerindeki eser elementlerin TÜTAGEM (Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma Geliştrme Merkezi) kurum içi metoduna göre İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometre (ICP-MS) cihazı kullanılarak tayini yapıldı (94, 95, 96, 97, 98).

Alınan örneklere analiz amacıyla uygulanan deneysel basamaklar şöyledir:

- Alınan süt örnekleri numaralandıktan sonra numune tüplerine 1'ermL örnek alındı.
- Numune tüplerine alınan örnekler üzerine 9 mL derişik HNO_3 ilave edildi ve mikrodalga çözünürleştirme tekniği uygulanarak elementlerin inorganik ortama alınmaları sağlandı.
- Çözünürleştirilen süt numuneleri teflon mikrodalga vialleri içerisine konuldu ve ağzı uygun şekilde kapatıldı. Vialler mikrodalga içerisine dengeli şekilde yerleştirildi.
- Basınç ve sıcaklık ayarlaması için sensörler uygun şekilde takıldı. Cihaz parametreleri menüden belirlendikten sonra numunelere 45 dakika süre ile çözünürleştirme işlemi uygulandı.
- Süt örneklerinin çözünürleştirme işlemi gerçekleştirildikten sonra uygun hacme seyreltilerek analiz edilinceye kadar HDPE saklama kaplarına aktarılıp buzdolabında bekletildi.

- Daha sonra numunelerin 100 kat seyreltmesi yapıldı. Standart çözeltilerde uygun şekilde hazırlandı ve numunelerle birlikte ICP-MS cihazına verildi.
- Her bir örnek için tüm metaller cihazda dört okumayla analiz edildi ve standart sapmaları hesaplandı.
- Numune matrisinden gelen girişimleri önlemek amacıyla standart ilave metodu uygulanarak analiz yönteminin doğruluğu ispatlandı.

Tablo 5. Numunelerin kodları, alınan merkezler ve alınan miktarlar

Numune kodu	Alınan Merkez	(Adet)
1-2-3	Lüleburgaz – Çengelli	3
4-5-6	Lüleburgaz – Müsellim	3
7-8-9	Lüleburgaz – İstasyon	3
10-11-12	Lüleburgaz – Evrensekiz	3
13-14-15	Lüleburgaz – Karamusul	3
16-17-18	Lüleburgaz – Celaliye	3
19-20-21	Lüleburgaz – Umurca	3
22-23-24	Lüleburgaz – Alacaoğlu	3
25-26-27	Kırklareli – Merkez	3
28-29-30	Muratlı – İnanlı	3
31-32-33	Muratlı – Yeşilsırt	3
34-35-36	Muratlı – Yukarı Sevindikli	3
37-38-39	Muratlı – Aşağı Sevindikli	3
40-41-42	Muratlı – Merkez	3
43-44-45-46	Vize – Hamidiye	4
47-48-49	Vize – Doğanca	3
50-51-52-53	Vize – Kışlacık	4
54-55-56-57	Vize – Kömürköy	4
58-59-60	Babaeski – Katranca	3
61-62	Babaeski – Büyük Mandıra	2
63-64	Babaeski – Merkez	2
65-66	Babaeski – Alpullu	2
67-68-69	Ergene – Vakıflar	3
70-71-72	Ergene – Sağlık Mahallesi	3
73-74-75	Çorlu – Önerler	3
76-77	Çerkezköy – Merkez	2
78-79-80	Pehlivanköy	3
81-82	Havsa	2
83-84-85	Pınarhisar – Poyralı	3
86-87	Babaeski – Sinanlı	2
88-89-90	Ergene – Ulaş	3
91-92	Çerkezköy – Kapaklı	2
93-94-95-96	Tekirdağ – Saray	4
97-98-99-100	Çorlu – Merkez	4
101-102	Çerkezköy – Kapaklı	2
103-104	Edirne – Sazlıdere	2
105-106	Edirne – İskenderköy	2

Tablo 6. Element analizi için kullanılan ICP-MS cihazının parametreleri

ICP-MS Cihaz parametreleri	
Güç: 1550 W	Eşleştirici gerilimi: 1.80 V
Derinlik: 8 mm	Taşıyıcı gaz akış hızı: 1.05 L/dk
Nebulizer pompa: 0.1 rps	S/C sıcaklık: 2℃
Omega lens: 10 V	Hücre girişi: -30 V
Hücre çıkışı: -50 V	Sapma: 13 V
Tabaka eğimi: -40 V	OctP eğimi: -8 V
OctP RF: 180 V	Enerji ayırıcı: 5 V
Stabilizasyon zamanı: 50 sn	Örnek alım süresi: 50 sn
Örnek alım hızı: 0.3 rps	Kalibrasyon eğrisi güven aralığı: 0.95
Blank konsantrasyonu max: % 100	Bağıl standart sapma: %5

Tablo 7. Mikrodalga cihaz parametreleri

Seviye	Max. Güç	% Güç	Zaman (min.)	Basınç (psi)	Sıcaklık (℃)	Bekleme (min.)
1	1800W	100	21	800	210	15:00

BULGULAR

Bu çalışmada, temel tüketim ürünü olan süt örneklerindeki bazı eser element içeriklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Özellikle insan sağlığı açısından büyük öneme sahip eser elementler arasında yer alan; alüminyum(Al), baryum(Ba), lityum(Li), bakır(Cu), berilyum(Be), bor(B), demir(Fe), kurşun(Pb), sodyum(Na), magnezyum(Mg), mangan(Mn), krom(Cr), kalsiyum(Ca), potasyum(K), titanyum(Ti), vanadyum(V), kobalt(Co), nikel(Ni), çinko(Zn), arsenik(As), selenyum(Se), stronsiyum(Sr),k admiyum(Cd), antimon(Sb), talyum(Tl), bizmut(Bi) elementlerinin süt örneklerindeki konsantrasyonları ICP-MS kullanılarak tayin edildi.

Mikrodalga çözünürleştirme yöntemiyle Çözünürleştirilen süt örneklerinde tespit edilen değerler; Tablo 8, Tablo 9, Tablo 10, Tablo 11, Tablo 12, Tablo 13, Tablo 14, Tablo15'te verilmektedir.

Şekil 12, Şekil 13, Şekil 14 ve Şekil 15'de Analizi yapılan elementlerin kalibrasyon grafikleri verilmiştir.

Tablo 8. Süt örneklerinde Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V elementlerinin içerikleri (ppb)

Süt Örneklerinde Element Derişimleri, ppb											
Örnek No	Li	Be	**B**	**Na**	**Mg**	**Al**	**K**	**43 Ca**	**44 Ca**	**Ti**	**V**
1	7,19E+02	237,7	5,24E+03	2,87E+05	1,09E+05	6,17E+02	1,28E+06	2,65E+05	4,34E+05	3,31E+03	4,6
2	8,18E+02	174,5	3,91E+03	2,42E+05	8,51E+04	4,83E+02	1,08E+06	1,87E+05	3,10E+05	6,67E+02	3,8
3	6,90E+02	156,0	2,91E+03	2,50E+05	8,92E+04	4,73E+02	1,12E+06	1,97E+05	3,26E+05	4,06E+02	2,5
4	7,42E+02	115,1	2,73E+03	2,05E+05	8,06E+04	3,56E+02	1,13E+06	1,41E+05	2,42E+05	4,28E+02	4,0
5	7,66E+02	163,4	1,94E+03	2,02E+05	7,98E+04	3,75E+02	1,11E+06	1,44E+05	2,37E+05	3,82E+02	3,8
6	6,10E+02	59,4	1,61E+03	2,01E+05	7,97E+04	3,56E+02	1,10E+06	1,50E+05	2,52E+05	2,88E+02	2,5
7	6,29E+02	115,1	1,91E+03	2,86E+05	9,45E+04	4,78E+02	1,23E+06	1,68E+05	2,83E+05	3,09E+02	4,4
8	5,91E+02	126,3	1,91E+03	2,59E+05	8,28E+04	1,49E+03	1,09E+06	1,57E+05	2,49E+05	2,52E+02	8,9
9	6,48E+02	104,0	1,94E+03	2,31E+05	7,37E+04	6,37E+02	9,80E+05	1,30E+05	2,11E+05	3,12E+02	3,7
10	7,99E+02	104,0	1,75E+03	2,54E+05	7,47E+04	5,18E+02	1,08E+06	1,43E+05	2,38E+05	2,00E+02	3,1
11	5,34E+02	152,3	1,22E+03	2,30E+05	6,77E+04	3,94E+02	9,72E+05	1,26E+05	2,11E+05	2,46E+02	2,2
12	6,48E+02	122,6	1,40E+03	2,59E+05	7,49E+04	3,89E+02	1,11E+06	1,31E+05	2,20E+05	2,73E+02	2,5
13	7,94E+02	66,8	1,50E+03	2,23E+05	6,99E+04	3,98E+02	1,12E+06	1,35E+05	2,18E+05	2,21E+02	3,2
14	6,62E+02	74,3	1,13E+03	2,27E+05	7,09E+04	4,92E+02	1,14E+06	1,38E+05	2,26E+05	2,00E+02	2,7
15	6,67E+02	78,0	1,44E+03	2,41E+05	7,49E+04	3,89E+02	1,21E+06	1,36E+05	2,23E+05	3,28E+02	3,7
16	6,24E+02	22,3	1,42E+03	1,87E+05	7,20E+04	3,79E+02	1,11E+06	1,38E+05	2,30E+05	2,88E+02	3,1
17	5,53E+02	52,0	1,16E+03	1,85E+05	6,90E+04	3,95E+02	1,10E+06	1,13E+05	1,91E+05	2,76E+02	1,6
18	5,01E+02	89,1	1,28E+03	2,11E+05	7,78E+04	4,04E+02	1,27E+06	1,38E+05	2,27E+05	3,91E+02	3,5
19	5,25E+02	44,6	8,21E+02	2,11E+05	7,80E+04	4,56E+02	9,86E+05	1,55E+05	2,67E+05	2,73E+02	2,5
20	5,67E+02	29,7	1,20E+03	2,33E+05	8,47E+04	3,60E+02	1,09E+06	1,76E+05	2,84E+05	3,00E+02	3,5
21	5,06E+02	74,3	1,04E+03	2,60E+05	9,13E+04	3,97E+02	1,21E+06	1,57E+05	2,63E+05	2,85E+02	2,2
22	7,24E+02	14,9	1,01E+03	2,43E+05	9,26E+04	3,52E+02	1,19E+06	1,76E+05	2,85E+05	3,64E+02	1,4
23	5,91E+02	48,3	9,81E+02	2,46E+05	9,51E+04	3,66E+02	1,22E+06	1,80E+05	3,02E+05	3,85E+02	2,0
24	5,39E+02	55,7	1,03E+03	2,25E+05	8,47E+04	4,08E+02	1,09E+06	1,72E+05	2,69E+05	2,76E+02	2,3

Tablo 9. Süt örneklerinde Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V elementlerinin içerikleri (ppb), (devamı)

