

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**İZMİR İLİNDE SÜTLERDE BAZI AĞIR METAL
(KURŞUN, KADMİYUM, ARSENİK, CIVA, BAKIR,
ÇİNKO) DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ**

İsmail GÖVERCİN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülderen OYSUN

Süt Teknolojisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 501.10.01

Sunuş Tarihi: 07.05.2010

Bornova-İZMİR

2010

İsmail GÖVERCİN tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak sunulan '**İzmir İlinde Sütlerde Bazı Ağır Metal (Kurşun, Kadmiyum, Arsenik, Civa, Bakır, Çinko) Düzeylerinin Belirlenmesi**' başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 03.05.2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Gülderen OYSUN

Raportör Üye: Prof. Dr. Özer KINIK

Üye: Prof. Dr. Ali ÜREN

Üye: Prof. Dr. Sibel AKALIN

Üye: Prof. Dr. Ümit GÜRBÜZ

İmza



ÖZET**İZMİR İLİNDE SÜTLERDE BAZI AĞIR METAL (KURŞUN, KADMİYUM, ARSENİK, CİVA, BAKIR, ÇİNKO) DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ**

GÖVERCİN, İsmail

Doktora Tezi, Süt Teknolojisi Bölümü

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Gülderen OYSUN

Mayıs, 2010, 106 sayfa

İzmir ilinde trafik, sanayi ve kırsal bölgelerden yıl boyunca her ay temin edilen akşam, sabah sütü, su ve yem numunelerindeki bazı ağır metal (kurşun, kadmiyum, arsenik, cıva, bakır ve çinko) düzeylerinin, bölgesel, mevsimsel ve sağım zamanına göre farkları, ayrıca sütlerin ağır metal düzeylerinin yem ve suların ağır metal düzeyleri ile ilişkisi araştırılmıştır.

Süt ve yem numuneleri mikrodalga yaş yakma yöntemiyle, su numuneleri ise direkt yöntemle analiz için hazırlanmış ve inductively coupled plasma optic emission spectrometry (ICP OES) cihazı ile analizleri yapılmıştır.

Araştırmadan elde edilen sonuçlar incelendiğinde süt Pb, Cd, As ve Hg değerleri, su Pb, Cd ve Hg değerleri ve yem Hg değerleri metod ölçüm limitlerinin altında tespit edilmiştir. Ortalama sütte Cu $0,020\pm 0,021$ mg/kg, Zn $4,05\pm 0,91$ mg/kg, su numunelerinde As $0,003\pm 0,007$ mg/l, Cu $0,011\pm 0,014$ mg/l, Zn $0,097\pm 0,195$ mg/l, yem numunelerinde Pb $0,28\pm 0,52$ mg/kg, Cd $0,07\pm 0,06$ mg/kg, As $0,046\pm 0,127$ mg/kg, Cu $23,41\pm 12,80$ mg/kg, Zn $203,80\pm 130,98$ mg/kg düzeylerinde tespit edilmiştir.

Bölgeler arası fark süt numunelerinin Cu ve Zn değerleri için önemli bulunmamıştır ($p>0,05$). Su numunelerinin Cu değerleri için fark önemli bulunmamışken ($p>0,05$), Zn değerleri için fark istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Yem numunelerinde Pb, Cd ve Cu için fark istatistiksel

olarak önemli bulunmamışken ($p>0,05$), As ve Zn için ise fark önemli bulunmuştur ($p<0,05$).

Mevsimler arası fark süt ve su numunelerinin Cu ve Zn değerleri için istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Yem numunesinde ise mevsimsel fark Pb, Cd ve Cu değerleri için istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$), As ve Zn değerleri için ise önemsiz bulunmuştur ($p>0,05$).

Sağım zamanına göre akşam ve sabah sütlerinin Cu ve Zn değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0,05$).

Ortalama günlük süt ile yemin Cu değerleri arasındaki korelasyon $r = -0,207$ ve $p<0,05$ düzeyinde, ortalama günlük süt ile suyun Cu değerleri arasındaki korelasyon $r = -0,292$ ve $p<0,01$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Su ile yemin Cu değerleri arasındaki korelasyonun ise $p>0,05$ düzeyinde önemli olmadığı görülmüştür ($r = 0,141$). Zn için ortalama günlük süt ile yem ($r = -0,132$), ortalama günlük süt ile su ($r = -0,099$) ve su ile yem arasındaki ($r = -0,185$) korelasyon $p>0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

Anahtar sözcükler: Ağır metaller, Pb, Cd, As, Hg, Cu, Zn, ICP, mikrodalga, süt, su, yem.

ABSTRACT**DETERMINATION OF SOME HEAVY METAL
(LEAD, CADMIUM, ARSENIC, MERCURY, COPPER, ZINC)
LEVELS IN MILK OF IZMIR PROVINCE**

GÖVERCİN, İsmail

Ph.D Thesis, Milk Technology Department

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Gülderen OYSUN

May, 2010, 106 pages

Differences of lead, cadmium, arsenic, mercury, copper and zinc levels according to regional, seasonal and milking by the time in milk, water and feed samples supplied from traffic, industrial and rural areas the year of each month in İzmir, besides relation between heavy metal levels in milk samples and heavy metal levels in feed and water samples were investigated.

Milk and feed samples were prepared microwave wet digestion method, water samples were prepared direct method and all samples were analyzed by inductively coupled plasma optic emission spectrometry (ICP OES) instrument.

According to the results, Pb, Cd, As and Hg values of milk samples, Pb, Cd and Hg values of water samples, Hg values of feed samples were detected under the limit of method measurement.

In average daily milk samples Cu $0,020\pm 0,021$ mg/kg, Zn $4,05\pm 0,91$ mg/kg, in water samples As $0,003\pm 0,007$ mg/l, Cu $0,011\pm 0,014$ mg/l, Zn $0,097\pm 0,195$ mg/l, in feed samples Pb $0,28\pm 0,52$ mg/kg, Cd $0,07\pm 0,06$ mg/kg, As $0,046\pm 0,127$ mg/kg, Cu $23,41\pm 12,80$ mg/kg, Zn $203,80\pm 130,98$ mg/kg levels were determined.

Statistically insignificant differences were obtained among regions for Cu and Zn values of milk samples ($P < 0,05$). In water samples statistically insignificant differences were obtained for Cu ($p > 0,05$), but for Zn values

statistically significant differences were determined ($p < 0,05$). In feed samples for Pb, Cd and Cu values statistically insignificant differences were determined ($p > 0,05$), but for As and Zn statistically significant differences were determined ($p < 0,05$).

The differences between the seasons for Cu and Zn levels of milk and water samples were determined statistically significant ($p < 0,05$). In feed samples the differences between the seasons for Pb, Cd and Cu values were determined statistically significant ($p < 0,05$), but for As and Zn values were determined statistically insignificant ($p > 0,05$).

Evening and morning milking, milk by the time difference between the Cu and Zn values were not statistically significant ($p > 0,05$).

Correlation of Cu values between milk and feed samples were obtained statistically significant at $p < 0,05$ ($r = -0,207$), correlation of Cu values between milk and water samples were obtained statistically significant at $p < 0,01$ ($r = -0,292$). Correlation of Cu values between water and feed samples were obtained statistically insignificant at $p > 0,05$ ($r = 0,141$). For Zn, correlations between average daily milk and feed ($r = 0,132$); average daily milk and water ($r = -0,099$); water and feed ($r = -0,185$) were obtained statistically insignificant at $p > 0,05$.

Key Words: Heavy metals, Pb, Cd, As, Hg, Cu, Zn, ICP, microwave, milk, water, feed.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince beni yönlendiren, kıymetli görüşlerinden, deneyimlerinden faydalandığım değerli danışmanım, Sayın Prof. Dr. Gülderen OYSUN'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Tez izleme süresince çalışmalarına katkıda bulunan Tez İzleme Komitesi üyeleri, Sayın Prof. Dr. Sıddık GÖNÇ, Prof. Dr. Özer KINIK ve Prof. Dr. Ali ÜREN'e, ayrıca her konuda yardımlarını esirgemeyen Süt Teknolojisi Bölümü öğretim üyelerine ve çalışmalarım sırasında yardımları olan tüm arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında kurumsal desteğini esirgemeyen Pınar Süt Mamülleri A.Ş./İZMİR Kalite müdürü Adnan PEYNİRCİ ve ekibine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmalarım boyunca desteğini ve sabrını esirgemeyen değerli eşim Birgül ve sevgili çocuklarım Gökberk ve Elif GÖVERCİN'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu aşamaya gelmemde hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan annem ve babam Ayşe ve Kemal GÖVERCİN'e sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACTvii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
RESİMLER DİZİNİ	xviii
SİMGELER DİZİNİ	xix
KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	6
2.1 Ağır Metaller	6
2.1.1 Ağır metallerin fizyolojik etkileri.....	6
2.1.2 Çalışılan ağır metaller.....	11
2.1.3 Süt, su ve yemlerde ağır metaller ve yapılan çalışmalar	32
3. MATERYAL VE METOT	41
3.1 Materyal.....	41
3.1.1 Süt numunesi	41

İÇİNDEKİLER (devam)

3.1.2 Yem numunesi	42
3.1.3 Su numunesi	42
3.2 Metot	42
3.2.1 Kullanılan kimyasallar ve standartlar	42
3.2.2 Kullanılan cihazlar	44
3.2.3 Analizlerin yapılışı	49
3.3 İstatiksel Analizler	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	61
4.1 Kurşun	61
4.2 Kadmiyum	67
4.3 Arsenik	71
4.4 Cıva	76
4.5 Bakır	81
4.6 Çinko	88
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yaşamsal ve yaşamsal olmayan elementlerin konsantrasyonu ile canlılardaki fizyolojik etkileri arasındaki ilişki.....	7
2.2 Yaşamsal elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki	7
2.3 Yaşamsal olmayan elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki.....	8
2.4 Ağır metallerin insan vücudundaki etki mekanizması	9
3.1 Kurşun kalibrasyon grafiği	54
3.2 Kadmiyum kalibrasyon grafiği.....	54
3.3 Arsenik kalibrasyon grafiği	55
3.4 Cıva kalibrasyon grafiği	55
3.5 Bakır kalibrasyon grafiği	56
3.6 Çinko kalibrasyon grafiği	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Çiğ sütün bileşimi.....	3
1.2 Süt, su ve yem ağır metal maksimum rezidü limitleri.....	4
2.1 Cıva içeren gıdaların tüketimi sonucu görülen bazı zehirlenme olayları.....	24
2.2 Yemle alınan kurşun, kadmiyum, arsenik ve cıvanın süte geçiş oranları.....	33
2.3 Çeşitli ülkelerde sütlerde bulunan kurşun ve kadmiyum değerleri	33
2.4 Romanya’da bazı süt ürünlerinde Cd, Pb, Cu ve Zn değerleri.....	35
2.5 Hindistan’da çeşitli maden sahası bölgelerindeki inek sütü ağır metal seviyeleri.....	36
2.6 Kızılırmak suyunda farklı laboratuvarlarca tespit edilen ağır metal değerleri ve Sağlık Bakanlığı sınır değerleri	38
2.7 Yeni evlerin musluğundan 3 farklı gruplama ile alınan suların Pb, Cd, Cu ve Zn miktarları.....	39
2.8 Süt ve besi sığırı yemi ağır metal ortalama değerleri (mg/kg).....	39
2.9 Yemlerde saptanan ağır metal miktarları	40
2.10 Yem maddelerinde tespit edilmiş Cd ve Pb miktarları.....	40
3.1 Mikrodalga yaş yakma cihaz parametreleri (numune yakma)	51
3.2 Hg ve As için kalibrasyon standartları hazırlama aşamaları ve kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları	52
3.3 Pb, Cd, Cu ve Zn için kalibrasyon standartları hazırlama aşamaları ve kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları.....	53
3.4 ICP OES Axial çalışma parametreleri	58
3.5 Element ölçümlerinde yararlanılan dalgaboyları (nm).....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.6 Metot ölçüm limitleri.....	58
3.7 Süt, su ve yem numunelerinde metallerin geri kazanım oranları	59
3.8 Karşılaştırma test numunelerinde çalışılan elementler, referans değerler ve ölçülen değerler.	59
4.1 Süt, su ve yem numunelerinde Pb, Cd, As, Hg, Cu ve Zn değerleri ($\bar{x} \pm \text{Std}$).....	61
4.2 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Pb değerleri.....	62
4.3 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Pb değerleri.....	63
4.4 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Pb miktarları	65
4.5 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Pb miktarları	66
4.6 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama Pb değerleri	66
4.7 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Cd değerleri	67
4.8 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Cd değerleri	68
4.9 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Cd miktarları.....	70
4.10 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Cd miktarları.....	70
4.11 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama Cd değerleri	71

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.12 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama As değerleri	72
4.13 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan As değerleri	73
4.14 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde As miktarları	75
4.15 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde As miktarları	75
4.16 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama As değerleri	76
4.17 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Hg değerleri	77
4.18 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Hg değerleri	78
4.19 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Hg miktarları.....	79
4.20 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Hg miktarları.....	80
4.21 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama Hg değerleri.....	80
4.22 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Cu değerleri	81
4.23 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Cu değerleri	82
4.24 Cu için akşam ve sabah sütleri arasındaki korelasyon tablosu.....	84
4.25 Cu için akşam ve sabah sütleri arasındaki eşlenik t testi tablosu	84

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.26 Cu için ortalama günlük süt, su ve yem korelasyon tablosu	85
4.27 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Cu miktarları ($\bar{x} \pm \text{Std}$).....	85
4.28 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Cu miktarları ($\bar{x} \pm \text{Std}$).....	86
4.29 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama Cu değerleri ($\bar{x} \pm \text{Std}$).....	87
4.30 Cu için Bölge, mevsim ve bölge-mevsim etkisinin varyasyon analizi sonuçları.....	87
4.31 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Zn değerleri	88
4.32 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Zn değerleri	89
4.33 Zn için akşam ve sabah sütleri arasındaki korelasyon tablosu	91
4.34 Zn için akşam ve sabah sütleri arasındaki eşlenik t testi tablosu	91
4.35 Zn için ortalama günlük süt, su ve yem korelasyon tablosu.....	91
4.36 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Zn miktarları ($\bar{x} \pm \text{Std}$).....	92
4.37 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Zn miktarları ($\bar{x} \pm \text{Std}$).....	93
4.38 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama Pb değerleri ($\bar{x} \pm \text{Std}$).....	93
4.39 Zn için bölge, mevsim ve bölge-mevsim etkisi.....	94

RESİMLER DİZİNİ

<u>Resim</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 İzmir İli Kemalpaşa, Torbalı ve Kiraz ilçelerinde numune alınan çifliklerin yerleşimi.....	41
3.2 Mavi boru ile argon, yeşil boru ile azot gazı cihaza taşınmaktadır.....	43
3.3 Havanın nemini gideren ve filtreleyen aparat	44
3.4 Analitik terazi.....	45
3.5 Vorteks	45
3.6 Waring marka doğrayıcı-parçalayıcı.....	46
3.7 Milli-Q saf su cihazı	46
3.8 Mikrodalga yağ yakma cihazı	47
3.9 Mikrodalga yağ yakma teflon tüp seti (teflon kapak ve tüp, silindirik dış zırhı, taşıyıcı ünitesi).....	47
3.10 ICP OES cihazı.....	48
3.11 Otomatik örnekleyicinin çalışma anındaki görüntüsü.....	48
3.12 Hidrür sistemi	49

SİMGELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
<i>kg</i>	Kilogram.
<i>g</i>	Gram.
<i>mg</i>	Miligram.
μg	Mikrogram.
<i>l</i>	Litre.
<i>ml</i>	Mililitre.
m^3	Metreküp.
m	Kütle.
v	Hacim.
\bar{x}	Aritmetik ortalama.
df	Serbestlik derecesi.
p	Olasılık.
Std	Standart sapma.
N	Numune sayısı.
Pb	Kurşun.
Cd	Kadmiyum.
As	Arsenik.

SİMGELER DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Hg	Cıva.
Cu	Bakır.
Zn	Çinko.
°C	Santigrat derece.
MΩ	Mikroohm.
psi	Pound per square inch.
MHz	Megahertz.
HNO ₃	Nitrik asit.
NaOH	Sodyum hidroksit.
NaBH ₄	Sodyum borhidrür.
KMnO ₄	Potasyum permanganat.
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit.
DNA	Deoksribo nükleik asit.

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
WHO	Dünya Sağlık Örgütü.
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü.
EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü.
FERA	İngiltere Gıda ve Çevre Araştırma Enstitüsü.
FAPAS	Food Analysis Performance Assessment Scheme. (Gıda Analizleri Performans Değerlendirme Organizasyonu).
UME	Ulusal Metroloji Enstitüsü.
MRL	Maksimum rezidü limiti.
MÖL	Metod ölçüm limiti.
LOD	Saptama sınırı.
ICP	Inductively coupled plasma optic emission spectrometry.
AAS	Atomik absorsiyon spektrometri.
TKB	Tarım ve Köyişleri Bakanlığı.
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı.
IDF	Uluslararası Sütçülük Fedarasyonu.
ASKİ	Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi.
DSİ	Devlet Su İşleri.

KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ODTÜ	Ortadoğu Teknik Üniversitesi.
TGK	Türk Gıda Kodeksi.
RSHMB	Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı.
TSE	Türk Standardları Enstitüsü.
TUBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu.

1. GİRİŞ

Endüstri ve teknoloji alanında meydana gelen hızlı gelişmeler, bir yandan insanların hayatını kolaylaştırırken öte yandan üretim ve tüketimin artmasına, doğal dengelerin bozulmasına, kaynakların yok edilmesine, hava, su ve toprağın kirlenmesiyle çevre felaketi yaşanmasına neden olmaktadır. Bunların sonucunda küresel ısınma, buzulların erimesi, kuraklık, sel baskınları, kasırga ve hortum gibi çevresel felaketlerin artan sıklık ve şiddette hayatımızı etkilediğini ve çeşitli zararlar verdiğini biliyoruz. Çevresel kirlenmeye bağlı olarak tüm canlılar olumsuz etkilenmekte, bitki ve hayvanların çeşitli yollarla toksik kirleticilere maruz kalması dolaylı olarak insan sağlığını da tehdit etmektedir. Çevresel kirlenmeyle birlikte besin zincirine bulaşan bu toksik kirleticilerden başlıcaları; ağır metallere, hidrokarbonlar, pestisitler vb. zararlı kimyasal bileşiklerdir. Tüm bu kirleticilerin çevreye ve insan sağlığına verdiği zararlar gün geçtikçe katlanarak arttığından günümüzde çevre sorunları ve çevresel kirleticiler, uluslararası düzeyde tartışılmakta ve gerekli önlemlerin alınması için geniş kapsamlı ve uluslararası ortaklı çalışmalar yapılmaktadır (Vural, 1993; Sağlam ve Cihangir, 1995; Kahvecioğlu vd., 2004).

Toksik kirleticilerden biri olan ağır metallere, madenlerle sürekli artan miktarda yeryüzüne çıkarılmaları, yaygın kirlenme nedeni oluşturmaları, çevre koşullarına dayanıklı olmaları, biyolojik sistemlere yönelik etki göstermeleri, kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri (biyolojik birikim) ve eser düzeydeki miktarlarının dahi canlılarda önemli zararlara sebep olabilmeleri nedenleriyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ayrı bir öneme sahiptirler (Baş ve Demet, 1992).

Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından; yoğunluğu 5 g/cm^3 ' den daha yüksek olan metallere için kullanılır. Bu grupta kurşun, kadmiyum, arsenik, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko gibi 60'dan fazla element vardır (Kahvecioğlu vd., 2004; TÜBİTAK, 2009).

Ağır metallere çoğu endüstrileşmeye yönelme ve teknolojik gelişmeye paralel üretimin büyümesiyle birlikte yeryüzüne çıkarılmışlar ve kullanılmaya

başlanılmışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden süs eşyası, ev eşyası, silah, su borusu vb. çeşitli amaçlar için kullanmışlardır.

Japonya, Amerika Birleşik Devletleri, Irak, Pakistan, Gana vb. ülkelerde çeşitli endüstri kollarından çevreye yayılan ağır metal kirliliğinden kaynaklanan toplu zehirlenme olayları görülmüştür (Kahvecioğlu vd., 2004).

Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş taneciklerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olmakta ve birikim yapmaktadır.

Ağır metal iyonları, gıdanın yapısında doğal olarak bulunmayan, toprak, su ve havadan, teknolojik gıdalarda üretim esnasında kullanılan metalik alet ve ekipmanlardan, depolama ve dağıtım sırasında kullanılan ambalaj materyallerinden gıdalara bulaşmaktadır. Bu kontaminantlardan, bazı ağır metallerin önemli toksikasyonlara neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenden dolayı WHO/FAO'nun uzmanlar grubu tarafından yasal limitler oluşturulmuştur. Ağır metallere kurşun, cıva, kadmiyum ve arseniğin yetişkinler için tavsiye edilen limit dozları WHO/FAO'nun uzmanlar grubu tarafından "Haftalık Alınabilir Doz" provisional tolerable weekly intake (PTWI) başlığı altında bildirilmiştir. Haftalık limitin bildirilmesinin yararı, günlük alınan miktardaki büyük farklılıkları ortadan kaldırmasıdır. PTWI değerleri (mg/kg vücut ağırlığı/haftada), kurşun 0,025 (1999 yılında düzenlenmiştir), kadmiyum 0,007 (2005 yılında düzenlenmiştir), cıva 0,002, metil cıva 0,0016 (2003 yılında düzenlenmiştir), arsenik 0,015 (bu değer 1988 yılında inorganik arsenik için belirlenmiş olup toplam arsenik için değer belirlenmemiştir) olarak belirlenmiştir. (Kınık vd., 2002; Anonymous 2006 ; Anonymous 2007 a; Anonymous 2007 b; Anonymous 2009 b).

Süt, dişi memeli hayvanların yavrularını besleyebilmek için meme bezlerinden salgıladıkları, kendine özgü tad, koku ve kıvamda olan, hemen tüm

besin öğelerini yeterli ve dengeli bir şekilde bünyesinde bulunduran gıda maddesidir (Metin, 1996; Yaygın, 1999; Tekinşen, 2000). Çiğ süt ve ısıl işlem görmüş içme sütleri tebliğinde, çiğ süt; bir veya daha fazla inek, keçi, koyun veya mandanın sağılmasıyla elde edilen, 40 °C' nin üzerine ısıtılmamış veya eşdeğer etkiye sahip herhangi işlem görmemiş kolostrum dışındaki meme bezi salgısıdır şeklinde tanımlanmıştır. Yine aynı tebliğde süt ürünleri ve süt bazlı ürünlerin üretiminde kullanılan süt ise ısıl işlem veya termizasyon gibi izin verilmiş fiziksel işlemler uygulanarak veya uygulanmadan, sadece doğal süt bileşenleri ilave edilerek ve/veya çıkarılarak bileşimi standardize edilerek veya edilmeden, işleme için kullanılacak sıvı veya dondurulmuş çiğ süttür diye tanımlanmıştır (TKB, 2006). Çiğ süt bileşimi Çizelge 1.1'de verilmektedir.

Çizelge 1.1 Çiğ sütün bileşimi (TKB, 2006).

Süt	% Protein (m/v) en az	Asitlik (% süt asiti) (m/v)	Yoğunluk (m/v)
İnek	2,8	0,135-0,20	1,028
Koyun	3,1	0,16-0,35	1,030
Keçi	2,8	0,15-0,28	1,026
Manda	5,5	0,14-0,22	1,028

Süt denilince teknolojide inek sütü anlaşılır. Diğer hayvanların sütleri isimleri ile adlandırılır (Metin, 1996; Yaygın, 1999; Tekinşen, 2000). İneklerin filtrasyon kabiliyetleri iyi olduğundan sütlerdeki ağır metal düzeylerinin düşük olduğu bilinir, ancak tükettikleri yem ve sularda oluşabilecek metal kirlenmeleri meme dokusu hücrelerine ulaşarak sütteki metal düzeylerini artırabilir. Ayrıca sağımdan sonraki süreçte çeşitli kaynaklardan olabilecek metal bulaşmaları da sütteki metal düzeyini artırabilir (Kınık vd., 2001; Kınık vd., 2002).

FAO/WHO Codex Alimentarius, Avrupa Birliği standartları ve Türk Gıda Kodeksi (TGK) maksimum bulaşanlar tebliği'nde süt için ağır metallere sadece kurşun limiti 0,02 mg/kg olarak belirlenmiş, diğer ağır metaller için bir limit belirlenmemiştir (Anonymous 2007 a; TKB, 2008).

Türk Gıda Kodeksi, Yem Yönetmeliği ve İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'e göre süt, su ve yemlerde mevcut maksimum rezidü

limitleri (MRL) Çizelge 1.2’de verilmiştir (Resmi Gazete, 1997; Resmi Gazete, 2005; TKB, 2008).

Çizelge 1.2 Süt, su ve yem ağır metal maksimum rezidü limitleri (Resmi Gazete, 1997; Resmi Gazete, 2005; TKB, 2008).

Metal	Süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Hg	-	0,001	0,1
As	-	0,01	2
Cd	-	0,003	1
Pb	0,02	0,01	5
Cu	-	1,5	-
Zn	-	3	-

Bebek ve çocuk beslenmesinde süt ve süt ürünleri en temel besindir. Bebeklerin tükettiği süt miktarı vücut ağırlığına orantılandığında yetişkinlerden 20 kat kadar fazladır. Gıdalarla alınan ağır metallerin barsaklardan emilerek vücuda alımı çocuklarda yetişkinlerden 4 kat daha fazladır (Kınık vd., 2001).

Özellikle bebekler ve çocuklar tarafından tüketilen sütün ağır metaller yönünden kontamine olması çocuklarda mental gerileme, beyin gelişiminin zarar görmesi, öğrenme güçlüğü gibi uzun süreçte ortaya çıkan kronik belirtiler yanında felç ve ani ölüm gibi etkisini hemen görebileceğimiz akut belirtilere de neden olmaktadır. Ayrıca ağır metaller canlı vücudunda birikim özelliği gösterdiğinden yıllar geçtikçe depolanmakta ve belli değerlerin üzerine çıktığında olumsuz etkileri görülmektedir (Şahan ve Başoğlu, 2003; Hızel ve Şanlı, 2006). Tüm bunlar göz önüne alındığında sütlerin ağır metal düzeylerinin araştırılması önem arz etmektedir.

2008 yılı verilerine göre İzmir ili yıllık süt üretimi Türkiye süt üretiminin % 6’sı kadardır. İzmir’de 368.591 baş sığır, 402.968 baş koyun ve 158.111 baş keçi mevcuttur. Sığır varlığının neredeyse tamamı (%97’si) saf kültür ve kültür melezi hayvanlardan oluşmakta olup, yıllık toplam inek sütü üretimi 1.041.623 ton, hayvan başına ortalama yıllık süt verimi 5,47 tondur. Soy kütüğüne kayıtlı işletmelerde ise ortalama süt verimi yıllık 6,5 ton olup, AB yıllık süt verimlerine yaklaşılmıştır. İzmir ilindeki süt sektörü 645.846.913 TL katma değer yaratan çok

önemli bir üretim koludur. Son yıllarda süt fiyatlarında artış olmamasına rağmen yem bitkileri üretimindeki artıştan dolayı süt üretim maliyetinin düşmesi nedeniyle süt sığırcılığı işletmelerinde karlılığın artması sektöre ilgiyi artırmaktadır. Tüm bu veriler göz önüne alındığında İzmir ili sütçülük alanında Türkiye'nin en önde gelen illerinden biridir ve bu önemi gün geçtikçe artmaktadır (İzmir Valiliği, 2009).

Ülkemizde sütlerde ağır metallerle ilgili araştırmalar pek fazla değildir. Yaptığımız bu araştırmada İzmir ilindeki trafik bölgesi, sanayi bölgesi ve kırsal bölgeden temin edilen çiğ sütteki kurşun, kadmiyum, arsenik, cıva, bakır ve çinko düzeylerinin, bölgesel, mevsimsel ve sağım zamanına göre farklılıklarının belirlenmesi, ayrıca yem ve sulardaki ağır metal düzeylerinin sütlerdeki ağır metal düzeyleri ile ilişkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR

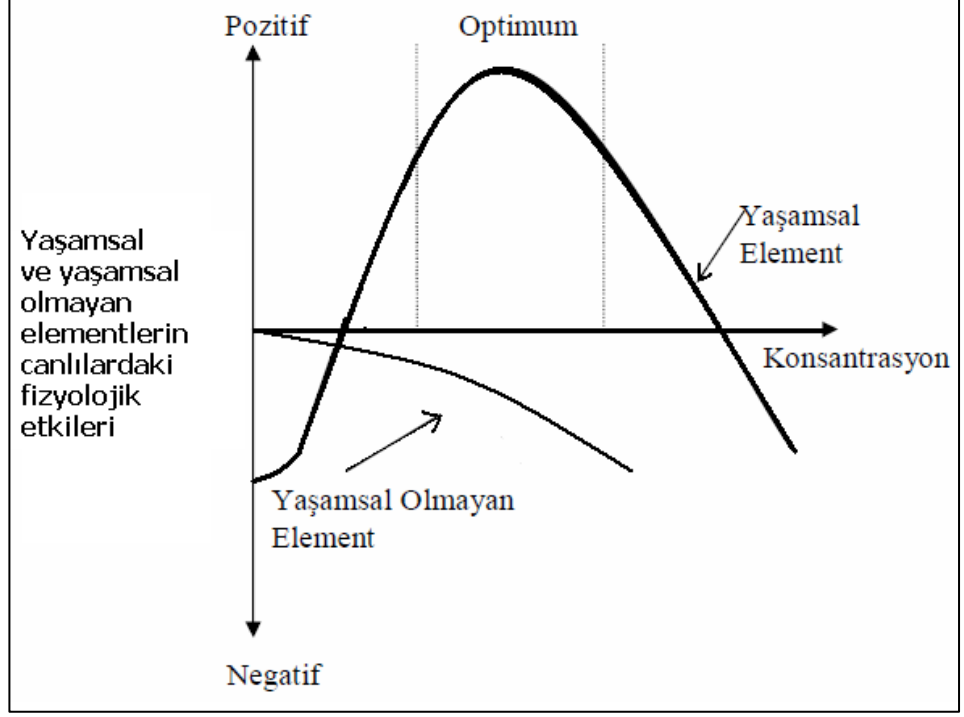
2.1 Ağır Metaller

2.1.1 Ağır metallerin fizyolojik etkileri

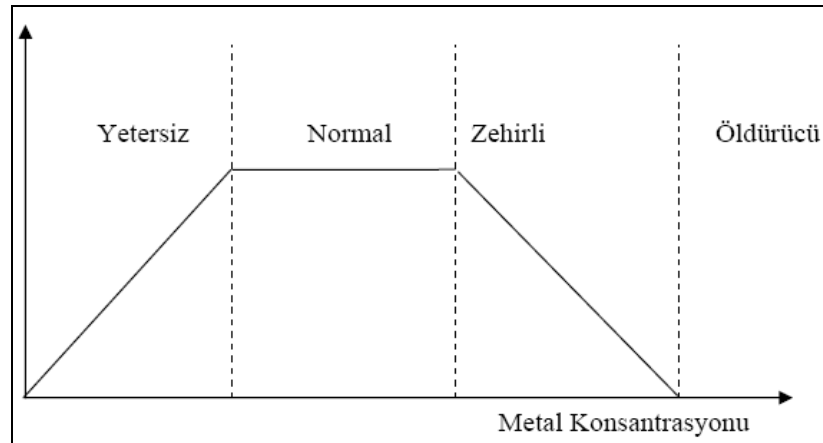
Eser elementler, organizmada, enzimlerin kofaktörleri olarak ya da hücrelerin molekül yapısı ve zar bütünlüklerinin korunmasında görev alırlar. Eser elementler organizmada optimal değerlerde bulunmalıdır. Memelilerde eser elementlerin yetersizliği, demir (Fe) dışında çok nadir görülmektedir. Eser elementlerin absorpsiyonları, bağırsak (intestinal) sisteminden olmaktadır. Plazmada taşınmaları spesifik bir proteine ya da albümine bağlanarak gerçekleşmektedir. Vücuttan uzaklaştırılmaları (eliminasyon) ise başlıca gastrointestinal yolla, özellikle safra yoluyla daha az olarak da böbrekler ve ter bezleri ile olmaktadır.

Elementler fizyolojik işlevlerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller fizyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Bu elementlerin yetersiz ya da eksik alınmaları vücutta bir takım hastalıklara sebep olmaktadır. Belirli miktarların altında toksik olmayan ve vücut için gerekli olan eser elementler gereğinden fazla alınmaları halinde ise toksik etki göstermektedirler. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon olayının vazgeçilmez parçasıdır fakat hayvanlarda rasyona yanlışlıkla fazla miktarda bakır ilave edilirse veya insanlarda iyi kalaylanmamış bakır kaplarda bekletilmiş asitli yiyecekler yenilirse yemeğe geçen bakır tuzları ile zehirlenme oluşabilir. Bu nedenle toksik olan ve toksik olmayan elementlerin sınıflandırılması kesin olarak yapılamamıştır. Ancak, yaşamsal olmayan kurşun, kadmiyum, cıva, arsenik vb. ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi fizyolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Yaşamsal ve yaşamsal olmayan elementlerin konsantrasyonu ile canlılardaki fizyolojik etkisi arasındaki ilişki Şekil 2.1’de, yaşamsal elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki Şekil 2.2’de, yaşamsal

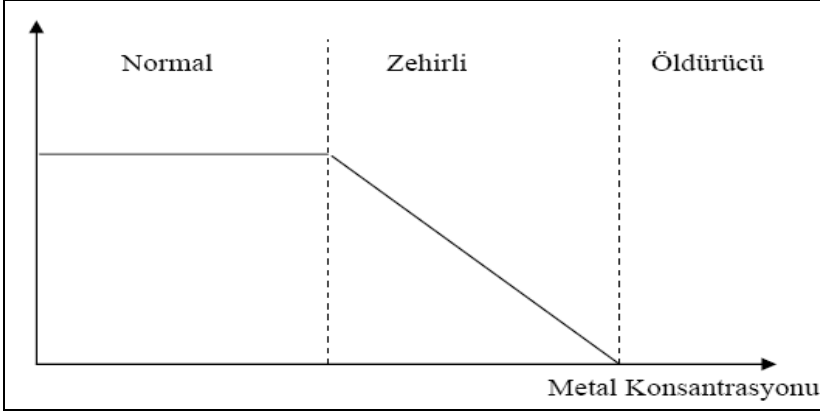
olmayan elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Yaşamsal ve yaşamsal olmayan elementlerin konsantrasyonu ile canlılardaki fizyolojik etkileri arasındaki ilişki (Kahvecioğlu vd., 2004).



