ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELMA VE ÜZÜM SİRKELERİNİN AĞIR METAL İÇERİKLERİNİN ICP-MS (İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRESİ) İLE BELİRLENMESİ

Serkan TEKİN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2014

Her hakkı saklıdır

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgi ve belgelerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

…/…./2014

Serkan TEKİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELMA VE ÜZÜM SİRKELERİNİN AĞIR METAL İÇERİKLERİNİN ICP-MS (İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRESİ) İLE BELİRLENMESİ

Serkan TEKİN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK

Bu çalışmada; ülkemizde üretilerek piyasaya sunulan farklı üreticilere ait 12 adet üzüm sirkesi ve 8 adet elma sirkesinin genel özellikleri (pH, toplam asitlik, toplam kuru madde, kül miktarı, kalıntı alkol içeriği, asetil metil karbinol testi) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile ağır metal düzeyleri (Fe, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Sn, ve Cd) belirlenmiştir. Üzüm sirkesi örneklerinin pH değerlerinin 2,33-3,06; toplam asitlik değerlerinin 4,04-5,72 g/100 mL; toplam kuru madde miktarlarının 4,08-24,50 g/L; kül miktarlarının 0,86-2,63 g/L arasında değiştiği saptanmıştır. Elma sirkesi örneklerinin pH değerlerinin 2,27-3,15; toplam asitlik değerlerinin 4,05-4,77 g/100 mL; toplam kuru madde miktarlarının 12,20-38,86 g/L; kül miktarlarının 1,09-3,54 g/L arasında değiştiği saptanmıştır. Elma ve üzüm sirkesi örneklerinin; toplam asitlik, kalıntı alkol içeriği ve asetil metil karbinol testi yönünden TS 1880 EN 13188 numaralı " Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler-Özellikler, İşaretleme" adlı standarda uygun olduğu sonucuna varılmıştır. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile yapılan ağır metal analizleri sonucu; üzüm sirkesi örneklerinde; ortalama olarak bakır miktarı 89,59 µg/L; çinko miktarı 206,25 µg/L; arsenik miktarı 34,32 µg/L; kurşun miktarı 10,52 µg/L ve demir miktarı ise 3767,27 µg/L tespit edilmiştir. Elma sirkesi örneklerinde ise; ortalama olarak bakır miktarı 123,05 µg/L; çinko miktarı 254,41 µg/L; arsenik miktarı 20,86 µg/L; kurşun miktarı 12,07 µg/L ve demir miktarı ise 1753,88 µg/L tespit edilmiştir. Elma ve üzüm sirkesi örneklerinin tamamında kadmiyum, kalay ve civa miktarları ölçüm limitinin altında saptanmıştır.

Şubat 2014, 64 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elma, üzüm, sirke, ağır metal ve ICP-MS

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF HEAVY METAL CONTENTS OF APPLE AND GRAPE VINEGARS BY USING
ICP-MS (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETER)

Serkan TEKİN

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

Supervisor: Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK

In this study, the general composition (pH, total acidity, total dry matter, ash content, residue alcohol content and acetyl methyl carbinol) and heavy metal contents (Fe, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Sn and Cd) of 12 grape vinegar samples and 8 apple cider vinegar samples from Turkey were determined. pH, total acidity, total dry matter and ash content values of grape vinegar samples were varied between 2.33-3.06; 4.04-5.72 g/100 mL; 4.04-5.72 g/100 mL; 0.86-2.63 g/L, respectively. pH, total acidity, total dry matter and ash content values of apple cider vinegar samples were varied between 2.27-3.15; 4.05-4.77 g/100 mL; 12.20-38.86 g/L; 1.09-3.54 g/L, respectively. In terms of total acidity, residue alcohol content and acetyl methyl carbinol; all of the samples were in compliance with TS 1880 EN 13188 standard (Vinegar-product made from liquids of agricultural origin-definitions, requirements, marking). Heavy metal contents of samples were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS). The average concentrations of copper, zinc, arsenic, lead and iron in the grape vinegar samples were found as 89.59, 206.25, 34.32, 10.52, 3767.27 µg/L, respectively. The average concentrations of copper, zinc, arsenic, lead and iron in the apple cider vinegar samples were found as 123.05, 254.41, 20.86, 12.07, 1753.88 µg/L, respectively. Cadmium, stannum and mercury concentrations were under detection limits in all of the samples.

February 2014, 64 pages

Key Words: Apple, grape, vinegar, heavy metal and ICP-MS

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK'e, çalışmalarım süresince ve hayatım boyunca birçok fedakarlıklar göstererek beni destekleyen aileme, her konuda desteğini yanımda hissettiğim ve çalışmam süresince zamanlarından çaldığım biricik eşim ve ailemize yeni katılan oğlum Osman Çağan'a en derin duygularımla teşekkür ederim.

Serkan TEKİN
Ankara, Şubat 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI .....
ETİK i
ÖZET ii
ABSTRACT iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ ix
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ 4
2.1 Asetik Asit Fermantasyonu 4
2.2 Sirke Üretim Yöntemleri 6
2.2.1 Yavaş yöntem sirke üretimi 6
2.2.2 Çabuk yöntem sirke üretimi 7
2.2.2.1 Jeneratör yöntemi 7
2.2.2.2. Derin kültür (submers) yöntemi 7
2.3 Sirkenin Kimyasal Bileşimi 8
2.4 Ağır Metaller ve Etkileri1 2
2.4.1 Demir 13
2.4.2 Bakır 14
2.4.3 Kurşun 15
2.4.4 Çinko 15
2.4.5 Arsenik 16
2.4.6 Civa 17
2.4.7 Kadmiyum 17
2.4.8 Kalay 18
2.5 Atomik Spektroskopi 18
2.5.1 Atomik emisyon spektroskopisi 20
2.5.1.1 İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) spektrometresi 21
2.5.2 Element analizlerinde örnek hazırlama ve ayrıştırma teknikleri 23
2.6 Sirkelerde Ağır Metal İçeriği ile İlgili Yapılan Çalışmalar 25
3. MATERYAL VE YÖNTEM 29
3.1 Materyal 29
3.2 Yöntem 29
3.2.1 Genel analizler 29
3.2.1.1 pH 29
3.2.1.2 Toplam asitlik tayini 29
3.2.1.3 Toplam kuru madde tayini 30
3.2.1.4 Kül miktarının belirlenmesi 30
3.2.1.5 Kalıntı alkol içeriği tayini 30
3.2.1.6 Asetil metil karbinol testi 31
3.2.1.6.1 Çözeltiler 31
3.2.1.6.2 İşlem 31

3.2.2 İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile ağır metallerin tayini 31
3.2.2.1 Kullanılan cihaz, ekipman ve aksesuarları 32
3.2.2.2 Kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları 32
3.2.2.2.1 Çözeltiler 32
3.2.2.2.2 Miks ara stok standart çözelti hazırlanması 34
3.2.2.2.3 Miks çalışma standart çözeltilerinin hazırlanması 34
3.2.2.3 Mikraodalga kapalı sistem yaş yakma yapılarak örneklerin hazırlanması 34
3.2.2.4 Hesaplama ve sonuç 36
3.2.2.5 İstatistiksel analiz 36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 37
4.1 Elma ve Üzüm Sirkelerinin Genel Bileşimi 37
4.1.1 pH 37
4.1.2 Toplam asitlik 40
4.1.3 Toplam kuru madde 40
4.1.4 Kül 42
4.1.5 Kalıntı alkol içeriği 44
4.1.6 Asetil metil karbinol testi 45
4.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile Ağır Metallerin Tayini 45
5. SONUÇ 47
KAYNAKLAR 57
ÖZGEÇMİŞ 64

SİMGELER DİZİNİ

ºC	Sıcaklık Birimi (Celcius)
ºK	Sıcaklık Birimi (Kelvin)
dak.	Dakika
ppb	Milyarda bir (part per billion)
ppm	Milyonda bir (part per million)
mg	Miligram
µg	Mikrogram
L	Litre
s	Saniye

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
ES	Elma Sirkesi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
UV	Ultraviyole
N	Normalite
SCP	Hızlı Sıyırma Potansiyometre
US	Üzüm Sirkesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Alkol ve asetik asit fermantasyonu 4
Şekil 2.2 Asetik asit fermantasyonunun kimyasal mekenizması 5
Şekil 2.3 İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) 22
Şekil 4.1 Üzüm sirkesi örneklerinin toplam kuru madde miktarları (g/L) 41
Şekil 4.2 Elma sirkesi örneklerinin toplam kuru madde miktarları (g/L) 42
Şekil 4.3 Üzüm sirkesi örneklerinin kül miktarları (g/L) 43
Şekil 4.4 Elma sirkesi örneklerinin kül miktarları (g/L) 44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Atomik spektroskopi metotlarının sınıflandırılması 19
Çizelge 3.1 Kullanılan cihaz, ekipman ve aksesuarları..... 32
Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasal maddeler..... 33
Çizelge 3.3 Kullanılan standart maddeler..... 33
Çizelge 3.4 Mikrodalga yakma programları..... 35
Çizelge 4.1 Üzüm sirkesi örneklerinin genel analiz sonuçları..... 38
Çizelge 4.2 Elma sirkesi örneklerinin genel analiz sonuçları 39
Çizelge 4.3 ICP-MS'te çalışılan ağır metallerin ölçüm limitleri (ppb)..... 46
Çizelge 4.4 Üzüm sirkesi örneklerinin ağır metal miktarları (ppb) 47
Çizelge 4.5 Elma sirkesi örneklerinin ağır metal miktarları (ppb)..... 51

1.GİRİŞ

Sirke, üzümün ve bünyesinde şeker bulunan diğer yaş veya kurutulmuş meyvelerin yahut nişastalı ve şekerli maddelere çeşitli ön işlemler uygulanarak elde olunan şıraların önce etil alkol, sonra asetik asit fermantasyonuna uğraması sonucu, yahut şaraplardan asetik asit fermantasyonu yoluyla elde edilen mamuldür (Anonim 1988).

Fransızca *Vin aigre* " ekşi şarap " kelimesinden gelen sirke; şarap, melas, sorgum, elma, armut, üzüm, çilek, kavun, hindistan cevizi, bal, bira, patates, pancar, akçaağaç şurubu, malt, tahıl, peynir altı suyu dahil olmak üzere mayalanabilir karbonhidrat kaynağı olan hemen her üründen yapılabilmektedir (Johnston ve Gaas 2006).

Sirkenin tarihçesi şarabın tarihçesi kadar eskidir. Çünkü açık bir kapta bırakılan şarabın kolaylıkla sirkeye döneceği düşünülecek olursa sirkenin tarihçesinin de şarap gibi tarihin karanlık ve eski çağlarına uzadığı görülür (Türker 1963).

