

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PEKMEZ ÖRNEKLERİNDE
VİTAMİN VE MİNERAL TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İDİL KARACA
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. F. Zehra KÜÇÜKBAY**

MALATYA – 2009

**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PEKMEZ ÖRNEKLERİNDE
VİTAMİN VE MİNERAL TAYİNİ**

İDİL KARACA

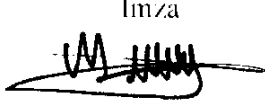
Danışman Öğretim Üyesi: Yrd. Doç. Dr. F. Zehra KÜÇÜKBAY


**Bu Araştırma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından 2007/05 proje numarası ile desteklenmiştir.**


MALATYA – 2009

Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Analitik Kimya Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı Prof.Dr.Mehmet YAMAN 

Danışman Yrd.Doç.Dr.Zehra KÜÇÜKBAY 

Üye Yrd.Doç.Dr.Mustafa KARAKAPLAN 

ONAY :

Bu tez, İnönü Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu...../...../2009 tarih ve 2009/.....sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Ali OTLU
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, değerli bilgileri ile bana yön veren Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. F. Zehra Küçükbay'a sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Tez aşaması boyunca manevi desteğini sonuna kadar aldığım değerli arkadaşım Arş. Grv. Ebru Kuyumcu, Sürgü Meslek Yüksekokulu Müdürü Öğr.Grv. Hasan Yazlak ve çalışmalarım boyunca analiz aşamasında yardımlarını esirgemeyen İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uzmanı Onur Özgül'e teşekkür ederim.

Son olarak, akademik anlamda ilerlemem için beni teşvik eden ve çalışmalarım süresince her türlü fedakarlığı gösteren, büyük bir sabırla bana destek ve moral veren sevgili aileme çok teşekkür ederim.

ÖZET

PEKMEZ ÖRNEKLERİNDE VİTAMİN VE MİNERAL TAYİNİ

Pekmez, ülkemizde üretilen geleneksel bir gıda maddesidir. Sunulan bu çalışmada, çeşitli pekmez numunelerinin (andız, dut, hurma, kayısı, keçiboynuzu, üzüm, beyaz zile) bazı eser element, mineral ve vitamin konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesi ve bunun yanında beslenme açısından öneminin vurgulanması amaçlandı.

Pekmez numuneleri, Malatya Organize Sanayinde üretim yapan Şitoğlu Gıda Fabrikasından, yerel marketlerden ve üretimin aile işletmeciliği şeklinde yapıldığı evlerden temin edildi.

Sunulan çalışmada, kuru yakma, yaş yakma ve mikrodalga ile parçalama yöntemlerinin performansları karşılaştırıldı. Önerilen metodun doğruluk ve kesinlik gibi analitik özellikleri Sertifikalı Referans Madde tarafından test edilerek doğrulandı.

Pekmez numunelerindeki eser element, mineral içeriğini belirlemek için Alev/Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanıldı. Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na ve Zn elementleri Alevli-AAS ve element içeriği µg seviyesinde olan Al, Cr, Ni, Pb ve Se gibi elementler ise GF-AAS de pirolitik kaplı grafit tüpler yardımı ile analizlendi.

Vitamin analizleri için öncelikle, pekmez numuneleri içerisinde bulunan suda çözünen vitaminleri yağda çözünen vitaminlerden ayırmak amacı ile örnek hazırlama metotlarından biri olan Katı Faz Ekstraksiyon metodundan yararlanıldı. Sonrasında vitamin içerikleri Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi ile analizlendi.

Çalışmada, pekmez numunelerinde suda ve yağda çözünen vitaminlerin eşzamanlı bir ayırımı denendi. Pekmez numunelerinde mevcut olan vitaminlerin iki kısma ayırımında ve biyolojik matrikslerin uzaklaştırılmasında bir ön işlem tekniği olarak Katı-Faz Ekstraksiyonu kullanıldı. Daha sonra, Diod Serisi Dedektör (DAD) bağlı Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi ile analizleri gerçekleştirdik.

Elde edilen sonuçların ışığında pekmez; insanların temel gereksinimlerinin başında gelen beslenme ihtiyacı açısından yeterli miktar ve kalitede besin alımına destek olabilecek element ve vitaminleri yoğun olarak içerdiği gözlemlendi. Bu nedenle, çocukluğumuzdan beri yediğimiz geleneksel yiyeceklerimiz arasında yer alan pekmezi diyetimize dahil etmek gerekliliği tarafımızdan önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Pekmez, Mineral, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, Vitamin, Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi.

ABSTRACT
DETERMINATION OF VITAMIN AND MINERAL IN FRUIT JUICE
CONCENTRATES

Fruit juice concentrates (pekmez) is one of the traditional food product being produced in our country. The purpose of the present study was to determine the concentration levels of some trace elements, minerals and vitamin of the various fruit juice concentrates samples (grape, mulberry, apricot, date, harnup, juniper, white zile) and to emphasis the importance in terms of the nutrition.

Fruit juice concentrates samples purchased from Şitoğlu Food Factory manufacturing in the Malatya Industrial Zone, local markets and the houses producing as family business.

The performance of digestion procedures including dry ashing, wet ashing and microwave digestion was compared in the presented work. The analytical characteristics of the proposed method, the accuracy and precision were tested and verified by a certified reference material.

Flame / Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrofotometry was used for the determination of trace elements, mineral contents in fruit juice concentrates samples. The elements such as Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na and Zn were analysed by Flame AAS and the elements content on μg level, such as Al, Cr, Ni, Pb and Se were analysed by pyrolytic covered the graphite tubes on GF-AAS.

In the present work, a simultaneous determination of water soluble vitamins and fat soluble vitamins in fruit juice concentrates samples are attempted. Solid Phase Extraction was used as a pretreatment technique of biological matrices and also as an isolation method of the two fractions of vitamin, in case the two fraction of vitamins exist in the sample. Afterwards, we attempted to analyse water and fat soluble vitamins by High Performance Liquid Chromatography coupled with a diode array dedector (HPLC-DAD).

It has been observed that the fruit juice concentrates is one of the main requirements and has sufficient elements and vitamins in good quality and amount intensively to supply the nutrition need in the light of the results. Therefore the fruit juice concentrates, we have been eating since our childhood, is should be put into our diet.

Key Words: Fruit juice concentrates, Mineral, Atomic Absorption Spectrofotometer, Vitamin, Solid Phase Extraction, High Performance Liquid Chromatography.

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ASBTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. PEKMEZ.....	2
2.2. ÜRETİMİ	3
2.2.1. Sıvı Pekmez Yapımı.....	3
2.2.1.1. Tatlı Sıvı Pekmez Yapımı	3
2.2.1.2. Ekşi Sıvı Pekmez Yapımı	6
2.2.2. Katı Pekmez Yapımı	6
2.2.2.1. Zile Pekmezinin Yapılması.....	6
2.3. ÇEŞİTLERİ.....	8
2.3.1. Andız (Ardıç) Pekmezi).....	8
2.3.2. Dut Pekmezi	9
2.3.3. Hurma Pekmezi.....	9
2.3.4. Kayısı Pekmezi	10
2.3.5. Keçiboynuzu Pekmezi.....	10
2.3.6. Üzüm Pekmezi	11
2.4. MİNERALLER.....	12
2.4.1. Alüminyum (Al).....	12
2.4.2. Bakır (Cu)	13
2.4.3. Çinko (Zn).....	13
2.4.4. Demir (Fe).....	14
2.4.5. Kalsiyum (Ca).....	14
2.4.6. Krom (Cr).....	15

2.4.7. Kurşun (Pb).....	15
2.4.8. Magnezyum (Mg)	15
2.4.9. Manganez (Mn).....	16
2.4.10. Nikel (Ni)	16
2.4.11. Potasyum (K)	17
2.4.12. Selenyum (Se).....	17
2.4.13. Sodyum (Na).....	17
2.5. VİTAMİNLER.....	20
2.5.1. Vitaminlerin Kaynakları.....	21
2.5.2. Vitamin Gereksinimini Etkileyen Faktörler.....	22
2.5.3. Vitaminlerin Sınıflandırılması	22
2.5.3.1. Suda Çözünen Vitaminler	22
2.5.3.1.1. Tiamin (B ₁ Vitamini)	22
2.5.3.1.2. Riboflavin (B ₂ Vitamini).....	23
2.5.3.1.3. Niasin (B ₃ Vitamini)	23
2.5.3.1.4. Pantotenik Asid (B ₅ Vitamini)	23
2.5.3.1.5. Piridoksin (B ₆ Vitamini)	24
2.5.3.1.6. Biotin (B ₈ Vitamini).....	24
2.5.3.1.7. Folik Asid (B ₉ Vitamini).....	24
2.5.3.1.8. Siyanokobalamin (B ₁₂ Vitamini)	24
2.5.3.1.9. Askorbik Asid (C Vitamini).....	25
2.5.3.2. Yağda Çözünen Vitaminler.....	25
2.5.3.2.1. Retinol (A Vitamini)	25
2.5.3.2.2. Kalsiferol (D Vitamini).....	26
2.5.3.2.3. Tokoferol (E Vitamini)	26
2.5.3.2.4. Filokinon (K Vitamini)	26
2.6. ÖRNEK HAZIRLAMADA KATI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU	33
2.6.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE).....	34
2.6.1.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) Kartuşu.....	36
2.6.1.2. SPE Metodunda Maddelerin Ayrılma Prensipleri	39
2.6.1.3. SPE Metodunun Avantajları	40
2.6.1.4. SPE Metodunun Başlıca Kullanım Yerleri	41

2.7. YÜKSEK BASINÇLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ	42
2.7.1. Çözücü Dağıtma Sistemi.....	44
2.7.2. Kolonlar	47
2.7.3. Dedektörler.....	55
2.7.4. HPLC Kullanırken Alınması Gereken Önlemler	57
2.7.4.1. Hareketli Faz Çözücüler İçin Önlemler	57
2.7.4.2. Kolon Kullanımı İçin Önlemler	58
2.7.4.3. Dedeksiyon Sisteminin Korunması.....	59
2.7.5. Örnek Hazırlanması	59
2.8. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	60
2.8.1. Alev Atomlaştırma (F-AAS).....	61
2.8.2. Elektrotermal Atomlaştırma (ET-AAS).....	62
2.8.3. Hidrür Atomlaştırma (HG-AAS)	63
2.8.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Girişimler.....	64
2.8.4.1. Spektral Girişimler	64
2.8.4.1.1. Çift-Çizgi Düzeltme Yöntemi	65
2.8.4.1.2. Sürekli-Işın Kaynağı İle Düzeltme Yöntemi.....	65
2.8.4.1.3. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme Yöntemi.....	66
2.8.4.1.4. Kaynak Atom Absorpsiyonu Üzerine Kurulan Düzeltme Yöntemi	67
2.8.4.2. Kimyasal Girişimler	68
2.8.4.2.1. Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu	68
2.8.4.2.2. Ayrışma Dengeleri	69
2.8.4.2.3. İyonlaşma Dengeleri	70
2.9. MİKRODALGA İLE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME İŞLEMİ.....	70
2.9.1. Mikrodalga Işınlr	71
2.9.2. Mikrodalganın Gıda Maddesi İle Etkileşimi.....	73
2.9.3. Mikrodalga İle Isıl İşlem Uygulamasının İnsan Sağlığı Açısından Güvenirliği.....	74
2.9.4. Mikrodalga İle Isıl İşlem Uygulanan Gıdanın Besin Değerindeki Değişim	74
2.9.5. Mikrodalga Uygulamasının Avantajları.....	75
2.9.6. Mikrodalga Uygulamasının Dezavantajları	75
3. MATERYAL VE METOD	77
3.1. Materyal	77

3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Aletler	77
3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Diğer Yardımcı Aletler.....	78
3.1.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	78
3.2. Metot	80
3.2.1. Pekmezde Ölçülen Bazı Parametreler	80
3.2.1.1. pH Tayini	80
3.2.1.2. Toplam Kül Tayini.....	80
3.2.1.3. Çözünür Katı Madde Miktarı (°Brix) Tayini	81
3.2.1.4. Viskozimetre Tayini.....	82
3.2.2. Çözünürleştirme İşlemleri ve Eser Element-Mineral Tayinleri.....	83
3.2.2.1. Yaş Yakma Metodu İle Çözünürleştirme.....	86
3.2.2.2. Kuru Yakma Metodu İle Çözünürleştirme.....	87
3.2.2.3. Mikrodalga Enerjisi İle Çözünürleştirme.....	87
3.2.3. Vitamin Tayin Metodu.....	89
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	92
4.1. Pekmez Numunelerinin pH Değerleri.....	92
4.2. Pekmez Numunelerinin % Toplam Kül Değerleri.....	92
4.3. Pekmez Numunelerinin Suda Çözünür Katı Madde (°Brix) Değerleri.....	93
4.4. Pekmez Numunelerinin Viskozite Değerleri	94
4.5. Pekmez Numunelerinin Mineral İçerikleri İçin Elde Edilen Bulgular.....	95
4.6. Pekmez Numunelerinin Vitamin İçerikleri İçin Elde Edilen Bulgular.....	101
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
A-DVB	: Akrilik asit divinilbenzen
DAD	: Diod serisi dedektör
DVB	: Stirendivinilbenzen
EDTA	: Etilen daimin tetra asetik asit
ET-AAS	: Elektrotermal atomlaştırma
F-AAS	: Alev atomlaştırma
FAD	: Flavin adenin dinükleotid
FMN	: Flavin monolükleotid
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi – kütle spektrofotometresi
HG-AAS	: Hidrür atomlaştırma
HMF	: Hidroksimetilfurfural
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
LC	: Sıvı kromatografisi
MA-DVB	: Metakrilik asit divinilbenzen
NAD	: Nikotinamid adenin dinükleotid
NADP	: Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PCB	: Poliklorlu bifeniller
RBP	: Renitol bağlayıcı protein
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
SRM	: Standart referans madde
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.6.1. SPE Kartuşları.....	37
Şekil 2.6.2. Vakum Monifoldu.....	37
Şekil 2.6.3. SPE Yöntemi İle Maddelerin Ayrılma Şekilleri.....	38
Şekil 2.7.1. HPLC Sisteminin Genel Görünümü	43
Şekil 2.7.2. HPLC Cihazının Temel Bileşenleri	44
Şekil 2.7.3. Çözücü Programlamalı Sistem.....	46
Şekil 2.7.4. Anyon ve Katyon Değiştirici Reçinelerde Ayırma Mekanizması	49
Şekil 2.7.5. Reçineler	50
Şekil 2.7.6. Stirendivinilbenzen Polimerinin Oluşturulması.....	51
Şekil 2.7.7. SO ₃ H Bağlı Katyon Değiştirici.....	52
Şekil 2.8.1. Yansıma ve Saçılma Kayıpları.....	61
Şekil 2.8.4.1.3. Zeeman Etkisi	66
Şekil 2.8.4.1.4. Yüksek ve Düşük Akımda Çalışan Bir Oyuk Katot Lambanın Dalga Boyu ve Işın Gücüne Göre Çizilmiş Bir Profili	67
Şekil 2.9.1. Elektromanyetik Spektrum	71
Şekil 2.9.1.2. Mikrodalga Fırının Çalışma Prensipleri.....	72
Şekil 2.9.2.1. Konveksiyon ve Mikrodalga Isıtmada Isının Gıda Maddesinde Yayınımı.....	73
Şekil 3.2.3.1. Vitamin Standart Kromatogramları	91

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Günlük Alınması Gereken Mineral Miktarları	18
Tablo 2.2. Mineral Kaynakları	20
Tablo 2.5.1. Vitaminlerin Kimyasal Yapısı	27
Tablo 2.5.2. Günlük Alınması Gereken Vitamin Miktarları	30
Tablo 2.5.3. Vitamin Kaynakları.....	33
Tablo 2.6.1. SPE Adsorbanları.....	36
Tablo 2.6.2. SPE Metodunda Sıklıkla Kullanılan Çözücüler.....	36
Tablo 2.7.1. Çeşitli İyon Değiştirici Reçineler	53
Tablo 2.8.1. Alevlerin Özellikleri	62
Tablo 3.1. Analiz İçin Alınan Pekmez Örnekleri	77
Tablo 3.2.1.1. Pekmez Numunelerinde Ölçülen pH Değerleri	80
Tablo 3.2.1.2. Pekmez Numunelerindeki % Toplam Kül Miktarı.....	81
Tablo 3.2.1.3. Pekmez Numunelerindeki °Brix Değerleri	82
Tablo 3.2.1.4. Pekmez Numunelerinin Bağlı Viskozite Değerleri	83
Tablo 3.2.2.1. GF-AAS İle Ölçümde Her Bir Element İçin Çalışılan Dalga Boyları, Gözlenebilme Sınırları ve Kör Değerleri	84
Tablo 3.2.2.2. Alevli GF-AAS İle Ölçümde Her Bir Element İçin Çalışılan Dalga Boyları, Gözlenebilme Sınırları ve Kör Değerleri	84
Tablo 3.2.2.3. Farklı Çözünürleştirme Metotlarına Göre Standart Referans Maddenin (NIST-SRM 1515 Apple Leaves) Element İçeriği	85
Tablo 3.2.3. Element Analizlerinin Entrümental Analitik Koşulları	88
Tablo 3.2.3.1. Suda Çözünen Vitamin Analizleri İçin Uygulanan Entrümental Analitik Koşullar	89
Tablo 3.2.3.2. Yağda Çözünen Vitamin Analizleri İçin Uygulanan Entrümental Analitik Koşullar	90
Tablo 3.2.3.3. Vitamin Tayininde Çalışılan Dalga Boyları (λ) ve Alıkonma Zamanları (t_R , dk)	90
Tablo 3.2.3.4. Vitamin Standartları İçin % Geri Kazanım Değerleri	91
Tablo 4.5. Pekmez Numunelerinin Eser Element ve Mineral İçeriği	95
Tablo 4.6. Pekmez Numunelerinin Vitamin İçeriği.....	101

1. GİRİŞ

Meyveler, insan sağlığı ve beslenmesinde, özellikle vitaminler ve mineral maddelerce zengin olması bakımından önemli bir yer tutmaktadır.

Meyvelerin insan sağlığı ve beslenmesi üzerine etkileri beş grupta incelenmektedir.

1. Yüksek düzeyde kalori sağlamaktadırlar,
2. Tuz ihtiva etmektedirler,
3. Vitaminlerce zengindirler,
4. Görünüşleri ile iştah üzerine olumlu etkiler yapmaktadırlar,
5. İçerdikleri lifler bakımından önemlidir (1).

Bilindiği gibi bitki florası çeşitli meyvelerce zengindir. İnsanlar genellikle meyvelerden gıda olarak yararlanmaktadır. Bu amaçla meyvelerden reçel, meyve suyu, şireler, hoşaf ve pekmez hazırlanır. Ayrıca çoğu meyvenin hazırlanış tipine göre halk arasında tedavi amaçlı da kullanılır.

Ülkemizde özellikle kırsal kesimlerde bol şekilde yetişmesi ve taze olarak tüketimi kısıtlı olması nedeniyle dut; konsantre hale getirilip, güneşte bekletilip kıvama getirildikten sonra pekmez adı altında gıda olarak tüketilmektedir. Bunun yanında yöresel farklılığa göre bazı meyvelerden pekmez üretilmesi ülkemize özgü bir değerlendirme şeklidir (2).

Taze veya kurutulmuş üzüm, dut, incir, kayısı, elma, erik, keçiboynuzu, karpuz, şeker kamışı ve şeker darısı gibi şekerli ürünlerden pekmez üretilmektedir. Her pekmez çeşidi üretildiği meyvenin ismiyle belirtilir. Pekmezin bileşimi ve üretim şartları, üretildiği meyveye göre değişebilmektedir (3,4).

Pekmez, şeker ve diğer gıda katkı maddeleri gibi herhangi bir madde ilave edilmeden, kaynatılarak konsantre edilen ve raf ömrü uzun bir konsantre üründür (5).

Pekmez, glikoz ve fruktoz gibi monosakkarit formdaki karbonhidratları ihtiva etmesinden dolayı sindirilmeksizin kolaylıkla kana geçebilmektedir. Bu durum, beslenme açısından, özellikle bebekler, çocuklar, sporcular ve acilen enerjiye ihtiyaç duyanlar açısından son derece önemlidir (6).

Ülkemizde pekmez genellikle kahvaltıda doğrudan veya tahin ile karışım yapılarak tüketilmektedir (7).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. PEKMEZ

Pekmez ülkemizde üretilen geleneksel bir gıda maddesidir. Pekmez yaygın olarak taze üzüm ve ihraç şansı olmayan kuru üzümünden üretilmekle birlikte elma, dut, kayısı, erik, karpuz, incir ve şeker pancarından da pekmez üretilmektedir (4, 5, 8). Pekmez genel olarak meyve şirasının asitliğini gidermeden veya giderdikten sonra açık yada vakum kazanlarda koyulaştırılarak elde edilen bir ürün olup, üretim aşamaları hammaddeye ve yöreye göre değişiklik göstermektedir (4). Fakat ülkemizde en yaygın üretilen ve tüketilen pekmez türleri üzüm ve dut pekmezleridir (5,8). Pekmez yüksek miktarda şeker, mineral ve organik asit ihtiva eden ürünlerdir. Bundan dolayı da insan beslenmesi açısından çok önemli bir gıdadır (9).

Ülkemizde pekmez üretimi çok eskilere dayanmaktadır. Pekmez, Osmanlı İmparatorluğu zamanında Mısır çarşısında soğuk algınlığı, göğüs nezlesi ve boğaz ağrısı için ilaç olarak kırmızı acı biber ile beraber kullanılmaktaydı (10). Memlukler devrinde de içki çeşidi olarak pekmez tüketildiği Memlukler devrinde yazılan Türkçe eserlere de yansımıştır (11). Pekmez ile ilgili Türkçe yazılı literatür ancak 1940'lı yıllarda yazılmaya başlanmıştır. 1940 yılında " üzüm pekmezleri üzerine teknik araştırmalar " başlıklı bir araştırma yapılarak geleneksel pekmez üretim yöntemleri belirtilmiş ve farklı bölgelerden sağlanmış olan pekmez örneklerinin bileşimleri araştırılmıştır. 1940'lı yıllardan sonra şeker darısı, şeker pancarı, karpuz ve üzüm pekmezleri üzerine yapılmış olan bazı araştırmalar vardır. Daha sonra Turgut Yazıcıoğlu'nun yapmış olduğu araştırmalar 1976'ya kadar devam etmiştir. 1980 yılının başlarında Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesinde " üzüm şirasının pekmeze işlenmesi sırasında oluşan terkip değişimleri üzerine bir çalışma " yapılarak bu çalışma 1982 yılında yayınlanmıştır. Ayrıca 1976-1984 yılları arasında Gebze, Tübitak Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsünde Gökçen, Ömeroğlu ve Yazıcıoğlu' nun pekmez üzerine yapmış oldukları bazı çalışmalar yayınlanmıştır. 1990' nın başında Batu ve Yurdagel Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünün de kuru üzümünden beyaz katı üzüm pekmezi üzerinde bazı araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmada, kuru üzüm şirasında oluşan kolloidlerin durultulması, durultulmuş şiranın açık kazan ve vakum kazanında

konsantrasyonu sırasında oluşan kimyasal değişmeler ve ayrıca sıvı pekmezin ağartılması ve katılaştırılması üzerine farklı araştırmalar yapılmıştır. Bunlara ek olarak son yıllarda Çukurova, Selçuk ve Gaziantep niversitelerinde pekmez üzerine bazı araştırmalar devam etmektedir (6,12).

2.2. ÜRETİMİ

Türkiye’de pekmez çok eski zamanlardan beri büyük miktarlarda retildeği halde üretim tekniği çok fazla değişmemiştir. Farklı özelliklerde olan pekmezlerin üretiminde bir takım farklılıklar vardır. Bu farklılıklarda dikkate alınarak değişik pekmezlerin üretim aşamaları şu şekilde özetlenebilir.

2.2.1. Sıvı Pekmez Yapımı

Sıvı pekmezler şıranın asitliğinin giderilip giderilmemesine göre; tatlı ve ekşi sıvı pekmez olmak üzere iki tipe ayrılır.

2.2.1.1. Tatlı Sıvı Pekmez Yapımı

Pekmez yapılacak hammaddeler üzerlerindeki toz, toprak ve sap parçacıkları ile tarımsal ilaç kalıntılarını uzaklaştırmak için yıkanılır. Pekmez retiminde mikroorganizmaların hammadde de en az düzeyde bulunması istenir. Temizlenen ürünlerden şıra eldesi insan gücü kullanılarak gerçekleştirilir. rnler çuvallara doldurularak tahtadan veya betondan yapılmış teknelerde ayakla çiğnenerek şıraları çıkarılır. Elde edilen şıra bulanık ve asit karakterlidir. Örneğin, zm şırasındaki asitliği başta tartarik asit olmak üzere malik asit ve az miktarda da sitrik asit oluşturur. Ortalama olarak litrede 5 g olan bu asitlerin tatlı pekmez üretebilmek için belirli düzeyin altına indirilmesi gerekir. Asit giderici olarak çeşitli yörelerde, değişik bileşim gösteren ve pekmez toprağı denilen toprak kullanılmaktadır. Kireci fazla, rengi beyaz veya beyaza yakın topraklar bu amaçla kullanılmaktadır. Pekmez toprağı aynı zamanda durultmanın sağlanması da etkili olmaktadır. Kullanılacak toprak miktarı değişik olabilmektedir. Bu amaçla 100 kg taze üzüm şırasına 0.1-1.0 kg arası toprak veya 100 L şıranın asitliğini % 0.1 düzeyinde azaltmak için 66 g teknik kalsiyum karbonat, CaCO₃ ilave edilmelidir. Toprağın şıraya etkisini kolay ve çabuk sağlamak, mayaların faaliyetini önlemek ve durultmayı hızlandırmak için üzüm şırası

kuvvetli yanan bir ocak üzerinde bir taşım kaynatılır ki buna şıranın kestirilmesi denir. Kestirme sonrasında şıra dinlenmeye bırakılır ve 5-6 saat sonra tortunun kabın dibine çöktüğü görülür. Uygulamada genellikle bir gece beklenerek işlem gerçekleştirilmektedir. Bu bekleme süresi sonunda berrak kısım tortudan ayrılır ve berrak şıra elde edilir. Elde edilen berrak şıranın koyulaştırma işlemi 15-18 cm derinliğinde ve 70-80 cm çapındaki bakır hazırlama kablarında yapılır. Berrak şıradan 45 L alınıp bakır hazırlama kabına aktarılır ve hazırlama kabı ocağın üzerine yerleştirilir. Şıra kaynarken devamlı karıştırılır ve savrulur. Böylece buharlaştırma işlemine yardımcı olunur ve kabın dibindeki yanıkların oluşması önlenir. Karıştırma sırasında şıra yüzeyinde oluşan kirli köpükler alınır. Koyulaştırmanın yeterliliği pratik olarak, koyulaşan pekmezden tahta kaşıkla alınan örneğin yavaşça akıtılması ile damlaların bir noktadan değil de yan yana iki yerden damlaması ile anlaşılır. Koyulaştırma işlemi, güneşi bol ve kurak bölgelerde güneş enerjisinden yararlanılarak da yapılır. Şıra tepsilere konur ve güneşte bekletilerek koyulaştırılır. Bu şekilde yapılan pekmeze “günbalı” denir ve pekmezler içinde en kaliteli olanıdır. İstenilen koyuluğa ulaşan pekmez ocaktan indirilir ve soğumaya bırakılır. Pekmez, cam kavanoz, plastik bidon veya diğer ambalajlara doldurularak muhafaza edilir.

Modern yöntemle tatlı sıvı pekmez üretimi kuru üzümünden pekmez yapılacaksa kuru üzümler öncelikle nemlendirilir ve kıyım makinesinden geçirilir. Kıyılmış olan kuru üzümlere ters akım prensibine göre (1:3, katı : sıvı ekstraksiyonu) özütleme işlemi uygulanır. Taze üzümlerden üretim yapılacaksa öncelikle üzümler yıkanarak temizlenirler. Temizlenen üzümler, sap ayırma makinasından geçirilerek saplarından ayrılır. Danelenen üzümler, üzüm ezme değirmeninden geçirilerek ezilirler. Böylece üzümler, preslenmeye hazır hale gelirler. Şıranın elde edilmesi için üzümler prestan (pnömatik, horizontal, paketli) geçirilirler. Presleme sonucu elde edilen şıraya renk kararmalarını önlemek amacıyla 50 ppm düzeyinde kükürt dioksit, SO₂ ilave edilebilir. Presleme sonucu elde edilen şıra bulanık ve asit karakterlidir. Bulanıklığın derecesi ve niteliği çeşide, taze veya bekletilmiş oluşuna göre değişmektedir. Modern işletmelerde şıra kaba maddelerinden ayırmak amacıyla separatörden geçirilir. Separasyon işleminden sonra şıraya asitliğini gidermek amacıyla pekmez toprağı ilave edilir. Bu amaçla 100 L şıranın asitliğini % 0.1 düzeyinde azaltmak için 66 g teknik CaCO₃ ilave edilir. Toprağın şıraya etkisini

kolay ve çabuk sağlamak, mayaların faaliyetini önlemek ve durultmayı hızlandırmak için şıra 70 °C' ye kadar ısıtılır. Şıra soğutulur ve dinlenmeye bırakılır. 5-6 saat sonra tortunun kabın dibine çöktüğü görülür. Bu bekleme sonunda berrak kısım tortudan ayrılır. Şıranın tamamen berraklaştırılabilmesi ve buruk tatların ortadan kaldırılabilmesi için şıraya durultma işlemi uygulanır. Durultma işlemi ısı uygulamak suretiyle, tanen-jelatin uygulaması veya enzimatik yolla sağlanabilir. Yeterli bir durultma için, % 41 kurumaddeli şıraya 10 g/hl, % 17 kurumaddeli şıraya ise 5 g/hl tanen ve jelatin ilave edilmesi yeterli olmaktadır. Durultma sonunda şıra filtre edilerek berrak şıra elde edilir. Berrak şıra açık kazan ya da vakum yöntemine göre suyu buharlaştırılarak koyulaştırılmaktadır. Açık kazanda yüksek sıcaklıklarda konsantrasyon işleminde pekmezdeki şekerin % 5-10 kadarının yanarak karamelize olup esmer renkli, tat ve kokusu bozuk olan bir ürün oluşmaktadır. Pekmezin böyle esmer renk alması şıranın bileşiminde bulunan indirgen şekerlerin ısıl işlem sonucunda asitlerin ve diğer kimi maddelerin etkisiyle tepkimeye girmesi sonucu oluşmaktadır.

Isıl işlem uygulaması ile koyulaştırılan gıda maddelerinde önemli bir kalite faktörü de hidrosimetilfurfural, HMF dir. Açık kazan yönteminde asitlik değerinin yükselmesi durumunda konsantrasyon işlemi süresince ortamda bulunan indirgen şekerlerin ortamın pH derecesi düştükçe HMF üzerinden formik asit ve levulin aside kadar parçalandığı belirtilmektedir.

Vakumda konsantrasyon işlemiyle uygun renk, tat ve kokuda, karamelize olmamış pekmez üretilebilmektedir. Vakum yöntemiyle üretilen pekmezin HMF içeriği 32.25 mg/kg gibi düşük düzeyde olup, açık kazan yöntemiyle üretilen pekmezde bu değer yasal sınır olan 150 mg/kg' ın çok üzerinde olmaktadır. İstenilen kurumadde düzeyine ulaşıncaya konsantrasyon işlemine son verilir ve pekmez soğumaya bırakılır. Pekmez, insan sağlığına zarar vermeyecek ve pekmezin özelliklerini bozmayacak nitelikteki laklı teneke kutu, cam kavanoz plastik veya diğer ambalajlara doldurularak piyasaya arz edilir.

2.2.1.2. Ekşi Sıvı Pekmez Yapımı

Hasat edilen üzümler, üzerlerindeki toz, toprak ve sap parçacıkları ile tarımsal ilaç kalıntılarını uzaklaştırmak için yıkanılır. Pekmez üretiminde mikroorganizmaların hammaddede en az düzeyde bulunması istenir. Temizlenen üzümlerden şıra eldesi insan gücü kullanılarak gerçekleştirilir. Elde edilen şıra bulanık ve asit karakterlidir. Ekşi pekmez yapımında elde edilen şıra asit giderme işlemi uygulanmadan koyulaştırma işlemine tabi tutulur. Koyulaştırma işlemi 15-18 cm derinliğinde ve 70-80 cm çapındaki bakır hazırlama kablarında yapılır. Elde edilen şıradan 45 L alınıp bakır hazırlama kabına aktarılır ve hazırlama kabı ocağın üzerine yerleştirilir. Şıra kaynarken devamlı karıştırılır ve savrulur. Böylece buharlaştırma işlemine yardımcı olunur ve kabın dibinde yanıkların oluşması önlenir. Karıştırma sırasında şıra yüzeyinde oluşan kirli köpükler alınır. Koyulaştırmanın yeterliliği pratik olarak, koyulaşan pekmezden tahta kaşıkla alınan örneğin yavaşça akıtılması ile damlaların bir noktadan değil de yan yana iki yerden damlaması ile anlaşılır.

İstenilen koyuluğa ulaşan pekmez ocaktan indirilir ve soğumaya bırakılır. Pekmez, cam kavanoz, plastik bidon veya diğer ambalajlara doldurularak muhafaza edilir.

2.2.2. Katı Pekmez Yapımı

Katı pekmezler bir kaptan diğerine ancak bir kaşık, hatta bıçakla alınabilecek özelliktedir. Ayrıca katı pekmezlerin renkleri de çok değişiktir. Bazıları kahverengi, bazıları sarı ve bir kısmı da beyaz denecek kadar açık renkli olurlar.

Katı pekmez yapımı çok dikkat isteyen ve gerçekten hüner gerektiren bir iştir. Ülkemizde katı pekmez yapma yöntemleri bölgelere göre farklılık gösterir. Ancak burada yapım yöntemi bakımından birbirinden farklı olan ve büyük ekonomik değere sahip olan Zile pekmezlerinin yapımı hakkında bilgi vermekle yetinilecektir.

2.2.2.1. Zile Pekmezinin Yapılması

Zile pekmezi üretiminde öncelikle yukarıda açıklanan geleneksel yöntemle tatlı sıvı pekmez elde edilir. Zile pekmezi yapımında tatlı sıvı pekmez eldesi sırasında konsantrasyon işleminin başlangıcında 45 L şıra için, bir yumurtanın akı bir

kasede bir miktar şıra ile karıştırılarak çırpılır ve hazırlama kabına aktararak şıraya karıştırılır. Bundan sonra şıra pekmez kıvamına gelinceye kadar devamlı olarak kaynatılır. Kuvvetli ocak üzerinde kaynayan şıra karıştırılıp savrulurken şıranın yüzeyinde oluşan kirli köpükler alınır ve hazırlama kabının kenarlarına yapışanlar da ıslak bir bezle silinir. Pekmez istenilen kıvama gelince hemen ocaktan indirilir.

Bundan sonra sıvı pekmez eğri bir sopa ile aynı yöne doğru ve devamlı olarak çırpılır. Bir süre sonra pekmezin rengi sararır ve kıvamı artar, adeta sızdırılmış bal gibi görünür. Bir yandan çırpmaya devam ederken bir yandan da maya hazırlanır. Maya pekmezin hem katılaşmasına hem de renginin açılmasına yardım eder.

Maya hazırlanmasında Zile’de kuru yoğurt, yumurta akı, nişasta, çöğen, pudra şekeri ve eski Zile pekmezi vb. maddelerin tümü veya birkaçı kullanılmaktadır. 45 litre şıradan elde edilen pekmez için 500 g pudra şekeri üzerine iyice çırpılmış 5 yumurta akı dökülerek karıştırılır. Yumurta akı ile pudra şekerinin iyice karışmış olduklarından emin olunca, hazırlama kabında çırpılmış pekmezden 100-200 g kepçe alınarak şeker ve yumurta akı karışımının üzerine dökülür ve iyice karıştırılır. Bu karışım hazırlama kabındaki pekmeze ilave edilir ve karıştırmaya devam edilir. Ayrıca önceki yıldan kalan pekmezden 100 g kadar alınarak üzerine hazırlama kabındaki pekmezden bir miktar ilave edilir ve iyice karıştırıldıktan sonra hazırlama kabına boşaltılır ve çırpmaya devam edilir.

Maya ile karıştırıldıktan sonra pekmezin ağartılması ve koyulaştırılması devamlı olarak çırpma ile mümkün olur. Hazırlama kabındaki pekmezin rengi istenildiği kadar ağarınca çırpmaya son verilir ve serin bir yerde ertesi güne kadar dinlendirilir. Dinlendirme sonunda pekmez bir kez daha karıştırıldıktan sonra ambalajlara doldurularak saklanır.

Modern sistemle Zile pekmezi üretiminde öncelikle modern ve geleneksel yöntemle tatlı sıvı pekmez elde edilir.

