ANKARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TÜRK ŞARAPLARINDA AĞIR METALLERİN BELİRLENMESİ

İBRAHİM MERT ALKIŞ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

İbrahim Mert ALKIŞ tarafından hazırlanan "**TÜRK ŞARAPLARINDA AĞIR METALLERİN BELİRLENMESİ**" adlı tez çalışması 27/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. R. Ertan ANLI

Jüri Üyeleri;

Başkan Prof. Dr. Nevzat ARTIK
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. R. Ertan ANLI
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Özer KOLSARICI

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TÜRK ŞARAPLARINDA AĞIR METALLERİN BELİRLENMESİ

İbrahim Mert ALKIŞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. R. Ertan ANLI

Bu çalışmada Türkiye'nin dört farklı bölgesinde yetiştirilen çeşitli üzümlerden, 5 farklı firma tarafından üretilmiş, 37 adet kırmızı ve 6 adet beyaz olmak üzere toplam 43 farklı şarapta, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn tayinleri yapılmıştır. Şarap örneklerinden alınan 25.0 cm^3'lük kısımların içinde bulunan organik matriks, HNO_3:H_2O_2, 1:1 (v/v) yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra, Fe belirlenmesinde alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) yöntemi, diğer metallerin belirlenmesinde elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS) yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür bulguları ile karşılaştırılmış ve ülkemizde üretilen şaraplarda belirlenen ağır metal miktarlarının, sınır değerleri aşmadığı tespit edilmiştir. Sonuçlar, Türkiye'deki bölgesel kirletici faktörler göz önüne alınarak, bölgeye, üzüm çeşidine ve üretici firmaya göre yorumlanmıştır.

Temmuz, 2011, 67 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal, AAS, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, Eser Element, Şarap

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN TURKISH WINES

İbrahim Mert ALKIŞ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. R. Ertan ANLI

In this study, total number of 43 wines, 37 of these red and 6 of these white, which were produced with various grapes that was grown in four different region in Turkey and produced by five different company, were analyzed for Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn. 25.0 cm^3 samples of wines taken and the organic matrix was eliminated by the help of HNO_3:H_2O_2, 1:1 (v/v). FAAS was used for Fe and ETAAS was for other elements. Obtained results were compared with the literatural results and seen the determined heavy metal concentrations in wines that were produced in Turkey, does not exceed the limits. The results were interpreted by region, grape variety and producing company, considering local contaminating factors.

July, 2011, 67 pages

Key Words: Heavy Metal, AAS, Atomic Absorption Spectroscopy, Trace Element, Wine

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesi sırasında destek, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam, Sayın Prof. Dr. R. Ertan ANLI'ya (Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın yürütülmesi ve deneysel çalışma sürecinde çok büyük yardımlarını gördüğüm, sabırla bilgilerini benimle paylaşan Sayın hocam Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü) ve özellikle bu tez çalışmasının ortaya çıkmasında en büyük pay sahibi, hoşgörülü desteğini hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşım ve hocam Yrd. Doç. Dr. Sevi ÖZ'e (Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü) en derin duygularımla saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bana her konuda destek olan tüm arkadaşlarıma ve maddi manevi desteğini hiç esirgemeyen babam A. Suat ALKIŞ'a, annem Nihal ALKIŞ'a ve sonsuz sevgime sahip olan güzel kardeşim Buket ALKIŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

.

İbrahim Mert ALKIŞ

Ankara, Temmuz 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1 GİRİŞ 1
1.1 Tez Çalışmasının Amacı 1
1.2 Çalışmanın Önemi 2
2 KURAMSAL TEMELLER 3
2.1 Ağır Metaller ve Eser Elementler 3
2.1.1 Eser elementlerin önemi 4
2.1.2 Ağır metallerin çevredeki döngüsü 6
2.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi 14
2.2.1 Işık kaynakları 15
2.2.2 Atomlaştırıcılar 16
2.2.3 Monokromatör 22
2.2.4 Dedektör (Okuyucu) 23
2.2.5 AAS ile analiz yapılırken karşılaşılacak girişimler ve giderilmesi 23
2.3 Kaynak Araştırması 27
3 MATERYAL VE YÖNTEM 32
3.1 Şarap Örneklerinin Seçilmesi 32
3.2 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar 34
3.2.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi 34
3.2.2 Deiyonize su sistemi 36
3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler 37
3.4 Kullanılan Standart Çözeltiler 39
3.5 Deneylerin Yapılışı 39
3.5.1 Şarap örneklerinin analize hazırlanması 39
3.5.2 Deneylerin yapılış koşulları 39
4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA 44

4.1 Alt Tayin Sınırları 47
4.2 Elementlerin Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi 48
KAYNAKLAR 62
ÖZGEÇMİŞ 67

SİMGELER DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AR	Buharlaştırma Yöntemiyle Alkolün Ayrılması
DA	Kuru Yakma
EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
ETAAS	Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAES	Alevli Atomik Emisyon Spektroskopisi
GFAAS	Grafit Küvet Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
G.S.A.	Gözlenebilme Sınırı Altında
HGAAS	Hidrür Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma - Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektroskopisi
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Alt Tayin Sınırı
USN-ICP-OES	Ultrasonik Sisleştiricili-İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
WA	Yaş Yakma

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Esansiyel olan ve olmayan elementlerin canlı dokusundaki derişimlerinin, canlı fizyolojisi üzerine olan etkileri 4
Şekil 2.2 Ağır metallerin çevredeki döngüsü 6
Şekil 2.3 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) 15
Şekil 2.4 Zeeman olayını gösteren yarılmalar 24
Şekil 2.5 Normal zeeman etkisi ile atomik enerji düzeylerinin ayrılması 25
Şekil 2.6 Işığın magnetik düzleme dik olduğunda zemin girişimi yapan absorpsiyon bantları (σ bantları) 26
Şekil 3.1 Analiz edilen şarapların yapıldığı üzümlerin ekim bölgeleri 33
Şekil 3.2 GBC marka AAS cihazı 34
Şekil 3.3 AAS cihazının elektrotermal ısıtma başlığı 35
Şekil 3.4 ETAAS yönteminde kullanılan grafit küvet 36
Şekil 3.5 MES marka deiyonize su cihazı 37
Şekil 4.1 Türkiye'deki termik santrallerin yoğunlukları 58
Şekil 4.2 Üzüm seçilen bölgelerle, termik santrallerin yerleri 59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri 17
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri 38
Çizelge 3.2 Cd için atomlaştırma programı 40
Çizelge 3.3 Co için atomlaştırma programı 40
Çizelge 3.4 Cr için atomlaştırma programı 41
Çizelge 3.5 Cu için atomlaştırma programı 41
Çizelge 3.6 Mn için atomlaştırma programı 42
Çizelge 3.7 Ni için atomlaştırma programı 42
Çizelge 3.8 Pb için atomlaştırma programı 43
Çizelge 3.9 Zn için atomlaştırma programı 43
Çizelge 4.1 Şarap örneklerinde bulunan esansiyel elementlere ait sonuçlar 45
Çizelge 4.2 Şarap örneklerinde bulunan esansiyel olmayan elementlere ait sonuçlar 46
Çizelge 4.3 Çalışılan elementlerin alt tayin sınırları 47
Çizelge 4.4 Bölgelere göre analiz sonuçları 53
Çizelge 4.5 Üzüm türlerine ve şarap tiplerine göre analiz sonuçları 54
Çizelge 4.6 Üretim yapan firmalara göre analiz sonuçları 55

1 GİRİŞ

1.1 Tez Çalışmasının Amacı

Bu çalışmada; Türkiye'nin farklı bağ bölgelerinde yetişen üzümlerden elde edilmiş şaraplarda, bazı ağır metal derişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Üzümün yapısında bulunan ve üretim sürecinde şaraba geçen, antosiyanlar ve fenolik maddeler, çok sayıda geçiş metali iyonları için, iyi kompleksleştirici olduklarından, şarap ağır metal birikimine oldukça açık bir üründür. Bu konuda Türkiye'de çok sayıda çalışmanın bulunmayışı bu yönde bir araştırma yapma gereğini doğurmuştur.

Bilindiği gibi, çevre kirliliği açısından sorun olarak görünen ağır metal kirliliği, 1930'lu yıllardan sonra ortaya çıkmış bir sorundur. Bir bakış açısına göre kirlilik, öngörü eksikliğinden ve kontrolsüz denebilecek üretimden dolayı endüstrinin, insanların başına açtığı bir sorundur. Günümüzden 150 yıl kadar önce, ağır metal kirlenmesi gibi bir sorundan bahsedilmezken, çağımızda ağır metal birikimlerinin sebep olduğu hastalıklar bile adlandırılmıştır. Ağır metallerin çevrede nasıl biriktiği ve besin zinciri basamakları ile nasıl yayıldığı, tez metni içinde (2.1.2) açıklanmıştır. Ağır metaller, toprağın nötralizasyon kapasitesinden fazla miktarda biriktiği zaman ve gübreleme gibi faaliyetlerle pH'nın düştüğü dönemlerde, toprakta yayılmaya ve bitkiler tarafından alınmaya başlarlar. Endüstriyel atıklar bu duruma katkıda bulunurlar ve yakma işleminin olduğu endüstriyel tesislerde, baca gazı ile buharlaşma-yoğunlaşma yoluyla, toprak ve bitki dış yüzeyinde birikirler. Özellikle Cd, Pb, Sn, As ve Se gibi daha kolay buharlaşan ağır metaller, çevreye bu şekilde yayılırlar. Ağır metallerin insan ve diğer canlılara aktarılması, besin zinciri yardımıyla olur.

Üzüm de, yıllık yetişme dönemlerinde, gerek topraktaki ve gerekse atmosferdeki ağır metalleri toplamaya uygun bir üründür ve muhtemelen üzümün işlenmesi sırasında, bir miktar ağır metal işleme ürünlerine geçer. Tüm canlılarda esansiyel olan çok sayıdaki metal iyonunun yarattığı bir denge derişimi söz konusu olduğundan, üzümde ve şarapta, pek çok esansiyel metal iyonunun (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}) bir denge derişimi vardır. Bu denge derişiminin seviyesini belirlemek çok zordur. Ancak tüm dünyada yapılan binlerce çalışmanın verileri göz önüne alındığında, bir tahmin yapılabilir. Ayrıca,

bulunan değerler, dünyada çeşitli yörelerde yapılmış analizlerle karşılaştırılarak, esansiyel olanlar için bir fikir verebilir. Pb, Cd, Hg, Sn, Bi, Se gibi esansiyel olmayanların ise belirlenen miktarları tamamen birikimi gösterir.

Türkiye'de pek çok resmi laboratuvarda, çeşitli gıda örneklerinde (süt, süt ürünleri, konserve, mantar, balık gibi) ağır metal analizlerine dair çok sayıda lisansüstü çalışma bulunmaktadır. Ancak bira, şarap gibi alkollü içeceklerde bu tür çalışmalar oldukça azdır. Bu nedenle yukarıda da belirtildiği gibi Türkiye'de farklı bağ bölgelerinde yetiştirilen üzümlerden üretilen şaraplarda, ağır metal analizini amaçlayan bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarımızda bulunan olanaklar dahilinde, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd ve Pb elementlerinin analizleri yapılmıştır.

1.2 Çalışmanın Önemi

Yağ içeriği veya absorban özelliği olan dokularda (karaciğer, saç, tüy, deri gibi) ya da ton, uskumru, midye gibi deniz ürünlerinde, ağır metal analizlerine dair çok sayıda yayınlanmış bilimsel makale bulunmaktadır. Buna karşın bazı gıda örneklerinde ise, ağır metal analizleri yok denecek kadar azdır. Örneğin buğday, hububat ve hububat ürünlerinde, bahçe bitkilerinde, et ürünlerinde ağır metal analizleri oldukça az sayıdadır. Alkol içeren içeceklerde de ağır metal analiz çalışması yok denecek kadar az sayıdadır. Türkiye'de yayınlanmış bilimsel çalışmanın azlığının yanısıra dünya genelinde de bu tür çalışmalar çok fazla olmadığı gibi, literatürde bulunan çalışmalar da neredeyse son onbeş yıl içinde yapılmış çalışmalardır. Çoğunlukla Arjantin, Şili, İtalya, İspanya ve Fransa gibi bağcılığın yaygın ve bilimsel olduğu ülkelerde yapılmış olan bu çalışmalar hemen hemen son on yıllık bir süre içinde yapılmış çalışmalardır. Bu tür çalışmaların sayısının artması, denge derişimlerinin belirlenmesi ve çevre kirliliğinin boyutlarının izlenebilmesi açısından önemlidir. Bu konuda, bu çalışma ile bir boşluğun az da olsa doldurulabileceği düşünülmüştür. Bu çalışmanın tek başına belirleyici olması beklenemez ancak bu tür çalışmaların sayısının artması, bir veri tabanı oluşturmaya yarayacaktır.

2 KURAMSAL TEMELLER

2.1 Ağır Metaller ve Eser Elementler

Ağır metal denilince, yoğunluğu 5g/cm^3'den daha büyük olan metaller ifade edilir (Heintz ve Reinhardt 1996). Bu metaller arasında; Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Cd , Sn, Sb, Hg ve Pb, Au, Pt, Ag gibi metaller sayılabilir. Ti, Al, Be gibi metaller biyoinorganik kimyada karşımıza çıkan metaller olsalar da yoğunlukları 5g/cm^3 den küçük olduğundan ağır metaller sınıfına dahil edilmezler.

Canlı yapısını oluşturan elementler ikiye ayrılmaktadır (Bertini vd. 1994);

- Majör elementler
- Minör elementler

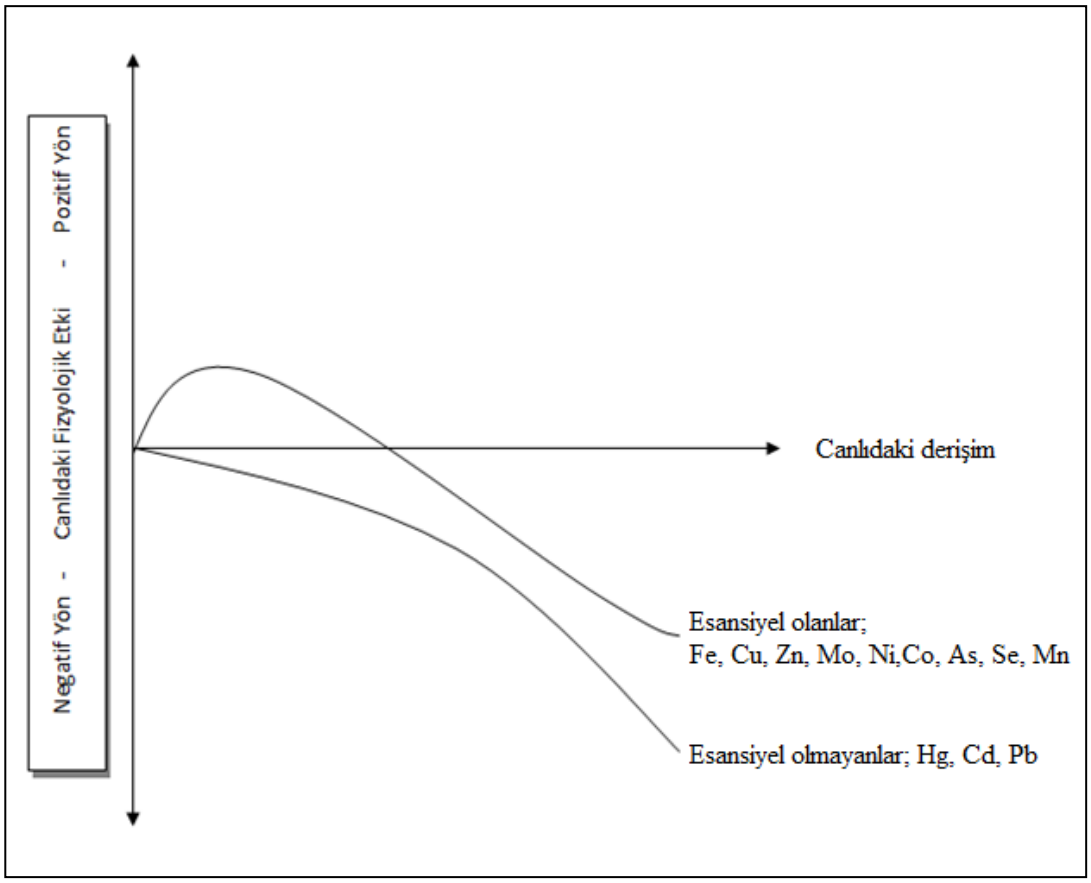
Majör elementler canlı yapısının %99'unu hatta daha fazlasını oluşturan elementlerdir. Bu elementlere; C, H, O, N, P, S, Cl, Ca, K ve Na örnek verilebilir.

Minör elementler ise eser elementler olarak da tanımlanırlar ve canlıdaki fizyolojik etkilerine göre ikiye ayrılırlar (Bertini vd. 1994).

- Esansiyel olanlar
- Esansiyel olmayanlar

Esansiyel olanlar belirli bir derişime kadar canlı bünyesinde yarar sağlayıp, belirli bir fonksiyonu olan, çoğunlukla enzimatik bir tepkimeyi gerçekleştiren ancak bu derişimden sonra toksik olarak etki gösteren elementlerdir. Bu elementler için Fe, Cu, Zn, Mo, Ni, Co, As ve Se örnek olarak sayılabilir.

Esansiyel olmayanlar ise, başlangıç konsantrasyonlarından itibaren toksik etki göstermektedirler. Bu elementler için Hg, Cd ve Pb örnek gösterilebilir (Heintz ve Reinhardt 1996, Bliefert 2004). Şekil 2.1'de esansiyel olan ve olmayan elementlerin canlı dokusundaki derişimlerinin, canlı fizyolojisi üzerine olan etkileri gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Esansiyel olan ve olmayan elementlerin canlı dokusundaki derişimlerinin, canlı fizyolojisi üzerine olan etkileri

2.1.1 Eser elementlerin önemi

Eser elementlerin, özellikle metal iyonlarının fonksiyonel faydaları ilk kez 1928'de fark edilmiştir. 1928 yılında hemoglobinde Fe varlığı, 1940 yılında karbonik anhidrazda Zn varlığı bulunmuştur (Bertini vd. 1994). Hangi elementin esansiyel olduğu, hangi elementin esansiyel olmadığı konusu bugün bile tartışmalıdır. Örneğin, Ni 1984 yılına kadar, As 1985 yılına kadar esansiyel olarak kabul görmemişti. Ancak, analitik kimyadaki gelişmelere bağlı olarak tayin sınırlarının daraltılması, canlıların çeşitli organellerinde bu elementlerin fonksiyonel varlığının bulunmasına olanak sağlamıştır (Kaim ve Schwederski 2004). Ağır elementlerden Cd'nin, bugün küçük derişimlerde bile toksik etkisi bilinmektedir. Bu yüzden esansiyel olmayan elementler sınıfından

sayılmaktadır. Ancak, analitik kimyadaki ve biyoinorganik kimyadaki gelişmeler sonucu, gelecekte hangi sınıfta sayılacağını bilmek şimdiden olası değildir.

Günümüzde esansiyel olan veya olmayan birçok metalin doğayı ve gıdaları kirletmesi söz konusudur.

Bu kirletme olayı genel olarak;

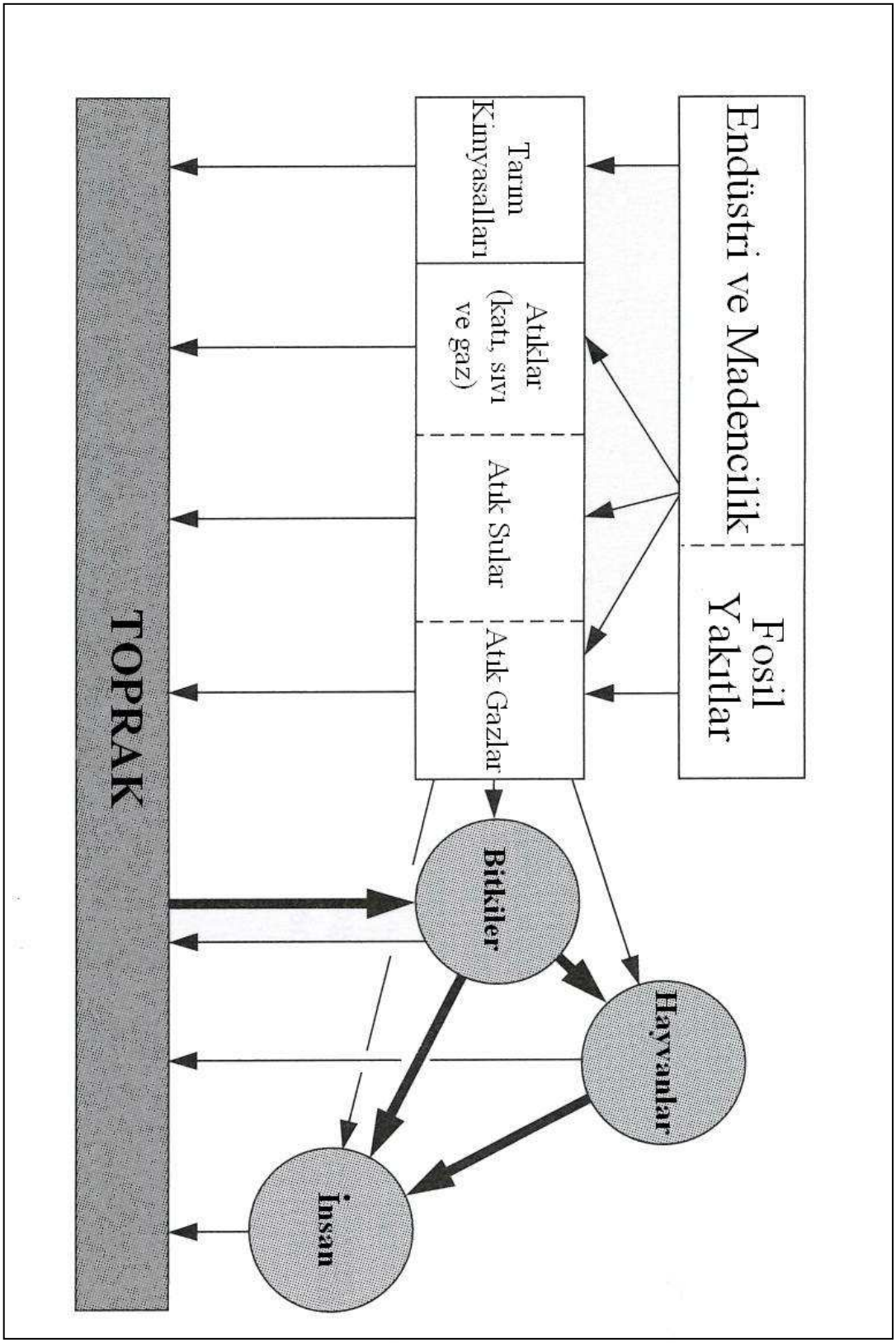
a) Kolay buharlaşan elementlerin endüstriyel prosesler sonucu atmosfere karışması ve sonra bitki, hayvan ve toprak üzerinde yoğunlaşması sonucu gerçekleşir. Cd, Pb ve Hg kirlilikleri bu şekilde oluşmaktadır.

b) Kaynama noktası yüksek, kolay buharlaşmayan; Co, Fe ve Ni gibi elementlerin kirlilikleri ise akarsulara deşarj, arıtma tesisleri ve arıtma çamuru gibi antropojenik faaliyetler sonucu oluşur (Spiro ve Stigliani 1996).