Alkollü içkilerden ilk önce bal şarabı sonra hurma şarabı ve daha sonra bira ile üzümden şarap yapıldığı göz önüne alınırsa, sirkelerden de bal sirkesi sonra hurma ve bira sirkesi ve ondan sonra şarap sirkesi tadılmış ve yapılmış olduğu kabul edilir. Kazılarda elde edilen eski eser bulgularından Sümerlerin, Asurluların, Etililerin, İranlıların, Eski Mısırlıların ve sonunda da eski Yunanlıların sirke yaptıkları anlaşılmaktadır. Doğada yalnız sirkede rastlanan sirke solucanı M.Ö. 3000 yıllarına ait bir eski Mısır küpündeki tortuda bulunmuştur (Aktan ve Yıldırım 2011).

İlk olarak Becher (1625-1682) sirke yapılmasında havanın gerekli olduğunu ileri sürmüştür. Kontinü sirkeleştirme usulünü bulan Boerhave (1668-1738) sirkeleştirmede sıcaklık ve hava ile beraber " Sirke çiçeği " adını verdiği bitkisel maddelerinde rol oynadığını ortaya atmıştır. 1822 yıllarında Persoon sıvının üst yüzeyinde teşekkül eden bitkisel karakterdeki zarın sirkeleşmeyi yaptığını iddia etmiş ve buna " *Mycoderma* " adını vermiştir. 1837'de Kutzing sirke asidinin tek hücreli bir organizma tarafından meydana getirildiğini ortaya koymuş ve Münih'teki bir sirke fabrikasında yaptığı

denemelerde bu organizma olmadan sirkeleşmenin olamayacağını ispat etmiştir (Türker 1963).

Pasteur ise 1868 yılında " *Etud sur le vinaigre* " adlı eserinde şarap sirkesi zarında bulduğu asetik asit bakterilerinin kısa çubuk bakteriler olduğunu saptamış ve bu bakterilere " *Mycoderma aceti* " adını vermiştir. Sirkeleştirmek istediği şarabı bir süre ısıttıktan sonra (canlılar yok edildikten sonra) ortamda alkol, asetik asit, organik maddeler, hava ve optimum sıcaklık bulunmasına karşın ortama yeniden sirke bakterisi katılmadan sirkeleşme olamayacağını kanıtlamıştır. Buchner sirkeleşmeyi sirke bakterilerindeki oksidaz (dehidrogenaz) enziminin yaptığını kanıtlamıştır. 1878 yılında Hansen *Mycoderma aceti*'nin, *Acetobacter aceti* ve *Acetobacter pasteurianum* olmak üzere iki türü olduğunu belirlemiştir. Böylece asetik asit fermantasyonuna daha da açıklık getirilmiş ve bu biyolojik olay oldukça iyi aydınlatılmıştır (Aktan ve Yıldırım 2011).

Sirkenin kullanımı modern tıpın babası Hipokrat'a kadar gitmektedir. Hipokrat sirkeyi enfeksiyon, iltihap ve ülserlerin temizlenmesinde kullanmıştır. Eski bir ilaç olan sirke ve baldan yapılan oksimel, Hipokrat ve arkadaşları tarafından öksürük tedavilerinde kullanılmıştır (Diggs 2000).

Günümüzde ise sirke, yalnızca yemeklerde, salatalarda değil turşu yapımında, ayrıca, mayonez, salça, salamura, hardal ve diğer benzeri gıda maddelerinin hazırlanmasında ve konserve edilmesinde, az miktarda da antiseptik olarak kullanılmaktadır (Türker 1963, Plessi 2003, Tan 2005).

Yaygın kabul gören şekliyle ağır metal tanımı; yoğunluğu 5 g/cm^3'ten daha yüksek olan metaller için kullanılmaktadır. Kurşun, civa, kadmiyum, demir, bakır, antimon, selenyum, baryum ve benzeri pek çok element bu grubun üyesidir (Sarkar 2002).

Sirkede bulunabilen ağır metaller üretim aşamasında kullanılan sirke tanklarından ve borulardan geçebileceği gibi hammadde olarak kullanılan üzümden de kaynaklanabilmektedir. Üzümün yetiştirildiği toprağın yapısı ve yetiştiği yerin yol kenarına yakın olması, endüstri bölgelerinden etkilenmesi de üzümdeki ağır metal miktarını arttırmaktadır. Ayrıca bağcılıkta pestisit olarak ve zaman zaman alglerin yok edilmesi için kullanılan bakır tuzlarının kullanılması da etkilidir.

Bu çalışma ile ülkemizde üzüm sirkelerinin ve kullanımı giderek artan elma sirkelerinin genel özelliklerinin belirlenmesi ve ağır metal içeriklerinin ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) ile araştırılması amaçlanmaktadır. Tarih boyunca sirke en çok tağşiş ve hilelere maruz kalmış bir ürün olmuştur. Sirke asetik asit, kuru madde artırıcı ve renk verici maddeler katılarak değişik oranda tağşiş edilebilmektedir. Ülkemizde gıda güvenilirliğinin sağlanarak, halk sağlığının ve tüketici menfaatlerinin korunması amacı ile sirke için düzenlenmiş halihazırda ulusal bir mevzuat bulunmamaktadır. Ülkemizde sirke üretimi ve kontrol yöntemleri üzerine yapılan araştırma sayısı oldukça sınırlıdır. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği ve TS 1880 EN 13188 numaralı sirke standardında sirkelerde bulunabilecek maksimum metal ve metaloid miktarları bildirilmemiştir. Bu çalışma ile sirke hakkında yapılabilecek yasal düzenlemelere katkı yapılacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Asetik Asit Fermantasyonu

Sirke, ilk önce mayalar tarafından genellikle de *Saccharomyces cerevisiae* tarafından fermente olabilir şekerlerin etanole dönüşümü ve ikincisi asetik asit bakterileri tarafından etanolün oksidasyonu sonucunda, iki aşamalı fermantasyon yoluyla üretilir. Asetik asit fermantasyonu oksijen varlığından gerçekleşen bir oksidasyon işlemidir. Bu fermantasyon sırasında asetik asit bakterilerinin faaliyeti sonucu etanol içeren sıvı oksijen varlığında sirke asidine ve suya okside olur (Trcek vd. 1997, Trcek vd. 1999, Trcek ve Teuber 2002, De Ory vd. 2002, Mejias vd. 2002, Bamforth 2005, Garcia-Garcia vd. 2007).

Alkol ve asetik asit fermantasyonları basit ve genel olarak şekil 2.1'de gösterilmektedir.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Maya}} 2\,CO_2 + 2\,CH_3CH_2OH$$

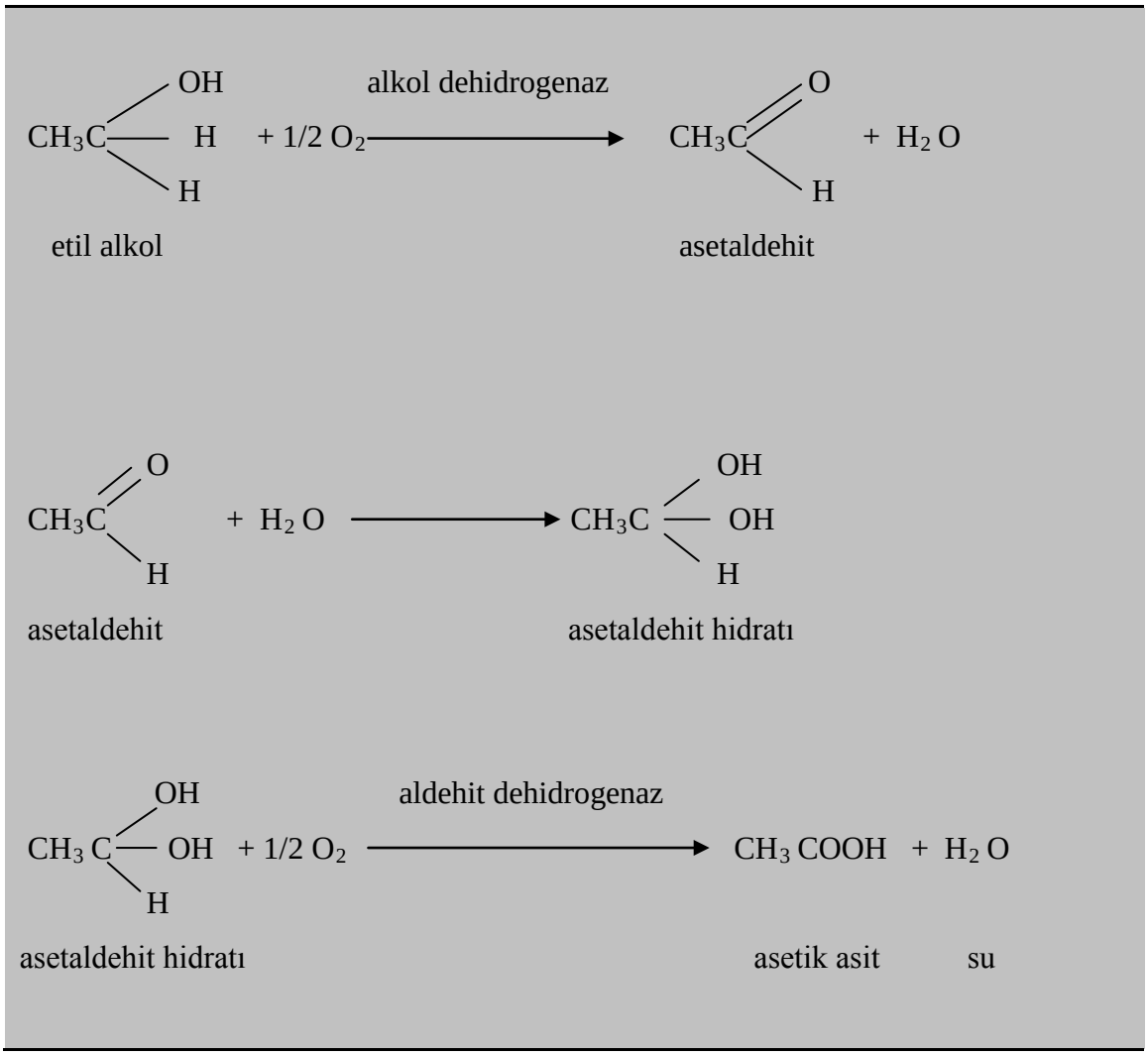
Şeker — Karbondioksit — Etil Alkol

$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow{\text{Asetik Asit Bakterileri}} CH_3COOH + H_2O$$

Etil Alkol — Oksijen — Asetik Asit — Su

Şekil 2.1 Alkol ve asetik asit fermantasyonu (Türker 1963)

Alkolün asetik asite dönüşmesi doğrudan doğruya değil ancak alkolden önce bir ara maddesi asetaldehitin meydana gelmesiyle olur. Ara maddesi olarak asetaldehitin meydana geldiği ilk önce 1899'da Hoyer tarafından ortaya atılmış ve bu Neuberg ve Nord tarafından desteklenmiştir. Asetik asit fermantasyonunda önce alkol molekülünde olan dehidratasyon neticesinde asetaldehit, ikici safha da ise asetaldehit hidratı meydana gelmektedir. Üçüncü safhada ise yeni bir dehidratasyonla asetik asit meydana gelmektedir. Asetik asit fermantasyonunda iki defa dehidratasyon olmakta ve ayrılmış olan hidrojen havanın oksijeni tarafından bağlanmaktadır. Asetik asit fermantasyonunun kimyasal mekanizması şekil 2.2'de izah edilmektedir (Türker 1963).