Jelleştirme ve ağartma için geleneksel yöntemde olduğu gibi 50 kg pekmeze 20 yumurta akı ile “maya” olarak isimlendirilen 1-1.5 kg eski pekmez kullanılmaktadır. Buna ek olarak ağartma işlemi için % 5-6 suda çözünür kuru maddeli çöğen suyundan % 1.5 oranında, jelleştirici olarak da % 1 oranında pektin kullanılabilir. Katı pekmez eldesi amacıyla önceki yılın pekmezi sıvı pekmeze eklenir. Ayrıca 50 kg pekmez için 20 yumurta akı alınır ve yüksek devirli mikserle

karıştırılır, köpürtülür ve pekmezin içine ilave edilir. Yumurta akı pekmeze eklendikten sonra ağartma amacıyla pekmez 1700 devir/dak 15-20 dakika süreyle karıştırılır. Yumurta akının köpürmesi ile pekmez içine hava verilmiş olmakta ve renk ağarmaktadır. Ağartma işleminden sonra elde edilen zile pekmezi 0.5 kg'lık plastik veya 1-20 kg'lık cam kaplarda depolanmaktadır (4).

2.3. ÇEŞİTLERİ

Ülkemizde değişik yörelerde, değişik isimlerle anılan ve yapım tekniklerinde bazı farklılıklar bulunan değişik lezzet, yapı ve görünümde muhtelif pekmez çeşit ve tipleri bulunmaktadır (13).

Alıç, andız (ardıç), armut, dut, elma, erik, hurma, incir, kavun, karpuz, kayısı, keçiyoynuzu (harnup), kızılıçık, şeker mısırı, şeker pancarı, üzüm pekmezleri örnek verilebilir.

Kırşehir, Zile, Kastamonu, Sivrihisar, Balıkesir, Afyon, Karamanmaraş, Gaziantep ve Hatay pekmezleriyle ünlü yörelerimizdir. Bu bölgelerde üretilen pekmezler yöresel adlarıyla anılmaktadır. Örneğin Zile'de Zile pekmezi, Gaziantep'te Ağda, Kırşehir'de Çalma, Balıkesir'de Bulama, Kahramanmaraş'ta Masara en önemlileridir (4). Bu pekmezlerden özellikle yaygın olan çeşitleri aşağıda tanımlanacaktır.

2.3.1. Andız (ardıç) Pekmezi

Andız; kışın yapraklarını dökmeyen, dioik (erkek çiçekle dişi çiçeklerin farklı ağaçlar üzerinde bulunması) bir ağaçtır. Kozalak küremsi biçimli ve 20-25 mm çapında, önce yeşil, sonra esmer renklidir. Toros ve Amanus dağlarında yetişir. Dağ köylerinde genç kozalakların su ile kaynatılması sonucu "Andız Pekmezi" denilen bir ekstre elde edilir. Bu ekstre taşıdığı şekerler ve vitaminler nedeniyle kuvvet verici ve afrodisyak olarak kullanılmaktadır (14). Andız pekmezi bronşit, öksürük, sarılık, kaşıntı, egzama, mide bulantısı için faydalıdır. Bütün pekmez cinslerinde olduğu gibi kan yapıcı ve enerji vericidir (15).

2.3.2. Dut Pekmezi

Geleneksel olarak ülkemizde üretilen dut pekmezinin büyük bir çoğunluğu başta Malatya olmak üzere Erzincan, Erzurum, Elazığ ve Adıyaman'da üretilmektedir.

Dut pekmezi üretimi genellikle taze meyveler kullanılmakla birlikte hızlı bozulabilen bir meyve olduğundan kurutularak depolanmakta ve daha sonra kurutulmuş dutlar da pekmez üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır (16). Dut pekmezi, yabancı maddelerden arındırılmış taze dut veya dut kurusu şirasının açıkta ve/veya vakumda belirli bir kıvama kadar koyulaştırılmasıyla elde edilen bir mamüldür (17).

Mineral maddeler bakımından da dut pekmezleri zengin olduğu gibi en fazla potasyum, kalsiyum, fosfor, magnezyum, kükürt, demir minerallerine rastlanmaktadır (16).

Anemik hastalarca besin olarak alınması çok yararlıdır. Özellikle mide hastalıkları, ülserle iyi gelir. Astım ve bronşit hastalıklarında, soğuğa karşı vücut direncinin arttırılmasında kullanılır. Sporcular için enerji deposudur. Bebeklerin ve çocukların zeka ve bedensel gelişimine yardımcı olur. Gargara halinde ağız ve boğaz hastalıklarında da etkilidir (15).

2.3.3. Hurma Pekmezi

Beslenme açısından önemli bir meyve de ülkemizde cennet meyvesi, cennet elması, frenk elması, japon elması, yaban elması, trabzon hurması gibi isimlerle de bilinen hurma, en fazla Akdeniz Bölgesinde üretilmektedir. Ayrıca, Karadeniz, Marmara ve Ege Bölgesinde de yetiştirilmektedir.

Karbonhidratlarca zengin bir meyve olan hurma, kalsiyum, potasyum ve C vitamini için de iyi bir kaynaktır.

Buruk bir tadı vardır. Pekmez üretimi sırasında buruk tadı azaltmak için meyveler iyice olgunlaştırıldıktan sonra ürüne işlenmektedir (18).

Kalp ve damar hastalıkları riskini oldukça azaltıcı bir etkiye sahiptir, zihni ve bedeni gelişmeyi sağlar, öksürüğü keser, boğaz ağrısını giderir, bronşit ve soğuk algınlıklarına karşı oldukça etkilidir.

Hurmanın lif, mineral açısından zengin olduğunu söyleyen bilim adamları sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, demir ve B vitaminleri açısından da oldukça zengin olduğunu ifade etmişlerdir (19).

2.3.4. Kayısı Pekmezi

Kayısı pekmezi üretiminde taze ve kuru kayısıdan faydalanılır. Kayısı pekmezi A, C ve B₃ vitamini ile demir, magnezyum, potasyum ve fosfor içermektedir. Bol miktarda bulunan betakaroten, kanserin, özellikle akciğer kanserinin, kalp hastalıklarının ve kataraktın önlenmesine yardımcı olmaktadır.

Kayısı üretiminin bugün yaklaşık % 50 'si Malatya'dan sağlanmaktadır. Kayısı tarımı yapılan diğer iller ise; Kahramanmaraş, Kayseri, Elazığ, Erzincan, Konya, Ankara, Sivas ve Nevşehir' dir (20).

Kayısı pekmezi içerdiği antioksidan maddelerle stresi azaltır, beyin çalışmasını destekler. Karaciğerin tahrip olan kısımlarının onarımını sağlar. Kalsiyum içeriği ile kemiklerin düzgün ve sağlam gelişiminde rol oynar. Kemiklerin erimesine karşı koruyucu rol oynar. Dişlerin daha sağlam olmasını sağlar. Demir minerali ile kansızlığı önler. Böbrek taşı oluşumu riskinin azalmasında rol oynar. Antioksidan madde içeriği ile kanserden korur. Günlük enerji verirken cildin beslenmesini artırır ve cilt güzelliğine katkıda bulunur. Kalp kaslarını destekler, kalbin daha düzenli çalışmasını sağlar (21).

2.3.5. Keçiboynuzu Pekmezi

Ülkemizde, Akdeniz bölgesinde, yabani olarak yetiştiği gibi aşılama yoluyla kültürü de yapılmaktadır. Yabani formda meyve ince ve donuk kahve renklidir. Aşı ile elde edilen kültür formunda ise kalın, parlak ve siyahımsı kahve renklidir (22). 10-20 cm uzunlukta, 0.5-1.0 cm kalınlıkta parlak ve siyahımsı kahve renkli, 10-15 taneli özel kokulu ve tatlı lezzetlidir (23).

Ülkemizde ise İzmir'den , Hatay'a kadar olan on sahil şeridinde doğal olarak yetişmektedir. Bunun yanında Adana-Mersin dolaylarında da yetiştiği bilinmektedir. Doğal haliyle preslenmesi mümkün olmayan keçiboynuzu meyvesi su ile ekstrakte edilmekte ve elde edilen ekstrakt doğrudan konsantre edilerek pekmeze

işlenmektedir. Pekmez üretimi için genellikle çekirdeği çıkarılmış keçiyoynuzu kırması kullanılmaktadır.

Keçiyoynuzu pekmezi beslenme açısından önemli bileşim öğelerini içermektedir. Beslenme açısından önemi daha çok içerdiği şekerlerden kaynaklanmaktadır. Keçiyoynuzu pekmezi ayrıca zengin mineral ve vitamin içeriği ile de bilinir. Nefes darlığına karşı oldukça etkilidir. Kolesterolün düşürülmesinde, tansiyonun dengelenmesinde, kalp çarpıntısının önlenmesinde, cinsel gücü ve sperm sayısını arttırmada, vücudu güçlendirip, yenilemede, anemik hastalarda oldukça faydalıdır. Bunun yanında dişleri ve kemikleri güçlendirmede, yüksek ham selüloz etkisi ile bağırsak rahatsızlıklarına karşı ve sindirim sistemi üzerine etkilidir.

Yüksek oranda içerdiği mineraller (potasyum, kalsiyum, fosfor, magnezyum, demir, çinko vb.) ve vitaminler sayesinde tansiyon, karaciğer ve akciğer üzerine ve daha başka birçok dokuda çok yararlı etkileri bulunmaktadır. (15).

2.3.6. Üzüm Pekmezi

Üzüm pekmezi, taze veya kuru üzüm şirasının asitliğini azaltmaksızın veya kalsiyum karbonat veya sodyum karbonat ile asitliğini azaltarak tanen, jelatin veya uygun enzimlerle durultuktan sonra tekniğine uygun olarak vakum altında veya açıkta koyulaştırılması ile elde edilen koyu kıvamlı veya bal, çöven, süt, süttozu, yumurta akı gibi maddeler ilavesi ile katılaştırılan bir mamüldür (24).

Ülkemizde yapılan üzüm pekmezleri çok çeşitlidir. Bunları renklerine, kıvamlarına ve tatlarına göre birbirinden ayırmak mümkün olur. Ayrıca, üretildikleri yörelere göre örneğin Zile’de Zile pekmezi, Gaziantep’te Ağda, Kırşehir’de Çalma, Balıkesir’de Bulama, Kahramanmaraş’ta Masara olarak isimlendirilmektedir.

Üzüm pekmezi hemen hemen yurdumuzun her yerinde üretilmekle birlikte kırsal bölgelerde daha yaygın olup çok eski geçmişe sahiptir (25).Vücutta kan yapımında kullanılır enerji verir. İştah açıcıdır. Mide, bağırsak ve böbrekler üzerine olumlu etkileri vardır. Damar sertliğine iyi gelir ve kan dolaşımını kolaylaştırır (14).

2.4. MİNERALLER

Mineraller vücudun kendi kendine oluşturamadığı inorganik maddelerdir. Mineraller tüm canlılarda olduğu gibi, insan doku ve organlarında da bulunmaktadır. Bilinen elementlerden 40 tanesi hücrelerin bileşiminde bulunur. Bu elementler ya tuzlar (mineraller) halinde, ya da protein, karbonhidrat veya yağlarla birleşmiş olarak bulunurlar. Mineraller hücreler arası sıvının ve kanın su oranını düzenler. Minerallerin azalmasıyla öncelikle hücreler arası sıvı, özellikle kanın su oranı azalır. Bunun sonucunda, hücrelerin çalışma düzeni aksamakta, vücudun dengesi bozulmaktadır.

Mineraller çoğunlukla vitaminlerle birlikte çalışarak vitaminlerin en fazla ihtiyaç duyulan bölgeye iletilmesini sağlarlar. Vitaminler de mineraller için aynı şekilde görev alır. Mineraller hücrenin korunması, sağlıklı diş, kemik ve cilt yapısı için son derece önemlidir. Kan basıncı, kalp ritmi, kas fonksiyonları, üreme, vücuttaki sıvı dengesinin korunması ve daha bir çok fonksiyonda önemli rol üstlenirler. Mineral maddelerin kaybı veya eksikliğinde insan sağlığı direkt olarak etkilenir (1). Beslenme için önemli olan bazı elementler ve bunların fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

2.4.1. Alüminyum (Al)

Doğada yaygın olarak bulunan toksik bir metaldir (26,27). Toprak koşulları, yağlar, bitkinin genetik yapısı gıdalarda alüminyum birikmesinde neden gösterilebilir (28). Bitkiler alüminyumunu topraktan ve sudan alırlar (29). Vücuda alüminyum girişi ; tüketilen gıdalar (tahıllar, şifalı bitkiler, baharatlar vb.) , solunum, endüstriyel atıklar sonucu olmaktadır (29,30). Vücuda alınan alüminyum miktarı 4-9 mg Al/gün kadardır(30). Biyolojik fonksiyonları henüz tamamen bilinmemektedir (26). Beslenme ile alınan ortalama % 4' lük Al bağırsaklar tarafından emilir ve ana depolama yeri olan kemikler, karaciğer, akciğer, tiroid bezi ve beyinde birikir (27,30). Al birikmesi osteomalazi (kemik yumuşaması), microcytic anemi ye neden olur , sinir sisteminin normal aktivitelerini, beyin rahatsızlıklarını kötü etkiler bunu sonucu encephalopathy(beyin hasatlığı), Parkinson, Alzheimer ortaya çıkar (29,30,31). Son olarak bitkilerde ise büyümeyi sınırlar (30).

2.4.2. Bakır (Cu)

Canlı organizmasında çeşitli biyokimyasal fonksiyonlarda rol oynayan eser elementtir (32,33). Karaciğerde depolanan önemli minerallerden biridir. Hemoglobine bağlı olarak demirin korunması, demirin bağırsaklarda emilimi ve dokulardan plazmaya taşınmasında etkilidir. C vitamini kullanımı için de gereklidir (1,34). Kalp fonksiyonları, kemik oluşumu, karbonhidrat ve yağ metabolizması , bağ dokusunda da önemli rolleri vardır. Bağışıklık sistemini güçlendirmektedir. Bitkiler üzerinde de büyüme etkisi vardır (1). Bakır'ın vücutta yeterli düzeyde bulunmaması 60-70 kadar enzimin daha az etkin olmasına neden olur. Bir kişinin sağlıklı bir şekilde etkinliklerini yerine getirebilmesi için 1-1.5 mg/gün Cu'ı besin maddelerinden alması gereklidir. Fazla alınan Cu vücutta toksik etki yapar. Bazı enzimlerin çalışmasını engeller. Normal bir diyetle günde ortalama 2-4 mg Cu alınmaktadır. Bu miktar yetişkinler için yeterli bir miktardır. Bebek ve çocuklarda ise gereksinim 0.05 mg /kg kadardır (35).

2.4.3. Çinko (Zn)

Çinko; bakteriden, bitkilere, hayvanlardan insanlara kadar olan tüm yaşayan sistemlerde önemli bir eser elementtir (36). Vücutta esas olarak kemiklerde, dişlerde, saçta, deride, karaciğerde, kaslarda bulunur (37). Protein metabolizması ve sentezinde, nükleik asit metabolizmasında, hücre zarının sabitleştirilmesinde, büyümede önemlidir. Üç yüzden fazla enzimin yapısına katılır veya bu enzimlerin fonksiyon görmesi için gereklidir (36,37,38). Zihinsel fonksiyonlarda, vücudun kendi kendini iyileştirmesi ve yenilemesinde, kanın stabilizasyonunda, vücuttaki alkali dengesinin muhafazasında önemli roller üstlenir. Bağışıklık sistemini güçlendirmektedir. Çinko kelliği önler, kelliği ortadan kaldırır. Vücuttaki yara ve berelerin iyileşmesini sağlar. Stres, diüretiklerin kullanımı, alkol alımı ve diğer faktörlerle vücuttaki Zn oranı azalır. Uygun olmayan pişirme yöntemleri de çinko kaybını artırır (1). Eksikliğinde insanlarda ve hayvanlarda büyüme geriliği , yaralarda geç iyileşme görülür (37,38,39).

2.4.4. Demir (Fe)

Vücutta hemoglobin, miyoglobin (kas pigmenti) ve enzim üretimi için gerekli olan bir mineraldir (1). Hemoglobin ve miyoglobin demir içeren moleküllerdir. Hemoglobin oksijeni akciğerlerden dokulara taşır. Miyoglobin ise kaslarda yüksek miktarlarda bulunur ve lokal oksijen kaynağıdır. Oksijen taşıyabilme kabiliyeti “hem” molekülünde bulunan ferröz , Fe^{+2} demire bağlıdır (40,41). İnsanlar yiyecek, içecek ve su gibi pek çok kaynaktan demiri temin ederler (42). İnsan vücudunda 3-4 g kadar bulunur ve bu miktarın % 70’i dokulara ve organlara oksijen taşıyan alyuvarlardadır. Alyuvarları oluşturan hemoglobinin yapısına girer, kanın var oluşunda ve işlevlerinde önemli rolü bulunur (40). Büyümeye yardım eder, yorgunluğa karşı ve hastalıklarda korunmada görev alır. Diğer yandan demir, B grubu vitaminlerinin kullanımını arttırmakta, bağışıklık sistemini desteklemektedir (1). Demirin emilimine etki eden faktörler; yüksek sıcaklık, ışık, toprakta bulunan demirin kimyasal formlarıdır (40).

Demir eksikliğinin sebepleri çok yönlüdür:

Düşük diyetle Fe alımı

Düşük biyoyararlanabilirlik

Fiziksel gereksinimler (büyüme, hamilelik, ergenlik) yüzünden artan demir ihtiyacı (43,44). Eksikliğinde; anemi, kaşık tırnak, nöropsikolojik etkiler ve mental performans azalması gözlenir (40,45).

2.4.5. Kalsiyum (Ca)

Kalsiyum insan sağlığı için olması gereken zorunlu minerallerden biridir. Kalsiyum normal büyüme ve vücudumuzdaki kemiklerin gelişiminde, diş, alyuvar ve kas gibi doku ve organların oluşumunda kullanılır. İnsan ağırlığının düzenlenmesinde önemli rol oynar. Kalsiyum hücre içindeki yağ oluşumunu ve yağ parçalanmasını düzenler . Vücuttaki demirin kullanımı ve alınan gıdaların hücre zarından geçebilmesi için kalsiyuma ihtiyaç duyulmaktadır (1,37,46). Kalsiyum obezite, hipertansiyon, şeker hastalığı ile ilişkili metabolik düzensizliklerde önemli rol oynar (47). Kalsiyum’un düşük oranda emiliminde pek çok fiziksel faktör vardır. Bunlar; artan yaş, menapoz, D vitamini eksikliği, kronik böbrek yetmezliği, şeker hastalığı, çölyak hastalığı (bağırsakların glutene karşı göstermiş olduğu reaksiyon

sonucu sindirim sistemini zayıflatan yada çalışmaz hale getiren bir hastalıktır), sarcoidos (karaciğer, akciğer ve dalakta küçük etli şişkinliklere neden olan bir rahatsızlık) gibi hastalık durumlarıdır (48). Eksikliğinde; kemiklerde zayıflama, çatlama ve kolay kırılma, diş ve sırt ağrıları ortaya çıkar (1,49). Sonuç olarak yeterli kalsiyum alımının maksimum doruk kemik kütlesi ile ilişkili olduğu ve osteoporozun gelişimini önlediği gösterilmiştir (50).

2.4.6. Krom (Cr)

Krom doğada kendiliğinden bulunan ve insan vücudu için önemli bir eser elementtir. Kaynakları; toprak, bitki, hayvanlar, volkanik tozlar ve gazlardır (51,52). Krom ciddi bir çevresel kirliliğin göstergesidir. Topraklarda 10-50 mg/kg arasında değişen değerlerde, içme sularında 0.1-117 µg/L bu değer deniz suyunda 0.2-50 µg/L. Bitkinin büyüme ve gelişmesi üzerine zararlı etkileri vardır (53). Eksikliğinde; insan ve hayvan metabolizmalarından yağ metabolizması ve glukoz metabolizmasının bozulmasına neden olur (54).

2.4.7. Kurşun (Pb)

Kurşun yüzyıllardır bilinen biriken metabolik bir zehirdir. Aşırı miktarda Pb, mutajenik (genetik değişimler yaratan), teratojenik (fetal büyümeyi bozan ve malformasyonlara neden oluşturan faktör) ve kanser yapıcı etkiler gösterir. Bitkilerde ise büyümeyi engeller, fotosentezi, mitoz bölünmeyi (hücrenin indirek olarak bölünmesi) ve su emilimini azaltır (55). Özellikle buhar, toz ve duman şeklindeki kurşun bileşikleri ve kurşunlu benzinlerin kullanımı kurşun kirliliğinin önemli nedenleridir (56).

2.4.8. Magnezyum (Mg)

Magnezyum hücre içinde potasyumdan sonra bol bulunan ikinci katyondur. Hücre içi aktiviteleri ve bir seri metabolik olayları (peptit hormon reseptör sinyal uyumu, hücre glukoz metabolizması vb.) izler (57). Kemik metabolizması için çok önemlidir, kemik büyümesinde rol oynar, metabolizmanın sürekliliğini korur, kan damarlarının esnekliğini sürdürür, kalp rahatsızlıklarını ve ödemi önler (58,59). Enzimatik reaksiyonların katalizinden sorumludur. Enzimleri direk bağlayabilir ve

yapılarını da değiştirebilir (40). Sinir sistemi ve kasların gevşemesini sağlar. Bu özelliği nedeniyle “ Anti- Stres Minerali” olarak bilinmektedir. Kandaki şekerin enerjiye dönüştürülmesinde önemli bir rol oynar. Ca, P, Na, K ve C vitamininin daha etkili ve faydalı olarak insan vücudunda yararlı olması için gerekli bir mineraldir. Bağışıklık sistemini güçlendirmektedir. Diş sağlığı ve sindirim sisteminin rahatlığı için gereklidir (1). Eksikliğinde ; kas zayıflığı, sinir-kas sistem uyumsuzluğu ve kas krampları, yağ ve protein hasarı, kalsiyumun organizmadaki devamlılığını azaltma, osteoporoz gibi durumlar meydana gelir (40,57,58).

2.4.9. Manganez (Mn)

Önemli bir eser elementtir. Kas, deri ve kıkırdak oluşumunda, düzenlenmesinde, glikoprotein sentezi ve proteoglikonların oluşumunda, lipit metabolizmasının düzenlenmesi ve aterosklerozun (atardamarları etkileyen hastalık) önlenmesinde rol oynar (34,37,40). Beyin üzerinde hem olumlu hem de olumsuz etkisi vardır. Beyin-sıvısı ve omurilik-sıvısı için koruyucu etkisi yanında prooxidant (oksidasyonu hızlandırıcı) gibi toksik bir etkinliğe de sahiptir. Aşırı alınan manganez ilk olarak sinir sistemini etkiler. Bunun sonucu epileptik duyarlılık, Parkinson veya Wilson hastalığına benzer nörolojik bulgular görülmüştür (60,61). Kaynağı; hava, su, toprak ve gıdalardır. Kaynak olarak gıdalar ve toprak oldukça önemlidir. Günlük diyetle yaklaşık 2-6 mg Mn alınır. Toprakta ise 40-900 mg Mn /kg mevcuttur (61). Vücutta daha çok karaciğer, pankreas ve saçlarda toplanır (34). Eksikliği büyüme ve kemik gelişimini etkileyebilir (60).

2.4.10. Nikel (Ni)

Doğada bol bulunan toksik bir elementtir. Eser düzeyde bazı enzim sistemleri için yararlıdır (62,63). Nikel yakıtların yanması, madencilik, rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların küllleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada bulunmaktadır. Deride etkileşim, nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar; kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik (alerjik) etkidir (64). Eksikliğinde ; Fe kullanımının bozulması, femurda (kalça ve diz arasındaki baldır kemiği) Ca ve Mg azalması, Cu ve Zn artışı

bulunmaktadır (40). Yüksek seviyelerde ise akciğerlerde birikir ve bronşiyal kanamalara neden olabilir (63).

2.4.11. Potasyum (K)

Hayati minerallerden biridir. Vücuttaki potasyumunun % 98'i hücre duvarlarının içinde bulunur. Potasyum, sodyumla birlikte vücuttaki su dengesinin kurulmasını sağlar ve gıdaların hücre içine geçişini gerçekleştirir. Önemli bir diğer görevi sinir sistemindeki mesajları iletmesidir. Kemik, diş, alyuvar ve kas gibi dokuların oluşumunda görev üstlenir. Kemiklerin gelişiminde kalsiyum ile beraber yararlı etkileri vardır (1,40,65). Potasyum sürekli olarak vücutta kullanılır ve tekrar yeri doldurulur. Kalp ve vücuttaki diğer kasların sağlıklı yapısının korunması potasyum mineraline bağlıdır. Gıdalarla alınan fazla şeker, laksatifler, diüretikler, fazla tuz, alkol ve stres potasyum mineraliyle birlikte vücuttan atılır (1). Eksikliğinde; düzensiz kalp atışı, halsizlik, hipertansiyon görülür (34).

2.4.12. Selenyum (Se)

Selenyum insanlar, hayvanlar ve mikroorganizmalar için önemli bir eser elementtir. İnsan sağlığı için hayati bir öneme sahiptir. Önemli metabolik olayların bir parçasını oluşturur, troid hormon metabolizmasını içerir, proteinlerle birleşerek selenoproteinleri oluşturur (66). E vitamini ile birlikte antioksidan ve hücre koruyucusu olarak görev üstlenmektedir. Dokuların oksidasyon nedeniyle zarar görmesini ve erken yaşlanmayı engeller, bağışıklık sistemini güçlendirir. Dokuların elastikiyetinin korunmasında selenyum önemli bir mineraldir (1). Eksikliği kalp rahatsızlıklarına, yetersiz troid salgılanmasına ve bağışıklık sisteminin zayıflığına yol açar (40,66).

2.4.13. Sodyum(Na)

Sodyum vücut sıvısının temel iyonlarıdır. Ozmotik basıncın düzenlenmesinde etkilidir, suyun dağılımında rol oynar (34,37). Sinirlerin uyarılmasında, sinir ve kas fonksiyonlarının devamı için sodyum çok önemli bir mineraldir. Kalsiyum ile beraber kemik gelişiminde rol oynar. Asıl görevi sıvı pompalanması ve gıdaların hücre zarından geçişini sağlamaktır. Fazla miktardaki Na yüksek kan basıncına

katkıda bulunur (1). Eksikliğinde; sıvı-elektrolit ve asit-baz dengesi bozulur, kas krampları görülür ve zihin bulanıklığı görülür (40).

Tablo 2.1. Günlük alınması gereken mineral miktarları (67)

Yaşam evre grupları	Ca (mg)	Cr (μ g)	Cu (μ g)	Fe (mg)	K (g)
Bebekler					
0-6 aylık	210	0.2	200	0.27	0.4
7-12 aylık	270	5.5	220	11	0.7
Çocuklar					
1-3 yaş	500	11	340	7	3.0
4-8 yaş	800	15	440	10	3.8
Erkekler					
9-13 yaş	1300	25	700	8	4.5
14-18 yaş	1300	35	890	11	4.7
19-30 yaş	1000	35	900	8	4.7
31-50 yaş	1000	35	900	8	4.7
51-70 yaş	1200	30	900	8	4.7
>70 yaş	1200	30	900	8	4.7
Kadınlar					
9-13 yaş	1300	21	700	8	4.5
14-18 yaş	1300	24	890	15	4.7
19-30 yaş	1000	25	900	18	4.7
31-50 yaş	1000	25	900	18	4.7
51-70 yaş	1200	20	900	8	4.7
>70 yaş	1200	20	900	8	4.7
Gebelik					
14-18 yaş	1300	29	1000	27	4.7
19-30 yaş	1000	30	1000	27	4.7
31-50 yaş	1000	30	1000	27	4.7
Emzirme					
14-18 yaş	1300	44	1300	10	5.1
19-30 yaş	1000	45	1300	9	5.1
31-50 yaş	1000	45	1300	9	5.1

Tablo 2. 1. Devam. Günlük alınması gereken mineral miktarları

Yaşam evre grupları	Mg (mg)	Mn (mg)	Na (g)	Se (µg)
Bebekler				
0-6 aylık	30	0.003	0.12	15
7-12 aylık	75	0.6	0.37	20
Çocuklar				
1-3 yaş	80	1.2	1.0	20
4-8 yaş	130	1.5	1.2	30
Erkekler				
9-13 yaş	240	1.9	1.5	40
14-18 yaş	410	2.2	1.5	55
19-30 yaş	400	2.3	1.5	55
31-50 yaş	420	2.3	1.5	55
51-70 yaş	420	2.3	1.3	55
>70 yaş	420	2.3	1.2	55
Kadınlar				
9-13 yaş	240	1.6	1.5	40
14-18 yaş	360	1.6	1.5	55
19-30 yaş	310	1.8	1.5	55
31-50 yaş	320	1.8	1.5	55
51-70 yaş	320	1.8	1.3	55
>70 yaş	320	1.8	1.2	55
Gebelik				
14-18 yaş	400	2.0	1.5	60
19-30 yaş	350	2.0	1.5	60
31-50 yaş	360	2.0	1.5	60
Emzirme				
14-18 yaş	360	2.6	1.5	70
19-30 yaş	310	2.6	1.5	70
31-50 yaş	320	2.6	1.5	70

Tablo 2.2. Mineral kaynakları (68)

MİNERAL	KAYNAKLARI
Ca	Süt ve süt ürünleri, balık, yağlı tohumlar, yeşil yapraklı sebzeler, kuru meyveler, kayısı, elma, muz, böğürtlen, kiraz, üzüm, çilek, portakal
Cr	Yumurta, bira mayası, tahıllar, et, balık, süt ürünleri, patates, mantar, şarap, yer fıstığı, yulaf
Cu	Karaciğer, deniz ürünleri, fındık, ceviz gibi yemişler, elma, muz, böğürtlen, kivi
Fe	Kırmızı et, beyaz et, yumurta, kurutulmuş meyveler, kuru baklagiller, lahana, fasulye, pancar, patates, domates, kabak, şeftali, hurma, kayısı, elma
K	Süt ürünleri, yeşil yapraklı sebzeler, patates, muz, incir, avakado, fındık, kayısı, elma
Mg	Yağlı tohumlar, tahıllar, kuru baklagiller, yeşil yapraklı sebzeler, et, balık, peynir, yumurta, sert kabuklu meyveler, elma, kayısı, kiraz, üzüm, kivi
Mn	Yeşil yapraklı sebzeler, kepekli tahıllar, fındık, ceviz, badem, kuşkonmaz, avakado, elma, muz, böğürtlen, lahana, bezelye, kabak
Na	Tuz, maden suları, deniz ürünleri, peynir, kırmızı-yeşil biber, kereviz, brokoli, havuç, fındık, fıstık, ceviz, kayısı, elma, muz, böğürtlen, çilek
Se	Tahıllar, deniz ürünleri, et, karaciğer, süt ve süt ürünleri, yumurta, mantar, tereyağ, soğan, lahana, brokoli, elma, muz, böğürtlen, üzüm, çilek
Zn	Et, deniz ürünleri, baklagiller, tahıllar, yumurta, süt ve süt ürünleri, bira mayası, mantar, muz, elma, böğürtlen

2.5. VİTAMİNLER

Vitaminler, vücutta metabolik olayların normal bir şekilde meydana gelmesi ve sağlıklı durumun sürdürülmesi için gerekli olan, vücutta sentez edilemeyen veya yetersiz derecede sentez edilen, besinler yoluyla çevreden ufak miktarlarda alınması zorunlu organik maddelerdir (69,70).

Vitaminler, yağda çözünenler ve suda çözünenler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Yağda çözünen vitaminler; retinol (A vitamini), kalsiferol (D vitamini), tokoferol (E vitamini) ve filokinon (K vitamini) dur. Suda çözünen vitaminler; askorbik asid (C vitamini) ile tiamin (B₁ vitamini), riboflavin (B₂ vitamini), niasin (B₃ vitamini), pantotenik asid (B₅ vitamini), piridoksin (B₆ vitamini), biotin (B₇ vitamini), folik asid (B₉ vitamini), siyanokobalamin (B₁₂ vitamini) dir (71,72,73).

Suda çözünen vitaminler çoğu ara metabolizma enzimleri koenzimlerin öncülleri dirler. Vücutta depo edilen miktarları azdır. Vücudun gereksiniminden fazla alındıklarında kolaylıkla idrarla atılırlar ve bu nedenle sürekli olarak diyetle alınmaları gerekir. Yağda çözünen vitaminler karaciğer ve yağ dokusunda büyük ölçüde depolanırlar. Eksik alındıklarında klinik belirtilerin ortaya çıkması geç olur. Ancak depolanma özelliği, bu vitaminlerle akut zehirlenme olasılığını arttırır (70,40).

2.5.1. Vitaminlerin Kaynakları

Vitaminlerin çoğu bitkisel ve hayvansal besinler yoluyla dışardan alınırlar (73,74). Bazı vitaminler ise vücutta yetersiz miktarda da olsa sentez edilebilirler, kısmen bu şekilde kısmen de besinler yoluyla sağlanırlar. Bunun örnekleri, vücutta 7-dehidrokolesterolden sentez edilen D₃ vitamini, triptofan aminoasidinden sentez edilen niasin ve kalın bağırsak florasındaki mikroorganizmalar tarafından sentez edilen K vitaminleri, piridoksin, niasin ve tiamindir (niasin bağırsak florasında sentez edildiğinden, bu tür vitaminler içinde örnek oluşturur). B₁₂ vitamini insanda kalın bağırsak florasında sentez edilirse de, oradan absorbe edilmediği için bunun bir yararı olmaz. Askorbik asid (C vitamini) insan, maymun ve kobaylarda vücutta sentez edilemez, sadece besinler içinde sağlanır. Diğer bazı memeli türlerinde karbonhidrat metabolizmasının bir ara ürünü olarak vücutta askorbik asid sentez edilir. Suda çözünen vitaminler (B₁₂ vitamini hariç) ve yağda çözünen E ve K vitaminleri genellikle bitkisel besinler (sebzeler, meyveler ve hububat türleri gibi) içinde bulunurlar. Yağda çözünen A ve D vitaminleri vücutta bazı yerlerde birikmeleri nedeniyle et, karaciğer, et yağı, yumurta ve süt gibi hayvansal kaynaklı besinler içinde bulunurlar. Ancak A vitaminin prekürsörleri (A vitamini üretimi sırasında herhangi bir aşamada rol oynayan kimyasal reaktan) olan karotenler bitkisel kaynaklardan sağlanır (70,40).

2.5.2. Vitamin Gereksinimini Etkileyen Faktörler

1) Gebelik, laktasyon, büyüme, iş yada sportif etkinlik nedeniyle yapılan aşırı kas çalışması gibi, vücutta metabolik olayların hızlandığı fizyolojik durumlar. Bu durumlarda vitamin gereksinimi artmıştır (69, 70,74).

2) Ağır (veya uzunca süren hafif) ateşli hastalıklar, travma hipertiroidizm ve ağır doku yıkımı gibi metabolizmanın hızlandığı patolojik durumlar (69).

3) Diyetle ana besin öğelerinden birinin veya birkaçının miktarının değişmesi, belirli bir vitamene olan gereksinimi azaltabilir veya çoğaltabilir (69,70).

4) Mide-bağırsak kanalı ile ilgili bazı patolojik durumlar ve ağızdan alınan bazı ilaçlar, belirli vitaminlerin bağırsaktan emilimini azaltır (70,40).

5) Genetik kaynaklı bozukluklar da vitamin eksikliğine zemin hazırlayabilirler (69,70,40).

6) İklim ve coğrafi bölge, çevrede var olan besin çeşitlerinin kısıtlı olmasına yol açarak besinler içinden alınan vitamin miktarını azaltmaları yanında, beslenme dengesini de bozabilirler ve böylece vitamin gereksinimini değiştirebilirler (69,70).

7) Suda çözünen vitaminler vücutta kısıtlı bir ölçüde depolanırlar. Bu nedenle dokularda yeterli vitamin düzeyinin sürdürülmesi için sık olarak alınmaları gerekir.

8) Antivitamin (antimetabolit) niteliğinde olan veya vitaminlerin farmakokinetiğini değiştiren ilaçlarla tedavi nedeniyle vitamin gereksinimi artmaktadır (40).

2.5.3. Vitaminlerin Sınıflandırılması

Vitaminler, suda çözünenler ve yağda çözünenler olmak üzere iki ana gruba ayrılır.

2.5.3.1. Suda Çözünen Vitaminler

Beslenme için önemli olan bazı suda çözünen vitaminler ve bunların fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

2.5.3.1.1. Tiamin (B₁ Vitamini)

Karbonhidratlarla ilgili metabolik olaylara katılır. Şeker ve nişastadan enerji üretimi sağlar. İştahı düzenler. Sinir sisteminin işlevlerini destekler. Kalp, sinir

sistemi ve kasların normal fonksiyonu için gereklidir. Eksikliğinde; sindirim bozuklukları, aşırı hassasiyet, iştahsızlık, bulantı, yorgunluk, çocuklarda büyümede gecikme ve adale zayıflaması gibi bozukluklara, ağız mukozası, dil ve diş etlerinde herpes benzeri veziküler lezyonlara yol açabilir. Ağır derecede eksikliği kalp yetersizliği ve sinirsel bozukluklarla karakterize olan “Beriberi hastalığı” ile sonuçlanır (75).