Eser elementler, düşük derişimlerine rağmen, birçok alanda önemli rol oynarlar. Hava kirleticiler arasında sayılan bazı elementler bitkisel ve hayvansal hayat için gereklidir. Ancak, böyle elementlerin hangi konsantrasyonlarda yararlı, hangi konsantrasyonlarda zararlı olacağının bilinmesi gerekir.

Hafif metal iyonları canlılarda hücreler arasındaki elektro nötralliği sağlarlar. Eser elementler ise canlı yapısında eser oranında bulunurlar. Ancak, görevleri çok önemlidir. Bunlardan bazıları proteinlerin, bazıları da enzimlerin içinde bulunur.

2.1.2 Ağır metallerin çevredeki döngüsü



Şekil 2.2 Ağır metallerin çevredeki döngüsü

Ağır metallerin doğadaki döngüsü şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Ağır metaller doğada sabit miktarda çeşitli mineraller olarak (Toprak, kil tabakalarında, maden yataklarında ve kayaçların arasında) bulunurlar. Çoğunlukla bulundukları yerde hareketsizdirler ancak antropojenik faaliyetlerle bulundukları yerden çevrenin çeşitli bölgelerine (atmosfer, litosfer ve hidrosfer) yayılırlar. Gerçekte antropojenik faaliyetlerin dışında da doğal bir yayılma söz konusudur. Örneğin, asit yağmurları az da olsa bu geçişi hızlandırır ama bu yayılma antropojenik yayılmaların yanında ihmal edilecek kadar az düzeydedir. Şekil 2.2'den de görüldüğü gibi çeşitli hammaddelerden son ürüne dönüşürken, benzer şekilde fosil yakıtların yakılması sonucu, atık olarak katı sıvı ve gaz maddeler ortaya çıkar. Bu üç tip atık içerisinde de istenmeyen element, bileşik veya safsızlık olarak ağır metal veya ağır metal bileşikleri bulunmaktadır. Katı atıklar genel olarak depolanırlar. Asit yağmurları ve depolanma sırasında ortaya çıkan mayalanma sonucu düşen pH'nın etkisiyle çözünür hale gelir ve sulu ortam yardımıyla hidrosfere ve toprağa yayılır. Sıvı atıklar çoğunlukla arıtılır, bu işlem sırasında ağır metallerin büyük kısmı arıtma çamurunda kalırken, bir kısmı da akarsu ve göllere verilen arıtılmış sulara geçer. Gaz halinde atmosfere karışan ağır metaller genellikle Pb, Sn, As, Hg, Bi, Cd, Zn gibi erime ve kaynama sıcaklığı kısmen düşük olan metallerdir. Cr, Fe, Co ve Ni gibi 1400˚C'nin üzerinde eriyen metaller gaz olarak atmosfere karışamaz. Bunlar ancak sulu ortam yardımıyla kirlilik yaratabilir. Yayıldıkları ortamdan çoğunlukla bitkiler tarafından absorbe edilir ve besin zinciri yardımıyla insana kadar ulaşır. Gaz fazından gelenler ise zamanla yoğunlaşarak toprak ve bitkiler üzerinde yavaş yavaş birikir. Gerek bitki yüzeyinde birikenler, gerekse toprakta birikenler, yine besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşabilir.

2.1.2.1 Demir

Demir, oksijen taşıyan proteinler olan hemoglobin ve miyoglobinin yapısında yer alır. Ayrıca, demir emilimi için önemli, demirli bir protein olan "Ferritin" in yapısına katılır. Demir içeren enzimlere örnek olarak; H_2O_2'nin yıkımında görev alan katalaz, peroksitlerle organik bileşiklerin tepkimelerini hızlandıran peroksidaz, besinlerden gelen elektronla oksijenin suya redüksiyonunu katalizleyen sitikrom oksidaz verilebilir. Demir-sülfürlü enzimler ise hayvanlar, bitkiler ve bakteri hücrelerinde, elektron taşınmasında görevlidir. (Kurtz 1990, Hider vd 1996, Spiro ve Stigliani 1996). Demir

eksikliği; fazla miktarda kuvvetli karbonhidrat (şeker, nişasta gibi) ve sütlü beslenmede, kan parazitlerinde ve aşırı kanamada görülür. Bu durum; kansızlığa, halsizliğe ve zeka geriliğine neden olur (Bertini vd 1994, Özgünen ve Üstdal 1995).

Toplam olarak erkeklerde 3.45, kadınlarda ise 2.45 gram kadar demir, tüm vücuda dağılmış olarak bulunur. Bunun %60-70 kadarı kan hücrelerinde hemoglobin içinde, %10-12 kadarı kaslarda, miyoglobin içinde ve enzimlerde, %15-30 kadarı da, karaciğer, dalak ve kemik iliğinde depolanmış olarak bulunur.

Demirin gıdalarla yetersiz alınması, sindirim sisteminde demir emilimiyle ilgili sorun olması ve kan kaybı gibi durumlarda vücutta demir eksikliği görülür. En önemli demir kaynakları; et, karaciğer ve dalak gibi gıdalardır.

Bazı hastalıkların sonucunda veya ilaç yoluyla gereğinden fazla demir alınması durumunda ise, vücutta aşırı demir birikir. Zamanında tedavi edilmezse; karaciğer sirozu, şeker hastalığı, kalpte büyüme ve tahribat gibi hayati önemi olan sorunlar yaratabilir.

2.1.2.2 Kurşun

Kurşun, organizmaya genel olarak hava yoluyla (solunarak), düşük miktarda sindirim yoluyla (su ve gıdalar aracılığıyla) alınır. Cilt yoluyla emilim ise sınırlıdır. Solunum yoluyla alınan kurşun akciğerler aracılığıyla, sindirim yoluyla alınan kurşun mide sıvısında çözülerek ve mideden emilerek, cilt yoluyla emilen kurşun ise ciltaltı damarlar aracılığıyla kana karışır. Kurşun, kan aracılığıyla karaciğer, böbrekler, akciğer, beyin, dalak, kalp ve kaslara ulaşır. Esas yerleşim yeri kemikler ve dişlerdir. Yetişkinlerde birikmiş olan kurşunun yaklaşık % 94'ü diş ve kemiklerde bulunur. Kan aracılığıyla organizmada dolaşan kurşun, idrar, dışkı ve terlemeyle organizma dışına atılmaya çalışılır (Spiro ve Stigliani 1996).

Kurşunun organizmadaki hedefi öncelikle sinir sistemidir. Kurşun etkilenimi sonucu;
- Parmaklar, el ve ayak bileklerinde güçsüzlük oluşur,

- Kan yapım sürecinin bozulması sonucu anemi (kansızlık) gelişir,

- Kan basıncında yükselme (hipertansiyon) oluşabilir,

- Hafıza kaybı ve konsantrasyon problemleri yaşanabilir,

- Yüksek düzeyde etkilenmede beyin ve böbrekler zarar görebilir,

- Yüksek düzeyde etkilenmede erkeklerde sperm yapımı zarar görebilir,

- Dişetlerinde çizgilenme (Burton çizgisi) görülebilir,

- Gebelerde bebeğin beyin gelişimine zarar verebilir.

Ani (akut) zehirlenme: Kısa sürede yoğun kurşun etkilenimi sonucu ortaya çıkar. Salgılarda artış ve kusma, şiddetli karın ağrısı (barsak kolikleri), idrar çıkarmada zorluk oluşabilir. Ölümle sonuçlanabilir.

Yavaş (kronik) zehirlenme: Cilt ve mukozalarda solukluk, genel yorgunluk ve bitkinlik, baş ve eklem ağrıları, iştahsızlık, mide-bağırsak bozuklukları, kabızlık görülür. Zehirlenme düzeyi arttıkça tabloya şiddetli karın ağrısı, bulantı, kusma, kabızlık, ciltte kurşuna özel gri-sarımsı solukluk, uç sinirlerde felçler (sıklıkla elde), şiddetli baş ağrısı ve huzursuzluk, dalgınlık, damar daralmaları sonucu organ yetmezlikleri (özellikle böbrek) eklenebilir. Kurşun zehirlenmesinin son basamağı lösemidir (Spiro ve Stigliani 1996).

Kurşun zehirlenmesi Romalılar döneminden beri bilinmektedir. Romanın ünlü hekimi Celsus, eserlerinde Roma ordusu askerlerinde gözlenen kurşun zehirlenmesi belirtilerini günümüzdeki gibi tanımlamıştır.

Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin, sentezlenmesini önler ve kansızlığa yol açar. Ayrıca böbrek enzimlerini de inhibe ederek zehirlenmelere sebep olur. Çocuklarda kurşunun varlığı, düşük zihinsel gelişimin ve davranış bozukluluklarının en büyük nedeni olarak belirtilmektedir (Smith 1976).

2.1.2.3 Nikel

Nikel, çevrede çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. İnsanlık, nikeli bir çok farklı uygulamalar için kullanmıştır. Nikelin, en yaygın uygulaması, paslanmaz çelik ve diğer metal malzemelerin içeriği olarak kullanılmasıdır. Nikel, genellikle mücevherat gibi metal ürünlerde bulunur.

Gıda maddeleri, doğal olarak düşük miktarlarda nikel içerir. Nikel içeren içme suyu ve gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle nikele maruz kalınabilir. Ayrıca nikelle kirlenen toprak veya su deriyle temas ettiğinde de nikel alınabilir. Aslında nikelin az miktarda alınması vücut için gereklidir. Çünkü nikel esansiyel elementtir. Ancak aşırı dozda alınırsa insan sağlığı için tehlikeli olabilir.

Nikelin fazla miktarda alınması, akciğer, burun, prostat ve gırtlak kanseri riskini arttırır. Akciğerlerde tıkanma, solunum yetersizliğine neden olur. Doğum kusurları, astım ve kronik bronşit nikelin fazla alınması sonucunda görülür. Ayrıca mücevherlerden kaynaklanan deri isiliği gibi alerjik tepkimeler, kalp rahatsızlıkları, nikel gazına maruz kalındığında, halsizlik ve baş dönmesi de vücuttaki nikel fazlalığının sonuçlarıdır (Spiro ve Stigliani 1996).

2.1.2.4 Kadmiyum

Kadmiyum; gıdalar, içme suyu, hava, sigara ve çalışma ortamı havası yoluyla insan vücuduna girebilmektedir. Ciltten emilimi yoktur. Vücuda giren kadmiyum çok yavaş olarak böbrekler ve dışkı ile dışarıya atılır. Böbrekler ve karaciğer tarafından elimine edilmeye çalışılırken bu organlar ciddi biçimde zarar görürler.

Sindirim yoluyla alınan kadmiyumun yaklaşık % 5'i, solunum yoluyla alınanın ise yaklaşık % 30'u organizmaya girerek kan dolaşımına karışır. Atılımı çok yavaş olduğu için organizmada birikir. Organizmada yarılanma süresi oldukça uzundur (15-20 yıl) (Spiro ve Stigliani 1996, Bliefert 2004). Solunum yoluyla ani ve çok miktarda alınması durumunda, burun, boğaz ve akciğerde tahrişe neden olur. Öksürük, yutma zorluğu,

göğüs ağrısı, terleme, titreme, çarpıntı gibi bulgular sonrasında akciğer ödemi de gelişebilir. Solunum yoluyla yoğun miktarda kadmiyum alımı ölüme neden olabilir.

Ağız yoluyla çok miktarda alındığında, bulantı, mide ağrısı, ishal, baş dönmesi, baş ağrısı, sindirim bozukluğu gibi bulgular sonrası baygınlık oluşabilir. Uzun süreli ve yavaş etkilenim sonrası; aşırı yorgunluk, solunum yolu problemleri, soluma zorluğu, böbreklerde fonksiyon bozukluğu, sindirim sisteminde etkilenme ve karaciğer zararları ortaya çıkar. Böbreklerin kadmiyumla zarar görmesi sonrasında kemik kırıklarının kolaylaştığı görülmüştür. Romatizmal ağrılara benzer ağrılar verir, nöropatik sistemleri etkilediğinden halsizlik yaratır. Bu halsizlik haline "itau-itau" hastalığı adı verilir. Uluslararası kanser araştırmaları ajansı (IARC) ve Amerikan çevre koruma ajansı (EPA), kadmiyumun insanlarda karsinojen olabileceğini belirtmişlerdir.

2.1.2.5 Mangan

Mangan, bağ ve kemik dokusu oluşmasında, büyüme ve üreme fonksiyonlarında, protein sentezi, mukopolisakkarit üretimi ve fosforilasyonda rol oynar. Ceviz, fındık, tahıl ve sebzelerde oldukça yaygın; et, balık gibi gıdalarda ise düşük miktardadır. Bu bakımdan insan ve diğer memeliler, manganı daha çok bitkisel besinlerle alırlar. Özellikle çay mangan bakımından zengindir. Mangan, en yaygın biçimde mitokondrilerde yer alır. Bu nedenle, mitokondrice zengin hücreler fazla mangan içerirler. Mangan başlıca; arginaz, pirüvat karboksilaz, süperoksit diomütaz, fosfataz adlı enzimler için yapı taşıdır.

Mangan, kadınlarda normal fertilite için gerekli olup, erkeklerde ise mangan eksikliği spermatogenezi bozarak kısırlığa yol açar. Ayrıca mangan eksikliğinde gözlenen başlıca bulgular; kan pıhtılaşma kusurları, hipokolesterolemi, dermatit, hipokalsemi, hiperfosforomi ve alkalen fosfataz aktivitesi yükselmesidir. Madenciler, ilaç endüstrisi çalışanları, seramik ve cam işçileri ve gıdasına mangan eklenenlerde görülen kronik mangan zehirlenmesi, şizofreniye benzer psikiyatrik etki yapar. Parkinson hastalığına yakın nörolojik bozukluklar ortaya çıkarır (Özgünen ve Üstdal 1995).

2.1.2.6 Bakır

Bakır; katalaz, feniloksidaz ve aksorbik asit, oksidazın yapısına katılır. Demirin vücutta düzenli bir şekilde kullanılması için de gereklidir. Bakır olmazsa demir hemoglobine bağlanmaz. Bakır ince bağırsaktan emilir. Vücutta en çok bakır içeren dokular sırasıyla karaciğer, kalp, beyin ve böbrektir. Hayvanlarda, bakır eksikliğinde kollajen ve elastin polipeptitleri arasındaki bağlar yapılamayacağından damarlarda kopma ve çatlama görülür. Bağırsaktan bakır emiliminde bir hata oluşursa "Menkes Sendromu" ortaya çıkar. Bu hastalıkta, plazmadaki bakır ve bakır oksidaz düzeyi düşüktür. Büyüme yavaşlar, vücut ısısı düşer, saçlar ağarır ve beyinde dejenerasyon meydana gelir. Bakır eksikliği kalp hastalığı riskini azaltır.

Bağırsaktan bakır emilimi artarsa "Wilson Hastalığı" görülür. Bakır, beyin ve karaciğerde birikir. Normalde dışkıyla ve çok azı idrar ile atılır. Bakır içeren kapların yemek hazırlanmasında ve servisinde kullanılması "bakır zehirlenmesi"ne neden olabilir. Bulantı, kusma, midede yanma ve diare, bakır zehirlenmesinin belirtileridir (Özgünen ve Üstdal 1995).

Bakır normal bir erişkin insanda 100-150 mg'a kadar bakır bulunur. Bunun %90 kadarı kas, kemik ve karaciğerde depolanmış haldedir. İleri derecede beslenme ve bağırsakta emilme bozukluğu olanlarda bakır eksikliği görülebilir. Bu durumda kansızlık, cilt ve kemik kusurları ve zeka gelişme bozuklukları görülür. Bakırın fazlası ise zehirleyicidir. 15 mg'dan daha fazla elementel bakır yutulması halinde, bulantı, kusma, ishal, karın ağrısı, yaygın kas ağrıları gibi belirtiler ortaya çıkar. Zihinsel kusurlar ile koma ve ölüm de görülebilir.

2.1.2.7 Krom

Krom canlı bünyesinde Cr(III) ve Cr(VI) şeklinde yerleşir. Cr(III) canlı için çok tehlikeli değildir. Kolesterol, yağ ve protein sentezi için hayati bir mineral olan krom, vücuttaki basit şekerin parçalanmasında önemli bir rol oynar. Krom, biyolojik olarak insülinin etkisini arttıran glikoz tolerans faktöründe oldukça etkili olan önemli bir insülin kofaktörüdür. Kolesterol, yağ ve protein sentezi için hayati bir mineral olan, kan

şekeri düzeyinin sabit kalmasını sağlar. İnsülin hormonu; açlık kontrolüne, enerji üretimini ayarlamaya, yağların yakılmasına, kas oluşumuna ve kolesterol kullanımına yardımcı olur. Besinlerin ve diğer önemli bileşiklerin hücre duvarlarından geçişini kontrol eder. Kromun osteoporozla savaşta ve yaşlanmayı geciktirmede etkili olduğu, ayrıca kas oluşumunu da desteklediği bilinmektedir. Krom yetersizliğinde huzursuzluk, yorgunluk, şekere karşı tolerans bozukluğu, damar sertliği riskinde artış ve fazla kilo alımı görülebilir. Cr(VI), Cr(III)'ün tersine çok tehlikelidir. Mutant etki yapar ve Cr(VI) birikimi mutlak kanser ile sonuçlanır (Kaim ve Schwederski 2004). Toprakta, suda krom eksikliği varsa ve kişi işlenmiş un ve kromun vücut tarafından daha da çok kullanımına sebep olan şeker yönünden zengin bir şekilde besleniyorsa, kan şekerinin normal düzeylerde bulunması tehlikeye girebilir. Yüksek kan kolestrolü düzeylerinde ve zayıf glikoz toleransı olanlarda krom eksikliği gözlenmektedir. Aşırı alınması durumunda krom toksitesi görülebilir.

2.1.2.8 Çinko

Çinko yaklaşık üçyüz enzimin kofaktörüdür. İlk defa 1939 yılında karbonik anhidraz enziminde keşfedilmiştir (Bertini vd 1994, Kaim ve Schwederski 2004). Bu enzimlerden bazıları; karbonik anhidraz, alkalen fosfataz, RNA ve DNA polimerazlar, timidin kinaz, karboksipeptidazlar ve alkol dehidrojenazdır. Bu enzimler incelendiğinde, çinko genelde enzimin aktif bölgesinde bulunmuştur. İki yüzyıldan bu yana bilinen ve sayısız araştırmanın kanıtladığı bir bulgu, çinkonun önemli bir yara iyileştirici olduğudur. Bu araştırmalar, çinkonun bağ doku biyosentez ve bütünlüğünde önemli bir eleman olduğunu kanıtlamıştır. Bu nedenle, gıda ile yeterli çinko alınması, özellikle cerrahi girişim sonrası olgularda önem taşır. Çinko, protein ve nükleik asit yapılarını moleküler düzeyde stabilize eder. Taşıma olaylarına katılır. İnsülin hormonu vücutta çinko olarak depolanır. Dildeki tat alma reseptörlerinin ve nazal boşluktaki koku alma reseptörlerinin düzenli bir şekilde çalışmasını sağlamak çinkonun görevidir. Vücutta çinkosu fazla dokular arasında prostat, karaciğer, böbrek, retina ve kemik başta gelir. Et, balık ve süt ürünleri gibi proteinli besinler, çinko bakımından zengindir. Fazla protein çinko emilimini arttırırken, yetersiz protein engeller. Bunun yanında kalsiyum, fosfor, flor ve bakır fazlalığı çinkonun bağırsaktan emilebilecek miktarını azaltır. Gebelikte fetüs anneden çokça çinko çeker. Bu anne adayına koruyucu olarak folik asit

ve vitamin B12 verilmesi, çinko emilimini azaltarak çinko eksikliğini daha da ağırlaştırır. Yanıklarda çinko yiter ve bu yüzden yanığın iyileşmesi gecikir. Travma ya da önemli ameliyatlarda da çinko kayıpları önem kazanır ve bu gibi hallerde çinko eksikliği ortaya çıkabilir. Çinko eksikliğinde gözlenecek başlıca bulgular şöyle sıralanabilir; çocuk ve gençte büyüme geriliği, hafif dermatit, iştahsızlık ve kilo kaybı, yaraların geç iyileşmesi, karanlığa uymada anormallik ve zayıflamış bağışıklık sistemi (Özgünen ve Üstdal 1995).