Şekil 2.2 Asetik asit fermantasyonunun kimyasal mekanizması (Türker 1963)

King ve Cheldering (1954) yılında *Acetobacter suboxydan*'dan NAD'ye bağlı olan ve asetaldehite etki etmeyen bir alkoldehidrogenaz ve ko-enzim olarak NADP gerektiren asetaldehidrogenaz enzimlerini saflaştırmayı başarmışlardır. Bu bulgular alkolün oksidasyonunda en az iki ayrı enzimin görev aldığını ve ara ürün olarak asetaldehit oluştuğunu göstermektedir (Aktan ve Yıldırım 2011).

Asetik asit fermantasyonunun uygun şekilde gerçekleşmesi için asetik asit bakterilerinin optimum çalışma koşulları üzerine pH, sıcaklık, etanol ve asit konsantrasyonu, kükürtdioksit, oksijen ve diğer besin elementleri veya inhibitörler gibi faktörler etki etmektedir (Gomez ve Cantero 1998).

2.2 Sirke Üretim Yöntemleri

Sirke üretiminde yavaş yöntem ve çabuk yöntem olmak üzere başlıca iki yöntem bulunmaktadır. Yavaş yöntem bazı değişikliklere uğrayarak Orleans ve otomatik Orleans yöntemleri ortaya çıkmıştır. Çabuk usul ise günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. 19 uncu asrın başlarında Boerhave, gevşek yerleştirilmiş cibre dolu dik uzun bir kaba damla şarap akıtıldığı takdirde sirkeleşmenin daha çabuk olduğunu keşfetti. 1823'te Schutzenbach, mikroorganizmaların hava ile temasını sağlamak için cibre yerine başka dolgu maddeleri koyarak Boerhave'nin metodunu ıslah etmiştir. Schutzenbach'ın kullandığı bu metot bugünkü modern çabuk sirke yapma yönteminin esasını teşkil etmektedir (Türker 1963).

2.2.1 Yavaş yöntem sirke üretimi

Yüzey kültür yöntemi de denilen yavaş yöntem sirke üretiminde yüzey kültür fermantasyonu ile doğal olarak fermantasyon gerçekleşmektedir. Bu yöntemde sirkeleştirilecek mayşe bir fıçı içerisinde uzun süre bekletilmektedir. Şaraba pastörize edilmemiş keskin bir sirke aşılanmakta ve 28-30 ºC'de sirkeleşmeye bırakılmaktadır. Bir süre sonra sıvının üzerinde zar meydana gelir ve bu zar zamanla kalınlaşarak sirke anasını oluşturur. Alkolden meydana gelen asetik asit, özgül ağırlığı alkole oranla

daha büyük olduğundan tabana doğru çöker. Özgül ağırlığı daha küçük olan alkol devamlı zar ile temas halindedir. Sirkeleşmenin tamamlandığı sirke anasının kendiliğinden dibe batmasıyla anlaşılmaktadır. Sirkeleşme sonunda üst oksidasyonu engellemek ve aroma maddelerinin meydana gelebilmesi için % 0.5-1.0 alkolün sirkede kalması gerekmektedir. Sirke bakterilerinin çalışması için sıcaklık uygunsa 6-8 hafta sonra sirkeleşme tamamlanmaktadır. Çok eskiden beri kullanılan bu yöntemde sirkeleşme uzun sürmesine karşın iyi kalitede (yüksek seviyede aroma maddeli) sirke elde edilmektedir (Türker 1963, Nanda vd. 2001, Bamforth 2005, Tan 2005, Aktan ve Yıldırım 2011).

2.2.2 Çabuk yöntem sirke üretimi

2.2.2.1 Jeneratör yöntemi

Türkiye'de son yıllara kadar çok yaygın olarak kullanılan bu yöntemin uygulamaları artık giderek azalmaktadır. Bu yöntemi ilk kez Almanların kullanmış olmalarından dolayı Alman yöntemi adı verilen bu sirke üretim yönteminde asetik asit bakterilerine geniş yüzey yaratmak amacıyla sirkeleştirme kabı olarak kullanılacak büyük fıçıların içlerine rende ile hazırlanan yongalar veya taneleri ayrılmış ve parçalanmış mısır koçanları, cibre, çalı demetleri gibi yüzey yaratan maddeler doldurulmaktadır. Fıçının üst yüzeyine yayılacak şekilde verilen sirkeleştirilecek şarap yavaş şekilde aşağıya doğru akarken fıçı içerisinde dolgu maddeleri ile yaratılan geniş yüzeylere yerleşmiş olan asetik asit bakterileri tarafından sirkeleştirilmektedir. Gereksinim duyulan bol hava da kabın kenarlarından açılmış olan deliklerden sağlanmaktadır. Bu çabuk yöntemde kullanılan sirke üretme kaplarına jeneratör adı da verilmektedir (Aktan ve Yıldırım 2011).

2.2.2.2 Derin kültür (Submers) yöntemi

Dolgu materyali olmaksızın çalışan ve yüzeyde değil mayşe içindeki bakterilerin gelişimiyle sirke üretimi yapılmaktadır. Bu fermantasyonda amaç substratın her yerinin

ince hava kabarcıkları ile sürekli havalandırılması ve böylece yüksek oranda asetik asitli sirke üretilmesidir. Derin kültür yöntemi ile sirke üretiminin yapıldığı cihazlara asetatör adı verilmektedir. Asetatörde % 12'den daha yüksek miktarda asetik asit içeren sirke üretimi mümkündür (Tesfaye vd. 2002).

Asetik asit fermantasyonunun daha hızlı, daha yüksek verimli olması ve sürekli üretim yapılabilmesi gibi avantajlarından dolayı günümüzde sirke üretiminde yaygın olarak derin kültür yöntemi tercih edilmektedir (Fregapane vd. 1999). Jeneratör yöntemi derin kültür yöntemine göre nispeten yavaş ve pahalı bir sistemdir (De Ory vd. 2004).

2.3 Sirkenin Kimyasal Bileşimi

Sirkenin kalitesi öncelikle hammaddeye bağlıdır. Hammaddenin bileşimi sirke bileşimi üzerinde doğrudan etkilidir. Hammaddenin bileşimi çeşit, iklim, toprak koşulları ve yetiştirme teknikleri gibi etkenlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Prescott ve Dunn 1959). Kalite üzerinde belirleyici ikinci faktör ise üretim tekniğidir. Herhangi bir meyvenin veya şarabın sirkeye en uygun şekilde nasıl işleneceği, uzun yıllar alan teknolojik çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Kalite üzerine etkili olan diğer faktörler ise seçilen mikroorganizma, kullanılan etanol konsantrasyonu, asitleştirmeye başlamadan önce ilave edilen sirke konsantrasyonu, O_2 miktarı, ortamın bileşimi, fermantasyon sıcaklığı, yıllandırma ve depolama, şişeleme ve pastörizasyon gibi faktörlerdir (Garcia-Parrilla vd. 1997, Natera vd. 2003).

Sirkenin en önemli kalite kriteri kimyasal bileşiminde bulunan ve bir aroma maddesi olan asetik asit içeriğidir. TS 1880 EN 13188'e göre; Türk Gıda Kodeksi Sirke Tebliği yayınlanıncaya kadar sirkenin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) 1000 mL'de 40 g' dan az olmamalıdır (Anonim 2004).

Sirkenin bileşimi, asetik asit yanında çok veya az miktardaki yan ürünleri, kullanılan alkollü sıvının cinsine bağlı olarak değişir. Bileşimdeki farklılığı sirkeye katılan su veya bakterilerin çalışması için kullanılan besin maddeleri de etkiler. Sirkedeki bu yan

ürünler, organik asitler, mineral maddeler, proteinler ve karbonhidratlardan oluşan ekstrakt ile esterler, aldehitler, metilglioksal, dihidroksiaseton, 2.3-butilenglikol, asetilmetilkarbinol, diasetil ve aroma maddeleri gibi uçucu unsurlardan oluşur (Aktan ve Yıldırım 2011).

Analitik olarak önemli bir madde asetil metil karbinol'dür. Bu madde üzüm sirkesi, meyve sirkesi, malt sirkesi ve bal sirkesinde bulunduğu halde sentetik asetik asitte, biyolojik yolla üretilen alkol sirkesinin damıtılması sonucu elde edilen asetik asitte bulunmaz. Suni veya sentetik asetik asitten üretilen sirke ile doğal sirkeyi karşılaştırmak ve ayırt etmek için 2.3-butilenglikol, ekstrakt, kül ve gliserin tayinleri de yapılmalıdır (Aktan ve Yıldırım 2011).

Gürarda ve Aktan (1991), doğal sirkelerle sentetik asit katkılı sirkelerin birbirinden ayırt edilmesinde kullanılan asetil-metil karbinol testinin tek başına kullanılamayacağını belirtmişlerdir. Araştırmacılar % 80 oranında asetik asit katkılı sirkelerde bile asetil-metil karbinol testinin pozitif sonuç verdiğini saptamışlardır. Araştırma sonucunda, ancak % 100 sentetik sirkenin bu yöntemle belirlenmesinin mümkün olduğu ve bu durumda asetil-metil karbinol testine ilaveten uçmayan asit miktarı, toplam kuru madde, kül miktarı, oksidasyon sayısı, iyot sayısı, ester sayısı, uçar asit gibi analizlerinde yapılması gerektiği bildirilmiştir.

Sirkenin bileşimi, ilgili yasa ve mevzuata uygunluğunun kontrolü bakımından önemlidir. Gıda mevzuatı diğer gıda maddelerinde olduğu gibi sirkede de bazı maddelerin miktarlarını sınırlayarak tüketicinin sağlıklarının korunmasını temin ederken, yine bazı maddelerin miktarlarının alt ve üst limitlerini belirleyerek tüketicilerin kandırılmasının önüne geçmeyi, aynı zamanda da haksız rekabeti önlemeyi hedeflemektedir. Bu açıdan bakıldığında, sirkenin bileşimi doğal ve yapay sirkenin ayrımı açısından önemlidir. Konsantre asetik asidin sulandırılması ile elde edilen yapay sirkenin kullanımı pek çok ülkede yasaktır. Doğal sirkeler fermantasyon yoluyla elde edilir ve bu sirkeler ile yapay sirkeler birbirlerinden bileşimlerinin analiz edilmesi yoluyla kolaylıkla ayırt edilebilir (Şahin 1982). Yapay sirkeler asetik asit fermantasyonu

sırasında oluşan bazı fermantasyon yan ürünlerini (kül, tiamin, riboflavin, pantotenik asit, nikotinik asit vb.) içermediğinden, doğal sirke ile yapay sirke kolayca belirlenebilmektedir (Kirk 1991).