Örnek No	Li	Be	B	Na	Mg	Al	K	43 Ca	44 Ca	Ti	V
25	5,39E+02	40,9	1,60E+03	3,72E+05	1,24E+05	9,88E+03	2,06E+06	3,02E+05	5,09E+05	1,94E+03	22,1
26	5,44E+02	7,4	1,18E+03	1,96E+05	6,39E+04	1,37E+03	1,07E+06	1,60E+05	2,55E+05	4,34E+02	41,4
27	5,44E+02	33,4	2,35E+03	3,49E+05	1,18E+05	3,70E+03	1,95E+06	2,86E+05	4,68E+05	3,99E+03	6,9
28	6,15E+02	59,4	1,03E+03	2,87E+05	9,27E+04	3,30E+02	1,23E+06	1,84E+05	3,05E+05	4,43E+02	2,1
29	4,87E+02	22,3	1,17E+03	2,68E+05	8,76E+04	3,07E+02	1,17E+06	1,80E+05	3,02E+05	3,91E+02	1,7
30	6,53E+02	18,6	9,21E+02	2,79E+05	9,13E+04	3,11E+02	1,22E+06	1,98E+05	3,20E+05	3,09E+02	1,8
31	5,96E+02	22,3	8,31E+02	1,85E+05	5,83E+04	3,15E+02	9,50E+05	1,36E+05	2,31E+05	2,15E+02	2,2
32	4,82E+02	18,6	7,51E+02	2,07E+05	6,36E+04	3,34E+02	1,08E+06	1,29E+05	2,29E+05	2,31E+02	2,2
33	5,25E+02	26,0	9,61E+02	2,08E+05	6,61E+04	4,12E+02	1,09E+06	1,58E+05	2,60E+05	2,43E+02	2,2
34	6,01E+02	29,7	9,41E+02	3,32E+05	7,30E+04	3,78E+02	1,03E+06	1,35E+05	2,16E+05	3,09E+02	2,6
35	5,58E+02	29,7	9,41E+02	3,58E+05	7,85E+04	3,79E+02	1,10E+06	1,39E+05	2,34E+05	3,00E+02	2,9
36	6,62E+02	29,7	5,71E+02	3,68E+05	8,15E+04	3,33E+02	1,12E+06	1,49E+05	2,47E+05	2,64E+02	2,2
37	5,49E+02	3,7	6,91E+02	2,17E+05	7,87E+04	3,68E+02	1,26E+06	1,46E+05	2,42E+05	2,88E+02	2,2
38	5,49E+02	14,9	1,08E+03	2,43E+05	8,96E+04	3,52E+02	1,44E+06	1,71E+05	2,87E+05	3,18E+02	3,0
39	5,15E+02	44,6	8,61E+02	2,35E+05	8,64E+04	4,07E+02	1,38E+06	1,59E+05	2,67E+05	3,06E+02	1,4
40	5,91E+02	37,1	7,21E+02	1,83E+05	6,16E+04	3,49E+02	1,03E+06	1,33E+05	2,30E+05	2,31E+02	1,4
41	5,30E+02	7,4	5,91E+02	1,93E+05	6,57E+04	3,20E+02	1,10E+06	1,53E+05	2,64E+05	2,97E+02	1,7
42	5,82E+02	7,4	7,11E+02	1,86E+05	6,38E+04	3,85E+02	1,06E+06	1,53E+05	2,48E+05	2,46E+02	2,2
43	5,11E+02	44,6	7,71E+02	2,72E+05	9,29E+04	3,37E+02	1,42E+06	1,91E+05	3,12E+05	3,12E+02	2,0
44	5,58E+02	26,0	6,61E+02	2,06E+05	7,10E+04	3,46E+02	1,13E+06	1,43E+05	2,27E+05	2,15E+02	1,6
45	4,30E+02	33,4	5,51E+02	2,04E+05	7,03E+04	3,04E+02	1,11E+06	1,36E+05	2,31E+05	2,21E+02	0,8
46	6,53E+02	26,0	5,81E+02	3,20E+05	8,39E+04	3,82E+02	1,20E+06	1,55E+05	2,62E+05	2,73E+02	2,3
47	4,07E+02	7,4	8,71E+02	2,13E+05	7,29E+04	4,72E+02	1,16E+06	1,37E+05	2,37E+05	2,58E+02	2,7
48	7,24E+02	11,1	3,40E+02	9,39E+03	2,01E+03	2,88E+02	4,25E+03	8,11E+02	1,61E+03	1,52E+01	1,1
49	7,24E+02	22,3	7,31E+02	4,66E+05	1,28E+05	6,93E+02	1,78E+06	2,65E+05	4,42E+05	4,61E+02	2,5
50	5,49E+02	29,7	7,41E+02	2,67E+05	8,42E+04	3,47E+02	1,32E+06	1,69E+05	2,89E+05	2,67E+02	1,9
51	5,77E+02	14,9	6,31E+02	2,51E+05	7,66E+04	3,29E+02	1,23E+06	1,54E+05	2,52E+05	2,37E+02	1,9
52	4,63E+02	18,6	6,51E+02	2,39E+05	7,22E+04	5,36E+02	1,21E+06	1,29E+05	2,21E+05	2,76E+02	2,2

Tablo 10. Süt örneklerinde Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V elementlerinin içerikleri (ppb), (devamı)

Örnek No	Li	Be	B	Na	Mg	Al	K	43 Ca	44 Ca	Ti	V
53	5,72E+02	22,3	6,71E+02	2,41E+05	7,33E+04	3,65E+02	1,20E+06	1,40E+05	2,35E+05	2,55E+02	1,2
54	5,44E+02	29,7	1,24E+03	2,95E+05	9,59E+04	4,75E+02	1,44E+06	1,98E+05	3,37E+05	4,34E+02	2,7
55	6,24E+02	33,4	9,81E+02	2,85E+05	9,24E+04	3,23E+02	1,42E+06	1,91E+05	3,10E+05	2,79E+02	1,9
56	1,76E+03	40,9	6,91E+02	2,34E+04	4,11E+03	9,57E+02	4,26E+03	3,54E+03	5,36E+03	3,34E+01	4,6
57	6,67E+02	26,0	8,01E+02	2,63E+05	8,04E+04	3,08E+02	1,31E+06	1,60E+05	2,59E+05	1,94E+02	1,6
58	6,67E+02	22,3	7,51E+02	2,41E+05	7,91E+04	3,84E+02	1,14E+06	1,59E+05	2,63E+05	3,34E+02	1,5
59	6,10E+02	18,6	8,71E+02	2,59E+05	8,52E+04	3,53E+02	1,21E+06	1,74E+05	2,92E+05	2,88E+02	2,3
60	5,11E+02	37,1	5,81E+02	2,58E+05	8,91E+04	3,18E+02	1,23E+06	2,15E+05	3,48E+05	3,70E+02	1,6
61	4,63E+02	22,3	7,81E+02	2,99E+05	7,55E+04	2,78E+02	1,04E+06	1,63E+05	2,60E+05	2,97E+02	1,8
62	4,68E+02	11,1	5,21E+02	3,22E+05	7,81E+04	3,15E+02	1,12E+06	1,56E+05	2,59E+05	3,40E+02	2,2
63	5,63E+02	29,7	5,61E+02	2,89E+05	7,94E+04	3,42E+02	1,34E+06	1,59E+05	2,61E+05	3,52E+02	1,7
64	5,58E+02	22,3	8,01E+02	2,82E+05	7,74E+04	3,82E+02	1,31E+06	1,47E+05	2,47E+05	2,76E+02	1,6
65	6,86E+02	29,7	8,21E+02	1,99E+05	7,42E+04	3,95E+02	1,22E+06	1,35E+05	2,28E+05	2,12E+02	1,8
66	3,69E+02	18,6	8,11E+02	1,76E+05	6,65E+04	3,10E+02	1,08E+06	1,32E+05	2,18E+05	2,82E+02	2,0
67	4,82E+02	22,3	4,71E+02	2,93E+05	7,18E+04	3,82E+02	1,09E+06	1,37E+05	2,23E+05	3,49E+02	2,2
68	5,20E+02	18,6	6,11E+02	3,01E+05	7,43E+04	4,24E+02	1,12E+06	1,42E+05	2,38E+05	3,97E+02	1,9
69	4,78E+02	14,9	5,91E+02	2,45E+05	7,42E+04	4,14E+02	1,18E+06	1,61E+05	2,66E+05	2,85E+02	1,6
70	4,87E+02	22,3	5,51E+02	2,46E+05	7,84E+04	3,75E+02	1,20E+06	1,63E+05	2,65E+05	3,00E+02	1,9
71	4,92E+02	11,1	5,91E+02	2,39E+05	7,54E+04	4,01E+02	1,16E+06	1,57E+05	2,68E+05	3,06E+02	1,2
72	5,39E+02	22,3	5,11E+02	2,39E+05	7,53E+04	3,37E+02	1,19E+06	1,52E+05	2,47E+05	2,97E+02	2,5
73	5,30E+02	7,4	7,21E+02	2,49E+05	7,73E+04	4,08E+02	1,17E+06	1,58E+05	2,64E+05	3,31E+02	2,4
74	4,92E+02	3,7	6,81E+02	2,56E+05	7,85E+04	3,53E+02	1,20E+06	1,65E+05	2,65E+05	3,03E+02	1,5
75	6,48E+02	22,3	6,21E+02	2,61E+05	8,20E+04	2,95E+02	1,22E+06	1,67E+05	2,84E+05	3,58E+02	1,3
76	4,68E+02	14,9	5,41E+02	3,01E+05	9,03E+04	3,31E+02	1,42E+06	2,09E+05	3,44E+05	3,85E+02	2,6
77	4,21E+02	14,9	6,11E+02	2,69E+05	7,93E+04	3,56E+02	1,25E+06	1,85E+05	3,03E+05	3,94E+02	2,1
78	4,49E+02	3,7	8,11E+02	2,49E+05	7,89E+04	3,46E+02	1,34E+06	1,60E+05	2,59E+05	2,91E+02	2,5
79	5,72E+02	11,1	7,31E+02	2,05E+05	7,84E+04	3,37E+02	1,28E+06	1,56E+05	2,67E+05	2,73E+02	2,5
80	4,26E+02	18,6	7,01E+02	2,06E+05	7,79E+04	4,43E+02	1,28E+06	1,57E+05	2,54E+05	3,03E+02	2,5
81	7,33E+02	11,1	1,31E+03	2,70E+05	8,88E+04	3,71E+03	1,57E+06	2,21E+05	3,62E+05	1,66E+04	11,8

Tablo 11. Süt örneklerinde Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V elementlerinin içerikleri (ppb), (devamı)