2.1.2.9 Kobalt

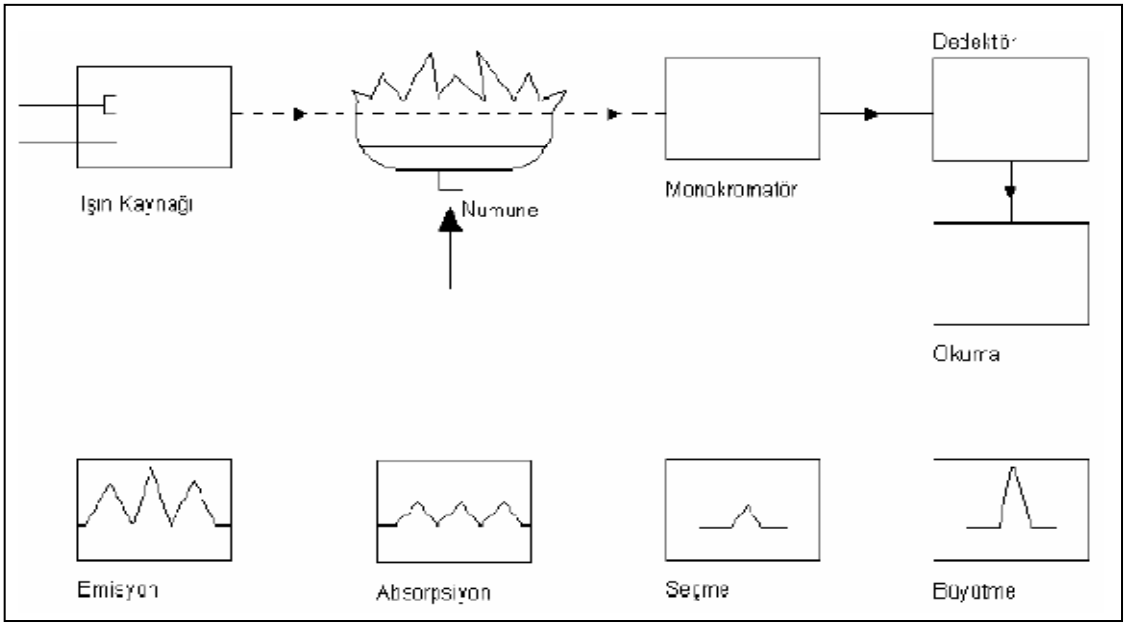
Kobalt, B12 vitamininin yapısında bulunur. Eksikliği, bir çeşit kansızlık yapar. Aşırı miktarlar, özellikle çocuklarda tiroid eksikliği ve kalp yetersizliği gibi tehlikeli durumların ortaya çıkmasına neden olabilir (Kaim ve Schwederski 2004).

2.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki atomların UV ve görünür alan ışınlarını absorplaması temeline dayanır. En yaygın kullanım şekli alev başlıklı atomik absorpsiyon (FAAS)'dur. Ancak, 1970'lerden itibaren gelişen teknoloji ile daha hassas ölçümlere ihtiyaç duyulmuş ve elektro termal atomik absorpsiyon spektrometreleri (GFAAS veya ETAAS) geliştirilmiştir. Bunun ardından hidrür yöntemi (HGAAS) ve soğuk buhar yöntemi geliştirilmiş ve böylece ultraeser elementlerin pek çok örnekte tayini mümkün olmuştur (Welz 1985, Skoog vd 2001).

Önemli ana kısımları; ışın kaynağı, ışın yolu, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir.

Şekil 2.3'de bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin işlem sırası verilmiştir.



Şekil 2.3 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)

Işın kaynağı olarak tek dalga boylu ışın üreten primer ışık kaynakları kullanılır. Oyuk katot lambalar en çok kullanılanlardandır. Işın yolu, numunenin atomlaştırıldığı ve absorpsiyonun gerçekleştiği bölümdür. Monokromatör, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran kısımdır. Mercekler, prizmalar ve aynalar sisteminden oluşur. Dedektör, bu dalga boyundaki enerjiyi elektrik sinyaline çevirir. Kaydedici, tüm bilgileri dış ortama aktaran kısımdır (Elçi 1983).

2.2.1 Işık kaynakları

2.2.1.1 Oyuk katot lambaları

AAS'de en yaygın olarak kullanılan ışın kaynağıdır. Titan, tungsten veya tantal gibi elementlerden yapılmış bir anot, silindir veya hilâl şeklinde analiz elementinden yapılmış bir oyuk katot vardır. Katot bazen bu elementin alaşımı veya o elementle kaplanmış olabilmektedir (Christian ve Feldman 1970, Elçi 1983, Skoog vd 2001).

2.2.1.2 Buhar boşalım lambaları

Bu lambalar, civa, kadmiyum, çinko ve tantal gibi kolay buharlaşabilen uçucu metallerin tayininde kullanılır. Buhar halindeki analiz elementi içeren lambaya, gerilim verildiğinde uyarma gerçekleşir. Uygulanan akım, oyuk katot lambaya uygulanan akımdan daha fazla olduğu için self-absorbsiyon yapar. Bunu önlemek için akım düşürüldüğünde ise lambanın kararlılığı azalır (Christian ve Feldman, 1970, Elçi 1983).

2.2.1.3 Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları, As, Se, Sb gibi hem uçucu elementler için hem de analiz hattı kısa dalga boylarında bulunan elementler için kullanılır. Emisyon şiddetinin, oyuk katot lambalara göre fazla olması, ucuz olması ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi üstün taraflarıdır (Akman 1988, Skoog vd 2001).

2.2.2 Atomlaştırıcılar

Atomlaştırma ve absobsiyon ortamında, numunedeki iyon ya da moleküller, gaz fazında, temel düzeyde atom haline getirilir. Bir tayin için elde edilecek tüm istatistikî bilgilerin etkinliği atomlaştırma performansına bağlıdır. Atomlaştırmaya, alevli ve alevsiz ortamlarda pek çok faktör etki eder (Cresser 1994, Skoog vd 2001).

2.2.2.1 Alev

Alevli atomlaştırıcılarda, çözelti haline getirilmiş örnek, bir kapilerle, yakıt ve yakıcı bir gaz karışımı yardımı ile aleve püskürtülür. Damlacık halindeki örnek daha sonra sis haline gelir ve alevde çözücü buharlaşır. Çözücünün buharlaşma hızı damlacık büyüklüğü ve çözücünün cinsine bağlıdır. Tayin elementinin tuzu, moleküler gaz halinde iken alevin daha sıcak bölgelerine ulaştığında atomlarına ayrışır (Ebdon 1982). Alevin kendisi absorbsiyon yapmamalı, gaz karışımı atomlaşma verimini düşürecek reaksiyonlar vermemelidir. Örneğin alevde kalma süresi, alevin yanma hızı ve diğer taneciklerin ışın saçılmasına yol açan ihtimalleri, atomlaşma verimini düşüren etkenlerdir (Cresser 1994).

Çizelge 2.1 AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri

Yakıcı Gaz	**Yanıcı Gaz**	**Ortalama Sıcaklık (°C)**
Hava	Doğal Gaz	1700
Hava	Metan	1750
Hava	Propan	1930
Hava	Bütan	1900
Hava	Asetilen	2330
Hava	Hidrojen	2030
Oksijen	Asetilen	3030
Oksijen	Hidrojen	2630
Oksijen	Siyanojen	4500
N_2O	Asetilen	2930

AAS'de en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan alev türü hava-asetilen karışımıdır. Çizelge 2.1'de AAS yönteminde kullanılan bazı alev türleri ve ortalama sıcaklıkları verilmiştir. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Geniş bir spektral aralıkta geçirgendir. 230 nm'ye kadar self absorbsiyonu yoktur ve emisyonu düşüktür. Alüminyum, berilyum, bor ve silisyum gibi nadir toprak elementleri alevde kararlı oksitler oluşturacağından atomlaşma için daha yüksek sıcaklık gerektirir. Bu sıcaklık için N_2O-asetilen karışımı uygundur. Bu karışımla çalışmalarda patlama riski vardır (Metcalfe 1978, Pinta 1978, Elçi 1983).

Alev ile atomlaştırma yöntemine, atomik spektroskopide "alev atomik absorpsiyon spektroskopisi" kısaca FAAS adı verilir.

2.2.2.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyonda en yaygın atomlaştırıcı alev olmakla birlikte, özellikle düşük konsantrasyonların tayini söz konusu olduğunda, alev yetersiz kalır. Bu amaçla 1970'li yılların başlarında grafit fırın tekniği geliştirilmiştir. Grafit fırınlar, içi boş bir grafit tüpten oluşur ve yanmayı önlemek amacıyla, içinden ve dışından inert bir gaz geçirilir. Grafit tüp her iki tarafında birer kuvars pencere bulunan iki elektrot arasına yerleştirilmiştir. Örnek, bir enjeksiyon deliğinden enjekte edilir. Kullanılan örnek hacmi bir kaç μL mertebesindedir. Sıcaklığın programlanabilmesi amacıyla grafit küvet bir güç kaynağına bağlıdır. Örneğin enjeksiyonundan sonra ısıtma beş basamakta gerçekleşir:

1-Kurutma: Bu basamakta, çözücü buharlaşarak uzaklaşır.

2-Parçalanma (Kül etme) : Bu basamakta, örneğin atomlaşma sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta buharlaşan moleküllerin ortamdan uzaklaşması ve böylece matriks etkisinin en aza indirilmesi sağlanır.

3-Atomlaşma: Bu basamakta, örnekten atom buhar bulutu elde edilir. Sıcaklığın, gaz atomlarının bulunduğu, optimum sıcaklık olarak seçilmesi gerekir. Çok yüksek sıcaklık, analiz elementinin ortamdan uzaklaşmasına, iyonlaşmaya ve uyarılmaya neden olur.

4-Absorpsiyon okuma: Bu basamakta, dedektörden absorpsiyon okunur.

5-Temizleme: Çok yüksek sıcaklıkta küvette kalan atıklar inert gaz geçirilerek temizlenir.

6-Soğutma: Bu basamak, küvetin otomatik olarak soğutulması ve bir sonraki enjeksiyona hazırlanması basamağıdır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar ile atomlaştırma yöntemine, atomik spektroskopide "elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi" ya da "grafit küvet" yöntemi, kısaca "ETAAS" adı verilir.

2.2.2.3 Soğuk buhar yöntemi

Bu yöntem oda sıcaklığında buharlaşabilen civa için kullanılan bir yöntemdir. Kalay(II) klorür ve sülfürik asit ile reaksiyona sokulan civa buharları, inert bir gaz yardımıyla atomlaştırıcıya taşınır. Herhangi bir ısıtma işlemine gerek olmadan, çok düşük derişimlerdeki civanın, AAS'de soğuk buhar yöntemi ile tayini mümkündür. Bu amaç için, ticari olarak geliştirilen, aynı zamanda HGAAS için de kullanılan, pompalar kullanılabilir.

2.2.2.4 Hidrür yöntemi

Hidrojenle kovalent hidrürleri oluşturulabilen, öncelikle arsenik olmak üzere, periyodik tabloda grup IV, V ve VI elementlerinin hidrürleri, yüz yıldan fazla bir zamandan bu yana bilinmektedir. Gaz halindeki hidrürün reaksiyon ortamından kolayca uzaklaşabilme özelliği nedeniyle, analiz elementi, matriksden tamamen ayrılmakta ve girişimlerden uzaklaşabilmektedir.

1950'lerin başında arsenik ve diğer hidrürü oluşturulabilen elementlerin kolorimetrik metodlarla tayini için bazı yöntemler geliştirilmiştir (Welz 1985). Hidrür, asit çözeltisi içinde çinko ile oluşturulmuş ve reaksiyon sonucunda ortaya çıkan gaz ürünler, amonyum molibdat veya hidrazin sülfat çözeltisi içinden geçirilerek oluşan renkli kompleksin kolorimetrik tayini yapılmıstır. Bu yöntemlerin bazıları hâlâ kullanılmaktadır. Hidrür yöntemi atomik absorpsiyonu ilk olarak Holak (1969) tarafından, arsenik tayini için uygulanmıştır. Holak hidroklorik asitle asitlendirilmiş örneğe çinko ekleyerek hidrojen oluşturmuş ve arsini sıvı azot içinde tutarak toplamıştır. Reaksiyonun sonunda hafif ısıtarak azot buharları ile arsini, argon hidrojen alevine taşımış ve atomik absorpsiyon ile ölçmüştür.

Hidroklorik asit ile çinko gibi bir metalin reaksiyonu sonucu ortaya çıkan hidrojenin arsenikle oluşturduğu hidrür, atomik absorpsiyon uygulamaları bakımından, bazı sürprizlere neden olmuştur. İlk uygulamalarda kullanılan reaksiyon kabı, bir damlatma hunisinin monte edildiği cam kaptan ibaret açık bir sistemdir. Otomatik bir sistemde Goulden ve Brooksbank (1974), indirgen olarak suda süspansiyon haline getirilmiş

aluminyum tozu kullanmışlardır. Bu sistemde hidrürü olusturabilmek için ısıtmak ve toplama kolonundan inert bir gaz ile taşımaya gerek duyulmustur. Landsford vd (1974) indirgen olarak çinko kullanarak selenyum tayin edildiğinde, büyük bir bölümü arseniğe ait olmak üzere civa ve nitratların da neden olduğu önemli girişimler olduğunu bildirmişlerdir. Buna rağmen 6 M hidroklorik asit ile asitlendirilmiş örneğe kalay (II) klorür eklenerek ve selenyum hidrürü tasımak için inert bir gaz kullanarak bu yöntemin kullanılabileceğini bildirmektedirler (Welz 1985).

Pollock ve West (1972, 1973) sülfürik asit ve hidroklorik asit ile asitlendirilmis örneğe magnezyum ve titan (III) klorür karışımı ekleyerek hidrür dönüşümünün olabildiğini bildirmislerdir. İndirgen olarak çinko kullanımı ile sadece antimon, arsenik ve selenyum tayin edilebilir. McDaniel vd (1976) çinko ile hidrür oluşturma reaksiyonunda hidrürün sadece % 8'inin ayrılabildiğini, geri kalan % 90'dan fazla kısmın ise çöken çinko çamuru içinde reaksiyona girmeden kaldığını bildirmişlerdir. Bu yöntemin hidrür oluşturmadaki veriminin eser tayinler için yeterli olmadığı net olarak bilinmektedir. İndirgen olarak sodyum borhidrürün kullanılmaya başlanması ile birlikte hidrür tekniğinde belirgin değişiklikler ortaya çıkmıştır. Sodyum borhidrürü kullanarak hidrür tekniği ile tayin edilebilen elementlerin sayısı artmış, antimon, arsenik, bizmut, selenyum, germanyum, tellur, kalay, kurşun gibi elementlerin yüksek seçimlilik ve duyarlıkla tayini için yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır (Welz 1985). Başlangıçta sodyum borhidrür çinkoya benzer şekilde, asitlendirilmiş örnek üzerine pelletlerin parça parça eklenmesi şeklinde uygulanmıştır. Bu uygulama çinkoda olduğu gibi bazı problemlere ve kirlenmelere yol açtığı için çok kullanıslı bir yöntem değildir. Sodyum borhidrür pelletleri etrafında bulunan bazik kuşak nedeniyle reaksiyon asidik bir ortamda olması gerektiği gibi gerçekleşmemiş ve kontrolü çok zor olmuştur (Welz 1985). McDaniel vd (1976) örneği 0.6 M hidroklorik asit ile asitlendirerek ve borhidrür pelletlerini kullanarak yaptıkları çalışmalarında sadece hidrürün %10'unun aleve taşınabildiğini (selenyum için), hidroklorik asit konsantrasyonunu 6 M'a çıkartıp, hidrürü taşımak için azot gazı kullandıklarında ise verimin %40-60 arttığını bildirmektedirler. Yamamoto ve Kumamaru (1976) bir çalısmalarında çinko ile pellet halinde kullanılan sodyum borhidrürü antimon, arsenik ve selenyum tayini için karşılaştırmışlar ve her iki indirgeninde kendilerine özel bazı girişimleri olduğunu,

çinkonun arsenik tayini için, sodyum bor hidrürün ise diğer iki element için uygun olduğunu ifade etmişlerdir.

Sodyum borhidrürden baska, onun kadar iyi bir indirgen olan siyanoborhidrürün de (BH_3CN-), AAS hidrür yönteminde kullanılabileceği bazı yazarlar tarafından önerilmistir (Welz 1985). Nikel gibi katyonların yüksek konsantrasyonlarda ortamda bulunması ile hidrür veriminde önemli ölçüde artma olduğu ve girişimlerin büyük ölçüde yok olduğu da söylenmektedir.

Hidrür yönteminin gelişmesi ile ilgili ilk çalışmalar hidrürün elde edilmesi ile ilgilidir. Elde edilen hidrürün atomlastırıcıya ulastırılması ve yöntemin daha kullanışlı hale getirilmesi ile ilgili çalışmalar daha sonra yapılmıştır. Holak (1969) ilk deneylerinde arsini bir sıvı azot tuzağı içinde toplamış ölçüm sırasında ısıtarak buharlaştırmıştır. Bu uygulama daha sonra diğer arastırmacılar (Orheim ve Bovee 1974, Griffin vd 1975) tarafından da yüksek duyarlık ve girişimlerin önlenmesi avantajından dolayı kullanılmıştır.

Hidrürün soğuk tuzakta tutulması ve onu izleyen ısıtma aşamasına kadar olan prosedür çok uzun zaman almaktadır. Fernandez ve Manning (1971) elde ettikleri hidrürü bir balonda toplayarak bir sistem geliştirmişlerdir. 15-30 saniyelik bir toplama zamanından sonra, hidrür ve hidrojen bir inert gaz akımı ile atomlaştırıcıya taşınmıştır. Bu yöntemin dezavantajı bazı elementlerin hidrürlerinin toplama süresi içinde tamamen ve kolaylıkla yapılarının bozulmalarıdır. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için Dalton ve Malanoski (1971) elde edilen hidrürü aleve direk olarak taşımayı önermişlerdir. Hidrürün reaksiyon kabından atomlaştırıcıya taşınması için taşıyıcı bir gaza bile ihtiyaç duyulmadığını, bunun için reaksiyon sırasında ortaya çıkan hidrojenin yeterli olduğunu savunmuşlardır. Fakat daha sonraki araştırmalar hidrürün aleve taşınması için bir inert gaz tarafından sürüklenmesinin gerekli olduğunu ve bunun hidrür verimini önemli ölçüde arttırdığı yönündedir (McDaniel vd. 1976).

Sonuç olarak, hidrürün direk olarak atomlaştırıcıya taşınması, yani on-line yöntem hızlı ve kolay bir operasyon olması nedeniyle daha çok benimsenmiş ve bugün HGAAS pompaları AAS cihazlarının bir aksesuarı olarak bu şekilde dizayn edilmiştir. Hidrürün atomizasyonu için başlangıçta, pek yaygın kullanımı olmayan argon (veya azot)/hidrojen alevi kullanılmıştır. Hidrürü direk aleve taşımak için inert gaz ve reaksiyon sırasında açığa çıkan hidrojenin kullanılması alev karakteristiklerinde anlamlandırılamayan değişikliklere yol açmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda geliştirilen hidrür tekniklerinde hidrürün atomizasyonu için elektrik veya alevle ısıtılan kuvars tüpler kullanılmıstır. Hidrürün direk aleve gönderilmesine göre kuvars tüp kullanılmasının daha yüksek duyarlık sağlaması, spektral zemin absorpsiyonunun ihmal edilebilir olması ve sinyal/gürültü oranını düzeltmesi nedeniyle daha avantajlıdır.

Günümüzde hidrür sisteminde atomizasyon için genel olarak düşük sıcaklıkta alevle ısıtılan kuvars T-tüpler kullanılmaktadır.

2.2.3 Monokromatör

Monokromotörler, çalışılan elementin rezonans hattını, ışın kaynağının yaydığı öteki emisyon hatlarından ayıran, optik sistemlerdir. Bazı elementler dışında AAS'de çok yüksek ayırma yapabilen monokromatörlere pek ihtiyaç duyulmaz. 0,2 nm bant genişliği pratik olarak bütün elementler için yeterlidir.

Bir çok spektroskopik yöntemde ışınların dalga boyunu sürekli olarak değiştirmek gerekir. Bu işlem, spektrum taraması olarak adlandırılır. UV-Vis ve IR ışınlar için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağ veya prizmalar içerirler. Ancak bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir.