Sirkenin bileşimi, değişik hammaddelerden elde edilen sirkelerin belirlenmesi bakımından da önem taşımaktadır (Şahin 1982, Kirk 1991). Örneğin, malt ve şarap sirkesinde malik asit bulunmazken, elma sirkesi bu asiti içermektedir (Kirk 1991).

Ülkemiz piyasasında satılan değişik işletmeler tarafından üretilmiş 13 sirke örneğinde yapılan bir araştırma sonucunda; örneklerin genel asit miktarları 1,8-4,5 g/100 mL; kuru madde miktarları 5,1-61,7 g/L; kül miktarları 1,98-6,97 g/L; alkol miktarları % 0-3,7 aralığında belirlenmiştir (Kılıç 1976).

Gerbi vd. (1998), İtalyan, Fransız, İspanyol ve İsveç marketlerinden toplanan elma, şarap ve alkol sirkelerinin kimyasal bileşimlerini (yoğunluk, toplam asit, uçar asit, kuru madde, kül ve kül alkaliliği, pH) incelemişler ve bu sirkeleri bileşimlerine göre tanımlamışlardır. Çalışma sonucunda, elma ve şarap sirkelerinin kimyasal bileşiminde bulunan maddelerin miktarlarının, sitrik asit ve alkol miktarı dışında, alkol sirkesine göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Kuru madde miktarı bakımından en zengin sirkenin elma sirkesi olduğunu, bunu sırasıyla şarap sirkesi ve alkol sirkesinin izlediğini, şarap sirkesinin tartarik asit bakımından, elma sirkesinin malik asit ve laktik asit bakımından ve alkol sirkesinin ise sitrik asit bakımından zengin olduğunu bildirmişlerdir. Fenol bileşikleri bakımından ise en zengin olan sirkenin elma sirkesi olduğunu açıklamışlardır. Mineral maddeler bakımından şarap sirkesinin potasyumca oldukça zengin olduğunu, yüksek alkollerin miktarının elma ve şarap sirkelerinde alkol sirkesine göre daha fazla bulunduğunu ve elma sirkesinin diğerlerine göre oldukça fazla miktarda sorbitol içerdiğini saptamışlardır.

Saiz-Abajo vd. (2006) tarafından 54 adet ticari kırmızı şarap sirkesi örneklerinin kalite parametreleri üzerinde yapılan çalışma sonucunda; toplam asitlik

1,00-11,91 g asetik asit/100 mL, kuru madde 1,30-17,56 g/L, kül 0,16-2,08 g/L aralığında tespit edilmiştir.

Hill vd. (2005) tarafından elma sirkelerinde yapılan bir çalışmada; pH 2,9-5,7; toplam asitlik, asetik asit cinsinden % 1,04-10,57 aralığında belirlenmiştir.

Ünal (2007) tarafından yapılan çalışmada; Nevşehir-Ürgüp çevresinde yetiştirilen Dimrit üzümünden üretilen şaraptan yavaş yöntem ve derin kültür yöntemi ile elde edilen sirkelerin kimyasal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sirkelerin toplam asitliği 4,14-6,59 g/100 mL; pH değeri 2,68-2,85; yoğunluk değeri 1,0110-1,0135 g/cm^3 arasında bulunmuştur. Elde edilen sirkelerdeki kuru madde miktarları yavaş yöntemde 12,17-12,60 g/L ve hızlı yöntemde 10,85-11,79 g/L arasında belirlenmiştir.

Akbaş (2008) tarafından yapılan çalışmada; ülkemizde üretilen ve piyasadan temin edilen 12 adet üzüm sirkesi örneğinden birinin doğal sirke olmadığını ve sentetik yolla üretildiği, tüm örneklerin alkol miktarlarının standarda uygun olduğu bildirilmiştir. Sirke örneklerinin yoğunluk değerleri 1,0016-1,0139 g/cm^3; kuru madde miktarları 1,95-17,25 g/L; toplam asit içerikleri 3,96-5,36 g/100 mL; pH değerleri 2,63-3,27 ve kül miktarları 0,74-3,56 g/L arasında belirlenmiştir.

Budak (2010) tarafından yapılan çalışmada; Uluğbey karası üzümlerinden ve Red delicious elmalarından yüzey kültür ve derin kültür olmak üzere iki farklı yöntemle üretilen sirkelerin kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Yüzey kültür yöntemi ile üretilen üzüm sirkesi örneklerinde titrasyon asitliği % 8,59; pH 2,87; yoğunluk 1,0224 g/cm^3; toplam kuru madde % 1,66; kül 3,0 g/L olarak tespit edilmiştir. Derin kültür yöntemi ile üretilen üzüm sirkesi örneklerinde ise titrasyon asitliği % 12,29; pH 2,90; yoğunluk 1,0333 g/cm^3; toplam kuru madde % 2,71; kül 4,8 g/L olarak tespit edilmiştir. Yüzey kültür yöntemi ile üretilen elma sirkesi örneklerinde titrasyon asitliği % 5,72; pH 2,87; yoğunluk 1,0201 g/cm^3; toplam kuru madde % 1,96; kül 2,0 g/L olarak belirlenmiştir. Derin kültür yöntemi ile üretilen elma sirkesi örneklerinde ise titrasyon

asitliği % 7,37; pH 3,16; yoğunluk 1,0225 g/cm^3; toplam kuru madde % 1,80; kül 4,7 g/L olarak belirlenmiştir.

2.4 Ağır Metaller ve Etkileri

Çeşitli gıdalarla vücudumuza aldığımız mineraller, yaşamsal öneme sahip gıda bileşenleridir. Gıdalarla alınan ve esansiyel olarak nitelenen bazı mineraller, kemik ve dişlerin oluşumu ve korunmasındaki rolleri (Ca, P), oksijenin vücutta taşınması ve kan proteini hemoglobinin yapısında bulunması (Fe) ve vücudumuzda oluşan oksidan bileşikleri detoksifiye eden antioksidanların yapısında bulunmaları (Se) gibi nedenlerle büyük önem arz etmektedir. Bazı ağır metaller ise eksoz gazının neden olduğu çevre kirlenmesi (Pb), tarımsal ilaç kalıntıları (As) ve sanayide kullanılan katalizörlerin (Hg) gıda ile teması neticesinde vücudumuza alınmaktadır. Örneğin Pb, Hg, Ni, Cd ve As gibi ağır metallerin müsaade edilen maksimum alım limitlerinin üstünde alınmaması gerekmektedir (Yetim ve Çam 2009).

Besin ve içeceklerde bulunan metallerin konsantrasyonu, hem toksisite hem de besinlerin stabilitesi yönünden büyük önem taşımaktadır. İçki ve gıdalarda belirli sınırlar içerisinde bulunmasına izin verilen metaller hem gıda ve içecekler yoluyla insanlara geçerek zararlı etkilere neden olmakta hem de bulundukları yerin yapısını bozarak kalite ve dayanım sürelerinin azalmasına neden olmaktadırlar (Sanchez-Pineda ve Martin-Lopez 1997).

Ağır metallerin tamamının, insan sağlığı için zararlı olduğunu söylemek mümkün değildir. Bazı ağır metaller yaşamın sürdürülebilmesi için vazgeçilmez denecek kadar insan vücudunun normal işleyişi için gereklidir. Bu ağır metallere; demir, bakır ve çinko örnek olarak verilebilir. Sayılan bu elementlerin fazlalığı vücutta çeşitli bozukluklara yol açabilmekle birlikte; demir eksikliği anemi, bakır eksikliği anemi ve dermatit, çinko eksikliği saç dökülmesi gibi birçok hastalığın sebebi olabilmektedir (Sienko 1979).

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 etkilediği ve çeşitli zararlar verdiği bilinmektedir. 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 metaller, 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).

Japonya'da bulunan Minamata Körfezi çevresinde 1950'li yıllarda kurulmuş olan asetaldehit fabrikasına ait atıkların denize deşarjı sonucu körfezin sularına karışan metil civa, önce mini deniz canlılarının vücutlarında birikmiş, takiben bu canlıları tüketen küçük balıkların vücutlarına geçmiş, küçük balıkları tüketen büyük balıklarda metil civa beklenenin yüzlerce katına çıkmış ve en son besin zinciri yoluyla insanlara ulaşmıştır. Ağır metal zehirlenmesinin karakteristik bir örneği olan bu salgın onlarca kişinin ölmesine neden olduktan sonra tespit edilerek durdurulabilmiştir (Kurland vd. 1960).

2.4.1 Demir

Demir; insan beslenmesinde esansiyel olan ve insan vücudunda en bol bulunan iz elementtir. Demir insan fizyolojisinde iki ana role sahiptir. Hemoglobin ve myoglobin içindeki demir atomları oksijen ile gevşek biçimde bağlanır ve vücut dokularında bir oksijen taşıyıcısı olarak rol oynar (Kınık vd. 2001).

Demir dokuya oksijen taşınması ve dokudaki oksidasyon olaylarının sürdürülmesi için gereklidir. Vücutta ve besinler içerisinde büyük kısmı organik maddelerle birleşmiş

durumda bulunmaktadır. Vücutta demir, öncelikle ince bağırsaklarda kontrol edilir. İnce bağırsak demir için hem emilim hem de dışlama işini yapar. Erişkin bir insanın günlük demir ihtiyacı 10 mg olarak hesaplanmaktadır. Kadın ve çocukların erkeklere göre demir ihtiyacı daha fazladır (Laçin 2005).

Demir eksikliği anemiye neden olmakla birlikte; demir yönünden kontamine olmuş gıdaların tüketilmesi sonucu, vücuttaki demir oranı yükselmekte böylece biyolojik yararlılığın önüne geçilerek toksik etkiye neden olmaktadır. Özellikle günlük 40 mg demir alınması toksisiteye yol açmaktadır. Gastrointestinal sistemde absorbe edilen demir; karaciğer, dalak, kemik iliği ve diğer dokularda depolanmaktadır. Aşırı demir alımı vücut dokularının zarar görmesine özellikle karaciğerde yapısal bozukluklara neden olmaktadır. Diğer yandan vücutta aşırı demir birikmesi hemokromatosis ve hemosiderosis'e yol açarak siroz hastalığına ve pankreatik diyabete neden olmakta, kanser ve kalp hastalığı riskini artırmaktadır (Anonymous 1992).