Şekil 2.2 Yaşamsal elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki (zkan, 2007).

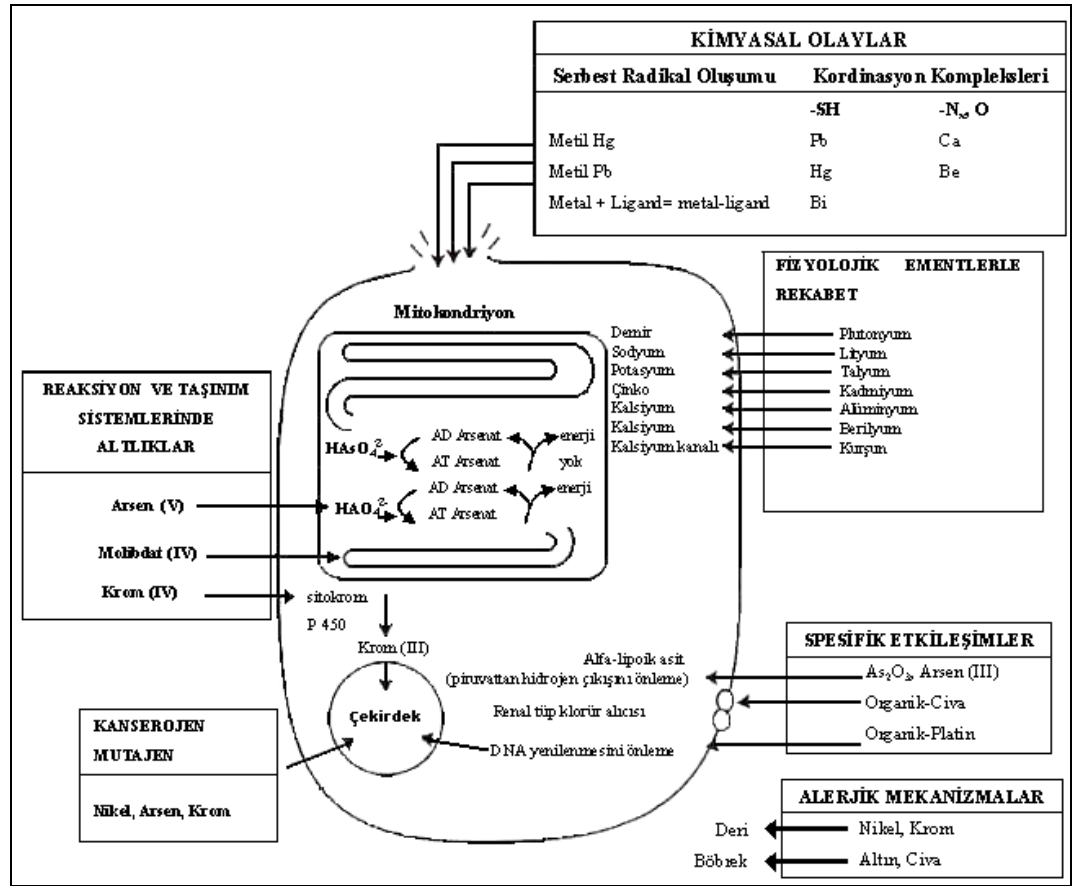


Şekil 2.3 Yaşamsal olmayan elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki (Özkan, 2007).

Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkilerde toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gereklidir. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak da değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Bununla birlikte canlının türü ve metal iyonunun yapısı da toksik etkinin düzeyini belirler. Ayrıca ağır metalin çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı, lokal pH değeri de toksisitede etkilidir (Kahvecioğlu vd., 2004).

Metallerin toksisitesi her metalin özelliğine göre değişmektedir. Ancak genel olarak metaller birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir. Bu nedenle metal zehirlenmelerinde “hedef veya kritik organ”, o metale en duyarlı olan etki yeri için kullanılmaktadır. Örneğin kadmiyumun hedef organı yani en fazla toksik etki gösterdiği organ böbrekler olmakla birlikte, karaciğer ve akciğerlerde de toksik etkilere neden olduğu bilinmektedir.

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamaları ana sistemler açısından kısaca ele alırsak bunları, kimyasal reaksiyonlara etki edenler, fizyolojik ve taşıma sistemlerine etki edenler, kanserojen ve mutajen olarak yapı taşlarına etki edenler, alerjen olarak etki edenler ve spesifik etki edenler olarak sıralamak mümkündür. Ağır metallerin insan vücudundaki etki mekanizması Şekil 2.4’de şematize edilmektedir.



Şekil 2.4 Ağır metallerin insan vücudundaki etki mekanizması (Kahvecioğlu vd., 2004).

Ağır metal toksisitesini etkileyen çeşitli fizyolojik mekanizmalar bulunmaktadır. Bazı metaller metabolik olarak benzedikleri elementlerin yerine geçerek toksik etki göstermektedirler. Örnek olarak kurşun elementi benzer metabolizması ile kalsiyumun yerini alarak kemik mineralizasyonunu, demir ve çinkonun yerini alarak da kan yapım metabolizmasını etkilemektedir. Yaş ve gelişim düzeyinin de toksisite de etkili olduğu bildirilmektedir (Çocuklar ve yaşlılar metal toksisitesine yetişkinlerden daha duyarlıdır). Toksikite de yaşam tarzı da etkili olmaktadır (Sigara veya alkol tüketimi toksisiteyi indirekt olarak önemli derecede etkilemektedir). Yine Cr⁺⁶ bileşiklerinin Cr⁺³ bileşiklerinden, alkil kurşun ve alkil cıva bileşiklerinin anorganik formlarından çok daha toksik olduğu ifade edilmektedir. Cıva, altın, platin, berilyum, krom ve nikel gibi elementlerin alerjik reaksiyonlar (platinle oluşabilen deri ve bronşiyal hipersensitivite reaksiyonları, organik altın bileşikleri ile oluşabilen trombositopeni, nikel ve kroma maruziyetle gelişebilen kontakt dermatit,

berilyumla oluşabilen granülomlar gibi) oluşturabildikleri belirtilmektedir (Kahvecioğlu vd., 2004; Konuk ve Liman, 2009).

Risk değerlendirmesi metalin bulunduğu ortamdaki (hava, su, toprak, besin) konsantrasyonu ve bu ortamdaki insana ulaşabilen dozu esas alınarak yapılır. Bu amaçla bazı değerlere ulaşılması gerekir; Referans Doz (RfD mg/kg/gün oral, dermal) veya Referans Konsantrasyon (RfC mg/m³/gün, inhalasyon) değerlendirilmesi karsinojenik olmayan kimyasallar için kullanılıp yaşam boyu yan etkilerin görülmeyeceği günlük alınabilecek en yüksek doz veya konsantrasyon olarak tanımlanır. Diğer endüstri maddelerinde olduğu gibi metaller açısından da işyerleri havası için günde 8 saat ve haftada 5 iş günü göz önüne alınarak eşik limit değerler (TLV değerleri) saptanmıştır. TLV (mg/m³), günde 8 saat veya haftada 40 saat çalışma süresi için defalarca maruz kalındığında o kimyasal maddenin yan etki göstermeyen konsantrasyonudur.

Kanser slop faktörü (mg/kg/gün oral, dermal) veya ünit (birim) risk (mg/m³, mg/kg/gün inhalasyon, oral) karsinojenik riski olan kimyasallar için bir ömür boyu (70 yıl) alınabilecek dozu tanımlar.

Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü (IARC), kimyasal maddeleri insandaki karsinojenik etki risklerine göre beş gruba ayırmıştır:

Grup 1. İnsanda karsinojenik etkililer; arsenik ve bileşikleri (1987), kadmiyum (1993), krom (VI) (1990) ve nikel ve bileşikleri (1990) bu gruptadır.

Grup 2A. İnsanda karsinojenik etki olasılığı bulunanlar; inorganik kurşun bileşikleri (2006) ve cisplatin (1987) bu grupta yer almaktadır.

Grup 2B. İnsanda muhtemelen karsinojenik etkili olanlar; metilcıva bileşikleri (1993) ve kurşun (1987) bu gruptadır.

Grup 3. İnsandaki karsinojenik etkileri yönünden sınıflandırılabilir olmayanlar; bakır 8-hydroxyquinoline (1987), cıva ve inorganik cıva bileşikleri (1993) ve organik kurşun bileşikleri (2006) bu gruptadır.

Grup 4. İnsanda karsinojenik etkisi olmayanlar (IARC, 1993; Konuk ve Liman, 2009).

Ağır metaller toksik etkilerini fizyolojik fonksiyonlar için gerekli ligantlarla (hücre içinde veya hücre dışında bulunabilen ve hem hücre içine hem hücre dışına iki taraflı olarak sinyal taşıyabilen veya sinyali başka bir forma dönüştürebilen peptit, hormon vb moleküller) birleşerek gösterdikleri için, ağır metal zehirlenmelerinde ağır metal antagonistleri olarak, hem ağır metaller ile kompleks yapma yeteneği olan hem de ligantlarla metal kasyonlarının bağlanmasını önleyebilen veya tersine çevirebilen özelliğe sahip şelat yapıcı maddeler kullanılır (Konuk ve Liman, 2009).

2.1.2 Çalışılan ağır metaller

2.1.2.1 Kurşun (Pb)

Kurşun, akü, petrol, boya sanayinde, pillerde, elektrik kablolarında, oyuncak yapımında, plastik ve kauçuk sanayinde, matbaacılıkta, alaşımlarda, seramiklerin renklendirilmesinde, cam sanayi ve insektisit imalatında, boru ve kapların parlatılması vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Saf metal olarak kurşun, levha, yapı kaplamaları, tel ve kablo imalatında, tetraetil ve tetrametil gibi bileşikleri ise yaygın olarak benzin katkısı olarak kullanılmaktadır (Baş ve Demet, 1992; Vural, 1993; Kahvecioğlu vd., 2004 ; Dündar ve Aslan, 2005).

Kurşun insan faaliyetleri sonucu ekolojik sisteme önemli zararlar veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşiklerinden kurşuntetraetilin benzine ilave edilmeye başlanması kurşunun ekolojik sisteme yayınımlında önemli rol oynamıştır. Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Boyalardan çevreye yayılan kurşun miktarı da az değildir. Endüstriyel atıkların su yoluyla taşınması sonucu denizlerde ve buradaki canlılarda da kurşun bulaşısına rastlanmaktadır. Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımından dolayı bu yolla atmosfere kurşun yayılımı azalmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde yine de belli miktarda kurşun bulunduğundan yayılım daha az olarak da olsa

sürmektedir. Ayrıca birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere yayılan kurşun ve bileşikleri doğayı kirletmeye devam etmektedir. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımının artışı ile kurşun yayılımının artışı arasında doğrusal ilişki açıkça görülmektedir (Baş ve Demet, 1992; Vural, 1993; Kahvecioğlu vd., 2004).

Kurşun sütte normalde 0,001-0,005 mg/kg gibi düşük düzeyde bulunmakta ve önemli sağlık sorunlarına yol açmamaktadır. Günde ortalama 1 litre süt veya eşdeğer süt ürünleri tüketildiğinde ve ortalama kurşun içeriği düşünüldüğünde, tolere edilebilir kurşun alımına sütün etkisi %1'den azdır (Kınık vd., 2001).

Kurşun ve bileşikleri başlıca sindirim ve solunum yollarıyla vücuda alınır. Solunum yoluyla alım daha az öneme sahipse de akciğerdeki emilim oranı yüksektir (%30-50). Sindirim yoluyla emilim ise yaşa bağlı olarak değişmekte ve yetişkinlerde bu oran %5-10 arasındayken, çocuklarda % 40'a çıkmaktadır. Emilimde kurşun bileşiklerinin yapıları da önemlidir. Ayrıca düşük kalsiyum, fosfor ve demir, yüksek D vitamini bir diyet emilimi atırmaktayken yüksek fitik asit düzeyleri ise emilimi azaltmaktadır. Solunum yoluyla alınan kurşunun emiliminde ise partikül büyüklüğü önemli bir etkiye sahiptir. Kurşun vücutta birikimle artabilen (kümülatif etkili) toksik etkili bir ağır metal olduğundan vücuda alınışından ziyade emilmiş ve vücutta tutulmuş miktarı önemlidir. Organizmaya absorbe olduktan sonra dozun %99'u hemoglobine bağlanır. Önce yumuşak dokularda dağılır. Yumuşak dokularda kurşunun yarılanma ömrü 35 - 40 gündür. Vücuttan atılım hızı çok yavaş olduğundan kurşun yaşam boyunca vücutta birikir. Maruziyetin devamı halinde kemiklerde depolanmaya başlar. Kemik, kurşunun toksik etkisi için hedef organdır. Vücutta kurşunun çocuklarda %73'ü, ileri yaşlardakilerde ise (50-60 yaş) %90'ı kemiklerde depolanır. Burada kurşunun yarılanma ömrü 20 yıldan fazladır. Bu nedenle yaşlı insanlarda birden bire kurşun zehirlenmesi görülebilmektedir. Kurşun, çocuklara başlıca hava (benzin, sigara vb), su, yiyecek ve içecekler (anne sütü ve diğer), toz, toprak, ilaçlar ve kozmetik ürünlerin deri ile temasıyla ve hamilelerde bebeğe plasental geçiş ile bulaşır (Hızel ve Şanlı, 2006).

Kurşunun toksik etkisi vücutta bulunan toplam kurşun miktarından ziyade yumuşak dokularda yayılabilir kurşun ve kurşun bileşiklerinin seviyelerine bağlı bulunmaktadır. Ayrıca yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi bir çok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar için 40-80 µgPb/100 ml serum düzeyi toksik belirtilerin görülebileceği, 80 µgPb/100 ml serum düzeyi kurşun zehirlenmelerinin belirtilerinin görülebileceği düzeydir. Saçlar, kemikler ve dişlerdeki kurşun miktarı muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir (Tüfekçi, 1989; Baş ve Demet, 1992; Kınık vd., 2001; Hızal ve Şanlı, 2006).

Akut kurşun zehirlenmesi nadir görülür. Ya kurşun bileşiklerinin oral yolla alınması ya da kurşun buharlarının inhalasyonu ile meydana gelir. Ağızda metalik tat, mide bulantısı, karın ağrısı ve kusma görülür. Merkezi sinir sistemindeki akut etkiler parestezi, ağrı ve kaslarda güçsüzlük olarak ortaya çıkar. Böbreklerde doku harabiyeti ve neticesinde oligoüri şekillenebilir.

Kronik kurşun zehirlenmesinde iştahsızlık, karın ağrısı, çocuklarda zeka seviyesinde azalma, kurşun ensefalopatisi (beyinde sıvı toplanması, beyin damarlarında hasar), periferik nöropati (nöronlarda demiyelinizasyon ve aksonal dejenerasyon), kurşun anemisi, hem sentezinin inhibisyonu, eritrositlerin yarı ömrünün azalması, böbrek kanallarında hasar, saturnin gut (ürük asit kristallerinin eklemlerde birikmesi), kalsiyum metabolizmasının etkilenmesiyle renal toksisite bunun sonucunda da dişetlerinde mavi-siyah çizgiler (burton çizgileri) görülür.

IARC tarafından kurşun grup 2B (insanda muhtemelen karsinojenik etkili olanlar), inorganik kurşun bileşikleri grup 2A (insanda karsinojenik etki olasılığı bulunanlar) ve organik kurşun bileşikleri grup 3'de (insandaki karsinojenik etkileri yönünden sınıflandırılabilir olmayanlar) sınıflandırılmıştır. Kurşun deney hayvanlarında ise kesin karsinojen (renal karsinomalar) etkili olarak değerlendirilmektedir (IARC, 1993; Vural, 1993; Anonymous, 2001 a; Konuk ve Liman, 2009).

Çocuklarda kurşun zehirlenmesi endişe edilmesi gereken bir problemdir. Öğrenmede yetenek azalması, hiperaktivite, öğrenme isteksizliği, gündüz

hayalleri gibi olumsuzluklarla kendini belli eder. Ayrıca günümüzde kan kurşun seviyesi ile sudden infant death syndrome (SIDS) -ani bebek ölümü sendromu- arasında bir ilişki olduğu saptanmıştır. Çocuklarda kurşun zehirlenmesinin önlenmesi için çocukların öğün atlamadan düzenli beslenmesi, kalsiyumla zenginleştirilmiş süt ve süt ürünlerinin diyetinde yer alması, diyetin çinko ve askorbik asit yönünden zenginleştirilmesi, demir eksikliğini önlemek amacı ile diyeteye yeterli demir takviyesi, vitamin ve minerallerden zengin bir diyet ile beslenmesi gibi koruyucu tedbirler uygulanmalıdır (Şahan ve Başoğlu 2003; Hızıl ve Şanlı, 2006).

2.1.2.2 Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum 1817 yılında keşfedilmiş toksik bir metaldir. Tabiatta saf olarak bulunmayan kadmiyum, çinko ve diğer metallerle birlikte maden filizleri halinde bulunmaktadır. Endüstriyel kullanımı 50 yıl öncesine dayanır. Bu metal genellikle plastik ve boya endüstrisinde, nikel kadmiyumlu pil sanayinde paslanmaya karşı dirençli olması sebebi ile kaplama ve galvanizasyon sanayinde, gübre sanayinde ayrıca nötron absorblayıcı olarak nükleer santrallerde kullanılmaktadır. Kadmiyumun çinko, bakır ve kurşun üretim tesislerinde bir yan ürün olarak açığa çıkması çevre kirlenmesi açısından oldukça önemlidir. 1946'da Japonya'da "İtai-İtai" hastalığı olarak belirtilen epidemik olayın kadmiyumdan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Hastalığın görüldüğü bölgede bulunan Jintzu nehrinin, çinko, kurşun ve kadmiyum filizlerinin çıkarıldığı maden ocaklarının atık suları ile kirlendiği belirlenmiştir. Bölge halkının bu suları sulama ve günlük ihtiyaçlarında kullanması sonucu hastalık tablosunun ortaya çıktığı kaydedilmektedir. "İtai-İtai" hastalığından yaklaşık 100 kişinin öldüğü bildirilmiştir. Bu hastalıkta ilk olarak bel ve kas ağrıları görülmekte, hastalığın ileri safhalarında ise kemik yumuşaması ve deformasyonları, vücut ağırlığının sürekli azalması, kemik kırılmaları, görme bozuklukları gibi belirtiler görülmektedir (Baş ve Demet, 1992; Vural, 1993; Konuk ve Liman, 2009).

Kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada bulunurlar. Bu iki metal insan vücudunda benzer yapı ve fonksiyonel özellikler göstermektedir. Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmekte ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Kadmiyum

zehirlenmesi, çinko yetersizliğinde arttığından kadmiyum ve çinkonun vücut içindeki oranları çok önemlidir. Tahılların rafinasyon işlemi çinko oranını düşürmekte ve dolayısıyla çinko eksikliği ve kadmiyum zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir.

Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünabilir özelliğinden dolayı Cd^{+2} halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50 'li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Kadmiyumun, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmediği bildirilmektedir (Kahvecioğlu vd., 2004).

Çeşitli yollarla toprak ve suya geçen kadmiyum, su ve toprağı kirletir. Toprak ve suda biriken kadmiyum, önce sudaki mikroroganizmalara, buradan da besinlerle hayvan ve insanlara bulaşmaktadır. Pil imalathaneleri civarında bulunan havadaki kadmiyum yoğunluğu $4-5 \mu g/m^3$ gibi yüksek düzeylere ulaşabilir. Dünya Sağlık Örgütü insan sağlığının korunması için havadaki kadmiyum konsantrasyonunun, kırsal alanlarda $0,001-0,005 \mu g/m^3$, zirai faaliyetlerin bulunmadığı kentsel ve endüstriyel bölgelerde $0,01-0,02 \mu g/m^3$ 'ü aşmamasını tavsiye etmektedir (Kahvecioğlu vd., 2004).

Kadmiyum, sütte ortalama $0,5 \mu g/kg$ gibi çok düşük bir oranda bulunmaktadır ve FAO/WHO'nun belirlediği PTWI'ye yani haftalık alınabilir doza etkisi yok denebilecek kadar azdır (FAO/WHO kadmiyum için belirlediği PTWI değeri $0,007 mg/kg$ vücut ağırlığıdır). Kadmiyum, et, balık ve sebzelerde $1-50 \mu g/kg$, tahıllarda $10-150 \mu g/kg$ ve daha yoğun konsantrasyonlarda da hayvan karaciğer ve böbreklerinde bulunur. Öte yandan midye, istiridye gibi kabuklular için bu değerler $100-1000 \mu g/kg$ 'a kadar çıkabilmektedir. Kabuklulardaki kadmiyum birikimi, kadmiyumu bağlayan peptidlerden ve sudaki kadmiyum konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Kadmiyum, vücuda solunum ve sindirim yolu ile girer. Solunum ile alınan kadmiyumun % 15-30'u absorbe edilir. En

önemli kadmiyum kaynaklarından biriside sigaradır. Bir sigarada 1-2 µg kadmiyum bulunur. Bu miktarın % 10'u (0,1-0,2 µg) solunum yolu ile vücuda alınır (Baş ve Demet, 1992; Anonymous, 2000 c ;Konuk ve Liman, 2009).

Gıdalarla yüksek düzeylerde kadmiyum alınması akut toksikasyona neden olur. Kadmiyumun insanlardaki yarılanma ömrü 16-33 yıl olarak belirlenmiş ve esas birikim yerlerinin böbrekler ve karaciğer olduğu gösterilmiştir. Kadmiyumun teneffüs edilmesi ile de akut pnömoni ve pulmoner ödem oluşur. Düşük miktarda kadmiyum alınmasına bağlı olarak kronik obstrüktif akciğer hastalıkları amfizem ve kronik renal tübüler bozukluklar şekillenir. Ayrıca kardiovasküler sistem ve iskelet sisteminde de bozukluklar oluşur (Baş ve Demet, 1992; Vural, 1993; Kınık vd, 2002).

Solunum sistemindeki etkileri, alınan kadmiyum miktarı ile orantılıdır. Obstrüktif akciğer hastalıklarının başlıcaları kronik bronşit, progressif fibroz ve alveoler tahribata bağlı olarak oluşan amfizemdir. Akciğer hastalıkları dispne, vital kapasitenin azalması ve rezidüel volümün artması ile kendini belli eder. Akciğer lezyonları alveoler makrofajların nekrozisi ile başlar.

Kadmiyuma uzun süreli maruziyetten en fazla etkilenecek organın böbrekler olduğu bilinmektedir. Araştırmalarda, böbrekte biriken kadmiyum konsantrasyonu (yaş ağırlık üzerinden) 200 mg/kg'a ulaştığında böbrek fonksiyonlarında bozulmalar görüldüğü belirtilmektedir. Böbrekte oluşan hasarın tekrar geriye dönüşü mümkün değildir. Böbreklerin proksimal tubullerindeki fonksiyon bozukluğu sonucu idrar ile atılan kadmiyum miktarı artar, proteinuri, aminoasiduri, glikozuri ve renal tubuler fosfat absorpsiyonunda azalma görülür. Tubulus hücrelerinde dejenerasyon, bağ dokuda yangı ve fibrozlaşma görülür (Baş ve Demet, 1992; Vural, 1993).

Kadmiyum toksisitesi sonucunda kalsiyum metabolizması da bozulur. Bireylerde şiddetli kalsiyum nefropatileri meydana gelir. Bununla birlikte kronik olaylarda idrardaki kalsiyum seviyesi normalden daha az olabilir. İskelet sistemindeki bozukluklar osteoperozis ve/veya osteomalasi ile neticelenir. Kemikler direncini yitirir ve kolay kırılabilir hale gelir.

1965'te İngiltere'de pil yapımında çalışan işçilerde prostat kansinomlarının belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalarda, kadmiyumun karsinojenik etkisi araştırılmıştır. Kadmiyum'un insanda karsinojenik etkili olduğu 1976 yılında anlaşılmış 1993 yılında ise IARC tarafından kadmiyum grup 1'de değerlendirilmiştir yani insanda karsinojenik etkili olarak sınıflandırılmıştır. Epidemiyolojik çalışmalar kadmiyum oksit toz ve buharlarına maruz kalan işçilerde solunum yolu ve akciğer kanserlerinin arttığını göstermektedir (Baş ve Demet, 1992; IARC, 1993; Kınık vd, 2002; Boğa, 2007; Konuk ve Liman, 2009).

2.1.2.3 Arsenik (As)

Arsenik, yer kabuğunun doğal oluşumuna katılan ve yerkabuğundaki ortalama konsantrasyonu 2 ppm olan, $5,78 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip olan bir yarımetaldir. Arseniğin bazı biçimleri metale benzemekle birlikte element olarak genellikle ametaller arasında sınıflandırılır. Volkanik ve jeotermal bölge yerkabuğunda daha yoğun olarak bulunur. Ancak canlılardaki yoğunlukları, endüstriyel etkinliklere, canlının beslenme koşulları ve beslenme şekline göre değişir. Bu doğrultuda insan ve hayvanlara yansıyan arsenik yoğunlukları giderek artmaktadır. Arsenik tabiatta farklı birçok bileşiğin yapısına katılır. Bileşikleri genellikle üç ve beş değerlidir. Doğada genellikle diğer madenlerle birlikte bulunur. Çeşitli arsenik bileşikleri yarı iletken teknolojilerinde, lazer üretiminde, seramik, cam, pestisit, boya, cila, emaye, vernik, sülfirik asit ve lastik endüstrisinde kullanılırlar. Ayrıca madencilik ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel prosesler sonucunda ortaya çıkan arsenik hava, su ve toprağa yayılarak kirlenmeye sebep olmaktadır (Baş ve Demet, 1992; Yağmur ve Hancı, 2002; Güven vd., 2004; Konuk ve Liman, 2009).

Tüm bunlar besinlerin arsenikle bulaşmasının kaynağını oluşturur. Arseniğin bir sistemden diğer bir sisteme geçişi genellikle su ile olur. Havada bulunan arseniğin önemli bir kısmı endüstriyel kaynaklıdır. Kırsal bölgelerde havadaki ortalama toplam arsenik konsantrasyonu $0,02$ ile 4 ng/m^3 arasında değişirken bu miktarlar kentsel bölgelerde 3 ile 200 ng/m^3 arasındadır. Ayrıca günlük bir paket sigara içimi ile vücuda solunum yoluyla $0,8-2,4 \text{ } \mu\text{g}$ arsenik

alındığı tahmin edilmektedir. Genellikle arsenik trioksit formunda olup havada asılı partiküler tarzda bulunur ve akciğerler tarafından emilerek vücuda girer. Bu yolla vücuda giren arsenik ilk etapta kanda yoğunlaşır. Eritrositlere girerek hemoglobinin globulini ile birleşir. 24 saat içerisinde eritrositleri terk ederek karaciğer, böbrek, dalak gibi dokularda birikir. Başlıca idrar, gaita ile ayrıca ter, kıl ve tırnakla atılır (Baş ve Demet, 1992; Anonymous 2000 b; Güven vd., 2004).

Arsenikli zirai ilaçlarla ilaçlanmış bitkilerle beslenen ineklerin sütlerinde insan sağlığı için zararlı olabilecek düzeyde arsenik bulunabilir. Vücuda giren arseniğin serum proteininin sülfidril (-SH) grupları ile birleşmesi sonucu hücre metabolizması inhibe edilir. Buna bağlı olarak damar geçirgenliği bozulur ve dolaşım bozuklukları görülür. Arseniğin bir kısmı da deride toplanır. Buradan derinin epitel katının dökülmesi ve ter ile uzaklaştırılır. Ayrıca saç ve tırnakta da birikir. Tırnaklarda enine beyaz çizgiler oluşturur. Kronik zehirlenme vakalarında saç ve tırnak örneklerinden arsenik varlığı daha kolay tespit edilir (Baş ve Demet, 1992; Yağmur ve Hancı, 2002; Şahan ve Başoğlu, 2003; Güven vd., 2004; Konuk ve Liman, 2009).

Arsenik elementel halde değil bileşik halinde toksiktir. Arseniğin üç değerli bileşikleri beş değerli olanlardan, inorganik olanları da organik olanlardan daha toksiktir. İnsanlarda inorganik arsenik bileşikleri 60 mg/kg üzerindeki konsantrasyonlarda oral yolla vücuda alınırsa ölüme neden olabilir. Duyarlı kişilerde 1 mg arsenik bile zehirlenmeye neden olabilir (Baş ve Demet, 1992; Güven vd., 2004).

Akut olaylarda ağız kuruluğu, ateş ishal, yutkunma güçlüğü, anoreksi, kusma, abdominal ağrı, dehidrasyon, kan basıncında düşme, oligoüri, albüminüri, ekstremitelerde soğuma ve kramplar, göz kapağı ödemi, melanozis, kollaps, kalp aritmileri, titremeler, felç gibi semptomlar ve ölüm oluşabilir. Mukoz membranlarda irritasyon, vezikül oluşumu ve nekroz dikkati çeker. Konvülsiyon, baş ağrısı, şuur kaybı, görme sinirinde dejenerasyon gibi merkezi sinir sistemine bağlı diğer belirtilerde görülebilir. Zehirlenen kişi hayatta kalırsa akut zehirlenmeden bir veya iki hafta sonra periferik nöropati ve kan tablosu değişimi (kemik iliğinin baskılanmasıyla anemi, lökopeni, granülositopeni) gibi diğer

semptomlar da gelişir ve bu etkiler zamanla düzelebilir (Baş ve Demet, 1992; Vural, 1993; Güler ve Çobanoğlu, 1994; Şahan ve Başoğlu, 2003; Konuk ve Liman, 2009).

Kronik olaylarda ise karaciğer tahribatı karakteristiktir. Başlangıçta sarılık görülür. Sonraki aşamalarda ise siroz ve asites oluşur. Karaciğer paraneoplastik hücrelerinin etkilenmesi sonucu kanda karaciğer enzimlerinin seviyesi yükselir. Kronik zehirlenmelerde arsenik bileşiklerinin tespiti zordur. Öncelikli hedef organları sinir sistemi ve deridir. Yıllar içinde motor ve duyu nöronlarında demiyelinizasyon gelişebilir. Derideki etkiler avuç içleri ve ayak tabanında dermatit, deride pigmentleşme ve keratoz gelişimi ile karakterizedir. Arsenik içeren sularla oluşan kronik zehirlenmelerde ve mesleki maruziyetlerde değişik deri lezyonları görülür. Ayak tabanı ve avuç içinde oluşan simetrik verrukoz hiperkeratozis karakteristik bir bulgudur. Hyperpigmentasyon ve melanozis yaygın olarak görülür. Ayrıca kronik zehirlenmelerde ekstremitelerde gangren ve artrit gözlenir (Baş ve Demet, 1992; Güler ve Çobanoğlu, 1994; Yağmur ve Hancı, 2002; Şahan ve Başoğlu, 2003; Güven vd., 2004; Konuk ve Liman, 2009).

Son 20 yılda yapılan çalışmalar, mesleki maruziyetler sonucu oluşan deri kanseri insidensinde artış olduğunu göstermiştir. İnsanlarda gıdalarla alınan arseniğin deri kanseri ve angiosarkom, solunum yolu ile alınan arseniğin ise akciğer kanseri oluşumunda rol aldığı belirlenmiştir. IARC tarafından grup1 de değerlendirilmiştir yani insan karsinojeni olarak tanımlanmıştır (Baş ve Demet, 1992; IARC, 1993; Vural, 1993; Yağmur ve Hancı, 2002; Güven vd., 2004; Konuk ve Liman, 2009).

2.1.2.4 Cıva (Hg)

İnsanlığın çok eski çağlardan beri bildiği cıva, hava, su ve toprakta elementel, inorganik ve organik bileşikler halinde bulunur. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan, özgül ağırlığı 13,6 gr/cm³, atom numarası 80, atom ağırlığı 200,61 olan bir elementtir. Cıva yalnız ısıtıldığında değil, oda sıcaklığında da buharlaşır. Cıva buharları zehirlidir. Cıvanın ergime noktası -38,8 °C, kaynama noktası 356,58 °C'dir. Cıvanın ısı iletkenliği kötü olmasına rağmen elektrik iletkenliği

oldukça iyidir. Cıva, diğer metallerle kolayca alaşım yapar. Bu alaşımlara amalgam adı verilir. Elektrik deşarjı altında cıva, neon, argon, kripton, ksenon gibi soy gazlarla birleşir. Cıva elementinin kendisi ve bileşikleri çok zehirlidir (Aka, 1963; Güven vd, 2004).