2.5.3.1.2. Riboflavin (B₂ Vitamini)

Bütün bitkiler ve bazı mikroorganizmalar sentezlerler. Memeliler sentezleyemezler. Aktif şekilleri FMN (flavin mononükleotid) ve FAD (flavin adenin dinükleotid) dir. Bunlar H⁺ alıcısı olarak görev yapar. B₂ vitamini görünür ışıktta çabuk parçalanır. Isıya dayanıklıdır (70,76). Metabolizmasını tiroid hormonları düzenler. Günlük gereksinimi küçük çocuklarda 0.6 mg/gün , erişkinlerde 1-2 mg/gün dür (40).

Eksikliğinde; ağızda, gözlerde, deride lezyonlara neden olur (angüller stomatit, keylozis, magenta dili, sebora, skrotal ve vulvar dermatit, konjunktivit, fotofobi) (76).

2.5.3.1.3. Niasin (B₃ Vitamini)

Niasin hayvansal ve bitkisel çoğu gıda yapısında yaygın biçimde bulunur (77). NAD (nikotinamid adenin dinükleotit) ve NADP (nikotinamid adenin dinükleotit fosfat)’nin yapısında bulunur. Bunlarda H⁺ alıcısı olarak görev yaparlar (70,76,78).

Eksikliğinde; pellegra (derinin açık bölümlerinde kızıl lekeler belirir), dermatit (deri iltihabı), halsizlik, iştahsızlık, ishal, sindirim bozuklukları, depresyon ve demans (düşünce bozukluğu) görülür (40,70 ,76,77).

2.5.3.1.4. Pantotenik Asid (B₅ Vitamini)

Birçok enzimatik reaksiyonda açıltransfer kofaktörü olarak görev yapan koenzim A'nın yapısında yer alır. Hem hayvansal hem de bitkisel kaynaklarda bulunur. Karbonhidrat, yağ ve protein metabolizması için gereklidir (79,80,81). Bu vitamin yiyeceklerde yeteri kadar bulunduğu için eksikliğine pek rastlanmaz.

Eksikliğinde; deride yaralar, saç dökülmesi, sinir sistemi bozuklukları gibi belirtiler görülebilir. Isıya maruz bırakılmaları sonucu kısmen parçalanırlar (70).

2.5.3.1.5. Piridoksin (B₆ Vitamini)

B6 vitamini metabolizmada hayati fonksiyonlarda görev alır. Protein metabolizmalarında yaklaşık altmış enzime koenzimdir. Amino asit dönüşümlerinde, nükleik asit sentezinde ve amino asitlerin ince bağırsaktan kana emiliminde görev alır. Sinir sisteminin ve derinin sağlıklı olmasında, yağ ve kolesterol miktarını kontrol etmede önemli rol oynar. Hormonal denge ve nörolojik yapıya olan katkısı önemlidir (6,72,82,83). Günlük gereksinimi çocuklar için 0.3-0.5 mg, erişkinler için 0.5-1.5 mg'dır (40). Eksikliğinde; nörit (sinir iltihabı), koordinasyon bozuklukları, ruhsal dengesizlik ve bozukluklar, dermatit, anemi görülür (70,82).

2.5.3.1.6. Biotin (B₈ Vitamini)

Glikoz, yağ asitleri, DNA yapımında rol oynar. Bağırsaklarda da yapılabilir. Dayanıklı bir vitamindir (asit, alkol ve ısı), ancak oksitlenmeye hassastır. Uzun süre antibiyotik kullananlar ve bağırsağının bölümü alınmış kişilerde eksikliğinin görülme sıklığı yüksektir. Eksikliğinde; ciltte yaralar, kas ağrıları, büyüme geriliği, saç dökülmesi görülür (75).

2.5.3.1.7. Folik Asid (B₉ Vitamini)

Vücuttaki temel fonksiyonu, nükleik asit sentezi ve bazı amino asitlerin birbirine dönüştürülmesiyle (serin-glisin, histidin-glutamik asit, sistein-metionin gibi) ilgilidir (84). Günlük gereksinimi 20-50 µg dır (40). Ultraviyole ışığa duyarlıdır (70).

Eksikliğinde; DNA sentezinin bozulması, gelişmekte olan kan hücrelerinde ve epitel hücrelerinde karakteristik değişikliklere yol açar. Halsizlik, çabuk yorulma, çarpıntı, solukluk eksikliğinin belirgin göstergeleridir (70,85).

2.5.3.1.8. Siyanokobalamin (B₁₂ Vitamini)

Kırmızı kan hücreleri ve kemik iliği oluşumunda rol oynar. Ayrıca sinir sistemi sağlığı açısından da önemlidir. Eksikliğinde; kansızlık, yorgunluk ve sinirlilik

hali, glossitis (dil etinin iltihabı) , stomatitis (ağız mukozasının iltihabı) ve aft oluşur (75).

2.5.3.1.9. Askorbik Asid (C Vitamini)

Antioksidandır, oksijen radikallerinin hücre hasarını önlemeye çalışır (86). Antioksidan etkisi ile midede karsinojenik (kansere nedeni) nitroz aminlerin oluşumunu ve A vitamini ile folik asidin parçalanmasını azaltır (69). C vitamini, kollajen (kemik, kıkırdak, lif ve eklemleri oluşturan protein) yapımı için gereklidir ve bağ dokusu, osteoid doku ve dişlerin dentin tabakasının devamlılığının sağlanmasına yardım eder. Demir emiliminde görev alır. Yaraların iyileşmesi için gereklidir (70). Günlük gereksinimi 30 mg/gün dür (40). Isı ve ışıktan etkilenir. Askorbik asid beklemekle çabuk oksitlenir ve etkinliğini yitirir (70).

Eksikliğinde; skorbüt (diş eti çekilmesi), kemik büyümesinde gerileme, kan damarlarının kolay zedelenmesi ve yaraların geç iyileşmesi gözlenir (69,70).

2.5.3.2. Yağda Çözünen Vitaminler

Beslenme için önemli olan yağda çözünen vitaminler ve bunların fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

2.5.3.2.1. Retinol (A Vitamini)

Görme, üreme, büyüme ve epitel dokusunun sağlamlığı için gerekli olan bir vitamindir (69,87). Karaciğer tarafından alınır ve retinil palmitat olarak depolanır. Gerek duyulduğunda karaciğerden plazma retinol taşıyıcı protein (RBP) tarafından karaciğer dışı dokulara taşınır. Çok yüksek olmaması şartıyla vitamin A ısıtmaya dayanıklıdır. Ancak kolay okside olur ve okside olduğunda da aktivitesini kaybeder. Ultraviyole ışınları da molekülde değişiklik yaparak, vitamin A'nın aktivitesinin kaybına yol açar (40,70,88).

Eksikliğinde; gece körlüğü, tat ve koku alma duyularında azalma, derinin pullanması, akne gibi cilt sorunları, kornea ile ilgili sorunlar ve körlük görülebilir. Vücudun enfeksiyonlara karşı direnci azalır (84,89). Toksikitesinde; bulantı, kusma, şiddetli baş ağrısı, ciltte kuruma, saç dökülmesi, kemik-eklem ağrıları,

hiperkarotenemi denilen zararsız bir durum oluşur. Cilt rengi yeşil/oranja döner, besin kesilirse renk düzelir (40,69,70).

2.5.3.2.2. Kalsiferol (D Vitamini)

Antiraşitik faktör olarak bilinir. Ana fonksiyonu kalsiyum ve fosfatın bağırsaktan absorpsiyonunu sağlamaktır. Sağlıklı kemikler ve diş için önemlidir. Eksikliğinde; kemik deformasyonu (raşitizm), yorgunluk, soğuk algınlığına dirençsizlik, deride solukluk, terleme, saç dökülmesi, şiş karın, “X” yada “O” bacak görülür. D vitamininin aşırı dozları, iştahsızlıkla birlikte böbrekte taş oluşumuna neden olur. Ayrıca güneşe çıktığımızda vücudumuz tarafından üretilir (75).

2.5.3.2.3. Tokoferol (E Vitamini)

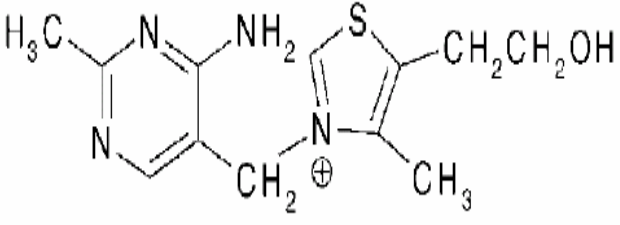
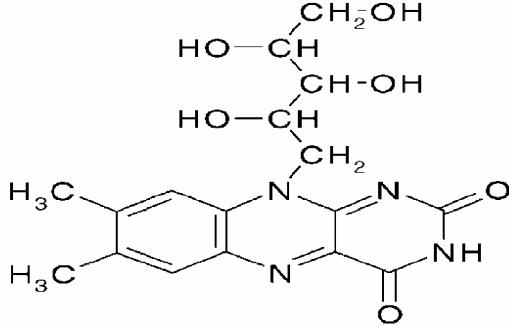
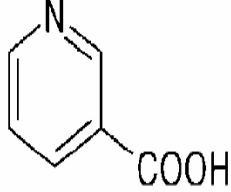
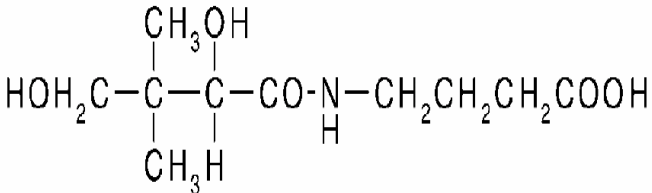
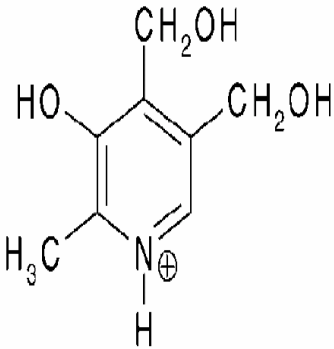
E vitamini bitkisel ve hayvansal, özellikle fazla miktarda yağ içeren besin maddelerinde bulunur. E vitamini yağda çözünen bir vitamin olduğu için ince bağırsaklar tarafından kolayca emilerek vücudun tüm dokularına taşınarak depolanır (90). Hücrelerdeki doymamış yağ asitlerinin lipit peroksidasyonunu önlemek ve membranın devamlılığını sağlamak için antioksidanlar gibi görev yaparlar(40,91). E vitamini hücre zarında bulunan yağ ve protein moleküllerinin arasına girerek koruyucu bir tabaka oluşturur (90). Vitamin E ultraviyole ışınları ile harap, oksijenli ortamda süratle okside olur (70).

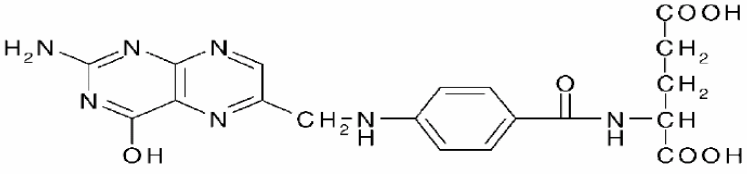
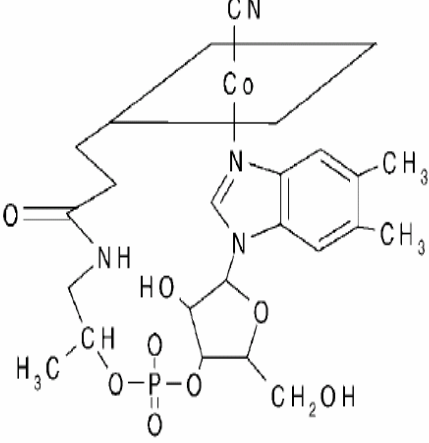
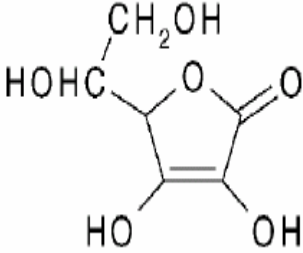
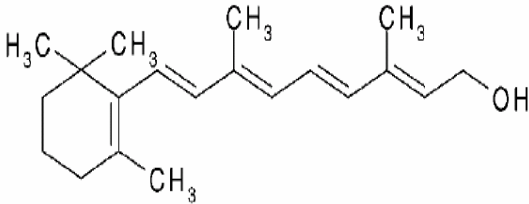
Eksikliği; kronik kolestaz (safra akışının engellenmesi), kas zayıflığı, omurilikte dejeneratif değişmeler, eritrositlerin parçalanması (hemoliz) görülür (90).

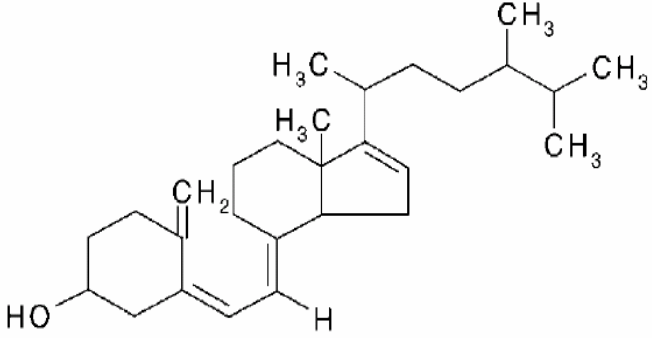
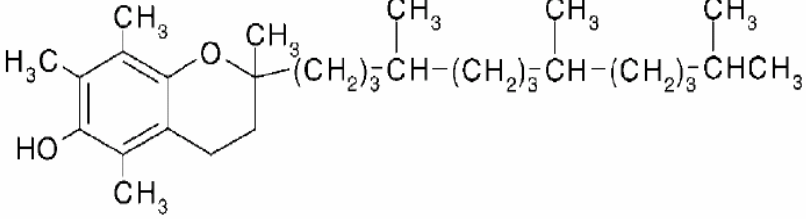
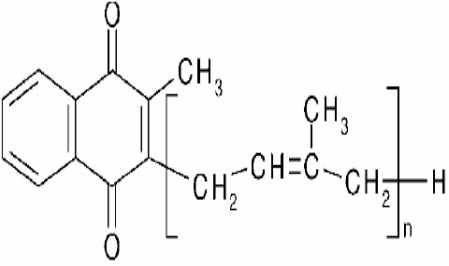
2.5.3.2.4. Filokinon (K Vitamini)

Kan pıhtılaşma mekanizmasında rol oynar. Eksikliğinde; protrombin (kanda bulunan ve kanın pıhtılaşmasında etken olan karaciğerde üretilen madde) aktivitesi azalır, pıhtılaşma zamanı uzar, kanamaya meyil artar. K vitamini vücudumuzda bağırsak bakterileri tarafından yapılır (75).

Tablo 2.5.1. Vitaminlerin kimyasal yapısı (92)

VİTAMİN	KİMYASAL YAPISI
<p>Tiamin (B₁)</p>	
<p>Riboflavin (B₂)</p>	
<p>Niasin (B₃)</p>	
<p>Pantotenik asit (B₅)</p>	
<p>Piridoksin (B₆)</p>	

<p>Folik asit (B₉)</p>	
<p>Siyanokobalamin (B₁₂)</p>	
<p>Askorbik asit (C vitamini)</p>	
<p>Retinol (A vitamini)</p>	

<p>Kalsiferol (D vitamini)</p>	
<p>Tokoferol (E vitamini)</p>	
<p>Filokinon (K vitamini)</p>	

Tablo 2.5.2. Günlük alınması gereken vitamin miktarları (67)

Yaşam evre grupları	B₁ (mg)	B₂(mg)	B₃(mg)	B₅(mg)	B₆ (g)
Bebekler					
0-6 aylık	0.2	0.3	2	1.7	0.1
7-12 aylık	0.3	0.4	4	1.8	0.3
Çocuklar					
1-3 yaş	0.5	0.5	6	2	0.5
4-8 yaş	0.6	0.6	8	3	0.6
Erkekler					
9-13 yaş	0.9	0.9	12	4	1.0
14-18 yaş	1.2	1.3	16	5	1.3
19-30 yaş	1.2	1.3	16	5	1.3
31-50 yaş	1.2	1.3	16	5	1.3
51-70 yaş	1.2	1.3	16	5	1.7
>70 yaş	1.2	1.3	16	5	1.7
Kadınlar					
9-13 yaş	0.9	0.9	12	4	1.0
14-18 yaş	1.0	1.0	14	5	1.2
19-30 yaş	1.1	1.1	14	5	1.3
31-50 yaş	1.1	1.1	14	5	1.5
51-70 yaş	1.1	1.1	14	5	1.5
>70 yaş	1.1	1.1	14	5	1.5
Gebelik					
14-18 yaş	1.4	1.4	18	6	1.9
19-30 yaş	1.4	1.4	18	6	1.9
31-50 yaş	1.4	1.4	18	6	1.9
Emzirme					
14-18 yaş	1.6	1.6	17	7	2.0
19-30 yaş	1.6	1.6	17	7	2.0
31-50 yaş	1.6	1.6	17	7	2.0

Tablo 2.5.2.Devam. Günlük alınması gereken vitamin miktarları

Yaşam evre grupları	B₈ (mg)	B₉ (mg)	B₁₂ (g)	C (µg)
Bebekler				
0-6 aylık	5	65	0.4	40
7-12 aylık	6	80	0.5	50
Çocuklar				
1-3 yaş	8	150	0.9	15
4-8 yaş	12	200	1.2	25
Erkekler				
9-13 yaş	20	300	1.8	45
14-18 yaş	25	400	2.4	75
19-30 yaş	30	400	2.4	90
31-50 yaş	30	400	2.4	90
51-70 yaş	30	400	2.4	90
>70 yaş	30	400	2.4	90
Kadınlar				
9-13 yaş	20	300	1.8	45
14-18 yaş	25	400	2.4	65
19-30 yaş	30	400	2.4	75
31-50 yaş	30	400	2.4	75
51-70 yaş	30	400	2.4	75
>70 yaş	30	400	2.4	75
Gebelik				
14-18 yaş	30	600	2.6	80
19-30 yaş	30	600	2.6	85
31-50 yaş	30	600	2.6	85
Emzirme				
14-18 yaş	35	500	2.8	115
19-30 yaş	35	500	2.8	120
31-50 yaş	35	500	2.8	120

Tablo 2.5.2.Devam. Günlük alınması gereken vitamin miktarları

Yaşam evre grupları	A (µg)	D (mg)	E (mg)	K (mg)
Bebekler				
0-6 aylık	400	0.3	2	1.7
7-12 aylık	500	0.4	4	1.8
Çocuklar				
1-3 yaş	300	0.5	6	2
4-8 yaş	400	0.6	8	3
Erkekler				
9-13 yaş	600	0.9	12	4
14-18 yaş	900	1.3	16	5
19-30 yaş	900	1.3	16	5
31-50 yaş	900	1.3	16	5
51-70 yaş	900	1.3	16	5
>70 yaş	900	1.3	16	5
Kadınlar				
9-13 yaş	600	0.9	12	4
14-18 yaş	700	1.0	14	5
19-30 yaş	700	1.1	14	5
31-50 yaş	700	1.1	14	5
51-70 yaş	700	1.1	14	5
>70 yaş	700	1.1	14	5
Gebelik				
14-18 yaş	750	1.4	18	6
19-30 yaş	770	1.4	18	6
31-50 yaş	770	1.4	18	6
Emzirme				
14-18 yaş	1200	1.6	17	7
19-30 yaş	1300	1.6	17	7
31-50 yaş	1300	1.6	17	7

Tablo 2.5.3. Vitamin kaynakları (93)

VİTAMİN	KAYNAKLARI
Tiamin (B₁)	Kırmızı et, balık, karaciğer, süt, yoğurt, peynir, yumurta, yeşil yapraklı sebzeler, buğday başağı, kepek, bira mayası
Riboflavin (B₂)	Kırmızı et, tavuk eti, balık, süt ve süt ürünleri, bira mayası, yeşil sebzeler, hububatlar
Niasin (B₃)	Kırmızı et, balık, süt, yumurta, bira mayası, domates, patates, kabak, soya, limon, hurma, incir, portakal
Pantotenik asit (B₅)	Kırmızı et, tavuk eti, tuzlu su balıkları, karaciğer, yumurta, peynir, sebzeler, tahıllar
Pridoksin (B₆)	Tavuk, balık, yumurta, yeşil sebzeler, yer fıstığı, havuç, patates, kepekli ekmek, esmer pirinç ve tahıllarda, muz, avakado
Biotin (B₈)	Deniz balıkları, karaciğer, yumurta sarısı, bira mayası, soya, pirinç, yeşillikler
Folik asit (B₉)	Tavuk eti, ton balığı, salmon balığı, yeşil sebzeler, patates, havuç, bira mayasında, süt, yumurta, peynir, kahverengi pirinç
Siyanokobalamin (B₁₂)	Kırmızı et, balık, karides, karaciğerde, süt, yumurta akı, peynir
Retinol (A)	Kayısı, kuşkonmaz, maydanoz, ıspanak, havuç, erik, portakal, keçiyoynuzu, üzüm, hurma
Kalsiferol (D)	Balık, yumurta, tereyağı, karaciğer, sebzeler
Tokoferol (E)	Buğday, tohumlu besinler, soya fasulyesi yağı, tere, kereviz, ıspanak, lahana, balık, et, yumurta
Filokinon (K)	ıspanak, kabak, marul, yeşil biber, pirinç, mısır, muz, şeftali, çilek

2.6. ÖRNEK HAZIRLAMADA KATI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU

Kimyasal analizi yapılacak plazma, serum, idrar gibi biyolojik, su, toprak, hava gibi çevresel ayrıca gıda, farmasötik ürünler gibi diğer numuneler, genellikle aranan madde dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matris içerirler. Örnek hazırlama; özellikle yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC), gaz kromatografi (GC), gaz kromatografi-kütle spektrofotometresi (GC-MS), radioimmün assay (RIA), atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) gibi cihazlar yardımıyla yapılan analizler öncesinde uygulanması gereken çok önemli bir basamaktır (94,95).

Örnek hazırlama başlıca iki amaç için yapılmaktadır. Bunlar; numunede analizi yapılacak bileşen dışında girişim yapan bileşenlerin uzaklaştırılması ve numunenin zenginleştirilmesidir (95,96).

Analiz öncesi yapılması gereken örnek hazırlama, çoğu zaman zor, pahalı ve uzun süren bir işlemdir. Yıllardan beri en sık kullanılan örnek hazırlama yöntemi olan sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, fazla miktarda çözücü harcanması, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, gerekli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi, çözücülerin yeterince uzaklaştırılmaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlara da neden olabilmektedir (95,97).

Örnek hazırlama işleminin basitleştirilmesi, zaman kaybının önlenmesi ve analiz maliyetinin azaltılması amacıyla, klasik metotlara alternatif olarak yeni bir teknik olan katı faz ekstraksiyonu metodu (solid phase extraction, SPE) kullanılmaya başlanmıştır (98,99).

2.6.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

1978 yılına kadar çözücü değiştirme, örnek deriştirme ve örnekten arzu edilmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması için sıvı-sıvı ekstraksiyonuna ihtiyaç duyulmaktaydı. Örnek, karışmayan çözücülerle bir ayırma hunisinde elle sallanmakta ve ayrılmaktaydı. Bu işlem kişilerin becerilerine bağlıydı. Ayrıca tehlikeli çözücülerde sık sık kullanılmaktaydı. Bütün bunlara karşın çok ta seçici değildi. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun diğer dezavantajları; sallama ile oluşan ve ayrılması zor emülsiyonlar, tek dozluk atıklar ve çeşitli cam madde ihtiyacıdır. Kullanılan iki sıvının birbiri içinde çözünmemesi gerekir. Bu da kullanılacak çözücü sayısını sınırlar. Örneğin, metanol, ekstraksiyon için ideal bir çözücü olabilir. Fakat su ihtiva

eden özel bir örnekte iki ayrı sıvı faz teşkil etmek yerine karışabilirler. Sıvı-katı ekstraksiyonu olarak bilinen SPE'nin dezavantajları daha azdır. Organik fonksiyonel grupların bağlandığı genellikle poröz silikadan ibaret katı yüzeyde bazı bileşenler alıkonulabilirler. Bu olay sıvı-sıvı ekstraksiyonundakine eşittir. Ama daha seçici ve hassastır.

SPE, genel olarak, uygun bir sorbent üzerinde adsorpsiyon ile kompleks bir matriksten analitin ayrılmasını içerir. Yöntem, uygun bir çözücü ile yıkamayla girişim yapan safsızlıkların kolondan uzaklaştırılması ve sonra, uygun elüsyon kuvvetine sahip modifiye çözücü sistemi ile kolonda tutulan analitin seçici zenginleştirilmesini içerir. Gerektiği durumlarda, yöntem, girişim yapan bileşenlerin, sorbent üzerinde, analitin ise eluent ile zenginleşmesini sağlayabilmek için, sorbent ve çözücü sistemlerinin seçimi ile modifiye edilebilir.

En yaygın karşılaşılan SPE adsorbanı, yüzeyi bir organik moleküller tabakasıyla kaplanarak modifiye edilmiş poröz silika (SiO_2 jeli) esaslı üzerine kurulmuştur. Silika yüksek derecede polardır ve suyla çok iyi ıslanır, higroskopiktir ve sık sık ılımlı bir su çekici olarak kullanılır. Bununla beraber silika, üzerine hidrofobik bir madde bağlamakla etkili bir şekilde su geçirmez olmaktadır. Bu şekilde hazırlanmış absorbanı, bu bileşiği, sudan ekstrakte etmekte kullanmak için sulu numuneyle etkileşmeye hazırlamak gerekir. Bu iş genellikle absorban yatağı içinden metanol veya benzer bir çözücü geçirmekle yapılır. Metanol, bağlanmış organik tabakaya nüfus ederek su ve diğer moleküllerin absorbanın yüzeyine temastan ziyade bağlı faz içine difüzyonunu sağlayacak bir ortam hazırlar. Bir defa etkileşmeye hazır hale getirildikten (şartlandırıldıktan) sonra fazla çözücü su veya örneğe benzer bir sıvıyla yıkanarak uzaklaştırılır. Bir numune şartlandırılmış kolona tatbik edilir ve vakum yardımıyla kolondan geçirilirse bu esnada, numunede bulunan diğer maddeler (matriks) den ziyade absorbanla daha kuvvetle etkileşen türde maddeler yüzeyde tutulmaya meylederler. Daha karmaşık ekstraksiyonlarda, numunenin uygulandığı şartlarda absorban üzerinde kalabilen yabancı maddeleri, uygun çözücüler kullanarak yıkama ile uzaklaştırmak mümkündür. Vakum, absorbanı kurutmak için örneğin tatbikinden sonra da devam ettirilebilir ve böylece son ekstraktın arzu edilmeyen sudan kurutulması sağlanır. Bir toplama kabı vakum manifolduna bağlanarak yerleştirilir ve birkaç mililitre organik bir çözücü tatbik

edilir. Absorbandan geçen çözücü daha sonra ya doğrudan doğruya bir analitik cihaz içine enjekte edilir veya farklı bir ortamda tekrar çözmek üzere kuru azot akımıyla kurutulur (100).

Tablo 2.6.1. SPE adsorbanları (94)

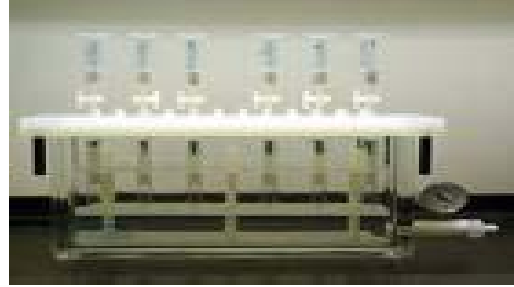
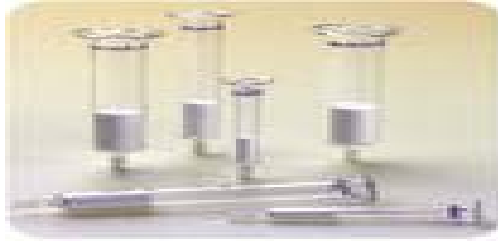
<i>Adsorban</i>	<i>Formülü</i>
Silika jel	SiOH
Alumina	Al ₂ O ₃
Florisil	MgSiO ₃
Oktadesil (C ₁₈)	(CH ₂) ₁₇ CH ₃
Oktil (C ₈)	(CH ₂) ₇ CH ₃
Etil (C ₂)	CH ₂ CH ₃
Siyano	CN
Fenil	C ₆ H ₅
Sikloheksil	C ₆ H ₁₁
Amino	NH ₂
Diol	COHCOH
Kuarterner amin	N ⁺
Aromatik sülfonik asit	C ₆ HSO ₃ H
Karboksilik asit	COOH

Tablo 2.6.2. SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler (94)

<i>Polarite</i>	<i>Çözücü</i>	<i>Suyla karışabilme</i>
nonpolar	Hekzan	Hayır
	Izooktan	Hayır
	Petrol eteri	Hayır
	Sikloheksan	Hayır
	Karbon tetraklorür	Hayır
	Kloroform	Hayır
	Metilen klorür	Hayır
	Tetrafüdran	Evet
	Dietil eter	Hayır
	Etil asetat	Zayıf
	Aseton	Evet
	Asetonitril	Evet
	Isopropanol	Evet
	Metanol	Evet
	Su	Evet
polar	Asetik asit	Evet

2.6.1.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) Kartuşu

1978 yılında Varian firması kimyasal bağlı, birkaç yüz miligram silika içeren tek dozluk kartuşları üretti. Ekstraksiyon birimi, içinde absorplayıcı bulunan üstü açık bir şırınga kabı şeklindedir ve bir örnek rezervuarı olarak hareket eder. Bu birim, örneği, absorbanın üzerine göndermek suretiyle kullanılabilir (şekil 2.6.1.) veya şekildeki (şekil 2.6.2.) gibi bir düzenekle vakum uygulanır. İlk kartuşlar Bond Elute kartuşlarıydı. Ondan sonra çeşitli tiplerde kartuşlar ortaya çıktı. SPE kartuşu

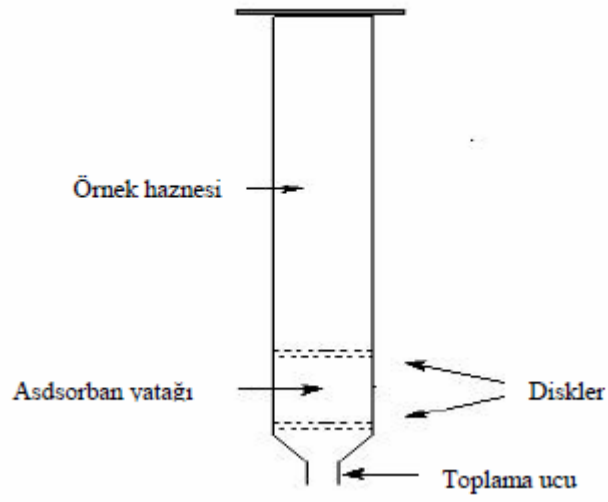


(disk), bir süzücü diskin birçok fiziksel özelliğine ve görünüşüne sahiptir. Fakat bir sıvı örneğinden sadece fiziksel değil, aynı zamanda kimyasal bir esasa dayalı olarak bileşikleri ayırt etme yeteneğine sahiptir (100).

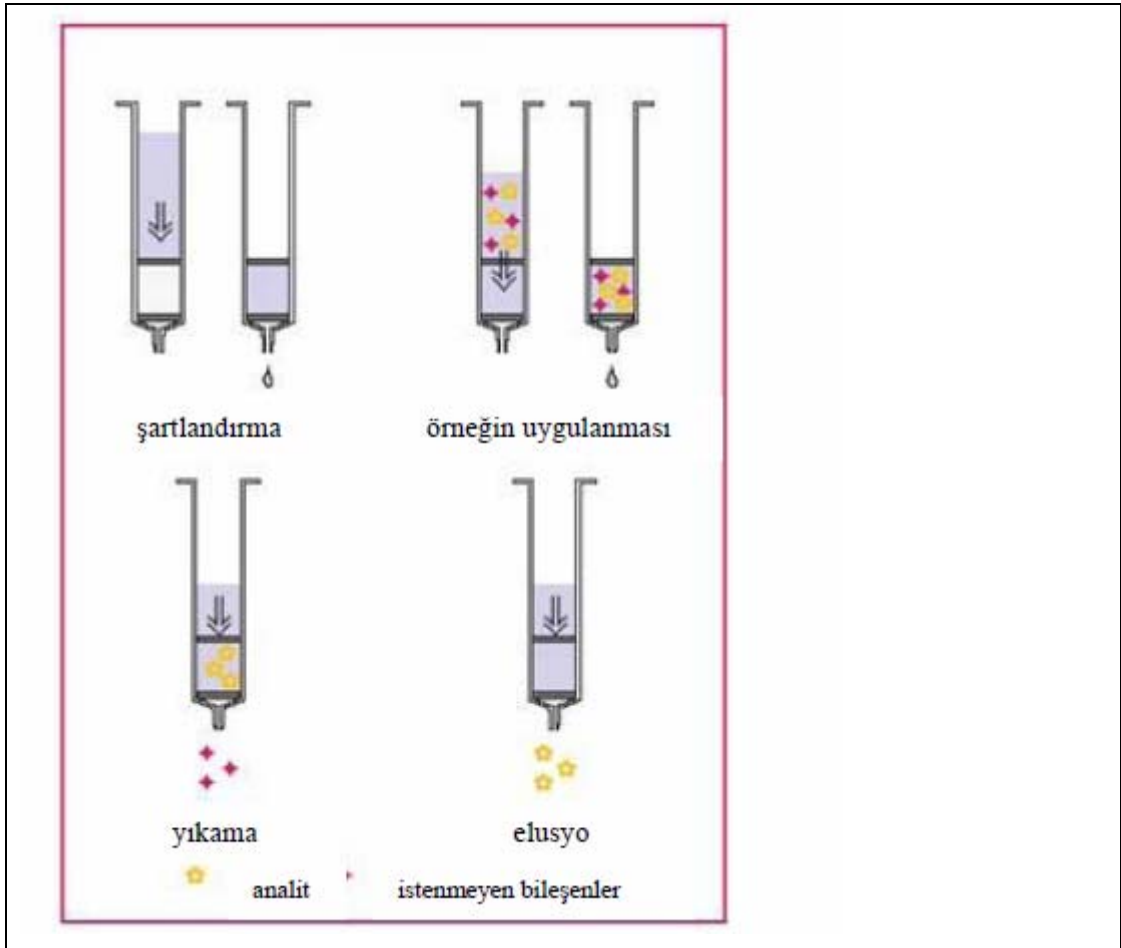
Şekil 2.6.1. SPE kartuşları

Şekil 2.6.2. Vakum manifoldu

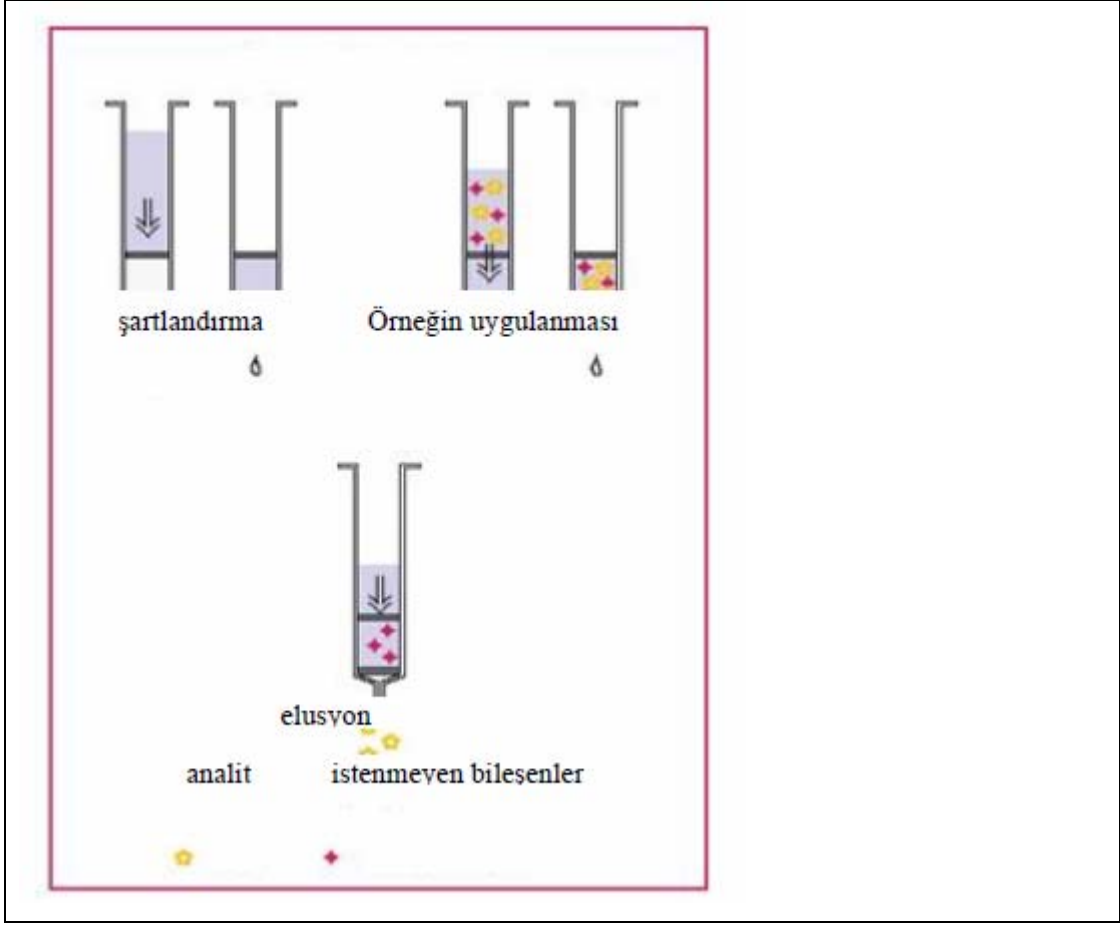
Katı faz ekstraksiyonunda ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti yardımıyla çözdürülerek alınır. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksten ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matrikstekki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla çözdürülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir (95,101).