Örnek No	Li	Be	B	Na	Mg	Al	K	43 Ca	44 Ca	Ti	V
82	4,59E+02	14,9	1,23E+03	2,58E+05	8,49E+04	5,92E+02	1,47E+06	2,15E+05	3,48E+05	2,36E+03	4,8
83	5,77E+02	7,4	5,61E+02	2,64E+05	9,04E+04	3,42E+02	1,24E+06	1,51E+05	2,55E+05	3,34E+02	2,2
84	5,15E+02	22,3	5,61E+02	2,68E+05	9,08E+04	2,75E+02	1,28E+06	1,45E+05	2,47E+05	4,09E+02	1,7
85	4,30E+02	26,0	4,91E+02	2,60E+05	8,99E+04	3,57E+02	1,21E+06	1,64E+05	2,76E+05	3,06E+02	2,2
86	4,92E+02	3,7	7,51E+02	2,52E+05	7,10E+04	3,39E+02	1,36E+06	1,61E+05	2,63E+05	3,52E+02	2,2
87	4,26E+02	0,0	5,41E+02	2,40E+05	6,76E+04	3,47E+02	1,31E+06	1,44E+05	2,49E+05	3,00E+02	1,0
88	7,66E+02	29,7	1,26E+03	2,11E+05	7,84E+04	6,28E+02	1,27E+06	1,88E+05	2,97E+05	3,70E+02	4,7
89	7,33E+02	33,4	1,16E+03	2,24E+05	8,40E+04	5,01E+02	1,40E+06	2,00E+05	3,33E+05	2,91E+02	1,6
90	6,15E+02	3,7	8,41E+02	2,14E+05	7,94E+04	5,63E+02	1,32E+06	1,81E+05	2,96E+05	2,58E+02	2,0
91	5,06E+02	33,4	7,61E+02	2,30E+05	9,46E+04	5,82E+02	1,12E+06	1,64E+05	2,65E+05	2,49E+02	2,7
92	6,81E+02	22,3	8,81E+02	2,33E+05	9,54E+04	4,52E+02	1,14E+06	1,62E+05	2,72E+05	2,64E+02	5,8
93	5,58E+02	14,9	6,61E+02	2,13E+05	9,00E+04	5,01E+02	1,16E+06	1,89E+05	3,10E+05	3,15E+02	2,4
94	5,72E+02	18,6	6,51E+02	2,23E+05	9,77E+04	4,93E+02	1,21E+06	2,23E+05	3,61E+05	4,19E+02	1,5
95	7,47E+02	11,1	1,01E+03	2,08E+05	8,69E+04	5,14E+02	1,14E+06	1,62E+05	2,73E+05	2,82E+02	1,5
96	6,05E+02	7,4	6,81E+02	2,12E+05	9,04E+04	4,40E+02	1,17E+06	1,76E+05	2,88E+05	2,85E+02	1,6
97	6,67E+02	11,1	6,41E+02	1,95E+05	8,43E+04	3,70E+02	1,17E+06	1,70E+05	2,77E+05	2,97E+02	1,5
98	6,34E+02	7,4	9,31E+02	1,86E+05	8,07E+04	5,14E+02	1,12E+06	1,53E+05	2,58E+05	2,79E+02	2,3
99	6,48E+02	18,6	8,31E+02	1,93E+05	8,30E+04	4,92E+02	1,17E+06	1,55E+05	2,68E+05	2,18E+02	2,4
100	5,11E+02	22,3	6,21E+02	2,03E+05	9,00E+04	4,10E+02	1,23E+06	1,90E+05	3,17E+05	3,37E+02	1,6
101	5,11E+02	29,7	7,01E+02	2,25E+05	9,22E+04	3,57E+02	1,12E+06	1,59E+05	2,64E+05	2,18E+02	2,2
102	5,11E+02	14,9	8,51E+02	2,16E+05	8,61E+04	3,95E+02	1,05E+06	1,59E+05	2,52E+05	1,97E+02	2,5
103	5,11E+02	7,4	1,13E+03	2,59E+05	1,07E+05	1,41E+03	1,55E+06	2,23E+05	3,76E+05	6,19E+02	7,1
104	4,45E+02	29,7	1,22E+03	1,77E+05	6,41E+04	9,87E+02	8,90E+05	1,51E+05	2,50E+05	2,61E+02	3,2
105	5,63E+02	7,4	8,21E+02	2,38E+05	1,26E+05	1,55E+03	1,30E+06	2,21E+05	3,74E+05	2,69E+04	3,4
106	5,86E+02	0,0	1,51E+03	1,05E+06	2,32E+05	2,75E+03	3,71E+06	6,34E+05	1,06E+06	1,98E+04	6,4
ORT	**5,87E+02**	**37,2**	**1,03E+03**	**2,49E+05**	**8,22E+04**	**6,25E+02**	**1,21E+06**	**1,68E+05**	**2,78E+05**	**9,91E+02**	**3,2**
SS	**1,5E+02**	**4,2E+01**	**6,79E+02**	**9,7E+04**	**2,2E+04**	**1,1E+03**	**3,4E+05**	**6,0E+04**	**1,0E+05**	**3,6E+03**	**4,5**

Tablo 12. Süt örneklerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi elementlerinin içerikleri (ppb), (devamı)

Örnek No	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi
1	28,0	17,2	1387,5	11,0	1412,1	138,7	4,82E+03	61,0	37,8	5,73E+02	5,4	12,4	161,5	1,1	70,8	1,70E+05
2	24,9	15,2	1224,6	7,1	890,2	101,3	3,30E+03	66,6	19,1	3,88E+02	3,5	7,1	120,6	1,1	72,2	1,53E+05
3	24,3	12,0	1198,3	6,5	582,6	102,0	3,43E+03	34,7	22,1	4,18E+02	4,2	6,1	127,2	1,2	73,1	1,64E+05
4	20,8	16,5	1002,6	4,6	447,1	42,0	2,39E+03	36,2	17,2	2,11E+02	3,9	5,7	82,1	1,1	71,9	1,57E+05
5	21,2	14,7	930,6	4,6	379,1	40,7	2,34E+03	24,8	24,5	2,07E+02	4,7	4,8	83,1	0,8	71,0	1,54E+05
6	20,0	13,7	912,3	5,0	328,9	38,7	2,36E+03	28,4	22,1	2,14E+02	3,3	5,2	84,7	1,0	73,0	1,*54E*+05
7	24,2	14,4	1014,5	4,9	298,2	60,8	3,07E+03	39,7	17,5	4,59E+02	5,9	7,4	110,0	1,4	80,9	1,51E+05
8	29,6	32,9	2602,8	321,4	335,9	271,1	7,97E+05	121,9	29,1	3,92E+02	7,9	51,7	113,4	3,2	84,3	1,51E+05
9	23,9	16,7	1469,8	137,9	263,4	118,8	3,61E+05	89,3	31,6	3,46E+02	5,8	18,6	85,1	1,8	74,3	1,61E+05
10	31,0	14,4	1001,4	30,3	224,4	49,3	7,59E+04	41,1	12,7	3,56E+02	4,8	8,4	134,2	1,3	78,0	1,75E+05
11	20,0	10,7	797,3	14,9	173,8	39,3	3,33E+04	31,2	10,5	3,19E+02	3,4	6,2	122,8	0,9	71,6	1,60E+05
12	22,8	12,4	788,8	5,4	167,7	45,2	5,28E+03	36,2	32,5	3,35E+02	3,2	5,2	130,8	0,7	72,8	1,64E+05
13	20,3	11,5	780,7	4,2	164,0	37,5	5,83E+03	34,0	23,1	3,51E+02	3,7	5,3	114,1	1,2	76,7	1,57E+05
14	22,1	14,5	891,0	11,6	162,1	41,1	2,32E+04	39,0	15,2	3,79E+02	5,2	6,6	118,3	1,2	75,0	1,63E+05
15	20,6	18,2	763,6	4,0	152,7	38,5	2,54E+03	30,5	14,6	3,85E+02	3,1	4,5	113,6	0,9	72,6	1,61E+05
16	20,7	21,4	664,3	6,0	144,4	42,4	5,74E+03	29,1	13,0	4,49E+02	2,7	4,4	123,5	0,7	68,1	1,52E+05
17	19,2	19,6	647,0	2,8	152,7	38,3	1,48E+03	29,8	7,4	3,74E+02	3,7	4,2	94,7	0,8	69,8	1,60E+05
18	21,8	21,0	697,0	4,3	139,1	40,4	1,69E+03	26,9	12,3	4,48E+02	3,6	4,9	116,5	1,0	72,1	1,64E+05
19	20,4	13,0	774,3	5,3	155,0	65,6	2,02E+03	36,9	12,4	3,17E+02	3,1	4,0	102,7	0,9	68,6	1,53E+05
20	29,5	12,4	740,1	3,3	125,8	64,9	2,18E+03	28,4	5,0	3,26E+02	3,3	3,5	108,4	0,8	70,9	1,61E+05
21	23,3	10,3	686,8	4,0	115,9	62,9	1,68E+03	34,0	10,5	2,99E+02	4,1	4,4	82,2	0,7	68,8	1,58E+05
22	19,6	11,0	692,0	3,4	123,3	85,5	2,85E+03	23,4	41,1	3,58E+02	3,0	3,5	137,0	0,6	71,0	1,61E+05
23	21,2	12,8	748,3	3,3	127,8	91,0	3,01E+03	29,8	16,4	3,83E+02	3,3	4,3	150,8	0,8	73,0	1,70E+05
24	20,6	10,0	707,2	3,9	121,9	79,6	2,83E+03	43,2	7,4	3,51E+02	3,2	4,1	143,3	0,6	63,3	1,50E+05

Tablo 13. Süt örneklerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi elementlerinin içerikleri (ppb), (devamı)

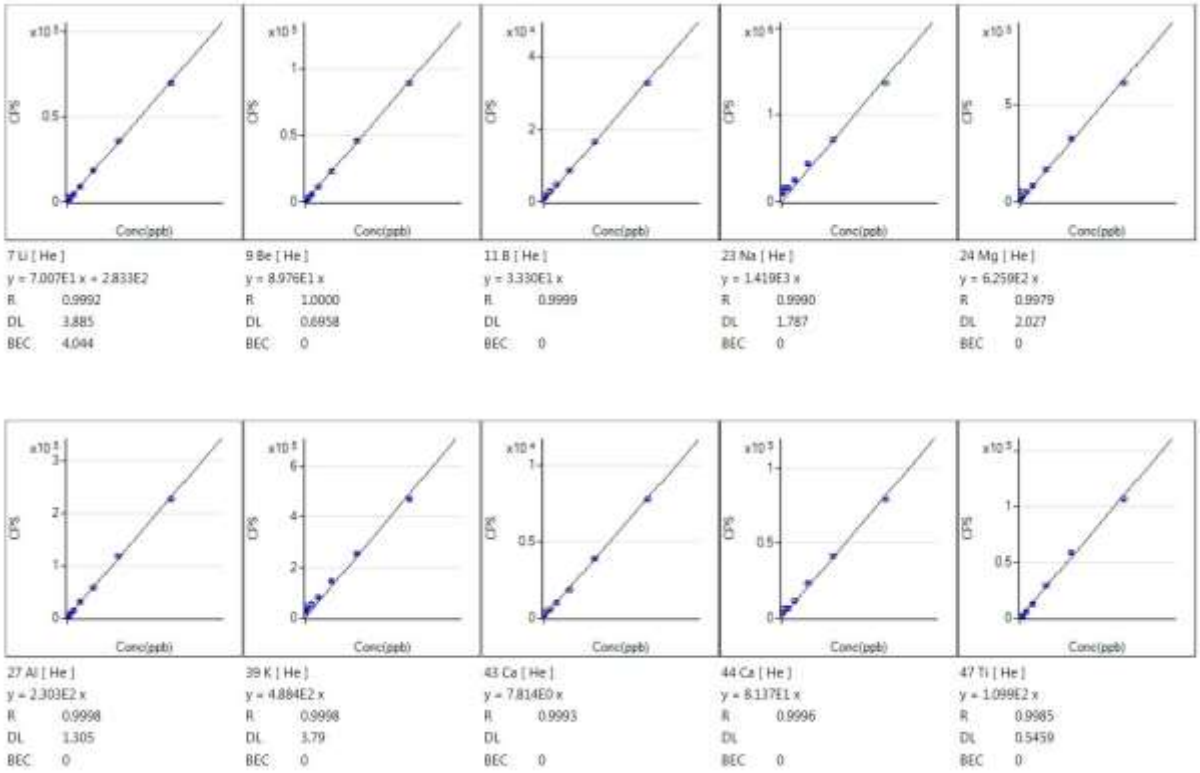
Örnek No	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi
25	908,1	75,7	18826,5	14,0	711,7	92,5	3,90E+03	112,7	2,5	1,41E+03	6,9	11,8	626,4	0,8	120,8	1,55E+05
26	8153,3	189,9	42308,4	53,2	2900,1	134,9	1,86E+03	139,6	5,0	7,10E+02	4,9	6,0	259,1	0,7	92,5	1,61E+05
27	118,9	32,6	2972,8	5,6	185,1	66,3	3,27E+03	35,4	23,0	1,25E+03	3,9	4,2	455,9	0,7	101,8	1,56E+05
28	20,9	15,1	696,9	3,7	91,9	60,2	2,55E+03	24,8	12,8	3,37E+02	3,6	8,2	105,9	0,6	70,4	1,67E+05
29	20,8	15,3	654,9	3,7	101,2	61,4	2,55E+03	19,1	27,5	3,31E+02	3,6	4,7	109,7	0,6	62,3	1,48E+05
30	23,1	13,8	681,6	2,8	86,9	63,3	2,67E+03	24,1	29,4	3,67E+02	3,2	3,8	114,9	0,6	67,1	1,56E+05
31	19,6	8,9	781,8	3,5	86,7	58,4	2,13E+03	24,8	16,9	4,95E+02	3,5	4,4	124,4	0,6	66,1	1,63E+05
32	23,8	7,2	785,9	3,4	89,6	54,1	1,85E+03	14,2	2,5	5,11E+02	2,6	4,2	124,9	0,6	68,7	1,62E+05
33	20,2	7,6	754,2	3,1	91,4	58,1	2,07E+03	24,8	7,6	5,60E+02	2,9	3,2	136,4	0,5	65,3	1,56E+05
34	20,0	12,7	609,4	2,4	89,6	62,2	2,83E+03	17,0	21,6	2,11E+02	2,6	3,9	73,3	0,7	66,6	1,55E+05
35	27,3	13,3	649,4	3,2	90,8	57,3	2,96E+03	16,3	14,4	2,24E+02	3,1	3,8	77,5	0,6	66,4	1,51E+05
36	22,4	13,2	601,0	3,1	81,7	60,9	3,18E+03	30,5	14,6	2,49E+02	3,2	4,3	87,1	0,8	67,6	1,58E+05
37	36,4	8,0	651,8	3,1	89,5	39,8	2,39E+03	22,7	5,0	2,59E+02	3,1	3,3	74,0	0,7	69,7	1,63E+05
38	22,9	10,4	638,7	4,0	87,5	57,9	2,89E+03	17,7	14,9	2,96E+02	3,6	3,7	87,1	0,8	70,4	1,56E+05
39	24,2	9,2	604,0	3,0	85,1	42,6	2,64E+03	24,1	4,8	2,74E+02	2,7	3,7	84,5	0,7	65,3	1,54E+05
40	20,5	13,4	588,5	3,6	91,6	48,7	1,63E+03	31,9	22,0	2,33E+02	3,3	4,0	89,0	0,8	67,2	1,55E+05
41	24,1	11,9	638,5	2,8	82,8	47,7	1,90E+03	19,8	11,9	2,73E+02	3,2	4,0	108,9	0,7	65,0	1,50E+05
42	20,3	14,5	611,7	3,5	94,1	50,3	1,90E+03	24,8	14,4	2,67E+02	2,2	3,5	107,6	0,6	68,5	1,62E+05
43	24,5	11,5	615,0	3,6	79,8	70,4	2,71E+03	19,1	51,4	3,14E+02	2,9	4,2	110,2	0,7	63,5	1,49E+05
44	25,4	7,8	555,3	3,5	87,4	62,4	2,02E+03	22,7	2,5	1,69E+02	2,8	3,5	80,3	0,6	65,3	1,60E+05
45	20,1	8,3	527,0	1,8	78,0	64,6	1,93E+03	7,1	7,0	1,94E+02	2,5	2,9	85,8	0,5	66,7	1,72E+05
46	20,3	15,6	663,7	2,6	72,4	43,9	2,13E+03	12,8	12,1	2,85E+02	2,6	3,9	109,8	0,6	65,7	1,55E+05
47	19,8	7,4	581,5	3,4	74,0	63,6	1,99E+03	24,8	12,0	1,81E+02	3,6	3,4	85,8	0,5	68,3	1,63E+05
48	9,4	3,7	126,3	2,0	85,6	7,0	1,80E+02	22,0	4,4	2,91E+01	2,8	3,2	13,5	1,0	52,2	3,62E+04
49	27,2	30,1	1021,3	4,3	78,1	65,4	3,70E+03	22,7	10,1	4,72E+02	3,6	4,8	189,0	0,7	69,8	1,48E+05
50	20,7	11,5	634,8	3,4	73,1	60,7	2,49E+03	30,5	12,4	4,25E+02	3,5	4,1	104,1	0,7	71,5	1,74E+05
51	18,5	10,1	609,2	3,0	73,9	55,7	2,10E+03	12,1	2,4	3,60E+02	2,1	4,0	86,8	0,7	69,7	1,63E+05
52	21,0	9,7	654,5	3,5	76,4	58,7	1,85E+03	17,7	7,3	3,16E+02	3,2	4,1	79,4	0,6	65,9	1,49E+05