Cıva yer kabuğunu oluşturan temel elementlerdendir. Doğal dispersiyon sonucu sürekli olarak serbest hale geçtiği için biosferin her kesiminde iz halinde bu metale rastlamak mümkündür. Cıva endüstride gerek metalik olarak gerekse organik ve inorganik cıva bileşikleri olarak termometrelerde, barometrelerde, elektrikli aletlerin üretiminde endüstriyel kontrol aygıtlarında, bazı metallerin üretim proseslerinde, ilaç sanayinde, fungusit olarak tarım ilaçlarında, dolgu malzemesi olarak diş tedavilerinde, katalizör olarak asetaldehit ve vinilklorit gibi sentetik endüstriyel maddelerin üretiminde, elektrot olarak sodyum klorürden sodyum hidroksit ve klor üretiminde, pil sanayinde, boya sanayinde ve kağıt sanayinde ayrıca antimikrobiyal koruyucu olarak aşılarında, ilaçlarda ve tohumlarda kullanılmaktadır. Fosil yakıtların yanması, madencilik sektöründe cıva içeren kayaçların kırılması, cıva üretimi esnasında, atık pillerin rastgele atılması cıvanın insan faaliyetleri sonucunda havada ve suda ki oranlarının yükselmesine neden olmaktadır. İnsan faaliyetleri sonucunda cıva atmosfer, göl ve akarsu ekosistemlerinin bazı kısımlarında yoğunlaşmaktadır. İnsan ve hayvanlar bu ekosistemlerde yaşayan canlılarla beslendikleri takdirde cıva zehirlenmesine maruz kalabilirler. İnsanlar cıvayı, yiyeceklerden, çevresel ve endüstriyel maruz kalmalardan ve amalgam diş dolgularından alırlar. Cıva saçıldığı malzeme yüzeyi üzerinde kuvvetle bağlanır ve oda sıcaklığında yavaş yavaş görünmeyen, kokusuz ve zehirli bir buhar halinde ortam atmosferine karışır. Elementel cıvanın çok az miktarı (birkaç damlası) bile havalandırılmayan bir odada ciddi derecede zehirli bir atmosfer oluşturur. Cıva buharlarının solunması son derece tehlikelidir (Vural, 1993; Güven vd, 2004; Özmert, 2005; Anonymous, 2009 c).

Maden filizi olarak ve fosil yakıtlarda doğal olarak bulunan ve endüstriyel işlemler sonucunda ortaya çıkan cıvanın bir kısmı havaya karışarak yağmurlarla yeryüzü sularına dönmekte, bir kısmı ise doğrudan su kaynaklarına karışmaktadır. Su ve denizlerde bulunan planktonlar cıvayı daha toksik bir form olan metilcıvaya dönüştürür. Küçük organizmalar beslenirken metilcıva bileşimini bünyelerine

alırlar. Küçük organizmalarla beslenen besin zincirindeki daha üst organizmaların bünyelerinde de metilcıva bileşiği beslenme yoluyla birikir. Bu olaya bioaccumulation denilmektedir. Birikme işlemi sürekli olarak besin zincirindeki daha üst organizmaların bünyelerine geçmeye ve birikmeye devam eder. Mesela besin zincirinin daha üst kademesinde bulunan köpek balığı ve kılıç balığının bünyesinde, daha altta yer alan küçük balıklara göre çok daha fazla oranda metilcıva birikir. Bu bileşik, çevrede en çok karşılaşılan organik cıva bileşiğidir ve besin yoluyla insanlarda da birikir. İnsanların birinci derecede cıvaya maruz kaldıkları besin maddesi metilcıva içeren midye ve balık etidir. Süt ve süt ürünleri cıva yönünden risk taşımamakta ve ortalama cıva içeriğinin 0,05-1,5 µg/kg düzeyinde olduğu bildirilmektedir. Cıva ile ilgili endüstri kollarında, cıva içeren atıkların bulunduğu sahalarda, termik santrallerde çalışanlar ve bu tür tesislerin yakınlarında oturanlar ile cıva konsantrasyonu yüksek sularda yaşayan deniz canlılarını sıklıkla tüketen kişilerin bünyesindeki cıva miktarları tehlikeli sınırlar üzerine çıkabilir. (Vural, 1993; Kınık vd., 2001; Güven vd, 2004; Özmert, 2005).

Kapalı denizler ve iç sular, kirlenmeyi kolaylaştıran organik maddeler yönünden daha zengin, pH değerleri bakımından daha uygun ve kirliliklerin arınma imkanlarından yoksun kaldıkları için özellikle cıva ile kirlenme bakımından açık denizlere göre daha risklidirler. Ayrıca endüstriyel kuruluşların büyük bir kısmı bu tip denizlerin çevresinde toplanmakta ve bunların bir kısmı atıklarını hiç bir işleme tabi tutmadan denize boşaltılmaktadırlar. Bu şekilde meydana gelen kirlenmelerin zararlı etkileri esas bulaşma bölgesinden diğer kesimlere de ulaşabilmektedir (Şanlı,1976; Baş ve Demet, 1992; Vural, 1993; Güven vd, 2004).

Gıda maddelerindeki cıva, metalik (elemental form), organik ve inorganik formda bulunabilir. Cıva formlarının toksisitesi, cıvanın kimyasal formu, maruz kalma dozu ve süresi, maruz kalma şekli (yeme, soluma, enjeksiyon, dokunma) ve insanın kişisel özelliklerine (yaş, sağlık) göre farklılıklar gösterir (Anonymous, 2000 a; Özmert, 2005).

Cıva bileşikleri sinir sistemi, beyin ve böbreklerde önemli hasarlara neden olmaktadır. Cıva bileşiklerinin sinir sistemi, beyin ve böbrekler üzerindeki etkileri

vücuda alındıktan sonraki süreçte ulaştıkları ve etkiledikleri sistemlere göre değişmektedir. Metalik ve metil cıva vücuda alındığında kana karışarak beyine kadar gider ve beyinde akümüle olur. Buna karşın inorganik cıva beyine gidemez ve böbreklerde akümüle olarak böbreklerin çalışmasını engeller. Özellikle, cenin, bebek ve çocukların gelişmekte olan sinir sistemleri metilcıvadan çok etkilenir. Metilcıva vücuttan tabii olarak bir miktar atılabilir. Ancak önemli ölçüde bir azalma sağlanabilmesi için aylar, hatta yıllar gerekebilir. Çevrede ve hayvan dokularında kolaylıkla oluşabilen alkilcıva bileşikleri toksikolojik açıdan önemlidir ve cıvanın en toksik formudur. Kısa süreli yüksek dozda cıvaya maruz kalınması sonucunda ağız, burun mukozası, solunum yolları mukozası ve akciğerlerde doku harabiyetine neden olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında cıva konsantrasyonunun vücutta yükselmesi, tansiyon yükselmesine, kalp krizine, derilerde kızarıklık ve yaraların oluşması ve gözlerin zarar görmesine neden olabilir (Vural, 1993; Güven vd, 2004; Özmert, 2005).

Buhar halindeki metalik cıva, rahatlıkla hava pasajlarından geçerek mukozalara girmek suretiyle kana geçebilmekte ve hızla organizmanın tüm doku ve organlarında dağılıma uğramaktadır. Elementel cıva, solunum yolu ile absorbe olur. Cıva buharları, monoatomik yapıda (Hg) olduğu ve lipidde çözüldüğü için organizmada depolanabilir. Elementel cıva gastrointestinal sistem ve mukoz membranlardan kolayca absorbe olur. Kanda HgO (elementel cıva) şeklindeki cıva kan-beyin bariyerini geçebilmektedir. Hücresel absorpsiyon sonrası HgO hızlı olarak iyonlara okside olur (Hg^{2+}). Organik cıva bileşikleri de bir miktar Hg^{2+} ye oksitlenir. Bu iyonlar vücutta cıva bileşiklerini meydana getirirler. Bu absorbe edilen cıva, oksidasyon işlemleriyle idrar ve dışkı yoluyla dışarı atılır. Saç analizi cıva ölçümü için iyi bir yöntemdir. (Şahan ve Başoğlu, 2003; Güven vd, 2004; Özmert, 2005).

Kronik zehirlenmede sinir sistemi ve böbreklerde kalıcı hasar oluşabilir. Sık rastlanan bulgular arasında nöropsikiyatrik bulgular, böbrek işlevlerinde bozukluk böbrekte proksimal tubul hasarı sonucu, oligouri, anüri, üremi, proteinüri, bikarbonat düşüklüğü görülebilir ve nefrotik sendrom gelişebilir. Daha seyrek olarak kas felci görülür. Cıva plasentadan geçer, çok küçük miktarda cıvayla

kronik olarak karşılaşılan gebelerde fetus olumsuz etkilenebilir (Sağlık Bakanlığı, 2007).

Metalik cıva buharlarına akut maruziyet ölümcül olabilen korrozif bronşit ve pnömoniye neden olabilir. İyileşmeden sonra uzun süreli etkiler gelişebilir. Santral sinir sistemi etkilenecek tremor, aşırı sinirlilik ve duyarlık hali, unutkanlık gibi davranış bozuklukları gözlenen klinik belirtilerdir. Kronik maruziyet sıklıkla merkürializm olarak tanımlanır. Tremor, tiroid büyümesi, taşikardi, düzensiz nabız, gingivitis gelişir. Motor hareketlerin koordinasyon bozukluğu, davranış bozukluğu, sinirlilik hali, hafıza kaybı, depresyon ve delirium merkezi sinir sisteminin etkilenmesi ile gelişen nöropsikiatrik etkilerdir (Baş ve Demet, 1992).

Japonya'nın Minimata yöresinde ortaya çıkan zehirlenme olayları sırasında yapılan epidemiyolojik çalışmalarda tipik zehirlenme belirtileri göstermeyen fakat gebeliği sırasında fazlaca balık yediği tespit edilen 400 anneye ait 22 çocukta mental gerileme konvülsiyon ve serebral felçlerle karakterize beyin hasarları tespit edilmiştir. Bu 22 çocuktan hiçbiri üç yaşından önce emeklememiş, ayağa kalkmamış veya yürümemiştir. Bu tablo "konjenital Minamata hastalığı" olarak tanımlanmıştır. Minamata bölgesinde yaşayan çocukların 13-16 yaşlarındaki değerlendirmelerinde de kontrol grubuna göre IQ düşüklüğü, duyuşal bozukluklar ve konuşma bozuklukları daha çok bildirilmiştir (Şanlı, 1976; Pehlivan vd.,1993; Özmert, 2005).

Diğer bir cıva kaynağı diş dolguları için kullanılan amalgamdır. Amalgam dolgular sürekli elemental cıva buharı salmakta ve bu da akciğerler tarafından solunarak emilmektedir. Salınım çiğneme, fırçalama, sıcak içecek tüketimi ve ağız solunumu sırasında yaklaşık beş kez artmaktadır. Elemental cıva oldukça lipofilik olup, solunan cıvanın %78-80'i emilerek kan dolaşımına katılır. Kan-beyin engeli ve plasentayı geçer. Yüksek doz cıva buharı ile etkilenim pulmoner ödem, solunum sıkıntısı ve ölüme yol açmaktadır. Düşük doz etkilenimde en hassas organlar beyin ve böbrektir. Kaza sonucu orta veya yüksek doz cıva buharı ile etkilenen çocuklarda baş dönmesi, uykusuzluk, periferel nöropati (eldiven/çorap tarzı uyuşukluk ve karıncalanma), tremor ve huzursuzluk görülmektedir. İsveç

sağlık bakanlığı amalgam kullanımını yasaklamıştır. (Baş ve Demet, 1992; Pehlivan vd., 1993; Vural, 1993; Özmert, 2005).

Metalik cıva buharının acil yaşam tehdidi oluşturan miktarı 10 mg/m^3 'tür. Ortamda izin verilebilecek en yüksek cıva (buhar) miktarı $0,1 \text{ mg/m}^3$ 'tür. Cıva klorür en toksik inorganik cıva bileşiklerindedir. Ağız yoluyla alındığında $0,5-2 \text{ g}$ 'ı öldürücüdür. Organik cıvanın öldürücü miktarı $10-60 \text{ mg/kg}$ 'dır. Kronik olarak $10 \text{ } \mu\text{g/kg/gün}$ alındığında ise sinir sistemi ve üreme sistemi üzerine toksiktir. Bütün bunlardan elde edilen sonuçlara göre önerilen güvenli günlük alım miktarı $0,1-0,4 \text{ } \mu\text{g/kg/gün}$ olarak belirlenmiştir (Özmert, 2005; Sağlık Bakanlığı, 2007).

WHO'ya göre elemental cıva buharına uzun süreli maruziyette tolere edilebilen konsantrasyonu $0,2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ iken, günlük beslenme ile alınabilecek haftalık tolere edilebilir cıva $2 \text{ } \mu\text{g/kg/vücut ağırlığı}$ dır (Anonymous, 2009 c).

IARC tarafından metilcıva bileşikleri, grup 2B yani insanda muhtemelen karsinojenik etkili olanlar grubunda, cıva ve inorganik cıva bileşikleri ise grup 3 yani insandaki karsinojenik etkileri yönünden sınıflandırılabilir olmayanlar grubunda değerlendirilmiştir (IARC, 1993).

Bugüne kadar cıva ile kontamine olmuş gıda maddelerinin tüketilmesi sonucu bir çok zehirlenme olayı rapor edilmiştir. Bu olayların en önemlileri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Cıva içeren gıdaların tüketimi sonucu görülen bazı zehirlenme olayları (Vural, 1993).

Yer	Yıl	Gıda	Cıva formu	Zehirlenen sayısı	Ölü sayısı
Japonya, Minamata	1953-1970	Deniz mahsulleri	Metil cıva	700	46
Japonya	1953-1970	Deniz mahsulleri	Metil cıva	48	6
Pakistan	1961	Buğday	Fenil cıva asetat, Etil cıva	34	5
Guatemala	1965	Buğday	Metilcıva	45	36
Irak	1971-1972	Buğday	Etilcıva	6530	459
Gana	-	Mısır	Etilcıva klorit	65	17
ABD	1969	Domuz eti	Metilcıva	7	3

2.1.2.5 Bakır (Cu)

Bakır çok iyi derecede elektrik ve ısı iletkenliğine sahip aşınmaya ve korozyona karşı dirençli aynı zamanda çekilebilme ve dövülebilme özellikleri olan bir metaldir ve bu özelliklerinden dolayı endüstri ve sanayide çok geniş kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vd.) değişik amaçlı kullanılmaktadır (Anonymous, 1998; DPT, 2001; Kartal vd., 2004).

Bakır, doğada genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks halde bulunur. Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya havayla yayılır. Kirlenmeye neden olan sanayi birimine yakın bölgelerde havadaki bakır konsantrasyonu yüksek iken uzaklaştıkça konsantrasyon azalır. Bakır aynı zamanda suda çözünerek de geniş bir alana dağılabilir. Endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg/l ve tatlı suda ise 1-20 µg/litre'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çökelir ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16-5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2-740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir (Anonymous, 1998; DPT, 2001; Kartal vd., 2004).

Bakır insanlar ve hayvanlar için gerekli bir iz elementtir. Bu yüzden demir ve çinkodan sonra vücutta en fazla bulunan iz elementtir. Vücutta bakır Cu^{1+} (cuprous) ve Cu^{2+} (cupric) formlarında değişkenlik gösterirken, büyük çoğunluğu Cu^{2+} formundadır. Bakır oksidasyon ve redüksiyon tepkimelerinde kolaylıkla elektron alıp veren, katalitik etki gösteren son derece önemli bir elementtir. Bunun yanında serbest radikallerin uzaklaştırılmasında da rol oynamaktadır. Bakır proteinlerin görevlerinde kilit rol onamakta ve proteinlere diğer elementlerden çok daha kuvvetle bağlanmaktadır (Copper Development Association, 1984; Anonymous, 1998; Kınık vd., 2001).

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Hastanelerde özellikle de kemoterapi almış kanser hastalarının tedavi edildiği (kemoterapi bağışıklık sistemini zayıflattığından vücut mikroplarla savaşılamaz ve kişi kolay enfeksiyona yakalanır) bölümlerde kapı kolları, musluklar, kıyafet askıları, tuvalet klozet kapakları ve elektrik düğmeleri gibi elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılarak ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılmasının engellenmesinde ve hastane enfeksiyonlarının azaltılmasında kullanılmıştır (Kartal vd., 2004; Casey et al., 2008).

Bakır, küproenzimler olarak bilinen ve fizyolojik faaliyetler için hayati önemi olan enzimlerin yapısında bulunan bir metaldir. Bu enzimlerden sitokrom C oksidaz, hücresel enerji üretiminde, lisil oksidaz, güçlü ve esnek bağ dokuların oluşması, kan taşıyıcıları ve kalpteki bağ dokuları arasında bütünlük sağlanmasına yardımcı ve kemik oluşumunda rol oynar. Demirin depolardan diğer bölgelere taşınımı bakır eksikliğinde bozulmaktadır. Bu da bakırın demir metabolizmasında da rol aldığını göstermektedir. Beyin ve sinir sisteminin normal fonksiyonları için gerekli reaksiyonlar bakıra bağlı enzimler tarafından katalizlenmektedir. Miyelin kılıfı fosfolipidlerden oluşmuştur ve miyelin sentezi sitokrom C oksidaz enzimi aktivitesine bağlıdır. Tirozinaz enzimi melanin pigmenti oluşumu için gereklidir. Melanin pigmenti, melanocytes olarak adlandırılan hücrelerde oluşur ve bu pigment saç, deri ve gözlerin renklenmesinde rol oynar. Superoxide dismutase (SOD) enzimi serbest radikallerin hidrojen perokside dönüşmesinin katalizlenmesinde bir antioksidan olarak görev alır. Daha sonradan hidrojen peroksit diğer antioksidan enzimlerin yardımıyla suya indirgenir. Bakır içeren seruloplazmin proteini kan serumunda antioksidan olarak görev alır. Hücresel bakır, özel genlerin yazılımını artırarak veya engelleyerek protein sentezini etkileyebilir (Copper Development Association, 1984; Anonymous, 1998).

Bakır için FAO/WHO'nun enson 1982'de tavsiye ettiği değer "günlük beslenmeyle alınması gereken en az miktar/günlük tolere edilebilir miktar" Provisional daily dietary requirement/maximum tolerable daily intake (PMTDI), 0,05-0,5 mg/kg vücut ağırlığı şeklindedir (Anonymous, 2001 b). WHO vücut fonksiyonlarının normal ihtiyaçları için günlük 1-3 mg bakır alınmasını tavsiye ederken ABD (RDA: Recommended Dietary Allowance) günlük tavsiye edilen alınması gerekli bakır miktarını yetişkinler için 0,9 mg, hamile kadınlar için 1,0 mg ve emziren anneler için 1,3 mg olarak belirlemiştir. İngiltere ise günlük olarak alınması gerekli bakır miktarını 1-3 yaş arası çocuklar için 0,4 mg, yetişkinler için 1,2 mg olarak açıklamıştır. WHO/FAO günlük olarak, yetişkin erkekler için 12 mg ve kadınlar için 10 mg'dan fazla bakır alınmaması gerektiğini açıklamışlardır (Copper Development Association, 1984; Anonymous, 2009 a).

Bakır bitkisel ve hayvansal birçok gıdanın bileşiminde bulunur. Kabuklu deniz hayvanları, karaciğer, böbrek, yumurta sarısı, kurutulmuş meyveler, ceviz, fındık, çikolata, kakao bakır yönünden zengindir. Tahıllar, şeker ve süt ise bakır yönünden fakirdir. Bitkilerin bakır düzeyi yetiştirildikleri topraklardaki bakır miktarından etkilenmektedir (Copper Development Association, 1984; Anonymous, 1998; Turgut vd., 2000; Kartal vd., 2004).

Uzun süreli 50 mg/gün ve daha fazla miktarlarda çinko alımı bakır emilimini azaltmakta ve bu durum bakır eksikliğine neden olmaktadır. Molibdenin de bakır emilimi üzerine antagonistik bir etkisi bulunmaktadır (Copper Development Association, 1984; Anonymous, 1998).

Klinik olarak bakır eksikliği çok yaygın değildir. Bakır eksikliğin de anemi ve nötropeni (nötrofil olarak bilinen beyaz kan hücre sayısında azalma) meydana gelir. Bu da vücudun hastalıklara karşı direncinin düşmesine neden olur. Bunun yanında bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar görülebilir. Bakır vücut fonksiyonları açısından öneminin yanında özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Bakır eksikliği nedeniyle bakıra bağımlı enzimlerin fonksiyon bozukluğu ile ortaya çıkan bir hastalık vardır ki, Menkes sendromu (Menkes

kinky hair sendromu), olarak bilinen bu hastalık erken çocukluk döneminden itibaren bulgu veren X kromozomuna bağlı resessif geçiş gösteren, ilerleyici nörodejeneratif bir hastalıktır. Hastalığın klasik formunda ağır nörolojik bulgular görülmekte ve genellikle ilk yıllarda hasta yaşamını yitirmektedir. Hastalarda saç renginde açılma, büyümede yavaşlama, vücut ısısında düşme, deri esnek kısımlarında sarkma, konvulsiyon ve titremeler, kemik deformasyonu ve beyinde dejenerasyonlar gibi belirtiler görülür (Copper Development Association, 1984; Anonymous, 1998).

Bakır vücuda sindirim, solunum ve deri yoluyla alınır. Bakır içeren toz ve dumana maruz kalan işçilerin akciğerlerindeki bakır konsantrasyonu tehlikeli düzeylere ulaşabilir. Bakır, vücuda alındığında emilerek kan dolaşımı yoluyla dokulara da dağılır. Vücut kan dolaşımına yüksek miktarlarda bakır girişini son derece iyi bloke eder yani normal şartlarda sağlıklı kişilerde vücut bakırını iyi tolere eder. Bakırın büyük bölümü safra ve dışkı yoluyla vücudu terk ederken daha az olarak idrarla çok az miktarı da ter ile vücuttan atılmaktadır. Bakırın vücuttan atılması birkaç gün sürer. Genelde vücutta kalan bakır miktarı sabittir yani vücuda giren bakır miktarı ile vücudu terk eden bakır miktarı birbirine eşittir. Ağız yoluyla alınan bakır ince bağırsaktan emilir. Vücutta en çok bakır içeren dokular sırasıyla karaciğer, kalp, beyin ve böbreklerdir. Vücuttaki toplam bakırın yarısı kas ve kemiklerde bağlı olarak bulunmaktadır (Copper Development Association, 1984; Anonymous, 1998; Turgut vd., 2000; Kınık vd., 2001).

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya yiyecek ve içeceklerin bakır içeren kaplarda saklanması ile veyahutta kasten bakır tuzlarının yutulması ile zehirlenme gerçekleşir. Akut bakır zehirlenmesinde tükürük salgısı artışı görülür. Sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından dolayı mide ağrıları, kusma, bulantı ve ishal gibi belirtiler görülür. Ayrıca alınan doza bağlı olarak koma ve ölüme görülebilir. Bağırsaktan bakır emilimi artarsa “Wilson hastalığı” şekillenir. Yüksek miktarda emilen bakır, beyin ve karaciğerde depolanarak önemli zararlara neden olabilir. Ayrıca alınan doza bağlı olarak koma ve ölüme görülebilir (Copper Development Association, 1984; Kartal vd., 2004; Sağlık Bakanlığı, 2007).

Sütteki bakır düzeyinin artması sağlık yönünden risk oluşturmasından ziyade teknolojiye yağ oksidasyonuna sebep olarak süt ve süt ürünlerinin tat ve aromasını değiştirmesinden dolayı önemlidir. Bakır, oksijen varlığında süt ve süt ürünlerinde oksitlenmiş tada sebep olan yağ oksidasyonunu katalizler. Kontamine olmamış sütte ortalama bakır düzeyi 0,02-0,05 mg/kg düzeyindedir. FAO/WHO tereyağ, peynir altı suyundan elde edilmiş tereyağ ve saf süt yağı için bakır maksimum limitlerini 0,05 mg/kg olarak belirlemiş, diğer süt ve süt ürünleri için limit belirlememiştir.

2.1.2.6 Çinko (Zn)

Çinko doğada diğer metallere (Pb, C, Cd, Fe) sülfid halinde assosiyeye halde bulunur. Otomotiv, akü, cam, kağıt, çimento, metal, demir, bronz, boya, petrol, plastik, sentetik madde, galvanize sac ve çelik gibi çeşitli endüstrilerde, deri kremleri, losyonları, antiseptikler ve insülin preparatları gibi tıp alanında ve azotlu gübre, fungusit ilaçlar gibi tarım ürünleri alanında geniş kullanım imkanı bulmuştur. Ayrıca demir konstrüksiyon malzemelere kıyasla daha elektronegatif olduklarından çelik yapıların korozyondan korunması için çinko kaplamalar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Anonymous, 1998; Vural, 1993; Kartal vd., 2004; Boğa, 2007).

Çinko, istiridye, midye, salyangoz, yengeç ve balık gibi deniz ürünlerinde, karaciğer, böbrek, kas etinde, süt ve süt ürünlerinde ve içme suyunda yüksek miktarda bulunur ve biyoyararlılığı yüksektir. Kabuklu yemişler, kepek, buğday unu, ekmek ve lahana, gibi bitkisel ürünler de yüksek miktarda çinko içermesine rağmen biyoyararlılığı düşüktür, ancak hayvansal proteinlerle birlikte alınırlarsa düşük olan biyoyararlılıkları artmaktadır. Bazı besinler, vitaminler ve mineraller çinko emilimini etkileyerek çinko eksikliği veya fazlalığına neden olabilirler. Fitatlar, fosfatlar, lifli besinler, kalsiyum, oksalat, bakır, kadmiyum, inorganik demir, kalay ve toprak, çinko emilimini azaltırken; proteinler, şarap, metiyonin, D vitamini, B6 vitamini ve D-penisilamin çinko emilimini artırır (Baş ve Demet, 1992; Anonymous, 1998; Turgut vd., 2000; Belgemen ve Akar, 2004; Haas, 2006).

Çinko için FAO/WHO'nun enson 1982'de tavsiye ettiği "günlük beslenmeyle alınması gereken en az miktar/günlük tolere edilebilen miktar değeri" Provisional daily dietary requirement/maximum tolerable daily intake (PMTDI) 0,3-1 mg/kg vücut ağırlığı düzeyindedir (Anonymous, 2001 b).

Çinko, organizma için esansiyel bir mineraldir. Optimal sağlık için her gün belirli miktarda alınması gereken biyolojik bir eser elementtir. Tüm organlar, dokular ve vücut sıvılarında yer alırlar. Önemli proteinlerin yapısına girer, proteinler için yapısal destek sağlar, enzimlerin aktif bölgelerine bağlanır, enzimlerin katalitik bölgelerinde anahtar rol oynarlar. Biyolojik membranların ve iyon kanallarının stabilitesini ve bütünlüğünü korur, nükleik asit veya diğer gen düzenleyici proteinlerde yapısal element olarak rol oynar ve bağlandığı proteini dayanıklı hale getirirler. Ayrıca karbonhidrat, protein, lipid, nükleik asit, hem sentezi, gen ekspresyonu, üreme ve embriyogeneziste de önemli görevleri vardır. Hücrelerin yapısal ve fonksiyonel bütünlüğü için kritik rol oynar, ultraviyole radyasyondan korur, yara iyileşmesini kolaylaştırır, immün ve nöropsikiyatrik fonksiyonlara katkıda bulunur, kanser ve kardiyovasküler hastalık riskini azaltırlar. Yaklaşık olarak 300'den fazla enzim ve protein metabolizmasında rol alırlar. Total olarak vücutta 2 ile 4 gram çinko bulunmaktadır (Belgemen ve Akar, 2004; Haas, 2006).

Çinko eksikliği, büyümenin hızlı olduğu dönemler, hamilelik ve yaşlılık gibi fizyolojik nedenlerle olabildiği gibi karaciğer hastalıkları ve malabsorbsiyon sendromları gibi patolojik nedenlerle de olabilir. Ayrıca yemeklerin yanlış pişirilmesi sonucu besin değerlerini kaybetmesi, alkol ve stresde çinko eksikliğine neden olabilir. Eksikliğinde, iskelet olgunlaşmasının gecikmesi, büyüme geriliği ve mineralizasyon bozukluğu, düşük doğum ağırlığı, doğum sonrası büyüme yavaşlığı, hipoaktivite, hipokromik mikrositik anemi, cinsel gelişmenin gecikmesi, yetişkinlerde ise sperm sayısı azlığı, hipogonadizm, hepatosplenomegali, parakeratoz, alopesi, yara iyileşmesinde gecikme, konjenital anomaliler, intrauterin büyüme geriliği, hücresel bağışıklık zayıflaması sonucu enfeksiyonlara duyarlılıkta artış, bozulmuş nörofizyolojik performans ve koku-tat duyusu bozukluğu halsizlik, yaraların geç iyileşmesi, saçlarda zayıflama ve

dökülme, tırnaklarda beyazlama gibi klinik bulgular ortaya çıkar (Baş ve Demet, 1992; Belgemen ve Akar, 2004; Kartal vd., 2004; Boğa, 2007).

İnsanlarda çinko metabolizmasındaki bozukluk sonucu ortaya çıkan Akrodermatitis Enteropatika otosomal resesif kalıtsal bir hastalıktır. Nadir olarak görülen bu hastalıkta vücuttaki tüm çinko depolarında kayıpla birlikte görülen ağır bir çinko eksikliği vardır. Semptomlar nonspesifiktir ve sıklıkla farkedilmez. İştahsızlık, ağır çinko eksikliğinin en erken semptomlarından. İştahsızlığı, koku ve tat duyusu bozukluğu, kişilik değişiklikleri izler. Dermatit, ishal, gelişme geriliği, hipogonadizm, duygusal değişiklikler, irritabilite, titremeler, depresyon, göz enfeksiyonları, immün fonksiyonlarda azalma, enfeksiyonlara duyarlılık artışı ve ölüm ortaya çıkan klinik bulgulardır. Çinkonun ince barsak mukozasından emilimindeki azalmanın bu genetik hastalıktan sorumlu olduğu düşünülmektedir (Belgemen ve Akar, 2004; Haas, 2006; Boğa, 2007).

Çinkonun DNA polimeraz ve timidin kinaz gibi birçok enzimin kofaktörü olması nedeniyle çinko derişimindeki hafif artış, DNA sentezini uyarmaktadır. Çinkoda büyük eksiklik ve fazlalıklar ise DNA sentezinde inhibisyona neden olmaktadır. Memelilerde çinko eksikliği deri ve immün sistemde hayli etkilidir (Boğa, 2007).

Çinko, pek çok besin maddesinde, suda, havada ve kısacası çevrede hemen her yerde bulunan bir metaldir. Galvanize kaplardaki içeceklerden ve asidik gıdalardan insanlara geçebildiği gibi, çevresel kirlenmenin bir sonucu olarak deniz ürünlerinden de insanlara ulaşabilir. Yapılan çalışmalar deniz ürünlerinde önemli düzeyde çinko bulaşısı olabileceğini göstermektedir (Baş ve Demet, 1992; Vural, 1993).

Gıdalarla alınan çinkonun yaklaşık %20-40'ı incebarsak mukozasından emilir, bunun %70'i dışkı ile kalanı idrar ve ter ile atılır. Çinko metabolizmasında rol oynayan başlıca organ karaciğerdir. Çinkonun dokulardaki konsantrasyonu genellikle değişiktir. Vücutta alıkonan çinkonun yaklaşık %40'ı karaciğerde kalanı ise, deri, saç, kan, kemikler, böbrekler, pankreas, kaslar ve iç organlarda bulunmaktadır. Karaciğerde aşırı çinko alımı sonucu biriken çinkonun %25'i beş

gün içerisinde karaciğerden uzaklaştırılabilmektedir. Aşırı çinko alımına bağlı zehirlenmeler yaygın değildir. Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan ziyade yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{+2} yüzünden değil anyonik CrO_4^{-2} bileşeni sebebiyledir (Baş ve Demet, 1992; Vural, 1993; Kartal vd., 2004).

Endüstriyel alanlarda çinko dumanının inhalasyonu sonucu önemli bozukluklar oluşur. Bu durum özellikle çinko oksit dumanı için söz konusudur. Bunun yanında diğer metal dumanlarının inhalasyonu neticesinde de benzer bozukluklar görülebilmektedir. Sözkonusu bozukluklar genellikle 4-8 saat sonra ortaya çıkar. Ateş, terleme ve üşüme ile karakterizedir. Çinko tuzlarının hayvanlara değişik yollarla uygulanması sonucu karsinogenik etkisi görülmemiştir (Baş ve Demet, 1992).

2.1.3 Süt, su ve yemlerde ağır metaller ve yapılan çalışmalar

Sütte ağır metal ve diğer iz elementlerin miktarları oransal olarak sabit olup bir insanın fizyolojik gereksinimlerini karşılayacak düzeylerde olmadığı gibi toksikasyonlara neden olabilecek düzeylerde de değildir. Ancak kontamine olmuş hayvan yemleri ve içme sularının süt hayvanları tarafından tüketilmesi neticesinde veya uygun olmayan ekipmanlardan bulaşma ile oransal artışlar görülebilir ve toksikasyonlara sebep olabilir (IDF, 1992).

Gıda güvenliği ve insan sağlığı açısından tehlikeli olan başlıca elementler arsenik, cıva, kurşun, kadmiyum vb.dir. Bakır, demir, selenyum ve çinko gibi iz elementler ise vücutta fizyolojik olayların gerçekleşmesi için hayati önem taşırlar ve eksikliğinde çeşitli fizyolojik bozukluklar meydana gelir. Fakat bu iz elementler yüksek konsantrasyonlarda vücuda alınırlarsa toksik etki gösterip zehirlenmelere sebep olabilirler. Ayrıca demir, bakır gibi bazı elementlerin oranındaki artışlar katalitik etkilerinden dolayı süt teknolojisinde bazı tat ve aroma bozukluklarına da yol açabilmektedir (Kınık vd., 2002).