2.4.2 Bakır

Bakır, insan metabolizması için yaşamsal öneme sahip eser elementlerden birisidir. Bakır, vücutta bulunan birçok enzim aktivitesi için esansiyel bir elementtir. Hemoglobin sentezi için gerekli olup; demirden daha iyi faydalanmayı, demirin serbest hale geçmesini ve demirin kolay emilimini sağlar. Ayrıca merkezi sinir sisteminin düzenli çalışmasına ve myelin tabakası oluşmasına yardımcı olmaktadır (Kılıç 1984).

Yetişkinlerin, günde 2 mg bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin edilmektedir. Vücutta fazla miktarda bakır bulunması halinde mukoza iltihaplanması, damar hastalıkları, karaciğer ve böbrek hastalıkları ve depresyonla seyreden merkezi sinir sistemi üzerinde çeşitli etkileri görülebilmektedir (Güler ve Çobanoğlu 1997, Korzeniowska vd. 2003).

Gıda sanayinde bakırlı kapların kullanılması ve bu kaplarda tutulan gıdaların tüketilmesi sonucu bazen ölümle sonuçlanan zehirlenmeler ortaya çıkmaktadır (Booth ve Mc Donald 1982, Kaya ve Akar 1998).

2.4.3 Kurşun

Kurşun, organizmada hiçbir biyokimyasal ve fizyolojik görevi olmayan toksik bir metaldir. Atmosfere metal veya bileşik olarak yayılan ve her durumda toksik özellik taşıyan en önemli ağır metal olan kurşun; Dünya Sağlık Örgütü'ne göre II. Sınıf kanserojen bir metaldir (Osma 2009).

Kurşun gıda maddelerine daha çok kirlenmiş hava, su ve topraktan bulaşmaktadır. Bu şekilde kirlenmelere sanayi bölgelerinde ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerde rastlanmaktadır.

Gerçekleştirilen araştırmalar sonucu vücuda alınan toplam kurşunun % 70'den fazlasının gıdalarla alındığı tespit edilmiştir. Gıdalarla alınan kurşun miktarı yaşa bağlı olup erişkinlerde % 5-10 oranında iken, çocuklarda bu oran % 40'a kadar ulaşabilmektedir (Anonymous 1992, Vural 1996).

Kandaki kurşun konsantrasyonunun 0,2 µg/mL limitini aşması durumunda olumsuz sağlık etkileri gözlenmektedir. Bu değer 0,3-0,8 µg/mL limitlerinde duyu ve motor sinir iletişim hızında azalma, 1,2 µg/mL limitinin aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü olmayan beyin hasarları meydana geldiği belirlenmiştir. Kurşun zehirlenmesi semptomları arasında iştah kaybı, uykusuzluk bitkinlik, baş ağrısı, kas ve eklem ağrıları, öğrenme güçlüğü, hiperaktivite en çok rastlananlardır. Bunun yanı sıra çocuklarda belirgin ve kalıcı zeka gerilemesine neden olduğu da yapılan araştırmalarla kanıtlanmıştır (Tokman 2007).

2.4.4 Çinko

Çinko element halinde zehirli değildir. Fakat tuzları ve kirlilik durumunda ortamda bulunan arsenik, kurşun ve kadmiyum gibi metallerle beraber olduğunda toksik etki

göstermektedir. Galvanizli, bakırlı ve plastik borularla kontamine olan sular veya gıdalar çinko yönünden zengindir (Ekin 1996, Klaassen 1996).

Çinko 200'den fazla enzimin kofaktörüdür. Ayrıca hücre bölünmesi ve büyümesinde büyük rolü vardır. Hücre zarı ve organik komponentlerin yapısını stabilize etmesi nedeniyle esansiyel bir elementtir. Bağışıklık sisteminde önemli rolü olan çinko, bütün vücut sıvılarında ve dokularında bulunmaktadır. İnsülin hormonunun da önemli bir elemanıdır. Çinko, vücutta yoğun bir şekilde göz, testisler, karaciğer, pankreas, sperma ve kemik ve tüylerde bulunmaktadır. Yetişkinler için günlük alınması önerilen çinko miktarı 15 mg' dır (Çakır 2009).

Vücuda alınan çinko miktarının 400 mg'ı aşması durumunda toksik etkiye neden olduğu saptanmıştır. Çinko zehirlenmesi genellikle kazara alınan yüksek çinko dozlarıyla sınırlı olup yaygın olarak görülmeyen bir durumdur. Çinko fazlalığı özellikle bakırın fonksiyonunu engellemektedir (Özturan 2010).

2.4.5 Arsenik

Arsenik tarih boyunca hep zehir olarak kullanılmış olup, hemen hemen tüm bileşikleri zehirlidir. Ayrıca havadan alınan arseniğin kanserojen olduğu da kesin olarak ispatlanmıştır. Eksikliğinin zararı bilinmese de arsenik, diğer zehirli ve kanserojen olan kadmiyum ve kurşun gibi yaşamsal öneme sahip eser elementler arasındadır (Özgat 2009).

Arsenik yer kabuğunda yaygın olarak bulunmakta olup; çevreye yayılımında başlıca yolun su olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca arsenik bazı pestisitlerin yapısında da bulunmaktadır. Arsenik metaloit özellik göstermektedir. Arsenik doğada inorganik ve organik arsenik halinde bulunmaktadır. En zehirli olan şekli gaz halindeki elementer arsenik iken, tabiatta en sık rastlanan form; bir inorganik arsenik türü olan arsenik trioksittir. Doğada organik maddelere bağlı olarak bulunan arsenik, organik maddelerin çözünmesi yoluyla suya karışır, su yoluyla bitkilere geçerek besin zincirine girmiş olur.

İnorganik arsenik bileşikleri organik arsenik bileşiklerinden daha zehirli olup; en sık etkilenimi gastrointestinal sistemde göstermektedir (İstanbulluoğlu 2011).

2.4.6 Civa

Çevresel zararlı etkisinden korkulan diğer bir element civadır. Civa özellikle balıklar ve midye gibi deniz ürünlerinde birikmektedir. İnsan üzerine zehirleyici etkisi 1974 yılında Minemata' da toplu ölümlere yol açan felaket ve 1972 yılında Irak' ta ilaçlı buğday tohumunu un ve ekmek yaparak yiyen 6000 kişinin zehirlenmesi ve 500 kişinin ölümü ile sonuçlanmasından sonra tereddütsüz anlaşılmıştır (Demirel 2006).

Sinir sisteminin civa ve bileşiklerine oldukça yüksek duyarlılığı bulunmaktadır. Civanın zarar verdiği sistemler arasında sinir sistemine ilave olarak boşaltım sistemi özellikle de böbrekler gelmektedir (İstanbulluoğlu 2011).

2.4.7 Kadmiyum

Kadmiyum tehlikeli bir ağır metal olarak nitelendirilmiş olup; toksiklik bakımından kurşundan sonra ikinci sırada yer almaktadır. İnsanlarda diyabetik böbrek komplikasyonları, yüksek tansiyon, osteoporozis, böbreklerde taş oluşumu, lösemi, akciğer, böbrek, idrar kesesi, pankreas, göğüs ve prostat gibi bazı organlarda kanser gelişimine neden olduğu yapılan bazı araştırmalarda ortaya konmuştur (Schwartz ve Reis 2000, Saffron 2001).

Kadmiyum endüstrilerde çinko, kurşun ve bakır ekstraksiyonunun kaçınılmaz yan ürünüdür. Gübre ve pestisitlerin yapısında bulunduğu için doğaya başlıca toprak yolu ile girmektedir. Kadmiyumun insanlar tarafından yüksek alımı başlıca gıdalar yolu ile olmaktadır. Japonya' da İtai İtai hastalığı diye adlandırılan şiddetli ve acı veren bir hastalığın pirinç tüketimi ve madenlerden yüksek oranda suya bulaşan kadmiyumdan kaynaklandığı saptanmıştır (Kınık vd. 2001).

2.4.8 Kalay

Kalay gıda endüstrisinde özellikle konservecilikte kullanılan teneke kutuların kaplanmasında kullanılmaktadır. Teneke kutunun yapısında bulunan demirin gıda ile arasındaki olumsuz reaksiyonları önlemek için teneke kutu önce kalay ve kalayın üzeri ise lak ile kaplanmaktadır.

Gıdalardan kaynaklanan kalay zehirlenmeleri çok nadirdir ancak kalayın besinlerle tüketilmesi sonucunda insan metabolizmasında çeşitli etkiler görülebilmektedir. Yapılan bir çalışmada 200 ppm seviyesinden yüksek kalay konsantrasyonlarının kısa süreli mide bozulmalarına, anormal kramplara, mide bulantısı ve ishale yol açabildiği belirtilmiştir. Bu nedenle İngiltere' de yasal limitlerin 200 ppm olarak belirlendiği 250 ppm'in üstünde ise riskin arttığı belirtilmektedir (Hepçimen 2003).

2.5 Atomik Spektroskopi

Işığın renklerinin dalga boylarına göre dizilişi anlamında kullanılmış olan " spektrum " kelimesi, 1686 yılında, Newton'un bir prizmadan geçen güneş ışığının renklere ayrıldığını gözlemesi ile bilim diline girmiştir. Önce 1802 yılında Wollaston'un, daha sonra da Fraunhofer'in güneş ışığı spektrumunda bazı karanlık çizgiler gözlemeleri spektroskopinin başlangıcı olarak alınabilirse de, bilimsel olarak bu çizgileri 1859-1860 yıllarında Kirchoff'un alev çalışmalarını esas alarak açıklaması ile başlatmak mümkündür (Lajunen 1992).

Gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların absorpsiyon, emisyon ve floresans özellikleri üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına Atomik Spektroskopi denir (Gündüz 2004).

Atomik türlerin spektroskopik tayinleri, gaz ortamında gerçekleştiğinden tüm atomik spektroskopi işlemleri için ilk basamak atomlaştırmadır. Bu süreç sırasında numune,

atomik bir gaz oluşturarak buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağımlıdır. Atomik spektroskopi çalışmalarında numunelerin atomlaşması için kullanılan bazı metotlar çizelge 3.1'de gösterilmektedir (Gündüz 2004).