Monokromatör Bileşenleri; Dikdörtgen optik görüntü temin eden giriş sliti, paralel ışın demeti oluşturan toplayıcı mercek veya ayna, ışınları dalga boyu bileşenlerine ayıran prizma veya optik ağ, giriş silitinin görüntüsünü düzenleyen ve odak düzlemi adı verilen

yüzeye odaklayan bir odaklama elamanı, odak düzlemi üzerinde bulunan ve istenilen spektral bantları ayıran çıkış sliti ve bunlara ek olarak monokromatörlerin çoğunda tasarlanmış ve bileşenleri toz ve laboratuarın korozif atmosferinden koruyan giriş ve çıkış pencereleri bulunur (Skoog vd 2001).

2.2.4 Dedektör (Okuyucu)

Dedektör, monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştürür. Bu iş foto çoğaltıcı bir sistem tarafından gerçekleştirilir. AAS'de çalışılan tüm spektral aralıkta yeterli duyarlığa sahip bir foto çoğaltıcı bulmak zordur. Duyarlık; spektral aralık, katot üzerinde ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır (Akman 1988). Çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için Se katot kullanılır (Çağlar 1980). Sisteme bağlanan bir yazıcı veya bilgisayar yardımı ile sinyaller veri olarak dış ortama aktarılır.

2.2.5 AAS ile analiz yapılırken karşılaşılacak girişimler ve giderilmesi

Girişimler analizi bozucu etkilerdir. Atomik absorpsiyonda karşılaşılan girişimler

dört gruba ayrılır (Skoog vd 2001);

1- Fiziksel girişimler

2- Kimyasal girişimler

3- İyonlaşma girişimleri

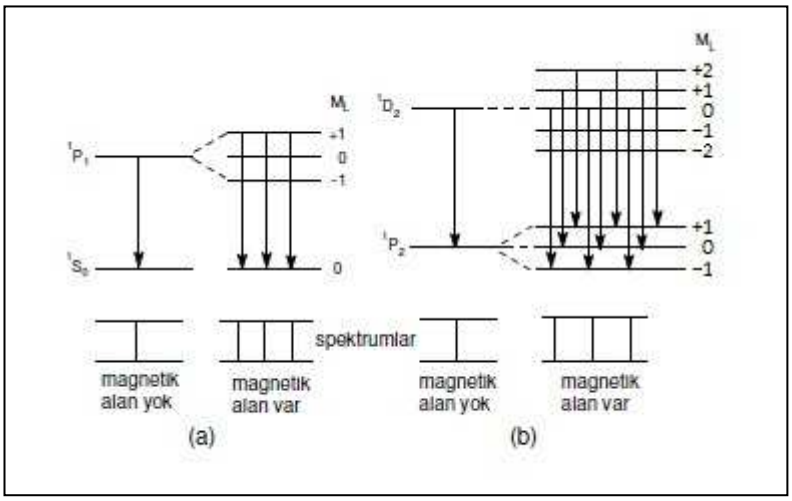
4- Zemin Absorpsiyonu

2.2.5.1 Zemin düzeltme yöntemleri

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çesitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar, çift hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı, Zeeman etkisi ile zemin düzeltme ve Smith-Hieftje yöntemleridir (Yıldız ve Genç 1993).

2.2.5.1.1 Zeeman etkisi ile zemin düzeltme

Zeeman zemin düzeltmesi Zeeaman olayı adı verilen olaydan yararlanarak istenmeyen zemin girişimlerinin bertaraf edilmesidir. Zeeman olayı Hollandalı Fizikçi (1902 Nobel Ödülü sahibi) Pieter Zeeman (1865-1943) tarafından gözlenmiştir. Magnetik alana konmuş olan bir atomda L ile gösterilen bir enerji düzeyi, ML'nin aldığı değerlerin sayısı kadar yani (2L+1) tane alt enerji seviyesine yarılır. Ancak $S=J=L=M_L=0$ koşulunda bu yarılma olayı gözlenmez. Atomun terim simgesi $^1S_0$ ise atomun bu hali magnetik alanda yarılmaya uğramaz. Fakat $^1P_1$ halindeki atom üçe, $^1D_2$ halindeki atom beş enerji seviyesine yarılır (Şekil 2.4). $\Delta M_L = \pm 1$ koşulunda ortaya çıkan D_1, P_1 gibi atom hallerinde gözlenen bu olaya normal Zeeman olayı denir. $P_1 \rightarrow S_0$, $D_2 \rightarrow P_1$ atom geçişlerinde normal Zeeman Olayı etkilidir.



Şekil 2.4 Zeeman olayını gösteren yarılmalar ve a) $^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$ b) $^1D_2 \rightarrow {}^1P_1$ geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen spektrum çizgileri

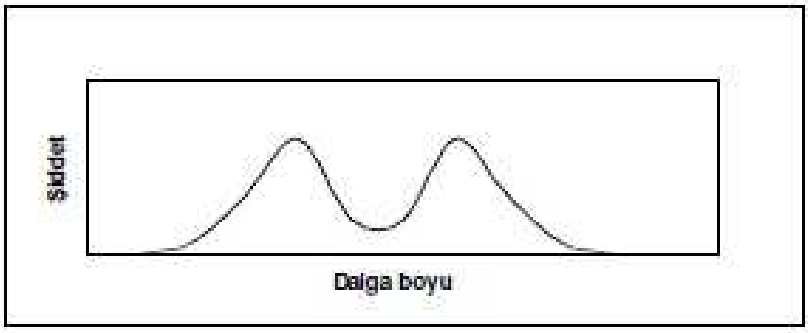
Ancak S>0 halinde normal Zeeman olayı biraz daha karışır, özellikle atom halleri $^3P_1 \rightarrow {}^3S_1$ arasındaki geçişlerde daha zor açıklanabilir bir hal alır. Bu olaya da anormal Zeeman olayı adı verilir (Sarıkaya 1997). Anormal Zeeman olasılığı normal Zeeman'a göre daha azdır. Genelde $P_1 \rightarrow S_0$ geçisleri hakim olduğundan magnetik alanda bu geçiş

üç enerji seviyesine ayrılır. Magnetik alan olmadan tek bir absorpsiyon bandı gözlenirken, kuvvetli bir magnetik alan varlığında üç absorpsiyon bandı görülür.



Şekil 2.5 Normal Zeeman etkisi ile atomik enerji düzeylerinin ayrılması σ^- bandı (solda), π bandı (ortada), σ^+ bandı (sağda)

Bu bantlardan bir tanesi analiz elementi ile aynı dalga boyundadır ve bu absorpsiyon bandına π bandı adı verilir. Diğer bantlar π bandından biraz daha yüksek ve biraz daha düşük dalga boylarında gözlenirler ve bunlara da σ bantları adı verilir (Şekil 2.5). Zeeman zemin düzeltmesi kullanıldığında grafit fırın etrafında sabit bir magnet (H~ 1T), ayrıca oyuk katot lambasının çıkışına da bir polarizör takılır. Bu polarizör, oyuk katot lambadan gelen ve her yönde titreşen ışığı titreşim düzlemleri arasında 90^o fark bulunan iki polarize ışın demeti haline getirir. Polarizörün konumu ürettiği polarize ışın demetinden bir tanesinin titreşim düzleminde ışının magnetik vektörü ile dış magnetik alanın yönü aynı olacak şekildeyken, bu halde polarizörden geçen ışın analiz elementi ve girişim yapan diğer türler tarafından absorplanır ve şekil 2.5'deki gibi bir absorpsiyon bandı ortaya çıkar. Daha sonra polarizör 90^o çevrilerek bu kez magnetik alan yönüne dik bir titreşim düzleminde ışık yollayabilir. Polarizör, periyodik aralıklarla önce magnetik alana paralel, sonra dik yönde polarize ışık demetlerini sırasıyla üretir. Işık magnetik alana dik bir düzlemde titreştiği zaman absorpsiyon değisir ve π bandı ortadan kaybolur, çünkü analiz elementinin atomları bu ışını absorplayamazlar. Zemin girişimine neden olan atomların dağılımı gelişigüzel olduğundan σ bantları olduğu gibi kalır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Işığın magnetik düzleme dik olduğunda zemin girişimi yapan absorpsiyon bantları (σ bantları)

Magnetik alana paralel ve dik yönde gözlenen absorpsiyon sinyalleri arasındaki fark analiz elementinin atomlarının absorbansını verir. Zeeman zemin düzeltme yöntemi günümüzde bilinen en iyi zemin düzeltme yöntemidir.

2.2.5.1.2 Diğer zemin düzeltme yöntemleri

Çift hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm, analizi yapılan elementin, ışığı absorpladığı karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analizi yapılan elementin atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapamayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbans, sadece zemin girisimine neden olan türlerin absorbansıdır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir.

Zemin düzeltmesi için sürekli ışık kaynağının kullanılması yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışımalar, bir ışık bölücü aracılığı ile atomlaştırıcıya kadar ulaştırılır. Oyuk katot lambanın yaydığı ışık, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının

yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece, sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımanın sadece zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir. Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde çok yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, uygun elektronik sistemlerle bu iki sinyalin farkı ölçülür. İki sinyal arasındaki fark, örneğin gerçek absorbans değerini verir.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için kullanılan bir başka yöntem de Smith- Hieftje yöntemidir. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında gaz iyonları ile uyarılan metal atomu sayısı artacağından, lambanın emisyon şiddeti de artar. Yüksek akım ve bunun neden olduğu yüksek sıcaklık, katot metalinin buharlaşmasına neden olur ve katot önünde temel seviyede atomların oluşmasına yol açar. Temel seviyedeki bu atomlar, çarpışmaların artmasıyla hat genişliklerinin artmasına, yani basınç genişlemesine neden olur. Bu atomlar ayrıca, oyuk katot lambasının yaydığı ışımayı absorplayarak analiz elementinin absorplayacağı dalga boyundaki ışığın şiddetini de azaltır. Oyuk katot lambasının emisyon şiddetindeki bu azalmaya özabsorpsiyon (self absorpsiyon) adı verilir. Oyuk katot lambası, düşük akımda çalıştırıldığında yaydığı ışıma, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. Daha sonra lamba çok kısa bir süre için ve periyodik olarak yüksek akımda çalıştırılırsa özabsorpsiyon nedeniyle, lambanın yaydığı ve analiz elementinin absorpsiyon yapabileceği dalga boyunun şiddetindeki azalma sonucu, sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Böylece iki absorpsiyon sinyali arasındaki fark, analiz elementine ait atomların absorbansını verir (Skoog vd 2001).

2.3 Kaynak Araştırması

Lorenzo ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları bir çalışmada, GFAAS yöntemiyle şarap, bira ve diğer alkollü içeceklerdeki Al tayini için hızlı ve uygun bir metod önerilmiştir. Örnekler nitrik asit ve vanadyum pentaoksit ile yakılmıştır. Sonuçların doğruluğu mikrodalgada örneklerin asitle yakılmasına karşı sınanmıştır. Analitik tayin sınırı 4.0 pg bulunmuştur. Ortalama geri dönüşüm % 98.2 ve yaklaşık standart sapma %

5.2 olarak bulunmuştur. Metot, Al tayini için İspanya'nın 70 farklı alkollü içeceği için uygulanmıştır.

Gucer ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada şarap, bileşenlerine ayrılmış ve her bir kısımda, Fe, Zn ve Cu tayini yapılmıştır. Metal türlerin yükleri, katı faz ekstraksiyonu temelinde katyon ve anyon değişim dağılımı kullanılarak tespit edilmiştir. XAD-8 rezini, polisakarit ve şarap proteinleri ile kompleks halindeki şarap polifenollerinin ayrılmasında kullanılmıştır. Dowex iyon değiştirici rezin, Zn, Fe ve Cu'nun katyonik ve anyonik türlerinin ayrılmasında kullanılmıştır. Şarabın farklı kısımlarında ki metal miktarlarının tespitinde, alevli atomik absorpsiyon spektrometri ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri kullanılmıştır.

Nikolakaki ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları bir başka çalışmada ise, Chania bölgesinden Cretan üzümlerinin ve bunların alkollü ürünlerinin kirlilik yolları ve dereceleri, alüminyum, arsenik, kadmiyum, bakır, krom, demir, kurşun, mangan, nikel ve çinko elementlerinin tayiniyle incelenmiştir. Bu çalışmada 15 üzüm örneği toplanmış ve yıkanmış ve yıkanmamış üzümlerden deneysel şarap yapımında kullanılmıştır. Deneysel şarapların yakılması ve çözünmesi için mikrodalga fırın kullanılmış ve benzer üreticilerin şarapları gibi bu şaraplarda tortu oluşmuştur. Sözü edilen tüm örneklerin analizleri, total yansımalı X-ray floresans (total reflection X-ray fluorescence) ve grafit küvet atomik absorpsiyon spektrometri yöntemiyle yapılmıştır.

Millikan ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada, Melbourne'ün metropolit bölgesinin dışındaki üzüm bağlarından elde edilen üzümlerden yapılan beyaz şaraplarda, eser metal (Cu, Fe, K, Na, Mg, ve Ca) analizi, AAS kullanılarak yapılmıştır. Chardonnay, Sauvignon Blanc, Riesling, Gewürztraminer ve Pinot Gris'in de içinde olduğu 24 farklı şarap analiz edilmiştir.

Riganakos ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları bir başka çalışmada ise, yeteri sayıda şişelenmiş ve şişelenmemiş kırmızı, roze yunan şaraplarındada demir tayini yapılmıştır. Yunanistan'ın farklı bölgelerinden şaraplar analiz edilmiştir. Fe içeriği iki modifiye spektrofotometrik metod kullanılarak tayin edilmiştir. Klasik metod; Sülfirik asit ortamında ve oksidant olarak potasyum persülfat varlığında, Fe(III)-Tiyosiyanat

kompleks oluşumudur. İkinci metod ise; Fe(II)'ye yüksek duyarlılığı olduğu bilinen 2-(5-nitro-2-piridilazo)-5-[N-n-propil-N-(3-sülfopropil)-amino]-fenol disodyum tuzu kullanımını içermektedir. Her iki metotun sonuçları da, AAS ile yapılan Fe analizi sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur. Rose, beyaz ve kırmızı şaraplarda, Fe içeriği 1.00 ile 10.00 mg/L arasında bulunmuştur.

Martinez ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları bir çalışmada, Arjantin'in Mendoza eyaletinden alınan şarap örneklerinde metal içeriğin tayini için metod geliştirilmiştir. Bu çalışmada, marketlerden de kolaylıkla ulaşılabilecek 10 kırmızı ve 10 beyaz şarap örneğinde, Al, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn metalleri, ETAAS ve USN-ICP-OES yöntemleriyle analiz edilmiştir. Bulunan metal miktarları, dünyanın diğer bölgelerinde üretilmiş benzer şarapların rapor edilmiş metal miktarlarıyla karşılaştırılmıştır.

Diğer bir çalışmada ise Marsala tipi şaraplarda inorganik anyonların (Klor, Nitrat ve Sülfat) ve eser metal katyonların (Kadmiyum, Bakır, Kurşun ve Çinko) konsantrasyonları belirlenmiştir. Şarapların renkleri, yıllanma süreleri ve şeker miktarları ile içerdikleri elementlerin arasındaki bağıntı çalışılmıştır. İnorganik iyon miktarı belirlenmesinde, iletken dedektörlü bir iyon değişim kromotografisi kullanılmıştır. Sülfatları tartaratlardan ayırmak için, 8 mM fitalik asit, %2'lik asetonitril ve pH:4'e ayarlı tris tamponu hareketli faz olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, belirlenen anyon ve katyon miktarları yasal limitlerin altında bulunmuştur. Araştırılan parametrelerden, ahşap fıçılarda yıllandırmanın, şarapların inorganik iyon içeriğinde büyük bir role sahip olduğu anlaşılmıştır. Diğer parametrelerin (şeker içeriği ve renk) iyon içeriğine bir etkisinin bulunduğuna rastlanmamıştır (Pera vd. 2005).

Moreno ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada "fino" şaraplarının mineral içeriklerine göre sınıflandırmaları yapılmıştır. Bu amaçla oniki element (Zn, P, Mn, Fe, Mg, Cu, Ca, Al, Sr, Ba, Na, K), elli örnekte ICP-AES kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, elementler normal olmayan bir dağılım göstermektedir.

Moreno ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir başka çalışmada ise, ICP-OES ile içeriğinde ki organic madde (özellikle alkol) ayrılmış kırmızı şarap örnekleri metal

içerikleri açısından (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr ve Zn) incelenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla üç farklı yöntem uygulanmıştır; metal analizinden önce kuru yakma (DA), yaş yakma (WA) ve buharlaştırma yöntemiyle alkolün ayrılması (AR) yöntemleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, ICP-OES yöntemiyle metal analizi için en uygun yöntemin DA olduğu sonucuna varılmıştır.

Bencs vd. (2008) yaptıkları bir başka çalışmada ise çoklu element grafit fırın atomik absorbsiyon spektrometri (GFAAS) metodu, değişik miktarlarda şeker içeren şarap türlerinde As, Cd, Cu ve Pb miktarlarının aynı anda tayini için, geliştirilmiştir Yapılan çalışmada 35 kırmızı ve beyaz şarap örneği kullanılmış. En yüksek miktar Cu da saptanmıştır (148 µg/L), Pb (32.3 µg/L), Cd (1.06 µg/L) ve As gözlenebilme sınırı altında bulunmuştur.

Galgano vd. (2008) yaptıkları bir çalışmada, Güney İtalya'nın, üç önemli şarap üreticisi bölgesinden (Basilicata, Calabria ve Campania) alınan şaraplar, makro element, mikro element ve lantanid içeriklerine göre nitelendirilmişlerdir. 2000-2002 yılları arasında üretilmiş ve her bir bölgeden 120 farklı kırmızı şaraptan alınan 40'ar örnekte toplam 61 element tayini yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki, şayet element kompozisyonu şarap üretiminin yılına bağlı değilse, her bir bölgeden şarapların ayrımı için element analizi en iyi bakışı sağlamaktadır.

Paneque vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada Jerez, Montilla ve Condado de Huelva bölgelerinin "Oloroso" tipi şeri şaraplarında, Kalsiyum, Magnezyum, Demir, Bakır, Mangan ve Çinko içerikleri FAAS yöntemiyle ve Sodyum, Potasyum, Alüminyum ve Stronsiyum içerikleri ise FAES yöntemiyle belirlenmiştir. Bölge farklılıklarının Na, Mg, Fe, Al ve Sr elementlerinin ortalama miktarları bakımından etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Wuilloud vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada, eser miktardaki Cd seviyesinin belirlenmesi amacıyla, FAAS ile koyun yünü kartuşlu mikro kolon birlikte kullanılarak bir metod geliştirilmiştir ve bu metod rose,ve kırmızı şaraplarda Cd miktarı tayininde kullanılmıştır.

Mutic vd. (2010) yaptıkları bir başka çalışmada ise, ICP-AES ve İç Standart Yöntemleriyle, şaraplardaki arsenik tayini için kolay ve hızlı bir metod planlanmıştır. Nakil girişimlerini en aza indirmek için öncelikle Co, Bi, V ve Y iç standart olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar vanadyumun iç standart olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

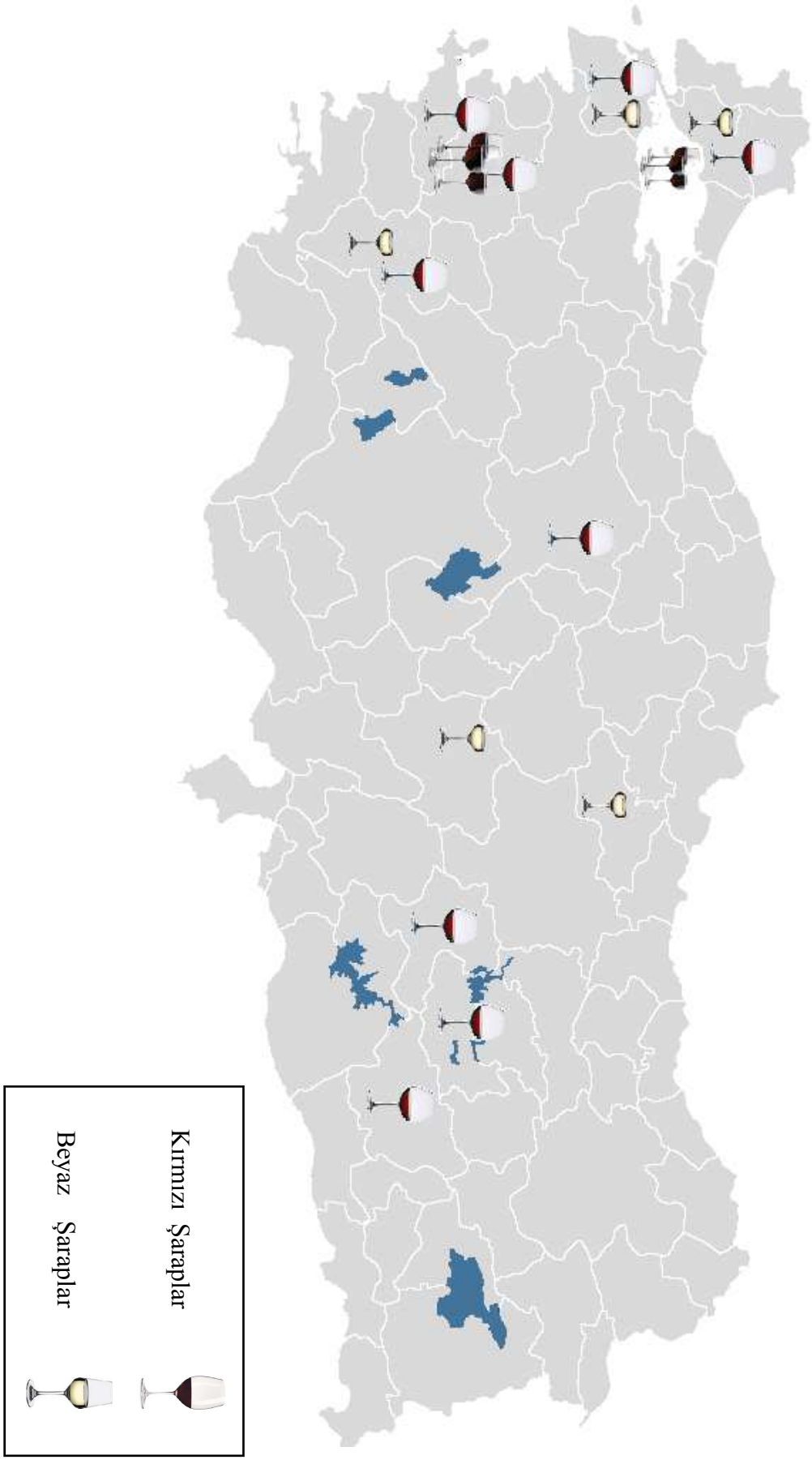
2010 yılında yapılan bir çalışmada, Portekiz şaraplarındaki 17 elementin (Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Zn) konsantrasyonlarını belirlemek amacı ile ICP-MS yöntemi kullanılmıştır. Bulunan sonuçlar, ICP-MS yönteminin şarap kökenlerinin kategorize edilmesinde ne kadar kullanışlı olduğunu vurgulamıştır (Pereira vd. 2010).