Araştırma sonuçlarına göre süt ineklerinde arsenik, kadmiyum, kurşun ve cıva için ortalama günlük alım miktarları (15 kg yeşil yem, 3 kg konsantre kaba yem hesabıyla) kadmiyum için 2 mg, kurşun için 50 mg, cıva için 0,2 mg ve arsenik için 3,4 mg olarak belirtilmektedir (Kınık vd., 2002). Yemle alınan kurşun, kadmiyum, arsenik ve cıvanın süte geçiş oranları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Yemle alınan kurşun, kadmiyum, arsenik ve cıvanın süte geçiş oranları (Kınık vd., 2002).

Element	Yemle Alım (μg)*	Sütteki Miktarı ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Sağılan Sütteki Miktar (μg) **	Süt/Yem Oranı
Kadmiyum	2000	0,20	4,0	1/500
Kurşun	50000	5,0	100	1/500
Cıva	200	>1,0	>20	1/10
Arsenik	3400	>1,0	>20	1/170

* Günde 15 kg yeşil yem ve 3 kg kaba yem tüketimi baz alınmıştır.

** Günlük 20 kg süt verimi üzerinden hesaplanmıştır.

Ülkemizin 9 ayrı yerleşim biriminden toplanan inek sütlerinde grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılan analiz sonucunda bölgelere göre ortalama kurşun miktarları $8,52 \pm 1,64 \mu\text{g}/\text{l}$, ortalama kadmiyum miktarları $1,09 \pm 0,33 \mu\text{g}/\text{l}$ bulunmuştur (Aktan vd., 1991). Çizelge 2.3’de ise çeşitli ülkelerde sütlerde bulunan kurşun ve kadmiyum değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.3 Çeşitli ülkelerde sütlerde bulunan kurşun ve kadmiyum değerleri (Aktan vd., 1991).

Ülkeler	Kurşun $\mu\text{g}/\text{l}$		Kadmiyum $\mu\text{g}/\text{l}$	
	Ortalama	en az-en çok	ortalama	en az-en çok
İsveç	2,0	1,0-3,3	<0,20	<0,20-<0,20
Almanya	1,8	0,9-4,1	0,05	0,02-0,20
Kanada	1,1	0,01-2,5	0,10	0,005-0,70
Avusturya	2,4	0-35	0,10	0-3,4
Danimarka	0,9	<0,7-2,5	<0,03	<0,03-0,055
A.B.D.	9,1			
Hindistan	11,1			
Norveç		5,0-8,0		<0,5-1,9
Türkiye	8,5	6,1-10,5	1,09	0,7-1,8

Edirne yöresi sütlerinde bazı ağır metal içeriklerinin incelenmesi için yapılan çalışmada kurşun tespit edilememiş, bakır en düşük 193 µg/l, en yüksek 2356 µg/l değerlerinde tespit edilmiştir (Şeren, 1993).

Ayar ve arkadaşlarının Konya yöresi sütlerinde inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) cihazı ile yaptıkları çalışmada buldukları ortalama ve en düşük-en yüksek değerler arsenik için $0,020 \pm 0,037$ mg/kg (0,00-0,08), kadmiyum için $0,017 \pm 0,010$ mg/kg (0,00-0,03), kurşun için $0,103 \pm 0,14$ mg/kg (0,07-0,11) ve selenyum için $0,232 \pm 0,124$ mg/kg (0,00-0,35) düzeylerindedir (Ayar vd., 2007).

Yine ülkemizde yapılan bir çalışmada analiz edilen Aytaç, Ülker ve Danone markalı pastörize süt numunelerinin hiçbirinde kurşun tespit edilememiştir (Laçin, 2005).

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

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

İspanya'da potansiyometrik stripping ile gerçekleştirilen çalışmaya göre sütlerde Cd $24,73 \pm 0,020$ µg/kg, Pb $27,35 \pm 0,033$ µg/kg ve Cu $20,14 \pm 0,020$ µg/kg bulunmuştur (Munoz and Palmero, 2004).

İspanya'da hydride generation atomic fluorescence spectrometry ile gerçekleştirilen çalışmaya göre ticari olarak satın alınan sütlerde As değerleri en düşük $3,2 \pm 0,3$ µg/kg ve en yüksek $11,3 \pm 0,2$ µg/kg sınırları arasında tespit edilmiştir (Cava-Montesinos et al., 2004).

İspanya’da yapılan başka bir çalışmaya göre sütlerde Zn 4631 µg/l, Cu 51,8 µg/l, Pb 5,23 µg/l ve Cd 0,40 µg/l olarak tespit edilmiştir (Sola-Larranaga and Navarro-Blasco, 2009).

İtalya’da çiftliklerden toplanan 12 inek sütü ve 6 manda sütü numunesinde yapılan analizler neticesinde inek sütünde ortalama 3814 µg/kg, manda sütünde ise 6488 µg/kg çinko değeri tespit edilmiştir (Benincasa, 2008).

Romanya’da süt tozu, taze inek sütü ve üç ayrı marka pastörize süt ile yapılan araştırma sonuçlarında Çizelge 2.4’deki değerler tespit edilmiştir. Çalışmada numune hazırlama kül yöntemi ile analizler ise ICP-AES cihazı ile yapılmıştır (Birghila et al., 2008).

Çizelge 2.4 Romanya’da bazı süt ürünlerinde Cd, Pb, Cu ve Zn değerleri (Birghila et al., 2008).

Element	Süt Tozu µg/kg	İnek Sütü µg/kg	Pastörize Sütler µg/kg		
			Brenac	La Dorna	Daimi
Cd	0,001	0,004	0,005	0,004	0,003
Pb	0,16	0,12	0,04	0,11	0,04
Cu	540	170	100	80	160
Zn	3240	980	1540	520	480

İtalya’da koyun sütlerinde grafit fırınlı AAS’de yapılan çalışmada kuru madde ağırlığı üzerinden saptanan ortalama değerler Cd $0,07 \pm 0,019$ mg/kg ve Pb $0,18 \pm 0,069$ mg/kg’dir. Otomatik cıva analizöründe yapılan Hg değeri ise $0,002 \pm 0,005$ mg/kg’dir. Aynı çalışmada kuru madde ağırlığı üzerinden bulunan Cr, Cd, Pb ve Hg değerleri mg/kg olarak sırasıyla taze peynirde, $0,46 \pm 0,042$, $0,19 \pm 0,114$, $0,47 \pm 0,365$, $0,008 \pm 0,0005$, olgunlaşmış peynirde ise $0,47 \pm 0,102$, $0,11 \pm 0,041$, $0,58 \pm 0,271$, $0,0014 \pm 0,0001$ ’dir (Anastasio et al., 2006).

İspanya’da farklı sütlerle yapılan çalışmada insan sütünde 2,70 µg/l (0,6–11,3, n:55), çiğ sütte 4,88 µg/l (0,7–23,1, n:47), pastörize sütte 4,30 µg/l (3,4–5,9, n:6), keçi sütünde 7,81 µg/l (1,0–18,4, n:38) ve toz bebek mamalarında 3,81

$\mu\text{g/kg}$ (3,4–4,1, n:5) Cd saptanmıştır. Yine aynı çalışmada insan sütünde 8,34 $\mu\text{g/l}$ (0,1–32,3, n:55), çiğ sütte 14,82 $\mu\text{g/l}$ (1,3–39,1, n:28), pastörize sütte 10,25 $\mu\text{g/l}$ (6,9–19,6, n:6), keçi sütünde 11,86 $\mu\text{g/l}$ (0,4–38,5, n:36) ve toz bebek mamalarında 8,30 $\mu\text{g/kg}$ (5,1–10,6, n:5) Pb saptanmıştır (Rodríguez-Rodríguez et al, 1999).

Güney Afrika'da inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) cihazı ile yapılan çalışmaya göre çiğ sütte Cd tespit edilememiş ve analizi yapılan 24 adet süt numunesinin tamamında LOD (limit of detection) değeri olan 0,006 $\mu\text{g/l}$ 'nin altında sonuçlar bulunmuştur. Pb için ise kurumadde ağırlığı üzerinden en düşük değer olarak 0,136 $\mu\text{g/l}$ LOD değerinin altında sonuçlar bulunmuşken, en yüksek değer olarakta 19,7 $\mu\text{g/l}$ değer tespit edilmiştir (Ataro et al., 2008).

Hindistan'da maden bölgelerinden temin edilen sütlerde yapılan çalışmada Çizelge 2.5'deki değerler tespit edilmiştir.

Çizelge 2.5 Hindistan'da çeşitli maden sahası bölgelerindeki inek sütü ağır metal seviyeleri (Patraa et. al., 2008).

	Kurşun($\mu\text{g/l}$)	kadmiyum($\mu\text{g/l}$)	bakır(mg/l)	Çinko(mg/l)
Kirlenmemiş bölge	0,25 \pm 0,03	0,033 \pm 0,002	0,101 \pm 0,006	3,95 \pm 0,40
Kapatılmış çinko, kurşun işleme sahası	0,26 \pm 0,047	0,052 \pm 0,005	0,14 \pm 0,007	12,50 \pm 0,73
Fosfat maden ve gübre sahası	0,28 \pm 0,039	0,037 \pm 0,005	0,08 \pm 0,006	6,34 \pm 0,63
Kömür maden ocağı bölgesi	0,35 \pm 0,024	0,057 \pm 0,003	0,08 \pm 0,004	4,79 \pm 0,31
Çelik üretim bölgesi	0,50 \pm 0,04	0,265 \pm 0,02	0,09 \pm 0,006	3,68 \pm 0,25
Alüminyum üretim bölgesi	0,65 \pm 0,020	0,087 \pm 0,003	0,05 \pm 0,006	3,04 \pm 0,25
Kurşun-çinko işleme sahası	0,85 \pm 0,114	0,078 \pm 0,014	0,08 \pm 0,009	6,18 \pm 0,55

Ülkemizde Bursa'da trafik bölgesi, endüstri bölgesi ve kırsal kesimden alınan süt numunelerinde yapılan çalışma sonucunda üç bölgede bulunan ortalama değerler sırasıyla Pb 0,032, 0,049, 0,018 mg/kg ; As 0,05, 0,009, 0,0002 mg/kg ; Zn 4,49, 5,01, 3,77 mg/kg ; Cu 0,58, 0,96, 0,39 mg/kg ; Fe 1,78, 4,27, 1,01 mg/kg 'dir. Yapılan çalışmada süt numunelerinin tamamında Hg tespit edilememiştir (Şimşek vd., 2000).

Çin Halk Cumhuriyetinde yapılan çalışmada Çin ve Japonya'dan temin edilen iki farklı marka ticari ambalajlı süt (Çin 1 ve Çin 2, Japonya 1 ve Japonya 2) ile Çin'in Inner Mongolia bölgesinden toplanan çiğ süt numunelerinde makro element, mikro element ve ağır metal analizleri yapılmıştır. Çin 1, Çin 2, Japonya 1, Japonya 2 kodlu ticari sütler ve Çin'in Inner Mongolia bölgesinden toplanan çiğ sütlerde tespit edilen değerler sırasıyla kurşun $35,01 \pm 8,63$, $32,97 \pm 11,24$, $11,98 \pm 3,27$, $12,95 \pm 2,94$ ve $28,15 \pm 11,23$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, kadmiyum $4,53 \pm 3,01$, $4,25 \pm 3,03$, $1,13 \pm 0,64$, $2,01 \pm 1,06$ ve $4,19 \pm 3,80$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, bakır $0,17 \pm 0,06$, $0,28 \pm 0,06$, $0,23 \pm 0,02$, $0,33 \pm 0,05$ ve $0,17 \pm 0,08$ mg/kg , çinko $3,65 \pm 1,79$, $3,62 \pm 1,66$, $2,72 \pm 0,61$ $3,04 \pm 0,46$ ve $2,38 \pm 0,50$ mg/kg 'dır. Tüm süt numunelerinde arsenik için $0,006$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve cıva için $0,015$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ olan saptama sınırının üzerinde değer tespit edilememiştir (Qin et al., 2009).

Ege Bölgesi'nin ikinci büyük akarsuyu olan Gediz Nehri'nin Manisa bölümünde Kasım 1998 ile Ekim 1999 tarihleri arasında, seçilen beş ayrı istasyondan alınan aylık su örneklerinde ölçülen en yüksek metal iyonu derişimleri Karaçay'da Pb $1,0$ mg/l , İstanbul Köprüsü'nde Cd $0,04$ mg/l , Cu $0,39$ mg/l ve tüm istasyonlarda ortalama Zn $3,15$ mg/l bulunmuştur (Kayar ve Çelik, 2003).

Porsuk Çayı'ndan elde edilen su örneklerinde metal konsantrasyonları, çinko için $10-100$ $\mu\text{g}/\text{l}$, mangan için $20-90$ $\mu\text{g}/\text{l}$, demir için $19-65$ $\mu\text{g}/\text{l}$, nikel için $17,8-65,8$ $\mu\text{g}/\text{l}$, kurşun için $0,09-9,6$ $\mu\text{g}/\text{l}$, kadmiyum için $0,01-8,8$ $\mu\text{g}/\text{l}$, bakır için $0,18-3,69$ $\mu\text{g}/\text{l}$, krom için $0,0067- 0,025$ $\mu\text{g}/\text{l}$ olarak saptanmıştır (Canbek vd., 2007).

Kızılırmak ham suyu ASKİ tarafından alınmış ve analiz için çeşitli kurumların laboratuvarlarına gönderilmiştir. Analizleri yapan laboratuvarlar ve tespit ettikleri ağır metal değerleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Kızılırmak suyunda farklı laboratuvarlarca tespit edilen ağır metal değerleri ve Sağlık Bakanlığı sınır değerleri (ASKİ, 2008).

	ASKİ	DSİ	ODTÜ	Hıfzıssıhha	Gazi	İvedik	Sağlık Bakanlığı
Cd (µg/l)	< 3	< 2		< 0,1	0,018	< 3	5
Hg (µg/l)	< 1		< 1	0,24	0	< 1	1
As (µg/l)	8		<0,1		0	< 1	10
Pb (µg/l)	< 1		<20	2,1	0	< 1	10
Cu (mg/l)	< 0,01	-	<0,005	<0,05	0	< 0,01	2
Zn (mg/l)	0,033					0,08	-

Kesikköprü baraj gölü 1. bölgeden Ankara Tabip Odası tarafından alınan ve ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Analiz Laboratuvarları tarafından yapılan su numunelerine ait analiz sonuçlarına göre As <0,1 µg/l, Hg <1,0 µg/l, Cu <0,005 mg/l, Cd <0,002 mg/l ve Pb <0,02 mg/l değerleri saptanmıştır (Ankara Tabip Odası, 2007).

Ankara'da 2008 yılında İvedik arıtma tesisi çeşmesinden alınan su numunesinde Sağlık Bakanlığı tarafından yapılan analiz sonucunda As 4,0 µg/l, Cd 1,8 µg/l, Pb <2,0 µg/l, Hg <0,2 µg/l ve Cu <0,05 mg/l bulunmuştur (RSHMB, 2008).

Hindistan'da, hava, su ve gıdalardan vücuda giren ağır metal miktarları ile ilgili bir araştırmada Voltametri ve AAS cihazları ile sulardaki Pb, Cd, Cu ve Zn miktarları 1,2 µg/l, < 0,01 µg/l, 5,5 µg/l ve 14,8 µg/l, olarak tespit edilmiştir (Tripathi et al., 1997).

Avustralya'da Sidney şehrinde yeni yapılmış evlerin musluklarından alınan su numunelerinde yapılan ağır metal analizleri sonucunda Cd hariç Pb, Cu ve Zn miktarının suyun alındığı zamanla ilgili bariz olarak azaldığı tespit edilmiştir (Rajaratnam et al., 2002). Musluk açıldığında alınan ilk 125 ml su, sonraki 1000 ml su ve suyu 2 dk akıttıktan sonraki 125 ml su ayrı olarak alınmış ve yapılan analizler sonucunda bulunan Pb, Cd, Cu ve Zn miktarları Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Yeni evlerin musluğundan 3 farklı grupta ile alınan suların Pb, Cd, Cu ve Zn miktarları (Rajaratnam et al., 2002).

Numune tipi	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)
İlk 125 ml su	29±42	0,54±0,36	450±390	270±270
İkincil 1000 ml su	15±27	0,53±0,26	590±490	33±46
2 dk akıtıldıktan	3,7±4,1	0,50±0,00	296±54	16±33

İzmir’de yapılan araştırmaya göre Menemen ovasında Gediz nehrinden alınan su numunelerinin yapılan analizleri sonucunda Cu 0,017 mg/l, Cd 0,005 mg/l ve Pb 0,03 mg/l olarak tespit edilmiştir (Bakaç ve Kumru, 2000).

İngiltere’de yapılan araştırmaya göre sığır süt yemi ve sığır besi yeminde yapılan çalışmada tespit edilen ağır metal değerleri Çizelge 2.8’de verilmiştir (Nicholson et al, 1999).

Çizelge 2.8 Süt ve besi sığırı yemi ağır metal ortalama değerleri (mg/kg) (Nicholson et al, 1999).

	Yem maddeleri	Zn	Cu	Pb	Cd	As	Hg
Sığır Süt Yemi	Pelet yem	129	42,2	2,00	0,19	0,37	< 0,01
	Mısır Gluteni	91	10,2	2,07	0,12	0,13	< 0,01
	Mineral yemler	2900	1484	5,50	1,79	3,03	< 0,01
	Hububat	26	6,9	1,88	<0,10	0,11	< 0,01
	Silaj	30	6,2	<1,00	<0,10	0,10	< 0,01
	Mısır silajı	29	4,2	<1,00	0,16	<0,10	< 0,01
	Pelet yem	189	34,6	<1,00	0,27	0,49	< 0,01
Sığır Besi Yemi	Yulaf/ Arpa karışımı	39	7,6	1,16	<0,10	<0,10	< 0,01
	Ot	29	6,8	3,64	0,11	<0,10	< 0,01
	Saman	11	3,7	<1,00	0,10	<0,10	< 0,01
	Silaj	38	7,0	1,19	0,10	0,16	< 0,01

ABD’de yemlerde yapılan çalışmada Zn, Cu, As, Cd ve Pb miktarları araştırılmış (Zn ve Cu, ICP OES cihazı ile, As, Cd ve Pb, ICP MS cihazı ile analizlenmiştir) ve bulunan değerler Çizelge 2.9’da verilmiştir (Li et al., 2005).

Çizelge 2.9 Yemlerde saptanan ağır metal miktarları (Li et al., 2005).

Ağır metaller	Rasyon tipi	Ortalama değerler
Zn (mg/kg)	Sığır süt yemi	84
	Sığır süt yemi (ikame)	82
	Düve yemi	66
Cu (mg/kg)	Sığır süt yemi	19
	Sığır süt yemi (ikame)	17
	Düve yemi	22
As (μ g/kg)	Sığır süt yemi	433
	Sığır süt yemi (ikame)	490
	Düve yemi	450
Cd (μ g/kg)	Sığır süt yemi	51
	Sığır süt yemi (ikame)	159
	Düve yemi	63
Pb (μ g/kg)	Sığır süt yemi	97
	Sığır süt yemi (ikame)	259
	Düve yemi	274

Ülkemizde Bursa’da yapılan araştırmada yem maddelerinde tespit edilen Cd ve Pb miktarları ortalama, enaz-ençok değerler olarak Çizelge 2.10’da verilmiştir (Mor, 2005).

Çizelge 2.10 Yem maddelerinde tespit edilmiş Cd ve Pb miktarları (Mor, 2005).

Yem maddeleri	Cd (mg/kg)		Pb (mg/kg)	
	enaz-ençok	ortalama \pm std hata	enaz-ençok	ortalama \pm std hata
Mısır silajı	0,125-0,30	0,18 \pm 0,04	0,428-2,13	0,88 \pm 0,17
Saman	0,055-0,20	0,12 \pm 0,03	0,070-0,40	0,26 \pm 0,08
Sığır yemi	0,107-6,330	2,02 \pm 1,46	0,228-1,97	0,90 \pm 0,52
Yeşil ot	0,135-0,190	0,16 \pm .02	0,250-4,10	2,03 \pm 0,95

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Bu araştırma İzmir ili trafik, sanayi ve kırsal bölgelerinde faaliyet gösteren 3'er çiftlik olmak üzere toplam 9 çiftlikte yürütülmüştür. Trafik bölgesi olarak İzmir'in Kemalpaşa ilçesinde anayola yakın 3 çiftlik, sanayi bölgesi olarak Torbalı ilçesinde sanayiye yakın 3 çiftlik ve kırsal bölge olarak Kiraz ilçesinden 3 çiftlik belirlenmiştir. Araştırmanın yürütüldüğü çiftliklerin yerleşimi Resim 3.1'de gösterilmektedir. Çiftlikler 50 ile 100 baş sağmal ineği olan, otomatik sağım yapılan ve soğutma tankı bulunan işletmelerden seçilmiştir.



Resim 3.1 İzmir İli Kemalpaşa, Torbalı ve Kiraz ilçelerinde numune alınan çiftliklerin yerleşimi.

3.1.1 Süt numunesi

Belirlenen çiftliklerdeki toplama tankından 12 ay boyunca akşam ve sabah sütü ayrı olmak üzere, aylık periyodlarla her ayın 10 ile 20'si arasında 200 ml ve 2 paralel süt numunesi alınmıştır. Böylece üç ayrı bölgede belirlenen toplam 9 çiftlikten her ay 18 adet akşam, 18 adet sabah olmak üzere toplam 36 adet süt numunesi analiz için alınmıştır. 12 ay boyunca temin edilen toplam süt numunesi

sayısı ise 432 adet olmuştur. Bu süt numuneleri tek kullanımlık polietilen numune kaplarına alınmış ve soğuk zincirle laboratuvara nakledilmiştir. Laboratuvara getirilen süt numuneleri analiz için hemen kullanılmayacak ise derin dondurucuda -18°C ' de saklanmıştır.

3.1.2 Yem numunesi

Süt elde edilen hayvanların yediği tam yemlerden, süt alımı ile eşzamanlı olarak 1000 g yem numunesi temin edilmiştir. Böylece üç ayrı bölgede belirlenen toplam 9 çiftlikten her ay 18 adet yem numunesi analiz için alınmıştır. 12 ay boyunca toplam temin edilen yem numunesi 216 adet olmuştur. Yem numuneleri tek kullanımlık şeffaf naylon poşetlere alınmış ve üzerine etiket bilgileri ilave edilerek laboratuvara nakledilmiştir.

3.1.3 Su numunesi

Su numuneleri de hayvanların tükettiği sulardan her ay 200 ml ve 2 paralel olarak, süt ve yem numunesi ile eş zamanlı olarak alınmıştır. Toplam 12 ay boyunca çiftliklerden analiz için temin edilen su numunesi ise 216 adettir. Su numuneleri de tek kullanımlık polietilen numune kaplarına alınmış ve soğuk zincirle laboratuvara taşınmıştır.

3.2 Metot

3.2.1 Kullanılan kimyasallar ve standartlar

Derişik nitrik asit (HNO_3), Suprapur[®]: %65'lik Nitrik asit (Merck 1.00456).

1:10 Nitrik asit çözeltisi: 1000 ml'lik balon jøjeye 500 ml deiyonize saf su konulur. Üzerine 100 ml %65'lik derişik nitrik asit ilave edilir ve deiyonize saf su ile 1000 ml'ye tamamlanır.

%1,5'lik Sodyum hidroksit çözeltisi: 15 g NaOH (Riedel-de Haën[®] 06203) 1000 ml'lik balon jøjede tartılır, üzerine balon jöjenin yarısına kadar deiyonize

saf su ile ilave edilir, çalkalanarak NaOH'in tamamen çözünmesi sağlanır, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1000 ml'ye deiyonize saf su ile tamamlanır.

% 0,4'lük Sodyum borhidrür: 1g NaBH₄ (Merck 1.06371) 250 ml'lik balon jodede tartılır, üzerine balon jopenin yarısına kadar daha önceden hazırlanmış % 1,5'lik NaOH çözeltisi ilave edilir, vortekste iyice karışması sağlanır, % 1,5'lik NaOH çözeltisi ile 250 ml'ye tamamlanır, daha sonra iyice çalkalanarak çözelti hazırlanır. Hazırlanan çözelti kaba filtre kağıdından süzöldükten sonra kullanılır.

Hidrojen peroksit (H₂O₂): %30'luk (Riedel-de Haën® 18312).

Argon gazı: Yüksek saflıkta (%99,999) argon (HABAŞ sinai ve tıbbi gazlar, İzmir) Resim 3.2'de mavi boru ile taşınmaktadır.

Azot gazı: Yüksek saflıkta (%99,999) sıvı azot (HABAŞ sinai ve tıbbi gazlar, İzmir) Resim 3.2'de yeşil boru ile taşınmaktadır.



Resim 3.2 Mavi boru ile argon, yeşil boru ile azot gazı cihaza taşınmaktadır.

%5'lik Potasyum permanganat çözeltisi: 5 g KMnO₄ (Merck 1,05084) 100 ml'lik balon jodede tartılır, üzerine balon jopenin yarısına kadar deiyonize saf su

ile ilave edilir, çalkalanarak KMnO_4 'ün tamamen çözünmesi sağlanır daha sonra 100 ml'ye deiyonize saf su ile tamamlanır.

Kuru hava: Hava kompresörü tarafından üretilen hava, kurutma sisteminden geçirilerek kurutulmuş ve filtrelenmiş olarak cihaza ulaşır (Resim 3.3).



Resim 3.3 Havanın nemini gideren ve filtreleyen aparat.

Ticari standartlar: Çalışmada, Pb (High-Purity Standards 100028-1), Cd (High-Purity Standards 10008-1), As (High-Purity Standards 10003-1), Hg (High-Purity Standards 100033-1), Cu (High-Purity Standards 100014-1) ve Zn (High-Purity Standards 100068-1) standartları kullanılmıştır. Standartlar 100 ml'lik ambalajlarda, 1000 mg/l konsantrasyon, %99,999 saflık ve %2'lik HNO_3 içerisindedir.

3.2.2 Kullanılan cihazlar

Numune hazırlama ve analizler, ISO 9001/2005 ve 17025 Akreditasyon ve kalite belgeli Tarım ve Köyişleri Bakanlığı (TKB) İzmir İl Kontrol Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Numune hazırlama ve analizlerde kullanılan tüm cihazların kalibrasyonları yetkili kalibrasyon firmaları tarafından periyodik

olarak yapılmaktadır. Mikrodalga yaş yakma cihazı ve ICP OES cihazlarının ise verifikasyon testleri periyodik olarak yapılmaktadır.

Terazi: Analitik terazi, hassasiyet: 0,0001 g, kapasite: 220 g (Sartorius, Almanya). Teraziye ait görüntü Resim 3.4’de verilmiştir.



Resim 3.4 Analitik terazi.

Vortex (test tube shaker): TT8 model, 200-2500 1/dk. (ABD), Resim 3.5’de görülmektedir.



Resim 3.5 Vorteks.

Doğrayıcı-parçalayıcı: Waring marka 8011Es model 400 watt (Waring, ABD) doğrayıcı-parçalayıcı Resim 3.6'da görülmektedir.



Resim 3.6 Waring marka doğrayıcı-parçalayıcı.

Su cihazı: Milli-Q saf su cihazı 18,2 M Ω cm (Millipore, ABD) Resim 3.7'de görülmektedir.



Resim 3.7 Milli-Q saf su cihazı.

Mikrodalga yağ yakma cihazı: Mars 5 kapalı sistem yağ yakma sistemi (CEM corporation, ABD). Cihaza ait fotoğraf Resim 3.8’de görülmektedir.



Resim 3.8 Mikrodalga yağ yakma cihazı.

Teflon tüpler: Mikrodalga yağ yakma ünitesinde yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı (1500 psi basınç ve 240 °C) XP-1500 Plus teflon vessel kodlu tüpler (CEM corporation, ABD) kullanılmıştır (Resim 3.9).



Resim 3.9 Mikrodalga yağ yakma teflon tüp seti (teflon kapak ve tüp, silindirik dış zırhı, taşıyıcı ünitesi).

Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry cihazı (ICP OES): Optima 2000DV Dual View + Hidrür sistemi (Perkin Elmer, Almanya). Cihaza ait fotoğraf Resim 3.10’da verilmiştir.



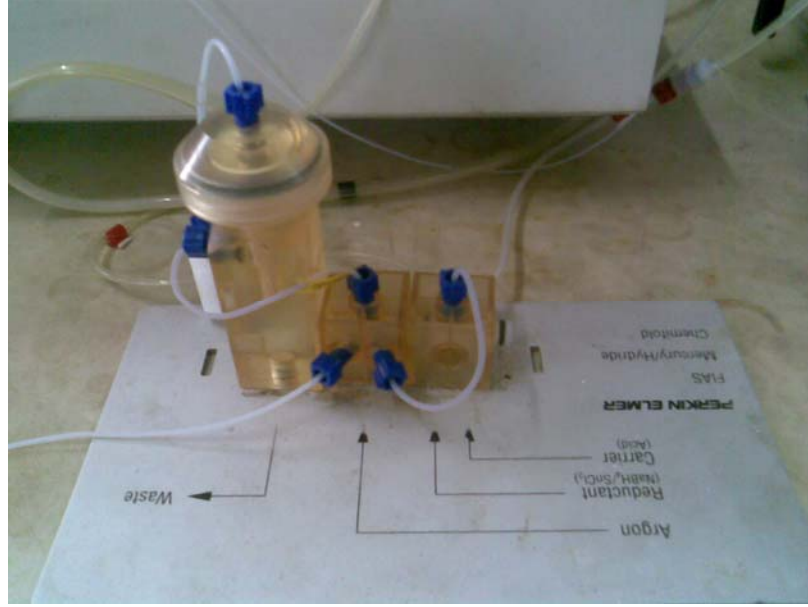
Resim 3.10 ICP OES cihazı.

Otomatik örnekleyici: 157 numune kapasiteli ve ICP OES cihazı ile uyumlu as93f tray kodlu otomatik örnekleyici (Perkin Elmer, ABD) Resim 3.11’de gösterilmektedir.



Resim 3.11 Otomatik örnekleyicinin çalışma anındaki görüntüsü.

Hidrür sistemi: ICP OES cihazı ile uyumlu ve hidrürleştirilmenin gerçekleştirildiği sistem (Perkin Elmer, ABD) Resim 3.12’de gösterilmektedir.



Resim 3.12 Hidrür sistemi.

3.2.3 Analizlerin yapılışı

Süt ve yem numunelerinde EPA metot 3052’ye göre mikrodalga cihazı ile numuneler hazırlanmış (Anonymous, 1996) ve EPA metot 6010 C’ye göre ICP OES cihazı ile analizleri yapılmıştır (Anonymous, 2000 d).

Su numunelerinde, numune hazırlama ve analizler için metot olarak TS EN ISO 11885 kullanılmıştır. Numuneler asitlendirilerek hazırlanmış ve analizleri ICP OES cihazı ile yapılmıştır (TSE, 1998).

3.2.3.1 Numune hazırlama metodu

Çalışmamızda süt ve yem numuneleri mikrodalga cihazı ile EPA 3052 method’a göre (Anonymous, 1996), su numuneleri ise TS EN ISO 11885 metoduna göre (TSE, 1998) derişik nitrik asit ile asitlendirilerek analiz için hazırlanmıştır. Süt ve yem numunelerinin hazırlanmasında İzmir İl Kontrol

Laboratuvar Müdürlüğü'nde rutin olarak kullanılan Mars 5 model kapalı sistem mikrodalga yaş yakma ünitesi kullanılmıştır.

Analiz güvenliği için kullanılan malzemelerin (balon joje, huniler, numune kapları vs.) polietilen ve polipropilen olanları tercih edilmiştir. Çok düşük konsantrasyonlarda çalışıldığından cam ve metal malzeme kullanımından (cam ve metaller bir miktar metal bulaşmasına ve metal adsorblanmasına sebep olabilirler) kaçınılmış ve yüksek saflıkta kimyasal, su, standart ve gazlar kullanılmıştır. Ayrıca bulaşmaların önüne geçmek ve malzemeleri temizlemek için tüm malzemeler önce deterjanlı su ile yıkanmış, Milli-Q saf su cihazından sağlanan deiyonize saf su ile durulanmış, 1:10 HNO₃'li suda bir gece bekletilmiş, saf su ile durulanmış ve oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır. Mikrodalga tüpleri ise içlerine 4 ml su, 9 ml derişik HNO₃ ve 1 ml % 30'luk H₂O₂ ilave edildikten sonra numune hazırlamada kullanılan mikrodalga cihaz parametreleri kullanılarak temizleme programına tabi tutulmuş, programdan sonra deiyonize saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve bir sonraki çalışmada kullanılmak üzere kurutularak kapalı saklama kaplarında muhafaza edilmiştir.

Kapalı sistem mikrodalga yaş yakma yöntemi diğer numune hazırlama metotlarına kıyasla daha az zaman gerektiren ve daha güvenli bir yöntemdir. Diğer yöntemlerde numune hazırlamak için asit ve sıcaklığın yıkımlayıcı etkisinden yararlanılırken, mikrodalga yönteminde buna ilave olarak basıncın etkisi de eklendiğinden numune hazırlama süresi diğer yöntemlere göre çok daha kısadır ve parçalanma işlemi çok daha iyi gerçekleşir. Numune berrak, tortusuz bir çözelti halini alır. Ayrıca mikrodalga yöntemi kapalı sistem olduğundan uçucu element (As, Hg gibi) kaybı olmaz. Tüm bu avantajlarından dolayı (süre, güvenilirlik, performans, daha az asit sarfiyatı vs.) bilimsel çalışmalarda kapalı sistem mikrodalga yaş yakma yöntemleri diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilir hale gelmiştir.