Çizelge 2.1 Atomik spektroskopi metotlarının sınıflandırılması (Gündüz 2004)

Atomlaştırma Metodu	**Atomlaştırma Sıcaklığı °C**	**Metodun Temeli**	**Metodun Genel Adı ve Kısaltması**
Alev	1700-3150	Absorpsiyon	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, AAS
		Emisyon	Atomik Emisyon Spektroskopisi, AES
		Fluoresans	Atomik Floresans Spektroskopisi, AFS
Elektrotermal	1200-3000	Absorpsiyon	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ETAAS
		Fluoresans	Elektrotermal Atomik Floresans Spektroskopisi, ETAFS
İndüktif Eşleşmiş Argon Plazma	6000-8000	Emisyon	Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi, ICP
		Fluoresans	Endüktif Eşleşmiş Plazma Floresans Spektroskopisi
Doğru-akım Argon Plazma	6000-10000	Emisyon	DC Plazma Spektroskopisi, DCP
Elektrik Ark	4000-5000	Emisyon	Ark-kaynaklı Emisyon Spektroskopisi
Elektrik Kıvılcımı	~ 40000	Emisyon	Kıvılcım-kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

2.5.1 Atomik emisyon spektroskopisi

Oda sıcaklığında bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak, uyarılmış enerji düzeylerine çıkarlar. Uyarılmış hal kararsız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Atomik Emisyon Spektroskopisi, uyarılmış enerji düzeylerine çıkan atomların daha düşük enerji seviyelerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışımasının ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Tabiatta bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayıları farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır (Keleşoğlu 2011).

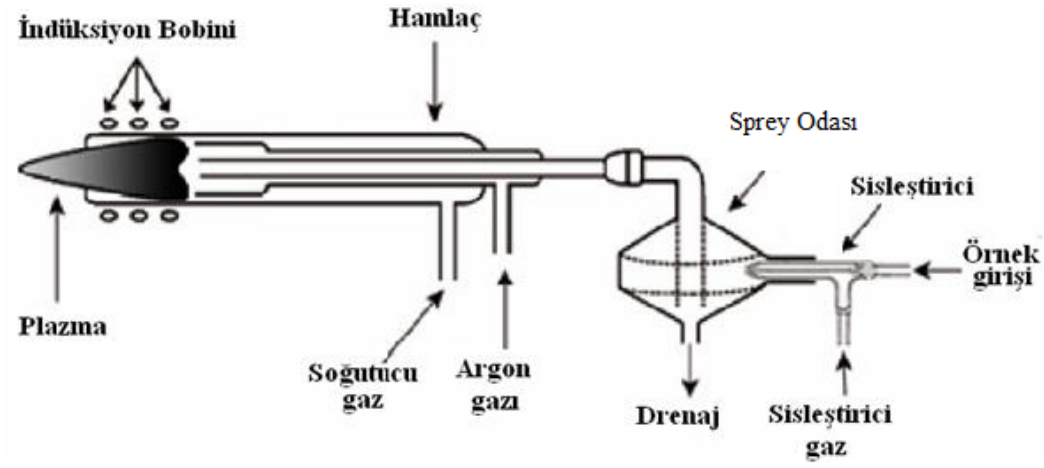
Atomik Emisyon Spektroskopisinde örneğin az bir kısmı buharlaştırılır ve ısısal olarak atomik emisyon noktasına uyarılır. Bu proses için gerekli enerji bir elektrik arkından, kıvılcımından veya günümüzde yaygın olarak kullanılan plazma kaynağından sağlanır.
Atomik Emisyon Spektroskopi cihazları alev fotometreleri ile karıştırılmamalıdır. Örneğin alev fotometrelerinde sodyum analizi yapıldığında 2000 ºC sıcaklıkta pratik olarak yalnızca uyarılmış hale geçen sodyum atomları bir emisyon oluşturmakta ve oluşturulan bu radyasyon, alev ve dedektör arasına yerleştirilen bir optik filtre ile ayırt edilebilmektedir. AES cihazlarında ise örnek içerisindeki bütün elementlere ait yüzlerce değişik emisyon söz konusudur ve bu yüzlerce farklı dalga boyu ve şiddetindeki emisyonları ayırt edebilecek kalitede bir optik ünite bulunmaktadır. Kullanılan optik cihazların oldukça kaliteli olmasından dolayı bu teknik bazı kaynaklarda optik emisyon spektroskopisi olarak da geçmektedir (Yetim ve Çam 2009).

Sezyum, rubidyum, toryum gibi elementlerin keşfedilmesi atomik emisyon spektroskopisi tekniği sayesinde olmuştur. Metallerin yanında AAS ile tayini mümkün olmayan halojenler, fosfor ve kükürt de AES ile tayin edilebilmektedir. AES tekniği örnek hazırlama işlemi açısından da avantajlı olup katı örneklerden birkaç miligram, sıvı örneklerden de birkaç mililitre analiz için yeterli olmaktadır (Yetim ve Çam 2009).

2.5.1.1 İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) spektrometresi

AES'de günümüzde en çok başvurulan atomlaştırma teknikleri plazma kaynaklıdır. Doğru Akım Plazma (DCP) ve mikrodalga ile oluşmuş plazma kaynakları çeşitli analizlerde kullanılmaktadır. Ancak plazma kaynaklarının en önemlisi indüktif eşleşmiş plazma (ICP)'dır. AES ile AAS arasındaki en önemli fark, absorpsiyon analizlerindeki atomlaştırıcının görevi sadece atomlaştırma iken, emisyon analizlerindeki atomlaştırıcı hem atomlaştırma hem de uyarma işlevi görmektedir. Yüksek sıcaklığı ve inert atmosferi plazmayı, aleve veya grafit fırına göre daha etkin bir kaynak yapar. Bu sayede, AAS ile duyarlı sonuç elde edilemeyen refrakter bileşiklerin analizi de kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Çok sayıda elementin aynı anda veya çok kısa sürede ölçülmesi de önemli avantajlarından birisidir (Özturan 2010).

ICP spektrometresi, indüktif olarak eşleşmiş plazmadır. Çevresine dolanmış bir yük sargısının yüksek frekansta oluşturduğu manyetik alan enerjisinin içerisinden geçirilen Argon (Ar) gazının elektrik alanı olarak etkilemesi sonucu oluşan ve böylece sürdürülen yüksek sıcaklıkta bir plazma türüdür. ICP, üstün tespit sınırları, yüksek lineer dinamik aralık, süratli analiz zamanı ve elementler arası etkileşimden uzak olup, analiz kabiliyeti atomik absorpsiyona göre çok daha hassastır, birçok element için gözlenebilme sınırı ppb mertebesindedir (Toksoy 2003).



Şekil 2.3 İndüktif eşleşmiş plazma (Özturan 2010)

Kullanılan spektrometrenin türüne göre ICP yöntemi ile ardışık veya eşzamanlı olarak element tayini yapılabilmektedir. İki sistemi ayıran belirgin özellik, birincisinde elementlerin monokromatör yardımıyla birbiri ardına tayin edilmeleri, ikincisinde ise polikromatör kullanılarak aynı anda analiz yapılabilmesidir. Bu iki sistem, kullanım açısından oldukça farklı özellikler taşımaktadır. Ardışık sistemde çok elementli analiz için gerekli süre, doğal olarak daha fazladır. Ancak bu sistem, tüm dalga boylarını kullandığı için örnekten örneğe değişen matriks yapıları ve buna bağlı olarak değişebilen girişim sorunlarının çözümünde büyük esneklik sağlar. Eşzamanlı sistem ise, hızına karşılık ancak iyi tanımlanmış bir veya birkaç matriks için belirlenen dalga boylarına bağımlıdır ve dalga boyu seçimi açısından esnekliği yoktur. ICP yönteminin üstünlükleri yüksek sıcaklıklara ulaşılabilmesi, örnek çözeltisinin plazma içinde oldukça uzun alıkonma süresine sahip olması ve atomlaştırma, uyarma işlemlerinin inert bir kimyasal çerçevede gerçekleştirilmesidir (Toksoy 2003, Özturan 2010).

Plazmanın oluşturulduğu bölüm (Torch), iç içe geçmiş 3 kuartz kanaldan oluşmaktadır. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi bu kanalların dış kısmındaki iki tanesinden Argon gazı, içteki küçük kanaldan (enjektör) ise argon gazı ile birlikte numune püskürtülmektedir. Argon gazı ile birlikte enjektörün uç kısmından püskürtülen numune, bu bölgenin kenarındaki metal bobine uygulanan Radyo Frekans sinyal ile indüklenerek plazma haline getirilir.

Borular arasından dakikada 10-17 ml Argon gazı geçmektedir. En dıştaki borunun uç kısmında genellikle bakırdan yapılmış, su soğutmalı indüksiyon bobini bulunur ve bir Radyo Frekans jeneratörüne bağlanır. Dıştaki silindirin ucunda radyo frekans jeneratöründen gelen ve indüksiyon bobininden geçen akım nedeniyle bir elektromanyetik alan oluşur (Toksoy 2003, Özturan 2010).

Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı ile sağlanır. Elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. Bu prosesin sürekli olarak tekrarlanmasıyla ortamdaki argon iyonu ve elektron sayısının artması sonucu oluşan plazma, manyetik alandan enerji absorplayarak 6000-10000 ºK arasında değişen bir sıcaklığa ulaşarak hazır duruma gelmektedir (Duruibe vd. 2007).

Numune çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla sisleştiriciye gönderilir. Burada Argon ile çarpıştırılarak numunenin çok küçük parçacıklara ayrılması sağlanır. Küçük çaplı damlacıklar taşıyıcı argon ile birlikte sprey haznesinden sıvı buhar halinde hamlacın en içteki ince borusuna ulaşır. Plazmanın içine giren örnek çözeltisi atomlaşır ve uyarılır (Forsgard 2007).

2.5.2 Element analizlerinde örnek hazırlama ve ayrıştırma teknikleri

Atomik Spektroskopi'de element analizinde ilk önce numunenin uygun şekilde alınıp homojen hale getirilmesi, organik maddelerin bozundurularak tayin edilmek istenen eser elementlerin çözümlenmesi gerekmektedir.

Çözümleme işlemi; analizi yapılacak numunenin bünyesinde yer alan organik bileşenlerin tamamen parçalanarak inorganik yapıya dönüştürülmesi ve elementlerin çözünür faza geçişini sağlamak, aynı zamanda interferans etkilerin de ortamdan uzaklaşmasını mümkün kılmak amacıyla uygulanmaktadır. Örneklerin çözümlenmesi

aşamasında, mineral asitlerle yaş yakma veya kül fırınında kuru yolla kül etme metotları tek başına veya birlikte kullanılabilmektedir (Skurikhin 1993, Jorherm 1993).

Kuru yolla kül etme metodunda, yüksek sıcaklıklarda bazı ağır metallerin (kurşun, kadmiyum vb.) kaybı söz konusu olmaktadır. Bu yüzden olası element kaybını önlemek için külleme sıcaklığının 450-500 ºC'yi geçmemesi önerilmektedir (Jorherm 1993). Buharlaşmadan dolayı kayıplar, bazı metallerin kül edilmeye karşı dirençleri, kül edilmiş materyallerin asitlerde zor çözünmesi, yüksek kirlenme riski gibi dezavantajlarından dolayı numunelerin ayrıştırılması için kuru yolla kül etme yöntemi yerine yaş yakma yöntemi daha fazla tercih edilmektedir (Dean 2003).