2011 yılında yapılan bir başka çalışmada ise; Slovenya'nın (Doğu Hırvatistan) dokuz farklı marka şarabında, arsenik ve diğer eser element (Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V ve Zn) seviyeleri araştırılmıştır. Ayrıca karşılaştırma yapmak için, Istria (Batı Hırvatistan) ve Vojvodina (Kuzey Sırbistan) bölgelerinden şaraplar kullanılmıştır. Element konsantrasyonları ICP-MS ile tayin edilmiştir (Fiket vd. 2011).

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Şarap Örneklerinin Seçilmesi

Türkiyenin dört farklı coğrafyasında (İç Anadolu Bölümü, Ege Bölgesi, Marmara Bölgesi ve Doğu Anadolu Bölümü) yetiştirilen üzümlerden üretilen şaraplar (şekil 3.1) üretim süreçlerinin hemen ardından numune alma esaslarına uygun bir şekilde uygun ambalajlarda şişelenerek laboratuvara getirilmiştir.



Şekil 3.1 Analiz edilen şarapların yapıldığı üzümlerin ekim bölgeleri

3.2 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

3.2.1 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Çalışmada GBC marka Avanta PM model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Ekipman olarak alev başlığı ve elektrotermal ısıtma başlığı bulunmaktadır. Elektrotermal ısıtmada kullanılan grafit küvetler GBC firması üretimi 2.5 cm uzunluğunda pirolitik kaplı platform içeren küvetlerdir.



Şekil 3.2 GBC marka AAS cihazı



Şekil 3.3 AAS cihazının elektrotermal ısıtma başlığı



Şekil 3.4 ETAAS yönteminde kullanılan grafit küvet

3.2.2 Deiyonize su sistemi

Deneylerde, Medikal Endüstriyel Sistemler (MES) marka MP minipure MES08 model deiyonize su sisteminden temin edilen 0.55 µS iletkenlikteki su kullanılmıştır.



Şekil 3.5 MES marka deiyonize su cihazı

3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada, standartların hazırlanması ve şarap örneklerinin yaşyakma işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Madde	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık Derecesi**
HNO_3	Merck	%65
H_2O_2	Merck 107210	%30
Cd Standardı	Merck 1.19777	-
Cr Standardı	Merck 1.19779	-
Co Standardı	Merck 1.19785	-
Cu Standardı	Merck 1.19786	-
Fe Standardı	Merck 1.19781	-
Mn Standardı	Merck 1.19788	-
Ni Standardı	Merck 1.19792	-
Pb Standardı	Merck 1.19776	-
Zn Standardı	Merck 1.19806	-

3.4 Kullanılan Standart Çözeltiler

Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn standart çözeltileri, 1000 ppm'lik ilgili standart çözeltilerden, 10, 20, 50, 100, 150, 200 ppb olacak şekilde, seyreltilerek hazırlanmıştır.

Fe standart çözeltisi, 1000 ppm'lik ilgili standart çözeltiden, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 10.00 ppm olacak şekilde, seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.5 Deneylerin Yapılışı

3.5.1 Şarap örneklerinin analize hazırlanması

5 farklı firmadan, 43 değişik şarap 250 cm^3'lük şişelerde temin edilip, bu şaraplardan 25.0'er cm^3'lük hacimlerde örnek alınmıştır. Bu örneklere, matriks etkisini gidermek için 5 cm^3 HNO_3 ve 5 cm^3 H_2O_2 ilave edilmiştir. Hazırlanan numuneler tamamen renksizleşinceye kadar sıcak kum banyosunda bekletilmiştir. Organik matrikslerden ayrışan şaraplar, oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra balon jojelere aktarılmış ve bidistile su ile 50.0 cm^3'e tamamlanmıştır.

3.5.2 Deneylerin yapılış koşulları

Demir yüksek (ppm) derişimde olduğu için FAAS yöntemi ile tayin edilmiş diğer elementlerin bazıları ppm düzeyinde bulunmalarına karşın pek çoğunun derişiminin 0.1 ppm veya daha altı düzeyde olduğundan, grafit küvet (ETAAS) ile analiz edilmeleri kararlaştırılmıştır.

FAAS' de hava/asetilen alevinde 1.49/10 litre yakıt/yakıcı oranında ve cihazın kataloğunda tanımlanan dalga boylarında çalışılmıştır.

Grafit küvetteki elektrotermal ısıtmalarda, ulaşılan sıcaklıklar ve atomizasyon programları her element için farklı koşullarda uygulanmış olup hepsi aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 3.2 Cd için atomlaştırma programı

Cd	Son Sıcaklık (˚C)	Çıkma Süresi (s)	Kalma Süresi (s)	Kullanılan Gaz
Kurutma	80	10	5	Argon
Yakma	120	15	10	Argon
Ön Kül Etme	500	10	10	Argon
Kül Etme	650	1.5	10	Argon
Atomlaşma	2000	1.5	2.5	Gaz Akımı Yok
Temizlik	2200	1.0	1.0	Argon

Çizelge 3.3 Co için atomlaştırma programı

Co	Son Sıcaklık (˚C)	Çıkma Süresi (s)	Kalma Süresi (s)	Kullanılan Gaz
Kurutma	80	10	5	Argon
Yakma	120	15	10	Argon
Ön Kül Etme	600	10	10	Argon
Kül Etme	750	1.5	10	Argon
Atomlaşma	2200	1.5	2.5	Gaz Akımı Yok
Temizlik	2400	1.0	1.0	Argon

Çizelge 3.4 Cr için atomlaştırma programı

Cr	Son Sıcaklık (˚C)	Çıkma Süresi (s)	Kalma Süresi (s)	Kullanılan Gaz
Kurutma	80	10	5	Argon
Yakma	120	15	10	Argon
Ön Kül Etme	600	10	10	Argon
Kül Etme	750	1.5	10	Argon
Atomlaşma	2500	1.5	2.5	Gaz Akımı Yok
Temizlik	2500	1.0	1.0	Argon

Çizelge 3.5 Cu için atomlaştırma programı

Cu	Son Sıcaklık (˚C)	Çıkma Süresi (s)	Kalma Süresi (s)	Kullanılan Gaz
Kurutma	80	10	5	Argon
Yakma	120	15	10	Argon
Ön Kül Etme	600	10	10	Argon
Kül Etme	750	1.5	10	Argon
Atomlaşma	2000	1.5	2.5	Gaz Akımı Yok
Temizlik	2200	1.0	1.0	Argon

Çizelge 3.6 Mn için atomlaştırma programı

Mn	Son Sıcaklık (˚C)	Çıkma Süresi (s)	Kalma Süresi (s)	Kullanılan Gaz
Kurutma	80	10	5	Argon
Yakma	120	15	10	Argon
Ön Kül Etme	600	10	10	Argon
Kül Etme	750	1.5	10	Argon
Atomlaşma	2000	1.5	2.5	Gaz Akımı Yok
Temizlik	2200	1.0	1.0	Argon

Çizelge 3.7 Ni için atomlaştırma programı

Ni	Son Sıcaklık (˚C)	Çıkma Süresi (s)	Kalma Süresi (s)	Kullanılan Gaz
Kurutma	80	10	5	Argon
Yakma	120	15	10	Argon
Ön Kül Etme	600	10	10	Argon
Kül Etme	750	1.5	10	Argon
Atomlaşma	2000	1.5	2.5	Gaz Akımı Yok
Temizlik	2200	1.0	1.0	Argon

Çizelge 3.8 Pb için atomlaştırma programı

Pb	Son Sıcaklık (˚C)	Çıkma Süresi (s)	Kalma Süresi (s)	Kullanılan Gaz
Kurutma	80	10	5	Argon
Yakma	120	15	10	Argon
Ön Kül Etme	500	10	10	Argon
Kül Etme	650	1.5	10	Argon
Atomlaşma	2200	1.5	2.5	Gaz Akımı Yok
Temizlik	2400	1.0	1.0	Argon

Çizelge 3.9 Zn için atomlaştırma programı

Zn	Son Sıcaklık (˚C)	Çıkma Süresi (s)	Kalma Süresi (s)	Kullanılan Gaz
Kurutma	80	10	5	Argon
Yakma	120	15	10	Argon
Ön Kül Etme	500	10	10	Argon
Kül Etme	650	1.5	10	Argon
Atomlaşma	2000	1.5	2.5	Gaz Akımı Yok
Temizlik	2200	1.0	1.0	Argon

4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın öneminde de belirtildiği gibi, Türkiye'de üretilen şaraplarda ve diğer alkollü içki ürünlerinde, metal iyonları tayini üzerine yapılmış bir çalışma yoktur. Literatürde bulunan çalışmalar İspanya, İtalya, Yunanistan ve Arjantin'de yetiştirilen üzümlerden üretilen şaraplarda ve daha çok da Latin kökenli ülkelerin şaraplarında yapılan metal iyonları derişimlerinin belirlenmesine yöneliktir. Bu yöndeki beklentiler nelerdir? Bu sorunun yanıtı çok tartışmalıdır. Ancak genel bir hüküm vermek gerekirse bu çalışmalarla;

- İçeceklerdeki metal kirliliğinin boyutları belirlenebilir ve çeşitli kirlilik tahminlerinde bulunulabilir.
- Toprak ve atmosfer kirliliğinin boyutları tahmin edilebilir.
- Üzüm veya diğer tarım ürünlerinin işlenmesi sırasında ürünlere geçen metal kirliliği tahmin edilebilir.

Ancak, yine de bu tür sorulara yanıt vermek son derece güçtür. Çünkü metal iyonları canlı bünyesinde esansiyel olan ve olmayan şekilde, iki farklı formda bulunur. Esansiyel olanlar canlı bünyesinde belli oranda mutlaka olması gereken elementlerdir. Ancak her bir canlıda ki denge derişimleri çok değişkendir. Ortalama bir derişim aralığı verilebilir ama kesin sınırlar verilemez, örneğin Zn için bulunabilecek 10-100 ppb'lik değerler anormal olarak değerlendirilmezler, yine Fe için bulunabilecek 100-300 ppb'lik değerler anormal değildir, çünkü bu elementler üzümde bol miktarda mevcutturlar. Kompleks ve iyon halinde üzümde bol miktarda bulunduklarından şaraba belli oranda geçmeleri son derece normaldir. Esansiyel olmayanların sayısı daha azdır, ama bu elementler teorik olarak canlıda hiç bulunmazlar ve şarapda ölçülen her esansiyel olmayan element, aslında üzümler de kirlenmenin etkilerini gösteren bir ölçüdür. Bununla birlikte en saf olarak bilinen maddelerde bile safsızlık bulunduğundan esansiyel olmayanlar için bile şarap ve diğer örneklerde bir sınır değer bulunmalıdır, fakat bu sınır değerin ne olduğu çok tartışmalıdır, bu değer çok sayıdaki istatistiki sonuçtan çıkarılabilir ama literatürde şuana dek bu kadar çok sayıda sonuç yoktur, fakat zamanla oluşacaktır. Çalışmada bulunan sonuçlar çizelge 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Şarap örneklerinde bulunan esansiyel elementlere ait sonuçlar (ppb)

	Şaraplar	Elementler							
		Co		Cr		Cu		Mn	
		Standart Sapma	Düzeltilmiş Konsantrasyon	Standart Sapma	Düzeltilmiş Konsantrasyon	Standart Sapma	Düzeltilmiş Konsantrasyon	Standart Sapma	Düzeltilmiş Konsantrasyon
1	2008 Cab. - MK	5,09	8,19	14,23	84,21	1,86	509,05	0,06	541,92
2	2008 Cab. - MK	YÜKSEK	1,73	7,08	85,95	1,23	520,27	16,24	459,45
3	2008 Cab. - Büyük	YÜKSEK	4,38	4,20	75,77	1,15	108,74	6,35	644,43
4	2008 Cab. - Büyük	0,53	4,30	11,70	51,89	0,13	82,76	2,54	631,48
5	2008 Mer. - Büyük	16,06	7,38	6,69	73,48	0,34	74,31	2,52	831,29
6	2008 Mer. - Büyük	3,23	4,19	5,80	69,29	0,77	71,18	0,51	779,57
9	2008 Shiraz - Çeş.	19,38	5,46	3,02	231,92	1,97	366,57	2,94	597,51
10	2008 Shiraz - Çeş.	14,42	6,30	1,09	118,10	1,77	404,44	1,37	614,63
11	AÜZF Kalecik Karası	8,27	14,05	1,44	141,39	0,83	378,48	0,19	951,73
12	AÜZF Kalecik Karası	7,70	14,73	8,47	117,08	0,28	419,60	5,93	989,65
13	AÜZF Kalecik Karası	4,02	6,52	0,37	154,98	0,21	394,81	1,93	976,79
14	2008 Cab. - T.S.	13,62	1,01	13,45	64,52	1,54	164,97	4,17	927,81
15	2008 Cab. - T.S.	YÜKSEK	1,40	YÜKSEK	156,86	4,07	116,93	2,95	919,20
16	2008 Cab. - T.S.	15,59	4,49	7,40	54,19	0,77	129,53	7,10	773,42
19	2008 Mer. Çeş	YÜKSEK	3,11	3,18	49,40	1,17	200,29	2,76	582,05
20	2008 Mer. Çeş	4,82	6,82	YÜKSEK	77,48	3,54	240,36	2,09	1377,51
21	2008 Kalecik Karası 20D8 J8	14,43	7,97	3,05	89,20	2,57	103,21	2,03	1803,28
22	2008 Kalecik Karası 20D8 J8	5,58	8,53	0,11	76,71	4,83	117,52	1,54	1841,14
23	2008 Öküzgözü F1 T69	0,90	9,57	12,73	56,16	0,23	221,13	9,14	1449,98
24	2008 Öküzgözü F1 T69	YÜKSEK	8,78	9,68	76,20	0,10	238,93	5,28	1663,63
25	2008 Cabernet Sauvignon 10D6 T37	3,01	7,13	1,01	60,89	1,80	143,64	15,04	1803,56
26	2008 Cabernet Sauvignon 10D6 T37	0,78	9,65	11,38	88,57	2,12	220,82	6,93	1775,11
27	2008 Kalecik Karası F7 T75	0,36	6,10	YÜKSEK	116,33	1,37	92,56	8,87	1675,15
28	2008 Kalecik Karası F7 T75	2,39	6,35	3,48	83,02	4,77	82,66	12,86	1617,00
29	2008 Boğazkere 1007 T38	0,43	15,78	5,51	96,28	0,92	104,74	4,41	1631,65
30	2008 Boğazkere 1007 T38	12,22	14,87	6,79	76,42	5,71	90,99	10,73	1520,89
31	2008 Kalecik Karası 10D4 T35	7,73	13,00	9,43	75,62	5,49	159,99	2,26	1663,36
32	2008 Kalecik Karası 10D4 T35	14,80	9,85	1,95	45,03	3,36	115,61	9,93	1575,96
33	Senso Mürefte	14,72	6,74	19,88	51,51	0,66	99,02	1,78	1913,25
34	Senso Mürefte	7,65	7,02	3,78	57,86	0,37	91,59	0,05	1888,90
35	Cabernet Sauvignon Denizli	8,38	6,07	9,19	39,90	1,95	47,85	6,47	1524,72
36	Cabernet Sauvignon Denizli	4,39	6,49	2,17	38,72	4,77	48,23	3,29	1657,43
37	Cabernet Sauvignon Biga Bozcaada	16,34	6,96	11,00	59,43	1,16	47,10	12,72	1743,59
38	Cabernet Sauvignon Biga Bozcaada	YÜKSEK	8,61	11,01	61,27	2,58	42,51	8,85	1482,22
39	Boğazkere Denizli	YÜKSEK	5,99	1,56	56,75	0,00	51,27	1,68	1439,31
40	Boğazkere Denizli	11,65	5,38	11,99	50,26	1,84	43,82	1,83	1501,28
41	Merlot Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	19,87	YÜKSEK	231,04	4,57	396,12
42	Merlot Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	3,90	31,03	2,61	214,81	11,26	278,15
43	Cabarnet Sauvignon Tekirdağ	YÜKSEK	G.S.A.	3,96	22,33	18,96	91,26	0,02	188,94
44	Cabarnet Sauvignon Tekirdağ	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	3,59	YÜKSEK	67,84	1,38	139,26
45	Narince Tokat	YÜKSEK	2,14	16,50	8,61	17,57	90,18	5,39	159,49
46	Narince Tokat	YÜKSEK	G.S.A.	18,76	8,97	YÜKSEK	32,67	3,85	119,13
47	Sultaniye Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	2,54	YÜKSEK	46,48	1,06	160,54
48	Sultaniye Denizli	YÜKSEK	0,82	11,20	11,93	YÜKSEK	11,85	4,76	117,12
49	Merlot Soğandere	YÜKSEK	2,37	5,62	18,23	YÜKSEK	98,73	YÜKSEK	115,61
50	Merlot Soğandere	1,00	G.S.A.	9,59	15,23	YÜKSEK	132,89	0,76	133,72
51	Grenache Alçıtepe	YÜKSEK	G.S.A.	17,67	11,38	YÜKSEK	77,94	3,66	161,25
52	Grenache Alçıtepe	YÜKSEK	2,09	YÜKSEK	4,91	YÜKSEK	101,55	7,47	132,93
53	Merlot Azmakdere	0,40	G.S.A.	11,42	23,22	YÜKSEK	252,34	2,48	174,32
54	Merlot Azmakdere	17,35	G.S.A.	5,13	21,99	YÜKSEK	196,11	5,30	200,14
55	Shiraz Kızılcaterzi	15,16	G.S.A.	YÜKSEK	7,41	YÜKSEK	59,21	11,77	198,79
56	Shiraz Kızılcaterzi	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	8,09	YÜKSEK	139,18	YÜKSEK	154,71
57	Cabarnet Sauvignon Sulubehram	12,45	G.S.A.	1,95	8,57	YÜKSEK	46,74	7,34	252,09
58	Cabarnet Sauvignon Sulubehram	17,56	G.S.A.	19,43	13,10	4,31	209,18	10,40	223,32
59	Shiraz Alçıtepe	YÜKSEK	G.S.A.	12,51	5,32	YÜKSEK	238,93	1,87	206,54
60	Shiraz Alçıtepe	YÜKSEK	0,81	6,89	21,44	YÜKSEK	119,62	5,65	207,06
61	Çalkarası Denizli	YÜKSEK	4,21	17,49	15,50	YÜKSEK	115,78	14,44	277,80
62	Çalkarası Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	1,69	16,00	16,24	112,05	4,67	163,73
63	Cabernet Sauvignon Bozcaada	YÜKSEK	0,19	7,30	18,38	13,71	91,38	11,40	220,05
64	Cabernet Sauvignon Bozcaada	0,47	4,79	0,18	17,72	YÜKSEK	96,39	YÜKSEK	254,40
65	Boğazkere Diyarbakır	11,96	G.S.A.	4,12	39,60	12,61	144,32	12,10	167,35
66	Boğazkere Diyarbakır	YÜKSEK	G.S.A.	4,17	31,28	YÜKSEK	160,66	0,25	343,40
67	Merlot Kızılcaterzi	YÜKSEK	3,44	6,82	19,00	2,43	94,57	6,14	227,89
68	Merlot Kızılcaterzi	YÜKSEK	G.S.A.	4,83	19,12	YÜKSEK	128,08	0,55	349,41
69	Öküzgözü Malatya	YÜKSEK	0,52	2,87	16,54	YÜKSEK	37,08	1,28	175,30
70	Öküzgözü Malatya	YÜKSEK	4,31	5,42	17,00	2,53	56,81	1,41	489,27
71	Alicante İzmir	16,41	6,52	18,46	15,92	YÜKSEK	83,04	8,69	245,26
72	Alicante İzmir	14,30	5,03	3,11	18,16	YÜKSEK	46,64	16,79	154,77
73	Merlot Hamzapınar	YÜKSEK	G.S.A.	7,55	29,92	YÜKSEK	310,91	1,46	377,96
74	Merlot Hamzapınar	13,61	G.S.A.	3,47	29,62	YÜKSEK	81,87	3,58	470,45
75	Öküzgözü Denizli	19,41	G.S.A.	11,98	52,92	YÜKSEK	142,47	16,77	296,30
76	Öküzgözü Denizli	11,06	G.S.A.	8,30	22,18	3,76	97,09	11,37	220,36
77	Üstbağ Merlot	2,15	3,54	11,46	16,96	1,35	393,68	11,76	232,53
78	Üstbağ Merlot	YÜKSEK	G.S.A.	6,21	13,44	0,22	384,06	YÜKSEK	192,71
79	Cabernet Sauvignon	YÜKSEK	11,53	YÜKSEK	79,05	9,31	523,11	8,52	141,33
80	Cabernet Sauvignon	12,18	7,90	10,85	73,81	0,02	527,42	8,86	99,79
81	Chardonnay Umurbey	5,48	9,44	2,72	73,13	0,98	235,95	2,70	111,02
82	Chardonnay Umurbey	15,36	12,19	YÜKSEK	58,18	0,74	228,51	YÜKSEK	27,47
87	Sauvignon Blanc Umurbey	5,70	10,39	YÜKSEK	22,68	0,42	439,98	YÜKSEK	G.S.A.
88	Sauvignon Blanc Umurbey	YÜKSEK	9,44	YÜKSEK	20,53	3,41	445,45	YÜKSEK	G.S.A.
89	Shiraz Denizli	5,09	14,36	1,46	22,01	0,30	226,74	19,44	84,14
90	Shiraz Denizli	11,23	12,49	YÜKSEK	5,06	2,87	252,16	6,54	158,67
91	Sauvignon Blanc Sulubehram	2,52	12,31	YÜKSEK	48,35	9,06	167,87	YÜKSEK	26,77
92	Sauvignon Blanc Sulubehram	YÜKSEK	12,49	YÜKSEK	20,56	1,30	142,42	YÜKSEK	39,02
93	Sauvignon Blanc Denizli	14,62	14,97	YÜKSEK	49,80	0,20	327,74	YÜKSEK	G.S.A.
94	Sauvignon Blanc Denizli	17,31	18,09	YÜKSEK	46,89	0,82	341,60	YÜKSEK	80,70
95	Öküzgözü Elazığ	0,17	8,25	YÜKSEK	31,05	0,93	157,17	9,52	138,70