Teflon tüplere hassas teraziyle süt numuneleri 5 g ±0,01 g, yem numuneleri 0,5±0,001 g tartılmış, üzerine 9 ml derişik HNO₃ ve 1 ml % 30'luk H₂O₂ ilave edildikten sonra Çizelge 3.1'de verilen cihaz şartları ile bozundurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra açılan tüpler deiyonize saf su ile yıkanarak 25

ml'lik balon jöjeye alınmış ve üzeri 25 ml çizgisine kadar deiyonize saf su ile tamamlanarak analize hazırlanmıştır. Su numuneleri ise 15 ml'lik plastik tüplere alınarak ve üzerlerine 1 damla %65'lik HNO₃ ilave edilerek cihazda okunmaya hazır hale getirilmiştir.

Çalışma kaplarından, kullanılan kimyasallardan ve ortamdan gelebilecek olası bulaşmayı belirleyebilmek için süt ve yem numuneleri ile birlikte kör hazırlanmıştır. Kör hazırlamak için numune yerine tüpe 2 ml deiyonize saf su konulup üzerine numunelerde olduğu gibi derişik nitrik asit ve %30'luk H₂O₂ ilave edilmiş ve Çizelge 3.1'de verilen cihaz şartları kullanılarak numunelerle aynı anda işlenmiş ve numunelerdeki gibi 25 ml'ye deiyonize saf su ile tamamlanmıştır (Anonymous, 1996).

Çizelge 3.1 Mikrodalga yaş yakma cihaz parametreleri (numune yakma).

Güç	1200 watt
ventilasyon	%100
çıkış süresi	15 dk.
kalış süresi	15 dk.
sıcaklık sensorü tipi	RTP 300 Plus
basınç sensorü tipi	ESP 1500 Plus
maximum sıcaklık	180 °C
maximum basınç	350 psi
soğutma süresi	5 dk.
tüp tipi	Teflon XP-1500 Plus Vessel

3.2.3.2 Standartların hazırlanması ve kalibrasyon

Pb, Cd, Cu ve Zn standartları birlikte dörütlü, Hg ve As standartları ise diğđerlerinden ayrı olarak ikili hazırlanmıştır. Pb, Cd için konsantrasyon 0,005, 0,01, 0,02, 0,05 ve 0,1 mg/l olacak şekilde, Cu ve Zn için ise konsantrasyon 0,025, 0,05, 0,1, 0,25 ve 0,5 mg/l olacak şekilde dörütlü standart serisi hazırlanmış ve normal sistemle analizleri yapılmıştır. Hg için 0,002, 0,005, 0,01 ve 0,02 mg/l ve As için ise konsantrasyon 0,005, 0,01, 0,02 ve 0,05 mg/l olan ikili standart serisi hazırlanmış ve hidrür sistemle analizleri yapılmıştır. Kalibrasyon standart serileri hazırlanırken sertifikalı 1000 mg/l'lik ticari standartlar kullanılmıştır.

Önce ana stok standartlardan ara stok standartlar sonrada ara stok standartlardan kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Standart hazırlanırken 100 ml balon jöjeye 2 ml %65'lik HNO₃ ilave edilmiş ve deiyonize saf su ile hacim tamamlanmıştır.

As ve Hg standartlarının hazırlanması:

Hg ve As için kalibrasyon standartları hazırlama aşamaları ve kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Hg ve As için kalibrasyon standartları hazırlama aşamaları ve kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları.

Aşamalar	Kaynak Standart (mg/l)	Element	100 ml'lik Balon jöjeye eklenen		Yeni elde edilen standart (mg/l)	
			Standart	Su+asit		
1. aşama	1000	Hg, As	1 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	10	
2. aşama	10	Hg, As	2 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	0,2	
3. aşama	Kalibrasyon Blank	-	-	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	Kalibrasyon Blank	
	Kalibrasyon Standardı 1	0,2	Hg	1 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	0,002
	Kalibrasyon Standardı 2	0,2	Hg, As	2,5 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	0,005
	Kalibrasyon Standardı 3	0,2	Hg, As	5 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	0,01
	Kalibrasyon Standardı 4	0,2	Hg, As	10 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	0,02
	Kalibrasyon Standardı 5	10	As	0,5 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	0,05

(Hazırlanan her bir standart çözeltisine 2 damla KMnO₄ eklenmiştir.)

Pb, Cd, Cu ve Zn standartlarının hazırlanması:

Pb, Cd, Cu ve Zn için kalibrasyon standartları hazırlama aşamaları ve kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

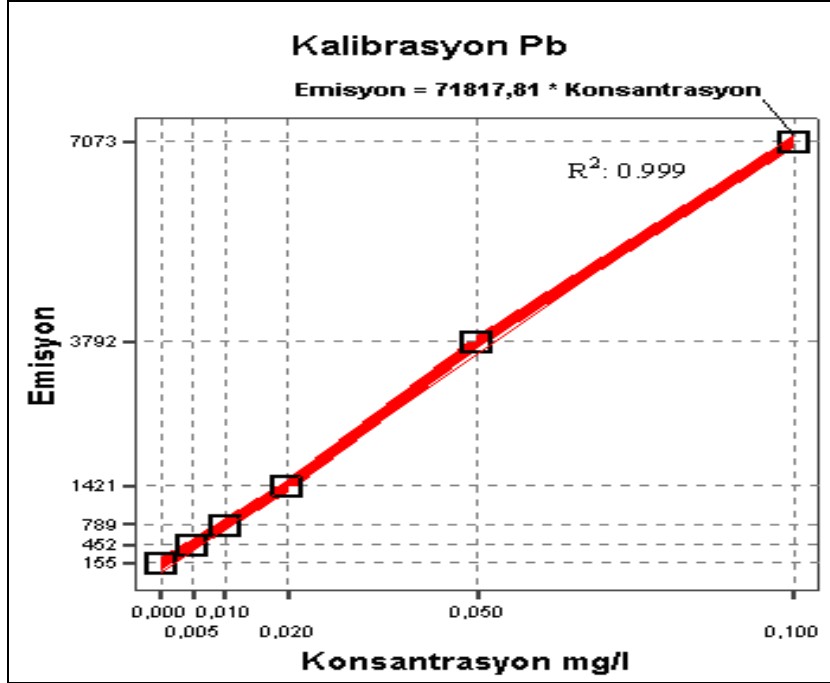
Çizelge 3.3 Pb, Cd, Cu ve Zn için kalibrasyon standartları hazırlama aşamaları ve kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları.

Aşamalar	Kaynak Standart (mg/l)	Element	100 ml’lik Balon jöjeye eklenen		Yeni elde edilen standart (mg/l)	
			Standart	Su+asit		
1. aşama	1000	Pb, Cd,	1 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	Pb, Cd, 10	
		Cu, Zn	5 ml		Cu, Zn 50	
2. aşama	10	Pb, Cd,	10 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	Pb, Cd, 1	
	50	Cu, Zn			Cu, Zn 5	
3. aşama	-	Pb, Cd,	-	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	Kalibrasyon Blank	
		Cu, Zn				
	Kalibrasyon Standardı 1	1	Pb, Cd,	0,5 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	Pb, Cd, 0,005
		5	Cu, Zn			Cu, Zn 0,025
	Kalibrasyon Standardı 2	1	Pb, Cd,	1 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	Pb, Cd, 0,01
		5	Cu, Zn			Cu, Zn 0,05
	Kalibrasyon Standardı 3	1	Pb, Cd,	2 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	Pb, Cd, 0,02
		5	Cu, Zn			Cu, Zn 0,1
	Kalibrasyon Standardı 4	1	Pb, Cd,	5 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	Pb, Cd, 0,05
		5	Cu, Zn			Cu, Zn 0,25
	Kalibrasyon Standardı 5	1	Pb, Cd,	10 ml	deiyonize saf su + 2 ml HNO ₃	Pb, Cd, 0,1
		5	Cu, Zn			Cu, Zn 0,5

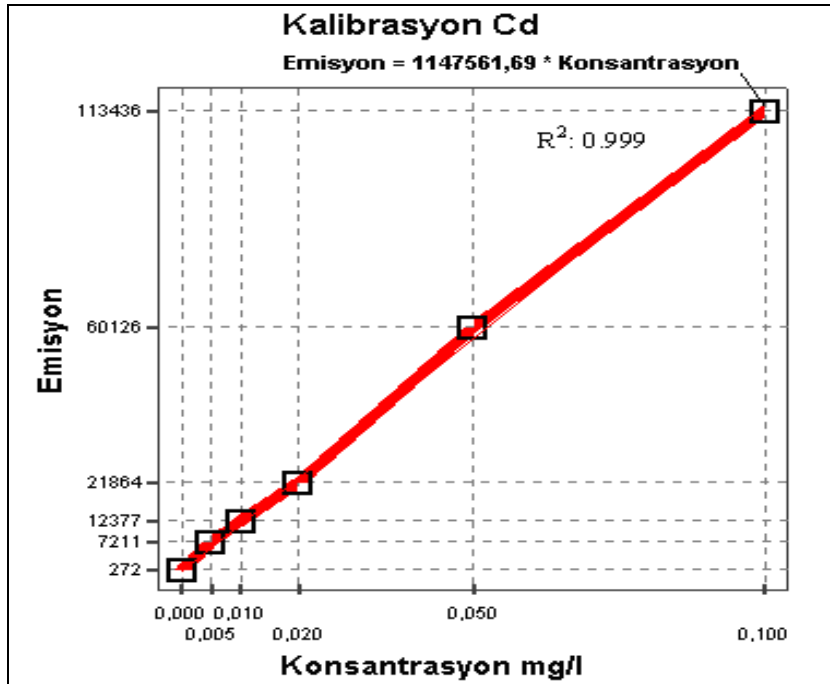
3.2.3.3 Analiz metodu

Analizler EPA 6010 C method’a göre (Anonymous, 2000 d) İzmir İl Kontrol laboratuvarında rutin olarak kullanılan ICP OES Axial cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizlere başlamadan önce uygun çalışma parametreleri ve dalgaboyları seçilmiş ve daha önceden hazırlanmış kalibrasyon standart serileri ile kalibrasyonları yapılmıştır. Kalibrasyon yapılırken önce kalibrasyon körü cihaza okutulmuş daha sonra düşük konsantrasyondan başlayarak sırasıyla yüksek konsantrasyona doğru standartlar okutulmuş ve konsantrasyona karşılık gelen emisyon şiddetine göre doğrusal kalibrasyon

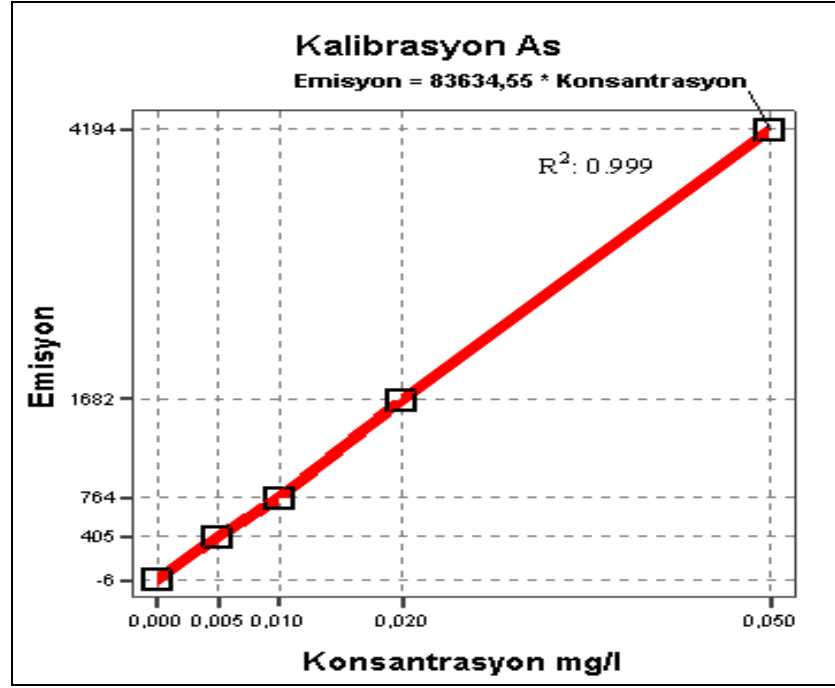
eğrileri oluşturulmuştur. Kurşun (Şekil 3.1), kadmiyum (Şekil 3.2), arsenik (Şekil 3.3), cıva (Şekil 3.4), bakır (Şekil 3.5) ve çinko (Şekil 3.6) standartları ile çizdirilen kalibrasyon grafikleri sırasıyla verilmiştir.



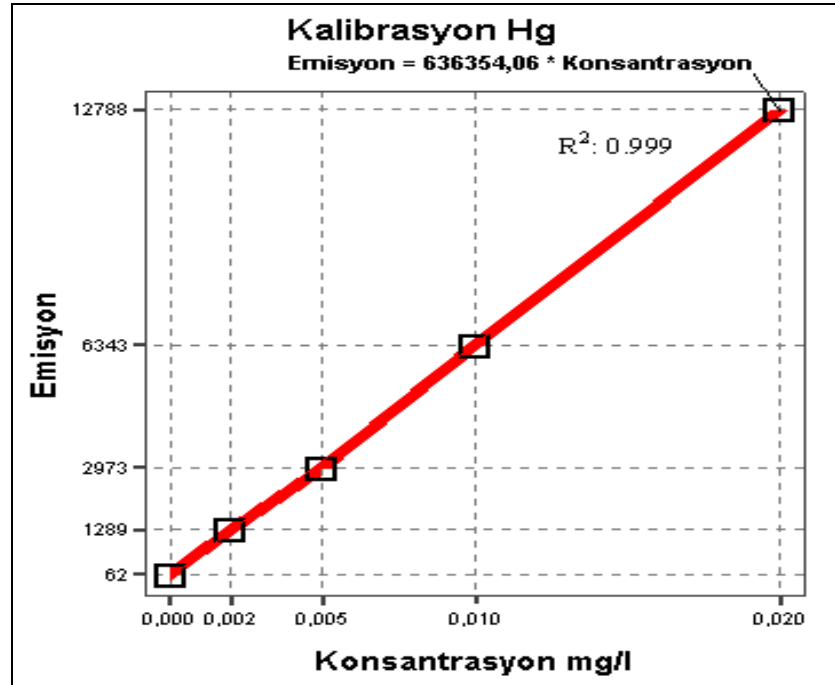
Şekil 3.1 Kurşun kalibrasyon grafiği.



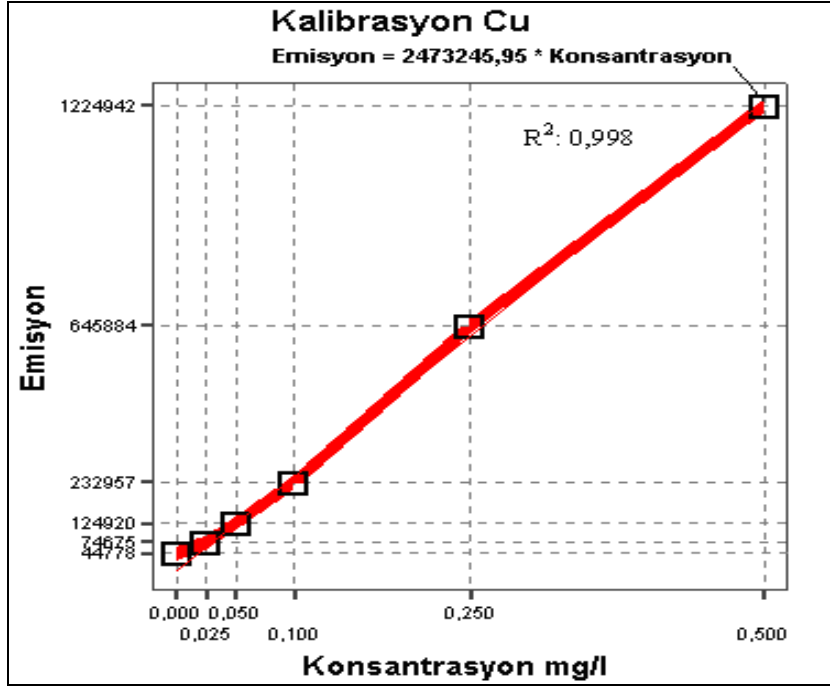
Şekil 3.2 Kadmiyum kalibrasyon grafiği



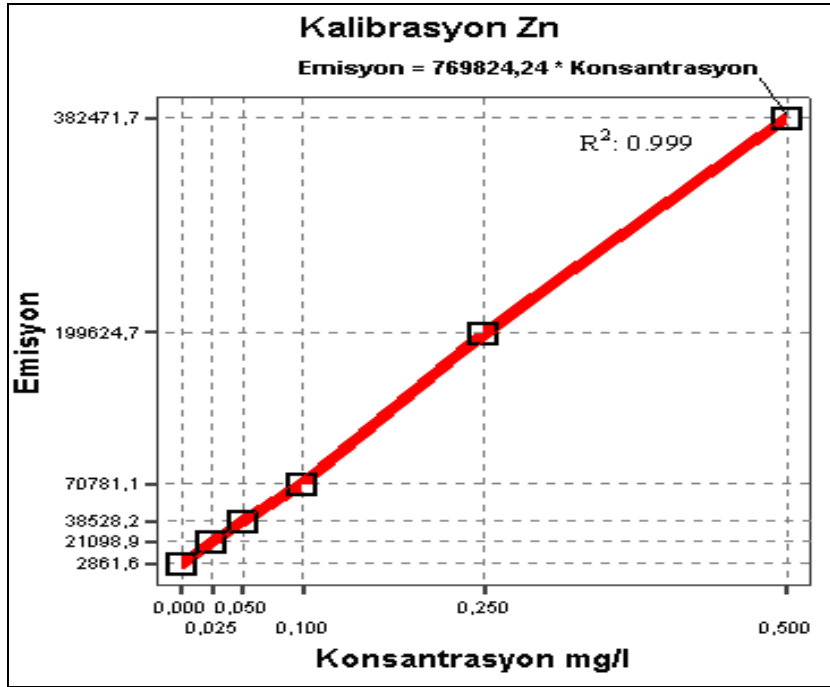
Şekil 3.3 Arsenik kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.4 Cıva kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.5 Bakır kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.6 Çinko kalibrasyon grafiği.

Cihaz tarafından hesaplama; numune emisyonlarından kör emisyonları düşüldükten sonra kalibrasyon eğrisine göre değerlendirilip, seyreltme faktörü ile çarpılarak numune konsantrasyonları tayin edilmiştir.

Pb, Cd, Cu ve Zn analizlerinde çözelti halinde ve daha önceden hazırlanmış numune ve standartlar otomatik örnekleyici, mainhard nebulizer ve sprej chamber kullanılarak taşıyıcı gaz argon tarafından plazmaya taşınmış ve dedektör tarafından ölçülen emisyon karşılık konsantrasyon değerleri otomatik olarak saptanmıştır.

As ve Hg analizlerinde ise hidrür sistemde numune veya standart çözeltisi indirgen özelliği olan % 0,4'lük sodyum borhidrür (NaBH_4) ile reaksiyona sokularak, indirgenmiş ve uçucu hidritler oluşturulmuştur. Oluşan hidritler taşıyıcı gaz argon ile plazmaya taşınmıştır. Burada hidritler gaz fazında metal atomlarına dönüşmüş ve meydana gelen emisyon dedektör tarafından ölçülerek, emisyon karşılık konsantrasyon değerleri otomatik olarak cihaz tarafından hesaplanmıştır (Hidrürleştirme ile yapılan As ve Hg analizlerinden elde edilen sonuçların hidrürleştirme olmadan yapılan As ve Hg analizlerine göre 10 kat daha hassas olduğu belirtilmektedir).

Otomatik örnekleyicinin her enjeksiyondan sonra yıkama çözeltisi ile kendini temizlemesi programlanmış ve bir önceki numune veya standartdan bulaşma olmasının önüne geçilmiştir. Her on okuma sonrasında kalibrasyon performansı kontrol edilmiştir. Bu amaçla kalibrasyon eğrisinin orta noktasına gelen konsantrasyondaki standartlar kullanılmıştır. Cihaz çalışma parametreleri Çizelge 3.4'de, element ölçümlerinde yararlanılan dalgaboyları ise Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.4 ICP OES Axial çalışma parametreleri.

Parametreler	Cihaz şartları
Uygulanan Güç	1300 watt
Plazma gaz akış oranı	18,0 dk./l
Yardımcı gaz akış oranı	0,2 dk./l
Nebulizer gaz akış oranı	0,55 dk./l
Numune akış oranı	1,5 dk./l
Nebulizer (sisleştirici) tipi	Mainhard nebulizer
Sprey çember tipi	Cyclonic
RF jeneratörü frekansı	40 MHz
Peristaltik pompa hızı	1,5 dk./ml

Çizelge 3.5 Element ölçümlerinde yararlanılan dalgaboyları (nm).

Elementler	Dalgaboyları
Pb	220,353
Cd	214,440
As	188,979
Cu	324,752
Zn	213,857
Hg	194,168

Çizelge 3.4 ve 3.5'teki şartlarda analizi yapılan numunelerdeki ağır metal konsantrasyonları, cihaza hesaplatılmış ve sonuçlar cihazdan mg/kg şeklinde hesaplanmış olarak cihaz çıktısı şeklinde alınmıştır [cihazın programı ile otomatik olarak kalibrasyon grafiğinden okunan deney çözeltisindeki metal analit derişiminden (mg/kg) kalibrasyon grafiğinden okunan kör çözeltisindeki metal analit derişiminin (mg/kg) düşülmesi ile elde edilen konsantrasyonun seyreltilme oranı ile çarpılması sonucu hesaplanmıştır].

Uyguladığımız yöntemde ve çalışma koşullarında tespit edilebilir metot ölçüm limitleri (MÖL) Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 Metot ölçüm limitleri.

Metal	Süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Hg	0,001	0,001	0,01
As	0,003	0,003	0,01
Cd	0,01	0,003	0,01
Pb	0,01	0,01	0,01
Cu	0,01	0,01	0,01
Zn	0,05	0,05	0,05

Metallerin geri kazanım değerleri Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Süt, su ve yem numunelerinde metallerin geri kazanım oranları.

Elementler	geri kazanım oranları (%)		
	Süt	Su	Yem
Pb	104	104	103
Cd	101	99	103
As	93	100	106
Hg	106	92	98
Cu	99	100	99
Zn	94	100	97

Çalışmada kullanılacak numunelerin analizlerine başlamadan önce içerisindeki metal konsantrasyonları katılımcılarca bilinmeyen karşılaştırma test numuneleri satın alınmıştır. Test numuneleri seçilirken çalışılan ağır metalleri içermesi ve çalışılan materyalle aynı matrikste veya en yakın matrikste olmasına dikkat edilmiştir. Tedarik edilen test numuneleri çalışmamızda kullandığımız metotlar ile hazırlanmış ve ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 3.8’de görüldüğü gibi temin edilen süt tozu (FAPAS, FERA, İngiltere), su (UME, Türkiye) ve yem (FAPAS, FERA, İngiltere) karşılaştırma test numunelerinde çalışılan tüm parametreler açısından sonuçlar Z skorları içinde tespit edilmiştir.

Çizelge 3.8 Karşılaştırma test numunelerinde çalışılan elementler, referans değerler ve tespit edilen değerler.

Numune	Karşılaştırma Testi	Tarihi	Element	Referans değer	Tespit edilen değer	Z skor değeri
Süt Tozu	Fapas 0766 Milk powder	Mayıs 2006	Pb($\mu\text{g}/\text{mg}$)	107,0	93,0	0,6
			Cd($\mu\text{g}/\text{mg}$)	47,6	47,0	0,1
			As($\mu\text{g}/\text{mg}$)	55,6	43,0	1,0
			Hg($\mu\text{g}/\text{mg}$)	48,1	50,0	0,2
İçme Suyu	UME.KIMYT 02.2005.02	Aralık 2005	Cd ($\mu\text{g}/\text{l}$)	10	9,37	0,31
			Pb ($\mu\text{g}/\text{l}$)	50	48,9	0,22
			Cu ($\mu\text{g}/\text{l}$)	50	49,4	0,12
			Zn ($\mu\text{g}/\text{l}$)	75	74,5	0,07
Yem	Fapas 1836 Nutritional Elements	Temmuz 2005	Cu (mg/kg)	20,6	20,52	0,00
	Fapas 1056 Pre-mix test material	Mayıs 2006	Zn (mg/kg)	5043	4723	1,4

3.3. İstatiksel Analizler

İstatistik analizler SPSS programı ile Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanarak yapılmıştır. MÖL'ün altında bulunan değerler MÖL değerinin yarı değeri ($MÖL * \frac{1}{2}$) alınarak istatistik hesaplamalarda kullanılmıştır. Ortalama günlük süte ait değerler hesaplanırken akşam ve sabah sütlerine ait değerlerin ortalamaları dikkate alınmıştır. Akşam ve sabah sütü arasındaki fark istatistiksel olarak eşlenik t testi ile değerlendirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Yürütülen bu araştırmada akşam, sabah ve ortalama günlük sütte Pb, Cd, As ve Hg için MÖL'nin üstünde değer tespit edilememiştir. Akşam, sabah ve ortalama günlük sütte Cu ve Zn değerleri sırasıyla 0,020±0,021 mg/kg, 3,99±0,91 mg/kg; 0,021±0,022 mg/kg, 4,10±1,02 mg/kg; 0,020±0,021 mg/kg, 4,05±0,91 mg/kg olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1).

Su numunelerinde ise Pb, Cd ve Hg için MÖL'nin üstünde değer tespit edilememiştir. Diğer elementlere ait değerler ise As 0,003±0,007 mg/l, Cu 0,011±0,014 mg/l ve Zn 0,097±0,195 mg/l'dir (Çizelge 4.1).

Yem numunelerinde tespit edilen element miktarları ise Pb 0,28±0,52 mg/kg, Cd 0,07±0,06 mg/kg, As 0,046±0,127 mg/kg, Cu 23,41±12,80 mg/kg ve Zn 203,80±130,98 mg/kg'dır. Hg için yemlerde MÖL'nin üstünde değer tespit edilememiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Süt, su ve yem numunelerinde Pb, Cd, As, Hg, Cu ve Zn değerleri ($\bar{x} \pm \text{Std}$).

Numune	n	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Zn
Akşam sütü (mg/kg)	108	<0,01	<0,01	<0,003	<0,001	0,020±0,021	3,99±0,91
Sabah sütü (mg/kg)	108	<0,01	<0,01	<0,003	<0,001	0,021±0,022	4,10±1,02
Ortalama günlük süt (mg/kg)	108	<0,01	<0,01	<0,003	<0,001	0,020±0,021	4,05±0,91
Su (mg/l)	108	<0,01	<0,003	0,003±0,007	<0,001	0,011±0,014	0,10±0,20
Yem (mg/kg)	108	0,28±0,52	0,07±0,06	0,046±0,127	<0,01	23,41±12,80	203,80±130,98

4.1 Kurşun

Numunelerde saptanan ortalama Pb değerleri akşam, sabah ve ortalama günlük süt için <0,01 mg/kg, su için <0,01 mg/l ve yem için 0,28±0,52 mg/kg'dır (Çizelge 4.2). Çizelgede ayrıca numunelerin tümünde tespit edilen enaz ve ençok Pb değerleri de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde süt, su ve yem numunelerinde tespit edilen Pb değerleri, süt, su ve yem MRL değerleri olan 0,02 mg/kg, 0,01 mg/l ve 5 mg/kg'in altında bulunmuştur.

Çizelge 4.2 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Pb değerleri.

Numune	N	enaz	ençok	$\bar{X} \pm \text{Std}$
Akşam sütü(mg/kg)	108	<0,01	0,02	<0,01
Sabah sütü (mg/kg)	108	<0,01	0,01	<0,01
Ortalama günlük süt (mg/kg)	108	<0,01	0,015	<0,01
Su (mg/l)	108	<0,01	<0,01	<0,01
Yem (mg/kg)	108	<0,01	3,1	0,28±0,52

Çizelge 4.3'deki aylık tabloda görüldüğü üzere süt numunelerinin 12 sinde MÖL değeri olan 0,01 mg/kg'in üstünde sonuç tespit edilmiş bunlardan yalnızca biri MRL değer olan 0,02 mg/kg değerinde bulunmuştur. Su numunelerinin tamamında MÖL değeri olan 0,01 mg/l'nin üstünde sonuç tespit edilmemiştir. Yem numunelerinin çoğunda MÖL değeri olan 0,01 mg/kg'in üstünde sonuçlar tespit edilmiş ama tamamı MRL değer olan 5 mg/kg'in altında bulunmuştur.

Çizelge 4.3 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Pb değerleri.

	İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)		İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Pb-Aralık	T1	<0,01	<0,01	<0,01	0,06	Pb-Haziran	T1	0,01	<0,01	<0,01	0,21
	T2	<0,01	<0,01	<0,01	0,02		T2	<0,01	<0,01	<0,01	0,11
	T3	<0,01	<0,01	<0,01	0,29		T3	<0,01	<0,01	<0,01	0,45
	S1	<0,01	<0,01	<0,01	0,43		S1	<0,01	<0,01	<0,01	0,34
	S2	<0,01	<0,01	<0,01	0,13		S2	<0,01	<0,01	<0,01	0,13
	S3	<0,01	<0,01	<0,01	2,54		S3	<0,01	<0,01	<0,01	0,66
	K1	<0,01	<0,01	<0,01	0,25		K1	<0,01	<0,01	<0,01	0,13
	K2	<0,01	<0,01	<0,01	0,05		K2	<0,01	<0,01	<0,01	0,04
Pb-Ocak	T1	<0,01	<0,01	<0,01	0,08	Pb-Temmuz	T1	0,01	<0,01	<0,01	0,11
	T2	<0,01	<0,01	<0,01	0,09		T2	<0,01	<0,01	<0,01	2,56
	T3	<0,01	<0,01	<0,01	0,36		T3	<0,01	<0,01	<0,01	3,10
	S1	<0,01	<0,01	<0,01	0,44		S1	0,01	<0,01	<0,01	0,33
	S2	<0,01	<0,01	<0,01	0,14		S2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S3	<0,01	<0,01	<0,01	0,16		S3	<0,01	<0,01	<0,01	0,38
	K1	<0,01	<0,01	<0,01	0,41		K1	<0,01	<0,01	<0,01	1,54
	K2	<0,01	<0,01	<0,01	0,10		K2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb-Şubat	T1	<0,01	<0,01	<0,01	0,17	Pb-Ağustos	T1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T2	<0,01	<0,01	<0,01	0,07		T2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T3	<0,01	<0,01	<0,01	0,15		T3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S1	<0,01	0,01	<0,01	0,34		S1	<0,01	<0,01	<0,01	1,58
	S2	<0,01	<0,01	<0,01	0,08		S2	<0,01	<0,01	<0,01	0,03
	S3	<0,01	<0,01	<0,01	0,20		S3	<0,01	<0,01	<0,01	0,06
	K1	<0,01	<0,01	<0,01	0,11		K1	<0,01	<0,01	<0,01	0,06
	K2	<0,01	<0,01	<0,01	0,11		K2	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
Pb-Mart	T1	<0,01	<0,01	<0,01	0,41	Pb-Eylül	T1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T2	<0,01	<0,01	<0,01	0,20		T2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T3	<0,01	<0,01	<0,01	0,40		T3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S1	<0,01	<0,01	<0,01	0,66		S1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S2	<0,01	<0,01	<0,01	0,26		S2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S3	<0,01	<0,01	<0,01	1,42		S3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	K1	<0,01	<0,01	<0,01	0,81		K1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	K2	<0,01	<0,01	<0,01	0,73		K2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb-Nisan	T1	0,01	<0,01	<0,01	0,06	Pb-Ekim	T1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T2	<0,01	<0,01	<0,01	0,17		T2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T3	<0,01	<0,01	<0,01	0,78		T3	<0,01	<0,01	<0,01	0,17
	S1	<0,01	<0,01	<0,01	0,32		S1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S2	<0,01	<0,01	<0,01	0,03		S2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		S3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	K1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		K1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	K2	<0,01	<0,01	<0,01	0,09		K2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb-Mayıs	T1	0,02	0,01	<0,01	0,16	Pb-Kasım	T1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T2	<0,01	<0,01	<0,01	0,08		T2	0,01	0,01	<0,01	0,77
	T3	0,01	<0,01	<0,01	0,45		T3	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S1	<0,01	0,01	<0,01	0,30		S1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S2	<0,01	<0,01	<0,01	0,10		S2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	S3	<0,01	<0,01	<0,01	0,64		S3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	K1	<0,01	<0,01	<0,01	0,15		K1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	K2	<0,01	<0,01	<0,01	0,01		K2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
K3	<0,01	<0,01	<0,01	0,13	K3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		

T: trafik bölgesi, S: sanayi bölgesi, K:kırsal bölge, 1,2,3: her bir bölgedeki 3 ayrı işletme.

Şeren'in (1993) çiğ sütte, Laçın'ın (2005) ise üç ayrı ticari sütte AAS ile yaptıkları çalışmada tespit edilebilir düzeyde Pb bulunmadığını, Lante et al.