Mineral asitlerin kullanıldığı yaş yakma metodu ise günümüzde en yaygın olarak uygulanan yöntemdir. Belirtilen bu yöntemde değişik asit ve oksidant kombinasyonları ile farklı süre ve sıcaklık programları önerilmektedir. İşlemler açık veya kapalı kaplarda, atmosferik basınç yada belirli bir basınç altında, doğrudan ya da mikrodalga enerjisi ile ısıtılarak gerçekleştirilmektedir (Skurikhin 1993).

Atmosferik basınçta yapılan çözümlemede; yüksek miktarda asit kullanılması, hazırlama süresinin uzun olması, uçucu elementlerde kaybın görülmesi ve kontaminasyon riskinin fazla olması gibi olumsuzluklarla karşılaşılabilmektedir (Stripp ve Bogen 1989). Bu yüzden asitle çözümleme yönteminde; kapalı sistem yaş yakma metodunun (yüksek basınç altında mikrodalga enerjisi ile indirekt ısıtmanın yapıldığı) kullanılması alternatif avantajlar sağlamaktadır. Öncelikler çözümleme süresi diğer yöntemlere göre daha kısa olup zamandan tasarruf sağlamaktadır. Bununla birlikte daha az örnek miktarı ile çalışma yapılabilmektedir. Çözümleme sırasında kullanılan asit miktarının düşük olması nedeniyle düşük hacimlere tamamlama ve böylece iz miktarda metallerin gözlenebilirliği sağlanabilmektedir. Diğer yandan uçucu elementlerle çalışıldığında element kaybı görülmemektedir. Kullanılan kapların politetrafloroetilen (PTFE) olması ve düşük miktarda asit ile çalışmaya olanak vermesi sebebiyle kontaminasyon riski tamamen elimine edilmiştir (Erdinç ve Saldamlı 2000, Stripp ve Bogen 1989).

2.6 Sirkelerde Ağır Metal İçeriği ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Ülkemizde gıda güvenilirliğinin sağlanarak, halk sağlığının ve tüketici menfaatlerinin korunması amacı ile sirke için düzenlenmiş halihazırda ulusal bir mevzuat bulunmamaktadır.

TS 1880 EN 13188 numaralı " Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler-Özellikler, İşaretleme" adlı standartta sirkelerde bulunabilecek maksimum metal ve metaloid miktarları bildirilmemiştir (Anonim 2003).

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde ise şarapta bulunabilecek maksimum kurşun miktarı 0,2 mg/kg olarak bildirilirken, sirkelerde bulunabilecek ağır metal miktarı ile ilgili herhangi bir bildirim yapılmamıştır (Anonim 2011).

Trakya Bölgesinde üretilen üzümlerden elde edilen 25 adet kırmızı şarap ve 25 adet beyaz şarap örneğinde atomik absorbsiyon spektrometresi ile yapılan analizler sonucunda; kurşun ortalama olarak beyaz şaraplarda 0,0539 ppm, kırmızı şaraplarda 0,1284 ppm; kadmiyum beyaz şaraplarda ortalama 0,0107 ppm, kırmızı şaraplarda 0,0103 ppm; bakır ortalama olarak beyaz şaraplarda 0,1777 ppm, kırmızı şaraplarda 0,2529 ppm; demir beyaz şaraplarda ortalama 0,8517 ppm, kırmızı şaraplarda 1,3915 ppm ve arsenik beyaz şaraplarda ortalama 0,0212 ppm, kırmızı şaraplarda ortalama 0,0661 ppm bulunmuştur. Araştırma sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda, şarap çeşitleri arasında kurşun, kadmiyum, demir ve arsenik bakımından farklılığın önemli olduğu bulunmuştur. Ancak bakır bakımından çeşitler arasında farklılığın önemli olmadığı tespit edilmiştir (Şenol 2006).

Acosta vd. (1993), İspanya'da Tenerife ve Gran Canaria adasında bulunan başlıca marketlerden temin edilen 26 adet şarap sirkesi, 10 adet elma sirkesi, 10 adet alkol sirkesi ve 6 adet malt sirkesi örneklerinde kadmiyum, kurşun ve nikel konsantrasyonlarını atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlemişlerdir. Çalışmada kadmiyum miktarı ortalama olarak şarap sirkesinde 0,035 ppm; elma sirkesinde

0,022 ppm; alkol sirkesinde 0,014 ppm ve malt sirkesinde 0,020 ppm tespit edilmiştir. Kurşun miktarı ortalama olarak şarap sirkesinde 0,67 ppm; elma sirkesinde 0,44 ppm; alkol sirkesinde 0,52 ppm ve malt sirkesinde 0,60 ppm tespit edilmiştir. Nikel düzeyleri ise ortalama olarak şarap sirkesinde 0,105 ppm; elma sirkesinde 0,100 ppm; alkol sirkesinde 0,0922 ppm ve malt sirkesinde 0,104 ppm tespit edilmiştir.

Guerrero vd. (1996), İspanya'nın güneyinde geleneksel olarak yavaş yöntem ile üretilmiş olan 22 adet şarap sirkesi örneğinde mineral madde düzeylerini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirledikleri araştırmada; ortalama olarak bakır miktarını 1,40 mg/L; çinko miktarını 5 mg/L; demir miktarını 17,7 mg/L ve arsenik miktarını 0,0082 mg/L olarak belirlemişlerdir.

Ndung'u vd. (2004) tarafından yapılan bir çalışmanın sonuçlarına göre üretim ve depolama koşullarına bağlı olarak farklı sirkelerdeki kurşun konsantrasyonları 10-300 µg/L aralığında değişmektedir. Sirkedeki kurşun miktarının çoğunluğunun sirkeye, üretim ve depolama aşamalarında kurşun içerikli temas ve kontaminasyon yüzeylerinden bulaştığı düşünülmektedir. 52 farklı balzamik sirkesi ve 4 farklı şarap sirkesinde yapılan çalışmada, kurşun konsantrasyonunun balzamik sirkelerde 15-307 µg/L ve şarap sirkelerinde 36-50 µg/L aralığında olduğu saptanmıştır. Navarro-Alarcon vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada; İspanya'da üretilen şarap sirkelerinde bakır ve çinko düzeyleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. Sirke örneklerinde ortalama olarak bakır miktarı 0,32 µg/mL, çinko miktarı ise 0,72 µg/mL olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar sonuçların Danimarka Gıda ve Veteriner Araştırmaları Enstitüsü tarafından belirlenen limitlerin üzerinde olduğunu bildirmişlerdir.

Oliveira vd. (2007), farklı sirkelerde yaptıkları çalışmalarda, sirkelerdeki kurşun miktarının alternatif bir metot olarak grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile direkt olarak tanımlanabileceğini ortaya koymuşlardır.

Aras (2006) tarafından sirke örneklerinde indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ile yapılan araştırmada; ortalama olarak demir miktarı 5,55 mg/100g, çinko miktarı ise 0,60 mg/100g olarak belirlenmiştir.

Ülkemizde üretilen 12 adet üzüm sirkesi örneğinde atomik absorbsiyon spektroskopisi ile yapılan bir çalışmada; sirke örneklerinin demir miktarları 1,95-10,5 mg/L, bakır miktarları 0-0,35 mg/L, çinko miktarları 0,05-0,67 mg/L, arsenik miktarları 0,0009-0,0157 mg/L ve kurşun miktarları 0,013-0,265 mg/L aralığında belirlenmiştir (Akbaş 2008).

Akpınar-Bayızıt vd. (2010) tarafından indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ile farklı tipteki sirke örneklerinde majör ve minör elementlerin içerikleri belirlenmiştir. Çalışmada şarap sirkelerindeki demir miktarı ortalama 4,25 mg/L; bakır miktarı ortalama 0,13 mg/L; çinko miktarı ortalama 0,10 mg/L; kurşun miktarı ortalama 0,02 mg/L; kalay miktarı ortalama 0,46 mg/L olarak tespit edilmiş; kadmiyum ise tespit edilememiştir. Elma sirkelerinde ise ortalama olarak demir miktarı 1,31 mg/L; bakır miktarı 0,03 mg/L; kurşun miktarı 0,01 mg/L; kalay miktarı 0,48 mg/L; kadmiyum miktarı 0,01 mg/L tespit edilmiş; çinko ise tespit edilememiştir.

İran'da üretilen çeşitli tipteki sirkelerde Cd, Cu, Pb ve Zn miktarları Hızlı Sıyırma Potansiyometre (SCP) adı verilen yöntemle belirlenmiş ve sonuçlar referans metot olarak Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometri yöntemi ile karşılaştırılmıştır. İki metot arasındaki farkın önemli olmadığı ($p>0.5$) bildirilmiştir. Sirke örneklerinde bakır miktarı 12,79-1129 ng/mL, kurşun miktarı 3,32-253 ng/mL, çinko miktarı 26,12-3725 ng/mL aralığında belirlenmiştir. Kadmiyum miktarı ise 78 ng/mL ve daha altında belirlenmiştir. Hızlı Sıyırma Potansiyometre (SCP) yönteminin sirke örneklerinde Pb, Cu, Cd ve Zn miktarının doğrudan tayini için uygun bir yöntem olduğu bildirilmiştir. Sonuçların İran Endüstriyel Araştırma ve Standartlar Enstitüsü tarafından belirlenen limitlerin altında olduğu bildirilmiştir (Saei-Dehkordi vd. 2012).

Elibol (2009) tarafından yapılan çalışmada; ülkemizde üretilen üzüm sirkelerinin metal içerikleri indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmiştir. Örneklerde arsenik miktarı 0,012 mg/kg; demir miktarı ise 2,750 mg/kg olarak tespit edilmiş; kadmiyum, krom, bakır, civa, çinko ve kurşun ise tespit edilememiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu araştırmada; ülkemizde üretilerek piyasaya sunulan elma ve üzüm sirkeleri materyal olarak kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılacak farklı üreticilere ait 12 adet üzüm sirkesi ve 8 adet elma sirkesi numunesi, 02/2013-05/2013 tarihleri arasında, piyasadan temin edilmiştir. Araştırmada kullanılacak materyallere örnek kodları verilmiş ve üzüm sirkesi materyalleri için US 1'den US 12'ye kadar, elma sirkesi materyalleri için ES 1'den ES 8'e kadar örnek kodlaması yapılmıştır. Araştırma sonuçları bu örnek kodları üzerinden verilmiştir.

3.2 Yöntem

Araştırmada elma ve üzüm sirkesi örneklerinde genel analizler ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile ağır metallerin tayini üçer paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Genel analizler

3.2.1.1 pH

Sirkelerin pH'sı doğrudan kalibrasyonu yapılmış cam elektrotlu dijital pH metre (WTW pH 3210) ile belirlenmiştir.