Şekil 2.6.1.Devam. SPE kartuşları



Şekil 2.6.3. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri



Şekil 2.6.3. Devam. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri

Şekilde de görüldüğü üzere, her iki ayırma yönteminde de SPE kolondaki tutucu maddenin önce şartlandırılması gerekmektedir. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun çözeltili geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Polar olmayan tutucu maddeler, metanol, tetrahidrofur, isopropanol gibi polar çözücüler ile; polar tutucu maddeler ise polar olmayan çözücülerle şartlandırılmaktadır (94).

2.6.1.2. SPE Metodunda Maddelerin Ayrılma Prensipleri

Maddelerin birbirinden ayrılması, analiz edilecek maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve Van der Waals bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler

birbirinden ayrılmış olur. SPE metodunda kromatografik yöntemlere benzer şekilde, analiz edilecek madde, çözücü ve tutucu maddelerin özelliklerine göre çeşitli ayırma mekanizmaları rol oynar. Belli başlı ayırma mekanizmaları olarak normal faz, ters faz, iyon değişim (katyonik ve anyonik değişim) ve moleküler eleme sayılabilir.

Normal faz; polar bileşiklerin polar olmayan matrikslerden ayrılması işlemidir. Şartlandırma aşaması polar olmayan çözücüler, toplama aşaması ise daha polar çözücüler yardımıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemde en fazla kullanılan tutucu madde silikadır. Florosil ise, pestisitler için en uygun tutucu maddedir. Karbonhidratça zengin bazı aşırı polar örnekler için ise silika, alümina gibi tutucu maddelere çeşitli grupların eklenmesi ile elde edilen siyano, diol ve amino grubu tutucu maddeler tercih edilmektedir. Bu maddelerdeki polar gruplar, polar olmayan organik çözücüler (hekzan, dietileter vb.) içerisindeki orta derecede polar olan örnek moleküllerini tutarlar.

Ters faz; tutucu madde polaritesinin örnek çözeltisinden daha düşük olduğu sistemdir. Oktadesil (C₁₈) bu teknik için en fazla kullanılan madde olmakla birlikte, oktil (C₈), sikloheksil, etil, fenil ve siyano da çeşitli örnekler için seçici olmaları nedeniyle tercih edilirler.

İyon değişim; özellikle asit ve bazların matriksten elde edilmesi amacıyla kullanılan ve iki molekül arasındaki iyonların karşılıklı değişimi esasına dayanan bir tekniktir.

Moleküler eleme tekniği; dekstran jel gibi maddeler, içerdikleri gözenekler sayesinde örnek çözeltisi içerisindeki maddelerin molekül büyüklüklerine göre ayrılmasını sağlar. Genellikle bağlı olmayan radyo izotopların ve protein çözeltilerinden tuzların ayrılmasında kullanılan bir tekniktir (94,102).

2.6.1.3. SPE Metodunun Avantajları

SPE'nin tercih edilmesinin nedenleri ve önemli avantajlı yönleri şu şekilde özetlenebilir:

- 1) Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha hızlı sonuç verir (103).
- 2) Pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur (104).
- 3) Geri kazanım oranı yüksektir (103,104).

4) Daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir (104).

5) Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır (103,105).

6) Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir (103,105).

SPE metodu sahip olduğu avantajlar sayesinde özellikle çevre ve gıda, analitik, biyokimya, farmasötik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarda günümüzde en fazla kullanılan örnek hazırlama metotlarından biri haline gelmiştir (106).

2.6.1.4. SPE Metodunun Başlıca Kullanım Yerleri

SPE metodu sahip olduğu avantajlar sayesinde özellikle çevre ve gıda, analitik, biyokimya, farmasötik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarda günümüzde en fazla kullanılan örnek hazırlama metodlarından birisi haline gelmiştir. SPE bugün birçok farklı özellikteki bileşiklerin kimyasal analizinde tercih edilen bir metottur. Farmakoloji ve toksikoloji bilimleri kapsamında gıda numuneleri; su, toprak gibi çevresel; kan, serum, idrar gibi biyolojik örneklerdeki kirleticiler ile ilaç ve zehir analizleri SPE'nin en önemli kullanım alanlarıdır.

Gıdaların besin madde analizlerinin yanı sıra, içerdikleri kimyasal ve biyolojik kirleticilerin tespit edilmesinde SPE önemli bir örnek hazırlama metodudur. Özellikle fındık gibi mikotoksin kirliliği açısından önem taşıyan gıdalarda başta aflatoksinler ve diğer mikotoksinlerin, hemen hemen bütün bitkisel ve bal, süt, peynir gibi hayvansal gıdalarda ve bebek mamalarında pestisit ve poliklorlu bifenillerin (PCB), et ve et ürünlerinde steroid hormon ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ların tespit edilmesi, bu alanda SPE metodunun kullanılmasına verilebilecek en önemli örneklerdir.

SPE çevresel örneklerden en çok sudaki organik kirleticilerin analizinde kullanılmaktadır. Su içerisinde ppb ($\mu\text{g/L}$) ve daha alt düzeylerde birçok organik kirletici bulunmaktadır ve bu maddelerin saptanabilmesi için çok düşük tespit limitlerine ulaşılması gerekmektedir. SPE metodu, sudaki kirleticilerin analizinde

diğer örnek hazırlama yöntemlerine göre daha yoğun ve daha saf süzüntü oluşturabilmesi ve yüksek geri kazanım oranlarına sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. SPE'nin örnek hazırlama amacıyla kullanıldığı su kirleticileri arasında organik klorlu ve organik fosforlu pestisitler, PCB'ler, anilinler, fenolik bileşikler, organik azot ve nitro-aromatik maddeler sayılabilir (98,101,105,107,108).

İdrar, kan, serum, safra, mide içeriği, karaciğer, beyin gibi biyolojik örneklerde ilaç düzeylerinin tespiti günümüzde SPE'nin en önemli kullanım alanlarından birisidir. Özellikle yüksek geri kazanımlara sahip olması, daha saf süzüntüler elde edilebilmesi ve çok sayıda örneğin kısa zamanda işlenmesine olanak verecek şekilde otomasyon sağlayabilmesi nedeniyle hemen hemen bütün ilaç ve benzeri maddelerin analizinde SPE yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanısıra son yıllarda pek çok tıbbi bitkinin ekstraksiyonunda da SPE yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (109,110).

Zehirlenmelerde zehirleyici madde ile amaç dışı kullanılan opiat, kokain, amfetamin gibi ilaç ve diğer maddelerin belirlenebilmesi için bunların vücut sıvılarında tespit edilmesi gerekmektedir. Bu tip analizler, tam olarak ne arandığının bilinmemesi ve aranan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin aşırı değişkenlik göstermesi nedeniyle oldukça zahmetli ve zaman alıcıdır. SPE metodu, diğer örnek hazırlama yöntemlerine göre sahip olduğu avantajların yanında özellikle polar, polar olmayan yapıda ve asidik, bazik veya nötral özellikte hemen her tür maddeye uygun tutucu maddeler bulunması nedeniyle toksikolojik analizlerde en fazla tercih edilen örnek hazırlama yöntemidir (94).

2.7. YÜKSEK BASINÇLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ

Kromatografik analiz yöntemleri basit bileşimdeki işlenmemiş maddeler gibi gıda, yem, ilaç ve benzeri kompleks yapıya sahip ürünlerin analizlerine kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır. Çok sayıda bileşenin birlikte analizine olanak sağlayan bu yöntemlerden kalitatif ve kantitatif olarak; katkı maddeleri, kalıntı ve kontaminasyonların tespitinde de yararlanılmaktadır.

Kromatografi çeşitleri; gaz kromatografisi (GC), sıvı kromatografisi (LC), yüksek basınçlı (performanslı) sıvı kromatografisi (HPLC), ince tabaka kromatografisi (TLC), kağıt kromatografisi (PC) (111,112).

HPLC genelde uçucu olmayan organiklerin tespitinde kullanılan bir cihazdır. Bu yöntemle amino asitlerin, proteinlerin, nükleik asitlerin, hidrokarbonların, yağ asitlerin, karbonhidratların, fenollerin, pestisitlerin ve antibiyotiklerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (113).



Şekil 2.7. 1. HPLC sisteminin genel görünümü

HPLC’de ayırma işlemi, uygulama yüzeyi geniş katı bir destek dolgu maddesi üzerinde hareketsiz sabit faz (stationary phase) ile hareket eden taşıyıcı faz (mobil, carrier) arasında ayrılması istenen bileşenlerin göç etme hızlarının farklı olması esasına dayanır. Burada kolondan çıkan akışkanın toplamına “effluent”, bunun hareketli faza ait olan bölümüne “eluent” ve ayrılmış bileşen bölümüne de “eluat” adı verilmektedir.

HPLC’de başlıca,

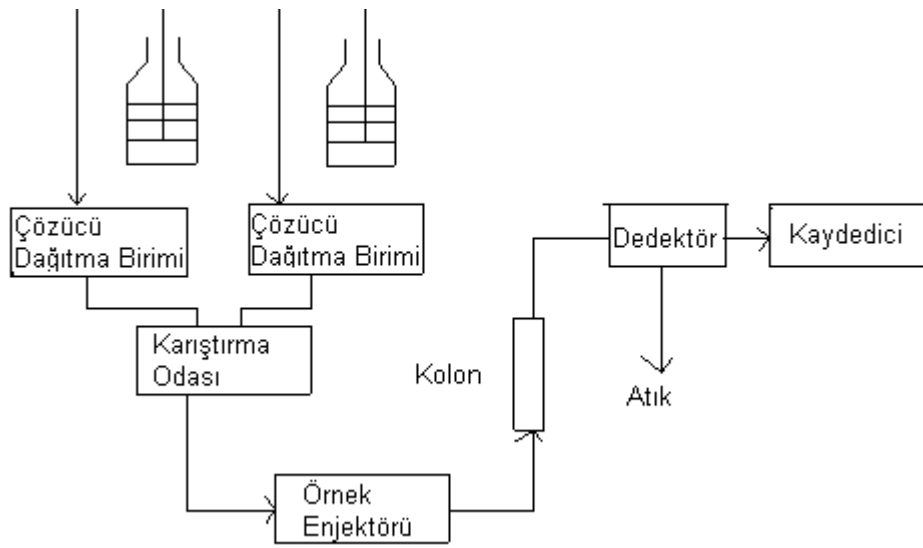
- 1) İyon –Değişirme Kromatografisi
- 2) İyon Çifti /Affinite Kromatografisi
- 3) Moleküler Eleme Kromatografisi
- 4) Ters Faz Kromatografisi

gibi ayırma tekniklerinden yararlanılmaktadır. HPLC uygulamalarının yaklaşık % 70’inde ters faz tekniği kullanılmaktadır.

HPLC’nin sıvı kromatografisinin diğer türlerinden üstünlükleri şunlardır:

- HPLC kolonu, rejenerasyon olmaksızın pek çok kez kullanılabilir.

- Böyle kolonlarda gerçekleştirilen ayırma, eski yöntemlerle elde edilenden çok daha çeşitlidir.
- Bu teknik kullanıcının becerisine daha az bağımlıdır ve tekrarlanabilirlik daha yüksektir.
- Nicel analiz amaçları için de kullanılabilir.
- Analiz süresi çok kısadır.
- Duyarlık çok yüksektir, 10 µg'lık bir örnek bile, floresans veya elektron yakalama dedektörleri kullanılarak tayin edilebilir.



Şekil 2.7.2. HPLC Cihazının Temel Bileşenleri

Şekil 2.7.2’de görülen HPLC cihazı başlıca üç bölümden oluşur:

- Çözücü dağıtma bölümü
- Ayırma kolonu
- Dedektör ve kaydedici sistem

2.7.1. Çözücü Dağıtma Sistemi

HPLC cihazı, diğer sıvı kromatografisi cihazlarından, daha önce de belirtildiği gibi, kolon giriş ve çıkışı arasında oluşturulması gereken yüksek basınç nedeni ile farklılık gösterir. Bu basınç farkı, kolon girişine bir pompa yoluyla uygulanan basınç ile sağlanır. Çözücü pompalama sistemi belki de HPLC sisteminin

en önemli kısımdır. Pompanın performansı, analitik sonuçlardaki tekrarlanabilirliği, nicel değeri, gözlenebilme sınırı vb. değerleri büyük ölçüde etkiler. Ticari olarak mevcut pompalama sistemlerinin farklı tipleri şunlardır:

- Doğrudan gaz basınç pompaları
- Pnömatik hızlandırıcı pompalar
- Pistonlu pompalar
- Şırınga tipi pompalar

Doğrudan gaz basınç pompalarında, yüksek basınçta sıvı akışının sağlanması, genellikle azot veya helyum gazının kullanılmasıyla olur. Gaz basıncı, hareketli fazın yüzeyine doğrudan veya bir diyafram yoluyla uygulanır. Bu sistem sınırlı bir hacme sahiptir, bu yüzden durdurularak tekrar çözücü ile doldurulmalıdır. Avantajı, ucuz ve tek hareketli faz kullanıldığında güvenilir olmasıdır.

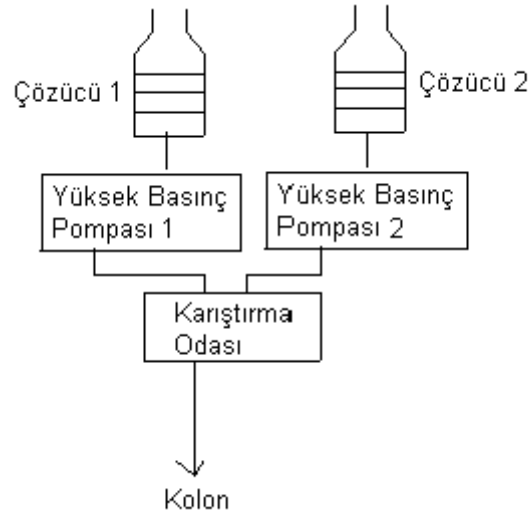
Pnömatik (havalı) pompalar da gaz basıncıyla çalışır. Gaz basıncı küçük alanlı bir pistonu iten büyük alanlı bir pistonu etki eder. Gaz basıncı böylece pistonların yüzey alanları oranında kuvvetlenir. Sabit basınçtaki sıvı sisteme dağıtılır. Sıvının pompayı terketme hızı, çözücünün vizikositesine, pompa çıkışındaki akışın direncine ve kolon dolgu maddesiyle olan etkileşimine bağlıdır.

Pistonlu (sabit akış) pompaları iki modeldir. Birinde piston, pompalanan hareketli sıvı faz ile doğrudan temas halindedir. Diyafram pompaları olarak adlandırılan diğerinde ise, piston hareketi hidrolik sistem yoluyla esnek paslanmaz çelik membrana iletilir. Bu pompaların piston hareketi nedeniyle çözücü, sabit akış hızında, havalı pompalardan daha seri pulslerle dağıtılır. Çözücünün pulslu akışı ile dakikada 25 -100 piston hareketi (strok) üretilir. Pompalardaki sıvı akışı genellikle 10 mL.dak^{-1} e kadardır.

Şırınga tipinde pompalarda, elektriksel olarak hareket eden kurşun vida, verilen çözücü hacmini yeterli basınçta tutan bir pistonu hareket ettirir. Bu pompaların başlıca avantajı, yüksek basınçta (7500 psi'a kadar) serbest pulslu akış sağlama yetenekleridir ve akış hızı, çalışılan basınçtan bağımsızdır.

Pompaların aynı zamanda çözücü oranlarını da değiştirebilecek şekilde programlanabilmesi, çözücü programlaması adı verilen ve çok daha etkin bir ayırmayı sağlayan tekniğin uygulanmasına olanak verir.

Çözücüler, ayırma kolonuna girmeden önce karıştırılırlar. Bu sistem gerekli ayırmayı sağlamakta kullanılan iki hareketli faz için, iki yüksek basınç pompasına sahiptir (Şekil 2. 7. 2). Bu amaçla kullanılacak iki hareketli fazın tamamen karışabilir olması gerekir. Pompalar yoluyla çözücüler, ya difüzyon ya da mekanik olarak çalışan küçük hacimdeki karıştırma odalarında karıştırılırlar.



Şekil 2.7.3. Çözücü Programlamalı Sistem

Sıvı kromatografisinde, iki farklı örnek enjeksiyon sistemi kullanılır.

A. Hareketli faz akışı olurken; Septum yoluyla kolon başına mikroşırınga ile enjeksiyon,

Hareketli faz akışının durdurulmasıyla septum yoluyla enjeksiyon,

Kolonun hemen başında hareket eden faza septum yoluyla enjeksiyon.

B. Dış ilmek subabı (valfi) yoluyla enjeksiyon.

Şırınga enjeksiyonları, iç hacmi mümkün olduğunca küçük olması gereken bir septum enjektörü vasıtasıyla yapılabilir. Bu basit alet, dolgu maddesine yapılan (kolon üzeri enjeksiyon) ve akışı durdurarak yapılan enjeksiyonlar (stop-flow) için iyi sonuçlar verir. Kolon üstü septum enjeksiyonu yapılırken alınması gereken önlem, iğnenin kolon dolgu maddesine temas etmemesidir.

Örnek, hareketli faz kolona girmeden önce de enjekte edilir. Bu yöntem kolon dolgu maddesinin herhangi bir zarar görmesinin önüne geçer. Fakat bu yöntemde,

pompa, basıncın atmosferik basınca düşmesi için kapatılır, sonra örnek enjekte edilir ve pompa tekrar çalıştırılır. Bu yüzden alıkonma zamanında belirsizlik yaratabilir. Septum enjeksiyon teknikleri, küçük hacimli örnekler kullanıldığında uygulanır.

Valf enjeksiyonları, bölme kullanılmaksızın, 5000 psi dan yüksek basınçta çalışacak şekilde dizayn edilmiş, ince borulu ilmek(loop)lerdir. Bunlar, hareketli faz, by-pass yoluyla kolona pompalanırken, örnek ilmeğinin doldurulması yoluyla çalışırlar. Örnek ilmeği, 10-500 μL 'lik bir hacim aralığında, ya dıştan değiştirilebilir, ya da içten ve sabit hacim ilmeği olabilir. Nicel analiz için valf enjeksiyon aletleri, septum enjektörlere göre bazı avantajlara sahiptir:

Yüksek tekrarlanabilirlikle, geniş bir aralıktaki örnek hacimlerini enjekte etme yeteneği,

- Çözücü akışını durdurmaksızın yüksek basınçta (5000 psi) enjeksiyon olanağı,
- Kolon tıkanmasına neden olan septumun bulunmaması,
- Örnekleme sistemi için otomasyon.

2.7.2. Kolonlar

HPLC cihazında kullanılan kolonlar, yüksek basıncı korumak için paslanmaz çelikten yapılmışlardır. Bunlar baştan başa düzgün bir iç çapa sahiptirler ve ticari olarak değişik büyüklüklerde mevcuttur.

Bir kromatografik sistemin performansı, kolonda gerçekleştirilen ayırma ile yani, kolon dolgu maddesinin seçilmesi ve kullanılmasıyla tayin edilir.

İyi bir kolon dolgu maddesi kararlı olmalıdır ve hem hareketli faz çözücülerine hem de örnek çözeltilere karşı inert olmalıdır. Geniş yüzey alanına, düzgün olarak dağılmış ve hareketli faza kolay erişebilir açık yapısal yüzeye sahip olmalıdır. Yüksek basınç ve yüksek akış hızlarından etkilenmemelidir.

Kolon verimi; kolon dolgu maddesi, ortalama parçacık çapı, kolonu doldurmak için kullanılan teknikler, kolonun iç çapı ve kolonun iç yüzeyinin geometrisi gibi pek çok faktör tarafından tayin edilir. Paslanmaz çelik kolonların, malzeme özellikleri açısından en uygun kolonlar olduğu ortaya çıkmıştır. Analitik

uygulamalarda, 2.1 mm, 3.2 mm ve 4.5 mm iç çapa sahip kolonlar 10-30 cm arasındaki uzunluklarda kullanılırlar.

Enjeksiyon sistemi-kolon ve kolon-dedektör arasındaki bağlantı borularının uzunluğunun mümkün olduğu kadar küçük tutulması istenir. Kolon çıkışına ve dedektör sistemine bağlanmış boruların en iyisi, hareketli fazla önemsiz ölçüde seyrelmeye izin veren minimum ölü hacme sahip olanıdır. Bu örnek seyrelmesini engelleyen, 0.025-0.05 cm iç çapa sahip (çelik ve teflon) bağlantı borularının kullanılmasıyla başarılıdır.

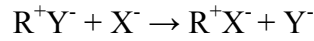
HPLC çalışmalarında sabit faz olarak genellikle silikajel kullanılır. İçerdiği SiOH grupları nedeniyle zayıf asidik özellik gösteren silikajel, bazik özellik gösteren bileşiklere bazlık kuvvetlerine göre tutar. Yani, kuvvetli bazlar silikajel kolonlarda zayıf bazlara oranla daha kuvvetli tutulurlar. Silikajel doğrudan dolgu maddesi olarak kullanıldığı gibi bir katı yüzeyine film halinde kaplanabilir. Bu katının cam boncuk olması durumunda bu ince tabaka, yüzeye kimyasal bağlarla bağlanır. Asidik özellik gösteren bileşiklerin ayrılmasını sağlayan, yani bazik özellik taşıyan bir kolon dolgu maddesi de aluminadır. Bu dolgu maddesi de katı bir yüzeye film halinde kaplanarak kullanılır. Elementel türendirme amacı ile kullanılan dolgu maddesi ise genellikle anyon veya katyonları tutan iyon değiştirici reçinelerdir. Bu reçinelerin kullanılması durumunda örnekte iyon halinde bulunan türlerin birbirinden ayrılması sağlanabilir. Kullanılan iyon değiştirici reçineler doğrudan kolona doldurulabilen katı reçineler olabileceği gibi, bir katı yüzeyine kaplanmış sıvı reçineler de olabilir. İyonların bu reçinelere olan ilgilerine etki eden birçok faktör vardır. Bunlar; iyonların yükü ve büyüklüğü, pH, iyon şiddeti, kullanılan reçinenin gözenekliliği, çözücü cinsi, çözücü derişimi ve sıcaklıktır.

Birkaç bileşenden oluşan bir karışımdaki her bileşen, farklı bir net yüke sahiptir ve bu yüzden kolondan ayrılması için farklı bir iyonik kuvvet gerektirir. İyonik kuvvet tamponun veya tampona eklenen tuzun artan derişimiyle artabilir. Bu örneğin kolonda alıkonmasını azaltabilir ve bileşikler farklı tuz derişimlerinde kolondan ayrılırlar.

Örnek bileşenlerinin ayrılması, tamponun pH'sının değiştirilmesiyle sağlanabilir. pH, molekülün pH sına yaklaştığında molekül kendi yükünü kaybeder ve iyon değiştiriciden kurtulur. Katyon derişirmede, örnekler kendi pH değerlerinin

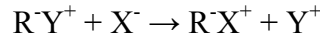
altında bir pH'da tutulduğunda, tamponun pH'sının artmasıyla örnek kolondan daha çabuk ayrılır.

İyon değiştirme, iyonik türlerden birinin diğeriyle yer değiştirmesini içerir. Sabit faz, iyon değiştirici R⁺ vermek için, net pozitif yük taşıyan katı bir matriksten oluşur. Eğer anyon içeren hareketli faz kullanılırsa, R⁺(iyon değiştirici taraf) negatif karşı iyonu kendine doğru çeker, böylece örnek anyonları (X⁻), karşı iyonlarla (Y⁻) yer değiştirir.

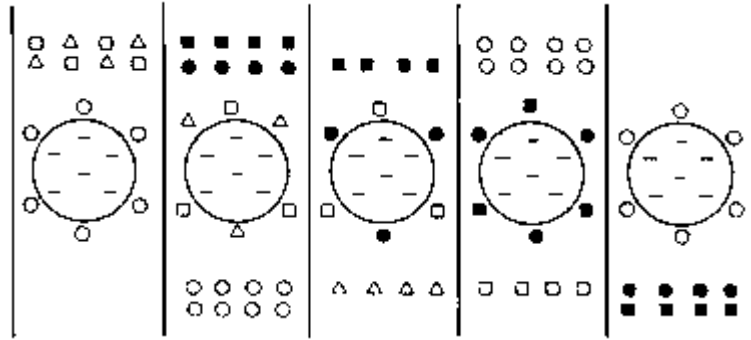


Bu yöntem anyon değişimini içerdiğinden, *anyon değiştirme* olarak bilinir.

Yüzey, iyon değiştirici R⁻ vermek için, net negatif yük taşıdığı zaman *katyon değiştirme* olayı meydana gelir. Karşı iyonlar (Y⁺) ve örnek iyonlarının (X⁺) ikisi de katyondur ve iyon değiştirme şu şekilde olur :



Anyon ve katyon değiştirici reçinelerde gerçekleşen ayırma mekanizmaları Şekil 2. 7. 4.'de görülmektedir.



Şekil 2.7.4. Anyon ve katyon değiştirici reçinelerde ayırma mekanizması

İyon değiştirme kromatografisinde, kromatografik destek maddesi, hareketli fazda iyonik çözeltilerle yer değiştirme yeteneğine sahip iyonları içerir. İyon değiştiricilerin iki tipi; bazik ve nötral maddeler için katyon değiştiriciler, asidik ve nötral maddeler için anyon değiştiricilerdir.

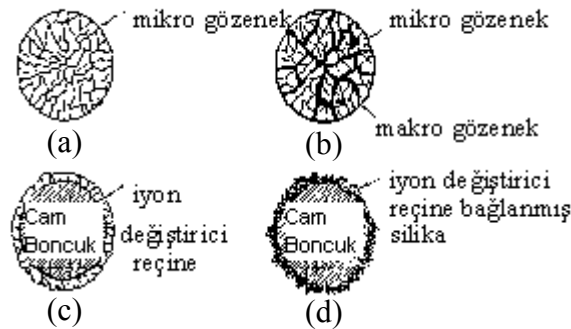
İyon değiştiriciler kimyasal özellik ve boyut farklılıkları kadar, yapısal farklılıklarına göre de sınıflandırılırlar.

I. Mikrogözenekli veya jel yapısındaki reçineler: Bu reçineler mikro gözenekler içeren, çapraz bağlı yapısal bir ağdan oluşmaktadır. Çok küçük gözeneklere sahip olduğundan polar olmayan çözücü sistemlerinde, şişme çok düşüktür. Büyük hacimlerdeki iyonların tutunması yavaştır ve çoğu kez tersinmezdir (Şekil 2.7.5.a).

II. Makrogözenekli reçineler: Bu reçineler mikrogözenekli reçinelere ek olarak, geniş büyüklükte gözenekler de içerir. Bunlar büyük iç yüzey alanlarına ve yüksek gözenekliliğe sahiptir. Büyük gözenekler, farklı büyüklükteki iyonların iyon değiştirici fonksiyonel gruplara kolayca ulaşmasını sağlayan kanallar içerir (Şekil 2.7.5.b).

III. Pelikular reçineler: Bu reçineler, cam boncuklardan oluşmuş iç kısma, iyon değiştirici ince bir reçine filminin kaplanmasıyla hazırlanır. İç kısmın çapı çok küçüktür ve bu yüzden çözücülerin çok küçük miktarları için uygundur (Şekil 2.7.5.c).

IV. Yüzeysel gözenekli reçineler: Cam boncuklardan oluşmuş katı iç kısım, üzerine iyon değiştiricinin bağlandığı silika mikroküreciklerinin ince tabakasıyla çevrilir (Şekil 2.7.5.d).

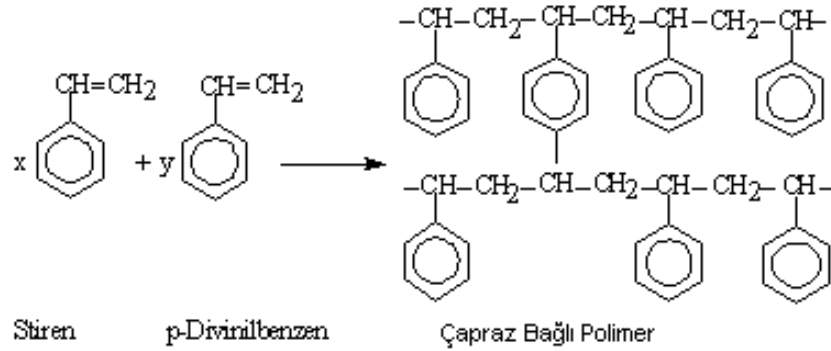


Şekil 2.7.5. (a) Mikrogözenekli reçineler; (b) Makrogözenekli reçineler; (c) Pelikular reçineler; (d) Yüzeysel gözenekli reçineler.

HPLC destek maddeleri hem silika temelindeki maddeleri hem de türevlendirilmiş hidrofilik veya hidrofobik polimerleri kapsar.

a) Polimer temelli iyon değiştiriciler: Polimer temelindeki iyon değiştirici reçinelerin polimerik iskeleti polistirene çapraz bağlanmış divinilbenzenden sentezlenir. Bu iskelet genellikle bir stirendivinilbenzen (S-DVB) polimeri,

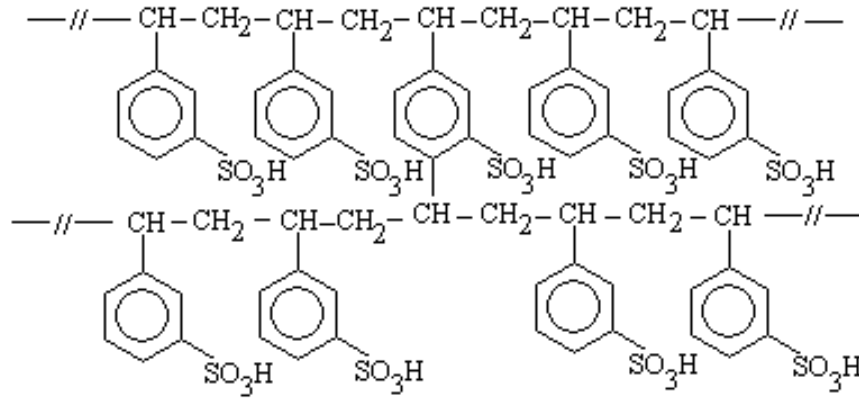
polimetakrilat polimeri, metakrilik asit divinilbenzen (MA-DVB) polimeri veya akrilik asit divinilbenzen (A-DVB) polimeridir. Bunlardan stirendivinilbenzen polimerinin oluşturulması aşağıdaki şekilde gerçekleştirilir:



Şekil 2.7.6. Stirendivinilbenzen polimerinin oluşturulması

Çapraz bağlanmanın miktarı, divinilbenzen miktarı ile kontrol edilir. Genellikle her 11 mol stiren için 1 mol divinilbenzen kullanılır. Çapraz bağlı polimerik zincirlerin oluşturulması için yaygın biçimde p-divinilbenzen kullanılmakla birlikte, m-divinilbenzen de aynı işlevi görür. Polistirendivinilbenzen reçinesinin gözenekliliği ve mekanik kuvveti, çapraz bağlanma derecesinin bir fonksiyonudur. Yüksek dereceli çapraz bağlı reçineler (% 8-10) yüksek basınçta kullanılabilir, fakat küçük çapları yüzünden, makro moleküllerin geçmesine izin vermezler. Düşük dereceli çapraz bağlı reçineler (% 2-8), büyük moleküllerin matrikse geçmesine izin verir ve çözünürlüğü arttırmırlar. Fakat mekanik kararlılıkları düşüktür. Bu destek maddelerinin avantajı, pH 2-12 arasındaki pH aralığında kararlı olmalarıdır.

Katyon değiştiriciler, polimere asidik fonksiyonel gruplar eklenerek, anyon değiştiriciler ise bazik fonksiyonel gruplar eklenerek elde edilirler. En çok kullanılan fonksiyonel gruplar katyon değiştiriciler için $-SO_3^-$ (sülfonat), anyon değiştiriciler için kuarter amin ($-N^+(CH_3)_3$ (trimetilamonyum) ; $-N^+(CH_3)_2C_2H_4 OH$ (dimetil hidroksietil amonyum) formundaki iyon değiştiricilerdir. Örneğin bir stirendivinilbenzen polimeri sülfürik asitle tepkimeye girdiğinde $-SO_3H$ bağlı katyon değiştirici oluşturur:



Şekil 2.7.7. -SO₃H bağlı katyon değiştirici

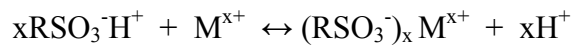
b. Silika temelinde iyon değiştiriciler: Silika temelinde iyon değiştiren matrisler hidrofilitir ve polimerik tabaka oluşması için kullanılan çapraz bağlayıcılar yzunden dūřuk hidrofobik tutunma gōsterirler. Kūuk parçacık bzyklkleri ve sık dağılımları yksek kaliteli bir ayırma sağlar. Gōzenekli yzeylerinden dolayı, hareketli faza önemli bir temas yzeyi sağlarlar. Kimyasal ve mekanik olarak kararlı olan silika matrisleri, yksek akış hızı gerektiren yksek basınca karşı iyi direnç gōsterirler. pH 2.5-7 aralığındaki sulu tamponlar ve pek çok organik ozdciler, matriste şişme veya bzyulme olmaksızın kullanılabilirler. Bunlar mikro ve makro reçineler arasında orta bir yerde olarak dūřunulur ve iyon değiştirme fazı ince polimerik aęa monomerik bağlanmış olabilir. Silika temelindeki reçinenin avantajı, polistiren temelindeki iyon değiştirici reçineden, mL kolon hacmi başına daha bzyuk değiştirme kapasitesine sahip olmasıdır. Bununla birlikte silika bazlı iyon değiştiricilerin birkaç sınırlaması vardır. Bunların bazik koşullar altında kullanımları sınırlıdır ve yksek iyonik şiddet kolon mrnzy azaltır.

İyon değiştirici reçineler, polimere bağlanan asidik veya bazik fonksiyonel grupların kuvvetine gōre de sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma kuvvetli bazik (kuvvetli anyon değiştirici), oldukça bazik, zayıf bazik, kuvvetli asidik (kuvvetli katyon değiştirici) ve zayıf asidik şeklindedir. Fonksiyonel grubun bazikliği veya asidikliği arttığa ters ykklzy örnek iyonlarını çekme gocy artar. Tablo 2. 7. 1'de çeşitli katyon ve anyon değiştirici reçineler gōrilmektedir.

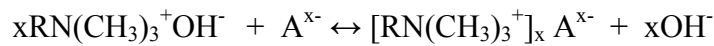
Tablo 2.7.1. Çeşitli İyon Değişirici Reçineler

Sınıflandırma	Fonksiyonel grup	Polimerik destek
Kuvvetli bazik (kuvvetli anyon değiştirici)	Tetraalkil-amonyum hidroksit [-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ OH ⁻]	S-DVB
	Tetraalkil-amonyumklorür [-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻]	S-DVB
Oldukça bazik	-N(CH ₃) ₂	S-DVB
Zayıf bazik	-NH ₂	S-DVB
Kuvvetli asidik (kuvvetli katyon değiştirici)	-SO ₃ H ⁺	S-DVB
Zayıf asidik	-SO ₃ ⁻ Na ⁺	S-DVB
	-COO ⁻ H ⁺	S-DVB

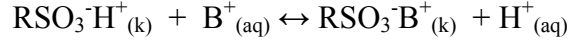
Bir sülfonik asit iyon değiştirici, M^{x+} katyonu içeren bir çözücü ile etkileştirilirse,



dengesi oluşur. Burada RSO₃H⁺, reçineye bağlı birçok sülfonik asit gruplarından bir tanesini göstermektedir. Benzer şekilde bir kuarterner amin grubu A^{x-} anyonu ile,



tepkimesini oluşturur. İyon değişimi dengesine örnek olarak, B^+ iyonu ile kromatografik kolona doldurulan sülfonik asit reçinesi arasındaki tepkime gösterilebilir. B^+ iyonlarının kolonun başında tutulmasının başlıca nedeni,



tepkimesidir. Tepkimede kullanılan (k) ve (aq) sembolleri sistemin bir katı ve sulu faz içerdiğini vurgulamaktadır. Böylece çözücü olarak kullanılan hidroklorik asit, yukarıdaki dengeyi sola kaydırarak durgun fazdaki B^+ iyonlarının bir kısmının hareketli faza geçmesine neden olur. Bu şekilde devam eden durgun faz ile hareketli faz arasındaki geçişler B^+ iyonlarının kolonda aşağıya doğru hareketini sağlar. İyon değişimi tepkimesinin denge sabiti K_{denge} ,

$$K_{denge} = \frac{[RSO_3^-B^+]_k [H^+]_{aq}}{[RSO_3^-H^+]_k [B^+]_{aq}}$$

eşitliği ile verilir. Burada $[RSO_3^-B^+]_k$ ve $[RSO_3^-H^+]_k$, B^+ ve H^+ iyonlarının katı fazdaki derişimleridir. Yukarıdaki eşitlik,

$$\frac{[RSO_3^-B^+]_k}{[B^+]_{aq}} = K_{denge} \frac{[RSO_3^-H^+]_k}{[H^+]_{aq}}$$

şeklinde düzenlenebilir. Çözücünün kolondan geçirilişi sırasında hidrojen iyonlarının sulu fazdaki derişimi, B^+ iyonlarının sulu fazdaki derişiminden çok daha büyüktür. Ayrıca reçine, tutulan B^+ iyonu sayısı ile karşılaştırıldığında daha fazla sayıda iyon değiştirici uca sahiptir. Böylece $[H^+]_{aq}$ ve $[RSO_3^-H^+]_k$ nın toplam derişimleri denge tepkimesinin sola kaymasından pek etkilenmezler. Yani, $[RSO_3^-H^+]_k \gg [RSO_3^-B^+]_k$ ve $[H^+]_{aq} \gg [B^+]_{aq}$ iken yukarıdaki eşitliğin sağ tarafı sabit kabul edilebilir. Böylece

$$\frac{[RSO_3^-B^+]_k}{[B^+]_{aq}} = K - \frac{C_s}{C_m}$$

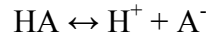
yazılabilir. Burada K, dağılma katsayısına karşı gelen bir sabittir.