Tablo 14. Süt örneklerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi elementlerinin içerikleri (ppb), (devamı)

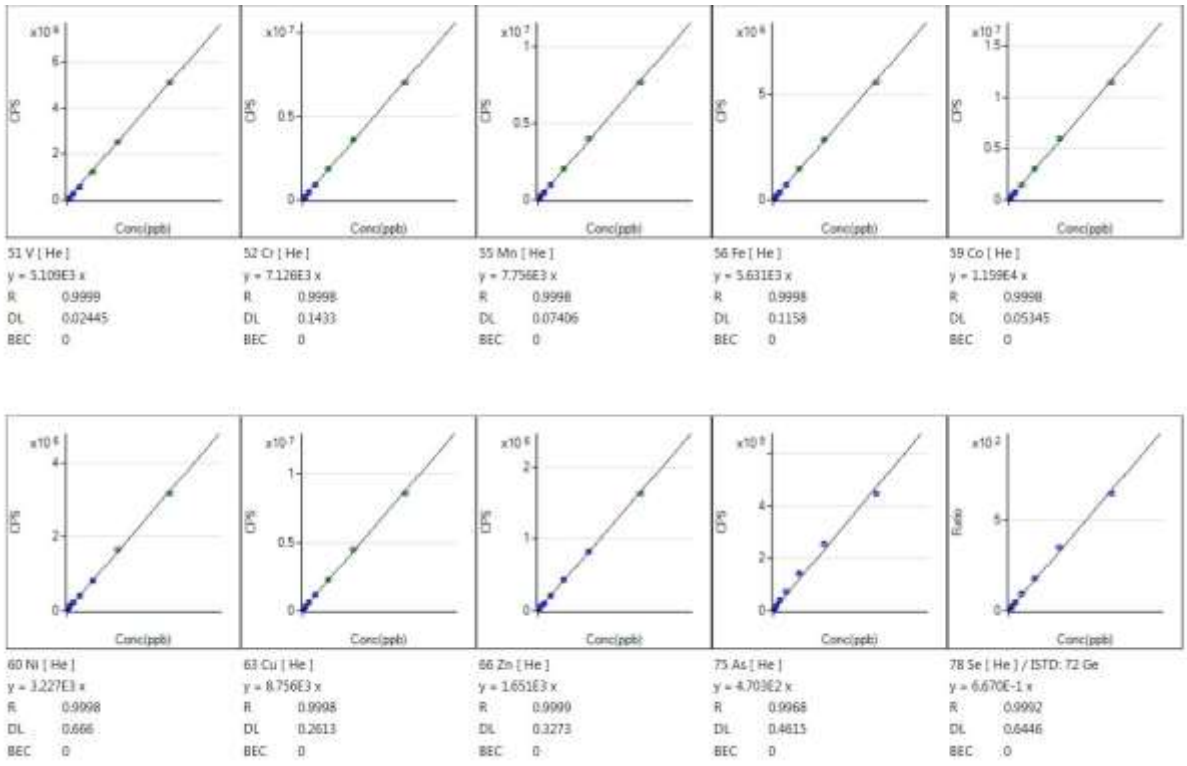
Örnek No	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi
53	20,2	8,1	615,2	2,6	76,9	53,7	1,99E+03	26,9	4,8	3,39E+02	3,2	3,4	82,7	0,6	65,4	1,51E+05
54	23,0	15,1	738,5	5,5	618,6	80,7	3,04E+03	44,7	35,3	4,77E+02	3,6	10,4	112,8	0,9	62,1	1,59E+05
55	24,0	12,5	649,6	4,9	385,6	66,8	2,70E+03	26,2	17,0	4,44E+02	2,2	3,5	100,3	0,6	56,7	1,36E+05
56	9,4	10,4	618,9	6,3	203,7	20,0	3,45E+02	51,7	0,0	9,63E+01	4,0	0,7	13,1	0,3	154,4	1,87E+04
57	21,1	10,2	606,1	3,4	121,9	62,7	2,24E+03	29,8	7,7	3,79E+02	4,0	4,7	91,7	0,7	69,6	1,94E+05
58	19,9	13,0	587,8	3,4	110,1	46,8	1,74E+03	22,7	15,0	4,38E+02	3,0	3,8	163,5	0,6	65,1	1,55E+05
59	24,0	12,5	626,5	3,7	107,9	51,0	1,95E+03	20,6	4,3	4,76E+02	2,1	4,4	171,6	0,6	67,8	1,60E+05
60	18,3	18,5	575,3	4,0	105,4	50,4	2,40E+03	22,0	21,1	5,86E+02	1,7	2,8	213,5	0,4	65,7	1,62E+05
61	28,8	14,4	600,5	3,0	100,8	49,5	2,26E+03	17,0	33,0	4,69E+02	3,0	3,4	133,2	0,6	65,8	1,66E+05
62	22,4	11,6	597,4	3,0	91,2	52,5	2,14E+03	30,5	9,6	4,57E+02	3,0	3,6	123,4	0,6	66,7	1,68E+05
63	19,4	13,0	617,1	3,2	93,1	38,0	2,67E+03	17,0	23,9	5,62E+02	2,4	3,4	141,2	0,6	68,0	1,59E+05
64	19,4	10,3	529,3	3,1	100,3	38,6	2,45E+03	24,8	21,4	5,23E+02	3,1	3,5	131,1	0,6	68,5	1,69E+05
65	18,7	14,3	559,4	2,2	99,0	37,9	1,85E+03	31,2	7,3	5,66E+02	2,5	3,5	128,1	0,8	71,1	1,71E+05
66	18,0	13,4	508,0	2,8	87,7	33,8	1,82E+03	24,1	12,9	5,52E+02	2,9	3,0	128,2	0,7	69,0	1,68E+05
67	26,7	11,7	597,3	3,7	84,0	49,2	2,66E+03	31,9	7,1	2,88E+02	3,1	3,6	89,6	0,7	65,8	1,58E+05
68	18,6	12,9	550,4	2,7	86,8	52,5	2,78E+03	20,6	7,3	2,99E+02	3,2	3,5	91,1	0,7	67,7	1,68E+05
69	22,6	17,8	574,6	3,6	87,3	47,1	2,38E+03	22,0	2,3	3,81E+02	2,2	3,6	118,8	0,6	65,8	1,56E+05
70	21,8	13,0	678,8	3,2	88,1	52,1	2,57E+03	27,6	16,3	3,93E+02	2,9	3,4	130,8	0,7	70,5	1,61E+05
71	20,2	10,7	611,8	3,0	83,4	48,2	2,50E+03	30,5	14,3	3,90E+02	2,6	3,6	128,9	0,6	65,7	1,53E+05
72	23,4	11,9	586,6	2,6	82,2	44,4	2,34E+03	24,8	7,3	3,67E+02	3,0	3,2	111,4	0,6	67,4	1,59E+05
73	21,3	9,9	618,6	3,1	76,7	61,2	2,83E+03	26,2	7,3	5,19E+02	2,8	3,8	134,0	0,6	65,9	1,60E+05
74	22,1	12,6	588,9	2,4	79,7	59,0	2,86E+03	22,7	20,4	5,30E+02	2,3	3,1	135,3	0,7	65,3	1,54E+05
75	20,2	11,8	645,8	3,8	79,5	60,4	3,12E+03	14,2	2,5	5,82E+02	3,5	3,5	138,2	0,7	65,7	1,61E+05
76	22,0	19,7	689,0	3,9	81,2	55,1	2,72E+03	25,5	16,3	5,56E+02	3,6	3,7	259,5	0,7	69,8	1,64E+05
77	29,5	38,4	14215,8	4,1	90,1	98,3	2,51E+03	26,9	0,0	4,82E+02	3,1	4,1	231,1	0,6	68,8	1,63E+05
78	24,0	11,6	623,1	2,4	70,3	42,3	2,15E+03	19,1	9,4	5,13E+02	2,9	3,4	131,1	0,6	65,8	1,58E+05
79	21,8	16,1	559,6	2,6	75,6	37,7	2,22E+03	16,3	23,4	6,64E+02	2,8	2,9	161,4	0,6	63,2	1,52E+05
80	21,3	14,4	591,6	3,2	79,7	36,5	2,12E+03	14,9	7,2	6,38E+02	1,8	3,5	153,7	0,6	67,4	1,56E+05
81	176,8	32,7	21542,8	15,5	1449,5	89,7	2,68E+03	121,9	14,6	1,03E+03	5,0	4,8	5746,9	0,6	104,9	1,61E+05