Çizelge 4.2 Şarap örneklerinde bulunan esansiyel olmayan elementlere ait sonuçlar (ppb)

Şaraplar	Elementler			
	Cd		Pb	
	Standart Sapma	Düzeltilmiş Konsantrasyon	Standart Sapma	Düzeltilmiş Konsantrasyon
2008 Cab. - MK	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
2008 Cab. - MK	YÜKSEK	G.S.A.	3,77	G.S.A.
2008 Cab. - Büyük	6,46	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
2008 Cab. - Büyük	1,69	G.S.A.	5,13	G.S.A.
2008 Mer. - Büyük	0,82	G.S.A.	9,11	G.S.A.
2008 Mer. - Büyük	1,16	G.S.A.	7,65	G.S.A.
2008 Shiraz - Çeş.	6,11	G.S.A.	13,04	G.S.A.
2008 Shiraz - Çeş.	3,79	G.S.A.	1,98	G.S.A.
AÜZF Kalecik Karası	2,71	G.S.A.	1,92	G.S.A.
AÜZF Kalecik Karası	13,31	G.S.A.	6,98	G.S.A.
AÜZF Kalecik Karası	12,57	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
2008 Cab. - T.S.	0,84	G.S.A.	3,92	G.S.A.
2008 Cab. - T.S.	0,58	G.S.A.	0,00	G.S.A.
2008 Cab. - T.S.	1,04	G.S.A.	4,19	G.S.A.
2008 Mer. Çeş	7,68	G.S.A.	5,78	G.S.A.
2008 Mer. Çeş	4,63	G.S.A.	YÜKSEK	25,92
2008 Kalecik Karası 20D8 J8	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	1,00
2008 Kalecik Karası 20D8 J8	4,76	G.S.A.	0,48	18,78
2008 Öküzgözü F1 T69	0,12	G.S.A.	3,18	G.S.A.
2008 Öküzgözü F1 T69	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	2,61
2008 Cabernet Sauvignon 10D6 T37	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
2008 Cabernet Sauvignon 10D6 T37	1,58	G.S.A.	5,13	6,85
2008 Kalecik Karası F7 T75	10,62	G.S.A.	18,04	6,65
2008 Kalecik Karası F7 T75	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
2008 Boğazkere 1007 T38	8,64	G.S.A.	YÜKSEK	16,49
2008 Boğazkere 1007 T38	7,73	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
2008 Kalecik Karası 10D4 T35	8,10	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
2008 Kalecik Karası 10D4 T35	2,84	G.S.A.	0,89	G.S.A.
Senso Mürefte	1,07	G.S.A.	1,07	G.S.A.
Senso Mürefte	8,86	G.S.A.	10,29	G.S.A.
Cabernet Sauvignon Denizli	14,63	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
Cabernet Sauvignon Denizli	3,48	G.S.A.	YÜKSEK	1,60
Cabernet Sauvignon Biga Bozcaada	0,28	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
Cabernet Sauvignon Biga Bozcaada	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
Boğazkere Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
Boğazkere Denizli	11,61	G.S.A.	9,00	G.S.A.
Merlot Denizli	19,88	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
Merlot Denizli	YÜKSEK	3,77	3,66	G.S.A.
Cabarnet Sauvignon Tekirdağ	YÜKSEK	8,27	13,09	G.S.A.
Cabarnet Sauvignon Tekirdağ	YÜKSEK	0,80	1,53	G.S.A.
Narince Tokat	YÜKSEK	G.S.A.	5,96	G.S.A.
Narince Tokat	14,98	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
Sultaniye Denizli	11,19	G.S.A.	9,52	G.S.A.
Sultaniye Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	5,73	G.S.A.
Merlot Soğandere	YÜKSEK	9,53	12,00	G.S.A.
Merlot Soğandere	2,35	G.S.A.	10,49	G.S.A.
Grenache Alçıtepe	YÜKSEK	5,80	2,63	G.S.A.
Grenache Alçıtepe	YÜKSEK	G.S.A.	YÜKSEK	G.S.A.
Merlot Azmakdere	12,36	11,50	3,68	G.S.A.
Merlot Azmakdere	12,92	G.S.A.	10,02	G.S.A.
Shiraz Kızılcaterzi	11,41	G.S.A.	8,71	G.S.A.
Shiraz Kızılcaterzi	YÜKSEK	G.S.A.	8,35	G.S.A.
Cabarnet Sauvignon Sulubehram	8,86	G.S.A.	2,90	G.S.A.
Cabarnet Sauvignon Sulubehram	3,46	G.S.A.	1,20	G.S.A.
Shiraz Alçıtepe	YÜKSEK	0,83	YÜKSEK	G.S.A.
Shiraz Alçıtepe	YÜKSEK	4,59	YÜKSEK	18,96

4.1 Alt Tayin Sınırları

Kullanılan AAS cihazındaki çalışma şartlarında ve optimize edilen yöntemde çalışmamız için alt tayin sınırları (LOQ) aşağıdaki çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu sınırlar çalışma grafiği bulunmasında kullanılan en düşük derişimdeki çözeltiden itibaren seyreltme yapılarak belirlenmiştir. Sürekli yarı yarıya seyreltme yapılarak absorbansın sabit kaldığı değere kadar inilerek sinyaller okunup, gözlenebilme sınırı (LOD) grafikten bulunmuştur. Bu değerlerin üç katı alt tayin sınırı (LOQ) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 Çalışılan elementlerin alt tayin sınırları

Elementler	Alt Tayin Sınırı (ppb)
Cd	0.35
Co	0.90
Cr	1.80
Cu	1.30
Mn	1.50
Ni	2.20
Pb	2.00
Zn	0.38
Fe	0.062*

*ppm

4.2 Elementlerin Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kadmiyum Sonuçları;

Önceden de belirtildiği gibi kadmiyum tüm canlılarda hiç bulunmaması gereken bir elementtir. Doğadaki bulunma sıklığı da benzer şekilde düşüktür. Buna rağmen yumuşak bir metal oluşu ve kolay polarizlenmesinden dolayı bir çok canlıda besin zinciri üzerinden birikerek kirlenmeye sebep olur. Çizelge 4.2 de görüldüğü gibi Cd bir çok şarap örneğinde gözlenme sınırının altında (G.S.A.) bulunmuştur. Bu düzey, yani cihazın tayin edebileceği alt limit miktarından azdır. Diğer örneklerde de, en çok 5.9 ppb düzeyinde bulunmuştur. Bazı sonuçlar 0.001-0,02 ppb aralığında da okunsa da, bu değerler gözlenebilme sınırının altında kaldığından anlamlı değildirler.

Araştırma sonuçları irdelendiğinde sadece tek bir örnekte (Merlot Kızılcaterzi) oldukça yüksek denilebilecek bir derişim belirlenmiştir (650 ppb). Ancak ilk tekrarda 3.20 ppb bulunan değer, ikinci tekrarda 657 ppb olarak bulunmuştur. Standart sapmanın çok küçük olmasına rağmen bu değer geçerli kabul edilmemiştir. Çünkü bu boyutta bir Cd kirliliği kaynaklarda yoktur. Bu sonuç "bölgede bu boyutta kirlilik yaratacak bir faktör olsaydı, kendini başka şekillerde gösterir" şeklinde yorumlanabilir.

Kurşun Sonuçları;

Kadmiyum için belirtilenler kurşun (Pb) için de geçerlidirler. Pb'nin hemen hemen hiç bulunmaması gerekir. Bu iddiayı destekleyecek şekilde pek çok örnekte Pb derişimi gözlenebilme sınırı altında kalmışken bazı örneklerde 84 ppb düzeyinde Pb'ye ratlanmıştır. Yalnızca bir örnekte 583 ppb olarak okunan değer (Üstbağ Merlot) iki ayrı sonucunda birbirine yakın olması ve standart sapmalarının çok büyük olmaması nedeniyle bu örneğin kirlenmiş olduğunu göstermektedir (çizelge 4.2).

Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi Pb sonuçları Cd' a oranla daha yüksektir. Kaynaklardaki tüm çalışmalarda da bu durum böyledir. Çünkü Pb, Cd'a oranla doğada bulunma olasılığı daha yüksek bir elementtir ve doğadaki yaygınlığı son derece fazladır. Bunun yanısıra doğada PbS halinde bulunur ve bu PbS'ten asit yağmurları yardımı ile

toprakta son derece hareketli hale geçer. Cd ise sadece bacalı endüstrilerin yarattığı yoğuşma şeklindeki birikim sonucu oluşur. Ayrıca akümülatör üretimi ve metal işleme gibi endüstriyel alanlarda Pb birikimi oldukça fazladır. Bu iş kolunda çalışanlarda da birikimin fazlalığı kaynaklarda rapor edilmiştir (Kaya vd. 2007). PbS Türkiye sathında pek çok yerde bulunduğu için bizim çalışmamızda analiz edilen Üstbağ Merlot böyle bir bölgeden alınmış olabilir veya bu şarabın elde edildiği üzümlerin tarımının yapıldığı bağların yakınlarında metal endüstrisi bulunabilir. Ancak, bazı örneklerde görüldüğü gibi Pb az miktarda da olsa bulunmaktadır. Bu nedenle, AB ülkeleri ve Rusya Türkiye'den ithal ettikleri üzümlerde Pb miktarının belli limiti aşmamasını istediklerinden 2000'li yılların başlarından beri bu üzümlerde Pb analizi ETAAS yöntemi ile yapılmaktadır.

Demir Sonuçları;

Demir (Fe) sonuçları, doğal olarak diğer ölçülen elementlere göre fazladır. Bunun nedeni demirin diğer elementlere göre üzümde çok daha fazla miktarda bulunan bir element olması ve eksikliğinde bitkide çeşitli sendromlar oluşturmasıdır. Fe miktarı 0.5-5 ppm arasında değişen derişimlerde bulunmuş olup, bu sonuçlar kaynaklar ile uyum halindedir. Fe, diğer elementlere göre çok daha fazla olduğundan alevli AAS yöntemi (FAAS) ile tayin edilmiştir.

Bakır Sonuçları;

Bakır (Cu) esansiyel element olmasından dolayı incelenen örneklerde önemli miktarlarda bulunmuştur. Cu derişimleri 30-530 ppb arasında tespit edilmiştir. Cu atomik absorpsiyonla gayet net tayin edilen bir element olduğundan ve deneylerdeki sonuçlarda görülen standart sapmanın küçüklüğünden de anlaşılabileceği gibi oldukça yüksek bir doğrulukla tayin edilmiş bir elementtir. Ancak antosiyanlarla, fenoliklerle ve karboksilatlarla çok kolay kompleks verdiğinden, şarapdaki bulunan değerleri beklenen sonuçlardır. Bu sonuçlar kaynaklardaki değerlere de paralel gözükmektedir.

Mangan Sonuçları;

Mangan (Mn) çalışılan elementler arasında doğada Fe den sonra bolluk bakımından 2. sırada bulunmaktadır. Bitkilerde esansiyel olarak bulunduğundan Fe'den sonra şaraplarda en çok bulunan elementtir. 27 ppb ile 1900 ppb arasında bulunmuştur. Kaynaklarda Mn ile ilgili sonuç son derece azdır.Ancak, çeşitli izleme bitkileri adı verilen ve ağır metal kirlenmesinin gözlemlendiği bazı bitki veya canlı türlerinde örneğin likenlerde yapılan analizlerde Mn genellikle Fe'den sonra ikinci derecede fazla bulunan element olduğu saptanmıştır. Mn, daha çok mikrobiyel canlıların yapısında vardır. Büyük bitkilerden çok mikroorganizmalarda bulunur. Bu çalışmada Fe'den sonra ikinci sırada fazla bulunan Mn'nin şarap örneklerinde de bulunma miktarı bakımından Fe'den sonra 2. sırada olması kabul edilebilir bir veridir.

Krom Sonuçları;

Krom (Cr) bilindiği gibi 1959 yılına kadar esansiyel olmayan bir element olarak değerlendirilirken, bu yıldan sonra, esansiyel elementler arasına alınmıştır (Kaim ve Schwederski 2004). Cr, şarapta yaklaşık 10-100 ppb arasında bulunmuştur. Krom, bakır gibi kompleks yapmaya yatkın bir element olmadığı için bu derişimde bulunması şaşırtıcıdır. Bununla birlikte, AAS'de grafit küvet ile çok net gözlenebilen bir element olması ve standart sapma değerinin küçüklüğünden dolayı deney hatası söz konusu değildir. Cr, Türkiye sathında zaman zaman pek çok noktada bulunabilen bir element olduğundan mehtemelen bitki tarafından topraktan alınmaktadır.

Kobalt Sonuçları;

Kobalt (Co) esansiyel bir element olmasına rağmen, canlılarda bulunma oranı son derece düşük bir elementtir. Çizelge 4.1 de verilen sonuçlarda, en çok 16 ppb olan miktarı bunu kanıtlar niteliktedir.

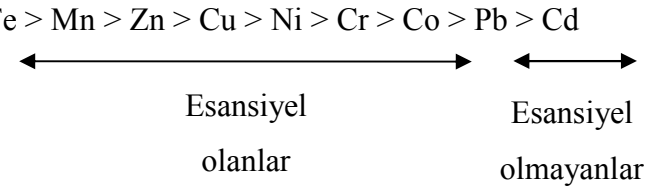
Çinko Sonuçları;

Çinko (Zn) esansiyel bir element olduğu için bitkilerde ve meyvelerde mutlaka bulunan bir elementtir. Daha öncede belirttiğimiz gibi canlının her organ ve dokusunda farklı bir denge derişimine sahiptir. Çinko, demirden sonra en bol bulunan elementtir. Bu sebepten dolayı; diğer elementlere göre daha bol bulunması son derece normaldir. Ancak birkaç örnekte düzeyi yüksek görülmektedir. Souvignon Blanc örneklerinin tümünde yüksek bulunmuş, diğer şaraplarda ise genelde 1 ppm in altında kalmıştır. Cabarnet Sauvigon türlerinde ise 5200 ppb yani 5 ppm e kadar ulaşan derişimler saptanmıştır. Sauvignon Blanc, Denizli örneklerinde tekrarlar birbirleri ile uyum halindedir. Nitekim, 1192 ve 825 ppb iki farklı örnek için bulunmuştur. Grafit küvet ile çalışırken birbiri ile karşılaştırılabilir sonuçlar bulmak son derece normaldir. Sauvignon Blanc Sulubehram örneklerinde ise 1075 ve 905 ppb değerleri bulunmuştur. Standart sapmaların düşüklüğü, deneyin doğruluğunu kanıtlamaktadır. Çizelge 4.1 den de görülebileceği gibi Shiraz Denizli ve Sauvignon Blanc Umurbey örneklerinde durum bu kadar net değildir. Bir örnekte 8200 ppb olarak ölçülen değerler, diğer bir örnekte 2280 ppb olarak ölçülmüştür. Yine "Shiraz-Denizli"de bir örnekte değer 4742 ppb düzeyindedir. Ancak, her bir örneğe ait tüm deneyler 3 s okuma süresi içinde en az 3 kez tekrarlanan absorbsiyon okumaları ile bulunan ortalamalar olduğundan, bu ortalamaların standart sapmasının küçük oluşu güveni artırmaktadır. Çalışmada, "Shiraz-Denizli" ve "Sauvignon-Blanc-Umurbey" örneklerinde diğer örneklere oranla daha yüksek Zn olduğu belirlenmiştir.

Nikel Sonuçları;

Nikel (Ni) elementi de esansiyel bir element olduğundan, bitkilerde önemli oranda gözlemlenebilen bir elementtir. Analiz sonuçlarında buna paralel değerler bulunmuştur. Sadece Zn analizlerinde olduğu gibi "Sauvignon-Blanc" örneklerinde Ni diğerlerine göre daha fazladır. Hatta oldukça yüksek derişimler bulunmuştur. Ancak gözlenme sınırının altında değer yoktur. Burada bu duruma çok net bir açıklama getirmek tam olarak olası değildir. Ancak bu durum, şaraplardaki organik asit oranı veya CH_3COOH oluşumunun diğerlerine göre fazlalığına ve üretim süreci esnasında tüm işlemler için kullanılan Cr-Ni çeliklerinden yapılan tanklara bağlanabilir. Asidik ortam Ni ve Zn'nin

fazla çözünmesine ve şaraba karışmasına neden olabilir. Çizelge 4.1 ve 4.2'den net olarak şu sonuç çıkartılabilir: Şaraplar içinde araştırılan metaller arasında bolluk oranlarına göre;



olarak sıralanmıştır.

Esansiyel olmayanlar, sadece antropojenik kirlenme sonucu şaraba karışacağından toprak ve atmosfer kirlenmesinin boyutları hakkında bir fikir vermektedir. Çalışmayla en azından Türkiye'deki şarapların metal içerikleri hakkında ortalama sonuçlar ortaya çıkarılmıştır.

Yukarıdaki verilere göre çizelge 4.1 ve çizelge 4.2 deki sonuçlar çok geneldir. Bu noktada sonuçları üzüm üretim bölgelerine (çizelge 4.4), şarap tiplerine (kırmızı-beyaz) ve üzüm türlerine göre (çizelge 4.5), incelemek daha doğru olacaktır. Firmalara göre yapılan sıralama ise Çizelge 4.6 da verilmiştir. Beyaz ve kırmızı şaraplardaki ortalama sonuçlar ise çizelge 4.5 de verilmiştir. Bu sonuçlara göre; kırmızı şaraplardaki Cd ve Pb miktarları beyaz şaraplara göre daha fazladır. Co, Cr ve Cu miktarları her iki şarap tipinde de karşılaştırılabilir düzeydedir. Mn ve Fe miktarları kırmızı şaraplarda belirgin olarak fazla bulunurken, Ni ve Zn miktarları beyazlarda daha fazla saptanmıştır. Kırmızı şaraplar içerdikleri antosiyanlar bakımından irdelenirse; antosiyaninler polifenolik bileşiklerdir. Demirin fenol ile ve hatta brenzkateşin ile suda çözünür kompleks verdiği uzun yıllardan beri bilinmektedir (Kurtz 1990). Bu nedenle, kırmızı şaraplarda demirin fazla bulunması normaldir. Benzer durum, Mn için de söylenebilir.

Buna karşın beyaz şaraplarda Zn ve Ni nin belirgin oranda fazla bulunması, beyaz şarapların daha asidik olması ile açıklanabilir. Kırmızı şaraplarda esansiyel olmayan elementlerin (Pb ve Cd) fazla bulunması şarapların beyaz veya kırmızı olmasına bağlanamaz. Bu durumu ancak bölge bazında karşılaştırma yaparak açıklayabiliriz.