K_{denge} katsayısı, reçinenin başka bir iyonla (burada H^+) göre B^+ ya olan ilgisini gösterir. K_{denge} büyükse katı fazın B^+ iyonunu tutma eğilimi de büyüktür; K_{denge} küçükse reçinenin B^+ yı tutması da az olacaktır. H^+ gibi bir iyon referans seçilerek, çeşitli iyonların belirli bir reçine üzerindeki dağılma oranları deneysel olarak karşılaştırılabilir. Bu deneyler, çok yüklü iyonların tek yüklü türlere göre

daha kuvvetli tutulduklarını göstermektedir. Belli bir yüke sahip iyonlar arasında ise, hidrate iyonun boyutuna ve diğer özelliklerine bağlı olarak farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Tipik bir sülfonatlı katyon değiştirici reçine için K_{denge} değerleri $Tl^+ > Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$ sırasıyla azalır. İki değerlikli katyonlar için bu sıralama $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+}$ şeklindedir. Anyonlar için ise, kuvvetli bazik bir reçine ile K_{denge} değerleri $SO_4^{2-} > C_2O_4^{2-} > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > HCO_2^- > CH_3CO_2^- > OH^- > F^-$ sırasıyla azalır. Bu sıralamalar reçine türüne ve deney koşullarına çok bağlı olduğu için, böyle bir karşılaştırma ancak yaklaşık olarak geçerlidir.

İyon değiştirme kromatografisinde kullanılacak hareketli faz, diğer kromatografi türlerinde kullanılanlarla aynı genel özelliklere sahip olmalıdır. Yani kullanılacak hareketli faz, örnek maddesini çözmeli, uygun alıkonma sürelerini sağlamalı ve örnekte bulunan bileşenlerle seçimli olarak etkileşmelidir. İnorganik uygulamalar için kullanılacak hareketli fazlar genellikle sulu fazlar olmakla birlikte metanol gibi su ile karışabilen organik çözücüler de içerebilir.

Ayrılacak iyonların iyon değiştirici reçinelerdeki tutulmalarına etki eden en önemli faktör pH'dır.



şeklinde gösterilen bir zayıf asit tepkimesi için anyon değiştirici kolondan geçen hareketli fazın pH'ı azaldıkça çözeltideki H^+ iyonu derişimi artar ve yukarıdaki tepkime sola kayar. Böylece kolondaki A^- iyonu sayısı, yani kolonda tutulan anyon miktarı azalır. Benzer şekilde bir zayıf bazın konjuge asidinin diğer bileşenlerden ayrılması için kullanılan katyon değiştirici kolonda pH azaldıkça katyonların bağlı sayısı ve buna bağlı olarak da tutunma miktarı artar. Bu nedenle hareketli fazın pH'ının kontrol edilmesi gerekir. Bu kontrol ile asidik veya bazik denge sabitleri birbirinden farklı olan iyonların birbirinden ayrılması ile mümkün olur.

2.7.3. Dedektörler

Örnek, hareketli faz ile birlikte kolon boyunca sürüklenerek dedektöre taşınır. HPLC cihazlarında kullanılan dedektörler, diğer sıvı kromatografisi cihazlarında kullanılan dedektörlerle aynıdır. Analizin amacına göre UV absorpsiyon, kırılma

indisi, floresans ve elektrokimyasal dedektörler kullanılır. İdeal bir dedektör şu özelliklere sahip olmalıdır:

- Hızlı ayrılan pikleri kaydetmek için süratli cevap zamanına sahiptir.
- Hareketli fazdaki akış hızı, sıcaklık ve fazın bileşimindeki değişimlere karşı bir dereceye kadar duyarsızdır.
- Bütün çözünenlere cevap verir veya en azından tahmin edilebilir bir seçiciliğe sahiptir.
- Kolay çalışır ve güvenilirliği fazladır.
- Oluşan pikte kalitatif bilgi de sağlar.
- Düşük gürültü seviyesine sahip olması nedeniyle ayrılan bileşenlerin küçük miktarları gözlenebilir.

HPLC dedektörlerinin iki tipine rastlamak mümkündür.

1. Genel dedektörler
2. Seçici dedektörler

Genel dedektörler, hareketli faz ve örnek çözeltisinin özelliklerindeki değişimi ölçer. Seçici dedektörler ise yalnız örnek çözeltisi için duyarlık ve seçicilik gösterir. Genel özellikli dedektörlere örnek olarak kırılma indisi ölçen dedektörler ve kütle spektrofotometreleri verilebilir. Seçici dedektörlere örnek olarak da UV, FT-IR, floresans, elektrokimyasal, radyokimyasal, iletkenlik dedektörleri verilebilir.

UV absorpsiyon dedektörü, kolondan ayrılarak dedektöre ulaşan bileşenlerin ultraviyole bölgede yaptığı absorpsiyon ölçümüne dayanır. Tek bir dalga boyunda çalışan dedektörler kullanılabildiği gibi bir monokromatör ile çeşitli dalgaboylarını seçerek çalışan dedektörler de vardır. Tek dalgaboyunda çalışan dedektörlerde ışık kaynağı olarak genellikle 254 nm'de ışımaya yapan Hg lambası, çeşitli dalgaboylarını ölçebilen dedektörlerde ise döteryum lambası kullanılır. Spektrofotometrik ölçüm temeli ile çalışan bir başka dedektör türü ise fotodiyot dizisidir. Ölçümlerin çok hızlı bir biçimde yapılmasının gerektiği analizlerde genellikle bu dedektör kullanılır. UV dedektörün karakteristikleri şunlardır:

- Örneklerin UV- görünür bölgede absorpsiyon yapması gerekir.
- Hareketli faz akış hızı ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmez.
- Band genişletme etkisi küçüktür.
- Çok güvenilirdir, kullanımı kolaydır.

- Örnek çözeltiyi bozmaz.

Floresans özellikleri taşıyan bileşiklerin analizinde ise spektrofotometrik dedektörlere oranla duyarlılığı daha fazla olan floresans dedektörlerin kullanılması mümkündür. Bu dedektör ile 10^{-11} g/mL gibi çok düşük gözlenebilme sınırlarına inilebilmektedir. Luminesans özelliğine sahip olan ilaçların, aminoasitlerin tayini yapılabilir yada bazı biyokimyasal bileşikler floresans özellik gösteren bir madde ile tepkimeye sokulup, yeni bir floresans özellik gösteren ürün veya etiketlenmiş ürün oluşturulur.

Örneğin; aminoasit ve proteinlerin bulunduğu bir karışım,

5-dimetilaminonaftalinsulfonikasıtklorürü ile Dansil bileşiklere çevrilir ki bunlar keskin bir floresans gösterirler. Bu yolla bu bileşiklerin 10^{-16} mol'a kadar tayini yapılabilir. 10^{-11} - 10^{-12} g/mL değerinde gözlenebilme sınırına ulaşılan elektrokimyasal dedektörler, elektroliz sonucu akım ölçülmesi ilkesine göre çalışır. Burada ölçülen akım, örnek maddesinin elektrolizi sonucu olduğundan kullanılan çözücünün elektrik akımı vermemesi gerekir. Elektrokimyasal redoks tepkimelerine cevap veren ve polarografi ilkesine dayanan HPLC dedektörü de yaygın olarak kullanılır.

İletkenlik dedektörleri kolondan çıkan iyonik haldeki bileşenlerin ölçümünde kullanılır. Bu dedektör organik sistemler için pek uygulanabilir değildir. Daha çok sulu sistemlere uygundur.

Tüm bileşenleri ölçebilen, yani seçimli olmayan kırılma indisi dedektörü ile yapılan ölçümlerde, kırılma indisi sıcaklıkla değiştiğinden, çok iyi bir sıcaklık kontrolü yapılmalıdır. Çok yönlülüğü mükemmeldir, fakat duyarlılığı orta olduğundan eser analizler için ideal değildir.

2.7.4. HPLC Kullanırken Alınması Gereken Önlemler

2.7.4.1. Hareketli faz çözücüleri için önlemler

- Farklı dolgulu kolonlar için çözücü sınırlaması: Silika dolgulu bir kolon kullanıldığında, kullanılan hareketli fazın pH'ına dikkat edilmelidir. Uygun pH aralığı 2- 7.5 arasındadır. Gözenekli polimere sahip bir kolonun çözücüsünü değiştirirken, kolon dolgu maddesinde şişme veya büzülme olup olmadığına dikkat

edilmelidir. Dolgu maddesinin şişmesi, su yüzdesiyle artar. Asit, baz, tuz veya iyon çifti reaktifi kullanıldıktan sonra kolon, metanol/su karışımı ile temizlenmelidir.

- Çözücünün saflığı: HPLC’de kullanım için mümkün olan en yüksek saflıkta bir çözücü önerilir.

- Çözücünün degaze edilmesi: HPLC’de, eğer hava, hareketli fazda, yüksek basınç altında çözünürse, pompa başında veya dedektör hücresinde, doğru analize imkan vermeyen, hava kabarcıkları oluşur. Bu yüzden mobil faz olarak kullanılan çözücü tamamen degaze edilmelidir. Degaze işlemi özellikle, gazların kolayca çözündüğü su, alkol ve asetonitril veya bunların karışımı için gereklidir.

- Çözücünün süzülmesi: HPLC çözeltileri, kullanılmadan önce daima süzülmalıdır. Eğer süzülmeden kullanılırlarsa, kolon filtresi ve kolon başı tıkanabilir. Bunun sonucunda duyarlılığın azalması, basıncın artması ve kolon ömrünün azalması gibi değişik problemler ortaya çıkabilir. Sulu ortamda süzme genellikle selüloz ester karışımı 0.22 µm gözenek büyüklüğüne sahip filtrelerle, organik ortamda süzme ise 0.2 µm gözenek büyüklüğündeki politetrafloroetilen filtrelerle yapılır veya HPLC çözücüsü için özel süzme aleti kullanılabilir.

- Çözücülerin değişimi: Eğer çözücü değiştirilecek olursa, diğer çözücü ilkiyle iyi karışabilir olmalıdır. Bu durum yalnızca pompanın düzensiz çalışmasına yol açmaz, aynı zamanda kolon ve dedektörü de kararsız hale getirir. Bir tampon kullanıldıktan hemen sonra organik bir çözücü kullanılırsa, HPLC sistemi tuzların çökmesi yüzünden çalışamaz hale gelir. Bu kolonun ömrünü de etkileyebildiğinden, organik çözücü kullanılmadan önce sistem su veya ara polaritede bir çözücü ile temizlenmelidir.

2.7.4.2. Kolon kullanımı için önlemler

Kolon seçimi: Örneğin molekül kütlesi, solvent sisteminin çözünürlüğü, ayırma modu gibi bilgiler performanslı bir ayırmadan önce kolon seçimine yardım eder. Üreticiler kolon dolgu maddelerini, ayırdıkları bileşikler, örnek kapasiteleri vb. şekilde sınıflandıran bir literatür sağlamışlardır.

- Ön-kolon kullanımı: Hareketli faz, pompa çıkışından sonra, ayırmayı sağlayan kolon ile aynı sabit fazı içeren bir ön-kolondan geçirilir. Bu uygulamanın amacı, hareketli fazdaki safsızlıkları toplamak ve hareketli fazı sabit faz ile

doğunluğa getirmektir. Ön-kolon kullanmanın bir diğer avantajı ise fiyatları bir hayli yüksek olan ayırıcı kolonların ömrünü uzatmasıdır.

- Kolon tabakasının bozulması: HPLC sistemi çalıştırılmaya başlanınca akış hızı yavaş yavaş arttırılmalıdır. Aynı uygulama sistem kapatılırken de izlenmelidir. Böylece kolon tabakasının bozulmaksızın kolon basıncının artması sağlanır.

- Kolonun korunması: Kolonlar rutubetli ve çok yüksek veya çok düşük sıcaklıkların olduğu yerlerde saklanmamalıdır. Kolonların özel bir çözücü ile saklanması, kirlenmeyi azaltır ve kolon ömrünü artırır. Bazı tamponlar (özellikle halojen tuzlarını içeren tamponlar) kolonun paslanmaz çelik duvarını aşındırır. Bu nedenle kolon saklanmadan önce uygun bir çözücüyle temizlenmelidir.

- Kolonun rejenerasyonu (yenilenmesi): Kolon performansı azaldığında en iyisi kolonu rejenere etmektir. Normal faz kolonları kullanıldığında, kolon önce çok az polarlıkta bir çözücü geçirilerek yenilenebilir ve sonra tekrar hareketli fazla dengeye getirilir. Ters faz kolonları metanol, THF, CH₂Cl₂ gibi çözücülerle yenilenebilir.

2.7.4.3. Dedeksiyon sisteminin korunması

Dedeksiyon hücresinde gaz kabarcıkları oluşursa, tayinde problemler ortaya çıkar. Gaz kabarcığının oluşumunu önlemek için şu önlemler alınmalıdır:

- Sistemde sızıntı olmamalıdır.
- Solvent HPLC sisteminde kullanılmadan önce degaze edilmelidir.
- Eter, pentan gibi uçucu solventler sistemde buharlaşacağından, bunları kullanmaktan kaçınılmalıdır.

2.7.5. Örnek Hazırlanması

Katı örnekler: Bir örneği HPLC sistemine vermek için, bu örneğin, hareketli faz olarak kullanılan çözücüde çözünmesi gerekir. Örneğin, metanol/su karışımı bir hareketli fazla ile analiz yapılacaksa, örnek metanolde, suda veya metanol/su karışımında çözülmelidir. Eğer örnek böyle bir çözücüde çözünmüyorsa, diğer bir çözücüde çözülmeli, fakat bu durumda kullanılan çözücü kesinlikle hareketli fazla karışabilir olmalıdır. Örnek bileşenlerinin, hareketli faz çözücüsünde çökmemesine de dikkat edilmelidir.

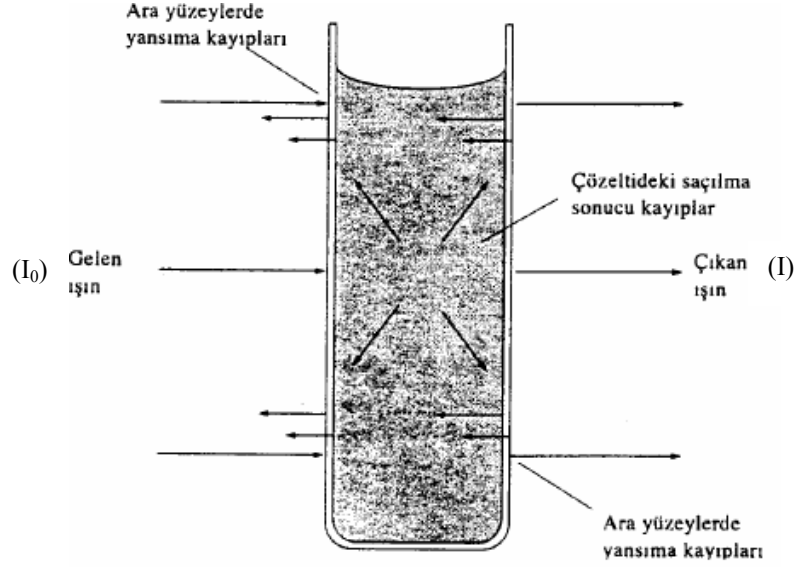
Sıvı örnekler: Sıvı örneklerde çözücü, sistem ile uyumluysa, doğrudan enjekte edilebilir. Eğer örnekler istenen çözücüde değilse veya enjekte edilecek kadar derişik değilse, kurutulmalıdır veya deriştirilmelidir. Daha sonra hareketli fazda tekrar çözünmelidir.

Örneklerin süzülmesi: Hareketli faz akışında azalmaya, geri basıncında artmaya, kolon veriminde azalmaya ve istenmeyen piklere neden olabilecek çözünmeyen maddelerin kolona girmesini önlemek için, örneğin enjeksiyondan önce süzülmesi tavsiye edilir (114).

2.8. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışık kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi ilkesine dayanır. AAS ile yapılan bir nicel analiz, Beer- Lambert yasasına dayanır. Beer- Lambert yasasında; ortama gelen ışıma şiddetinin (I_0), ortamdan çıkan ışıma şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A) tayini yapılacak elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Monokromatik ve I_0 şiddetindeki ışın demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur.

$$\text{Log } (I_0/I) = \epsilon bc = A$$



Şekil 2.8.1. Yansımaya ve Saçılma Kayıpları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizler; alev atomlaştırma (F-AAS), elektrotermal atomlaştırma (ET-AAS), hidrür atomlaştırma (HG-AAS) ile yapılır.

2.8.1. Alev Atomlaştırma (F-AAS)

Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu bir alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, kationlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Şüphesiz, yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlarda oluşur. Alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler göz önüne alınırsa, alev spektroskopide, atomlaştırmanın, en kritik basamak olması ve yöntemin kesinliğini de bu basamağın sınırlaması sürpriz değildir. Atomlaştırma basamağının kritik özelliği gereği, alevin özelliğini ve bu özellikleri etkileyen değişkenleri anlamak önemlidir.

Tablo 2.8.1. Alevlerin Özellikleri

Yanıcı	Yükseltgen	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğalgaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğalgaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

Tablo 2. 8. 1 de alev spektroskopide kullanılan yanıcı gazlar ve yükseltgenler ile bu karışımların her biriyle ulaşılan yaklaşık sıcaklık aralıkları belirtilmiştir. Yükseltgen olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700-2400 °C sıcaklıklar elde edilmiştir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitröz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, bu yükseltgenle 2500-3100°C sıcaklık oluşturur. Tabloda da belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir. Bu bölge alevin kararlı olduğu yerdir. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşır. Bu faktörler, yanıcı/yükseltgen karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı cinsine ve kullanılan yükseltgene oldukça bağlıdır.

2.8.2. Elektrotermal Atomlaştırma (ET-AAS)

Bu yöntemde numune çözeltisi aleve püskürtülerek değil, bir grafit tüpün içine enjekte edildikten sonra elektrik akımı ile ısıtılarak atomlaştırılır. Bir mikropipet veya otomatik enjektör ile 10-20 µL numune grafit küvete enjekte edilir ve sırasıyla kurutma (80-120°C), kül etme (400-1000°C), atomlaştırma (1200-2500°C) basamakları uygulanır. Bu basamaklarda uygulanan sıcaklıklar elemente ve numune matrisine göre değişir. Bazı hallerde matris değiştirici eklemek gerekebilir. Grafit

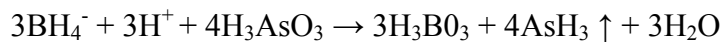
küvet içindeki atomik buhar oyuk katot lambasından gelen ışığı absorplar. Bu absorpsiyon işleminden önce ve sonraki ışın şiddeti atom bulutu içindeki elementin derişimiyle orantılıdır. Sürekli ışın kaynağı (D₂) ve çift çizgi teknikleri dışında Zeeman etkisine dayalı zemin düzeltme ve Smith-Hieftje zemin düzeltme (Kaynak atomu absorpsiyonu üzerine kurulan düzeltme) teknikleri de kullanılır. Alevli AAS'ye göre daha duyarlıdır. ET-AAS ile 0.1 ppb civarındaki element derişimleri bile belirlenebilir. Diğer bir avantajı numune hacminin kısıtlı olduğu durumlarda rahatlıkla başvurulabilecek bir teknik olmasıdır; bir ölçümde sadece 10-20 µL numune gerekir. Ölçümlerdeki standart sapmanın F-AAS'ye göre yüksek, ölçüm süresinin uzun olması tekniğin önemli dezavantajlarından. Sadece bir ölçüm 1-2 dakika sürer.

Kurutma, kül etme, atomlaştırma basamaklarından sonra, numune matriksinin bir sonraki ölçümü etkilememesi için, sıcaklık atomlaştırma sıcaklığının 200-300°C üzerine veya maksimum sıcaklığa (2800-3000°C) yükseltilerek grafit küvetin içi temizlenir. Bu dört sıcaklık basamağı sırasında da grafit tüpün içinden ve dışından sürekli inert gaz (Ar veya N₂) geçirilir.

2.8.3. Hidrür Atomlaştırma (HG-AAS)

Özellikle As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb, Se, Te gibi kovalent hidrür oluşturan elementlerinin, gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturur. Bu işlem, bu elementler için gözlenebilir sınırları 10 veya 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişim düzeylerinde tayinleri oldukça önemlidir. Bu toksiklik, atomlaştırıcıdan gazların güvenli ve etkin şekilde uzaklaştırılması gerektiğini hatırlatır.

Uçucu hidrürlerin hızlı oluşumu genel olarak bir cam kaptaki bulunan %1 lik sulu sodyum borhidrürün (NaBH₄) küçük bir hacmi içine numunenin asitlendirilmiş sulu çözeltisinin ilavesiyle hemen sağlanır; tipik bir reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir:



Uçucu hidrür (burada arsin) inert bir gaz ile atomlaştırma odasına sürüklenir. Bu oda, silisten yapılmış bir borudur. Bu boru, yine boru şeklinde bir fırın yardımı ile birkaç yüz dereceye ısıtılır. Bu sıcaklıkta hidrür bozunur; analitin nötral atomları

oluşur ve atomların derişimi, absorpsiyon veya emisyon ölçümünden bulunur. Sinyal, elektro termal atomlaşmayla elde edilene benzer bir piktir.

2.8.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Girişimler

Atomik absorpsiyon yöntemlerinde iki tip girişimle karşılaşılabilir. Girişim yapan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgileri, analitin esas çizgisiyle örtüşürse veya monokromatörün ayıramayacağı kadar ona yakın olduğu zaman spektral girişim ortaya çıkar. Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan çeşitli kimyasal işlemlerden ileri gelir.

2.8.4.1. Spektral Girişimler

Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle, çizgilerin örtüşmesinden ileri gelen girişim az görülür. Böyle bir girişimin oluşması için iki çizgi arasında 0.1 A° dan daha az fark olması gerekir.

Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorban ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir; çünkü referans ışını alev içinden geçmez.

Çok daha sıkıntılı problemler, absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise, ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü I , matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışın gücü I_0 , azaltılmaz; sonuçta absorbansta, dolayısıyla derişimde pozitif hata olur.

Ti, Zr, W gibi, refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri aleve püskürtülünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı tanecikler de oluşur ve böyle hallerde de spektral girişim görülür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyundan büyükse bu saçılmalar olur.

Saçılmadan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdiği veya numuneyi çözmede organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada

organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler bırakır.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, geniş ölçüde karşılaşmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenlerle önlenir. Alternatif olarak, girişimin kaynağı bilirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir. Standart numuneye eklenen matriks derişiminin, numune matriksi derişimine göre büyük olması halinde, numune matriksinin katkısı önemsiz olacaktır.

Geçmişte, matriks girişim problemi, elektrotermal atomlaştırmada daha önemliydi. Platform teknolojisindeki gelişmeler, yeni yüksek kaliteli grafit materyaller, hızlı fotometrik ölçüm ve Zeeman tipi zemin düzeltme ile bu tip girişimlerin alevdeki düzeye inebildiği öne sürülmüştür.

2.8.4.1.1. Çift –Çizgi Düzeltme Yöntemi

Çift –çizgi düzeltme yönteminde referans olarak, kaynaktan gelen bir çizgi kullanılır. Bu çizgi analitik çizgisine mümkün olduğu kadar yakın olmalı, fakat analit tarafından absorplanmamalıdır. Bu koşul sağlanırsa, kalibrasyon süresince gözlenen referans çizginin gücündeki herhangi bir azalmanın, numune matriks ürünleri tarafından saçılma veya absorpsiyondan ileri geldiği düşünülür. Işın gücündeki bu azalma, analit çizgisinin absorpsiyonunu düzeltmede kullanılır.

Referans çizgisi, lambanın katodundaki bir safsızlıktan, lambadaki neon veya argon gazından gelebilir veya tayin edilmekte olan elementin rezonans çizgisi olabilir.

2.8.4.1.2. Sürekli -Işın Kaynağı İle Düzeltme Yöntemi

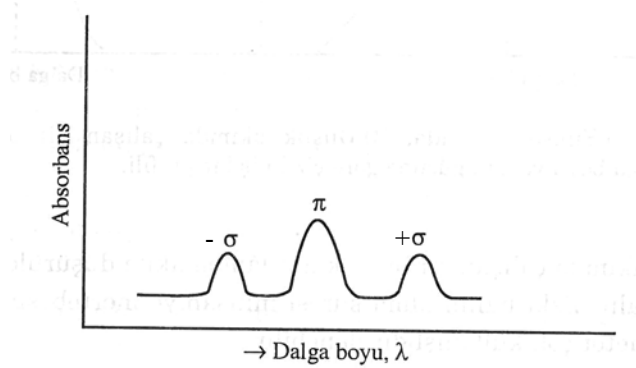
Bu teknikte, döteryum lamba, ultraviyole bölgesindeki sürekli ışın kaynağını oluşturur. Sürekli ışın kaynağı ve oyuk katot lambasından gelen ışınlar yol üzerindeki kesicinin tasarımı sayesinde, grafit-tüp atomlaştırmacıdan sıra ile geçerler. Döteryum ışının absorpsiyonu, analit ışının absorpsiyonundan çıkarılır. Numune atomları tarafından absorplanan sürekli ışın kesri ihmal edilsin diye slit genişliği, yeterince geniş tutulur. Böylece, atomlaşmış numune içinden geçişi sırasında, sürekli ışının

gücündeki azalma, yalnızca numune matris bileşenleri tarafından saçılma veya geniş bant absorpsiyonunu yansıtır. Böylece bir zemin düzeltme yapılı (115).

2.8.4.1.3. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme Yöntemi

Döteryum lambası ışık şiddetinin dalga boyu ile çok değişmesi ve zemin soğurumunun (moleküler, ışık saçılması gibi) fazla olduğu zaman yeterince etkili olmaması yeni yöntemler geliştirmeyi zorunlu kılmıştır. 1975 yıllarından sonra Zeeman etkisinden yararlanmada gelişme olmuş ve ilk defa ticari alette uygulanmıştır. Günümüzde tüm ticari aletlerde bu sistemler bulunmaktadır.

Bir atomik spektral hattın kuvvetli bir magnetik alan etkisinde, birbirinden az farkla dalga boylarında bileşenlerine ayrılması *Zeeman etkisi* (Şekil 2.8.4.1.3.) olarak tanımlanır. Bu ayrılmada merkez π bileşeni orijinal dalga boyunda σ bileşenleri ise merkez bileşenin iki yanında eşit dalga boyu aralıklarında sıralanmışlardır. Ayrıca, π magnetik alana paralel düzlemde, σ bileşenleri ise dik düzlemde polarize olurlar.



Şekil 2.8.4.1.3. Zeeman Etkisi. π ve σ absorpsiyonları.

Zeeman etkisinin azaltılması amacıyla; kaynağa yeterince kuvvetli bir magnetik alan uygulayarak, diğer yan bileşenler başka dalga boylarına kaydırılabilir. Bu durumda rezonans hattının π bileşeni, atomik buhar ve moleküller tarafından absorplanırken σ bileşenleri yalnız atomik olmayan türler tarafından zayıflatılır.

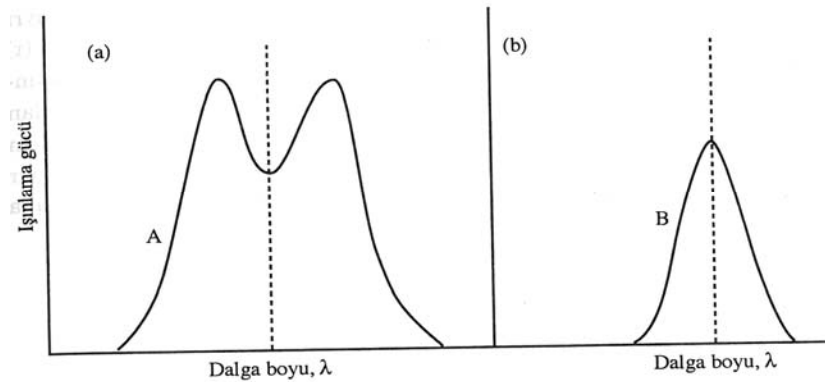
Başka bir yöntemde ise, atomlaştırıcıda oluşan atomik buhara magnetik alan uygulanır. Bu durumda, atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans emisyonunu absorplamayacak kadar kaydırılmış olur. Işık kaynağının emisyonu magnetik alana paralel ve dik olarak polarize edilir. Magnetik alana paralel olan emisyon hattı π bileşeni tarafından absorplanırken, dik olarak polarize edilen emisyon hatları absorpsiyon hattının oldukça dışına kaydırılmış olan σ bileşenleri ile

çakışmayacaktır. Moleküller absorpsiyon ve saçılma ise her iki polarize durum için aynı olur. Atomik absorpsiyon sinyali iki ölçünün birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Zemin soğurumunu yok etmek için uygulanan diğer bir yöntem, tayin elementi analiz hattına çok yakın (birkaç nm de) ve rezonans hattı olmayan diğer bir lamba kullanarak zemin soğurumu ölçümü ilkesine dayanır. Sürekli ölçüm yapabilmek için çift kanallı spektrometre kullanılır. Birinci kanala tayin elementi lambası takılır. Diğer kanala ise, tayin elementi rezonans hattına çok yakın hattı olan lamba takılır. Bu yöntem, tek kanallı aletlerde iki defa okuma yaparak yani, birinci lamba ile okuma yaptıktan sonra ikinci lamba takılarak okuma yaparaktan uygulanabilir ve 350 nm den daha büyük dalga boylarında uygulanmaktadır (116).

2.8.4.1.4. Kaynak Atoma Absorpsiyonu Üzerine Kurulan Düzeltme Yöntemi

Kaynak atomu absorpsiyonu üzerine kurulan düzeltme, Zeeman düzeltmesiden çok daha etkilidir. Bu metot bir oyuk katot lamba yüksek akımda çalıştırıldığı zaman, lâmba içinde meydana gelen pek çok sayıdaki uyarılmamış atomun, uyarılmış atomların yaydığı ışınları absorplamaları üzerine kurulmuştur. Bilindiği gibi böyle bir ortamda da uyarılmış atomların yaydığı ışınlarda bir de bant genişlemesi olur. Bir bandın tam ortasında bulunan ışın, lambadaki uyarılmamış atomlar tarafından absorplanır. Çünkü, uyarılmış atomlardan yayılan orijinal ışın, bu ışındır. Bu absorpsiyon sonucu bandın tam ortasındaki ışının bağıl şiddeti büyük ölçüde azalır. Bunun sonucunda da kaynaktan gelen bandın profili, deve hörgücüne benzer bir hal alır.



Şekil 2.8.4.1.4. a) Yüksek akımda, b) Düşük akımda çalışan bir oyuk katot lambanın dalga boyu ve ışın gücüne göre çizilmiş bir profili.

Düzeltilmiş absorpsiyon piki elde etmek için, lambaya bir düşük akım uygulanır ve absorpsiyon piki tespit edilir. Şekil 2.8.4.1.4.b. Bundan sonra da yüksek akım uygulanır ve absorpsiyon pikleri tespit edilir, Şekil 2.8.4.1.4.a. Bu iki pik, aslında tek pikin ortasının absorplanmış şeklidir. Bunlardan yararlanılarak zemin düzeltilmesi yapılır. Yüksek akımda çalışan bir oyuk katot lamba akım düşürüldüğü anda eski halini alır. Eski halini alma süresi milisaniye mertebesindedir. Bu bakımdan metot çok kullanışlıdır denebilir.

2.8.4.2. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir.

Hem teorik hem deneysel deliller, alev içinde oluşan olayların bir çoğunun yaklaşık dengede olduğunu düşündürmektedir. Sonuç olarak, yanan gazlar, termodinamik hesaplamaların uygulanabildiği, bir tür çözücü ortamı olarak düşünülebilir. İlgilenilen temel dengeler, düşük uçuculuktaki bileşenlerin oluşumu, ayrışma reaksiyonları ve iyonlaşmayı kapsar.

2.8.4.2.1. Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu

Belki de en yaygın girişim, analit ile uçuculuğu az bileşikler oluşturan ve böylece atomlaşmayı geciktiren anyonların girişimidir. Düşük sonuçlar elde edilir. Artan sülfat veya fosfat derişimleriyle kalsiyum absorbansında gözlenen azalma buna bir örnektir.

Katyon girişimi ile ilgili örnekler de bilinmektedir. Örneğin, alüminyumun ısıya dayanıklı alüminyum/magnezyum bileşiği oluşumunun sonucu olarak, magnezyum tayininde düşük sonuçlara yol açmaktadır.

Düşük uçuculuktaki türlerin oluşumundan dolayı girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklık kullanımı ile giderilebilir veya azaltılabilir. Alternatif olarak, girişim yapan türle tercihen reaksiyon veren veya analitle onun etkileşimini önleyen bir katyon olan serbestleştirici reaktifler kullanılır. Örneğin aşırı stronsiyum veya lantan iyonu ilavesi, kalsiyum tayininde fosfat girişimini giderir. Alüminyum varlığında magnezyum tayini için, serbestleştirici reaktif olarak aynı maddeler kullanılmıştır.

Her iki durumda da stronsiyum veya lantan, girişim yapan türlerle oluşan bileşiklerdeki analitle yer değiştirir.

Koruyucu reaktifler, analitle kararlı fakat uçucu tür oluşturarak girişimi önler. Bu amaçla kullanılan genel reaktiflere EDTA, 8-hidroksikinolin örnek verilebilir. EDTA'nın kalsiyum tayininde alüminyum, silisyum, fosfat ve sülfat girişimini giderdiği gösterilmiştir. Benzer olarak, 8-hidroksikinolin kalsiyum ve magnezyum tayininde alüminyum girişimini önler.

2.8.4.2.2. Ayrışma Dengeleri

Alev veya fırının sıcak, gaz halindeki çevresinde yer alan, sayısız ayrılma ve birleşme reaksiyonu metalik bileşenlerin elementel hale dönüşmesine yol açar. Bu reaksiyonların en azından birçoğu tersinirdir ve termodinamik yasalarla incelenmeleri mümkündür.

Pratikte, kantitatif değerlendirmede kullanmak için alevdeki kimyasal reaksiyonların karakteri, sulu çözeltilerdeki gibi yeterince bilinmez. Bunun yerine ampirik gözlemlere başvurulur.

Metal oksitleri ve hidroksitlerini içeren ayrışma reaksiyonları, bir element için emisyon ve absorpsiyon spektrumlarının karakterini tayinde önemli bir rol alır. Örneğin toprak alkali oksitleri 5 eV'u aşan ayrışma enerjisiyle, nispeten karardır. Alevdeki metal oksitler veya hidroksitlerin varlığından ortaya çıkan moleküler bantlar, bu maddelerin spektrumlarının belirgin bir özelliğini oluşturur. Çok yüksek sıcaklıklar hariç, bu bantlar, atom veya iyon çizgilerinden daha şiddetlidir. Buna karşılık alkali metallerin oksitleri ve hidroksitler, nispeten düşük sıcaklıklarda bile çok kolay ayrıştığı için, bu elementlerin çizgi şiddetleri yüksektir.

Oksijenden başka anyonları içeren ayrışma dengelerinin de, alev emisyon ve absorpsiyonunu etkilemesi olasıdır. Örneğin, sodyumun çizgi şiddeti, aşırı HCl varlığında azalır. Bunun en muhtemel açıklaması,

$\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na} + \text{Cl}$ dengesine, kütle etkisidir. İlave edilen HCl'den oluşan klor atomları atomik sodyum derişimlerini azaltır ve böylece çizgi şiddeti düşer.