Tablo 15. Süt örneklerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi elementlerinin içerikleri (ppb), (devamı)

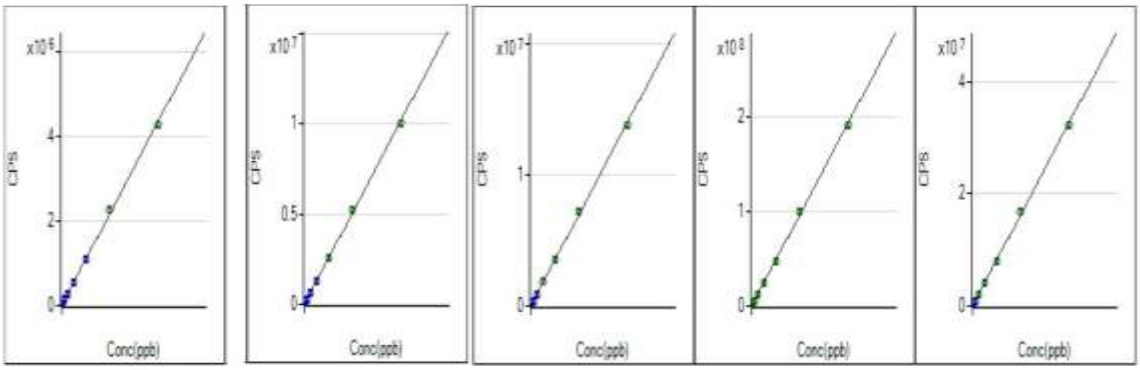
Örnek No	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi
82	475,9	26,1	4734,8	5,0	352,6	48,9	2,53E+03	29,1	27,1	9,59E+02	5,3	3,7	353,7	0,5	91,8	1,56E+05
83	19,6	12,8	642,8	2,4	77,0	45,4	1,99E+03	26,9	11,8	1,90E+02	2,5	3,7	70,9	0,6	63,9	1,49E+05
84	16,7	10,1	549,1	2,9	67,9	42,6	1,92E+03	18,4	32,1	1,75E+02	2,1	2,6	64,9	0,3	63,3	1,62E+05
85	20,2	14,5	608,9	3,2	72,9	48,2	2,36E+03	25,5	4,7	1,99E+02	3,4	3,4	80,1	0,5	66,7	1,68E+05
86	21,4	7,7	535,1	3,4	76,1	38,4	2,29E+03	22,0	12,0	3,26E+02	2,9	2,7	110,2	0,6	65,4	1,64E+05
87	20,9	8,2	545,5	3,6	78,7	35,0	2,09E+03	12,8	2,5	3,09E+02	3,3	2,8	102,0	0,7	67,2	1,62E+05
88	33,8	19,8	1313,6	6,8	701,7	74,5	2,48E+03	40,4	1,9	4,38E+02	4,8	27,8	162,9	1,7	77,9	1,83E+05
89	23,1	14,7	899,8	4,7	450,1	80,9	2,66E+03	14,9	8,1	4,81E+02	3,0	3,6	169,5	0,7	67,9	1,46E+05
90	30,1	15,9	873,7	5,1	354,8	75,3	2,28E+03	31,9	12,1	4,21E+02	4,4	5,0	159,7	1,1	76,4	1,52E+05
91	22,1	14,6	781,2	4,5	307,3	48,4	2,81E+03	34,7	17,5	1,14E+03	4,2	3,9	94,9	0,9	76,8	1,60E+05
92	238,8	40,2	1947,4	7,0	288,4	62,1	2,92E+03	29,8	6,2	1,17E+03	3,3	4,6	103,6	0,9	76,5	1,58E+05
93	21,3	13,8	726,4	4,7	229,9	59,5	2,66E+03	26,9	5,8	4,58E+02	4,2	4,3	180,6	1,0	78,1	1,60E+05
94	21,9	15,4	730,3	4,2	204,4	64,0	3,02E+03	21,3	8,2	5,27E+02	3,3	4,1	217,6	0,9	74,7	1,59E+05
95	24,4	13,1	735,3	3,4	195,5	57,4	2,37E+03	23,4	12,1	4,02E+02	3,4	4,5	159,4	1,0	79,9	1,65E+05
96	22,5	11,0	627,5	3,1	174,5	53,3	2,45E+03	17,7	14,2	4,19E+02	4,7	4,5	168,5	1,0	82,0	1,73E+05
97	24,6	12,4	626,2	3,7	174,7	72,9	3,07E+03	26,2	8,4	8,08E+02	3,7	4,2	79,1	0,7	77,0	1,67E+05
98	23,0	9,8	661,9	3,6	161,4	71,3	2,87E+03	24,8	11,9	7,81E+02	3,4	3,8	70,9	0,8	79,0	1,74E+05
99	27,6	11,5	648,1	3,3	163,8	68,3	2,96E+03	17,0	10,1	8,08E+02	2,2	2,7	70,2	0,5	66,8	1,57E+05
100	28,2	11,4	592,2	4,0	150,4	78,6	3,49E+03	14,2	21,3	9,45E+02	3,9	4,1	89,5	0,8	71,9	1,53E+05
101	21,9	11,8	607,1	2,8	148,8	46,8	2,91E+03	13,5	8,5	1,15E+03	3,7	2,6	94,1	0,5	67,7	1,64E+05
102	20,5	11,3	634,2	3,5	133,3	48,4	2,73E+03	19,1	10,6	1,12E+03	2,4	3,4	91,6	0,7	76,1	1,73E+05
103	1012,8	62,0	8349,9	22,0	1171,5	79,2	2,72E+03	25,5	23,8	3,73E+02	5,1	5,2	198,5	0,8	100,4	1,65E+05
104	34,6	50,1	1916,4	3,8	238,6	63,4	2,11E+03	21,3	8,4	3,93E+02	4,1	4,2	170,4	0,7	93,2	1,74E+05
105	39,1	23,9	3578,8	4,8	240,1	41,3	3,74E+03	32,6	12,9	2,45E+02	3,5	3,6	267,6	0,7	90,4	1,70E+05
106	137,2	84,7	8062,1	52,8	1660,5	84,1	1,04E+04	57,4	10,7	3,38E+03	15,1	4,1	2,0E+05	0,8	467,1	1,55E+05
ORT	**126,8**	**18,0**	**1,86E+03**	**9,8**	**2,4E+02**	**60,5**	**1,47E+04**	**30,9**	**14,2**	**4,83E+02**	**3,6**	**5,1**	**2,08E+03**	**0,8**	**76,2**	**1,58E+05**
SS	**8,0E+02**	**20,8**	**5,1E+03**	**34,0**	**3,9E+02**	**29,2**	**8,5E+04**	**21,9**	**9,5**	**3,8E+02**	**1,5**	**5,5**	**2,0E+04**	**0,3**	**40,4**	**2,0E+04**



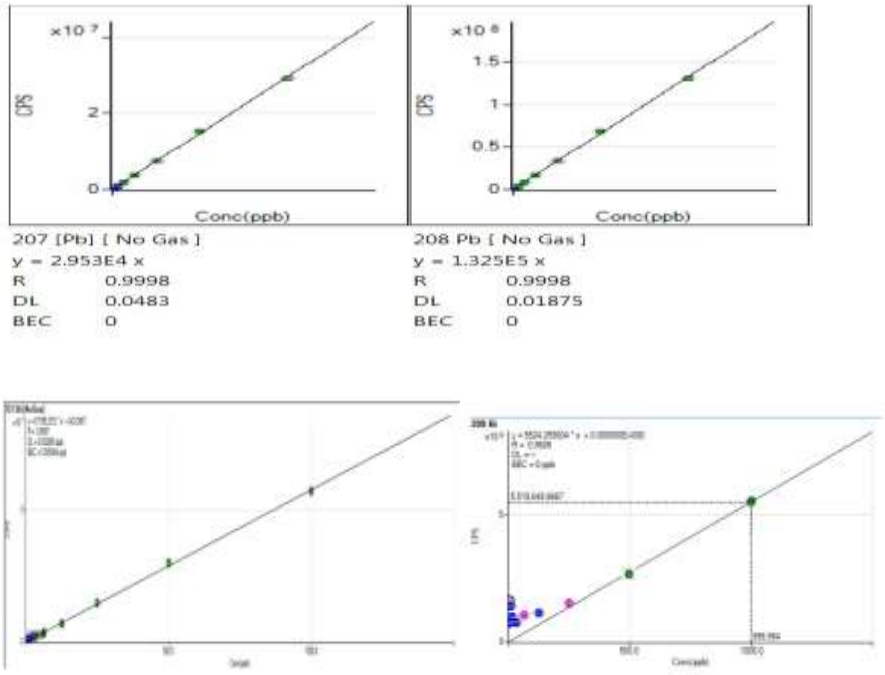
Şekil 12. ICP-MS cihazında Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca ve Ti kalibrasyon grafikleri



Şekil 13. ICP-MS cihazında V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As ve Se kalibrasyon grafikleri



Şekil 14. ICP-MS cihazında Sr, Cd, Ba, Tl ve Pb kalibrasyon grafikleri



Şekil 15. ICP-MS cihazında 207 Pb, 208 Pb, Sb ve Bi kalibrasyon grafikleri

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, Ergene Havzasından toplanan süt örneklerinin eser element içerikleri araştırılmıştır. Analiz öncesi süt örnekleri mikrodalga çözünürleştirme sistemi ile çözünürleştirilmiş ve ICP-MS ile TÜTAGEM kurum içi metot parametreleri doğrultusunda element analizleri gerçekleştirilmiştir.

Süt numunelerinde tespit edilen ortalama alüminyum miktarı 0,62ppm olarak bulunmuştur. Özrenk (2002) tarafından süt örneklerinde tespit edilen ortalama değer 0,66ppm, Temurcin.H.ve Güner.A. (2006) yaptıkları çalışmadaki bulguları 0,11ppm den yüksek bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği doğrultusunda hazırlanan Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ (99)'de kabul edilebilir en yüksek seviye alüminyum için belirtilmemiştir.

Çalışmamızda, ortalama baryum değeri 2081,24ppb olarak bulunmuştur. Kan (2015) kaymak altı sütlerde yapmış olduğu çalışmada ortalama baryum 130ppb dan yüksek bulunmuştur.

Çalışmada ortalama lityum değeri 0,59ppm olarak bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğde (99) gıda maddelerinde lityum miktarları konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Araştırmamızda, sütlerde ortalama berilyum değeri 37,38ppb olarak tespit edilmiştir. Şanal (2007) yaptığı çalışmada ortalama berilyum değerleri 60, 12 ve 40ppb olarak tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğde (99) gıda maddelerinde berilyum miktarları

konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Yaptığımız çalışmada, sütlerde ortalama bor değeri 1,03ppm bulunmuştur. Şanal (2007) yaptığı çalışmada ortalama bor değerleri 23,26; 10,59 ve 11,64ppm olarak tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde gıda maddelerinde bor miktarları konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Yaptığımız çalışmada, sütlerde ortalama sodyum değeri 249,28ppm olarak bulunmuştur. Özturan (2010) yaptığı çalışmada inek sütü örneklerinde ortalama sodyum değeri 415,51ppm değerinden düşüktür.

Yaptığımız çalışmada sütlerde ortalama magnezyum değeri 82,25ppm olarak belirlenmiştir. Özturan (2010) yaptığı çalışmada inek sütü örneklerinde ortalama magnezyum değeri 107,33ppm den düşük ve Özrenk (2002) sütlerde yaptığı çalışmadaki ortalama değer 45,60ppm den yüksek bulunmuştur.