Çizelge 4.4 Bölgelere göre analiz sonuçları (ppb)

		Elementler									
		Cd		Co		Cr		Cu		Mn	
	Şaraplar	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltil Konsantra
	Ege Bölgesi										
1	2008 Cab. - MK	YÜKSEK	G.S.A.	5,09	4,96	10,66	85,08	1,55	514,66	8,15	500,6
3	2008 Cab. - Büyük	4,08	G.S.A.	0,53	4,34	7,95	63,83	0,64	95,75	4,45	637,9
5	2008 Mer. - Büyük	0,99	G.S.A.	9,65	5,78	6,25	71,39	0,56	72,75	1,52	805,4
9	2008 Shiraz - Çeş.	4,95	G.S.A.	16,90	5,88	2,06	175,01	1,87	385,50	2,16	606,0
14	2008 Cab. - T.S.	0,82	G.S.A.	14,60	2,30	10,42	91,86	2,12	137,14	4,74	873,4
19	2008 Mer. Çeş	6,16	G.S.A.	4,82	4,97	3,18	63,44	2,36	220,32	2,43	979,7
71	Alicante İzmir	3,27	7,42	15,36	5,78	10,79	17,04	YÜKSEK	64,84	12,74	200,0
35	Cabernet Sauvignon Denizli	9,06	G.S.A.	6,39	6,28	5,68	39,31	3,36	48,04	4,88	1591,(
39	Boğazkere Denizli	11,61	G.S.A.	11,65	5,68	6,78	53,51	0,92	47,55	1,76	1470,3
41	Merlot Denizli	19,88	3,77	YÜKSEK	G.S.A.	3,90	25,45	2,61	222,93	7,92	337,1
47	Sultaniye Denizli	11,19	G.S.A.	YÜKSEK	0,82	11,20	7,23	YÜKSEK	29,17	2,91	138,8
61	Çalkarası Denizli	YÜKSEK	0,06	YÜKSEK	4,21	9,59	15,75	16,24	113,91	9,56	220,7
75	Öküzgözü Denizli	3,07	5,92	15,24	G.S.A.	10,14	37,55	3,76	119,78	14,07	258,3
89	Shiraz Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	8,16	13,43	1,46	13,53	1,59	239,45	12,99	121,4
93	Sauvignon Blanc Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	15,97	16,53	YÜKSEK	48,35	0,51	334,67	YÜKSEK	80,7(
	İç Anadolu Bölgesi ve Tokat Yöresi										
11	AÜZF Kalecik Karası	9,53	G.S.A.	6,66	11,76	3,42	137,80	0,44	397,62	2,68	972,7
21	2008 Kalecik Karası 20D8 J8	4,76	G.S.A.	10,01	8,25	1,58	82,95	3,70	110,37	1,79	1822,2
25	2008 Cabernet Sauvignon 10D6 T37	1,58	G.S.A.	1,90	8,39	6,20	74,73	1,96	182,23	10,99	1789,1
27	2008 Kalecik Karası F7 T75	10,62	G.S.A.	1,38	6,23	3,48	99,68	3,07	87,61	10,87	1646,(
31	2008 Kalecik Karası 10D4 T35	5,47	G.S.A.	11,27	11,42	5,69	60,32	4,43	137,80	6,10	1619,(
45	Narince Tokat	14,98	G.S.A.	YÜKSEK	2,14	17,63	8,79	17,57	61,42	4,62	139,3
	Doğu Anadolu Bölgesi ve Diyarbakır Yöresi										
69	Öküzgözü Malatya	YÜKSEK	3,12	YÜKSEK	2,42	4,15	16,77	2,53	46,94	1,35	332,2
23	2008 Öküzgözü F1 T69	0,12	G.S.A.	0,90	9,17	11,21	66,18	0,17	230,03	7,21	1556,3
95	Öküzgözü Elazığ	2,51	G.S.A.	0,17	10,07	13,14	36,03	2,98	160,40	6,94	151,8
29	2008 Boğazkere 1007 T38	8,19	G.S.A.	6,33	15,33	6,15	86,35	3,32	97,87	7,57	1576,2
65	Boğazkere Diyarbakır	YÜKSEK	4,46	11,96	G.S.A.	4,15	35,44	12,61	152,49	6,18	255,3
	Marmara Bölgesi										
77	Üstbağ Merlot	YÜKSEK	4,70	2,15	3,54	8,84	15,20	0,79	388,87	11,76	212,6
79	Cabernet Sauvignon	9,63	G.S.A.	12,18	9,72	10,85	76,43	4,67	525,26	8,69	120,5
81	Chardonnay Umurbey	17,07	G.S.A.	10,42	10,82	2,72	65,66	0,86	232,23	2,70	69,2
87	Sauvignon Blanc Umurbey	13,19	G.S.A.	5,70	9,92	YÜKSEK	21,60	1,92	442,71	YÜKSEK	G.S.A
33	Senso Mürefte	4,97	G.S.A.	11,19	6,88	11,83	54,68	0,52	95,30	0,92	1901,(
43	Cabarnet Sauvignon Tekirdağ	YÜKSEK	4,53	YÜKSEK	G.S.A.	3,96	12,96	18,96	79,55	0,70	164,1
73	Merlot Hamzapınar	13,08	6,48	13,61	G.S.A.	5,51	29,77	YÜKSEK	196,39	2,52	424,2
55	Shiraz Kızılcaterzi	11,41	G.S.A.	15,16	G.S.A.	YÜKSEK	7,75	YÜKSEK	99,19	11,77	176,7
67	Merlot Kızılcaterzi	1,55	660,72	YÜKSEK	3,44	5,83	19,06	2,43	111,33	3,35	288,6
49	Merlot Soğandere	2,35	9,53	1,00	2,37	7,61	16,73	YÜKSEK	115,81	0,76	124,6
51	Grenache Alçıtepe	YÜKSEK	5,80	YÜKSEK	2,09	17,67	8,15	YÜKSEK	89,75	5,57	147,0
59	Shiraz Alçıtepe	YÜKSEK	2,71	YÜKSEK	0,81	9,70	13,38	YÜKSEK	179,28	3,76	206,8
53	Merlot Azmakdere	12,64	11,50	8,88	G.S.A.	8,28	22,61	YÜKSEK	224,23	3,89	187,2
37	Cabernet Sauvignon Biga Bozcaada	0,28	G.S.A.	16,34	7,79	11,01	60,35	1,87	44,81	10,79	1612,(
63	Cabernet Sauvignon Bozcaada	YÜKSEK	1,96	0,47	2,49	3,74	18,05	13,71	93,89	11,40	237,2
57	Cabarnet Sauvignon Sulubehram	6,16	G.S.A.	15,01	G.S.A.	10,69	10,83	4,31	127,96	8,87	237,7
91	Sauvignon Blanc Sulubehram	YÜKSEK	G.S.A.	2,52	12,40	YÜKSEK	34,46	5,18	155,15	YÜKSEK	32,8(

Çizelge 4.5 Üzüm türlerine ve şarap tiplerine göre analiz sonuçları (ppb)

Elementler										
Co		**Cr**		**Cu**		**Mn**		**Ni**		
ama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ort
5,09	4,96	10,66	85,08	1,55	514,66	8,15	500,69	3,33	160,39	
0,53	4,34	7,95	63,83	0,64	95,75	4,45	637,96	2,71	81,07	
14,60	2,30	10,42	91,86	2,12	137,14	4,74	873,48	2,79	137,14	
1,90	8,39	6,20	74,73	1,96	182,23	10,99	1789,33	2,57	206,64	
6,39	6,28	5,68	39,31	3,36	48,04	4,88	1591,07	9,25	65,21	
16,34	7,79	11,01	60,35	1,87	44,81	10,79	1612,91	1,76	88,33	
ÜKSEK	G.S.A.	3,96	12,96	18,96	79,55	0,70	164,10	2,35	150,02	
15,01	G.S.A.	10,69	10,83	4,31	127,96	8,87	237,70	1,78	180,46	
0,47	2,49	3,74	18,05	13,71	93,89	11,40	237,23	10,23	126,81	
12,18	9,72	10,85	76,43	4,67	525,26	8,69	120,56	3,22	820,12	
9,65	5,78	6,25	71,39	0,56	72,75	1,52	805,43	1,98	118,39	
4,82	4,97	3,18	63,44	2,36	220,32	2,43	979,78	3,29	72,29	
ÜKSEK	G.S.A.	3,90	25,45	2,61	222,93	7,92	337,14	10,32	142,00	
1,00	2,37	7,61	16,73	YÜKSEK	115,81	0,76	124,66	3,63	114,63	
8,88	G.S.A.	8,28	22,61	YÜKSEK	224,23	3,89	187,23	7,63	162,27	
ÜKSEK	3,44	5,83	19,06	2,43	111,33	3,35	288,65	4,37	187,30	
13,61	G.S.A.	5,51	29,77	YÜKSEK	196,39	2,52	424,20	2,84	102,84	
2,15	3,54	8,84	15,20	0,79	388,87	11,76	212,62	1,75	355,07	
16,90	5,88	2,06	175,01	1,87	385,50	2,16	606,07	3,80	97,79	
15,16	G.S.A.	YÜKSEK	7,75	YÜKSEK	99,19	11,77	176,75	3,61	87,23	
ÜKSEK	0,81	9,70	13,38	YÜKSEK	179,28	3,76	206,80	5,94	77,91	
8,16	13,43	1,46	13,53	1,59	239,45	12,99	121,40	10,87	1519,04	
6,66	11,76	3,42	137,80	0,44	397,62	2,68	972,72	1,77	351,38	
10,01	8,25	1,58	82,95	3,70	110,37	1,79	1822,21	2,06	258,22	
1,38	6,23	3,48	99,68	3,07	87,61	10,87	1646,08	4,00	88,97	
11,27	11,42	5,69	60,32	4,43	137,80	6,10	1619,66	0,99	510,34	
0,90	9,17	11,21	66,18	0,17	230,03	7,21	1556,80	3,32	107,36	
ÜKSEK	2,42	4,15	16,77	2,53	46,94	1,35	332,28	3,59	68,80	
15,24	G.S.A.	10,14	37,55	3,76	119,78	14,07	258,33	7,94	93,29	
0,17	10,07	13,14	36,03	2,98	160,40	6,94	151,86	10,93	121,26	
6,33	15,33	6,15	86,35	3,32	97,87	7,57	1576,27	1,63	128,91	
11,65	5,68	6,78	53,51	0,92	47,55	1,76	1470,30	1,58	77,30	
11,96	G.S.A.	4,15	35,44	12,61	152,49	6,18	255,38	2,47	116,88	
ÜKSEK	4,21	9,59	15,75	16,24	113,91	9,56	220,76	2,26	86,24	
11,19	6,88	11,83	54,68	0,52	95,30	0,92	1901,07	6,12	90,62	
15,36	5,78	10,79	17,04	YÜKSEK	64,84	12,74	200,01	2,39	122,83	
ÜKSEK	2,09	17,67	8,15	YÜKSEK	89,75	5,57	147,09	1,41	159,01	
5,70	9,92	YÜKSEK	21,60	1,92	442,71	YÜKSEK	G.S.A.	7,34	3605,65	
2,52	12,40	YÜKSEK	34,46	5,18	155,15	YÜKSEK	32,89	5,63	511,53	
15,97	16,53	YÜKSEK	48,35	0,51	334,67	YÜKSEK	80,70	8,53	1029,42	
ÜKSEK	2,14	17,63	8,79	17,57	61,42	4,62	139,31	3,18	45,29	
ÜKSEK	0,82	11,20	7,23	YÜKSEK	29,17	2,91	138,83	8,33	74,79	
10,42	10,82	2,72	65,66	0,86	232,23	2,70	69,25	4,02	457,12	

Elementler						
Cr	**Cu**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**Fe***
53,34	101,17	935,05	132,90	7,24	271,25	2,24
32,96	194,08	419,96	156,85	14,60	490,14	1,83
11,55	225,86	277,76	87,64	18,96	594,70	1,35
95,19	183,35	1515,17	302,23	8,27	205,66	2,55
39,13	139,29	247,49	97,68	5,55	428,25	1,07
58,43	99,30	1100,65	107,70	16,49	276,22	2,26
15,75	113,91	220,76	86,24	17,24	518,32	1,43
54,68	95,30	1901,07	90,62	G.S.A.	183,39	2,03

Çizelge 4.6 Üretim yapan firmalara göre analiz sonuçları (ppb)

	Markalar	Elementler									
		Cd		Co		Cr		Cu		Mn	
		Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyon	Ortalama Standart Sapma	Ortalama Düzeltilmiş Konsantrasyo
	Doluca										
33	Senso Mürefte	4,97	G.S.A.	11,19	6,88	11,83	54,68	0,52	95,30	0,92	1901,07
35	Cabernet Sauvignon Denizli	9,06	G.S.A.	6,39	6,28	5,68	39,31	3,36	48,04	4,88	1591,07
37	Cabernet Sauvignon Biga Bozcaada	0,28	G.S.A.	16,34	7,79	11,01	60,35	1,87	44,81	10,79	1612,91
39	Boğazkere Denizli	11,61	G.S.A.	11,65	5,68	6,78	53,51	0,92	47,55	1,76	1470,30
41	Merlot Denizli	19,88	3,77	YÜKSEK	G.S.A.	3,90	25,45	2,61	222,93	7,92	337,14
43	Cabarnet Sauvignon Tekirdağ	YÜKSEK	4,53	YÜKSEK	G.S.A.	3,96	12,96	18,96	79,55	0,70	164,10
45	Narince Tokat	14,98	G.S.A.	YÜKSEK	2,14	17,63	8,79	17,57	61,42	4,62	139,31
47	Sultaniye Denizli	11,19	G.S.A.	YÜKSEK	0,82	11,20	7,23	YÜKSEK	29,17	2,91	138,83
49	Merlot Soğandere	2,35	9,53	1,00	2,37	7,61	16,73	YÜKSEK	115,81	0,76	124,66
51	Grenache Alçıtepe	YÜKSEK	5,80	YÜKSEK	2,09	17,67	8,15	YÜKSEK	89,75	5,57	147,09
53	Merlot Azmakdere	12,64	11,50	8,88	G.S.A.	8,28	22,61	YÜKSEK	224,23	3,89	187,23
55	Shiraz Kızılcaterzi	11,41	G.S.A.	15,16	G.S.A.	YÜKSEK	7,41	YÜKSEK	99,19	11,77	176,75
57	Cabarnet Sauvignon Sulubehram	6,16	G.S.A.	15,01	G.S.A.	10,69	10,83	4,31	127,96	8,87	237,70
59	Shiraz Alçıtepe	YÜKSEK	2,71	YÜKSEK	0,81	9,70	13,38	YÜKSEK	179,28	3,76	206,80
61	Çalkarası Denizli	YÜKSEK	0,06	YÜKSEK	4,21	9,59	15,75	16,24	113,91	9,56	220,76
63	Cabernet Sauvignon Bozcaada	YÜKSEK	1,96	0,47	2,49	3,74	18,05	13,71	93,89	11,40	237,23
65	Boğazkere Diyarbakır	YÜKSEK	4,46	11,96	G.S.A.	4,15	35,44	12,61	152,49	6,18	255,38
67	Merlot Kızılcaterzi	1,55	660,72	YÜKSEK	3,44	5,83	19,06	2,43	111,33	3,35	288,65
69	Öküzgözü Malatya	YÜKSEK	3,12	YÜKSEK	2,42	4,15	16,77	2,53	46,94	1,35	332,28
71	Alicante İzmir	3,27	7,42	15,36	5,78	10,79	17,04	YÜKSEK	64,84	12,74	200,01
73	Merlot Hamzapınar	13,08	6,48	13,61	G.S.A.	5,51	29,77	YÜKSEK	196,39	2,52	424,20
75	Öküzgözü Denizli	3,07	5,92	15,24	G.S.A.	10,14	37,55	3,76	119,78	14,07	258,33
89	Shiraz Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	8,16	13,43	1,46	13,53	1,59	239,45	12,99	121,40
91	Sauvignon Blanc Sulubehram	YÜKSEK	G.S.A.	2,52	12,40	YÜKSEK	34,46	5,18	155,15	YÜKSEK	32,89
93	Sauvignon Blanc Denizli	YÜKSEK	G.S.A.	15,97	16,53	YÜKSEK	48,35	0,51	334,67	YÜKSEK	80,70
95	Öküzgözü Elazığ	2,51	G.S.A.	0,17	10,07	13,14	36,03	2,98	160,40	6,94	151,86
	Büyülü Bağ (İzmir)										
1	2008 Cab. - MK	YÜKSEK	G.S.A.	5,09	4,96	10,66	85,08	1,55	514,66	8,15	500,69
3	2008 Cab. - Büyük	4,08	G.S.A.	0,53	4,34	7,95	63,83	0,64	95,75	4,45	637,96
5	2008 Mer. - Büyük	0,99	G.S.A.	9,65	5,78	6,25	71,39	0,56	72,75	1,52	805,43
9	2008 Shiraz - Çeş.	4,95	G.S.A.	16,90	5,88	2,06	175,01	1,87	385,50	2,16	606,07
14	2008 Cab. - T.S.	0,82	G.S.A.	14,60	2,30	10,42	91,86	2,12	137,14	4,74	873,48
19	2008 Mer. Çeş	6,16	G.S.A.	4,82	4,97	3,18	63,44	2,36	220,32	2,43	979,78
	Bak Bağcılık (Kalecik)										
21	2008 Kalecik Karası 20D8 J8	4,76	G.S.A.	10,01	8,25	1,58	82,95	3,70	110,37	1,79	1822,21
23	2008 Öküzgözü F1 T69	0,12	G.S.A.	0,90	9,17	11,21	66,18	0,17	230,03	7,21	1556,80
25	2008 Cabernet Sauvignon 10D6 T37	1,58	G.S.A.	1,90	8,39	6,20	74,73	1,96	182,23	10,99	1789,33
27	2008 Kalecik Karası F7 T75	10,62	G.S.A.	1,38	6,23	3,48	99,68	3,07	87,61	10,87	1646,08
29	2008 Boğazkere 1007 T38	8,19	G.S.A.	6,33	15,33	6,15	86,35	3,32	97,87	7,57	1576,27
31	2008 Kalecik Karası 10D4 T35	5,47	G.S.A.	11,27	11,42	5,69	60,32	4,43	137,80	6,10	1619,66
	Umurbey Şarapçılık (Tekirdağ)										
77	Üstbağ Merlot	YÜKSEK	4,70	2,15	3,54	8,84	15,20	0,79	388,87	11,76	212,62

Çizelge 4.5'den de görülebileceği gibi; tüm kırmızı şarap çeşitlerinde (Cabernet, Merlot, Shiraz, Kalecik Karası, Öküzgözü, Boğazkere, Çalkarası, Cinsault, Alicante ve Grenache) incelenen tüm metaller, Mn dışında, birbiri ile karşılaştırılabilir miktarda bulunmuştur. Hemen hemen tüm örneklerde, Co 2-10 ppb arasında, esansiyel olmayan Cd ve Pb ise ya gözlenebilme sınırının altında ya da 20 ppb'yi geçmeyecek şekilde birikmiştir. Ancak Cu, Ni, Zn yani esansiyel olanların bulunan derişimleri birbirine yakındır. Mn derişimleri arasında ise büyük farklılıklar gözlenebilmektedir. Ancak benzer şekilde bitkilerde Mn analizine yönelik pek çok çalışmada da Mn derişimleri genelde çok büyük farklılıklar göstermektedir.

Sonuçlar genel olarak incelenirse;

$$Fe > Mn \geq Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > Co > Cd$$

şeklinde sıralandıkları görülür.

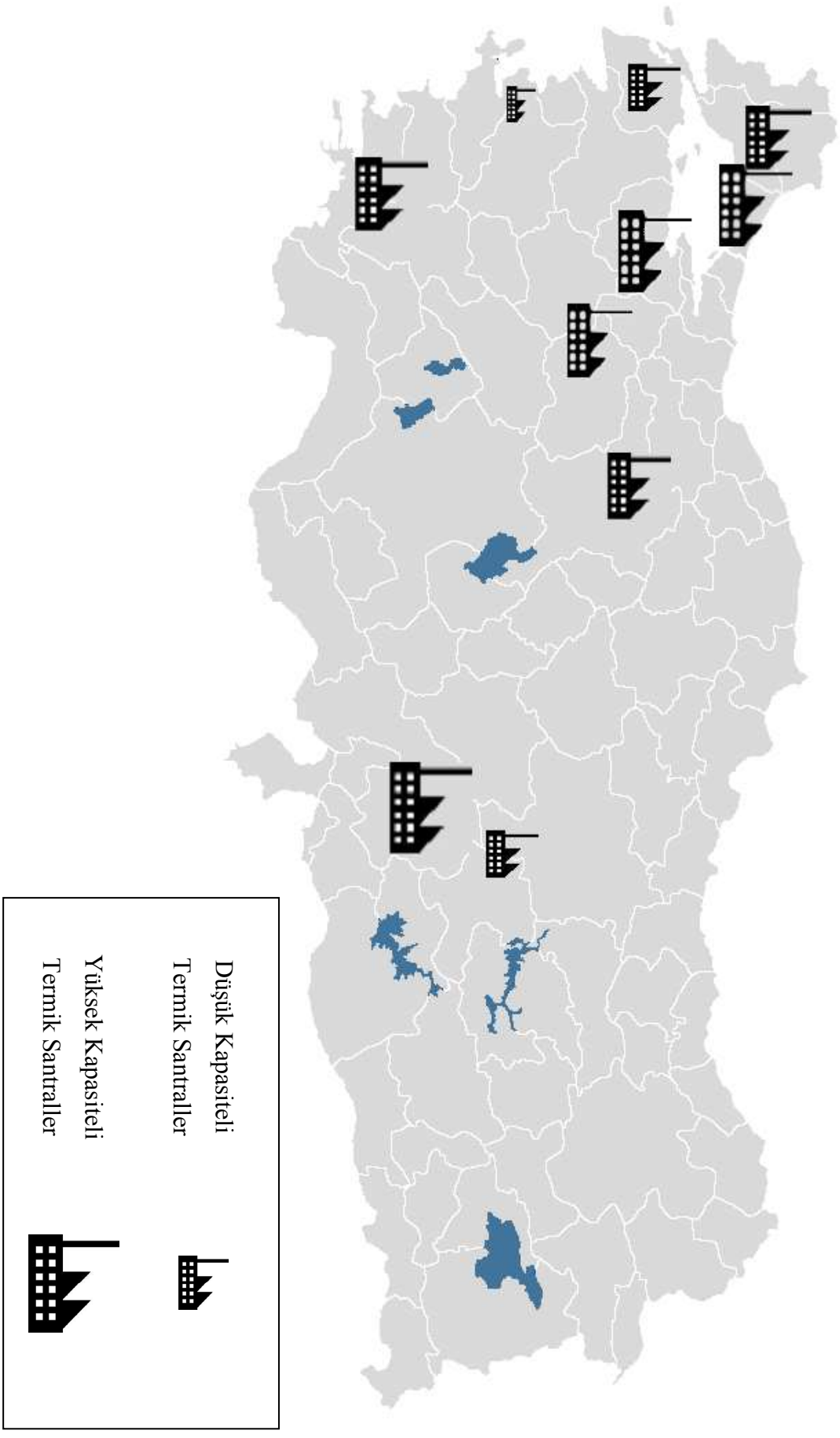
Bazı örneklerde ise Mn-Zn arasında bir ilişki olup olmadığı anlaşılamamıştır. Kırmızı şaraplarda genel olarak Mn miktarının yüksek bulunduğu örneklerde (Cabernet, Kalecik Karası, Boğazkere, Cinsault) Zn derişimi düşük, Zn derişiminin yüksek bulunduğu örneklerde (Shiraz, Öküzgözü, Çalkarası, Alicante, Grenache) ise Mn derişimi daha düşük bulunmuştur.