2.8.4.2.3. İyonlaşma Dengeleri

Atom ve moleküllerin iyonlaşması, yükseltgen olarak hava içeren yanma karışımlarında küçüktür ve genellikle ihmal edilebilir. Bununla beraber, yükseltgen olarak oksijen ve nitröz oksidin kullanıldığı alevlerin yüksek sıcaklıklarında iyonlaşma önemlidir ve

$M \leftrightarrow M^+ + e^-$ dengesinin sonucu olarak, önemli miktarda serbest elektron oluşur. Burada M nötral atom ve molekülü ve M^+ onun iyonunu gösterir.

İyonlaşmayı bir denge olarak ele alırsak (ürünlerden birisi serbest elektronlardır) alevde diğer iyonlaşabilir metallerin varlığından, bir metalin iyonlaşma derecesinin kuvvetle etkileneceğini hemen düşünmek gerekir. Yani, ortam yalnızca M türlerini içermez, fakat B türlerini de içerir ve B ,



eşitliğine göre iyonlaşırsa, M'nin iyonlaşma derecesi, B'den oluşan elektronların kütle-etkisi gereği azalacaktır. Bu koşullar altında iyonlaşma derecesinin tayini, B için ayrışma sabiti ve

$$[e^-] = [B^+] + [M^+]$$

kütle denkliği ifadesini içeren hesaplamayı gerektirir.

Alevdeki atom/iyon dengesinin varlığı, alev spektroskopide önemli bir sonuçtur. Örneğin alkali metallerin özellikle potasyum, rubidyum ve sezyum için atomik emisyon ve absorpsiyon çizgilerinin şiddeti, karmaşık bir şekilde sıcaklıktan etkilenir. Artan sıcaklıklarda, uyarılmış atomların popülasyonunda bir artış olur. Bununla beraber, bu etkiye karşılık iyonlaşma sonucu atomların derişiminde bir azalma olur. Bu yüzden, bazı koşullar altında, daha sıcak alevlerde emisyon ve absorpsiyonda bir azalma gözlenebilir. Daha düşük uyarma sıcaklıklarının çoğu zaman, alkali metal analizlerinde uygun olmasının sebebi budur.

İyonlaşma dengesindeki kayma etkileri, alevde bağıl olarak yüksek derişimde elektron oluşturan iyonlaşma bastırıcı eklenerek sık sık giderilebilir. Bu işlem sonucu, analitin iyonlaşma kesri azalır (115).

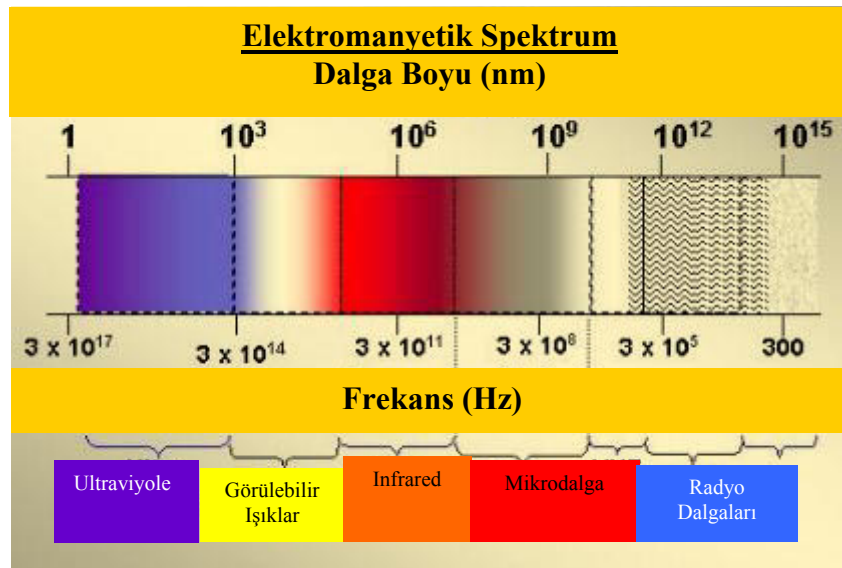
2.9. MİKRODALGA İLE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME İŞLEMİ

Mikrodalga gıda bilimi ve teknolojisinde son 50 yılın en önemli buluşlarından biri olarak değerlendirilmektedir. İlk kez 1950'li yıllarda patates

cipsinin kurutulması amacıyla kullanılmış, daha sonraki yıllarda ise, çeşitli ısı işlemlerinde yer almıştır.

Mikrodalga tekniği ile örnek çözünürleştirme, analitik kimyada ilk defa 1975'te Abu Samra ve arkadaşları tarafından biyolojik örneklerin asitlerle hızlı bir şekilde çözünürleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. 1975 yılındaki tanıtımından bu yana mikrodalga ısıtma ile numune hazırlanması çok hızlı bir şekilde gelişmiş, günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun nedeni; çözünürleştirme süresi, tekrarlanabilirlik, minimum enerji ve kimyasal madde sarfiyatı, uçucu bileşenlerin ortamda tutulması, çevresel kirlenmeden sakınılması, basit olması, çözünürleştirilebilir örnek sayısının ve miktarının fazla olması, çözünürleştirme kapları (teflon) tarafından mikrodalga enerjinin absorbe edilmemesi. Kapalı kaplarda mikrodalga ile örnek hazırlanması analiz laboratuvarlarında çok yararlı araçlar haline gelmiştir. Daha sonra mikrodalga fırınların kullanımı sadece örnek çözünürleştirme ile sınırlı kalmayıp, bunun yanında özellikle örnek çözeltilerinin buharlaştırılmalarında ve spesiasyonunda, örnek temizlenmesinde, analit adsorpsiyon ve desorpsiyonunda, örnek kurutulmasında, solvent ekstraksiyonunu içeren analitik kimya ve diğer alanlarda da (evlerde, lokantalarda, hastanelerde, endüstride ve gıda servisi yapan diğer birimlerde) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

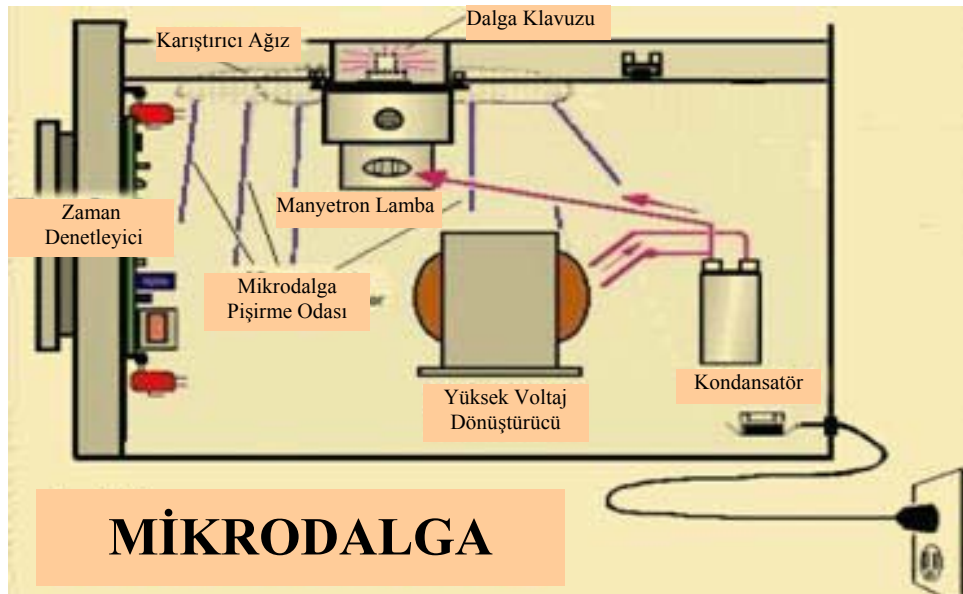
2.9.1. Mikrodalga Işımlar



Şekil 2.9.1. Elektromanyetik spektrum

Mikrodalgalar, dalga boyu çok kısa olan, ışık hızında hareket eden elektromanyetik bir enerjidir. Elektromanyetik dalgaların 103MHz-106MHz arasındaki frekans grubu mikrodalga bandı olarak belirlenmiştir. Bu frekans grubu ise radyo dalgaları ile kızıl ötesi ışık arasında yer almaktadır. Ulusal Haberleşme Komisyonu mikrodalganın, radyo yayınlarında kullanılan dalgalarla etkileşimini önlemek için, gıdalarda ısıl işlem amacıyla kullanılacak mikrodalga frekanslarını belirlemiştir. 2450 MHz ev tipi mikrodalga fırınlarda, 915 MHz ise endüstriyel mikrodalga fırınlarda kullanılan frekanslardır. Frekans düzeyi mikrodalganın etki derinliğini değiştirmektedir. Mikrodalgalar 2450MHz'de 10 cm'ye kadar, 915MHz'de ise 30 cm'ye kadar etki derinliği oluşturabilmektedir.

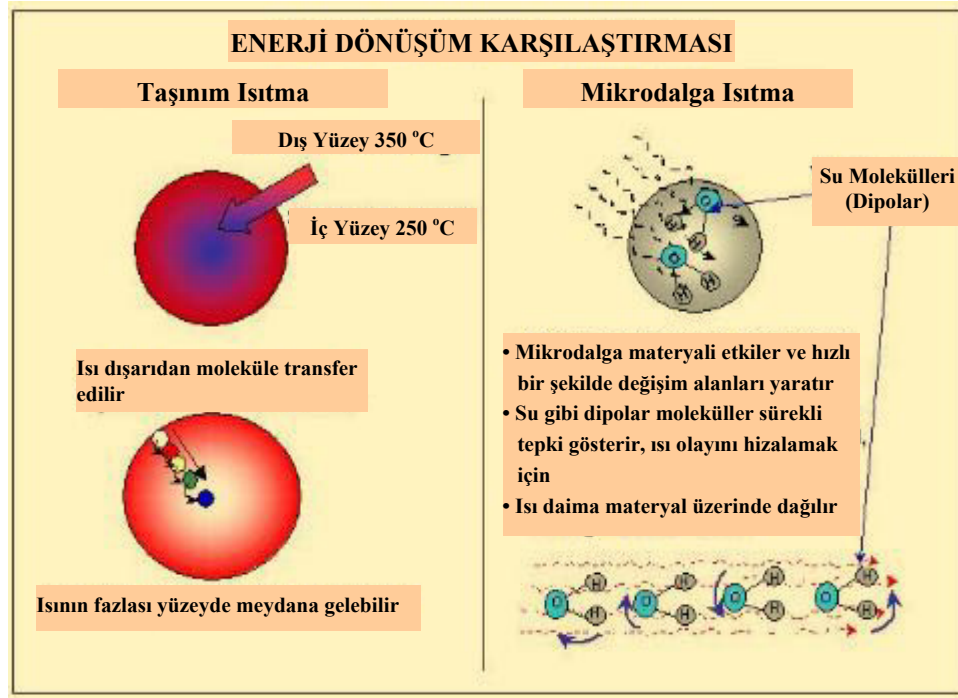
Mikrodalga fırın temelde içinde dalgaların duvarlardan yansıdığı ve yankılı bir sistem oluşturduğu metal bir kutudur. Mikrodalganın materyal ile teması sonucu değişik şekilde etkileşimler oluşmaktadır. Metaller dalgayı yansıtırken, su ve gıda maddeleri tarafından absorbe edilmekte, cam, kağıt, plastik ve tahtadan hiçbir değişikliğe uğramadan geçebilmektedir. Fırın içerisinde mikrodalgalar üretmek için magnetron denilen araçtan yararlanır. Bu araç elektrik fişinden aldığı enerjiyle mikrodalgalar oluşturur. Oluşan mikrodalgalar bir anten yardımıyla dalga kılavuzu denilen boş bir tüpe yöneltilir. Bu tüp tarafından vantilatör gibi bir karıştırıcıya aktarılan dalgalar fırının içerisine dağıtılır ve fırın duvarlarından yansıyan ışınlar gıda içindeki su molekülleri tarafından emilirler.



Şekil 2.9.1.2. Mikrodalga Fırının Çalışma Prensibi

2.9.2. Mikrodalganın Gıda Maddesi ile Etkileşimi

Mikrodalgayı absorbe eden gıda maddesinde ısınma, moleküler sürtünme sonucunda oluşmaktadır. Su moleküllerinin bir ucunda hafif pozitif bir yük, diğer ucunda da hafif negatif bir yük vardır. Emilme sürecinden önce bu yükler gıda içerisinde rastgele dağılır. Fırın duvarlarından yansıyan mikrodalgaları emen moleküller, dalgaların elektrik alanına göre düzenli bir yapıya geçme eğilimi gösterirler. Elektrik alan saniyede milyarlarca (~ 2,45 milyar) kez salınır ve su moleküllerini etkileyerek konumlarını değiştirir. Bu sırada meydana gelen sürtünmenin etkisiyle ürünün her bölgesi eşit düzeyde ve aynı anda ısınır ve böylece gıda, pişirilir, kavrulur, kurutulur veya sterilize edilir. Mikrodalga uygulanabilmek için bir ürünün dielektrik kaybına sahip olması gerekmektedir. Yani değişken bir elektromanyetik alan uygulandığında madde içinde dipolar elektrik yüklerinin oluşması gerekmektedir. Su molekülleri kolaylıkla dipolar elektrik yükleri oluşturabildiğinden, su içeren yapıda her ürün, mikrodalga ile ısıtmaya uygundur.



Şekil 2.9.2.1. Konveksiyon ve Mikrodalga Isıtmada Isının Gıda Maddesinde Yayınımı

2.9.3. Mikrodalga ile Isıl İşlem Uygulamasının İnsan Sağlığı Açısından Güvenilirliği

Elektromanyetik dalgalar, iyonize ve iyonize olmayan radyasyon olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. İyonize tipte olan x-ışınları ve gamma ışınlarının materyal ile etkileşimleri sonunda, enerjilerini moleküllere aktararak, moleküllerin fonksiyonunu değiştirebilmekte veya kimyasal bağları kırarak kuvvetli oksidan OH radikalleri oluşturabilmektedir. Ancak mikrodalga, enerji seviyesi daha düşük iyonize olmayan radyasyondur. Böylece mikrodalga, moleküllerin fonksiyonunu değiştirebilmek veya kimyasal bağları kırabilmek için yeterli enerji seviyesine sahip değildir. Bu açıdan, mikrodalga ile işlem gören gıdaların sağlık açısından risk oluşturmasının söz konusu olmadığı belirtilmiştir. Ancak, insan vücudunun mikrodalga ile etkileşimi sonucunda, yüksek oranda su ve tuzun bulunması nedeniyle dokuların sıcaklık derecesi yükselmektedir. Böylece sağlık sorunlarının oluştuğu belirtilmiştir. Bu nedenle, yasal düzenlemelerde yeni üretilen fırınlar için, 5 cm uzaklıktaki sızıntı miktarının 1 mW/cm^2 yi, fırının kullanımı süresince 5 mW/cm^2 yi aşmaması gerektiği açıklanmıştır.

2.9.4. Mikrodalga ile Isıl İşlem Uygulanan Gıdanın Besin Değerindeki Değişim

Mikrodalga ile ısıtılmanın çok kısa sürede gerçekleşmesi nedeniyle, özellikle ısıya duyarlı besin öğelerinin daha az etkilendiği açıklanmıştır. Isıl işlem sonunda, besin öğelerindeki değişim pişirme süresine, ürünün merkez sıcaklığına ve ürün cinsine bağlı olarak değişebilmektedir. Mikrodalga ve geleneksel yöntemlerle yapılan araştırmaların çoğunda, ısıya duyarlı olan tiamin, riboflavin ve askorbik asit düzeylerindeki değişim karşılaştırılmıştır. Üründeki tiamin, riboflavin ve askorbik asit, geleneksel yöntemlerle pişirme esnasında pişirme suyuna geçmekte ve ısıtılma sonucu kolayca parçalanmaktadır. Mikrodalga ile ısıtılma ise, sürenin çok kısa olması nedeniyle daha az vitamin kayıpları oluşmaktadır. Ayrıca bazı sebzelerin mikrodalga ile susuz ortamda pişirilebilmesi sonucu, vitamin kayıplarının daha düşük olduğu açıklanmıştır. Ayrıca, mikrodalga ile ısıtılma uygulanan gıda maddesindeki mineral ve madensel maddelerin de daha az etkilendiği saptanmıştır.

2.9.5. Mikrodalga Uygulamasının Avantajları

• İşlem geleneksel yöntemlere göre hızlıdır. Mikrodalga uygulamasının en önemli özelliği ısı üretiminin moleküler düzeyde başlaması ve bu sayede hem zamandan hem de enerjiden çok büyük oranda tasarruf sağlanmasıdır.

• Isıl işlem süresinin çok kısa olması nedeniyle ısıya duyarlı besin öğelerinde daha az kayıp meydana gelmektedir.

• Temizdir.

• Mikrodalga fırınlar, geleneksel sistemlere göre daha az yer kaplar.

• Kurutma çevrimi hızlı olduğundan tarımsal ürünlerinin depolamasında fazla depo alanı gerekmez.

• Gıda daralması ve kayıplar azdır.

• Özel ambalajlar kullanıldığı takdirde, ambalajlı gıdalara mikrodalga uygulanabilir.

• Mikrodalga ile ısıtma, istenen sonuca ulaşabilmesi için diğer ısı transfer kaynaklarıyla kombine olarak kullanılabilir. (Örneğin dondurulmuş tarımsal ürünlerin mikrodalga tavlamasından yüzey soğutulması veya geleneksel yöntemlerle mikrodalga kurutma sonrasında kahverengileşmesinin sağlanması).

• Mikrodalga kurutmada, gıdayı çevreleyen hava ve fırın ısınmadığından kurutma daha etkindir, zaman ve enerji kaybı olmamaktadır.

• Mikrodalga enerjisinin ısıya dönüşüm verimi oldukça yüksektir. Geleneksel işlemlerde % 7 – 14 arası değişen ısı verimi mikrodalga ekipmanlarda % 40'a kadar çıkmaktadır.

• Mikrodalgalar içten kurutma sağladığı için, sıcaklık dağılımı daha üniform gerçekleşebilir ve yüzeyin aşırı ısınması engellenir. Diğer taraftan mikrodalgaların absorpsiyonu elektromanyetik özelliklere bağlı olduğundan, bazı gıda komponentleri diğerlerine göre daha hızlı pişer. Bu çok bileşenli gıdalarda farklı sıcaklık profillerini engeller ve farklı tabaklar için kullanımda kolaylık sağlar.

2.9.6. Mikrodalga Uygulamasının Dezavantajları

• Mikrodalga kurutmanın masrafları yüksektir; magnetronlar geleneksel kurutma elemanlarına göre pahalıdır, bu yüzden sanayide kullanımı yavaş gelişmektedir.

- Mikrodalgaların absorblanması elektromanyetik özelliklere bağlı olduğundan, ürün çok bileşenli gıdalarda sıcaklık profili büyük oranda farklı olabilir. Ürün karakteristikleri, şekil ve boyutta bağlı olarak düzensiz pişirme meydana gelebilir.

- Keskin köşe ve kıyılarda aşırı pişme ortaya çıkar ve geniş parçalı gıda maddelerin merkezinde pişme tam gerçekleşmeyebilir.

- İnsan sağlığı açısından radyasyon sızıntısının önlenmesi gerektiğinden tamamen kapalı bir sistem olması zorunludur.

- Mikrodalgalar gıda maddelerini kızartamaz, kahverengileştiremez ve gıda yüzeyini çatlatamaz.

- Mikrodalga fırınlar, geleneksel fırınlara göre farklı emniyet tedbirleri gerektirir.

- Mikrodalgaların teknolojileri daha karmaşıktır, bu da eğitimsiz insanlar için bakımda zorluk oluşturur.

- Tekrar ısıtılması gereken ve mikrobiyolojik yönden hassas ürünlerde (et, süt ürünleri gibi) işlem süresinin kısa olması nedeniyle yeterli ve güvenli mikrobiyal inaktivasyonu sağlamak zor olabilmektedir. Mikrodalga ısıl işlemde sıcak ve soğuk noktaların belli olmaması ve saptanmasının zor olması mikrobiyolojik kontrolü zorlaştırmaktadır.

- Kullanılan kapların, ambalaj malzemelerinin mikrodalga ortamına uygun olması gerekmektedir. İletken maddeler mikrodalga etkisi ile ark oluşmasına neden olmakta ürün ve ekipmana hasar verebilmektedir. Cam, porselen, plastik, kâğıt mikrodalga için uygun malzemeler olarak bilinmektedir (117).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Tablo 3.1. Analiz için alınan pekmez örnekleri

Örnek Numaraları	Örnek Adları
1	Ev Yapımı Dut Pekmezi
2	Şitoğlu Marka Dut Pekmezi
3	Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi
4	Koska Marka Üzüm Pekmezi
5	Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi
6	Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi
7	Şitoğlu Marka Andız Pekmezi
8	Taç Marka Andız Pekmezi
9	Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi
10	Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi
11	Özkaleli Marka Beyaz Zile Pekmezi

Araştırmamızda, pekmez örnekleri, Malatya Organize Sanayinde üretim yapan Şitoğlu Gıda Fabrikasından, yerel marketlerden ve üretimin aile işletmeciliği şeklinde yapıldığı yöresel öneme sahip dut pekmezi de Tablo 3.1.'de görüldüğü gibi çeşitli kaynaklardan temin edilmiştir.

3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Aletler

Çalışmalar süresince element analizleri için, Perkin Elmer A Analyst 800 Serisi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Alevli-AAS kısmı ile Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na ve Zn analizleri yapıldı.

Bu analizlerde;

- Cr, Cu, Fe, Mn, Ni elementleri 5 'li kombine oyuk katot lambası ile (Perkin Elmer Lumina™ Lamp Operate 30 Max 35)

- K, Na elementleri 2'li kombine oyuk katot lambası ile (Perkin Elmer Lumina™ Lamp Operate 12 Max 12)

- Al, Ca, Mg elementleri 3'lü kombine oyuk katot lambası ile (Perkin Elmer Lumina™ Lamp Operate 20 Max 25)

- Zn (Perkin Elmer Lumina™ Lamp Operate 15 Max 20).

Numunelerde element içeriği µg seviyesinde olan Al, Cr, Ni, Pb ve Se gibi elementlerin analizleri GF-AAS de pirolitik kaplı grafit tüpler (pyrolytic-coated graphite tubes, Perkin Elmer part no.B3 000641) yardımı ile yapıldı.

- Çalışmalar süresince vitamin analizleri için Agilent 1100 Serisi (Model B1315B DAD) HPLC cihazı ve kolon olarak ACE 5 C₁₈ 250x 4.6 mm S/N-A20811 ACE-121-2546 ekipmanları kullanıldı.

3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Diğer Yardımcı Aletler

- Katı Faz Ekstraksiyon Cihazı (Waters Model=DOA-V517-BN), Sep-Pak C₁₈ (500 mg) WAT 020805

- Mikrodalga Fırın (Milestone Start D, MAO79)

- Homojenizatör (Poly Tron PT-MR 2100)

- Deiyonize suyun elde edilmesinde Milli-Q Millipore 18.2 MΩ.cm

- Dijital Refraktometre (Metler Toledo RE50, Switzerland)

- Kül Fırın (Nüve MF 120)

- Santrifüj (Elektro-mag M 4812M)

- pH-Metre (HANNA instruments pH 211)

- Ultrasonic Banyo (Sonorex Super 10 P BANDELİN)

- Mikromembran Filtre (Membrane Filters Mixed Cellulose Ester Micro Filtration Systems, DO45VO47A)

3.1.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

- KH₂PO₄ (Carlo Erba, 361507)

- NaOH (Merk, 1310-73-2)

- CH₃OH (Carlo Erba, Plus for HPLC, 412383)

- CHCl₃ (Carlo Erba, 438603)

- CH₃CN (LAB-SCAN, CO2C11X)

- HNO₃ (%65, Riedel-de Haën, 7697-37-2)

- H₂O₂ (Merk, K35522500 604)

- $Mg(NO_3)_2$ (Inorganic Ventures IIV Labs, MM-MG-10)
- $NH_4H_2PO_4$ (Inorganic Ventures IIV Labs, MM-P-40)
- Pd (Inorganic Ventures IIV Labs, MM-PD-10)
- Standart Maddeler Mineral için;
 - Al (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, X-ALO4017)
 - Ca (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, X-CAO3033)
 - Cr (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, X-CRO2137)
 - Cu (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-CUO2071)
 - Fe (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-FEO3044)
 - Se (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, X-SEO1106)
 - Mg (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, X-MGO3019)
 - Mn (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-MNO2041)
 - Na (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, X-NAO3019)
 - K (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-KO2128)
 - Pb (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-PBO2121)
 - Ni (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-NIO2035)
 - Zn (Custom- Grade Standart, Inorganic Ventures, Y-ZNO2022)
- Standart Maddeler Vitaminler için;
 - B₂ (Fluka 95170, 431937/151204067)
 - B₃ (Merk, 59-67-6)
 - B₅ (MP Biomedicals, Inc, 101228)
 - B₆ (Fluka 95180, 419506/1)
 - B₉ (Serva 21700, 17988)
 - B₁₂ (Fluka 95190, 419506/1)
 - C (Merk, 50-81-7, 2048442)
 - A (Fluka 95139, 2048442)
 - E (Alfa Aesar, 10191-41-0)
- Standart Referans Madde (NIST-SRM 1515 Apple Leaves)
- pH- Metre Kalibrasyon Tamponları
 - pH: 7 Tamponu (Riedel-de Haën, 33546)
 - pH: 4 Tamponu (Carlo Erba, 486271)

3.2. Metot

3.2.1. Pekmezde Ölçülen Bazı Parametreler

3.2.1.1. pH Tayini

pH ölçümü; homojen hale getirilen pekmez numunelerinden 10 g tartıldıktan sonra 25 mL'ye deiyonize su ile seyreltikten sonra cam elektrotlu pH-metre ile gerçekleştirildi (13). pH ölçüm sonuçları Tablo 3.2.1.1'de verildiği gibidir.

Tablo 3.2.1.1. Pekmez Numunelerinde Ölçülen pH Değerleri

Pekmez Numune Adları	pH
Ev Yapımı Dut Pekmezi	5.26
Şitoğlu Marka Dut Pekmezi	4.95
Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi	4.74
Koska Marka Üzüm Pekmezi	5.11
Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi	4.74
Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi	4.64
Şitoğlu Marka Andız Pekmezi	5.07
Taç Marka Andız Pekmezi	5.11
Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi	5.24
Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi	4.92
Özkaleli Marka Beyaz Zile Pekmezi	4.71

3.2.1.2. Toplam Kül Tayini

Kül, gıdalarda mineral ve tuz içeriğinin bir göstergesidir. Belli bir miktar numunenin yakılıp küllendirilerek kül miktarının saptanması ilkesine dayanır. Önceden yakılmış ve sabit tartıma getirilerek darası alınmış porselen krozeler içerisine 2.0000 ± 0.0001 g'lık homojen hale getirilen pekmez numunelerinden tartılarak alındı. 550 °C'de kül fırında numunenin kül olduğunun göstergesi olan gri-beyaz kül elde edilinceye kadar 6-8 saat kül fırında bekletildi. Daha sonra, krozeler desikatöre alınıp soğuduktan sonra tartımları yapıldı.

% Kül miktarı (m/m) aşağıdaki formüle göre hesaplandı (24).

$$K = \frac{B - D}{A - D} \times 100$$

Burada

A= Numune + kabın kütlesi

B= Yakma sonucu oluşan kül + kabın kütlesi

D= Kabın kütlesi

K= % Kül miktarı

Elde edilen % toplam kül tayini sonuçları, Tablo 3. 2. 1. 2 de görülmektedir.

Tablo 3.2.1.2. Pekmez Numunelerindeki % Toplam Kül Miktarı

Pekmez Numune Adları	% Toplam Kül Miktarı
Ev Yapımı Dut Pekmezi	2.72
Şitoğlu Marka Dut Pekmezi	2.62
Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi	2.54
Koska Marka Üzüm Pekmezi	2.52
Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi	2.45
Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi	2.35
Şitoğlu Marka Andız Pekmezi	1.86
Taç Marka Andız Pekmezi	1.69
Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi	1.22
Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi	0.89
Özkaleli Marka Beyaz Zile Pekmezi	1.80

3.2.1.3. Çözünür Katı Madde Miktarı (°Brix) Tayini

Homojen hale getirilmiş pekmez numunelerindeki toplam çözülebilir katı madde miktarı 20°C'de "Mettler Toledo" marka dijital refraktometre ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 3. 2. 1. 3 de görülmektedir.

Tablo 3.2.1.3. Pekmez Numunelerindeki °Brix Değerleri

Pekmez Numune Adları	° Brix
Ev Yapımı Dut Pekmezi	75.10
Şitoğlu Marka Dut Pekmezi	74.50
Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi	75.00
Koska Marka Üzüm Pekmezi	73.75
Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi	71.25
Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi	68.75
Şitoğlu Marka Andız Pekmezi	68.70
Taç Marka Andız Pekmezi	66.25
Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi	69.00
Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi	66.00
Özkaleli Marka Beyaz Zile Pekmezi	82.10

3.2.1.4. Viskozimetre Tayini

Akmaya karşı gösterilen direnç viskozitedir. Teknikte, genel olarak viskozite suya kıyasla, yani bağıl olarak ölçülür ve bu şekilde bulunan viskoziteye bağıl viskozite denir. Önceden kabul edilen belirli bir sıcaklık altında, belirli bir miktarda sıvının kalibre edilmiş bir akıtma haznesinden ölçü kabına boşaltılması için geçen zamanın, normal şartlar altında bulunan aynı miktardaki suyun aynı haznedeki aynı ölçü kabına boşaltılması için geçen zamana oranına, bağıl viskozite denir.

Homojen hale getirilmiş pekmez numunelerinin viskoziteleri 23°C-40°C sıcaklıklarda Oswald viskozimetresi ile tayin edildi. Sonuçlar tablo 3. 2. 1. 4 de verildi.

Bağıl viskozite değerleri;

$$\mu_b = \mu_p / \mu_s = (\rho_p \times t_p / \rho_s \times t_s) \text{ formülü ile hesaplandı (118).}$$

μ_b : Bağıl viskozite

μ_p : Pekmez numunesinin viskozitesi (Pa.s)

μ_s : Su viskozitesi (23°C $\mu_s = 0.9325$, 40°C $\mu_s = 0.6529$)

ρ_p : Pekmez numunesinin yoğunluğu (g/cm^{-3})

ρ_s : Su yoğunluğu (23°C $\rho_s = 0.99802$, 40°C $\rho_s = 0.99224$)

t_p : Pekmezin akış süresi (s,dk), t_s : Suyun akış süresi (s,dk)

Tablo 3.2.1.4. Pekmez Numunelerinin Bağıl Viskozite Değerleri

Pekmez Numune Adları	Bağıl Viskozite
Ev Yapımı Dut Pekmezi	2.71
Şitoğlu Marka Dut Pekmezi	2.26
Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi	2.07
Koska Marka Üzüm Pekmezi	1.61
Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi	1.56
Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi	1.55
Şitoğlu Marka Andız Pekmezi	1.49
Taç Marka Andız Pekmezi	1.49
Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi	1.35
Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi	1.23

3.2.2. Çözünürleştirme İşlemleri ve Eser Element-Mineral Tayinleri

Numunelerin çözeltiye alınması amacı ile çeşitli parçalama yöntemleri vardır. Bu yöntemlerden element düzeylerinin en doğru ve tekrarlanabilirliği yüksek olan parçalama yöntemini belirleyebilmek, bunun yanında kullanılan aletin duyarlılığına karar verebilmek için, standart referans madde (SRM, NIST-SRM 1515 Apple Leaves) den yararlanıldı. Standart referans maddeyi çözeltiye almak amacı ile; yaş yakma metodu ile çözünürleştirme, kuru yakma metodu ile çözünürleştirme, mikrodalga enerji ile çözünürleştirme yöntemleri kullanıldı. Ayrıca pekmez örneklerinden birine (Şitoğlu marka üzüm pekmezi) bu üç parçalama tekniği uygulandı. Diğer numuneler ise, karar verilen parçalama yöntemi ile çözeltiye alındı ve analizleri yapıldı.

Tablo 3.2.2.1. GF-AAS İle Ölçümde Her Bir Element İçin Çalışılan Dalga Boyları, Gözlenebilme Sınırları ve Kör Değerleri.

Element	Çalışılan Dalga	Kalibrasyon Aralığı	Kör ($\mu\text{g/L}$)
	Boy (nm)	($\mu\text{g/L}$)	
Se	196.0	0.50 – 2.50	0.122
Pb	283.3	5.00 – 25.00	0.080
Ni	232.0	1.00 – 75.00	0.400
Al	309.3	200 – 900	0.030
Cr	357.9	0.50 – 4.00	0.220

Tablo 3.2.2.2. Alevli-AAS İle Ölçümde Her Bir Element İçin Çalışılan Dalga Boyları, Gözlenebilme Sınırları ve Kör Değerleri.

Element	Çalışılan Dalga	Kalibrasyon Aralığı	Kör (mg/L)
	Boy (nm)	(mg/L)	
Cu	324.8	0.10 – 5.00	0.03
Zn	213.9	0.50 – 5.00	0.03
Mn	279.5	0.10 – 2.00	0.012
Fe	248.3	1.00 – 20.00	0.003
Na	589.0	10.00 – 300.00	0.002
K	766.5	50.00 – 500.00	0.030
Ca	422.7	5.00 – 25.00	0.071
Mg	285.2	2.00 – 10.00	0.041

“ $y = mx + n$ ” denklemi aşağıda verilen aralıklar için uygulanabilir.

Cu	0.10 – 5.00 ppm	Se	0.50 – 2.50 ppb
Zn	0.50 – 5.00 ppm	Pb	5.00 – 25.00 ppb
Mn	0.10 – 2.00 ppm	Ni	1.00 – 75.00 ppb
Fe	1.00 – 20.00 ppm	Al	200 – 900 ppb
Na	10.00 – 300.00 ppm	Cr	0.50 – 4.00 ppb
K	50.00 – 500.00 ppm		
Ca	5.00 – 25.00 ppm		
Mg	2.00 – 10.00 ppm		

Tablo 3.2.2.3. Farklı Çözünürleştirme Metotlarına Göre Standart Referans Maddenin (NIST-SRM 1515 Apple Leaves) Element İçeriği.

Element	Sertifika Değerleri	Mikrodalga Enerji İle Çözünürleştirme	% Geri Kazanım
Se ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.050	0.05 ± 0.001	100
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.470	0.45 ± 0.010	96
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.910	0.87 ± 0.010	96
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	286	283 ± 4.000	99
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5.640	5.45 ± 0.070	97
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	12.500	12.3 ± 0.200	98
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	54	52.2 ± 0.400	97
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	83	77.4 ± 1.300	93
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	24.400	25.8 ± 2.000	106
K (%)	1.610	1.66 ± 0.010	103
Ca (%)	1.520	1.60 ± 0.011	105
Mg (%)	0.271	0.264 ± 0.040	97

Tablo 3.2.2.3.Devam. Farklı Çözünürleştirme Metotlarına Göre Standart Referans Maddenin (NIST-SRM 1515 Apple Leaves) Element İçeriği.

Element	Sertifika Değerleri	Kuru Yakma Metodu İle Çözünürleştirme	% Geri Kazanım
Se ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.050	0.02 ± 0.001	40
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.470	0.43 ± 0.020	91
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.910	0.78 ± 0.010	86
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	286	263 ± 5.000	92
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5.640	5.18 ± 0.080	92
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	12.500	11.3 ± 0.200	92
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	54	49.1 ± 0.400	91
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	83	74.7 ± 1.800	90
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	24.400	22.9 ± 2.500	94
K (%)	1.610	1.49 ± 0.020	93
Ca (%)	1.520	1.43 ± 0.020	94
Mg (%)	0.271	0.24 ± 0.040	92

Tablo 3.2.2.3.Devam. Farklı Çözünürleştirme Metotlarına Göre Standart Referans Maddenin (NIST-SRM 1515 Apple Leaves) Element İçeriği.

Element	Sertifika Değerleri	Yaş Yakma Metodu İle Çözünürleştirme	% Geri Kazanım
Se ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.050	0.04 ± 0.002	80
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.470	0.44 ± 0.020	94
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.910	0.84 ± 0.010	92
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	286	266 ± 4.000	93
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5.640	5.30 ± 0.040	94
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	12.500	11.63 ± 0.300	93
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	54	50.2 ± 0.500	93
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	83	75.5 ± 2.100	91
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	24.400	22.7 ± 1.800	93
K (%)	1.610	1.50 ± 0.020	93
Ca (%)	1.520	1.42 ± 0.010	93
Mg (%)	0.271	0.25 ± 0.040	95

3.2.2.1. Yaş Yakma Metodu ile Çözünürleştirme

Homojen hale getirilen pekmez numunesinden 0.5000 ± 0.1 g alınarak üzerine HNO_3 (%65) + H_2O_2 (%35) [2:1 V/V] (toplam 0.5 g pekmez örneği için 4mL HNO_3 , ve 2mL yükseltgen H_2O_2) karışımı ilave edilmiş ve ısıtıcı üzerinde, Azot-oksit dumanları görünmeyinceye ve çözelti berraklaşınca kadar yaş yakma uygulanmıştır. Yaş yakma işlemi ile örnek çözeltinin berrak hale gelmesi ≈ 4 saat gibi bir sürede başarılmıştır. Seyreltik asitle çözeltiye alınan numune, oda sıcaklığına geldikten sonra mikrofiltreden geçirilmiş ve hacim 25 mL'ye seyreltik HNO_3 çözeltisi ile tamamlanmıştır. Perkin Elmer A Analyst 800 Serisi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi cihazının Alevli-AAS kısmı ile Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn, GF-AAS kısmı ile Al, Ni, Pb, Se tayinleri yapıldı. Matriksin olumsuz etkisini azaltmak için Se tayininde $2 \mu\text{L Pd} + 1 \mu\text{L Mg}(\text{NO}_3)_2$, Al, Cr tayininde ise $2 \mu\text{L Mg}(\text{NO}_3)_2$, Pb için $5 \mu\text{L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 1 \mu\text{L Mg}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak tayinleri için okuma yapılmıştır. Kör içinde aynı işlemler uygulanmıştır.