Çalışmamızda, sütlerde ortalama potasyum değeri 1214,60ppm olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar Özrenk (2002) yaptığı çalışmada ortalama değer 1174,10ppm den yüksek ve Özturan (2010) yaptığı çalışmadan 1768,58ppm den düşük bulunmuştur.

Yaptığımız çalışmada, ortalama titanyum değeri 0,99ppm olarak bulunmuştur. Şanal (2007) yaptığı çalışmada ortalama titanyum değerleri 0,46, 0,23 ve 0,19ppm olarak tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğde (99) gıda maddelerinde titanyum miktarları hakkında herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Çalışmamızda, ortalama vanadyum değeri 3,19ppb olarak bulunmuştur. Şanal (2007) yaptığı çalışmada ortalama vanadyum değerleri 1300, 1340 ve 1420ppb olarak tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğde (99) gıda maddelerinde vanadyum miktarları hakkında herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Yaptığımız çalışmada, sütlerde ortalama krom değeri 126,84ppb olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar Licata ve ark. (2004) 2,03ppb ve Kan (2015) 20ppb değerlerinden yüksek, Temurcin.H.ve Güner.A. (2006) 4300ppb değerinden düşük bulunmuştur.

Çalışmamızda, sütlerde ortalama mangan değeri 17,98ppb olarak bulunmuştur. Özrenk (2002) yaptığı çalışmada 66ppb, Özturan (2010) çalışmasında 22ppb ve Kan(2015) kaymakaltı sütlerde yaptığı çalışmada 130ppb bulmuştur. Bizim yaptığımız çalışmada bulunan değer diğer tüm bulgulardan düşük bulunmuştur.

Yaptığımız çalışmada, sütlerde ortalama demir değeri 1,86ppm olarak bulunmuştur.

Araştırmacılar Özrenk (2002) yaptığı çalışmada 0,31ppm, El-Price ve Sharkawy (1999) 0,43ppm, Gültekin (1998) de yaptığı çalışmada 1,78ppm, Kan (2015) 0,52ppm ve Özturan (2010) çalışmasında 0,64ppm bulmuşlardır. Bizim yaptığımız çalışmada bulunan değer diğer tüm bulgulardan yüksek bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğ'de (Türk Gıda Kodeksi, 2002) sütlerde izin verilen demir değerleri belirtilmemektedir.

Yaptığımız çalışmada, sütlerde ortalama kobalt değeri 9,84ppb olarak bulunmuştur. Kan (2015) yaptığı kaymakaltı süt çalışmasında ortalama kobalt değeri 20ppb olarak bulmuştur ve bizim değerimizden yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Yaptığımız çalışmada, sütlerde ortalama nikel değeri 245,19ppb olarak bulunmuştur. Araştırmacılar Özrenk (2002) de 189ppb, Kan (2015) 120ppb değerlerin, bulmuş ve bizim değerimizden düşüktürler. Temurci.H.,ve Güner.A. (2006) da yapmış olduğu çalışmada 2754ppb bulmuş ve bizim çalışmada bulunan değerden yüksektir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğde (99) gıda maddelerinde nikel miktarları konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Çalışmamızda, sütlerde ortalama bakır değeri 60,48ppb olarak bulunmuştur. Araştırmacılar Özrenk (2002) yaptığı çalışmada 182ppb, Licata ve ark. (2004) 1,98ppb, El-Prince ve Sharkawy (1999)yaptıkları çalışmada 592ppb, şimşek ve ark. (1998) trafik yoğunluklu bölgede 580ppb, sanayi bölgesinde 960ppb ve kırsal bölgede 390ppb tespit etmiştir. Timurci. H.,ve Güner.A. (2006) yaptığı çalışmada 4300ppb, Kan (2015) çalışmasında 20ppb, Özturan (2010) daki çalışmada 79ppb olarak bulunmuştur. Gıda-Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya sağlık Örgütü (WHO) bünyesindeki Gıda Kodeks Komisyonuna göre gıdalarda en fazla bulunabilecek Cu miktarı 100-500ppb'dır (100). Bu değer baz alındığında test edilen süt örneklerinin bakır içeriğinin ortalamanın altında olduğu söylenebilir.

Yaptığımız çalışmada, sütlerde ortalama çinko değeri 14,70ppm olarak bulunmuştur. Özrenk (2002) yaptığı çalışmada 3,00ppm, Licata ve ark. (2004) 2,02ppm, Lante ve ark. (2006) 3,60ppm, EL-Prince ve Sharkawy (1999) 2,06ppm, Şimşek ve ark. (2000) 3,77ppm, Gültekin (1998) trafik yoğunluklu bölgede 4,49ppm, sanayi bölgesinde 5,01ppm ve kırsak bölgede sütlerde ortalama değer 3,77ppm olarak bulmuştur. Ayrıca Kan (2015) kaymakaltı sütlerde 2,37ppm, Özturan (2010) 1,41ppm değerlerini bulmuşlardır. Çalışmamızda bulunan değer tüm araştırmacıların bulgularından yüksek bulunmuştur.

Çalışmamızda, sütlerde ortalama arsenik değeri 30,92ppb olarak bulunmuştur. Licata ve ark (2004) yaptığı çalışmada 37,90ppb, Şimşek ve ark.(2000) yaptığı çalışmada trafiğin yoğun

olduğu bölgede 50ppb, endüstriyel bölgede 9ppb ve kırsal bölgede 2ppb olarak bulunmuştur. Gültekin (1998) yaptığı çalışmada 50ppb, Kan(2015) 40ppb, Roy ve ark. (2009) da 21,13ppb ve Ayar ve ark. (2007) 2ppb ortalama değerler bulunmuştur.

Çalışmamızda, sütlerde ortalama selenyum değeri 14,16ppb olarak bulunmuştur. Araştırmacılar Licata ve ark. (2004) 13,24ppb, Kan (2015) 170ppb, Ayar ve ark.(2007) sütlerde yaptıkları çalışmada ortalama selenyum değeri 232ppb tespit etmişlerdir.

Yaptığımız çalışmada, ortalama stronsiyum değeri 483,53ppb olarak bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğde (99) gıda maddelerinde stronsiyum miktarları konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Yaptığımız çalışmada, ortalama kadmiyum değeri 3,56ppb olarak bulunmuştur. Licata ve ark. (2004) çalışmasında 0,02ppb, Roy ve ark. (2009) çalışmasında 6ppb, Temurci.H., ve Güner.A. (2006) yaptıkları çalışmada 114ppb bulmuşlar. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde kabul edilebilir en yüksek Cd değeri süt ve ürünleri için belirtilmemiş, fakat diğer bazı gıdalar için 0,05-1,00 mg/kg arasında olması gerektiği bildirilmiştir(93).Araştırmada tespit edilen süt numunelerinin ortalama Cd değerlerinin 0,05 mg/kg'ın altında kaldığı saptanmıştır.

Yaptığımız çalışmada, ortalama antimon değeri 43,09ppb olarak bulunmuştur. Şanal (2007) yaptığı çalışmada ortalama antimon değerleri 2310, 2120 ve 2570ppb olarak tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğde (99) gıda maddelerinde antimon miktarları konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Yaptığımız çalışmada, ortalama talyum değeri 0,77ppb olarak bulunmuştur. Şanal (2007) yaptığı çalışmada ortalama talyum değerleri 7180, 7170 ve 7370ppb olarak tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde gıda maddelerinde talyum miktarları konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Yaptığımız çalışmada, ortalama kurşun değeri 76,34ppb olarak bulunmuştur. Özrenk (2002) de yaptığı çalışmada 2ppb, Licata ve ark. (2004) çalışmasında 2,03ppb, Imparato,E.ve ark.(1999) sütlerdeki çalışmasında 46,3ppb, El-Prince ve Sharkawy (1999) da 240ppb, Şimşek ve ark.(2000) yaptığı çalışmada trafiğin yoğun olduğu bölgede 32ppb, endüstriyel bölgede 49ppb ve kırsal bölgede 18ppb, Gültekin (1998)de 32ppb, Kan (2015) de 10ppb olarak tespit etmişler. Türk Gıda Kodeksine göre çiğ sütte maksimum bulunması gereken kurşun değeri 0,02 mg/kg yani 20 µg/kg dır (101). Bizim çalışmamızda 106 süt örneğinde bulunan kurşun

değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Yaptığımız çalışmada, ortalama bizmut değeri 158,03ppm olarak bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde gıda maddelerinde bizmut miktarları konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Yaptığımız çalışmada, ortalama kalsiyum değeri 277,74ppm olarak bulunmuştur. Özrenk (2002) yaptığı çalışmada 568,10ppm, Gültekin (1998) yaptığı çalışmada trafiğin yoğun olduğu bölgede 1180,00ppm, sanayi bölgesinde 1223,00ppm, kırsal bölgede 1223,00ppm, Özturan (2010) yaptığı çalışmada 1258,48ppm olarak tespit edilmiştir.

Ergene Havzası sahip olduğu tarım alanları ile Türkiye'nin önemli havzalarından biri olup önemli ekonomik ürünlerin (ayçiçeği, buğday vb.) yanında katma değeri yüksek (kekik, lavanta vb.) ürünlerin de yetiştirildiği bir bölgedir. Tarımın yanında hayvancılık faaliyetlerinin yürütülmesi bölgenin önemini daha da arttırmaktadır. Fakat neredeyse tarım faaliyetlerine eşdeğer oranda sanayi ve üretim faaliyetlerinin yürütülüyor olması bölgenin dikkatle izlenmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

Ergene Havzasının, temel tüketim ürünü olan çiğ sütlerde yapılan bu çalışma ile besin zincirine geçen eser elementler açısından değerlendirilmesi yapıldı. Analiz sonuçlarından bazı eser element değerlerinin literatürde yer alan verilerden yüksek olduğunu gözlemlendi. Bölgede gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar incelendiğinde, inorganik kirlilik parametreleri arasında ilk sırayı alan ağır metaller açısından, bu kapsamda ve çeşitlilikte başka bir çalışmanın olmadığı tespit edildi. Çalışmamızda Ergene Nehrine yakın bölgelerden (Lüleburgaz köyleri) alınan istasyonlardaki, sanayinin yoğun olduğu bölgelerden (Ergene ve Çorlu) alınan istasyonlardaki süt örnekleri ve trafik yoğunluğunun yoğun olduğu bölgeye yakın olan (Edirne Sazlıdere köyü) istasyonundan alınan süt örneklerinin ağır metal açısından yüksek olduğu tespit edildi. Ergene Havzasının ekonomik anlamda özel bir bölge olmasından dolayı araştırmamızın sonuçlarının bölgenin eser elementler açısından süt örnekleri ile değerlendirilmesinin bilimsel literatüre katkı sağlayacağını umarız.

ÖZET

Eser elementler belirli düzeyde doğal bileşen olarak bulunabilmelerinin yanında çevrede yaygın bulunmaları ve kararlı bir kimyasal yapıya sahip olmalarından dolayı ürün içerisinde safsızlık olarak yer alabilmektedir. Toksik etkileri ve özellikle süt örneğinin temel bir tüketim ürünü olduğu göz önüne alındığında yoğun biçimde kullanılması bu elementlerin sağlığımız açısından önemini arttırmaktadır. Gıdalara bulaşan elementlerin analizi amacıyla pek çok enstrümental teknik kullanılmaktadır. Bunlardan yaygın olarak kullanılan teknik, tayin kapasitesi yüksek ve ultra eser analizler için standart yöntem haline gelmiş olan İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri (ICP-MS) tekniğidir.