(2006), yaptıkları çalışmada sütte Pb bulamadıklarını (0,00 mg/kg düzeyinde Pb) bildirmişlerdir. Aktan vd. (1991), $8,52 \pm 1,64 \mu\text{g/l}$, Rodríguez-Rodríguez et al (1999), çiğ sütte $14,82 \mu\text{g/l}$, pastörize sütte $10,25 \mu\text{g/l}$ ve keçi sütünde $11,86 \mu\text{g/l}$, Licata et al. (2004), $1,32 \mu\text{g/kg}$, Ataro et al. (2008), 0,136 ile $19,7 \mu\text{g/l}$ arasında Sola-Larranaga and Navarro-Blasco (2009), $5,23 \mu\text{g/l}$ Pb değerleri tespit etmişlerdir.

Şimşek vd. (2000), ülkemizde trafik bölgesi, endüstri bölgesi ve kırsal kesimden alınan süt numunelerinde sırasıyla $0,032$, $0,049$, $0,018 \text{ mg/kg}$, Munoz and Palmero (2004), $27,35 \pm 0,033 \mu\text{g/kg}$, Ayar vd. (2007), $0,103 \pm 0,14 \text{ mg/kg}$, Qin et al. (2009), 4 ayrı ticari sütte $35,01 \pm 8,63 \mu\text{g/kg}$, $32,97 \pm 11,24 \mu\text{g/kg}$, $11,98 \pm 3,27 \mu\text{g/kg}$, $12,95 \pm 2,94 \mu\text{g/kg}$ ve çiğ sütte $28,15 \pm 11,23 \mu\text{g/kg}$ kurşun tespit etmişlerdir.

Araştırmada sütlerde tespit ettiğimiz Pb değerleri, bazı araştırmacıların [Şeren'in (1993), Laçın'in (2005), Lante et al. (2006), Aktan vd. (1991), Rodríguez-Rodríguez et al (1999), Licata et al. (2004), Ataro et al. (2008), Sola-Larranaga and Navarro-Blasco (2009)] bulgularıyla benzerlik gösterirken bazı araştırmacıların [Şimşek vd. (2000), Munoz and Palmero (2004), Ayar vd. (2007), Qin et al. (2009)] bulgularından ise düşük bulunmuştur.

Tripathi et al. (1997), içme suyunda $1,2 \mu\text{g/l}$, Bakaç ve Kumru (2000), Gediz nehrinden aldıkları su numunelerinde $0,03 \text{ mg/l}$, Canbek vd.'nin (2007) Porsuk Çayı'ndan aldıkları suda $0,09-9,6 \mu\text{g/l}$, Ankara Tabip Odası (2007), tarafından yaptırılan analizde $<0,02 \text{ mg/l}$, RSHMB (2008), Ankara'da İvedik arıtma tesisi çeşmesinden alınan su numunesinde $<2,0 \mu\text{g/l}$, ASKİ'nin (2008) Kızılırmak ham suyunda ODTÜ'ye yaptırdığı analizde $<20 \mu\text{g/l}$ Pb değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki su Pb ortalaması MRL değer olan $0,01 \text{ mg/l}$ 'den düşüktür ve literatür verileri ile uyumludur.

Li et al. (2005), sığır süt yeminde $97 \mu\text{g/kg}$, ikame sığır süt yeminde $259 \mu\text{g/kg}$, düve yeminde $274 \mu\text{g/kg}$ Pb saptamıştır ve çalışmamızda bulduğumuz değerlerle paralellik göstermektedir.

Nicholson et al. (1999), pelet sığır süt yeminde 2,00 mg/kg, pelet sığır besi yeminde <1,00 mg/kg, yulaf-arpa karışımında 1,16 mg/kg, Mor (2005), sığır yeminde $0,90\pm0,52$ mg/kg Pb değerleri tespit etmişlerdir ki bu değerler çalışmamızda bulduğumuz ortalama Pb değeri olan $0,28\pm0,52$ mg/kg'dan yüksektir.

Süt, su ve yem Pb değerleri arasındaki korelasyon veriler uygun olmadığından hesaplanamamıştır.

Bölgeler arası fark sadece yemler açısından değerlendirilebilmiş ve istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0,05$). Yem numunelerindeki Pb değerleri sanayi bölgesi ($0,33\pm0,53$ mg/kg), trafik bölgesi ($0,32\pm0,65$ mg/kg) ve kırsal bölge ($0,18\pm0,31$ mg/kg) şeklinde sıralanmıştır. Bölgeler arası fark Çizelge 4.4'de tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 4.4 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Pb miktarları.

Bölgeler	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Süt Ortalama (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg) ($\bar{x}\pm Std$)
Trafik	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	$0,32\pm0,65^a$
Sanayi	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	$0,33\pm0,53^a$
Kırsal	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	$0,18\pm0,31^a$
Ortalama	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	$0,28\pm0,52$

Yem Pb değerleri ilkbahar ($0,33\pm0,34$ mg/kg) ve yaz aylarında ($0,47\pm0,80$ mg/kg), sonbahar ($0,04\pm0,15$ mg/kg) aylarına göre daha yüksek bulunmuştur ve bulunan fark istatistiksel olarak önemlidir ($p<0,05$). Mevsimler arası fark Çizelge 4.5'de tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 4.5 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Pb miktarları.

Mevsimler	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Süt Ortalama (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)
Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,26±0,47 ^{ab}
İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,33±0,34 ^b
Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,47±0,80 ^b
Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,04±0,15 ^a
Ortalama	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,28±0,52

a,b: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemlidir ($p < 0,05$).

Pb için üç ayrı bölgedeki mevsimsel değişimle saptanan bölge ortalama değerleri, mevsim ortalama değerleri ve genel ortalama değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama Pb değerleri.

Bölgeler	Mevsimler	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Süt Ortalama Günlük (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg) ($\bar{X} \pm \text{Std}$).
Trafik Bölgesi	Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,14±0,11
	İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,30±0,23
	Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,73±1,21
	Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,11±0,25
	Mevsimler Ortalaması	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,32±0,65
Sanayi Bölgesi	Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,50±0,78
	İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,42±0,44
	Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,39±0,49
	Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01±0,00
	Mevsimler Ortalaması	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,33±0,53
Kırsal Bölge	Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,15±0,12
	İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,27±0,32
	Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,30±0,50
	Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01±0,00
	Mevsimler Ortalaması	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,18±0,31
Bölgeler Ortalaması	Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,26±0,47
	İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,33±0,34
	Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,47±0,80
	Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,04±0,15
Bölgeler ve Mevsimler Genel Ortalaması		<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,28±0,52

Yem Pb değerleri için mevsim etkileşimi istatistiksel olarak önemli bulunmuşken ($p < 0,05$), bölge ve bölge-mevsim ortak etkisi ise önemsiz bulunmuştur ($p > 0,05$). Süt ve su numuneleri için veriler uygun olmadığından bu yönden değerlendirme yapılamamıştır.

4.2 Kadmiyum

Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi süt numunelerinde tespit ettiğimiz ortalama Cd değeri $< 0,01$ mg/kg ve MRL değerler bulunmadığından karşılaştırma yapılamamıştır. Yem numunelerinde $0,07 \pm 0,06$ mg/kg Cd saptanmıştır. Bu değer MRL değer olan 1 mg/kg’dan düşüktür. Su numunelerinde tespit ettiğimiz ortalama Cd değeri ise $< 0,003$ mg/l’dir ve MRL değer olan 0,003 mg/l’nin altında olduğu görülmektedir. Çizelgede ayrıca numunelerin tümünde tespit edilen enaz ve ençok Cd değerleri de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Cd değerleri.

Numuneler	N	Enaz	Ençok	$\bar{X} \pm \text{Std}$
Akşam sütü (mg/kg)	108	$< 0,01$	$< 0,01$	$< 0,01$
Sabah sütü (mg/kg)	108	$< 0,01$	$< 0,01$	$< 0,01$
Ortalama günlük süt (mg/kg)	108	$< 0,01$	$< 0,01$	$< 0,01$
Su(mg/l)	108	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Yem (mg/kg)	108	$< 0,01$	0,32	$0,07 \pm 0,06$

Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi süt numunelerinin tamamında MÖL değeri olan 0,01 mg/kg ve su numunelerinin tamamında MÖL değeri olan 0,003 mg/l’nin üstünde Cd değerleri bulunmamıştır. Yem numunelerinin ise bir kısmında MÖL değeri olan 0,01 mg/kg’ın üstünde sonuçlar tespit edilmiş fakat MRL değer olan 1 mg/kg’ın üstünde değer tespit edilmemiştir.

Çizelge 4.8 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Cd değerleri.

	İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)		İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Cd-Aralık	T1	<0,01	<0,01	<0,003	0,05	Cd-Haziran	T1	<0,01	<0,01	<0,003	0,09
	T2	<0,01	<0,01	<0,003	0,05		T2	<0,01	<0,01	<0,003	0,10
	T3	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		T3	<0,01	<0,01	<0,003	0,10
	S1	<0,01	<0,01	<0,003	0,24		S1	<0,01	<0,01	<0,003	0,06
	S2	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		S2	<0,01	<0,01	<0,003	0,13
	S3	<0,01	<0,01	<0,003	0,06		S3	<0,01	<0,01	<0,003	0,08
	K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,05		K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,11
	K2	<0,01	<0,01	<0,003	0,04		K2	<0,01	<0,01	<0,003	0,11
Cd-Ocak	T1	<0,01	<0,01	<0,003	0,09	Cd-Temmuz	T1	<0,01	<0,01	<0,003	0,05
	T2	<0,01	<0,01	<0,003	0,09		T2	<0,01	<0,01	<0,003	0,05
	T3	<0,01	<0,01	<0,003	0,11		T3	<0,01	<0,01	<0,003	0,15
	S1	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		S1	<0,01	<0,01	<0,003	0,06
	S2	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		S2	<0,01	<0,01	<0,003	0,07
	S3	<0,01	<0,01	<0,003	0,09		S3	<0,01	<0,01	<0,003	0,07
	K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,10
	K2	<0,01	<0,01	<0,003	0,12		K2	<0,01	<0,01	<0,003	0,03
Cd-Şubat	T1	<0,01	<0,01	<0,003	0,09	Cd-Ağustos	T1	<0,01	<0,01	<0,003	0,05
	T2	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		T2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	T3	<0,01	<0,01	<0,003	0,10		T3	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S1	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		S1	<0,01	<0,01	<0,003	0,04
	S2	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		S2	<0,01	<0,01	<0,003	0,12
	S3	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		S3	<0,01	<0,01	<0,003	0,04
	K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,05		K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,06
	K2	<0,01	<0,01	<0,003	0,09		K2	<0,01	<0,01	<0,003	0,14
Cd-Mart	T1	<0,01	<0,01	<0,003	0,17	Cd-Eylül	T1	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	T2	<0,01	<0,01	<0,003	0,16		T2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	T3	<0,01	<0,01	<0,003	0,18		T3	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S1	<0,01	<0,01	<0,003	0,14		S1	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S2	<0,01	<0,01	<0,003	0,20		S2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S3	<0,01	<0,01	<0,003	0,32		S3	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,14		K1	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	K2	<0,01	<0,01	<0,003	0,30		K2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
Cd-Nisan	T1	<0,01	<0,01	<0,003	0,10	Cd-Ekim	T1	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	T2	<0,01	<0,01	<0,003	0,07		T2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	T3	<0,01	<0,01	<0,003	0,11		T3	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S1	<0,01	<0,01	<0,003	0,07		S1	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S2	<0,01	<0,01	<0,003	0,05		S2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S3	<0,01	<0,01	<0,003	0,08		S3	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,10		K1	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	K2	<0,01	<0,01	<0,003	0,09		K2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
Cd-Mayıs	T1	<0,01	<0,01	<0,003	0,08	Cd-Kasım	T1	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	T2	<0,01	<0,01	<0,003	0,09		T2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	T3	<0,01	<0,01	<0,003	0,11		T3	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S1	<0,01	<0,01	<0,003	0,04		S1	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S2	<0,01	<0,01	<0,003	0,12		S2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	S3	<0,01	<0,01	<0,003	0,06		S3	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
	K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,10		K1	<0,01	<0,01	<0,003	0,01
	K2	<0,01	<0,01	<0,003	0,10		K2	<0,01	<0,01	<0,003	<0,01
K3	<0,01	<0,01	<0,003	0,15	K3	<0,01	<0,01	<0,003	0,03		

T: trafik bölgesi, S: sanayi bölgesi, K: kırsal bölge, 1,2,3: her bir bölgedeki 3 ayrı işletme.

Lante et al. (2006), yaptıkları çalışmalarda sütlerde Cd saptayamadıklarını, Ataro et al. (2008), $<0,006 \mu\text{g/l}$ Cd bulunduğunu bildirmişlerdir. Aktan vd. (1991), $1,09 \pm 0,33 \mu\text{g/l}$, Rodríguez-Rodríguez et al (1999), çiğ sütte $4,88 \mu\text{g/l}$, pastörize sütte $4,30 \mu\text{g/l}$, keçi sütünde $7,81 \mu\text{g/l}$, Licata et al. (2004), $0,02 \mu\text{g/kg}$, Munoz and Palmero (2004), $24,73 \pm 0,020 \mu\text{g/kg}$, Ayar vd. (2007), $0,017 \pm 0,010 \text{mg/kg}$, Sola-Larranaga and Navarro-Blasco (2009), $0,40 \mu\text{g/l}$, Qin et al. (2009), 4 ayrı ticari sütte $4,53 \pm 3,01$, $4,25 \pm 3,03$, $1,13 \pm 0,64$, $2,01 \pm 1,06$ ve çiğ sütte $4,19 \pm 3,80 \mu\text{g/kg}$ Cd tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki süt Cd değeri olan $<0,01 \text{mg/kg}$ literatür verilerinin bir kısmı ile uyumlu, bir kısmına göre ise düşük bulunmuştur. TGK'ye göre süt Cd MRL değeri olmadığından bu yönden değerlendirme yapılamamıştır.

Tripathi et al. (1997), $<0,01 \mu\text{g/l}$, Bakaç ve Kumru (2000), Gediz nehrinden aldıkları su numunelerinde $0,005 \text{mg/l}$, Canbek vd. (2007), Porsuk Çayı'ndan elde edilen su örneklerinde $0,01-8,8 \mu\text{g/l}$, Ankara Tabip Odası'nca (2007) yaptırılan analizde $<0,002 \text{mg/l}$, RSHMB (2008), Ankara'da İvedik arıtma tesisi çeşmesinden alınan su numunesinde $1,8 \mu\text{g/l}$, ASKİ (2008), Kızılırmak ham suyunda $< 3 \mu\text{g/l}$ Cd değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki su Cd değeri MRL değer olan $0,003 \text{mg/l}$ 'den düşüktür ve literatür verileri ile uyumludur.

Nicholson et al. (1999), pelet sığır süt yeminde $0,19 \text{mg/kg}$, pelet sığır besi yeminde $0,27 \text{mg/kg}$, yulaf-arpa karışımında $<0,10 \text{mg/kg}$, Li et al. (2005), sığır süt yeminde $51 \mu\text{g/kg}$, sığır süt yeminde (ikame) $159 \mu\text{g/kg}$, düve yeminde $63 \mu\text{g/kg}$, Mor (2005), sığır yeminde enaz $0,107 \text{mg/kg}$, ençok $6,330 \text{mg/kg}$ ve ortalama $2,02 \pm 1,46 \text{mg/kg}$ Cd değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızda tespit ettiğimiz yem Cd değeri olan $0,07 \pm 0,06 \text{mg/kg}$, Mor'un (2005) bulduğu değerden düşük, diğer literatür verileri ile uyumlu ve MRL değer olan 1mg/kg 'in altında bulunmuştur.

Süt, su ve yem Cd değerleri arasındaki korelasyon, veriler uygun olmadığından hesaplanamamıştır.

Yem numunelerinde Cd değerleri üç bölgede de birbirine çok yakın bulunmuştur ve bölgeler arası fark istatistiksel olarak önemli değildir ($p>0,05$). Bölgelere göre değerler Çizelge 4.9'da tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 4.9 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Cd miktarları.

Bölgeler	Akşam (mg/kg)	Sabah (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)
Trafik	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,05 ^a
Sanayi	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,07 ^a
Kırsal	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,08±0,06 ^a
Ortalama	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,06

Mevsimler açısından incelediğimizde yemlerde sonbahar aylarında (0,01±0,00 mg/kg) en düşük, ilkbahar aylarında (0,13±0,07 mg/kg) ise en yüksek Cd değerleri bulunmuştur. Mevsimsel fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Süt ve su için mevsimsel fark istatistiksel olarak veriler uygun olmadığından değerlendirilememiştir. Mevsimler arası fark Çizelge 4.10'da tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 4.10 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Cd miktarları.

Mevsimler	Akşam (mg/kg)	Sabah (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)
Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,08±0,04 ^b
İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,13±0,07 ^c
Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,04 ^b
Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,01±0,00 ^a
Ortalama	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,06

a,b,c: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemlidir ($p<0,05$).

Cd için üç ayrı bölgedeki mevsimsel değişimle saptanan bölge ortalama değerleri, mevsim ortalama değerleri ve genel ortalama değerler Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama Cd değerleri.

Bölge	Mevsim	Akşam (mg/kg)	Sabah (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)
Trafik Bölgesi	Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,08±0,02
	İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,12±0,04
	Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,05
	Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,01±0,00
	Mevsimler Ortalaması	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,05
Sanayi Bölgesi	Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,10±0,05
	İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,12±0,09
	Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,03
	Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,01±0,00
	Mevsimler Ortalaması	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,07
Kırsal Bölge	Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,03
	İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,14±0,07
	Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,08±0,05
	Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,01±0,01
	Mevsimler Ortalaması	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,08±0,06
Bölgeler Ortalaması	Kış	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,08±0,04
	İlkbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,13±0,07
	Yaz	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,04
	Sonbahar	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,01±0,00
Bölgeler ve Mevsimler Genel Ortalaması		<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	0,07±0,06

Cd için tüm numunelerde bölge, mevsim ve bölge-mevsim ortak etkisi incelenmiş ve yalnızca yem numunelerinde mevsim etkileşiminin $p < 0,01$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir.

4.3 Arsenik

Numunelerde saptanan As değerleri akşam, sabah ve ortalama günlük süt için $< 0,003$ mg/kg, su için $0,003 \pm 0,007$ mg/l ve yem için $0,046 \pm 0,127$ mg/kg'dır (Çizelge 4.12).

Sonuçlar incelendiğinde TGK'da süt As MRL değeri bulunmadığından bu yönden değerlendirme yapılamamaktadır. Su numunesinde saptanan As değerleri MRL değeri olan $0,01$ mg/l'nin altındadır. Yem numunesinde saptanan As değerinin de MRL değeri olan 2 mg/kg'nin altında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama As değerleri.

Numune	N	Enaz	Ençok	$\bar{X} \pm \text{Std}$
Akşam sütü (mg/kg)	108	<0,003	<0,003	<0,003
Sabah sütü (mg/kg)	108	<0,003	<0,003	<0,003
Ortalama günlük süt (mg/kg)	108	<0,003	<0,003	<0,003
Su(mg/l)	108	<0,003	0,057	0,003±0,007
Yem (mg/kg)	108	<0,01	0,98	0,046±0,127

Çizelge 4.13’de ki tabloda görüldüğü üzere süt numunelerinin tamamında MÖL değerinin üstünde sonuç tespit edilmemiştir. Su numunelerinde 14 adet numunede MÖL değerinin üstünde sonuç tespit edilmiş, bunlardan sadece ikisinin değeri MRL değer olan 0,01 mg/l’nin üstünde (0,057 ve 0,039 mg/l) olduğu gözlemlenmiştir. Yemlerde MÖL değerinin üstünde sonuçlar bulunmasına rağmen saptanan As değerlerinin tamamı MRL değer olan 2 mg/kg’in altında bulunmuştur.

Çizelge 4.13 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan As değerleri.

	İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)		İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
As-Aralık	T1	<0,003	<0,003	<0,003	0,04	As-Haziran	T1	<0,003	<0,003	<0,003	0,16
	T2	<0,003	<0,003	0,011	0,05		T2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T3	<0,003	<0,003	<0,003	0,16		T3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S1	<0,003	<0,003	0,006	0,38		S1	<0,003	<0,003	<0,003	0,47
	S2	<0,003	<0,003	0,005	0,06		S2	<0,003	<0,003	<0,003	0,25
	S3	<0,003	<0,003	<0,003	0,06		S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K1	<0,003	<0,003	<0,003	0,05		K1	<0,003	<0,003	<0,003	0,33
	K2	<0,003	<0,003	<0,003	0,04		K2	<0,003	<0,003	<0,003	0,24
	K3	<0,003	<0,003	<0,003	0,06		K3	<0,003	<0,003	<0,003	0,23
As-Ocak	T1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01	As-Temmuz	T1	<0,003	<0,003	0,039	<0,01
	T2	<0,003	<0,003	0,004	<0,01		T2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		T3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S1	<0,003	<0,003	<0,003	0,98		S1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		S2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
As-Şubat	T1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01	As-Ağustos	T1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T2	<0,003	<0,003	0,004	<0,01		T2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		T3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		S1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		S2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
As-Mart	T1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01	As-Eylül	T1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T2	<0,003	<0,003	0,005	<0,01		T2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T3	<0,003	<0,003	0,004	<0,01		T3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S1	<0,003	<0,003	0,007	<0,01		S1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S2	<0,003	<0,003	0,009	<0,01		S2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
As-Nisan	T1	<0,003	<0,003	0,057	<0,01	As-Ekim	T1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		T2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T3	<0,003	<0,003	0,003	<0,01		T3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S1	<0,003	<0,003	0,006	<0,01		S1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S2	<0,003	<0,003	0,006	<0,01		S2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		K3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
As-Mayıs	T1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01	As-Kasım	T1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T2	<0,003	<0,003	<0,003	0,12		T2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	T3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		T3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S1	<0,003	<0,003	<0,003	0,45		S1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S2	<0,003	<0,003	<0,003	0,22		S2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01		S3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K1	<0,003	<0,003	<0,003	0,09		K1	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K2	<0,003	<0,003	<0,003	0,10		K2	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01
	K3	<0,003	<0,003	<0,003	0,02		K3	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01

T: trafik bölgesi, S: sanayi bölgesi, K: kırsal bölge, 1,2,3: her bir bölgedeki 3 ayrı işletme.

Şimşek vd. (2000), ülkemizde trafik bölgesi, endüstri bölgesi ve kırsal kesimden alınan süt numunelerinde sırasıyla 0,005 mg/kg, 0,009 mg/kg, 0,0002

mg/kg, Cava-Montesinos et al. (2004), en düşük $3,2\pm 0,3$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve en yüksek $11,3\pm 0,2$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ arasında, Licata et al. (2004), $37,90$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, Ayar vd. (2007), $0,020\pm 0,037$ mg/kg, Qin et al. (2009), 4 ayrı ticari süt ve çiğ sütte ortalama $<0,006$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ arsenik tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki süt As değerleri Licata et al. (2004) ve Ayar vd. (2007), verilerinden düşük, diğer araştırmacıların verileri ile uyumlu bulunmuştur. Bulunan değerler TGK'ye göre MRL değer olmadığından değerlendirilememiştir.

Nicholson et al. (1999), pelet sığır süt yeminde $0,37$ mg/kg, pelet sığır besi yeminde $0,49$ mg/kg, yulaf-arpa karışımında $<0,10$ mg/kg, Li et al. (2005), sığır süt yeminde 433 $\mu\text{g}/\text{kg}$, sığır süt yeminde (ikame) 490 $\mu\text{g}/\text{kg}$, düve yeminde 450 $\mu\text{g}/\text{kg}$ As değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki yem As değeri $0,046\pm 0,127$ mg/kg ile MRL değer olan 2 mg/kg'den ve literatür verilerinden düşük olarak tespit edilmiştir.

Ankara Tabip Odası'nca (2007) yaptırılan analizde $<0,1$ $\mu\text{g}/\text{l}$, RSHMB (2008), Ankara'da İvedik arıtma tesisi çeşmesinden alınan su numunesinde $4,0$ $\mu\text{g}/\text{l}$, ASKİ'nin (2008) Kızılırmak ham suyunda ODTÜ'ye yaptırdığı analizde $<0,1$ $\mu\text{g}/\text{l}$ As değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki su As değeri olan $0,003\pm 0,007$ mg/l MRL değer olan $0,01$ mg/l'den düşüktür ve literatür verileri ile uyumludur.

Süt, su ve yem As değerleri arasındaki korelasyon veriler uygun olmadığından hesaplanamamıştır.

T1 işletmesine ait nisan ve temmuz ayları su numunesinde tespit edilen As değerlerinden dolayı (Bkz. Çizelge 4.13) trafik bölgesinde su As değeri ($0,005\pm 0,011$ mg/l) diğer bölgelerden yüksek tespit edilmiş ancak veriler uygun olmadığından bu farklılık istatistiksel olarak değerlendirilememiştir. Bu durumun İzmir ili içme suyunda yaşanan arsenik problemi ile paralellik gösterdiği düşünülebilir.

As değerleri açısından bölgeler arası fark yalnız yem numuneleri açısından değerlendirilebilmiş ve istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$).

Yemlerde As değeri sırasıyla, sanayi (0,084±0,200 mg/kg), kırsal bölge (0,036±0,076 mg/kg) ve trafik bölgesi (0,019±0,041 mg/kg) şeklinde sıralanmıştır. Bölgelere göre ortalama As değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde As miktarları.

Bölgeler	Akşam süt (mg/kg)	Sabah süt (mg/kg)	Ortalama süt (mg/kg)	Su(mg/l) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)	Yem(mg/kg) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)
Trafik	<0,003	<0,003	<0,003	0,005±0,011	0,019±0,041 ^a
Sanayi	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,084±0,200 ^b
Kırsal	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,036±0,076 ^{ab}
Ortalama	<0,003	<0,003	<0,003	0,003±0,007	0,046±0,127

a,b: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemlidir ($p < 0,05$).

As değerleri açısından mevsimler arası fark yem numunelerinde değerlendirilebilmiş ve istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0,05$). Mevsimlere göre tespit edilen ortalama As değerleri Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde As miktarları.

Mevsim	Akşam süt (mg/kg)	Sabah süt (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)	Yem (mg/kg) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)
Kış	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,073±0,197 ^a
İlkbahar	<0,003	<0,003	<0,003	0,005±0,011	0,041±0,096 ^a
Yaz	<0,003	<0,003	<0,003	0,003±0,007	0,066±0,126 ^a
Sonbahar	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01±0,000 ^a
Ortalama	<0,003	<0,003	<0,003	0,003±0,007	0,046±0,127

As için üç ayrı bölgedeki mevsimsel değişimle saptanan bölge ortalama değerleri, mevsim ortalama değerleri ve genel ortalama değerler Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama As değerleri.

Bölgeler	Mevsimler	Akşam sütü (mg/kg)	Sabah sütü (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)	Yem (mg/kg) ($\bar{X} \pm \text{Std}$)
Trafik Bölgesi	Kış	<0,003	<0,003	<0,003	0,003±0,003	0,031±0,051
	İlkbahar	<0,003	<0,003	<0,003	0,009±0,018	0,018±0,038
	Yaz	<0,003	<0,003	<0,003	0,006±0,013	0,022±0,052
	Sonbahar	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,000	0,005±0,000
	Mevsimler Ortalaması	<0,003	<0,003	<0,003	0,005±0,011	0,019±0,041
Sanayi Bölgesi	Kış	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,002	0,167±0,328
	İlkbahar	<0,003	<0,003	<0,003	0,004±0,003	0,078±0,156
	Yaz	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,000	0,084±0,166
	Sonbahar	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,000	0,005±0,000
	Mevsimler Ortalaması	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,002	0,084±0,200
Kırsal Bölge	Kış	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,000	0,020±0,023
	İlkbahar	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,000	0,027±0,039
	Yaz	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,000	0,092±0,134
	Sonbahar	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,000	0,005±0,000
	Mevsimler Ortalaması	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,000	0,036±0,076
Bölgeler Ortalaması	Kış	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,002	0,073±0,197
	İlkbahar	<0,003	<0,003	<0,003	0,005±0,011	0,041±0,096
	Yaz	<0,003	<0,003	<0,003	0,003±0,007	0,066±0,126
	Sonbahar	<0,003	<0,003	<0,003	0,002±0,000	0,005±0,000
Bölgeler ve Mevsimler Genel Ortalaması		<0,003	<0,003	<0,003	0,003±0,007	0,046±0,127

As için yem numunelerinde bölge, mevsim ve bölge-mevsim ortak etkisi incelenmiş ve varyasyon kaynaklarından hiçbirisinin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0,05$). Diğer numunelerde veriler uygun olmadığından bu yönden değerlendirme yapılamamıştır.

4.4 Cıva

Numunelerde saptanan Hg değerleri akşam, sabah ve ortalama günlük süt için <0,001 mg/kg, su için <0,001 mg/l ve yem için <0,01 mg/kg'dır (Çizelge 4.17). Çizelgede ayrıca numunelerin tümünde tespit edilen varyasyon sınırları da verilmiştir.

Sütteki Hg değerleri MÖL değerinin altında ve MRL değer olmadığından değerlendirme yapılamamıştır. Su numunelerinde tespit edilen Hg değerlerinin MRL değer olan 0,001 mg/l'nin altında olduğu görülmüştür. Yem

numunelerinde de MRL değer olan 0,1 mg/kg'nin altında değerler tespit edilmiştir.

Çizelge 4.17 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Hg değerleri.

Numune	N	Enaz	Ençok	$\bar{X} \pm \text{Std}$
Akşam sütün (mg/kg)	108	<0,001	<0,001	<0,001
Sabah sütün (mg/kg)	108	<0,001	0,001	<0,001
Ortalama günlük sütün (mg/kg)	108	<0,001	<0,001	<0,001
Su (mg/l)	108	<0,001	<0,001	<0,001
Yem (mg/kg)	108	<0,01	0,03	<0,01

Araştırmada elde edilen aylık cıva değerleri incelendiğinde sütün numunelerinden ekim ayı T1 işletmesi sabah sütün ve Kasım ayı S3 işletmesi sabah sütünde 0,001 mg/kg Hg tespit edilmiş diğer sütün numunelerinin ise tamamında MÖL'ün altında değerler saptanmıştır. Su numunelerinde tamamında MÖL değerinin altında Hg değerleri saptanmıştır. Yem numunelerinde ise 7 numunede MÖL değerinin üstünde Hg değeri saptanmış olmasına rağmen tamamının MRL değer olan 0,1 mg/kg'ın altında olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Hg değerleri.

	İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)		İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Hg-Aralık	T1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	Hg-Haziran	T1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S1	<0,001	<0,001	<0,001	0,01		S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Hg-Ocak	T1	<0,001	<0,001	<0,001	0,02	Hg-Temmuz	T1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S1	<0,001	<0,001	<0,001	0,01
	S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Hg-Şubat	T1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	Hg-Ağustos	T1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K1	<0,001	<0,001	<0,001	0,03
	K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Hg-Mart	T1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	Hg-Eylül	T1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Hg-Nisan	T1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	Hg-Ekim	T1	<0,001	0,001	<0,001	<0,01
	T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Hg-Mayıs	T1	<0,001	<0,001	<0,001	0,02	Hg-Kasım	T1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T2	<0,001	<0,001	<0,001	0,01		T2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	T3	<0,001	<0,001	<0,001	0,02		T3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	S3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		S3	<0,001	0,001	<0,001	<0,01
	K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		K2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
K3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	K3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01		

T: trafik bölgesi, S: sanayi bölgesi, K: kırsal bölge, 1,2,3: her bir bölgedeki 3 ayrı işletme.

Şimşek vd. (2000), ülkemizde trafik bölgesi, endüstri bölgesi ve kırsal kesimden alınan sütlerin tümünde Hg tespit edilemediğini bildirmiştir. Qin et al. (2009), 4 ayrı ticari süt ve çiğ sütte 0,015 µg/kg olan saptama sınırının üzerinde değer tespit edilemediğini bildirmiştir. Anastasio et al. (2006), İtalya’da koyun sütlerinde 0,002 ± 0,005 mg/kg değerinde Hg tespit etmiştir. Çalışmamızdaki süt Hg değerleri literatür verileri ile uyumludur fakat TGK’ye göre MRL değer olmadığından değerlendirilememiştir.

Ankara Tabip Odası’nca (2007) yaptırılan analizde <1,0 µg/l, RSHMB (2008), Ankara’da İvedik arıtma tesisi çeşmesinden alınan su numunesinde <0,2 µg/l, ASKİ’nin (2008) Kızıllırmak ham suyunda ODTÜ’ye yaptırdığı analizde <1,0 µg/l Hg değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki su Hg değeri MRL değer olan 0,001 mg/l’den düşüktür ve literatür verileri ile uyumludur.

Nicholson et al. (1999), pelet sığır süt yeminde <0,01 mg/kg, pelet sığır besi yeminde <0,01 mg/kg, yulaf-arpa karışımında <0,01 mg/kg, Hg değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki yem Hg değeri MRL değer olan 0,1 mg/kg’den düşüktür ve literatür verileri ile uyumludur.

Süt, su ve yem Hg değerleri arasındaki korelasyon verileri uygun olmadığından hesaplanamamıştır.

Bölgelere göre elde edilen ölçüm sonuçları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Hg değerleri açısından bölgeler arası fark istatistiksel olarak değerlendirilememiştir.

Çizelge 4.19 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Hg miktarları.

Bölgeler	Akşam (mg/kg)	Sabah (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Trafik	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Sanayi	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Kırsal	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Ortalaması	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01

Mevsimplere göre tespit edilen Hg değerleri izelge 4.20’de verilmiştir ancak istatistiksel olarak değerlendirme yapılamamıştır.