3.2.2.2. Kuru Yakma Metodu ile Çözünürleştirme

Sabit tartıma getirilmiş porselen krozeler içerisinde homojen hale getirilen pekmez örneğinden 0.5000 ± 0.2 g (krozeler kullanılmadan bir gün önce içerisinde nitrik asit, HNO_3 koyularak bekletilmiş ve ertesini gün önce musluk suyu ile iyice çalkalanmış daha sonra deiyonize sudan geçirilerek kurutulduktan sonra sabit tartıma getirilmiştir) tartılmıştır. Kül fırının sıcaklığı 2 saat içerisinde yavaş bir şekilde oda sıcaklığından 550°C ye kadar yükseltilmiştir. Bu esnada yavaş kuruma sağlanarak sıçramalar önlenmiştir. Kül fırında 550°C de 6-8 saat bekletilerek tamamen yanması sağlanmıştır. Elde edilen kroze içerisindeki gri-beyaz küller oda sıcaklığına kadar desikatörde bekletilmiştir. Daha sonra soğuyan küller HNO_3 (%25 v/v) ile çözünürleştirilmiştir. Elde edilen berrak çözeltilerin mikrofiltrelerden geçirme işleminden sonra hacimleri 25 mL ye deiyonize su ile tamamlanmıştır. Perkin Elmer A Analyst 800 Serisi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi cihazının Alevli-AAS kısmı ile Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn, GF-AAS kısmı ile Al, Ni, Pb, Se tayinleri yapılmıştır. Kör içinde aynı işlemler uygulanmıştır.

3.2.2.3. Mikrodalga Enerji ile Çözünürleştirme

Mikrodalga çözünürleştirme kaplarına, homojen hale getirilen pekmez numunelerinden 0.5000 ± 0.1 gr tartılarak alınmıştır. Teflon çözünürleştirme kaplarının içerisinde çözünürleştirme işlemleri için 7 mL HNO_3 (%65), 1 mL yükseltgen H_2O_2 (%30) eklenmiş mikrodalga enerjisi oluşturulan ortam içerisinde yerleştirilmiştir. Ardından ani patlama, ani basınç ve sıcaklıkta oluşacak buharlaşma ve bununla doğacak kayıpları önlemek için, 200°C de 10 dk 500W, 10 dk 1000 W soğutma için 10 dk belirlenen güçler kademeli olarak uygulanmıştır. Elde edilen berrak çözeltinin hacmi deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Perkin Elmer A Analyst 800 Serisi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi cihazının Alevli-AAS kısmı ile Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn, GF-AAS kısmı ile Al, Ni, Pb, Se tayinleri yapılmıştır. Kör içinde aynı işlemler uygulanmıştır (119, 120).

Tablo 3.2.3. Element Analizlerinin Entrümental Analitik Koşulları

	Lamba Akımı	Dalga boyu	Slit Aralığı	Gaz Akış Hızı
Ca	20 (mA)	422.7 (nm)	0.7 (H)	C ₂ H ₂ -Hava (1.2-17 L/dk)
Cu	30 (mA)	324.8 (nm)	0.7 (H)	C ₂ H ₂ -Hava (2.0-17 L/dk)
Fe	30 (mA)	248.3 (nm)	0.2 (H)	C ₂ H ₂ -Hava (2.0-17 L/dk)
K	12 (mA)	766.5 (nm)	0.7 (H)	C ₂ H ₂ -Hava (2.0-17 L/dk)
Mg	20(mA)	285.2 (nm)	0.7 (H)	C ₂ H ₂ -Hava (2.0-17 L/dk)
Mn	30 (mA)	279.5 (nm)	0.2 (H)	C ₂ H ₂ -Hava (2.0-17 L/dk)
Na	12 (mA)	589.0 (nm)	0.7 (H)	C ₂ H ₂ -Hava (2.0-17 L/dk)
Zn	15 (mA)	213.9 (nm)	0.7 (H)	C ₂ H ₂ -Hava (2.0-17 L/dk)
Al	70 (mA)	309.3 (nm)	0.7 (H)	Ar (250 mL/dk)
Cr	30 (mA)	357.9 (nm)	0.7 (H)	Ar (250 mL/dk)
Ni	30 (mA)	232.0 (nm)	0.7 (H)	Ar (250 mL/dk)
Pb	440 (mA)	283.3 (nm)	0.7 (H)	Ar (250 mL/dk)
Se	290 (mA)	196 (nm)	2 (H)	Ar (250 mL/dk)

3.2.3. Vitamin Tayin Metodu

Homojen hale getirilen pekmez numunelerinden 5.0000 ± 0.1 g üzerine 20 g deiyonize su ilave edildikten sonra, homojenizatör cihazı ile homojenize edilmesi sağlandı. Homojenize edilen numune 10 dk santrifüjde santrifüjlendi ve süzüldü. Çözelti içerisinde bulunan suda çözünen vitaminleri, yağda çözünen vitaminlerden ayırımının yapılabilmesi için katı faz ekstraksiyonuna tabi tutuldu. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılacak kolonların şartlandırılması amacıyla kolondan, 2 mL metanol-2 mL deiyonize su geçirildi. Kolon şartlanmasından sonra yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanmış olan pekmez numuneleri kolona verildi. Ardından kolona 1 kolon hacmi kadar (2mL) deiyonize su ve 1 kolon hacmi metanol + deiyonize su (6:4, v/v) karışımı ilave edildi. Bu işlem ile, kolonda tutulmayan suda çözünen vitaminlerin kolonu terk etmesi, yağda çözünen vitaminlerin ise kolona tutulması sağlandı. Suda çözünen vitaminler kolondan alındıktan sonra, yağda çözünen vitaminleri içeren kolon kurutuldu. Kolonu terk eden suda çözünen vitaminleri içeren çözelti, mikrofiltrelerden süzüldü. HPLC ile analizleri yapılmaya kadar buzdolabında bekletildi. Analizden önce örnek çözeltileri, HPLC viallerine alındı. Analizler Agilent 1100 Serisi B1315 B model HPLC cihazı, ACE 5 C₁₈ 250 x 4.6 mm iç çapındaki kolondan yararlanılarak suda çözünen B₂, B₃, B₅, B₆, B₉, C vitaminlerin tayinleri yapıldı. Suda çözünen vitaminlerin HPLC cihazı ile analizlerinin yapıldığı çalışma koşulları Tablo 3.2.3.1 de verildi (72, 73).

Tablo 3.2.3.1. Suda Çözünen Vitamin Analizleri İçin Uygulanan Enstrümental Analitik Koşulları

Parametre	Parametre Birimleri
Enjekte edilen örnek hacmi	40 µL
Mobil faz	KH ₂ PO ₄ (pH:7) + MeOH (90:10 v/v)
Mobil faz akış hızı	0.7 ml/dk
Kolon sıcaklığı	25 °C
Analiz süresi	10 dk

Kolon dolgu maddesinde tutulan yağda çözünen vitaminleri elüe etmek için 1 kolon hacmi metanol, 1 kolon hacmi kloroform ile muamele edildi. Elüent hacmi,

metanol ile 10 mL ye tamamlandı. Yağda çözünen vitaminlerden A ve E vitamini tayinleri, Agilent 1100 Serisi B1315 B model HPLC cihazı, ACE 5 C₁₈ 250 x 4.6 mm iç çapındaki kolondan yararlanılarak yapıldı.

Tablo 3.2.3.2. Yağda Çözünen Vitamin Analizleri İçin Uygulanan Enstrümental Analitik Koşulları

Parametre	Parametre Birimleri
Enjekte edilen örnek hacmi	20 µL
Mobil faz	MeOH + CH ₃ CN (95:5v/v)
Mobil faz akış hızı	2.0 ml/dk
Kolon sıcaklığı	25 °C
Analiz süresi	10 dk

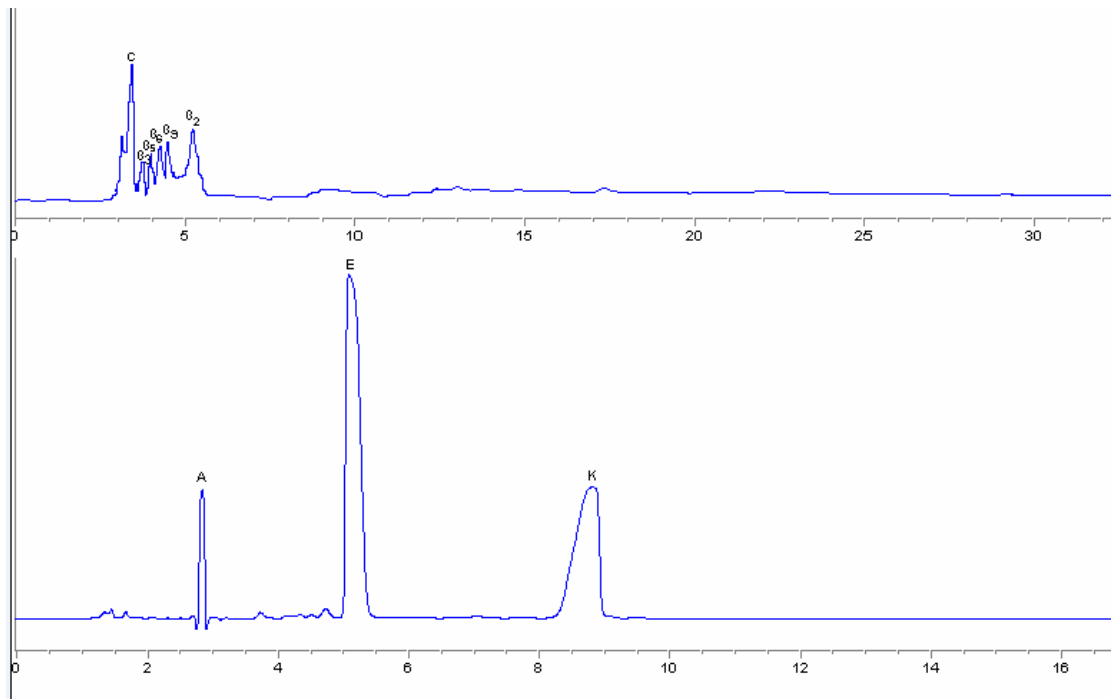
Tablo 3.2.3.3. Vitamin Tayininde Çalışılan Dalga Boyları (λ) ve Alıkonma Zamanları (t_R , dk)

Vitamin	Dalga Boyu (λ ,nm)	Alıkonma Zamanları (t_R ,dk)
B ₂	266	5.139
B ₃	283	3.822
B ₅	204	4.062
B ₆	324	4.363
B ₉	282	4.477
C	265	3.353
A	285	2.821
E	263	5.077

Vitamin tayin metodunda uygulanan bütün işlemler, hazırlanan standart vitamin çözeltilerine de uygulandı. HPLC ile elde edilen verilerden yararlanılarak % Geri Kazanım değerleri hesaplandı.

Tablo 3.2.3.4. Vitamin Standartları İçin % Geri Kazanım Değerleri

Vitamin	Standart	Ortalama \pm Standart Sapma	% Geri Kazanım
B ₂ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	20	19.2 \pm 0.23	96
B ₃ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	40	38.0 \pm 0.64	95
B ₅ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	60	58.2 \pm 0.30	98
B ₆ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	80	76.8 \pm 1.08	96
B ₉ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	20	19.2 \pm 0.11	96
C ($\mu\text{g g}^{-1}$)	40	38.0 \pm 0.28	95
A ($\mu\text{g g}^{-1}$)	60	58.8 \pm 0.36	98
E ($\mu\text{g g}^{-1}$)	80	78.4 \pm 0.41	98



Şekil 3.2.3.1. Vitamin Standart Kromatogramları

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Pekmez Numunelerinin pH Değerleri

TSE 12001 Nolu Dut Pekmezi Standardına göre pH değerleri “5.0-5.5” arasında olmalıdır (17). Dut pekmezi numune pH ölçümü sonucu, Tablo 3.2.1.1.’de görüldüğü gibi ev yapımı dut pekmezi sınırlar dahilindedir.

TSE 3792 Nolu Üzüm Pekmezi Standardın’a göre; ekşi pekmez sınırları “3.5–5.0 hariç”, tatlı pekmez de “5.0-6.0” arasında olmalı (24). pH analizleri sonucuna göre düzenlenen Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi ekşi pekmez grubuna, Koska Marka Üzüm Pekmezi de tatlı pekmez grubuna dahil olduğu görülmektedir.

Karababa ve ark.(121) çalışmalarında üzüm pekmezinin pH değerini 4.92 olarak belirlemişlerdir. Sonucumuzla yakın değerlere sahiptir.

Akıncı ve ark.(122) andız pekmezi ile yaptıkları çalışmada pH 5.31 olarak, “5.07-5.11” arasında olan değerlerimiz sonucun biraz altındadır.

Turhan ve ark.(22) çalışmalarında keçiboynuzu pekmezinin pH sınırı 5.10 olarak belirlemişlerdir. Araştırmamızda “4.92-5.14” arasında olan bulgular ile uyum içerisindedir.

Şengül ve ark.(123) zile pekmezi ile yaptıkları çalışmaları incelendiğinde görülen pH 5.41 değeri Tablo 3.2.1.1’de verdiğimiz sonuçlarla uyum içindedir. Pekmez sırasındaki asit miktarına; iklim ve toprak koşulları, meyve çeşidi, olgunlaşma zamanı, hasat zamanı ve kestirilme işleminde kullanılan madde miktarı gibi birçok faktör etki etmektedir. Örneğin, üzüm pekmezi sırasının, büyük çoğunluğunu tartarik asit olmak üzere, malik asit ve az miktarda da olsa sitrik asit oluşturur. Asit gidermede kullanılan teknik CaCO_3 veya yüksek CaCO_3 içerikli beyaz renkli toprak kullanılması sonucu pekmez toprağındaki Ca^{+2} iyonları, sıradaki tartarik asitle birleşerek kalsiyum tartarat olarak nötralleşmekte, böylece başlangıçta 3.5 dolayında olan pH değeri amaca uygun olarak 5.0-6.0 arasında istenilen düzeye yükseltilmektedir (124).

4.2. Pekmez Numunelerinin % Toplam Kül Değerleri

TSE 12001 Nolu Dut Pekmezi Standardına göre toplam kül miktarının en çok, % 3-4 arasında olmalıdır (17). Tablo 3.2.1.2’de verilen dut pekmez numunelerinin % toplam kül miktarı, verilen standart aralığında olduğu

görülmektedir. Şengül ve ark.(123) dut pekmezinde % toplam kül miktarını 2.02 olarak belirlemişlerdir. Bulgularımız bu değerden daha yüksektir.

TSE 3792 Nolu Üzüm Pekmezi Standardına göre % toplam kül en çok 2.00 olmalıdır. Arıcı ve ark.(125) üzüm pekmezinde % toplam kül miktarını 1.15, Batu ve ark.(126). 2.50 olarak belirlemişlerdir. Sonuçlarımız; Batu ve ark.(126) yaptığı çalışmalar sonucu elde edilen değerler ile uyum içerisinde fakat, standardın öngördüğü değerden daha yüksektir. Arıcı ve ark.(125) da ise standard da belirtilen değer ile uyum sağlamıştır.

Araştırmamızda andız pekmezinde saptanan sonuçlar daha önce bu konuda yapılan bazı çalışma sonuçları ile karşılaştırıldığında; Akıncı ve ark. 3.79 ve Turhan ve ark. 2.51 olan bulgularından daha düşük olduğu görülmektedir (122,127).

Örneklerdeki bu farklılığın ürünün işlenmesinde uygulanan temizliğin farklılığı ile birlikte kullanılan pekmez toprağının miktarı ve bileşiminden, durultmanın iyi yapılamamasından ve ayrıca kullanılan hammaddenin bileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bazı örneklerde kül miktarının yüksek çıkmasının; hammaddenin yeterli ve etkili temizlenmemesi yanında pekmezin kestirilme işleminde kullanılan pekmez toprağının iyi uzaklaştırılmamasından, durultmanın iyi yapılamamasından ve ayrıca pekmezlerin güneşte koyulaştırılması sırasında bulaşmaları önleyecek muhafazanın tam olarak yapılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (128). Ekşi pekmez örneklerinde tortu çökmesi olması nedeni ile bu örneklerin kül içeriklerinde azalmalar olduğu ve pekmez toprağı katılarak üretilen tüm tatlı pekmez örneklerinin kül içeriğinden önemli düzeyde düşük olduğu görülmüştür.

4.3. Pekmez Numunelerinin Suda Çözünür Katı Madde (°Brix) Değerleri

TSE 12001 Nolu Dut Pekmezi Standardına göre refraktometrik kuru madde en az 72.00 olmalıdır. Araştırmamızda Tablo 3.2.1.3 de verilen dut pekmezinde saptanan sonuçlar ile daha önce bu konuda yapılan bazı çalışma sonuçları karşılaştırıldığında; Batu ve ark.(23) 73.17, Yoğurtçu ve Kamışlı (127) 75.40 olan bulgularının standart ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

TSE 3792 Nolu Üzüm Pekmezi Standardın'a göre ise suda çözünür katı madde en az % 65.00 olmalıdır. Buna göre Tablo 3.2.1.3 de verilen 71.25, 73.75 olan

sonuçlarımız, Batu ve ark'nın (126) üzüm pekmezinde bu değeri 68.00, Yoğurtçu ve Kamışlı'nın (127) 71.98 değerleri ile yakın ve standard ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Batu ve ark.(128) keçiboynuzu pekmezinde 70.50, Yoğurtçu ve Kamışlı (129) 69.68, Turhan ve ark.(22) 71.00 değerlerini gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmalardan Batu ve ark. ile Yoğurtçu ve Kamışlı'nın bulgularının sonuçlarımıza oldukça yakın olduğu görülmüştür.

Batu ve ark.(126) zile pekmezinde suda çözünür katı madde değerini 80.00 olarak tespit etmişlerdir. Bu araştırmanın da sonuçlarımıza yakınlığı görülmektedir.

Örneklerdeki bu farklılığın nedeni, pekmezlerin depolanması esnasında sakkaroz değerlerinde meydana gelen değişimler sonucu oluştuğu düşünülmektedir (23).

4.4. Pekmez Numunelerinin Viskozite Değerleri

Pekmezde yapılan çalışmalardan viskozite tayinine sadece Şengül ve ark.(123) dut pekmezinde yapmış oldukları çalışmalarında yer vermişlerdir. Araştırmanın sonucuna göre Tablo 3.2.1.4 de verilen dut pekmezinin viskozite değeri 1.4860 olarak belirlenmiştir. Sonuçlarımızla karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmektedir.

Viskozite değerlerinin farklılığına pekmez üretimi esnasında ısı ile koyulaştırma işlemi neden olarak gösterilebilir. Depolama süresince örneklerde tortu oluşumunun viskozitelerin azalmasında etkili olabileceği düşünülmektedir.

4.5. Pekmez Numunelerinin Mineral İçerikleri İçin Elde Edilen Bulgular

Tablo 4.5. Pekmez Numunelerinin Eser Element ve Mineral İçeriği

(Al, Cr, Ni, Pb, Se: µg/kg, diğerleri için ise µg/g, N:3)

Pekmez Örnekleri	Al	Cr	Ni	Pb	Se
Ev Yapımı Dut Pekmezi	1130±11	6.60±0.60	86.0±1.20	10.2±0.06	3.88±0.06
Şitoğlu Marka DutPekmezi	1087±85	4.06±0.80	35.3±1.20	10.7±1.00	3.91±0.07
Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi	1754±90	7.14±1.00	23.2±0.60	11.8±0.40	3.48±0.20
Koska Marka Üzüm Pekmezi	1110±20	1.52±0.02	19.2±0.50	15.5±1.70	3.60±0.06
Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi	739±80	nd	5.9±0.10	12.8±0.30	3.40±0.30
Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi	493±28	nd	3.1±0.10	23.8±1.00	3.22±0.20
Şitoğlu Marka Andız Pekmezi	1462±32	7.40±0.40	26.9±0.40	34.4±1.00	2.70±0.20
Taç Marka Andız Pekmezi	1374±92	nd	33.6±0.20	13.0±0.70	3.96±0.01
Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi	624±17	nd	25.4±0.10	24.7±0.20	3.38±0.01
Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi	649±18	nd	24.8±0.10	27.3±0.10	3.58±0.02
Özkaleli Marka Beyaz Zile Pekmezi	840±13	nd	5.8±1.00	11.6±0.20	3.60±0.20

N:Yapılan analiz tekrarı nd:Tespit edilemeyenler

Tablo 4.5.Devam. Pekmez Numunelerinin Eser Element ve Mineral İçeriği

Pekmez Örnekleri	Ca	Cu	Fe	K	Mg
Ev Yapımı Dut Pekmezi	28.7±0.20	0.46±0.01	3.26±0.10	178±3.00	11.3±0.30
Şitoğlu Marka DutPekmezi	20.5±0.40	0.48±0.01	3.94±0.20	177±1.00	11.7±0.10
Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi	28.7±0.20	0.60±0.11	5.68±0.30	238±3.00	10.4±0.10
Koska Marka Üzüm Pekmezi	23.6±0.20	1.12±0.12	24.10±0.40	214±2.00	8.8±0.10
Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi	28.9±0.20	0.84±0.04	9.40±0.05	1146±1.00	8.3±0.10
Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi	18.6±0.60	0.50±0.16	3.52±0.05	1078±15.0	10.2±0.10
Şitoğlu Marka Andız Pekmezi	27.4±0.10	2.80±0.02	13.60±0.04	430±4.00	14.3±0.10
Taç Marka Andız Pekmezi	33.8±0.70	2.38±0.04	2.92±0.20	385±1.00	11.4±0.20
Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi	23.5±0.80	0.36±0.06	2.66±0.01	235±3.00	10.7±0.10
Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi	30.4±1.10	1.14±0.04	3.32±0.10	1936±14.0	10.2±0.20
Özkaleli Marka Beyaz Zile Pekmezi	29.8±1.00	1.14±0.03	9.84±0.35	977±1.00	5.7±0.10

Tablo 4.5.Devam. Pekmez Numunelerinin Eser Element ve Mineral İçeriği

Pekmez Örnekleri	Mn	Na	Zn
Ev Yapımı Dut Pekmezi	0.57±0.02	42.1±1.6	4.73±0.10
Şitoğlu Marka DutPekmezi	0.66±0.02	53.8±1.9	2.12±0.15
Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi	0.52±0.01	64.8±1.4	2.72±0.10
Koska Marka Üzüm Pekmezi	0.67±0.01	406.8±0.5	2.73±0.10
Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi	0.44±0.01	63.2±1.2	2.82±0.07
Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi	0.34±0.01	41.9±1.4	2.60±0.02
Şitoğlu Marka Andız Pekmezi	0.34±0.01	74.6±0.6	2.94±0.08
Taç Marka Andız Pekmezi	0.30±0.03	47.6±1.2	3.68±0.04
Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi	0.12±0.02	61.9±0.3	2.94±0.08
Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi	0.11±0.01	75.2±0.7	2.86±0.08
Özkaleli Marka Beyaz Zile Pekmezi	nd	41.6±0.5	4.36±0.40

Ağır metaller; hava, su kaynakları, mineral ve organik gübre kullanımı, tarımsal zararlılara karşı kullanılan kimyasal mücadele ilaçları (biyositler) ve sanayi atıkları sonucu toprağa girmiş bulunup, en tehlikeli yanı, bunların bitki yapısına girmeleri, buradan besin zinciriyle diğer canlılara geçmeleridir. Toprağa gelmiş ve birikmiş olan ağır metallerin ve bileşiklerin çevreye yapabileceği zararlar hakkında kesin bir yargıya varmak çok güçtür. Çünkü bunların bir kısmı, bitkiler için gerekli besin maddeleridir. Bunların bitki tarafından alınan miktarları ve bitkiler için zararlı olabilecek sınır değerleri, bitki türüne göre çok değişmektedir. Bazı bitki türleri, çok az yoğunluktaki ağır metallere zarar gördükleri halde, bazıları hiç zarar görmeden bünyelerinde bol miktarda ağır metal biriktirebilirler. Ayrıca bunların zararlı hale dönüşmelerinde, toprak asitliği, toprağın organik madde içeriği, diğer elementlerin birlikte bulunup bulunmadığı gibi çok çeşitli etmenler rol oynamaktadır. Bunun yanında yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlara göre, endüstri kuruluşlarından, kentlerden ve trafik araçlarından kaynaklanan çok sayıdaki organik madde, doğrudan doğruya atmosferden gaz halinde ve yağışlarla toprağa gelerek, zararlı etkilerde buldukları bildirilmektedir. Kısaca toprak, tüm karasal ekosistemlerin hatta sulara ait ekosistemlerin dengeli olarak işlevlerini yapabilmesini sağlayan en önemli ekosistem ögesi, bütün yaşam dünyalarının beynidir. Bilindiği üzere, besinlerimizin % 78.00'ini oluşturan bitkisel besin maddelerinin doğrudan doğruya, geri

kalanlarının da dolaylı yaratıcısı ve kaynağıdır. Ayrıca, en önemli besin maddelerimizden biri olan suyun süzgeci ve deposudur. Bütün bu nedenlerle, toprağın, kirlilikten korunması, yaşam dünyalarının ekolojik dengesinin korunması anlamına gelmektedir (130,131).

Tablo 4.5’de görüldüğü gibi en düşük Al konsantrasyonu, Şitoğlu marka harnup pekmezinde 624 µg/kg değerinde, en yüksek Al konsantrasyonu 1754 µg/kg değeri ile Şitoğlu marka kayısı pekmezinde bulunmuştur.

Akbulut ve Özcan (8) çalışmalarında pekmez örneğindeki Al miktarını 4.20 mg/L, Akbulut ve ark.(16) başka bir çalışmada dut pekmezinde Al miktarını 15.28 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Bütün sonuçlar günlük 4.00-9.00 mg’a kadar izin verilen Al kıyasla oldukça düşük değerler olup sağlık açısından sorun teşkil etmemektedir (32).

Sonuçların birbirinden farklılığının ana nedenleri doğada yaygın olarak bulunan toksik bir metal olan Al ; toprak koşulları, yağışlar, bitkinin genetik yapısı nedeni ile gıdalarda farklı miktarlarda birikmesi neden gösterilebilir.

11 adet pekmez örneklerinden 5 tanesinde (Ev yapımı dut pekmezi, Şitoğlu marka dut pekmezi, Şitoğlu marka kayısı pekmezi, Şitoğlu marka üzüm pekmezi, Şitoğlu marka andız pekmezi) 1.52- 7.40 sınırlarında Cr tespit edilmiştir. Akbulut ve Özcan (8) pekmez örneğinde Cr seviyesini 0.11 mg/L tespit etmişlerdir. Günlük alınması gereken miktar 0.20-45 µg sınırları dahilindedir. Bu açıdan değerlendirdiğimizde bizim çalışmamız dışında yapılan çalışmalarda sınırın aşıldığı söz konusudur. Krom doğada her yerde bulunan bir metaldir. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır (130).

En düşük Ni konsantrasyonu 3.10 µg/kg değeri ile Şitoğlu marka hurma pekmezinde, en yüksek 86.00 µg/kg değeri ile ev yapımı dut pekmezinde bulunmuştur. Akbulut ve ark.(16) dut pekmezinde yaptıkları bir çalışmada pekmez örneğindeki Ni miktarını 0.15 mg/L olarak tespit etmişlerdir.

Nikel’in başlıca maruziyet kaynağı beslenmedir. Ni gıdalarda Fransız DGCCRF (The General Directorate for Fair Trading, Consumer Affairs and Fraud Control, yani rekabet, tüketicilik ve sahtekarlığın önlenmesi genel müdürlüğü) kriterleri uyarınca 0.50 mg/kg’ın üzerinde olmamalıdır. Buna göre değerlerimiz

sınırlar dahilindedir. Diğer çalışmalardaki sonuçlar sınırın aşıldığını göstermektedir (132).

Pekmez örneklerinde Pb seviyeleri 10.20- 34.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ arasında olup ; en düşük değer Ev yapımı dut pekmezinde iken, en yüksek değer Şitoğlu marka andız pekmezinde bulunmuştur. TSE 12001 Nolu Dut Pekmezi Standardı ve TSE 3792 Nolu Üzüm Pekmezi Standardına göre Pb kontaminasyon olarak en çok 0.30 mg/kg olmalıdır. Sonuçlarımız sınırlar dahilinde olup sağlık açısından herhangi bir sorun teşkil etmemektedir (44).

Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir (130). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayılımı azalmaktadır.

Tablo 4.5’de görüldüğü gibi en düşük Se seviyesi Şitoğlu marka andız pekmezinde 2.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ iken, en yüksek Se değeri Taç marka andız pekmezinde 3.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak bulunmuştur. Akın ve ark.(133) kayısında yapmış oldukları çalışmada 1.5 mg/kg değerinde selenyuma rastlanılmıştır. Çalışmamızda kayısı pekmezinde Se seviyesi 3.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olup Akın ve ark. dan daha düşük bir değerde bulunmuştur.

Pekmez örneklerinde Ca seviyelerine baktığımız zaman, 18.6- 33.8 $\mu\text{g}/\text{g}$ arasında bulunmuştur. Günlük alınması gereken Ca miktarı, 210- 1300 mg arasındadır. Pekmezde bu alıma katkı sağlamaktadır. Kaya (13) doktora tezinde pekmez toprağı katılması ve uygulanan ısıl işlemin şıraların kalsiyum içeriklerini belirgin bir şekilde arttırdığı belirtmiştir.

Pekmez örneklerinde Cu miktarı en düşük 0.36 $\mu\text{g}/\text{g}$ değeri ile Şitoğlu marka harnup pekmezinde, en yüksek 2.80 $\mu\text{g}/\text{g}$ değeri ile Şitoğlu marka andız pekmezinde tespit edilmiştir. Benzer değerler, Demiröz ve ark.(120) tarafından yapılan çalışmalarda tayin edilmiştir. Onların araştırmalarına göre bazı pekmez örneklerinde Cu seviyeleri 1.58- 3.91 $\mu\text{g}/\text{g}$ arasında değişmektedir. Akbulut ve ark.(16) tarafından yapılan çalışmalarda pekmez örneklerinde Cu seviyeleri 25.43 $\mu\text{g}/\text{g}$, Akbulut ve Özcan (8) tarafından yapılan çalışma da pekmez örneklerinde Cu seviyeleri 0.82 $\mu\text{g}/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Turhan ve ark.(22) ise keçiboynuzu pekmezi örneklerinde Cu seviyesini 42.90 $\mu\text{g}/\text{g}$ olarak tespit etmiştir. Karababa ve ark.(121) üzüm, dut, andız ve katı zile pekmezleri üzerinde yaptıkları çalışmalarda Cu seviyeleri 3.70 - 4.40 $\mu\text{g}/\text{g}$ arasında tespit edilmiştir. Turhan ve ark.(127) andız

pekmezinde yapmış oldukları çalışma da Cu seviyesi 29.15 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit edilmiştir. Akıncı ve ark.(127) andız pekmezinde yapmış oldukları çalışmada 3.73 $\mu\text{g/g}$ olarak, Turhan ve ark.(22) keçiboynuzu pekmezinde yapmış oldukları çalışmada 42.90 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmaların çoğunda Cu seviyeleri bizim bulduğumuz sonuçların değer olarak çok üzerindedir. Bunun nedenlerine, hammaddelerin yetiştiği alanlardaki toprak ve su farklılıklarını, üretim aşamasında meydana gelen farklılıkları örnek olarak verebiliriz.

En düşük Fe içeriği 2.66 $\mu\text{g/g}$ değeri ile Şitoğlu marka harnup pekmezinde, en yüksek Fe içeriği 24.10 $\mu\text{g/g}$ değeri ile Şitoğlu marka üzüm pekmezinde tespit edilmiştir. Demiröz ve ark.(127) pekmez örneklerinde Fe içeriğini 19.46- 25.83 $\mu\text{g/g}$ arasında tespit etmişlerdir. Akbulut ve ark.(16) dut pekmezinde 24.06 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit etmişlerdir. Akıncı ve ark.(122) andız pekmezinde yapmış oldukları çalışmaya göre Fe içeriğini 6.91 $\mu\text{g/g}$, Karababa ve ark.(121) üzüm, dut, andız ve katı zile pekmezlerinde yaptıkları çalışmaların sonuçlarına göre Fe sırasıyla 14.50, 9.30, 6.90 ve 10.80 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit edilmiştir. Yukarıda yapılan dört çalışmadaki sonuçların sınırlarımız dahilinde olduğu görülmektedir. Demir hemen hemen tüm topraklarda sürekli olarak bulunan bir elementtir. Bu nedenle tüm pekmez türlerinde mevcuttur.

K seviyelerine bakıldığında en düşük 177 $\mu\text{g/g}$ olan değer Şitoğlu marka dut pekmezinde, en yüksek değer 1936 $\mu\text{g/g}$ ile Taç marka harnup pekmezinde tespit edilmiştir. Akbulut ve Özcan (8) pekmez örneğinde K seviyesini 13933 $\mu\text{g/g}$ olarak, Karababa ve ark(122) üzüm, dut, andız ve katı zile pekmezlerinde K seviyelerini sırasıyla; 9290, 4380, 36, 163 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit edilmiştir. Akıncı ve ark.(122) andız pekmezinde yapmış oldukları çalışmada K seviyesi 18.84 $\mu\text{g/g}$ dir. Yapılan çalışma sonuçları ile sonuçlarımızı karşılaştırdığımızda bazı değerlerin sınırlarımız dahilinde olduğunu bazılarının da oldukça yüksek olduğunu görüyoruz. Bunun en büyük nedeni toprakların potasyumca zengin olmasıdır. Depolamanın pekmez örneklerinde potasyum içeriklerini ilk dört aylık depolama ile hızla azaltarak başlangıç değerlerinin % 20- 38 düzeylerine düştüğü görülmüştür (13). Bu nedenle azalma üzerinde bu etkiyi de düşünmek gerekmektedir.

Pekmez örneklerinde en düşük Mg içeriği 5.70 $\mu\text{g/g}$ değeri ile Özkaleli marka beyaz zile pekmezinde, en yüksek değer 14.30 $\mu\text{g/g}$ değeri ile Şitoğlu marka

andız pekmezinde tespit edilmiştir. Karababa ve ark.(121) çalışmalarında üzüm, dut ve andız pekmezlerinde Mg seviyelerini sırasıyla 730, 670, 841 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit etmişlerdir. Akbulut ve ark.(8) çalışmalarında pekmezdeki Mg seviyesini 402.50 $\mu\text{g/g}$ olarak, Turhan ve ark.(122) andız pekmezi ile yaptıkları çalışmada 477 $\mu\text{g/g}$, Akıncı ve ark.(122) andız pekmezi üzerinde yaptıkları çalışmada 843.80 $\mu\text{g/g}$ gibi bizim bulduğumuz değerlerden oldukça yüksek değerler elde edilmiştir. Sonuçların farklılığı üzerinde; çok yüksek düzeyde Mg bulunan topraklardan elde edilen hammaddeler, üretim aşamaları esnasında meydana gelen kayıplarda çalışmalarımızdaki değerlerin az çıkmasının nedenlerinden olduğu tahmin edilmektedir. Şıra örneklerinin Mg içerikleri incelendiğinde; şıraya pekmez toprağı katılması ile uygulanan ısı işlem ve santrifüjlemenin şıraların Mg içeriklerinde belirgin bir değişmeye neden olmadığı Kaya (13) nın çalışmalarında ortaya çıkmıştır.

En düşük Mn içeriği Taç marka harnup pekmezinde 0.11 $\mu\text{g/g}$ değeri ile; en yüksek Mn içeriği ise 0.67 $\mu\text{g/g}$ değeri ile Şitoğlu marka üzüm pekmezinde bulunmuştur. Akbulut ve ark.(8) pekmez örneğinde Mn seviyesini 6.70 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit etmişlerdir. Karababa ve ark.(121) çalışmasında üzüm, dut, andız pekmezlerinde sırasıyla Mn seviyelerini 6.20, 0.43, 1.07 $\mu\text{g/g}$ tespit etmişlerdir. Sonuçlar, elde ettiğimiz sonuçlar ile kıyaslandığında fazladır. Turhan ve ark.(127) andız pekmezinde Mn seviyesini 9.02 $\mu\text{g/g}$, Akıncı ve ark.(122) andız pekmezinde Mn seviyesini 10.71 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlemiş olup, 0.30- 0.34 $\mu\text{g/g}$ olan değerlerimizden oldukça büyüktür. Turhan ve ark.(22) keçiboynuzu pekmezinde Mn seviyesini 20.20 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlemiş olup, 0.11- 0.12 $\mu\text{g/g}$ olan değerlerimizden daha büyüktür.