Bu çalışmada, Ergene Havzası bazı bölgelerinden toplanan sütlerde olası ağır metal içeriklerinin ICP-MS cihazı ile araştırılması amaçlanmıştır. Süt örnekleri Tekirdağ, Kırklareli ve Edirne illerinde farklı bölgesinden toplam 106 adet numune 500 mL'lik steril şişelerde toplandı. Numuneler laboratuvarda mikro dalga çözünürleştirme yöntemiyle numuneler çözünürleştirildikten sonra ağır metal miktarları ICP-MS cihazıyla tayin edilerek elde edilen sonuçlar literatür bilgileriyle karşılaştırılarak değerlendirildi. Araştırmada sütlerde ortalama Alüminyum (Al), Baryum (Ba), Lityum (Li), Berilyum (Be), Bor (B), Sodyum (Na), Magnezyum (Mg), Potasyum (K), Titanyum (Ti), Vanadyum (V), Krom (Cr), Mangan (Mn), Demir (Fe), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Çinko (Zn), Arsenik (As), Selenyum (Se), Stronsiyum (Sr), Kadmiyum (Cd), Antimon (Sb), Talyum (Tl), Kurşun (Pb), Bizmut (Bi), Kalsiyum (Ca) değerleri sırasıyla; 624,824 ppb, 2081,239 ppb, 589,172 ppb, 37,379 ppb, 1032,788 ppb, 249278,982 ppb, 82248,566 ppb, 1214596,27 ppb, 991,367 ppb, 3,190 ppb, 126,842 ppb, 17,976 ppb, 1861,287 ppb, 9,836 ppb, 245,192 ppb, 60,479 ppb, 14696,02 ppb,

30,918 ppb, 14,157 ppb, 483,528 ppb, 3,564 ppb, 43,089 ppb, 0,772 ppb, 76,336 ppb, 158025,533 ppb ve 277743,583 ppb düzeylerinde tespit edildi.

Anahtar kelimeler: ICP-MS, eser element, süt örneği, ağır metal

INVESTIGATION OF SOME TRACE ELEMENTS IN MILK SAMPLES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY

SUMMARY

Trace elements can be found as natural components at a certain level, as well as being common in the environment and having a stable chemical structure, they can take place in the product as an impurity. Considering the toxic effects and especially the fact that milk is a basic consumption product, the intensive use of these elements increases the importance of these elements for our health. Many instrumental techniques are used for the analysis of food contaminants. The most widely used technique is the Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) technique, which has a high detection capacity and has become the standard method for ultra-trace analysis.

In this study, it was aimed to investigate the possible presence of heavy metals in the collected milk of some regions of the Ergene Basin with ICP-MS device. A total of 106 samples from different regions of Tekirdağ, Kırklareli and Edirne provinces were collected in 500 ml plastic bottles. After the samples were solubilized by microwave resolution method in the laboratory, the heavy metal amounts were determined with the ICP-MS device and the results obtained were evaluated by comparing them with the literature. In the research, average of Aluminum (Al), Barium (Ba), Lithium (Li), Beryllium (Be), Boron (B), Sodium (Na), Magnesium (Mg), Potassium (K), Titanium (Ti), Vanadium (V), Chromium (Cr), Manganese (Mn), Iron (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni), Copper (Cu), Zinc (Zn), Arsenic (As), Selenium (Se), Strontium (Sr), Cadmium (Cd), Antimony (Sb), Thallium (Tl), Lead (Pb), Bismuth (Bi),

Calcium (Ca) were determined in milk 624,824 ppb, 2081,239 ppb, 589,172 ppb, 37,379 ppb, 1032,788 ppb, 249278,982 ppb, 82248,566 ppb, 1214596,27 ppb, 991,367 ppb, 3,190 ppb, 126,842 ppb, 17,976 ppb, 1861,287 ppb, 9,836 ppb, 245,192 ppb, 60,479 ppb, 14696,02 ppb, 30,918 ppb, 14,157 ppb, 483,528 ppb, 3,564 ppb, 43,089 ppb, 0,772 ppb, 76,336 ppb, 158025,533 ppb ve 277743,583 ppb levels.

Key Words: ICP-MS, trace element, milk sample, heavy metal

KAYNAKLAR

1. Gıda Sanayi Envanteri 1994-1996-1998-2000.T.C.Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Ankara, 2002.

2. Besler H, Ünal S.Beslenmede Sütün Önemi. Ankara: Klasmat Matbaacılık;2008.s.8.

3. Aksan G. Düzköy Yöresinde Elde Edilen Sütlerde Bazı Eser Elementlerin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi.Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2000.

4. Baysal A. Beslenme.Hatipoglu Yayinevi;1998.s.269.

5. Flynn A.Mineral and Trace Elements in Milk, Advances in Food and Nutrition Research; 1992. p.209-249.

6. Metin M.Süt Teknolojisi.İzmir:Ege Üniversitesi Mühendislik Fak. Yayınları No:33;1996.s.623.

7. TESK, https://www.esk.gov.tr/tr/10903/Sut-ve-sut-urunleri-tuketmenin-onemi-nedir, Erişim tarihi: (08.11. 2021).

8. Vandecasteele C. And Block C.B.Modern Methods for Trace Element Determination, England: John WileyandSons, Chichester; 1997. p.1-7.

9. Masters G.M. Introduction to environmental engineering and science.New Jersey:Pren. Hal;1991.

10. Alfey A.C.Aluminum. Advances in Clinical Chemistry, 1983;23:69-91.

11. Campbell I.R., Cass J.S., Cholak J., Keheo R.A.Aluminum in the Environmental of Man.

A.M.A. Archives of Industrial Health,1957;15 (5): 359-448.

12. Robert PV, Hippocampal the tarhythm:A tag for short-term memory.Hippocampus. 2005;15:923–935.

13. Narin I., Tuzen M., Soylak M. Aluminium determination in en vironmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on amberlite Xad-1180/Pyrocatechol violet chelating resin. Talanta, 2004;63(2), 411–418.

14. Wills M.R., Sarory J.Aluminium Poisoning:Dialysis Encephalopathy, Osteomalacia and Anaemia. Lancet, 1983;2:29-33.

15. Ghaemi A., Torab-Mostaedi M., Ghassabzadeh H., Ghannadi Maragheh M. Removal of strontium and barium from aqueous solutions by adsorption onto expanded Perlite. Canada. J. Chem. Eng.2011;89(5), 1247-1254.

16. Fieve R., R.:Lithium therapy. Comprehensive Textbook of Psychiatry/III'de (Eds. HI Kaplan AM Freedman BJ Sadock) Third Edition.Vol 3, 2348-2352, Williams and Wilkins Conp. Baltimore, 1980.

17. Weast Robert CRC, Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, Florida: Chemical Rubber Company Publishing, 1984; s.E110.

18. Dabbaghmanesh M. H., Salehi N. M., Siadatan J., Omrani G. R. Copper concentration in a healthy urban adult population of Southern Iran Mohammad. Biol. Trace Elem. Res, 2011;144 (1-3), 217-224.

19. Chen Z., Meng H., Xing G., Chen C., Zhao Y., Jia G., Wang T., Yuan H., Ye C., Zhao F., Chai Z., Zhu C., Fang X., Ma B., Wan L.Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo. Toxicological Letters, 2006;163(2): 109-120.

20. Dünya Sağlık Örgütü. Toxicological evaluation of certain food additives, Joint FAO/WHO expert committe on food additives, WHO food additives series Geneva. No: 7:1982a.

21. Walsh K.A.Beryllium Chemistry and Processing. Vidal, EE.et al. Eds.2009; Materials Park, OH:ASM International.

22. Greenwood N.N., Ernshaw A.Chemistry of the Elements, Second Edition, Chapter 5, Butter worth Helinemorth, Oxford, 1997;1341.

23. John E.Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements. Oxford, England, UK: Oxford University Press, 2001.

24. International Agency for Research on Cancer (IARC), 1993. Retrieved 18 September 2008.

25. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Bor Raporu, 2016.

26. Khaliq H, Juming Z, Ke-Mei P. The physiological role of boron on health.Biol Trace Elem.Res , 2018;186(1): 31-51.

27. Morgan J.W. ve Anders E."Chemical composition of earth, Venus, and Mercury", Proceedings of the National Academy of Sciences, 1980; 77: 6973-6977.

28. Uçarcı F."Demirin Absorbsiyon Metabolizması ve Çiftlik Hayvanlarının Demir Ihtiyacı". Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 1970;131.

29. Wessling-Resnick M.ve Higdon J."Iron", Available at: http://lpi.oregonstate.edu/mic/minerals/iron. Accessed:22 April, 2018.

30. Aksoy M.Beslenme Biyokimyası, 3.Baskı, Ankara.2016;703s.

31. https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/metalik-madenler-liste, Erişim tarihi: (08.11. 2021).

32. Papanikolau N.C., Hatzidaki E.G., Belivanis S., Tzanakakis G.N. ve Tsatsakis A.M., Lead toxicity update. A briefreview, Medical Science Monitor, 11:2005.p.329–336.

33. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği,16 Kasım 1997, Sayı:23172, Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü, Ankara.

34. Gürdöl F., Ademoğlu E.Biyokimya. Nobel Tıp Kitapevleri. İstanbul/Türkiye.2:2010; s.475-478.

35. Onat T., Emerk K., Sözmen E.Y.İnsan Biyokimyası. Palme Yayıncılık. Ankara/ Türkiye.2:2006.s.606-607.

36. Food-Info, http://www.food-info.net/tr/metal/manganese.htm, Erişim tarihi:(08.11. 2021).

37. Renner E., Renz-Schaven A.Nutrition Composition Tables Of Milk And Dairy Products.1992.p.280.

38. Kılıç A., Kılıç S.Yem(leme) ve Süt. İzmir: Bilgehan Basımevi; 1986.s.287.

39. Yetişmeyen A.Süt Teknolojisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fak.Yayın No:1511.2000; Ders Kitabı:464.229.

40. Food-Info, http://www.food-info.net/tr/metal/chromium.htm , Erişim tarihi: (08.11. 2021).

41. Simzari K.18-30 Yaş Arası İran Kadınlarında Beslenme Durumu, Kalsiyum Ve Kalsiyum Emilimine Yardımcı Olan Diğer Besin Öğeleri Tüketiminin Değerlendirmesine Yönelik Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi.Ankara: Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 2009.s.6.

42. Efe A.Diyarbakır İl Ve İlçelerinden Temin Edilen Sütlerde Ağır Metal Ve Mineral Madde İçeriklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi.Diyarbakır: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2008.s.9.

43. Onat T., Emerk K., Sözmen E.Y.İnsan Biyokimyası. Palme Yayıncılık. Ankara, Türkiye.2:2006; 606-607.

44. Sevgican F.İnorganik Elementler ve Metabolizması. Ege Üniv.Ziraat Fak.Yayınları No:270, İzmir, Türkiye.1977.s.127.

45. Saldamlı İ.Gıda Kimyası. Hacettepe Ü.Yayınları.1.Baskı. Ankara, Türkiye.1998. s.379-433.

46. http://www.rsc.org/periodic-table/element/22/titanium>, Erişim tarihi :09.11.2021.

47. MTA Genel müdürlüğü, https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/titanyum, Erişim tarihi: 09.11.2021.

48. MTA Genel müdürlüğü, https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/vanadyum, Erişim tarihi:10.11.2021.

49. http://www.Beslenmedestegi.com/mineraller/vanadyum-nedir, Erişim tarihi:10.11.2021.

50. Food-Info, http://www.food-info.net/tr/metal/vanadium.htm, Erişim tarihi:10.11.2021.

51. MTA Genel müdürlüğü,https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/kobalt,Erişim tarihi:10.11.2021.

52. Demirel Ş.Bazı Gıda Maddelerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Eser Metal Tayini (Yüksek Lisans Tezi).Tokat: Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2006.s.21.

53. Laçin A.Kahramanmaraş Bölgesindeki Keçi Sütünde Eser Element Analizi (Yüksek Lisans Tezi).Kahramanmaraş:Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş; 2005.s.8.