Çizelge 4.20 Mevsimplere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Hg miktarları.

Mevsim	Akşam (mg/kg)	Sabah (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Kış	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
İlkbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Yaz	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Sonbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Ortalama	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01

Her bölgede farklı mevsimlerde llen süt, su ve yem numunelerindeki Hg değerlerinin tümünün ML değerinden düşük bulunduğu izelge 4.21’de görülmektedir.

Çizelge 4.21 Farklı bölgelerde mevsimplere göre saptanan ortalama Hg değerleri.

Bölgeler	Mevsimler	Akşam sütü (mg/kg)	Sabah sütü (mg/kg)	Ortalama Gnlkst (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Trafik Bölgesi	Kış	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	İlkbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Yaz	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Sonbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Mevsimler Ortalaması	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Sanayi Bölgesi	Kış	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	İlkbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Yaz	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Sonbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Mevsimler Ortalaması	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Kırsal Bölge	Kış	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	İlkbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Yaz	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Sonbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Mevsimler Ortalaması	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Bölgeler Ortalaması	Kış	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	İlkbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Yaz	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
	Sonbahar	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01
Bölgeler ve Mevsimler Genel Ortalaması		<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01

Hg için bölge, mevsim ve bölge-mevsim ortak etkisi ve varyasyon kaynaklarının önemi veriler uygun olmadığından hesaplanamamıştır.

4.5 Bakır

Çizelge 4.22’de görüldüğü gibi numunelerde saptanan ortalama Cu değerleri akşam sütünde $0,020\pm 0,021$, sabah sütünde $0,021\pm 0,022$ ve ortalama günlük sütte $0,020\pm 0,021$ mg/kg, suda $0,011\pm 0,014$ mg/l ve yemde $23,41\pm 12,80$ mg/kg’dır. Çizelgede ayrıca varyasyon sınırları da görülmektedir. Tespit edilen Cu değerleri süt ve yem için Cu MRL değeri bulunmadığından bu yönden değerlendirme yapılamamıştır. Su numunelerinde saptanan Cu değerleri ise MRL değeri olan 1,5 mg/l’nin çok altındadır.

Çizelge 4.22 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Cu değerleri.

Numune	N	Enaz	Ençok	($\bar{X}\pm Std$)
Akşam sütü (mg/kg)	108	<0,01	0,08	$0,020\pm 0,021$
Sabah sütü (mg/kg)	108	<0,01	0,08	$0,021\pm 0,022$
Ortalama günlük süt (mg/kg)	108	<0,01	0,08	$0,020\pm 0,021$
Su(mg/l)	108	<0,01	0,12	$0,011\pm 0,014$
Yem (mg/kg)	108	4,76	106,80	$23,41\pm 12,80$

Çizelge 4.23’de verilen işletme, bölge ve mevsim bazında belirlenen Cu değerleri incelendiğinde sütlerin büyük bir kısmında MÖL değeri olan 0,01 mg/kg’ın üstünde sonuçlar tespit edilmiş fakat MRL değeri bulunmadığından değerlendirme yapılamamıştır. Suların çoğunda da MÖL değeri olan 0,01 mg/l’nin üstünde sonuçlar bulunmuş fakat tamamı MRL değeri olan 1,5 mg/l’nin altında kalmıştır. Yem numunelerinin tamamında MÖL değeri olan 0,01 mg/kg’ın üstünde sonuçlar tespit edilmiş fakat MRL değeri olmadığı için bu yönden değerlendirme yapılamamıştır.

Çizelge 4.23 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Cu değerleri.

	İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)		İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Cu-Aralık	T1	0,05	0,04	<0,01	27,70	Cu-Haziran	T1	0,04	0,03	<0,01	16,89
	T2	0,05	0,04	<0,01	21,57		T2	0,03	0,04	<0,01	20,58
	T3	0,03	0,03	<0,01	15,49		T3	0,04	0,08	<0,01	12,63
	S1	0,01	0,02	<0,01	14,64		S1	0,04	0,02	<0,01	16,66
	S2	0,04	0,04	<0,01	19,45		S2	0,02	0,01	<0,01	17,32
	S3	0,03	0,05	<0,01	106,80		S3	0,04	0,04	<0,01	14,90
	K1	0,03	0,03	<0,01	25,87		K1	0,02	0,03	<0,01	20,64
	K2	0,05	0,05	<0,01	17,52		K2	0,02	0,02	<0,01	30,32
Cu-Ocak	T1	0,07	0,06	<0,01	23,86	Cu-Temmuz	T1	0,08	0,08	0,04	52,25
	T2	0,07	0,07	<0,01	24,89		T2	0,06	0,07	0,04	30,46
	T3	0,07	0,06	<0,01	20,00		T3	0,06	0,03	0,03	26,23
	S1	0,06	0,06	<0,01	19,21		S1	0,01	0,01	0,04	18,71
	S2	0,07	0,07	<0,01	23,66		S2	0,05	0,05	0,03	24,63
	S3	0,08	0,08	<0,01	22,02		S3	0,02	<0,01	0,03	18,99
	K1	0,06	0,06	<0,01	17,47		K1	<0,01	0,01	0,02	20,02
	K2	0,07	0,06	<0,01	45,49		K2	<0,01	<0,01	0,02	28,41
Cu-Şubat	T1	0,05	0,04	<0,01	40,00	Cu-Ağustos	T1	0,03	0,03	<0,01	29,28
	T2	0,05	0,04	<0,01	28,15		T2	0,03	0,02	<0,01	24,36
	T3	0,04	0,05	<0,01	17,58		T3	0,05	0,05	<0,01	17,41
	S1	0,04	0,03	<0,01	17,31		S1	0,03	0,03	<0,01	18,35
	S2	0,05	0,03	<0,01	21,85		S2	0,03	0,03	0,01	38,76
	S3	0,05	0,05	<0,01	18,67		S3	0,05	0,07	<0,01	24,41
	K1	0,03	0,03	<0,01	22,81		K1	0,05	0,05	<0,01	20,53
	K2	0,04	0,04	<0,01	19,54		K2	0,06	0,05	<0,01	39,81
Cu-Mart	T1	0,02	0,02	<0,01	14,77	Cu-Eylül	T1	0,03	0,04	0,02	22,55
	T2	0,02	0,02	<0,01	21,43		T2	0,04	0,04	0,01	14,79
	T3	0,01	0,02	<0,01	17,35		T3	0,03	0,03	0,01	24,12
	S1	0,02	0,02	0,01	17,10		S1	0,04	0,03	0,02	28,25
	S2	0,01	0,01	<0,01	15,11		S2	0,04	0,03	0,01	21,30
	S3	0,03	0,05	<0,01	19,18		S3	0,03	0,03	0,01	31,33
	K1	<0,01	<0,01	<0,01	17,66		K1	0,03	0,03	0,02	33,26
	K2	<0,01	<0,01	<0,01	41,42		K2	0,03	0,03	0,12	31,54
Cu-Nisan	T1	0,04	0,04	<0,01	22,43	Cu-Ekim	T1	0,02	0,02	0,02	13,21
	T2	0,06	0,06	<0,01	8,39		T2	0,02	0,02	0,02	22,32
	T3	0,04	0,03	<0,01	6,67		T3	0,04	0,02	0,02	18,45
	S1	0,05	0,04	<0,01	4,83		S1	0,03	0,03	0,02	29,67
	S2	0,05	0,05	<0,01	4,76		S2	0,04	0,03	0,02	17,23
	S3	0,03	0,06	<0,01	7,39		S3	0,03	0,02	0,02	18,42
	K1	0,03	0,03	<0,01	5,17		K1	0,03	0,02	0,01	12,70
	K2	0,05	0,05	<0,01	14,79		K2	0,02	0,02	0,02	15,35
Cu-Mayıs	T1	0,05	0,05	<0,01	18,34	Cu-Kasım	T1	0,04	0,03	0,01	14,85
	T2	0,02	0,04	0,02	22,28		T2	0,03	0,03	0,01	38,58
	T3	0,04	0,04	<0,01	13,75		T3	0,05	0,03	0,01	9,44
	S1	0,04	0,05	<0,01	18,01		S1	0,04	0,04	0,02	37,64
	S2	0,03	0,03	0,01	18,53		S2	0,07	0,04	<0,01	14,52
	S3	0,04	0,04	<0,01	15,89		S3	0,04	0,03	0,02	27,19
	K1	0,03	0,03	<0,01	21,89		K1	0,04	0,03	0,02	26,41
	K2	0,02	0,03	<0,01	32,60		K2	0,04	0,04	0,02	17,31
K3	0,04	0,03	<0,01	39,12	K3	0,04	0,04	0,02	40,82		

T: trafik bölgesi, S: sanayi bölgesi, K: kırsal bölge, 1,2,3: her bir bölgedeki 3 ayrı işletme.

Lante et al. (2006), yaptıkları çalışmalarda sütlerde tespit edilebilir düzeyde Cu bulunmadığını bildirmişlerdir.

Şeren (1993), en düşük 193 µg/l, en yüksek 2356 µg/l, Şimşek vd. (2000), ülkemizde trafik bölgesi, endüstri bölgesi ve kırsal kesimden alınan süt numunelerinde sırasıyla 0,58 mg/kg, 0,96 mg/kg ve 0,39 mg/kg, Licata et al. (2004), 1,98 µg/kg, Munoz and Palmero (2004), 20,14±0,020 µg/kg, Sola-Larranaga and Navarro-Blasco (2009), 51,8 µg/l, Qin et al. (2009), 4 ayrı ticari sütte ve çiğ sütte 0,17±0,06, 0,28±0,06, 0,23±0,02, 0,33±0,05 ve 0,17±0,08 mg/kg Cu tespit etmişlerdir. Çalışmamızda sütte bulunan Cu miktarı (0,020±0,021 mg/kg), Şeren'in (1993) tespit ettiği değerlere göre düşük düzeyde olmasına rağmen diğer literatür verileri ile uyumludur. TGK'ye göre MRL değer olmadığından bu yönden değerlendirme yapılamamıştır.

Tripathi et al. (1997), 5,5 µg/l, Bakaç ve Kumru (2000), Gediz nehrinden aldıkları su numunelerinde 0,017 mg/l, Kayar ve Çelik (2003), Gediz nehrinin Manisa bölümünden aldıkları suda en yüksek olarak 0,39 mg/l, Canbek vd. (2007), Porsuk çayından elde edilen su örneklerinde 0,18-3,69 µg/l, Ankara Tabip Odası'nca (2007) yaptırılan analizde <0,005 mg/l, RSHMB (2008), Ankara'da İvedik arıtma tesisi çeşmesinden alınan su numunesinde <0,05 mg/l, ASKİ'nin (2008) Kızılırmak ham suyunda ODTÜ'ye yaptırdığı analizde <0,005 mg/l Cu değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızda su numunelerinin ortalama Cu değerleri (0,011±0,014 mg/l) ile literatür verileri kısmen uyumludur.

Nicholson et al. (1999), pelet sığır süt yeminde 42,2 mg/kg, pelet sığır besi yeminde 34,6 mg/kg, yulaf-arpa karışımında 7,6 mg/kg, Li et al. (2005), sığır süt yeminde 19 mg/kg, sığır süt yeminde (ikame) 17 mg/kg, düve yeminde 22 mg/kg Cu değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızda yem numunelerinin ortalama Cu değerleri (23,41±12,80 mg/kg) literatür verileri ile uyum göstermektedir.

Cu için akşam ve sabah sütleri arasındaki korelasyonun değeri $r = 0,902$ ve istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0,01$). Korelasyon tablosu Çizelge 4.24'de verilmiştir. Ayrıca akşam ve sabah sütleri arasında fark olup olmadığını anlamak için eşlenik t testi yapılmış ve anlamlılık değeri Çizelge 4.25'de

görüldüğü gibi 0,448 bulunmuştur. 0,05'den büyük olduğu için akşam ve sabah sütleri Cu değerleri arasında istatistiksel olarak fark olmadığı anlaşılmıştır ($p>0,05$).

Çizelge 4.24 Cu için akşam ve sabah sütleri arasındaki korelasyon tablosu.

		Akşam sütü	Sabah sütü
Akşam sütü	Pearson Correlation	1	0,902**
	Sig. (2-tailed)		0,000
	N	108	108
Sabah sütü	Pearson Correlation	0,902**	1
	Sig. (2-tailed)	0,000	
	N	108	108

** İstatistiki olarak anlamlıdır ($p<0,01$).

Çizelge 4.25 Cu için akşam ve sabah sütleri arasındaki eşlenik t testi tablosu.

%95 güven aralığı	t	df	Sig. (2-tailed)
Akşam - Sabah sütü	-0,761	107	0,448

Çizelge 4.26'da verilen süt, su ve yem numuneleri arasındaki korelasyonu gösteren tabloyu incelediğimizde ortalama günlük süt ile yem arasında korelasyon değerinin $r = -0,207$ ve istatistiksel olarak önemli olduğu ($p<0,05$), ortalama günlük süt ile su arasında korelasyonun $r = -0,292$ ve istatistiksel olarak önemli olduğu ($p<0,01$) ve su ile yem arasında korelasyonun $r = 0,141$ ve istatistiksel olarak önemli olmadığı anlaşılmaktadır ($p>0,05$).

Çizelge 4.26 Cu için ortalama günlük süt, su ve yem korelasyon tablosu.

		Yem	Ort alama günlük süt	Su
Yem	Pearson Correlation	1	-0,207*	0,141 ⁻
	Sig. (2-tailed)		0,032	0,145
	N	108	108	108
Ort alama günlük süt	Pearson Correlation	-0,207*	1	-0,292**
	Sig. (2-tailed)	0,032		0,002
	N	108	108	108
Su	Pearson Correlation	0,141 ⁻	-0,292**	1
	Sig. (2-tailed)	0,145	0,002	
	N	108	108	108

* İstatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).

** İstatistiki olarak önemlidir ($p < 0,01$).

⁻ İstatistiki olarak önemli değildir ($p > 0,05$).

Bölgelere göre Cu değerlerinin verildiği Çizelge 4.27’de görüldüğü gibi ortalama günlük süt Cu değerleri en yüksek trafik ($0,022 \pm 0,022$ mg/kg), daha sonra sanayi ($0,021 \pm 0,022$ mg/kg) ve en düşük olarak da kırsal bölgede ($0,018 \pm 0,019$ mg/kg) tespit edilmiştir. Su numunelerinde en yüksek kırsal bölgede ($0,012 \pm 0,020$ mg/l), daha sonra sanayi ($0,011 \pm 0,010$ mg/l) ve en düşük olarak da trafik bölgesinde ($0,010 \pm 0,010$ mg/l) tespit edilmiştir. Yem numunelerinde ise en yüksek kırsal bölgede ($26,45 \pm 11,86$ mg/kg), daha sonra sanayi ($22,30 \pm 16,23$ mg/kg) ve en düşük olarak da trafik bölgesinde ($21,47 \pm 9,05$ mg/kg) Cu değerleri tespit edilmiştir. Bununla beraber bu farklılıklar çok düşük düzeyde olduğundan istatistiksel olarak da varyans analizi ile bölgeler arasında farklılık belirlenememiştir.

Çizelge 4.27 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Cu miktarları ($\bar{X} \pm \text{Std}$).

Bölgeler	Akşam sütü (mg/kg)	Sabah sütü (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Trafik	$0,022 \pm 0,022^a$	$0,023 \pm 0,022^a$	$0,022 \pm 0,022^a$	$0,010 \pm 0,010^a$	$21,47 \pm 9,05^a$
Sanayi	$0,020 \pm 0,021^a$	$0,022 \pm 0,024^a$	$0,021 \pm 0,022^a$	$0,011 \pm 0,010^a$	$22,30 \pm 16,23^a$
Kırsal	$0,018 \pm 0,020^a$	$0,018 \pm 0,019^a$	$0,018 \pm 0,019^a$	$0,012 \pm 0,020^a$	$26,45 \pm 11,86^a$
Ortalama	$0,020 \pm 0,021$	$0,021 \pm 0,022$	$0,020 \pm 0,021$	$0,011 \pm 0,014$	$23,41 \pm 12,80$

Çizelge 4.28’de varyasyonlara göre ortalama Cu miktarları verilmekte olup akşam, sabah ve ortalama günlük süt ile su ve yem numunelerindeki Cu değerlerinin mevsimlere göre farklılıkları istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Akşam sütü için ilkbahar ($0,031\pm0,016$ mg/kg) ve kış aylarında ($0,026\pm0,031$ mg/kg) bulunan Cu değerleri, yaz ($0,015\pm0,014$ mg/kg) ve sonbaharda ($0,008\pm0,009$ mg/kg) bulunan değerlerden yüksek olmuştur. Sabah sütünde en yüksek Cu değerleri ilkbaharda ($0,033\pm0,016$ mg/kg) tespit edilmiştir. Ortalama günlük sütün Cu değerleri bu verilere paralel olarak en yüksek ilkbaharda ($0,032\pm0,016$ mg/kg), sonra kış mevsiminde ($0,026\pm0,030$ mg/kg) gözlenmiştir. Su numunelerinde Cu değerleri en yüksek sonbaharda ($0,019\pm0,021$ mg/l) ve yaz mevsiminde ($0,014\pm0,013$ mg/l) tespit edilmiş, ilkbahar ($0,006\pm0,003$ mg/l) ve kış mevsiminde ($0,005\pm0,000$ mg/l) daha düşük değerler bulunmuştur. Yem numunelerinde belirlenen Cu değerleri kış ($27,80\pm18,40$ mg/kg) ve yaz ($25,62\pm10,56$ mg/kg) aylarında ilkbahara ($17,36\pm9,25$ mg/kg) göre daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.28 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Cu miktarları ($\bar{X}\pm\text{Std}$).

Mevsim	Akşam sütü (mg/kg)	Sabah sütü (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Kış	$0,026\pm0,031^b$	$0,026\pm0,029^{bc}$	$0,026\pm0,030^{bc}$	$0,005\pm0,000^a$	$27,80\pm18,40^b$
İlkbahar	$0,031\pm0,016^b$	$0,033\pm0,016^c$	$0,032\pm0,016^c$	$0,006\pm0,003^a$	$17,36\pm9,25^a$
Yaz	$0,015\pm0,014^a$	$0,018\pm0,020^b$	$0,016\pm0,016^{ab}$	$0,014\pm0,013^b$	$25,62\pm10,56^b$
Sonbahar	$0,008\pm0,009^a$	$0,006\pm0,004^a$	$0,007\pm0,006^a$	$0,019\pm0,021^b$	$22,84\pm8,64^{ab}$
Ortalama	$0,020\pm0,021$	$0,021\pm0,022$	$0,020\pm0,021$	$0,011\pm0,014$	$23,41\pm12,80$

a,b,c: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemlidir ($p<0,05$).

Bölgelere göre süt, su ve yemde belirlenen Cu miktarlarının mevsimlere göre değişimleri Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama Cu değerleri ($\bar{x} \pm \text{Std}$).

Bölgeler	Mevsimler	Akşam sütü (mg/kg)	Sabah sütü (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Trafik Bölgesi	Kış	0,027±0,033	0,026±0,028	0,026±0,030	0,005±0,000	24,36±7,26
	İlkbahar	0,033±0,017	0,036±0,014	0,034±0,015	0,007±0,005	16,16±5,80
	Yaz	0,016±0,016	0,020±0,026	0,018±0,020	0,016±0,016	25,57±11,65
	Sonbahar	0,013±0,015	0,008±0,007	0,011±0,009	0,014±0,005	19,81±8,57
	Mevsimler Ortalaması	0,022±0,022	0,023±0,022	0,022±0,021	0,010±0,010	21,47±9,05
Sanayi Bölgesi	Kış	0,027±0,033	0,027±0,033	0,027±0,033	0,005±0,000	29,29±29,19
	İlkbahar	0,033±0,013	0,039±0,016	0,036±0,013	0,006±0,002	13,42±6,00
	Yaz	0,015±0,015	0,017±0,020	0,016±0,015	0,015±0,014	21,41±7,29
	Sonbahar	0,005±0,000	0,005±0,000	0,005±0,000	0,016±0,006	25,06±7,62
	Mevsimler Ortalaması	0,020±0,021	0,022±0,024	0,021±0,022	0,011±0,009	22,30±16,23
Kırsal Bölge	Kış	0,026±0,031	0,024±0,029	0,025±0,030	0,005±0,000	29,76±13,24
	İlkbahar	0,025±0,017	0,025±0,016	0,025±0,017	0,005±0,000	22,49±12,65
	Yaz	0,016±0,012	0,016±0,013	0,016±0,012	0,010±0,008	29,88±11,54
	Sonbahar	0,005±0,000	0,005±0,000	0,005±0,000	0,027±0,035	23,65±9,72
	Mevsimler Ortalaması	0,018±0,020	0,018±0,019	0,018±0,019	0,012±0,020	26,45±11,86
Bölgeler Ortalaması	Kış	0,026±0,031	0,026±0,029	0,026±0,030	0,005±0,000	27,80±18,40
	İlkbahar	0,031±0,016	0,033±0,016	0,032±0,015	0,006±0,003	17,36±9,25
	Yaz	0,015±0,014	0,018±0,020	0,016±0,016	0,014±0,013	25,62±10,56
	Sonbahar	0,008±0,009	0,006±0,004	0,007±0,006	0,019±0,021	22,84±8,64
Bölgeler ve Mevsimler Genel Ortalaması		0,020±0,021	0,021±0,022	0,020±0,021	0,011±0,014	23,41±12,80

Çizelge 4.30'da Cu değerleri üzerine bölge, mevsim ve bölge-mevsim ortak etkisi incelenmiş ve mevsim etkisinin akşam, sabah, ortalama günlük süt ve su Cu değerleri ile etkileşiminin $p < 0,01$ düzeyinde, yem Cu değerleri ile ilişkisinin $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir. Bölge ve bölge-mevsim ortak etkisi ise istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0,05$).

Çizelge 4.30 Cu için Bölge, mevsim ve bölge-mevsim etkisinin varyasyon analizi sonuçları.

	Varyasyon Kaynakları	Akşam sütü	Sabah sütü	Ortalama Günlük Süt	Su	Yem
Cu	Bölgeler	0,654 ⁻	0,509 ⁻	0,575 ⁻	0,873 ⁻	0,197 ⁻
	Mevsim	0,00**	0,00**	0,00**	0,00**	0,017*
	Bölge*Mevsim	0,978 ⁻	0,960 ⁻	0,975 ⁻	0,375 ⁻	0,782 ⁻

* İstatistiksel olarak önemlidir ($p < 0,05$).

** İstatistiksel olarak önemlidir ($p < 0,01$).

⁻ Önemi değildir ($p > 0,05$).

4.6 Çinko

Çizelge 4.31’de verildiği gibi numunelerde saptanan Zn değerleri akşam sütünde $3,99\pm 0,91$, sabah sütünde $4,10\pm 1,02$ ve ortalama günlük sütte $4,05\pm 0,91$ mg/kg, suda $0,097\pm 0,195$ mg/l ve yemde $203,80\pm 130,98$ mg/kg’dır.

Zn değerleri ile ilgili olarak süt ve yem için MRL değer bulunmadığından bu yönden yorum yapılamamaktadır. Su numunelerinde saptanan Zn miktarları ise MRL değer olan 3 mg/l’nin altında bulunmuştur.

Çizelge 4.31 Süt, su ve yem numunelerinde saptanan enaz, ençok ve ortalama Zn değerleri.

Numuneler	N	Enaz	Ençok	$\bar{x}\pm Std$
Akşam sütü (mg/kg)	108	2,48	8,01	$3,99\pm 0,91$
Sabah sütü (mg/kg)	108	2,46	8,70	$4,10\pm 1,02$
Ortalama günlük süt	108	2,47	7,62	$4,05\pm 0,91$
Su(mg/l)	108	<0,05	1,58	$0,097\pm 0,195$
Yem (mg/kg)	108	62,60	486,90	$203,80\pm 130,98$

Süt numunelerinin tamamında, su numunelerinin ise %30’u kadarında MÖL değeri olan $0,05$ mg/l’nin üstünde sonuçlar bulunmuştur. Su numunelerinin tamamındaki Zn miktarları MRL değerinin altında bulunmuştur. Yem numunelerinin tamamında MÖL değeri olan $0,05$ mg/kg’ın üstünde değerler tespit edilmiştir (Çizelge 4.32).

Çizelge 4.32 Yıl içinde aylık periyodlarla işletme bazında alınan akşam sütü, sabah sütü, su ve yem numunelerinde saptanan Zn değerleri.

	İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)		İşletme	Süt Akşam (mg/kg)	Süt Sabah (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Zn-Aralık	T1	3,37	3,75	0,12	279,15	Zn-Haziran	T1	3,56	3,62	<0,05	351,60
	T2	3,44	3,54	0,10	406,50		T2	3,78	3,99	<0,05	437,00
	T3	3,54	3,52	0,10	91,55		T3	3,89	8,70	<0,05	62,60
	S1	3,9	4,15	0,14	97,50		S1	3,58	3,47	0,27	64,40
	S2	3,88	6,42	0,16	93,30		S2	3,56	3,35	<0,05	445,40
	S3	3,35	3,38	1,58	123,30		S3	3,47	3,29	<0,05	79,20
	K1	3,73	3,90	0,23	82,70		K1	3,14	3,24	<0,05	101,70
	K2	4,28	4,37	0,18	224,50		K2	3,49	3,58	<0,05	439,50
Zn-Ocak	T1	4,42	4,11	<0,05	330,50	Zn-Temmuz	T1	3,08	3,10	<0,05	136,20
	T2	3,83	4,00	<0,05	407,00		T2	3,13	3,16	<0,05	157,40
	T3	4,88	3,86	<0,05	100,60		T3	3,06	3,50	<0,05	129,30
	S1	4,23	4,32	<0,05	78,40		S1	3,24	3,17	<0,05	94,09
	S2	4,34	4,41	0,39	289,70		S2	3,30	3,39	0,06	408,80
	S3	3,76	3,88	0,21	159,80		S3	3,50	3,43	0,36	92,98
	K1	3,76	3,88	0,06	98,60		K1	3,19	3,30	0,11	403,60
	K2	3,88	3,85	<0,05	172,50		K2	3,19	3,03	<0,05	148,90
Zn-Şubat	T1	4,18	4,08	<0,05	342,00	Zn-Ağustos	T1	5,76	5,93	<0,05	113,90
	T2	3,97	3,94	<0,05	421,90		T2	6,03	6,12	<0,05	126,00
	T3	3,86	3,80	<0,05	105,30		T3	6,13	6,12	<0,05	133,80
	S1	4,02	3,93	<0,05	82,05		S1	4,22	4,30	<0,05	91,84
	S2	4,3	4,25	0,13	306,50		S2	4,92	4,92	0,18	161,20
	S3	4,47	4,46	0,22	170,50		S3	5,38	5,26	0,44	88,42
	K1	4,03	4,77	0,06	101,70		K1	4,80	5,83	<0,05	368,60
	K2	5,13	5,39	<0,05	179,80		K2	8,01	7,23	<0,05	214,20
Zn-Mart	T1	3,47	3,28	<0,05	380,60	Zn-Eylül	T1	4,50	4,39	<0,05	154,20
	T2	2,99	3,28	<0,05	461,80		T2	3,94	3,83	0,07	120,50
	T3	3,16	2,79	<0,05	119,40		T3	3,58	3,55	<0,05	393,70
	S1	3,43	3,67	<0,05	91,40		S1	4,37	3,84	0,10	143,80
	S2	3,79	3,87	0,13	321,10		S2	4,37	3,95	<0,05	87,06
	S3	2,68	2,95	0,39	178,70		S3	4,41	3,95	<0,05	135,10
	K1	3,15	3,41	<0,05	110,40		K1	4,25	4,42	<0,05	220,50
	K2	3,97	4,01	<0,05	193,20		K2	4,21	4,20	0,46	145,50
Zn-Nisan	T1	3,41	3,14	<0,05	470,20	Zn-Ekim	T1	3,42	4,62	<0,05	138,80
	T2	3,32	3,79	<0,05	337,20		T2	6,29	5,79	<0,05	121,70
	T3	3,59	3,95	<0,05	72,10		T3	6,52	6,05	0,11	78,91
	S1	3,73	3,55	<0,05	83,70		S1	3,48	4,11	<0,05	211,00
	S2	3,57	3,54	<0,05	364,60		S2	3,84	3,94	<0,05	78,58
	S3	3,54	3,20	0,85	83,40		S3	3,84	4,47	<0,05	486,90
	K1	3,03	2,98	0,06	88,90		K1	3,93	3,85	<0,05	466,50
	K2	3,46	3,21	<0,05	120,50		K2	3,92	4,11	<0,05	129,40
Zn-Mayıs	T1	3,15	3,13	<0,05	352,70	Zn-Kasım	T1	3,76	3,66	<0,05	405,10
	T2	2,88	3,83	<0,05	350,00		T2	3,88	3,95	<0,05	150,10
	T3	3,92	4,15	<0,05	63,60		T3	4,00	4,06	<0,05	316,10
	S1	3,96	3,72	0,48	65,40		S1	5,07	5,08	<0,05	193,60
	S2	3,59	3,67	0,08	451,00		S2	5,20	4,93	<0,05	101,50
	S3	3,63	3,50	0,48	79,50		S3	4,88	5,31	<0,05	128,00
	K1	3,31	3,30	0,07	103,30		K1	5,07	5,46	<0,05	133,00
	K2	3,64	3,65	<0,05	449,00		K2	5,38	5,25	<0,05	83,30
	K3	3,24	3,16	<0,05	197,00	K3	5,41	5,40	<0,05	116,40	

T: trafik bölgesi, S: sanayi bölgesi, K: kırsal bölge, 1,2,3: her bir bölgedeki 3 ayrı işletme.

Şimşek vd. (2000), ülkemizde trafik bölgesi, endüstri bölgesi ve kırsal kesimden alınan süt numunelerinde sırasıyla 4,49 mg/kg, 5,01 mg/kg, 3,77

mg/kg, Licata et al. (2004), 2016 µg/kg, Lante et al. (2006), $3,6 \pm 0,1$ mg/kg, Benincasa (2008), 3814 µg/kg, Sola-Larranaga and Navarro-Blasco (2009), 4631 µg/l, Qin et al. (2009), 4 ayrı ticari süt ile çiğ sütte $3,65 \pm 1,79$, $3,62 \pm 1,66$, $2,72 \pm 0,61$ $3,04 \pm 0,46$ ve $2,38 \pm 0,50$ mg/kg Zn tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki süt Zn değeri olan $4,05 \pm 0,91$ mg/kg literatür verileri ile uyumludur.

Tripathi et al. (1997), 14,8 µg/l, Kayar ve Çelik (2003), Gediz Nehri'nin Manisa bölümünden aldıkları suda en yüksek değer olarak Zn 3,15 mg/l, Canbek vd. (2007), Porsuk Çayı'ndan elde edilen su örneklerinde 10-100 µg/l, ASKİ'nin (2008) İvedik çıkış suyunda 0,08 mg/l Zn değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki su Zn değeri olan $0,097 \pm 0,195$ mg/l, MRL değerden düşüktür. Literatür verilerinden Tripathi et al.'ün (1997) bulduğu değerden yüksek, Kayar ve Çelik'in (2003) bulduğu değerlerden düşük, diğer literatür verileri ile uyumlu bulunmuştur.

Nicholson et al. (1999), pelet sığır süt yeminde 129 mg/kg, pelet sığır besi yeminde 189 mg/kg, yulaf-arpa karışımında 39 mg/kg, Li et al. (2005), sığır süt yeminde 84 mg/kg, sığır süt yeminde (ikame) 82 mg/kg, düve yeminde 66 mg/kg Zn değerleri tespit etmişlerdir. Çalışmamızdaki yem Zn değeri olan $203,80 \pm 130,98$ mg/kg literatür verilerinin biraz üstünde bulunmuştur fakat MRL değer bulunmadığından değerlendirilememiştir.

Çizelge 4.33'de ki korelasyon tablosunda Zn için akşam ve sabah sütleri arasındaki korelasyon değeri $r = 0,809$ 'dır. Bu değer bize akşam ile sabah sütleri arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu göstermektedir ($p < 0,01$). Ayrıca akşam ve sabah sütleri arasında fark olup olmadığını anlamak için eşlenik t testi yapılmış ve anlamlılık değeri Çizelge 4.34'de görüldüğü gibi 0,064 bulunmuştur. Bulunan anlamlılık değeri 0,05'den büyük olduğu için akşam ve sabah sütleri Zn değerleri arasında istatistiksel olarak fark olmadığı anlaşılmıştır ($p > 0,05$).

Çizelge 4.33 Zn için akşam ve sabah sütleri arasındaki korelasyon tablosu.

		Akşam sütü	Sabah sütü
Akşam sütü	Pearson Correlation	1	0,809**
	Sig. (2-tailed)		0,000
	N	108	108
Sabah sütü	Pearson Correlation	0,809**	1
	Sig. (2-tailed)	0,000	
	N	108	108

** İstatistiki olarak anlamlıdır ($p < 0,01$).

Çizelge 4.34 Zn için akşam ve sabah sütleri arasındaki eşlenik t testi tablosu.

%95 güven aralığı	t	df	Sig. (2-tailed)
Akşam - Sabah sütü	-1,870	107	0,064

Ortalama günlük süt, su ve yem Zn değerlerinin korelasyon tablosu Çizelge 4.35’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde Zn için ortalama günlük süt ile yem arasında korelasyon değeri $r = -0,132$, ortalama günlük süt ile su arasında korelasyon değeri $r = -0,099$ ve su ile yem arasında korelasyon değeri $r = -0,185$ ’dir. Süt, su ve yem arasındaki korelasyonların tamamı istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0,05$).