Sodyum seviyeleri pekmez örneklerinde 41.60 - 406.80 $\mu\text{g/g}$ arasında değişmektedir. En düşük değer Özkaleli marka beyaz zile pekmezinde, en yüksek değere ise Şitoğlu marka üzüm pekmezinde rastlanmıştır. Akbulut ve ark.(16) yaptığı çalışmada dut pekmezinde Na seviyesini 252.33 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit etmişlerdir. Karababa ve ark.(121) üzüm, dut, andız ve katı zile pekmezlerinde Na seviyelerini sırasıyla; 330, 520, 36, 163 olarak belirlemişlerdir. Her iki çalışmanın Na seviyesinin çalışmamızdaki değerlerle uyduğu görülmektedir.

Çalışılan pekmez örneklerindeki Zn seviyesi 2.12- 4.73 $\mu\text{g/g}$ arasındadır. Demiröz ve ark.(120) çalışmalarında pekmezde Zn seviyelerini 2.46- 4.86 $\mu\text{g/g}$

arasında tespit etmişlerdir. Elde edilen değerlerin sınırlarımız dahilinde olduğu ve uyumun belirginliği görülmektedir. Akbulut ve ark.(16) çalışmalarında dut pekmezindeki Zn seviyesini 1.74 µg/g olarak bulmuşlardır. Bu sonuç, 2.12- 4.73 µg/g arasında olan değerimizden daha düşüktür. Turhan ve ark.(22) keçiboynuzu pekmezinde Zn seviyesini 11.00 µg/g, 2.86- 2.94 µg/g arasında olan sonucumuzdan daha yüksek bulmuşlardır. Akbulut ve ark.(8) pekmezde Zn seviyesini 70.60 µg/g olarak tespit etmişlerdir. Karababa ve ark.(121) üzüm, dut, andız ve katı zile pekmezlerinde Zn seviyelerini sırasıyla 0.12, 0.48, 18840, 7920 gibi artan değerlerde tespit etmişlerdir. Zn seviyelerinin farklı olmasında, toprak farklılığı verilebilir. Özellikle katı atıklar ve arıtma çamurlarının yoğun olduğu bölgelerde çok yüksek Zn kapsamına sahip olup, bu tür materyallerin araziye verilmesi veya depolanması halinde topraklarda Zn birikimi söz konusudur (130).

4.6. Pekmez Numunelerinin Vitamin İçerikleri İçin Elde Edilen Bulgular

Tablo 4.6. Pekmez Numunelerinin Vitamin İçeriği (µg/L, N:3)

Pekmez Örnekleri	B2	B3	B5	B6	B9	C
Ev Yapımı Dut Pekmezi	45±4.00	nd	20±0.50	nd	24±4.00	78±3.00
Şitoğlu Marka DutPekmezi	27±4.00	nd	38±3.00	10±0.20	49±4.00	57±5.00
Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi	nd	22±1.00	5±0.50	nd	15±2.00	94±4.00
Koska Marka Üzüm Pekmezi	nd	31±0.50	60±0.30	nd	19±1.00	30±2.00
Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi	15±0.30	12±0.30	6±0.10	nd	12±1.00	64±2.00
Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi	nd	45±0.40	nd	50±3.00	24±3.00	134±4.00
Şitoğlu Marka Andız Pekmezi	86±2.00	64±1.00	86±3.00	20±1.00	72±4.00	150±5.00
Taç Marka Andız Pekmezi	nd	27±1.00	43±1.00	6±0.50	25±2.00	56±2.00
Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi	nd	25±1.00	10±0.70	6±0.20	10±1.00	70±4.00
Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi	nd	66±1.00	25±0.20	17±1.00	16±2.00	113±3.00
Özkaleli Marka Beyaz Zile Pekmezi	nd	17±1.00	14±0.30	nd	20±2.00	36±2.00

N: Yapılan analiz tekrarı nd: Tespit edilemeyenler

Tablo 4.6.Devam. Pekmez Numunelerinin Vitamin İçeriği ($\mu\text{g/L}$, N:3)

Pekmez Örnekleri	A	E
Ev Yapımı Dut Pekmezi	nd	nd
Şitoğlu Marka DutPekmezi	nd	nd
Şitoğlu Marka Kayısı Pekmezi	102±2.00	nd
Koska Marka Üzüm Pekmezi	99±3.00	nd
Şitoğlu Marka Üzüm Pekmezi	58±1.00	nd
Şitoğlu Marka Hurma Pekmezi	nd	nd
Şitoğlu Marka Andız Pekmezi	nd	nd
Taç Marka Andız Pekmezi	nd	nd
Şitoğlu Marka Keçiboynuzu Pekmezi	64±0.20	15±2.00
Taç Marka Keçiboynuzu Pekmezi	41±0.30	6±1.00
Özkaleli Marka Beyaz Zile Pekmezi	5±0.30	nd

B₂ vitamini dört pekmez örneğinde 15-86 $\mu\text{g/L}$ sınırları dahilinde (ev yapımı, şitoğlu marka dut, koska marka dut, şitoğlu marka andız) olduğu tesbit edilmiştir. B₂ vitamini görünür ışıktaki çabuk parçalanır. Isıya dayanıklıdır (70,76). Sonuçlardaki farklılıklar üzerinde bu parametrelerin etkileri unutulmamalıdır. B₃ vitamini 12-66 $\mu\text{g/L}$ sınırları dahilinde tesbit edilmiştir. 66 $\mu\text{g/L}$ değeri ile en çok taç marka harnup pekmezinde rastlanılmıştır. Turhan ve ark.(22) yapmış oldukları çalışmada keçiboynuzu pekmezinde B₃ vitaminini 14 mg/L gibi oldukça yüksek bir değerde belirlemişlerdir. B₅ vitamini hurma pekmezi dışında tüm pekmez örneklerinde mevcut olup, 5-86 $\mu\text{g/L}$ değerleri arasında tesbit edilmiştir. Şitoğlu marka andız pekmezi B₅ vitamini bakımından en yüksek değere sahiptir. Sonuçlardaki farklılıklarda, B₅ vitamininin ısıya maruz bırakılması sonucu kısmen parçalanması etkilidir (70). Pekmez örneklerinde 6-50 $\mu\text{g/L}$ arasında B₆ vitamini tesbit edilmiştir. Şitoğlu marka hurma pekmezi B₆ vitamini açısından en zengin pekmez örneğidir. B₉ vitamini 10-72 $\mu\text{g/L}$ değerleri arasında değişen ve tüm pekmez örneklerinde mevcut olan vitamindir. 72 $\mu\text{g/L}$ değeri ile şitoğlu marka andız pekmezinde en yüksek değer tesbit edilmiştir. B₉ vitamini ultraviyole ışığa duyarlıdır. C vitamini de 30-150 $\mu\text{g/L}$ arasında değişen tüm pekmez örneklerinde bulunan önemli bir vitamindir. C vitamini; ısı ve ışıktan etkilenir, beklemekle çabuk oksitlenir ve etkinliğini yitirir (70).

Şitoğlu marka kayısı pekmezi, koska marka üzüm pekmezi, şitoğlu marka üzüm pekmezi, şitoğlu marka harnup pekmezi, taç marka harnup pekmezi, özkaleli marka beyaz zile pekmezinde tesbit edilen A vitamini 5-102 µg/L aralığındadır. Çok yüksek olmamak şartıyla vitamin A ısıtmaya dayanıklıdır. Ancak kolay okside olur ve okside olduğunda da aktivitesini kaybeder. Ultraviyole ışınları da molekülde değişiklik yaparak, vitamin A'nın aktivitesinin kaybına yol açar (40,70,88). E vitamini yalnızca harnup pekmezlerinde 6-15 µg/L aralığında elde edilmiştir. Vitamin E ultraviyole ışınları ile harap, oksijenli ortamda süratle okside olur (70).

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi değerlerin farklı olmasında vitaminlerin ısı, ışık ve havadan etkilenmeleri örnek verilebilir. Özellikle pekmez numunelerinin hazırlanmasında kaynatma gibi işlemler sırasında ısıya maruz bırakılmaları sonucu kısmen (az veya çok) parçalanırlar. Bunun sonucunda pekmez numuneleri içindeki vitaminlerin bir kısmının yitirilmesine sebep olur.

Sonuç olarak; beslenme yaşamının devamının sağlanmasındaki en temel ihtiyaçlardan biridir. Bu ihtiyacın karşılanması yeterli miktar ve kalitede besin alınmasını gerektirmektedir.

Tez kapsamında çeşitli pekmez numunelerinde yapılan analizler sonucunda çeşitli mineral ve vitaminleri yoğun olarak içerdiği gözlemlendi. Yine yapılan diğer çalışmalar dikkate alındığında pekmezin beynin enerji kaynağı olan glikozu bol miktarda bulundurduğu bilinmektedir. Tüm bu bilgiler ışığında yani mineralleri, vitaminleri ve enerji kaynağı olarak glikozu yeterince bulundurması sebebi ile son derece önemli bir gıda maddesi olduğu söylenebilir. Tüm bu değerli kimyasal içeriğinin yanı sıra oldukça doğal ortamlarda hazırlanması (özellikle ev yapımlarında), katkı maddesi içermemesi gibi özellikleri de dikkate alındığında pekmez tüketimini unutmuş olan özellikle şehir merkezlerinde oturan insan kitlelerine tekrar pekmez yeme alışkanlığının kazandırılması son derece önemlidir. İnsanlarımızın pekmez tüketimi konusunda bilgilendirilmesi önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- 1- Karadeniz, T. (2004). *Meyvelerde Beslenme ve Tedavi Şekilleri*. İstanbul: Eser Sahibinin Kendi Yayını.
- 2- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Özcan, E., Şeker, R., Koçak, A. (1998). *Hastalıkların Tedavisinde Kullanılan Meyve ve Sebze Bitkileri*. İstanbul: Eser Sahibinin Kendi Yayını.
- 3- Şimşek, A., Artık, N., Başpınar, E. (2004). Detection of Raisin Concentrate (Pekmez) Adulteration by Regression Analysis Method. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 155-163.
- 4- Koca, İ., Koca, A.F., Karadeniz, B., Yolcu, H. (2007). Karadeniz Bölgesinde Üretilen Bazı Pekmez Çeşitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri. *Gıda*, 2, 1-6.
- 5- Şengül, M., Ertugay, M. F., Şengül, M., Yüksel, Y. (2007). Rheological Characteristics of Carob Pekmez. *International Journal of Food Properties*, 10, 39-46.
- 6- Batu, A. (1993). Kuru Üzüm ve Pekmezin İnsan Sağlığı ve Beslenmesi Açısından Önemi. *Gıda*, 18, 305-307.
- 7- Alpaslan, M., Hayta, M. (2002). Rheological and Sensory Properties of Pekmez (Grage Molasses) / Tahin (Sesame Paste) Blends. *Journal of Food Engineering*, 54, 89-93.
- 8- Akbulut, M., Özcan, M. M. (2008). Some Physical, Chemical and Rheological Properties of Sweet Sorghum (Sorghum Bicolor (L) Moench) Pekmez (Molasses). *International Journal of Food Properties*, 11, 79-91.
- 9- Akbulut, M., Çoklar, H. (2007). Yeni Bir Ürün ve Lezzet Olarak Tatlı SArgum Pekmezi: Fizikokimyasal Özellikleri ve Üretimi. *Gıda*, 2, 59-63.
- 10- Verit, A., Yeni, E., Ünal, D. (2001). Tarihten Günümüz Ürolojisine Kırmızı Acı Biber (Derleme). *Türk Üroloji Dergisi*, 27, 399-402.
- 11- Çetin, A. (2006). Memluk Devletinde Yemek Kültürüne Genel Bir Bakış. *Milli Folklor Dergisi*, 72, 18.
- 12- Batu, A. (2001). Pekmez Üretim ve Denetimindeki Geleneksel Problemler. *Gıda*, 2, 78-178.

- 13- Kaya, C. (2002). **Hardallı Vakum Pekmezi Üretim Olanaklarının Araştırılması ve Hardal'ın Ürün Nitelikleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi**. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- 14- Baytop, T. (1999). *Türkiye'de Bitkiler İle Tedavi*. İstanbul: Nobel Yayınları.
- 15- Wikipedia. Erişim: 16 Kasım 2007, <http://www.tr.wikipedia.org/wiki/pekmez>
- 16- Akbulut, M., Batu, A., Çoklar, H. (2007). Dut Pekmezinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri ve Üretim Teknikleri. *Gıda*, 2, 25-31.
- 17- TSE. (1996). Dut Pekmezi Standardı. Ankara: TSE.
- 18- Koca, İ. (2007). Kızılcık ve Trabzon Hurması Pekmezlerinin Üretim Teknikleri. *Gıda*, 2, 33-37.
- 19- Şitoğlu Gıda. Erişim: 14 Kasım 2007, <http://www.sitoglu.com.tr>
- 20- Batu, A., Kırmacı, B., Akbulut, E. (2007). Kayısı Pekmezi Üretim Tekniği. *Gıda*, 2, 53-57.
- 21- Mynet. Erişim: 10 Ekim 2007, <http://www.kuksitra.sitemynet.com/beslenme/id7.htm>.
- 22- Turhan, İ., Tetik, N., Karhan, M. (2007). Keçiboynuzu Pekmezinin Bileşimi ve Üretim Aşamaları. *Gıda*, 2, 39-44.
- 23- Batu, A., Karagöz, D. D., Kaya, C., Yıldız, M. (2007). Dut ve Harnup Pekmezlerinin Depolanması Süresince Bazı Kalite Değerlerinde Oluşan Değişmeler. *Gıda*, 2, 7-16.
- 24- TSE. (1989). Üzüm Pekmezi Standardı. Ankara: TSE.
- 25- Kaya, C., Yıldız, M., Hayoğlu, İ., Kola, O. (2005). *Pekmez Üretim Teknikleri*. GAP IV. Tarım Kongresi: Şanlıurfa.
- 26- Khandere, A. L., Rao, G. S. (2006). Uptake of Fluoride, Aluminum and Molybdenum by Some Vegetables from Irrigation Water. *Journal of Human Ecology*, 19, 283-288.
- 27- Sipahi, H., Eken, A., Aydın, A., Şahin, G., Baydar, T. (2006). Determination of Aluminum Level in Baby Food Samples by Using Atomic Absorption Spectrometer. *Toxicology Letters*, 22, 164-324.
- 28- Street, R., Drabek, O., Száková, J., Mládková, L. (2007). Total Content and Speciation of Aluminium in Tea Leaves and Tea Infusions. *Food Chemistry*, 104, 1662-1669.

- 29- Jalbani, N. Kazi, T. G., Jamali, M. K., Arain, B. M., Afridi, H. İ., Baloch, A. (2007). Evaluation of Aluminum Contents in Different Bakery Foods by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometer. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 226-231.
- 30- Hellström, H.O., Mjöberg, B., Mallmin, H., Michaëlsson, K. (2006). No Association Between The Aluminium Content of Trabecular Bone Density, Mass Or Size of The Proximal Femur in Elderly Men and Women. *BioMed Central Musculoskeletal Disorders*, 7, 69.
- 31- Oiong, L., Lirong, W., Danli, X., Guanghan, L. (2006). Determination of Trace Aluminum in Foods by Stripping Voltammetry. *Food Chemistry*, 97, 176-180.
- 32- Saracoğlu, S., Saygı, O. K., Uluözlü, Ö. Z., Tüzen, M., Soylak, M. (2007). Determination of Trace Element Content of Baby Foods From Turkey. *Food Chemistry*, 105, 280-285.
- 33- Kalıpçı, S., Kalıpçı, A. (2003). *Varoluştan Sonsuzluğa Yaşamın Sırrı Aloe Vera*. Ankara: CS Sağlık Estetik Danışmanlık ve Eğitim Hizmetleri.
- 34- Tapiero, H., Townsend, D. M., Tew, K. D. (2003). Trace Elements in Human Physiology and Pathology Copper. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 57, 386-398.
- 35- Şamil, A., Tezcan, R., Ceylan, N., Erçetin, M. (2005). Şarkikaraağaç Yöresinde Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinde Bakır ve Çinko Tayini. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8, 1.
- 36- Anke, M., Röhrig, B., Schäfer, U., Müler, R., Latzel, F. (2005). Zinc in The Food Chain: Biological Importance. *Acta Medica Litvanica*, 12, 50-58.
- 37- Yaşar, H., Melek, S. (2003). *Besinler ve Beslenme*. İstanbul: Nobel Yayın Dağıtım.
- 38- Çetin, N., Özer, E., Bakiler, A. R., Sözen, G., Yensel, N. (2003). Akut İshalli Süt Çocuklarında Serum Çinko Düzeyi. *İnönü Üniversitesi Tıp Fak. Dergisi*, 10, 55-57.
- 39- Domellöf, M., Lönnerdal, B., Dewey, K. G., Cohen, J. R., Hernell, O. (2004). Iron, Zinc and Copper Concentrations in Breast Milk are Independent of Maternal Mineral Status. *American Journal of Clinical Nutrition*, 5, 79-111.
- 40- İnan, Y., Gül, M. (2001). *Biyokimya*. Ankara: Nobel Yayın Dağıtım.

- 41- Herberg, S., Preziosi, P., Galan, P. (2001). Iron Deficiency in Europe. *Public Health Nutrition*, 4, 537-545.
- 42- Demiröz, B., Sökmen, M., Uçak, A., Yılmaz, H., Gülderen, Ş. (2002). Variation of Copper, Iron And Zinc Levels in Pekmez Products. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, 330-334.
- 43- Sammon, S. (2007). Iron. *Nutrition & Dietetics*, 64, 126-130.
- 44- Nelson, M., Poulter, J. (2004). Impact of Tea Drinking on Iron Status in the UK. *Journal Human Nutrition Dietet*, 17, 43-54.
- 45- Umbreit, J. (2005). Iron Deficiency: A Concise Review. *American Journal of Hematology*, 78, 225-231.
- 46- Cashman, K. D. (2006). Milk Minerals (Including Trace Elements) and Bone Health Review. *International Dairy Journal*, 16, 1389-1398.
- 47- Parikh, J. S., Yanovski, J. A. (2003). Calcium Intake and Adiposity. *American Society for Clinical Nutrition*, 77, 281-287.
- 48- Fair Weather, S. Hurrell, F. R. (1996). Bioavailability of Minerals and Trace Elements. *Nutrition Research Reviews*, 9, 295-324.
- 49- Greer, F. R., Krebs, F. N. (2006). Optimizing Bone Health and Calcium Intakes of Infants, Children and Adolescents. *American Academy of Pediatrics*, 117, 2.
- 50- Cerrahoğlu, L., Duruöz, M. T., Tıkız, C., Ölçenler, S., Tulukoğlu, N., Süsin, A. (2002). Postmenopozal Kadınlarda Diyetle Kalsiyum Alımı İle Kemik Mineral Yoğunluğu Arasındaki İlişki. *Osteoporoz Dünyasından Dergisi*, 8, 173-177.
- 51- Kovács, R., Béni, A., Karosi, R., Sógor, C., Posta, J. (2007). Investigation of Chromium Content in Foodstuffs and Nutrition Supplements by GFAAS and Determination of Changing Cr (III) to Cr (VI) During Baking and Toasting Bread. *Food Chemistry*, 105, 1209-1213.
- 52- Maduabuchi, M. U., Adigba, E. O., Nzegiwu, C. N., Oragwu, C. I., Okonkwo, I. P., Orisakwe, O. E. (2007). Arsenic and Chromium in Canned and Non-Canned Beverages in Nigeria: A Potential Public Health Concern. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 4, 28-33.
- 53- Shanker, A. K., Cervantes, C., Tavera-Loza, H., Avudainayagam, S. (2005). Chromium Toxicity in Plants. *Environment International*, 31, 739-753.

- 54- Zayed, M. A., Terry, N. (2003). Chromium in the Environment: Factors Affecting Biological Remediation. *Plant and Soil*, 249, 139-156.
- 55- Eisler, R. (1998). Lead Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates a Synoptic. *Biological Report*, 85, 1-14.
- 56- Sanchez – Castillo, C. P., Dewey, P.J., Apuirre, A., Lara, J. J., Vaca, R., Barra, P. L., Ortiz, M., Escamilla, I., James, W. P. (1998). *Journal of Food Composition and Analysis*, 11, 340-356.
- 57- Dominguez, L. J., Barbagallo, M., Lauretani, F., Bandinelli, S., Bos, A., Corsi, A. M., Simonsick, E. M., Ferrucci, L. (2006). Magnesium and Muscle Performance in Older Persons. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 84, 419-426.
- 58- New, S. A., Robins, S. P., Campbell, M. K., Martin, J. C., Garton, M. J., Bolton-Smith, C., Grubb, D. A., Lee, S. J., Reid, D. M. (2000). Dietary Influences on Bone Mass and Bone Metabolism: Further Evidence of a Positive Link Between Fruit and Vegetable Consumption and Bone Health. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 71, 142-151.
- 59- Wang, C., Chang, W., Jeng, L., Liu, P., Liu, L. (2005). Concentrations of Calcium, Copper, Iron, Magnesium and Zinc in Young Female Hair With Different Body Mass Indexes in Taiwan. *Journal of Health Science*, 51, 70-74.
- 60- Takeda, A. (2003). Manganese Action in Brain Function. *Brain Research Reviews*, 41, 79-87.
- 61- Barceloux, D. G. (1999). Manganese. *Clinical Toxicology*, 37, 293-307.
- 62- Lemos, V. A., Passos, A. S., Novaes, G. S., Santana, D. A., Carvalho, A. L., Silva, D. G. (2007). Determination of Cobalt, Copper and Nickel in Food Samples After Preconcentration on a New Pyrocatechol – Functionalized Polyurethane Foam Sorbent. *Reactive & Functional Polymers*, 67, 573-581.
- 63- Dahiya, S., Karpe, R., Hegde, A.G., Sharma, R. M. (2005). Lead, Cadmium and Nickel in Chocolates and Candies from Suburban Areas of Mumbai, India. *Journal of Food Composition And Analysis*, 18, 517-522.
- 64- Metalurji Org. Erişim: 20 Temmuz 2007, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf

- 65- Cashman, K. D. (2006). Milk Minerals (Including Trace Elements) and Bone Health. *International Dairy Journal*, 16, 1389-1398.
- 66- Ellis, D. R., Salt, D. E. (2003). Plants, Selenium and Human Health. *Current Opinion in Plant Biology*, 6, 273-279.
- 67- The National Academies Press. Erişim: 14 Mayıs 2007, <http://www.nap.edu.tr>
- 68- Lenn Tech (Mineral Content of Fruit and Vegetables). Erişim: 16 Nisan 2008, <http://www.lennotech.com/fruit-vegetable-mineral-content.htm>
- 69- Akkan, G. (1999). Vitaminler. *İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Dergisi*, 11, 45-47.
- 70- Combs, G. F. (1998). *The Vitamins*. California: Academic Press.
- 71- Cho, C. M., Ko, J. H., Cheong, W. J. (2000). Simultaneous Determination of Water – Soluble Vitamins Excreted in Human Urine After Eating an Overdose of Vitamin Pills by a HPLC Method Coupled With a Solid Phase Extraction. *Talanta*, 51, 799-806.
- 72- Ekinci, R. (2005). The Effect of Fermentation and Drying on the Water – Soluble Vitamin Content of Tarhana, a Traditional Turkish Cereal Food. *Food Chemistry*, 90, 127-132.
- 73- Moreno, P., Salvado, V. (2000). Determination of Eight Water – and – Fat Soluble Vitamins in Multi – Vitamin Pharmaceutical Formulations by High – Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 870, 207-215.
- 74- Heudi, O., Kılınç, T., Fontannaz, P. (2005). Separation of Water – Soluble Vitamins by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography With Ultra – Violet Detection: Application to Polyvitaminated Premixes. *Journal of Chromatography A*, 1070, 49-56.
- 75- Güngör, K. (2003). Vitamin ve Minerallerin Dişhekimliğindeki Önemi. *Gazi Üniversitesi Diş Hek. Fak. Dergisi*, 20, 51-56.
- 76- Depeint, F., Bruce, W. R., Shangari, N., Mehta, R., O'Brien, P. J. (2006). Mitochondrial Function and Toxicity: Role of the B Vitamin Family on Mitochondrial Energy Metabolism. *Chemico-Biological Interactions*, 163, 94-112.
- 77- Murray, R. K., Granner, D. K., Mayes, P. A., Rodwell, V. W. (1996). *Harper'in Biyokimyası*. İstanbul: Beta Basım.

- 78- Mckiernan, S. H., Bavister, B. D. (2000). Culture of One-cell Hamster Embryos with Water Soluble Vitamins: Pantothenate Stimulates Blastocyst Production. *Human Reproduction*, 15, 157-164.
- 79- Gonthier, A., Boullanger, P., Fayol, V., Hartmann, D. J. (1998). Development of an Elisa for Pantotenic Acid (Vitamin B5) for Application in the Nutrition and Biological Fields. *Journal of Immunoassay and Immunochemistry*, 19, 167-194.
- 80- Raman, B. S., Rathinasabapathi, B. (2004). Pantothenate Synthesis in Plants. *Plant Science Review*, 167, 961-968.
- 81- Jonczyk, R., Ronconi, S., Rychlik, M., Genschel, U. (2008). Pantothenate Synthetase is Essential but not Limiting for pantothenate Biosynthesis in Arabidopsis. *Plant Molecular Biology*, 66, 1-14.
- 82- Ericson, K. L., Maloney, V. M., Mahuren, J. D., Coburn, S. P., Degenhardt, T. P. (2008). N-Methylpyridoxamine: Novel Canine Vitamin B6 Urine Metabolite. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, 1845-1848.
- 83- Matxain, J. M., Ristilä, M., Strid, A., Eriksson, L. A. (2006). Theoretical Study of the Andioxidant Properties of Pyridoxine. *Journal of Physical Chemical A*, 110, 13068-13072.
- 84- Fekete, S. G., Kellems, R. O. (2007). Interrelationship of Feding with Immunity and Parasitic Infection: a Review. *Veteriarni Medicina*, 52, 131-143.
- 85- Hoekstra, J., Kloosterman, V. J., Rompelberg, C., Kranen, H., Zeilmaker, M., Verhagen, H., Yong, N. (2008). Integrated Risk-Benefit Analyses: Method Development with Folic Asid as Example. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 893-909.
- 86- Hamilton, I. M. J., Gilmore, S. W. Benzie, I.F.F., Mulholland, C. W., Strain, J. J. (2000). Interactions between Vitamins C and E in Human Subjects. *British Journal of Nutrition*, 84, 261-267.
- 87- Cervantes, J. L., Sánchez – Machado, D. I., Rios – Vázquez, N. J. (2006). High-Performance Liquid Chromatography Method for the Simultaneous Quantification of Retinol, α -Tocopherol and Cholesterol in Shrimp Waste Hydrolysate. *Journal of Chromatography A*, 1105, 135-139.

- 88- Chatzimichalakis, P. F., Samanidou, V. F., Papadoyanis, I. N. (2004). Development of a Validated Liquid Chromatography Method for the Simultaneous Determination of Eight Fat-Soluble Vitamins in Biological Fluids After Solid Phase Extraction. *Journal of Chromatography B*, 805, 289-296.
- 89- Kartsova, L. A., Koroleva, O.A. (2007). Simultaneous Determination of Water – and Fat Soluble Vitamins by High Performance Thin Layer Chromatography Using an Aqueous Micellar Mobile Phase. *Journal of Analytical Chemistry*, 62, 255-259.
- 90- Balçı, E. (1995). *Doğal E Vitamini Hayat İksiri*. İstanbul: Tur Ofset.
- 91- Lee, M., Cook, N. R., Gaziano, J. M., Gordon, D., Manson, E. J., Hemekens, C. H., Buring, J. E. (2005). Vitamin E in the Primary Prevention of Cardiovascular Disease and Cancer. *Journal American Medical Association*, 294, 47-105.
- 92- Klejdus, B., Petrlová, J., Potěšil, D., Adam, V., Mikelová, R., Vacek, J., Kizek, R., Kubáň, V. (2004). Simultaneous Determination of Water and Fat-Soluble Vitamins in Pharmaceutical Preparations by High Performance Liquid Chromatography Coupled with diode Array Detection. *Analytica Chimica Acta*, 520, 57-67.
- 93- Genetik Bilim. Erişim: 11 Nisan 2008, <http://www.genetikbilimi.com/genbilim/vitamin.htm>
- 94- Yavuz, O., Aksoy, A. (2006). Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. *Fırat Üniversitesi Sağlık Bil. Dergisi*, 20, 259-269.
- 95- Bioforum. Erişim: 22 Nisan 2007, http://www.forumsci.co.il/HPLC/spe_abic.pdf
- 96- Stevenson, D. (2000). Immuno-affinity Solid-Phase Extraction. *Journal of Chromatography B*, 745, 39-48.
- 97- Rosenfeld, J. M. (1999). Solid-Phase Analytical Derivatization: Enhancement of Sensitivity and Selectivity of Analysis. *Journal of Chromatography A*, 843, 19-27.
- 98- Pichon, V. (2000). Solid-Phase Extraction for Multiresidue Analysis of Organic Contaminants in Water. *Journal of Chromatography A*, 885, 195-215.
- 99- Poole, C. F., Gunatilleka, A. D., Sethuraman, R. (2000). Contributions of Theory to Method Development in Solid – Phase Extraction. *Journal of Chromatography A*, 885, 17-39.

- 100- Arısoy, K., Şener, A. (1994). Katı Faz Ekstraksiyonu. *Ekoloji Dergisi*, 12, 16-20.
- 101- United States Environmental Protection Agency. Erişim: 19 Ocak 2008, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3535a.pdf>
- 102- Cobert Associates. Erişim: 17 Ocak 2008, <http://www.cobertassoc.com/xpertekspe.jpg>
- 103- Rial-Otero, R., Gaspar, E. M., Moura, I., Capelo, J. L. (2007). Chromatographic-Based Methods for Pesticide Determination in Honey: An Overview. *Talanta*, 71, 503-514.
- 104- Majors, R. E. (2001). New Desing and Formats in Solid-Phase Extraction Sample Preparation. *LCGC North America*, 19, 678-687.
- 105- LeBlanc, G. A. (2001). A Review of EPA Sample Preparation Techniques for Organic Compound Analysis of Liquid and Solid Samples. *LCGC Nort America*, 19, 1120-1130.
- 106- Rossi, D. T., Zhang, N. (2000). Automating Solid-Phase Extraction: Current Aspects and Future Prospects. *Journal of Chromatography A*, 885, 97-113.
- 107- The University of Lova. Erişim: 12 Şubat 2008, http://www.uhl.viowa.edu/newsroom/hotline/1996/1996_12/solidphase.html
- 108- Liska, I. (2000). Fifty Years of Solid-Phase Extraction in Water Analysis- Historical Development and Overview. *Journal of Chromatography A*, 885, 3-16.
- 109- Haginaka, J. (2005). Selectivity of Affinity Media in Solid-Phase Extraction of Analytes. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 407-415.
- 110- Guliyev, V. B., Gül, M., Yıldırım, A. (2004). Hippophae Rhamnoides L: Chromatographic Methods to Determine Chemical Composition, Use in Traditional Medicine and Pharmacological Effects. *Journal of Chromatography B*, 812, 291-307.
- 111- Harris, D. C. (1994). *Analitik Kimya*. Ankara: Gazi Kitabevi
- 112- Swadesh, J. (1997). *HPLC Practical and Industrial Applications*. New York: CPC Press.
- 113- Gündüz, T. (2002) *Instrümental Analiz*. Ankara: Gazi Kitabevi.

- 114- Kimyaevi. Erişim: 17 Nisan 2008, <http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya=560000115>
- 115- Kimyaevi. Erişim: 17 Nisan 2008, <http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya=560100020>
- 116- Küçükbay, F. Z. (1996). **Toprak ve Su Örneklerinde Bazı Metallerin (Al, Se) Spesiasyonu**. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- 117- Kimyaevi. Erişim: 17 Nisan 2008, <http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya=570001050>
- 118- Sarıkaya, Y. (1993). *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- 119- Küçükbay, F. Z., Karaca, İ. (2008). Levels of Some Trace Elements and Minerals in Fruit Juice Concentrates (Pekmez) From Various Fruits Grown in Turkey. *Advances in Food Sciences*, 30, 2.
- 120- Tüzen, M., Silici, S., Mendil, D., Saylak, M. (2007). Trace Element Levels in Honeys From Different Regions of Turkey. *Food Chemistry*, 103, 325-330.
- 121- Karababa, E., Işıklı Develi, N. (2005). Pekmez: A Traditional Concentrated Fruit Product. *Food Reviews International*, 21, 357-366.
- 122- Akıncı, İ., Özdemir, F., Topuz, A., Kabas, Ö., Çanakçı, M. (2004). Some Physical and Nutritional Properties of Juniperus Drupacea Fruits. *Journal of Food Engineering*, 65, 325-331.
- 123- Şengül, M., Ertugay, M. F., Şengül, M. (2005). Rheological, Physical and Chemical Characteristics of Mulberry Pekmez. *Food Control*, 16, 73-76.
- 124- Batu, A., Gök, V. (2006). Pekmez üretiminde HACCP Uygulaması. *Gıda*, 3, 1-18.
- 125- Arıcı, M., Gümüş, T., Kara, F. (2004). The Fate of Ochratoxin A During the Pekmez Production from Mouldy Grapes. *Food Control*, 15, 567-600.
- 126- Batu, A., Akbulut, M., Kırmacı, B., El Yıldırım, F. (2007). Üzüm Pekmezi Üretiminde Yapılan Taklit ve Tağşışler ve Belirleme Yöntemleri. *Gıda*, 2, 17-24.
- 127- Turhan, İ., Tetik, N., Karhan, M. (2006). Andız Pekmezi Üretimi ve Bileşimi. *Gıda*, 2, 65-69.
- 128- Toker, A., Hayoğlu, İ. (2004). şanlıurfa Yöresi Gün Pekmezlerinin Üretim Tekniği ve Bazı Fiziksel-Kimyasal Özellikleri. *Harran Üniversitesi Ziraat Fak. Dergisi*, 8, 67-73.

- 129- Yoğurtçu, H., Kamaşlı, F. (2006). Journal of Rheological Properties of Some Pekmez Samples in Turkey. *Journal of Food Engineering*, 77, 1064-1068.
- 130- TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası. Erişim: 20 Temmuz 2007. http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf
- 131- Mikayilov, F. D., Acar, B. (1998). Toprak Ekosistemlerinde Kirleticilerin Taşınım Mekanizmasının İncelenmesi ve Modellenmesi. *Ekoloji Dergisi*, 28, 20-23.
- 132- Su ve Sağlık. Erişim: 19 Ağustos 2008, http://www.watertwinning.saglik.gov.tr/AFSSA_f12_nickel_TR.doc
- 133- Akın, E. B., Karabulut, İ., Topçu, A. (2008). Some Compositional Properties of Main Malatya Apricot (*Prunus Armeniaca* L.) Varieties. *Food Chemistry*, 107, 939-948.

ÖZGEÇMİŞ

1 Nisan 1982’de Malatya ilinin Hekimhan ilçesinde doğdum. İlköğretim, lise ve üniversite eğitimimi Malatya’da tamamladım. 2000 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi’nin Kimya Bölümü’nü kazandım. 2004 yılında lisans eğitimimi tamamlayarak mezun oldum. 2006 yılında İnönü Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladım. 2008 yılında İnönü Üniversitesi Sürgü Meslek Yüksekokulu’na Öğretim Görevlisi olarak atandım. Halen Sürgü Meslek Yüksekokulu’nda Müdür Yardımcısı olarak görev yapmaktayım.

Bildiriler:

- 1) Karaca, İ., Küçükbay, F.Z. Çeşitli Pekmez Örneklerinde Mineral ve Eser Element Tayini. *21. Ulusal Kimya Kongresi, 2007, Malatya.*
- 2) Kuyumcu, E., Karaca, İ., Küçükbay, F.Z. Üretimden Tüketime Kadarki İşlemlerde Şeker Pancarı Örneklerinde ve Yetiştigi Toprak Numunelerinde Eser Element ve Mineral Tayini. *21. Ulusal Kimya Kongresi, 2007, Malatya.*
- 3) Karaca, İ., Küçükbay, F.Z. Prunus Armeniaca L., Morus Alba L., Meyvelerinde Mineral ve Eser Element Tayini. *IV.Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 2008, Elazığ.*
- 4) Karaca, İ., Küçükbay, F.Z. Prunus Armeniaca L., Morus Alba L., da HPLC ile Suda ve Yağda Çözünen Vitamin Tayini. *22.Ulusal Kimya Kongresi, 2008, Kıbrıs.*

Makaleler:

- 1) Küçükbay, F.Z., Karaca, İ. (2008). Levels of Some Trace Elements and Minerals in Fruit Juice Concentrates (Pekmez) from Various Fruits Grown in Turkey. *Advances in Food Sciences*, 30, 2.
- 2) Küçükbay, F.Z., Yazlak, H., Karaca, İ., Şahin, N., Tuzcu, M., Çakmak, M. N., Şahin, K. The Effect of Dietary Organic or İnorganic Selenium in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) under Crowding Conditions. *Aquaculture Nutrition*. (Baskı Aşamasında).