54. Akdeniz V., Kınık Ö., Yerlikaya O., Akan E.Akademik Gıda 14(3), İnsan Sağlığı ve Beslenme Fizyolojisi Açısından Çinkonun Önemi, Ege Üniversitesi, Bornova, İzmir.2016.s.307-314.

55. Efe A.Diyarbakır İl Ve İlçelerinden Temin Edilen Sütlerde Ağır Metal Ve Mineral Madde

İçeriklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Diyarbakır: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2008.s.6-11.

56. Uyar A.Zonguldak İlindeki İnsanların Saç Ve Tırnak Örnekleri Üzerinden Toplam Arsenik Konsantrasyonlarının Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Kullanarak Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi.Zonguldak: Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2013.s.8-16.

57. Ersoy M.Ekmek ve Bazı Unlu Mamullerde HG-AAS İle Selenyum Analizi Ve Karşılaşılan Analitik Problemler, Yüksek Lisans Tezi.Bursa:Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2012.s.2-5.

58. Akbulut N., Uysal H., Kınık Ö.Süt ve Süt Ürünlerinde İz Elementler(Çeviri). Uluslararası Sütçülük Federasyonu (IDF) yayını No:278.Ege Üniversitesi Ziraat Fak.yayınları;2001:549.

59. Tubitak, https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/periyodik-tablo/stronsiyum, Erişim tarihi:11.11.2021.

60. Food-Info, http://www.food-info.net/tr/metal/strontium.htm, Erişim tarihi:11.11.2021.

61. Cook M. E. And Morrow H.Anthropogenic Sources Of Cadmium İn Canada: National Workshop On Cadmium Transport İnto Plants. Canadian Network Of Toxicology Centres.1995;20-21, 165-183.

62. http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/Belge Goster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB0A6B896F16D985D5D, Erişim tarihi:11.11.2021.

63. Yılmaz B. S.Adsorptif Katodik Sıyırma Voltammetrisi İle Antimon Tayini, Yüksek Lisans Tezi.Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı;2006.s.2-6.

64. https://www.usgs.gov/centers/nmic/thallium-statistics-and-information, Erişim tarihi:14.11.2021.

65. https://www.makaleler.com/bizmut-nedir-ozellikleri-kullanimi, Erişim tarihi:15.11.2021.

66. Kebbekus B.B.Preparation of Samples for Metals Analysis,New York:John Wiley&Sons, 2003.

67. R Bock. Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, New York: John Wiley&Sons, 1979.

68. Erdoğan S.Çeşitli Bakliyat Ürünlerinde Bazı Metallerin (Cu, Zn, Mn, Fe) Spektroskopik

Tekniklerle Analizler, Yüksek Lisans Tezi. Malatya: İnönü Üniversitesi;2002.

69. Zou C.Y., Wong M.K., Koh L.L., ve Wee Y.C., Microwave assisted Dilute Acid Extraction of Trace Metals from Biological Samples for AAS Determination, Journal of Analytical Atomic Spectroscopy.1996;11, 585-590.

70. Burgera M., Burgera JL.Microwave Assisted Sample Decomposition in Flow Analysis, Analytical Chimica Acta.1998;80:363-366.

71. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A.Principles of Instrumental Analysis. Bilim Yayıncılık, Singapore;1997.p.720.

72. http://www.mhilmieren.com/ensII1.pdf, Erişim tarihi: 16.11.2021.

73. Armağan F.Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi.Kayseri: Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü;2000.

74. Yiğenoğlu A.Eser Element Tayini ile Ban otu Bitkisinin Yetiştiği Bölgenin Tahmini.Ankara: Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2007.

75. Kacar B., İnal A.Bitki analizleri. Ankara: Nobel yayını; 2008.s.892.

76. Thomas R.Practical guide to ICP-MS: A tutorial for beginners. CRC press, USA, 2008.p.376.

77. Holler FJ, Skoog DA. Crouch S.R. Enstrümantal Analiz İlkeleri. (çeviri E. Kılıç, H. Yılmaz). Ankara: Bilim Yayıncılık;2013.

78. http://icpms.kocaeli.edu.tr/calisma-prensibi.php, Erişim tarihi:20.11.2021.

79. Özrenk E.Van İli Ve İlçelerinde Üretilen İnek Sütlerinin Ağır Metal Kirliliği Düzeyi Ve Bazı Mineral Madde İçerikleri (Doktora Tezi).Van:Yüzüncü Yıl Üniv. Fen Bil. Enstitüsü;2002.

80. Licata P., Trombetta D., Cristani M., Giofre F., Martinoa D., Calo M. And Naccari F.Levels of toxic and essential metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy.Environment International, 2004;30:1–6.

81. Lante A., Lomolino G., Cagnin M. And Spettoli P.Content and characteri sation of minerals in milk and in crescenza and squacquerone Italian fresh cheeses by ICP-OES, Food Control, 2006;17:229-233.

82. Imparato E., Esposito M., Grado D., Grasso L., Oliviero G., Maddaluno F.Levels of Lead and Cadmium, as Enviromental Contamination İndicators, in Milk on Farms in the Irpina Region.Latte. 1999;24(5):106-109.

83. El-Prince E., Sharkawy A.A.Estimation of Some Heavy Metals In Bovine Milk In Assiut Governorate. Assiut Veterinary Medical Journal 1999; 41(81):153-169.

84. Şimşek O., Gültekin R., Öksüz Ö., Kurultay Ş.The Effect Of Enviromental Pollution On The Heavy Metal Content Of Raw Milk.Nahrung/Food, 2000;Vol:44, No:6.

85. Gültekin R.Bursa İli Çevresinden Alınan Çiğ Süt Örneklerinde Bazı Mineral Madde ve Ağır Metallerinin Tespiti Üzerine Bir Araştırma (yüksek lisans tezi).Edirne:Trakya Üniversitesi Fen Bil. Enst.;1998.

86. Temurci H. Güner A.Ankara'da tüketime sunulan süt ve beyaz peynirlerde ağır metal kontaminasyonu.Atatürk Üniversitesi Vet. Bil. Dergisi. 2006; 1(1-2): 20-28.

87. Kan F.Afyon Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütlerinde Bazı Ağır Metallerin ICP-MS ile Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi).Afyon: Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü ;2015.

88. Özturan K.Erzurum ve çevresinde üretilen süt ve süt ürünlerinin mevsimlere göre mineral madde ve ağır metal içeriği (Doktora Tezi).Erzurum: Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü; 2010.

89. Roy D., Bharathidhasan S., Mani V., Kaur H., Kewalramani N., Heavy Metal Contents in Cow and Buffalo Milk Samples from Haryana, Indian J. Anim. Nutr. 2009; 26(1): 29-33.

90. Ayar A., Sert D. ve Akın N.Konya'da tüketime sunulan süt ve ürünlerinin ağır metal içeriklerinin belirlenmesi. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 2007;21 (41): 58-64.

91. Şanal, H. Farklı Tür Sütlerden Üretilen Torba (süzme) Yoğurtlarda Element İçeriğinin Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi).Hatay: Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bil. Enst.;2007.

92. Meriç Ergene Havzası Endüstriyel Atık su Yönetimi Ana Plan Çalışması Final Raporu Kasım 2010.

93. https://marmara.gov.tr/UserFiles/Attachments/2018/12/28/5b310972-a243-4ad4-b777-d64bf43365a0.pdf, Erişim tarihi:21.11.2021.

94. S.V. da Silva et al. Evaluation of bromine and iodine content of milk whey proteins combining digestion by microwave-induced combustion and ICP-MS determination. Food Chemistry 190 (2016) 364–367.

95. Gulec, H.A., Cinar, K., Bagci, O.P., Production of concentrated whey beverage by osmotic membrane distillation: Comparative evaluation of feed effect on process efficiency and product quality 2021.

96. Evans, P., Elahi, S., Lee, K. and Fairman, B., A rapid and accurate method for the determination of plutonium in food using magnetic sector ICP-MS with an ultra-sonic nebuliser and ion chromatography; 2003, 5, 175–179 .

97. Sousa, W. V.; Silva, F. L. F.; Gouveia, S. T.; Matos, W. O.; Ribeiro, L. P. D.; Lopes, G. S. Infrared Radiation Applied as a Heating Source in Milk Sample Preparation for the Determination of Trace Elements by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy 2017. Rev. Virtual Quim. Vol 9, No. 6, 2226-2236.

98. Tarantino, T.B., Barbosa, S.I., Lima, C.D., Pereira, G.M., Teixeira, S.G.L., Korn, A.G.M., Microwave-Assisted Digestion Using Diluted Nitric Acid for Multi-element Determination in Rice by ICP OES and ICP-MS. Food Anal. Methods; 2017, 10:1007–1015.

99. Türk Gıda Kodeksi 2002.Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ. Resmi gazete:23 Eylül 2002, sayı :24885.

100. FAO-WHO, Food standard programme contaminants.Codex Alimentarius Commission,1984; Caclvol XVII-Ed 1.

101. Süt ve Süt Ürünleri-Numune Alma Değişkenler ile Muayene, TS ISO 8197. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü Yayınları;1999.

ŞEKİLLER VE TABLOLAR LİSTESİ

ŞEKİLLER

Şekil 1. Temel eser elementlerin alımı sonucu sağlık üzerindeki kalitatif etkileri..... 7
Şekil 2. Elektromanyetik Spektrum..... 21
Şekil 3. Atomik absorpsiyon spekrofotometresi bileşenleri..... 24
Şekil 4. ICP- MS örnek girişi sistemi..... 26
Şekil 5. ICP Torch..... 26
Şekil 6. İyon Lensleri..... 27
Şekil 7. Quadrupole dedektörü..... 28
Şekil 8.İyonun bir dinota çarpması sonucu oluşan elektronların sinyal oluşumu..... 28
Şekil 9. ICP-MS cihazı şematik gösterimi..... 28
Şekil 10. Analizlerde kullanılan Agilent 7700 model ICP-MS cihazı ve ekipmanları..... 30
Şekil 11. Ergene Havzasında yer alan il ve ilçeler..... 37
Şekil 12. ICP-MS cihazında Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca ve Ti kalibrasyon grafikleri..... 51
Şekil 13. ICP-MS cihazında V, Cr, Mn, Fe, Co,Ni, Cu, Zn, As ve Se kalibrasyon grafikleri . 51
Şekil 14. ICP-MS cihazında Sr, Cd, Ba, Tl ve Pb kalibrasyon grafikleri ..... .70
Şekil 15. ICP-MS cihazında 207 Pb, 208 Pb, Sb ve Bi kalibrasyon grafikleri..... 70

TABLOLAR

Tablo 1. İnek sütünün ortalama bileşimi 4
Tablo 2. Günde 0,5L süt içen 5-7 yaş grubu çocukların sütten sağladığı vitamin ve bazı besin madde miktarları 4
Tablo 3. İnek sütündeki eser element miktarları 4
Tablo 4. Süt örneklerinin alındığı merkezler, köyler ve alınan örnek sayısı 36
Tablo 5. Numunelerin kodları, alınan merkezler ve alınan miktarı 40
Tablo 6. Element analizi için kullanılan ICP-MS cihazının parametreleri 41
Tablo 7. Mikrodalga cihaz parametreleri 41
Tablo 8. Süt örneklerinde Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V elementlerinin içerikleri (ppb) . 43
Tablo 9. Süt örneklerinde Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V elementlerinin içerikleri (ppb) devamı 44
Tablo 10. Süt örneklerinde Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V elementlerinin içerikleri (ppb) devamı 45
Tablo 11. Süt örneklerinde Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V elementlerinin içerikleri (ppb) devamı 46
Tablo 12. Süt örneklerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi elementlerinin içerikleri (ppb) 47
Tablo 13. Süt örneklerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi elementlerinin içerikleri (ppb) devamı 48
Tablo 14. Süt örneklerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi elementlerinin içerikleri (ppb) devamı 49
Tablo 15. Süt örneklerinde Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi elementlerinin içerikleri (ppb) devamı 50

ÖZGEÇMİŞ