Çizelge 4.35 Zn için ortalama günlük süt, su ve yem korelasyon tablosu.

		Ort alama günlük süt	Yem	Su
Ort alama günlük süt	Pearson Correlation	1	-0,132 ^ˆ	-0,099 ^ˆ
	Sig. (2-tailed)		0,173	0,306
	N	108	108	108
Yem	Pearson Correlation	-0,132 ^ˆ	1	-0,185 ^ˆ
	Sig. (2-tailed)	0,173		0,055
	N	108	108	108
Su	Pearson Correlation	-0,099 ^ˆ	-0,185 ^ˆ	1
	Sig. (2-tailed)	0,306	0,055	
	N	108	108	108

^ˆ İstatistiki olarak önemli değildir ($p > 0,05$).

Akşam, sabah ve ortalama günlük süt numuneleri Zn değerleri arasında bölgesel fark istatistiksel olarak önemli değil iken ($p>0,05$), su ve yem numuneleri Zn değerleri arasındaki bölgesel fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Ortalama günlük süt numunelerinde trafik ($4,08\pm0,99$ mg/kg), kırsal bölge ($4,10\pm1,11$ mg/kg) ve sanayi bölgesi ($4,00\pm0,62$ mg/kg) Zn değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Su numunelerinde Zn değerleri en yüksek sanayi bölgesinde ($0,197\pm0,304$ mg/l) olurken, yem numunelerinde Zn değerleri trafik ($239,42\pm140,19$ mg/kg) ve kırsal bölgede ($199,43\pm122,00$ mg/kg) sanayi bölgesine ($172,55\pm124,82$ mg/kg) göre $p<0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık gözlemlenmiştir (Çizelge 4.36).

Çizelge 4.36 Bölgelere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Zn miktarları ($\bar{X}\pm Std$).

Bölgeler	Akşam sütü (mg/kg)	Sabah sütü (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Trafik	$3,99\pm0,98^a$	$4,17\pm1,18^a$	$4,08\pm0,99^a$	$0,035\pm0,027^a$	$239,42\pm140,19^b$
Sanayi	$3,97\pm0,60^a$	$4,03\pm0,73^a$	$4,00\pm0,62^a$	$0,197\pm0,304^b$	$172,55\pm124,82^a$
Kırsal	$4,01\pm1,09^a$	$4,10\pm1,11^a$	$4,06\pm1,09^a$	$0,058\pm0,086^a$	$199,43\pm122,00^b$
Ortalama	$3,99\pm0,91$	$4,10\pm1,02$	$4,05\pm0,91$	$0,097\pm0,195$	$203,80\pm130,98$

a,b: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemlidir ($p<0,05$).

Akşam, sabah ve ortalama günlük süt numuneleri ile su numunelerindeki Zn değerleri mevsimlere göre istatistiksel olarak farklılık göstermekte ($p<0,05$) iken, yem numunelerindeki Zn değerleri ise mevsimlere göre istatistiksel olarak farklılık göstermemektedir ($p>0,05$). Akşam, sabah ve ortalama günlük süt numunelerinde Zn değerleri ilkbaharda diğer mevsimlere göre daha düşük değerlerde tespit edilmiştir. Su numunelerinde kış aylarında bulunan Zn miktarı, ($0,155\pm0,299$ mg/l) sonbahar ($0,049\pm0,085$ mg/l) aylarında bulunan Zn değerinden yüksek bulunmuştur ($p<0,05$). Yem numunelerinde ise ilkbahar ($215,38\pm147,32$ mg/kg), yaz ($211,83\pm140,63$ mg/kg), sonbahar ($199,88\pm123,91$ mg/kg) ve kış ($188,11\pm115,28$ mg/kg) aylarındaki değerler birbirine yakın bulunmuştur (Çizelge 4.37).

Çizelge 4.37 Mevsimlere göre akşam, sabah, ortalama günlük süt, su ve yem numunelerinde Zn miktarları ($\bar{X} \pm \text{Std}$).

Mevsimler	Akşam sütü (mg/kg)	Sabah sütü (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
kış	4,01±0,47 ^b	4,14±0,64 ^b	4,08±0,49 ^b	0,155±0,299 ^b	188,11±115,28 ^a
ilkbahar	3,40±0,33 ^a	3,45±0,35 ^a	3,43±0,31 ^a	0,112±0,200 ^{ab}	215,38±147,32 ^a
yaz	4,13±1,36 ^b	4,36±1,61 ^b	4,25±1,41 ^b	0,072±0,110 ^{ab}	211,83±140,63 ^a
sonbahar	4,42±0,81 ^b	4,45±0,70 ^b	4,44±0,73 ^b	0,049±0,085 ^a	199,88±123,91 ^a
ortalama	3,99±0,91	4,10±1,02	4,05±0,91	0,097±0,195	203,80±130,98

a,b: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemlidir ($p < 0,05$).

Üç ayrı bölgedeki mevsimlere göre belirlenen Zn değerleri ve genel ortalama değerler Çizelge 4.38’de verilmiştir.

Çizelge 4.38 Farklı bölgelerde mevsimlere göre saptanan ortalama Pb değerleri ($\bar{X} \pm \text{Std}$).

Bölgeler	Mevsimler	Akşam sütü (mg/kg)	Sabah sütü (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
Trafik Bölgesi	Kış	3,94±0,49	3,84±0,21	3,90±0,32	0,052±0,041	276,06±139,97
	İlkbahar	3,32±0,32	3,48±0,46	3,41±0,34	0,025±0,000	289,73±161,17
	Yaz	4,27±1,32	4,92±1,91	4,60±1,44	0,025±0,000	183,09±124,30
	Sonbahar	4,43±1,16	4,43±0,91	4,44±1,01	0,039±0,030	208,79±126,40
	Mevsimler Ortalaması	3,99±0,98	4,17±1,18	4,08±0,99	0,035±0,027	239,42±140,19
Sanayi Bölgesi	Kış	4,03±0,35	4,36±0,84	4,20±0,49	0,320±0,485	155,67±87,08
	İlkbahar	3,55±0,36	3,52±0,28	3,53±0,30	0,276±0,290	190,98±148,34
	Yaz	3,91±0,77	3,84±0,78	3,88±0,77	0,157±0,163	169,59±148,66
	Sonbahar	4,38±0,59	4,40±0,57	4,39±0,53	0,033±0,025	173,95±125,56
	Mevsimler Ortalaması	3,97±0,60	4,03±0,73	4,00±0,62	0,197±0,304	172,55±124,82
Kırsal Bölge	Kış	4,06±0,58	4,21±0,65	4,14±0,60	0,092±0,085	132,59±51,60
	İlkbahar	3,34±0,30	3,35±0,31	3,35±0,30	0,034±0,018	165,43±113,40
	Yaz	4,20±1,89	4,32±1,87	4,26±1,86	0,034±0,028	282,81±134,59
	Sonbahar	4,45±0,65	4,51±0,67	4,49±0,65	0,073±0,145	216,90±130,34
	Mevsimler Ortalaması	4,01±1,09	4,10±1,11	4,06±1,09	0,058±0,086	199,43±122,00
Bölgeler Ortalaması	Kış	4,01±0,47	4,14±0,64	4,08±0,49	0,155±0,299	188,11±115,28
	İlkbahar	3,40±0,33	3,45±0,35	3,43±0,31	0,112±0,200	215,38±147,32
	Yaz	4,13±1,36	4,36±1,61	4,25±1,41	0,072±0,110	211,83±140,63
	Sonbahar	4,42±0,81	4,45±0,70	4,44±0,73	0,049±0,085	199,88±123,91
Bölgeler ve Mevsimler Genel Ortalaması		3,99±0,91	4,10±1,02	4,05±0,91	0,097±0,195	203,80±130,98

Bölge, mevsim ve bölge-mevsim ortak etkisinin Zn değerleri üzerine etkileri incelenmiş ve mevsim etkisinin akşam, sabah ve ortalama günlük süt değerlerine etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir ($p<0,01$). Ayrıca bölge etkisinin su değerlerine etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir ($p<0,01$).

Bölge-mevsim ortak etkisi ise süt, su ve yem numunelerinin hiçbirinde istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0,05$). Ayrıntılar Çizelge 4.39'da verilmiştir.

Çizelge 4.39 Zn için bölge, mevsim ve bölge-mevsim etkisi.

Zn	Varyasyon Kaynakları	Akşam sütü (mg/kg)	Sabah sütü (mg/kg)	Ortalama günlük süt (mg/kg)	Su (mg/l)	Yem (mg/kg)
	Bölgeler	0,975 ⁻	0,823 ⁻	0,916 ⁻	0,00**	0,087 ⁻
	Mevsim	0,00**	0,01**	0,00**	0,142 ⁻	0,858 ⁻
	Bölge*Mevsim	0,970 ⁻	0,337 ⁻	0,697 ⁻	0,161 ⁻	0,096 ⁻

** İstatistiki olarak önemlidir ($p<0,01$).

⁻ Önemli değildir ($p>0,05$).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bir yıllık dönemde her ay temin edilen akşam ve sabah süt numunelerinden (toplam 216 süt) yalnızca T1 işletmesinden mayıs ayında temin edilen akşam sütünde MRL değer olan 0,02 mg/kg Pb tespit edilmiş, diğer süt numunelerinin tamamında Pb değerleri MRL değerinin altında bulunmuştur. Süt numunelerinin tamamında Hg, Cd, As değerleri MÖL'ün altında tespit edilmiştir. Çalışmamızda günlük ortalama sütte Pb <0,01 mg/kg, Cd <0,01 mg/kg, As <0,003 mg/kg, Hg <0,001 mg/kg, Cu 0,020±0,021 mg/kg, Zn 4,05±0,91 mg/kg değerleri tespit edilmiştir. Çalışmamızda tespit ettiğimiz süt ağır metal değerlerinin tamamı literatür verilerine paralel veya daha düşük bulunmuştur.

Pb hariç süt MRL değerleri belirlenmiş olmadığından çalışmamızda tespit ettiğimiz süt Cd, As ve Hg değerleri haftalık alınabilir doz limitleri ile, Cu ve Zn değerleri ise günlük beslenmeyle alınması gereken en az miktar/günlük tolere edilebilir miktar limitleri ile karşılaştırılmıştır. Haftalık alınabilir doz değerleri (mg/ kg vücut ağırlığı/haftada), kurşunda 0,025, kadmiyumda 0,007, cıvada 0,002 ve inorganik arsenikte 0,015 olarak belirlenmiştir. (Kınık vd., 2002; Anonymous 2006 ; Anonymous 2007 a; Anonymous 2007 b; Anonymous 2009 b). Cu ve Zn değerleri için günlük beslenmeyle alınması gereken en az miktar/günlük tolere edilebilir miktar değerleri (mg/kg vücut ağırlığı) Cu 0,05-0,5, Zn 0,3-1 olarak belirlenmiştir (Anonymous, 2001 b). Bu limitler göz önüne alındığında günlük bir litre süt tüketimi hesabıyla sütlerde tespit ettiğimiz ağır metal değerlerinin insan sağlığı için tehlikeli oluşturabilecek düzeyde olmadığı anlaşılmaktadır.

Su numunelerinden (toplam 108 su) yalnızca T1 işletmesinden nisan ve temmuz aylarında temin edilen su numunelerinde 0,057 mg/l ve 0,039 mg/l As değerleri tespit edilmiştir. Diğer işletmelere ait su numunelerinde MRL değerlerin üstünde tespit edilen ağır metal değerleri bulunmamıştır. Tespit edilen ortalama değerler incelendiğinde sulara Pb< 0,01 mg/l, Cd <0,003 mg/l, Hg <0,001 mg/l, As 0,003±0,007 mg/l, Cu 0,011±0,014 mg/l ve Zn 0,097±0,195 mg/l düzeyinde olduğu görülmektedir. Tespit ettiğimiz ortalama değerler MRL

değerler ile karşılaştırıldığında tamamının MRL değerlerin altında olduğu görülmektedir.

Yem numunelerinde tespit edilen element miktarları Pb $0,28\pm 0,52$ mg/kg, Cd $0,07\pm 0,06$ mg/kg, As $0,046\pm 0,127$ mg/kg, Cu $23,41\pm 12,80$ mg/kg ve Zn $203,80\pm 130,98$ mg/kg'dır. Hg için yemlerde MÖL'nin üstünde değer tespit edilememiştir. Yem numunelerinde saptanan Pb, Cd, As ve Hg değerleri MRL değerlerden çok düşük düzeylerde bulunmuştur. Tespit ettiğimiz değerler literatür verileri ile de paralellik göstermektedir. Yem Cu ve Zn MRL değerleri bulunmadığından bu yönden karşılaştırma yapılamamıştır. Cu ve Zn değerleri de literatür verileri ile uyumlu bulunmuştur.

Süt numunelerindeki Cu ve Zn değerleri açısından bölgesel etki önemli bulunmamışken ($p>0,05$), mevsimsel etki önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Veriler uygun olmadığından diğer elementlerle ilgili bu yönden istatistiksel değerlendirme yapılamamıştır.

Çalışmamızda analizlerini yaptığımız süt numuneleri, 50-100 baş sağmal ineği olan, otomatik sağım ünitesi ve soğutma tankı bulunan ve entansif besleme yapılan çiftliklerden temin edilmiştir. Süt numunesi temin ettiğimiz çiftliklerdeki inekler merada otlayan hayvanlar olmadığından ve standart ticari yemlerle beslendiğinden çiftliğin bulunduğu bölgenin etkisi görülmemiştir. Aynı nedenlerden dolayı mevsimin etkisinde sınırlı kalmıştır. Merada otlayan süt ineklerinden elde edilen süt numuneleri ile eşzamanlı olarak bu çalışmanın yapılması farklılığın tespit edilmesi açısından belirleyici olabilir.

Süt ile yem ve süt ile su Cu ve Zn değerleri arasındaki korelasyon incelendiğinde Cu değeri için ortalama günlük süt ile yem arasında korelasyon $r = -0,207$ ve $p<0,05$ düzeyinde, ortalama günlük süt ile su arasında korelasyon $r = -0,292$ ve $p<0,01$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Zn için ise ortalama günlük süt ile yem arasında korelasyon $r = -0,132$, ortalama günlük süt ile su arasında korelasyon değeri $r = -0,099$ ve istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0,05$). Veriler uygun olmadığından diğer elementlerle ilgili

korelasyon hesabı yapılamamıştır. Süt ile yem ve süt ile su Cu değerleri arasındaki negatif ilişki için bir yorum yapılamamıştır.

Akşam sütü Cu ve Zn düzeyleri ile sabah sütü Cu ve Zn düzeyleri arasında istatistiksel olarak fark bulunmamıştır ($p>0,05$).

Bazı literatürlerde sütlerde tespit edilen yüksek ağır metal değerlerinin sağım sonrası bulaşma ve yeterli altyapı şartlarına sahip olmayan laboratuvarlarda analiz esnasında bulaşmadan kaynaklanmış olabileceği belirtilmektedir (Kınık vd., 2002).

Süt numunelerindeki ağır metal değerleri çok düşük düzeylerde olduğundan, ICP MS gibi çok daha düşük MÖL limitlerine sahip cihaz ve metodlarla benzer çalışmaların yapılmasının yararlı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca süt çok önemli ve hayati bir besin maddesi olduğundan ağır metal MRL değerlerinin belirlenmesi ve bu yönden mevzuat çalışması yapılması ivedilik arz etmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aka, E.Z.**, 1963, Cıva istihşâli teknolojisi, *Madencilik Dergisi*, 03(11):755-761, http://www.maden.org.tr/yayinlar/dergi_goster.php?kodu=154#ust
- Aktan, H.T., Sayal A., Aydın, A., Mutluer, B. ve Işimer A.**, 1991, İnek sütlerindeki kurşun ve kadmiyum miktarları üzerinde araştırma, *A.Ü. Veteriner Fakültesi. Dergisi*, 38(1-2): 100-107.
- Anastasioa, B.A., Caggianob, R., Macchiatoc, M., Paolod, C., Ragostae, M., Painof, S. And. Cortesi, M.L.**, 2006, Heavy metal concentrations in dairy products from sheep milk collected in two regions of southern Italy, *Acta Vet. Scand.*, 47:69-74.
- Ankara Tabip Odası**, 2007, Ankara su sorunu değerlendirmesi ve Kızılırmak suyu raporu, http://www.ato.org.tr/index.php?Itemid=38&catid=15:ato-rap&id=173:ankara-su-sorunu-deerlendirmesi-ve-kzlrnak-suyu-raporu&option=com_content&view=article (Erişim tarihi: 02 Şubat 2009)
- Anonymous**, 1996, United States Environmental Protection Agency, (EPA), Method 3052, (Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices), <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf> (Erişim tarihi: 02 Şubat 2009)
- Anonymous**, 1998, International Programme On Chemical Safety Information From Intergovernmental Organizations (INCHEM), <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm> (Erişim tarihi: 12 Mart 2009)
- Anonymous**, 2000 a, http://www.euro.who.int/document/aiq/6_9mercury.pdf (Erişim tarihi: 12 Mart 2009)
- Anonymous** 2000 b, http://www.euro.who.int/document/aiq/6_1_arsenic.pdf (Erişim tarihi: 12 Mart 2009)
- Anonymous**, 2000 c, http://www.euro.who.int/document/aiq/6_3cadmium.pdf (Erişim tarihi: 12 Mart 2009)
- Anonymous**, 2000 d, United States Environmental Protection Agency (EPA), Method 6010 C (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6010c.pdf> (Erişim tarihi: 02 Şubat 2009)
- Anonymous**, 2001 a, http://www.euro.who.int/document/aiq/6_7lead.pdf (Erişim tarihi: 12 Mart 2009)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Anonymous**, 2001 b, Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_453.htm (Erişim tarihi: 12 Mart 2009)
- Anonymous**, 2006, Methylmercury Summary and conclusions of the 67th Joint, FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety. WHO Technical Report Series 940, www.who.int/ipcs/food/jecfa/summaries/summary67.pdf (Erişim tarihi: 24 Mart 2009)
- Anonymous**, 2007 a, Codex General Standard for Contaminants and Toxins In Foods Codex Stan 193-1995, Rev.3-2007, <http://foodsafetyindia.nic.in/GeneralStandardforContaminantsandToxinsinFoods.pdf> (Erişim tarihi: 20 Mayıs 2009)
- Anonymous**, 2007 b, ENHIS (Exposure of children to chemical hazards in food, European Environment and Health Information System), http://www.euro.who.int/Document/EHI/ENHIS_Factsheet_4_4.pdf (Erişim tarihi: 22 Mayıs 2009)
- Anonymous**, 2009 a, <http://www.copperinfo.co.uk> (Erişim tarihi: 22 Mayıs 2009)
- Anonymous**, 2009 b, <http://www.inchem.org> (Erişim tarihi: 14,05,2009)
- Anonymous**, 2009 c, World Health Organization (WHO), <http://www.who.int/phe/news/Mercury-flyer.pdf>, (Erişim tarihi: 22 Mayıs 2009)
- ASKİ**, 2008, Kızılırmak ham su analiz raporları, Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi(ASKİ), <http://www.aski.gov.tr/kr9.pdf> (Erişim tarihi: 13 Ekim 2009)
- Ataro, A., McCrindle, R.I., Botha, B.M., McCrindle, C.M.E. and Ndibewu, P.P.**, 2008, Quantification of trace elements in raw cow's milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *Food Chemistry*, 111:243-248.
- Ayar, A., Sert, D. ve Akın, N.**, 2007, Konya'da tüketime sunulan süt ve ürünlerinin ağır metal içeriklerinin belirlenmesi, *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21 (41): 58-64.
- Bakaç, M., Kumru, M. N.**, 2000, Menemen (İzmir) ovası su ve topraklarında radyoaktivite araştırması ve ağır metal kirliliği, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 9 (35): 26-30.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Baş, A.L. ve Demet, Ö.**, 1992, Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller, *Ekoloji Dergisi*, 5:42-46.
- Belgemen, T. ve Akar, N.**, 2004, Çinkonun yaşamsal fonksiyonları ve çinko metabolizması ile ilişkili genler, *AÜ. Tıp Fakültesi Mecmuası*, 57(3):161-166.
- Benincasa, C., Lewis, J., Sindona, G. and Tagarelli, A.**, 2008, The use of multi element profiling to differentiate between cow and buffalo milk, *Food Chemistry*, 110:257–262.
- Birghila, S., Dobrinas, S., Stanciu, G. and Soceanu, A.**, 2008, Determination of major and minor elements in milk through ICP-AES, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7 (6):805-808.
- Boğa, A.**, 2007, Ağır metallerin özellikleri ve etki yolları, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 16(4):218-230.
- Canbek, M., Demir, T.A., Uyanoglu, M., Bayramoglu, G., Emiroglu, Ö., Arslan, N. ve Koyuncu, O.**, 2007, Porsuk çayı (Eskişehir) ve cyprinidae türlerinde ağır metal düzeylerinin belirlenmesine yönelik ön araştırmalar, http://www.akuademi.net/su/?XIV.SU.UR.SEMP.2007:Balikcilik_Biyoloji_si_1:bs14 (Erişim tarihi: 13 Ekim 2009)
- Casey, A.L., Lambert P.A., Miruszenko, L. and Elliott, T.S.J.**, 2008, Copper for Preventing Microbial Environmental Contamination, <http://www.uhb.nhs.uk/News/pdf/CopperContaminationPoster.pdf> (Erişim tarihi: 13 Ekim 2009)
- Cava-Montesinos, P., Cervera M.L., Pastor, A. and de la Guardia, M.**, 2004, Determination of As, Sb, Se, Te and Bi in milk by slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Talanta*, 62(1):175–184.
- Copper Development Association**, 1984, Copper and human health, <http://www.copperinfo.co.uk/health/downloads/pub-34-copper-and-human-health.pdf> (Erişim tarihi:12 Mart 2009)
- DPT**, 2009, Metal Madenler Alt Komisyon Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf> (Erişim tarihi: 20 Mayıs 2009)
- Dündar, Y. ve Aslan, R.**, 2005, Yaşamı kuşatan ağır metal kurşunun etkileri, *Kocatepe Tıp Dergisi*, 6:1-5.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z.**, 1994, Çevresel etkenlere bağlı olarak ortaya çıkan hastalıklar, Sağlık Bakanlığı Yayınları, Ankara 40s.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G. ve Timur, S.**, 2004, Metallerin çevresel etkileri-III, *Metalurji Dergisi*, 138: 64-71, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138_6471.pdf (Erişim tarihi: 20 Mayıs 2009)
- Haas, E.M.**, 2006, Staying Healthy With Nutrition, 21st Century Edition Celestial Arts, California,1142 p. <http://www.healthy.net> (Erişim tarihi: 20 Mayıs 2009)
- Hızel, S. ve Şanlı, C.**, 2006, Çocuklarda beslenme ve kurşun etkileşimi, *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*; 49: 333-338, <http://www.food-info.net/tr/metal/intro.htm> (Erişim tarihi: 20 Mayıs 2009)
- IARC**, 1993, Complete List of Agents evaluated and their classification, International Agency for Research on Cancer (IARC), <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php> (Erişim tarihi: 12 Mart 2009)
- IDF**, 1992, Trace Elements, Bulletin 278/1992, International Dairy Federation, http://www.idfdairynutrition.org/Content/Default.asp?PageID=545&DisplayOrder=PortalPages,Documents,Events&SearchedText=Bulletin%20278/1992* (Erişim tarihi: 12 Mart 2009)
- İzmir Valiliği**, 2009, Brifing Haziran 2009, http://www.izmirtarim.gov.tr/farapor/il_m%C3%BCd/webformat_brifing_01092009.pdf (Erişim tarihi: 26 Eylül 2009)
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A.ve Timur, S.**, 2004, Metallerin çevresel etkileri-I, *Metalurji Dergisi*, 136: 47-53, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf (Erişim tarihi: 20 Mayıs 2009)
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö.ve Timur, S.**, 2004, Metallerin çevresel etkileri-II, *Metalurji Dergisi*, 137: 46-51, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf (Erişim tarihi: 20 Mayıs 2009)
- Kayar, V.N. ve Çelik, A.**, 2003, Gediz nehri kimi kirlilik parametrelerinin tayini ve su kalitesinin belirlenmesi, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 12 (47): 17-22, <http://www.ekolojidergisi.com.tr/resimler/47-4.pdf> (Erişim tarihi: 14 Mayıs 2009)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kımk,Ö.,Uysal, H. ve Akbulut, N.**, 2001, Süt ve Süt Ürünlerinde İz Elementler (Uluslararası Sütçülük Federasyonu IDF, 278), Yardımcı Ders Kitabı (Tercüme) E.Ü Ziraat Fakültesi, 549, İzmir, 163s.
- Kımk, Ö.,Akbulut, N. ve Karagözlü, C.**, 2002, Süt ve Süt Ürünlerinde Kalıntı ve Kontaminantlar (Uluslararası Sütçülük Federasyonu IDF), Yardımcı Ders Kitabı (Tercüme), E.Ü Ziraat Fakültesi, 551, İzmir, 140s.
- Konuk, M. ve Liman, R.**, 2009, Metal Toksisitesi, <http://www2.aku.edu.tr/~mkonuk/Metal-toksikolojisi.pdf> (Erişim tarihi: 14 Mayıs 2009)
- Laçın, A.**, 2005, Kahramanmaraş Bölgesindeki Keçi Sütünde Eser Element Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 25s.
- Lante, A., Lomolino, G., Cagnin, M. and Spettoli, P.**, 2006, Content and characterisation of minerals in milk and in crescenza and squacquerone Italian fresh cheeses by ICP-OES, *Food Control*, 17:229-233.
- Li, Y., McCrory, D. F., Powell, J. M., Saam, H. and Jackson-Smith, D.**, 2005, A survey of selected heavy metal concentrations in wisconsin dairy feeds, *Journal of Dairy Science*, 88(8): 2911–2922.
- Licata, P., Trombetta, D., Cristani, M., Giofre, F., Martinoa, D., Calo, M. and Naccari, F.**, 2004, Levels of toxic and essential metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy, *Environment International*, 30:1–6.
- Metin, M.**, 1996, Süt Teknolojisi, E.Ü.Mühendislik Fakültesi Yayınları, 33, İzmir, 623s.
- Mor, F.**, 2005, Cadmium and lead in livestock feed and cattle manure from four agricultural areas of Bursa, Turkey, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 87(3): 329–334.
- Munoz, E. and Palmero,S.**, 2004, Determination of heavy metals in milk by potentiometric stripping analysis using a home-made flow cell, *Food Control*, 15: 635–641.
- Nicholson, F.A., Chambers B.J., Williams, J.R. and Unwin R.J.**, 1999, Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales, *Bioresource Technology*, 70: 23-31.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özkan, T., 2007**, Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Demir, Nikel, Kobalt ve Kromun Birlikte Çöktürme/Özenginleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 52s.
- Özmert, E.N., 2005**, Erken çocukluk gelişiminin desteklenmesi-II, *Çevre Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, 48: 337-354, http://csh.dergisi.org/pdf/pdf_CSH_176.pdf (Erişim tarihi: 02 Mayıs 2009)
- Qin, L.Q., Wang, X.P., Li, W., Tong, X. and Tong, W.J., 2009**, The minerals and heavy metals in cow's milk from China And Japan, *Journal of Health Science*, 55(2): 300-305.
- Patraa, R.C., Swarupa, D., Kumara, P., Nandia, D., Naresha, R. and Ali, S.L., 2008**, Milk trace elements in lactating cows environmentally exposed to higher level of lead and cadmium around different industrial units, *Science of Total Environment*, 404:36-43.
- Pehlivan, M., Pehlivan, E. ve Özler, M.A., 1993**, İnsan sağlığı üzerine cıva ve cıva bileşiklerinin etkisi, *Ekoloji Dergisi*, 8:33-35, <http://www.ekolojidergisi.com.tr/resimler/8-6.pdf> (Erişim tarihi:16 Mart 2009)
- Rajaratnam, G., Winder, C. and An, M., 2002**, Metals in drinking water from new housing estates in the Sydney area, *Environmental Research Section A* 89: 165-170.
- Resmi Gazete, 1997**, Yem Yönetmeliği, Beyana veya tescile tabi yem hammaddelerinde ve karma yemlerde bulunabilecek zararlı maddelerin en çok miktarları listesi, 15.5.1997 tarih ve 22990 sayılı Resmi Gazete.
- Resmi Gazete, 2005**, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, <http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2005/02/20050217-3.htm> (Erişim tarihi:16 Eylül 2009)
- Rodríguez-Rodríguez, E.M., Delgado-Uretra, E. and Díaz-Romero, C., 1999**, Concentrations of cadmium and lead in different types of milk, *Z Lebensm Unters Forsch A*, 208: 162-168, <http://www.springerlink.com/content/tag6x9k4wj24avk5/fulltext.pdf> (Erişim tarihi: 10 Mayıs 2009)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- RSHMB**, 2008, Kimyasal ve Bakteriyolojik Analiz, Sağlık Bakanlığı Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı Gıda Güvenliği ve Beslenme Araştırma Müdürlüğü, http://www.rshm.saglik.gov.tr/asu/05_06_2008.pdf (Erişim tarihi: 16 Mart 2009)
- Sağlam, N. ve Cihangir, N.**, 1995, Ağır metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu çalışmaları, *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 11:157-161.
- Sağlık Bakanlığı**, 2007, Birinci Basamağa Yönelik Zehirlenmeler Tanı ve Tedavi Rehberleri, <http://www.hm.saglik.gov.tr/pdf/kitaplar/200704271622380.zehirlenmehaberleri.pdf> (Erişim tarihi: 12 Mart 2009)
- Sola-Larranaga, C. and Navarro-Blasco, I.**, 2009, Chemometric analysis of minerals and trace elements in raw cow milk from the community of Navarra, Spain, *Food Chemistry*, 112:189–196.
- Sahan, Y. ve Başoğlu, F.**, 2003, Ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkisi, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda dergisi*, 3:70-76.
- Şanlı, Y.**, 1976, Su ürünlerinin cıva ile kirlenmesi ve ortaya çıkan sağlık sorunları, *A.Ü. Veteriner Fakültesi Dergisi*, 23(2): 186-200, <http://dergiler.ankara.edu.tr/dergiler/11/594/7627.pdf> (Erişim tarihi: 10 Mart 2009)
- Şeren, G.**, 1993, Edirne yöresi sütlerinde bazı ağır metal içeriklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 43s.
- Şimşek, O., Gültekin, R., Öksüz, O. and Kurultay, S.**, 2000, The effect of environmental pollution on the heavy metal content of raw milk, *Nahrung*, 44, 360-363.
- Tekinşen, O.C.**, 2000, Süt Ürünleri Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Basımevi, Konya, 329s.
- TKB**, 2006, Türk Gıda Kodeksi Çiğ Süt ve Isıl İşlem Görmüş İçme Sütleri Tebliğinde Değişiklik Yapılması Hakkında Tebliğ (Tebliğ No: 2006/38, Md:2), Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2000-6.html> (Erişim tarihi: 3 Şubat 2009)
- TKB**, 2008, Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ (Tebliğ No: 2008 / 26), Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2008-26.html> (Erişim tarihi: 20 Ocak 2009)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tripathi, R.M., Raghunath, R. and Krishnamoorthy, T.M.**, 1997, Dietary intake of heavy metals in Bombay city, India, *The Science of the Total Environment*, 208: 149-159.
- Turgut, S., Ercan, M., Turgut, G., Zencir, M. Ve Genç, O.**, 2000, Yüksek bakır ile çinkonun kalp ve böbrek üzerine etkileri, *Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 7(3):35-42, http://med.sdu.edu.tr/tipdergisi/2000/7_3_2000/7_3_2000turgut.pdf (Erişim tarihi: 08 Nisan 2009)
- Tüfekçi, M.**, 1989, Türk çaylarında bazı toksik metallerin (kurşun, kadmiyum, cıva) araştırılması, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 163s.
- TSE**, 1998, Su Kalitesi -33 Element tayini-ICP Atomik Emisyon Spektrofotometrik Metot, Türk Standartları Enstitüsü yayınları, Standart No: TS EN ISO 11885.
- TUBİTAK**, 2009, Merak Ettikleriniz, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=6&soru_id=2989 (Erişim tarihi: 20 Mayıs 2009)
- Vural, H.**, 1993, Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler, *Ekoloji Dergisi*, 8: 3-8 s. <http://www.ekolojidergisi.com.tr/resimler/8-1.pdf>
- Yağmur, F., Hancı, İ.H.**, 2002, Arsenik, *Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi*, 7:250-251.
- Yaygın, H.**, 1999, Yoğurt Teknolojisi, Akdeniz Ü. Yayınları, 75, Antalya, 331s.

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Kars'ta doğan İsmail GÖVERCİN, ilkokulu Afyon/Dinar'da, ortaokulu Balıkesir/Bandırma'da, liseyi Isparta/Şarkikaraağaç Veteriner Sağlık Meslek lisesinde tamamladıktan sonra girdiği Selçuk Üniversitesi Veteriner Fakültesi'nden yüksek lisans diploması ile 1994 yılında mezun olmuş ve aynı yıl Mardin Tarım İl Müdürlüğü'nde devlet memuru olarak göreve başlamıştır. Mardin merkez ve ilçelerinde 6 yıl görev yaptıktan sonra 2000 yılında İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'ne naklen atanmıştır. İzmir'de çalışmaya başladıktan bir süre sonra Ege Üniversitesi Fen Bilim Enstitüsü Süt Teknolojisi Anabilimdalı'nda doktora eğitimine başlamıştır.

Halen İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde Veteriner Hekim olarak görev yapmakta olan İsmail GÖVERCİN evli ve 2 çocuk babasıdır ve İngilizce bilmektedir.