Zn ile Mn arasında bir ilişki olup olmadığı ise bu verilerle doğrudan açıklanamaz. Çalışmanın daha çok sayıda örnekle yinelenmesi daha doğru bir hükme götürebilir.

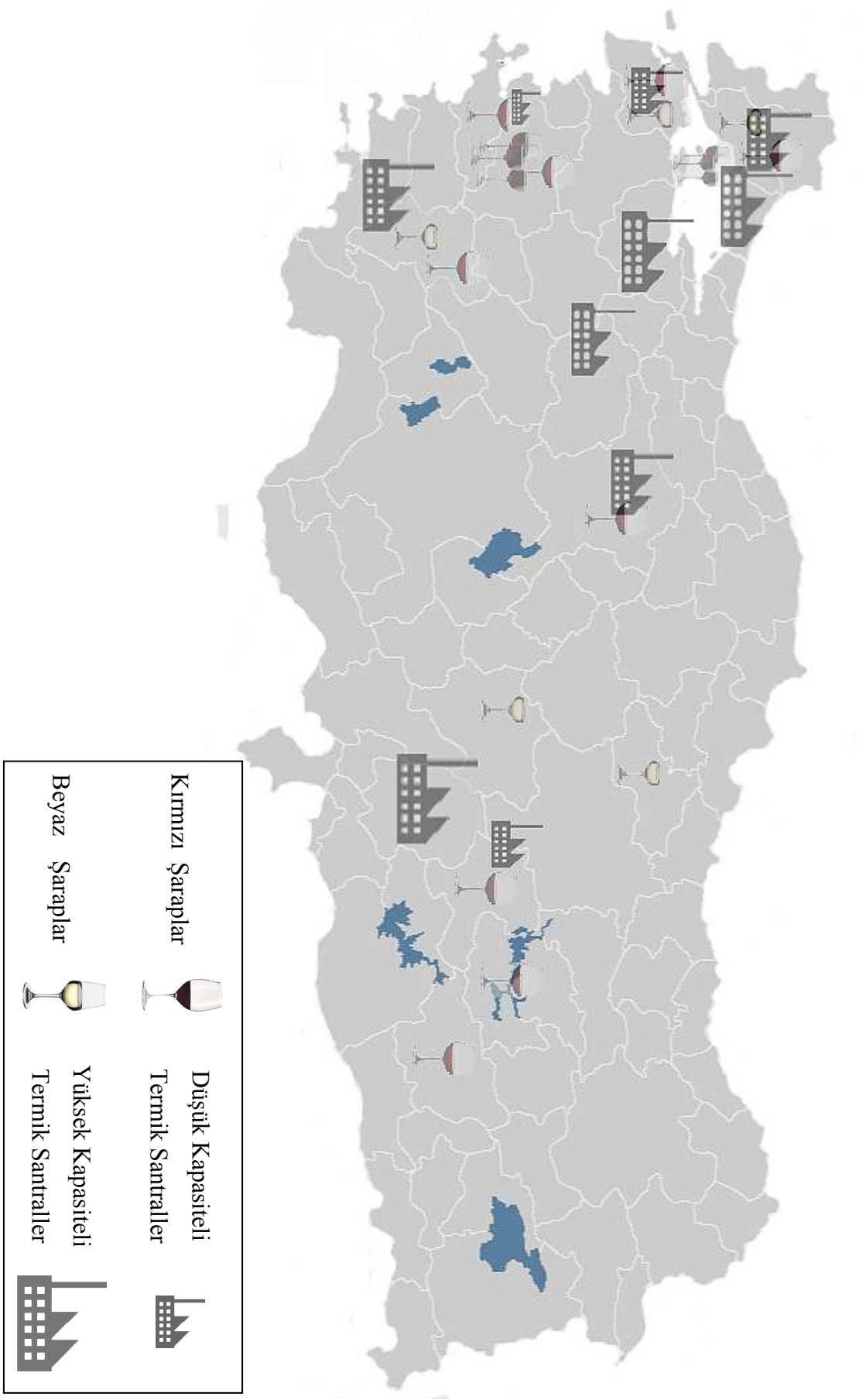
Beyaz şaraplarda ise; durum biraz daha değişiktir. Bu şaraplarda Cd ve Pb hiç gözlenmemiştir. Diğer elementlerin derişimlerinde yayılma daha fazladır. Beyaz şarap örneklerinde Zn ve Ni elementlerindeki yükseklik de hemen göze çarpmaktadır. Zn ve Ni elementlerinin derişimlerindeki bu yükseklik, Sauvignon Blanc ve Chardonnay çeşitlerini diğerlerinden ayırmaktadır. Bu durumda, sıralamada biraz değişiklik olmaktadır;

$$Fe > Zn > Ni > Cu \geq Mn > Cr > Co > Pb \geq Cd$$

Sıralamanın bu şekilde olması, beyaz şarapların daha asidik olması şeklinde yorumlanabilir. Üretim ve dinlendirme süreleri boyunca asidik şarapların, Ni ve Zn elementlerini daha çok çözdüğü şeklinde bir açıklama yapılabilir. Çizelge 4.6'da şarap örneklerinin temin edildiği 5 üretici firmadan elde edilen şaraplarda bulunan ortalama değerler görülmektedir. İki firma Marmara Bölgesinden (İstanbul-Tekirdağ), bir firma Ege Bölgesinden (İzmir) ve iki üretici firma Orta Anadolu Bölgesinde (Kalecik-Ankara merkez) konumlanmıştır. Esansiyel olmayan elementlerden olan Cd ve Pb için Marmara Bölgesi birinci sırada yer almaktadır. İzmir ve Orta Anadolu ise bu konuda ikinci plandadır. Ancak her iki elementin de, ana emisyon kaynağının bacalı endüstriye bağlı yoğuşma olduğu düşünülürse, en yoğun endüstriyel bölge olan Marmara'da sonuçların yüksek bulunması doğaldır. Termik santraller de büyük Cd emisyonu noktalarıdır. Türkiye'deki Termik santrallerin yoğunlukları aşağıda şekil 4.1'de gösterilen haritada şematik olarak görülmektedir. Şekil 4.2'de de üzüm seçilen bölgelerle, termik santrallerin yerleri birlikte verilmiştir. Sonuçlar bu bakımdan irdelendiğinde de ağır metal yükünün sanayi ile paralel olarak attığı sonucuna bizi götürmektedir.



Şekil 4.1 Türkiye'deki termik santrallerin yoğunlukları



Şekil 4.2 Üzüm seçilen bölgelerle, termik santrallerin yerleri

Türkiye'nin yoğun santral bölgesi, İstanbul-Bursa, Çanakkale-Elbistan'dır. İzmir'de ise gücü kısmen küçük bir santral olduğundan ve İzmir'e en yakın santral Yatağan olduğundan, İzmir'de İstanbul'a oranla daha az Cd birikimi beklenebilir. Ayrıca Boz Dağlar ve Aydın Dağları denize dik olduklarından Yatağan'dan gelebilecek Cd buharlarının önünü keserler. Biga-Çan Bölgesi'nden ise İzmir'e Cd buharı içeren rüzgarların oluşması daha zordur. Çünkü bölgedeki hakim rüzgar tam tersi yöndedir. Benzer durum Tavşanlı ve Soma Santralleri için de geçerlidir. Ankara civarında ise; sadece Çayırhan Termik Santrali devrede olup, bu santralin dumanları da Balaban Dağları sayesinde Ankara'ya ulaşamaz. Tokat civarında büyük güçte termik santral ve yoğun endüstrinin olmaması ve Narince çeşidinde ağır metal derişimlerinin kısmen düşük olması bu düşünceyi desteklemektedir. Cd için de bu yorum yapılabilir. Ancak Pb elementinde durum farklıdır. Bunun sebebi motorlu taşıtların egzoz dumanlarının ikinci bir Pb kaynağı olmasıdır. Dolayısıyle bu yorum Pb için tam olarak geçerli olmayabilir.

"Bak Bağcılık" ve "Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi" şarap örneklerinde ise; Mn derişiminin yüksekliği dikkati çekerken, Umurbey şaraplarında; Zn ve Ni derişimlerinin fazlalığı görülmektedir.

Bulduğumuz sonuçları genel olarak irdeleyecek olursak;

1- Ülkemizin Tokat, Malatya-Elazığ, İzmir-Denizli, Çanakkale-Tekirdağ ve Ankara havalisinde yetiştirilen üzümlerde, literatür ile karşılaştırıldığında, bir ağır metal kirlenmesi şimdilik mevcut değildir. Örneklerde, birkaç istisna dışında, gözlenen derişimler, içme suyu standardının (TS 266) belirttiği sınır değerlerin altındadır (Bliefert 2004). Ancak birkaç beyaz şarap örneğinde Zn ve Ni derişimleri, bu standartta belirtilen sınır değerleri aşmıştır.

2- Şarap öneklerinde bulunan metal iyonu derişimleri, esansiyel metallerin bitkilerde bulunma oranlarına paralel olarak tespit edilmiştir. Çalışmada genel olarak;

$$Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > Co > Cd$$

şeklinde bir sıralama ortaya çıkmıştır. Ancak bazı asitçe zengin şarapların ve üretim sürecinde kullanılan bazı tekniklerin Zn ve Ni elementlerinin derişimini arttırabildiği yorumu yapılabilir.

3- Şarap örneklerinin tümünde Cd yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla Cd kirlenmesi, üzümlerimizde mevcut değildir. Ancak Pb elementi, motorlu taşıtlardan ve asit yağmurlarından dolayı da yayılabildiği için, Pb kirlenmesi biraz daha karışık bir durumdur. Özellikle termik santrallerin cam ve çimento endüstrilerinin Cd emisyonuna katkısı çalışma sonuçlarında görülmektedir.

4- Firmaların üretimleri sırasında, şaraba geçen metal iyonlarını net tespit etme olanağı yoktur çünkü üretim tesisi ile üzümün yetiştiği yer birçok işletmede farklıdır. Bu amaç için özel üretim yapmak veya iz radyoizotop takibi yapmak gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Ajtoni, Z., Szoboszlai, N., Susko, E.K., Mezei, P., György, K., Bencs, L. 2008. Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of Arsenic, Cadmium, Copper and Lead content, Talanta (76), 627-634.

Akman, S. 1988. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Uygulamalar, Spektroskopi Sayfa: 88, KTÜ, Basımevi, Trabzon.

Alvarez, M., Moreno, I.M., Jos, A.M., Camean, A.M., Gonzalez, A.G. 2007. Study of mineral profile of montilla moriles "fino" wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods, Journal of food composition and analysis, (20), 391-395.

Bertini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J., Valentine, J.S. 1994b. Bioinorganic chemistry, University Science Books Mill Valley California, pp 37-106.

Bertini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J., Valentine, J.S. 1994c. Bioinorganic chemistry, University Science Books Mill Valley California, pp 168-170.

Bertini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J., Valentine, J.S. 1994a. Bioinorganic chemistry, University Science Books Mill Valley California, p 508.

Bliefert, C. 2004. Umweltchemie. Drilte, Aktualisierte Auflage Wiley-UCH, pp 354-355.

Bliefert, C. 2004. Umweltchemie. Drilte, Aktualisierte Auflage Wiley-UCH, pp 290-304.

Chrıstıan, G.D., Feldman, F.J. 1970. Atomik Absorption Spectrometry Applications. JhonWileyand Sons Inc. , New York.

Cresser, M.S. 1994. Flame Spectromeri in Environmental Chemical Analysis. The Royal Society of Chemistry, Chambridge.

Çağlar, P. 1980. Potansiyel Kontrollü Elektrolizle Grafit Üzerinde Biriktirilen Elementlerin AAS ile Tayini. H.Ü. Mezuniyet Sonrası Eğitim Fakültesi, Doktora Tezi, Ankara.

Çelik, F. 2007. Bazi Liken Ve Karayosunlarinda Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Eser Element Tayini, Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.

Dalton, E.F. and Malanoski, A.J. 1971. Determination of arsenic by atomic absorption by arsine generation into an argon-hydrogen entrained air flame. At Absorption Newslett, 10; 92.

Dinçer, F.N. 1999. İnsan Doku ve Sıvılarında Hidrürü Oluşturabilen Bazı Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Analizinde Hidrür Oluşturmalı Yöntem ve Zeeman Etkili Elektrotermal Yöntemlerin Karşılaştırılması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.

Dugo, G., Pera, L.L., Pellicano, T.M., Bella, G.D., D'Imperio, M. 2005. Determination of some inorganic anions and heavy metals in D.O.C. Golden and Amber Marsala wines: Statistical study of the influence of ageing period, colour and sugar content, Food Chemistry, (91), 355-363.

Ebdon, L. 1982. An Introduction Atomic Absorption Spectroscopy. Heyden, London.

Elçi, L. 1983. Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini. H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Bilim Uzmanlığı Tezi, Ankara.

Fernandez, F.J. and Manning, D.C. 1971. Determination of arsenic at submicrogram levels by atomic absorption spectrometry. At Absorption Newslett., 10; 86.

Fiket, Z., Mikac, N., Kniewald, G. 2011. Arsenic and other trace elements in wines of Eastern Croatia, Food Chemistry, (126), 941-947.

Galgano, F., Favati, F., Caruso, M., Scarpa, T., Palma, A. 2008. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance, Food science and technology, (41), 1808-1815.

Goulden, P.D. and Brooksbank, P. 1974. Automated atomic absorption determinationsof arsenic, antimony, and selenium in natural waters. Anal Chem, 46; 1431.

Griffin, H.R., Hocking, M.B. and Lowery, D.G. 1975. Arsenic determination in tobacco by atomic absorption spectrometry. Anal Chem, 47; 229.

Heinz, A., Reinhardt, G.A. 1996. Chemie und umwelt. 4. Aktual Isierte und Erweiterte Auflage, Vieweg, pp 233-235.

Hider, R.C., Choudhury, R., Rai, B.L., Dehkordi, L.S., Singh, S. 1996. Desing of orally iron chelators, Acta Haematol, 95, pp 6-12.

Holak, W. 1969. Gas-sampling technique for arsenic determination by atomicabsorption spectrophotometry. Anal Chem, 41; 1712.

Kaim, W., Schwederski, B. 2004. Bioanorganische chemie, 4. Auflage, Teubner, p 7.

Kaim, W., Schwederski, B. 2004. Bioanorganische chemie, 4. Auflage, Teubner, p 40-47.

Kaim, W., Schwederski, B. 2004. Bioanorganische chemie, 4. Auflage, Teubner, p 1-38.

Kaim, W., Schwederski, B. 2004. Bioanorganische chemie, 4. Auflage, Teubner, p 248-268.

Kaim, W., Schwederski, B. 2004. Bioanorganische chemie, 4. Auflage, Teubner, p 355-356.

Karadjova, I., Izgi, B., Gucer, S. 2002. Fractination and speciation of Cu, Zn and Fe in wines samples by atomic absorbsion spectrometry, Spectrochimica Acta, Part B (57), 581-590.

Kaya, FND., Atakol, O., Dincer, SL., 2007. Comparison of hydride generation atomic absorption and electrothermal atomic absorption techniques for determination of lead in blood. Trace Elements And Electrolytes, 24, 19-24.

Kurtz Jr., D.M. 1990. Oxo- and hydroxo- bridgeddiiron complexes, Chem. Rev., 90 pp 585-606.

Lara, R., Cerutti, S., Salonia, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D. 2005. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES, Food and chemical toxicology, (43), 293-297.

Lopez, F.F., Cabrera, C., Lorenzo M.L. 1998. Aliminium Levels in Wine, Beer and Other Alcoholic Beverages Consumed in Spain. Sayfa:1-9. Granada, Spain.

McDaniel, M, Shendrikar, A.D., Reiszner, K.D. and West, P.W. 1976.

Concentration and determination of selenium from environmental samples. Anal Chem, 48; 2240.

Metcalfe, E. 1978. Atomic Absorpsion Spectrometry and Emission Spectrometry, John Wiley and Sons Inc., Chichester.

Monasterio, R.P., Wuiloud, R.G. 2009. Trace level determination of Cadmium in wine by on-line preconcentration in a 5-Br-PADAP functionalized wool-packed microcolumn coupled to flame atomic absorption spectrometry, Talanta, (79), 1484-1488.

Moreno, I.M., Weller, D.G., Gutierrez, V., Marion, M., Camean A.M., Gonzalez A.G., Hardisson A. 2008. Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn, in Red Wine Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy: Evaluation of Preliminary Sample Treatments. Microchemical Journal 88. Sayfa:56-61.

Mutic, J., Manojlovic, D., Kovacevic, R., Trifunovic, J., Amaizah, N.R., Ignjatovic, L. 2011. Feasbility of the internal standardization in direct determination of Arsenic in wine samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Microchemical Journal, (98), 11-14.

Nikolakaki, S.G., Kontos, N.K., Katsanos, A.A. 2002. Trace element analysis of Cretan wines and wine products, The science of the total environment, (285), 155-163.

Orheim, R.M. and Bovee, H.H. 1974. Atomic absorption determination of nanogram qantities of arsenic in biological media. Anal Chem, 46; 921.

Özgünen, T., Üstdal, M. 1997. Hekimlikte Biyokimya, Barış kitapevi, pp101-108, İstanbul.

Özgünen, T., Üstdal, M. 1997. Hekimlikte Biyokimya, Barış kitapevi, 32, İstanbul.

Paneque, P., Sotomayor, M.T.A., Gomez, I.A. 2009. Metal content in "Oloroso" sherry wines and their classification according to provenance, Food Chemistry, (117), 302-305.

Pinta, M. 1978. Modern Methods for Trace Element Analysis Ann Arbor Science Publishers, 3. Edition, Michigan.

Pollock, E.N. and West, S.J. 1972. Determination of antimony at submicrogram levels by atomic absorption spectrophotometry. At Absorption Newslett, 11; 104.

Pollock, E.N. and West, S.J. 1973. Generation and determination of covalent hydrides by atomic absorption. At Absorption Newslett, 12; 6.

Riganakos, A. K. 2003. Comparative Spectrophotometric Determination of the Total Iron Content in Various White and Red Greek Wines, Sayfa:637-643.

Rodrigues, S.M., Otero, M., Alves, A.A., Coimbra, J., Coimbra, M.A., Pereira, E., Duarte, A.C., 2011. Elemental Analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin, Journal of Food Composition and Analysis, (24), 548-562.

Sarıkaya, Y. 1997. Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, 928-930, Ankara.

Sauvage, L., Frank, D., Stearne, J., Millikan, M.B. 2002. Trace metal studies of selected white wines: an alternative approach, Analytica Chimica Acta, (458), 223-230.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2001. Principles of instrumental analysis, Saunders College Publishing, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık, pp 192-227.

Smith, J.L. 1976. Trace Elements in Human Health and Disease. Academic Pres, New York.

Spiro, T.G., Stigliani, W.M. 1996a. Chemistry of the environment, Prentice Hall, pp 311-329.

Spiro, T.G., Stigliani, W.M. 1996b. Chemistry of the environment, Prentice Hall, pp 322-323.

TS 266, Türk Standardı, İnsani Tüketim Amaçlı Sular, Kabul Tarihi: 29.04.2005, Konfirme Tarihi: 30.11.2010.

Welz, B. 1985. Atomic Absorption Spectrometry. Federal Republic of Germany, 43- 44, 69-75, 294- 295, 353-354, Weinheim, Germany.

Yamamoto, Y. and Kumamaru, T. 1976. Determination of ppb levels of cadmium, lead, and copper in water by carbon-tube flameless atomic absorption spectrophotometry combined with APDC-MIBK (ammonium pyrollidine dithiocarbamate-methyl isobutyl ketone) extraction. Z. Anal. Chem, 281; 353

Yıldız, A., Genç, Ö. 1993. Enstrümantal Analiz. Hacettepe Üniversitesi Basımevi,181-205, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İbrahim Mert ALKIŞ

Doğum Yeri : Burdur

Doğum Tarihi : 27.09.1984

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : M.E.V. Özel Köksal Toptan Lisesi, 1998-2002

Lisans : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü 2003-2007

Yayınları

R. Ertan Anlı and Mert Alkış. Ochratoxin A and Brewing Technology: A Review, J. Inst. Brew., 2010, 116(1), 23–32.