3.2.1.2 Toplam asitlik tayini

Sirke örneklerinde toplam asitlik; fenolfitalein indikatörü ilave edilerek ve 0,5 N NaOH çözeltisi ile 30 saniye süreyle kalıcı pembe renk elde edilinceye kadar ve beher

çalkalanarak titre edilmek suretiyle belirlenmiştir. Sonuçlar asetik asit cinsinden g/100 mL olarak verilmiştir (Anonim 2002a).

3.2.1.3 Toplam kuru madde tayini

Darası alınmış dibi düz ve dip çapı yaklaşık 50 mm olan porselen bir kapsüle bir pipet yardımı ile yaklaşık 10 mL sirke konulmuş ve kaynar su banyosunda 30 dk. bırakılmıştır. Sonra değişmez ağırlığa kadar 103+2 ^{o}C'ye ayarlanmış bir etüvde tutulmuş ve desikatörde soğutularak tartımı yapılmıştır. Sonuçlar g/L olarak verilmiştir (Aktan ve Yıldırım 2011).

3.2.1.4 Kül miktarının belirlenmesi

Darası alınmış krozeye 50 mL sirke örneği konulmuş ve kaynar su banyosu üzerinde akmayacak derecede koyulaşıncaya kadar suyu uçurulmuştur. Daha sonra örnekler 500-520 ^{o}C'de kül fırınında beyaz renk alıncaya kadar yakılmış ve oda sıcaklığında desikatörde soğutularak hızlı bir şekilde tartımı yapılarak kül miktarı belirlenmiştir. Sonuçlar g/L olarak verilmiştir (Aktan ve Yıldırım 2011).

3.2.1.5 Kalıntı alkol içeriği tayini

Sirke örneklerinde kalıntı alkol içeriğinin belirlenebilmesi için damıtma metodu uygulanmıştır. Damıtma sonucu elde edilen destilatın piknometre ile 20/20 ^{o}C'de yoğunluğu bulunmuş ve bu yoğunluktan çizelge yardımıyla hacmen alkol miktarı (%) tayin edilmiştir (Anonim 1976).

3.2.1.6 Asetil metil karbinol testi

3.2.1.6.1 Çözeltiler

Fehling I çözeltisi için, 69,278 g ($CuSO_4 5H_2O$) tartılmış ve damıtık suda çözündükten sonra litreye tamamlanmıştır. Bu çözelti katlı filtre kağıdından süzülerek sıkıca kapanan bir şişede saklanmıştır.

Fehling II çözeltisi için 346 g sodyum potasyum tartarat ve 100 g sodyum hidroksit tartılıp suda çözündükten sonra birleştirilip litreye tamamlanmıştır. İki gün kendi haline bırakıldıktan sonra süzülerek şişede saklanmıştır.

3.2.1.6.2 İşlem

TS 1880 EN 13188 (Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler, Özellikler, İşaretleme)'e göre yapılmıştır. 100 mL sirke sodyum hidroksit çözeltisi (% 40 (m/v)'lik) ile nötrleştirildikten sonra damıtılmıştır. 25 mL damıtma ürünü alındıktan sonra üzerine eşit oranda karıştırılmış Fehling I ve Fehling II çözeltisinden 25 mL ilave edilerek bir süre bekletilmiş (en çok 24 saat) ve tortu oluşumu olup olmadığı gözlenmiştir.

3.2.2 İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile ağır metallerin tayini

Elma ve üzüm sirkesi örneklerinde Fe, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Sn, ve Cd analizleri NMKL 186 metoduna göre yapılmıştır (Anonymous 2007). Bu yöntemin esası; kapalı sistem yaş yakma (mikrodalga fırın) yöntemi ile yakılarak çözelti haline getirilen örneklerin, metal içeriklerinin konsantrasyonunun belli standartlara karşı İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi ile ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

3.2.2.1 Kullanılan cihaz, ekipman ve aksesuarları

Üzüm ve elma sirkesi örneklerinin indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi ile ağır metal tayininde kullanılan cihaz, ekipman ve aksesuarlar çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan cihaz, ekipman ve aksesuarları

ICP-MS	Agilent 7500 cx
Mikrodalga Fırın	BERGHOF MWS -3+
Oto Örnekleyici	Agilent Technologies ASX -500 Series
Soğutucu (Chiller)	Teknosem
Vakum Pompası	Edwards
Su Arıtma Sistemi	1- Ön yumuşatma sistemi 2- Ultra saf su cihazı: Human Power I^+ Scholar
Diğer	Çeker ocak, Muhtelif laboratuvar malzemeleri, Argon ve Helyum Tüpü

3.2.2.2 Kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları

3.2.2.2.1 Çözeltiler

Üzüm ve elma sirkesi örneklerinin indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi ile ağır metal tayininde kullanılan kimyasal maddeler çizelge 3.2'de, standart maddeler ise çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal adı	**Katalog No**	**Özellikleri**
Nitrik asit	1.00441.1000-Merck	% 65, Suprapure
Internal Standard Mix	AGT 5183 4681	% 5 (w/v) HNO_3
Tune Çözeltisi	AGT 5184 3566	% 2 (w/v) HNO_3
Hidroklorik asit	1.01514.1000-Merck	% 30, ultrapure
Hidrojen peroksit	1.06097.1001-Merck	% 31, ultrapure

Çizelge 3.3 Kullanılan standart maddeler

Kimyasal adı	**Katalog No**	**Özellikleri**
Arsenik Standart Çözeltisi	Cat. 10003-1 High-purity Standards	%2'lik HNO_3 içerisinde
Bakır Standart Çözeltisi	Cat. 100014-1 High-purity Standards	%2'lik HNO_3 içerisinde
Çinko Standart Çözeltisi	Cat. 100068-1 High-purity Standards	%2'lik HNO_3 içerisinde
Demir Standart Çözeltisi	Cat. 100026-1 High-purity Standards	%2'lik HNO_3 içerisinde
Kadmiyum Standart Çözeltisi	Cat. 10008-1 High-purity Standards	%2'lik HNO_3 içerisinde
Kurşun Standart Çözeltisi	Cat. 100028-1 High-purity Standards	%2'lik HNO_3 içerisinde
Kalay Standart Çözeltisi	Cat. 100061-1 High-purity Standards	%20'lik HCL içerisinde
Civa Standart Çözeltisi	Cat. 100033-1 High-purity Standards	%2'lik HNO_3 içerisinde

3.2.2.2.2 Miks ara stok standart çözelti hazırlanması

Miks ara stok standart çözeltisi hazırlamak için; As, Cd, Hg, Pb elementlerine ait 1000 ppm'lik ana metal standart çözeltilerinden her bir elementten 200 µL, Fe, Cu, Sn elementlerine ait 1000 ppm'lik ana metal standart solüsyonlarından her birinden 1 mL, Zn elementine ait 1000 ppm'lik ana metal standart solüsyonlarından 7.5 mL ilave edilmiştir. Daha sonra üzerine bir miktar ultra saf su eklenmiş, 770 µL HNO_3 (%1) ve 675 µL HCl (%0,5) ile asitlendirildikten sonra 50 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.2.2.3 Miks çalışma standart çözeltilerinin hazırlanması

Miks çalışma standart çözeltileri hazırlanırken As, Cd, Hg, Pb elementleri için konsantrasyonları 0 - 2 – 4 – 6 – 8 – 10 ppb, Fe, Cu, Sn elementleri için konsantrasyonları 0 - 10 – 20 – 30 – 40 – 50 ppb, Zn elementi için konsantrasyonları 0 - 75 – 150 – 225 – 300 – 375 ppb olacak şekilde standart çözeltileri hazırlamak üzere, sırasıyla 6 adet 50 mL'lik balon joje içine 0 – 25 – 50 - 75 – 100 – 125 µL miks ara stok standart çözeltisinden ilave edilmiştir. Bir miktar ultra saf su üzerine eklenmiş, 770 µL HNO_3 (%1) ve 675 µL HCl (% 0,5) ile asitlendirildikten sonra 50 mL'lik balon joje çizgisine tamamlanmıştır.

3.2.2.3 Mikrodalga kapalı sistem yaş yakma yapılarak örneklerin hazırlanması

Elma ve üzüm sirkesi örneklerinden mikrodalga teflon tüplerine 0,8 g civarında tartılmış, üzerine 4 mL HNO_3 (% 65'lik) ve 1 mL H_2O_2 (% 31'lik) ilave edildikten sonra karıştırılmış ve 15-20 dk. beklemeye bırakılmıştır. Daha sonra teflon tüpleri kapatılarak çizelge 3.3'te belirtilen mikrodalga koşullarında yakma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4 Mikrodalga yakma programları

Program	**1**				
Yakma Basamakları	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Basınç (bar)	30	30	30	30	30
Sıcaklık (^{0}C)	150	180	200	100	100
Çıkış süresi (dak.)	5	5	5	1	1
Bekleme süresi (dak.)	5	15	15	1	1
Güç (%)	60	75	80	10	10

Yakma işlemi sonunda, teflon tüpleri soğuduktan sonra kapakları dikkatlice açılmış, içerik 50 mL'lik balon jojeye süzülmüştür. Tamamen aynı işlemler uygulanarak su ile tanık numune hazırlanmıştır. Cihaz çalışma koşullarına uygun olarak üzerine 675 µL HCl (% 0,5) çözeltisi ilave edilmiş ve elde edilen süzüntü 50 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra tanık ve numuneler Millipore Millex-HV (Hydrophilic PVDF 0,45 µm) membran filtreden viallere süzülmüştür.

3.2.2.4 Hesaplama ve sonuç

Tayin edilmek istenen her bir element için hazırlanan çalışma standart çözeltileri artan konsantrasyonlarda cihaza okutularak elde edilen değere göre çizilen kalibrasyon eğrisinden örnekteki kalıntı miktarı hesaplanmıştır. Örnekteki miktar aşağıdaki formül kullanılarak bulunmuştur. Sonuç hesaplanırken cihazda numune için okunan konsantrasyon değerinden kör numunenin konsantrasyonu çıkarılıp seyreltme faktörü ile çarpılması sonucu numunedeki elemente ait miktar hesaplanmıştır.

$$X\ (\mu g/kg) = (C-K) \times (V/W)$$

X= Örnekteki Metal Miktarı (µg/kg)
C= Kalibrasyon Eğrisinden Okunan Örnek Konsantrasyonu (µg/L)
K= Kalibrasyon Eğrisinden Okunan Tanık Konsantrasyonu (µg/L)
V= Analize Hazırlanmış Örnek Hacmi (mL)
W= Örnek Miktarı (g)

3.2.2.5 İstatistiksel analiz

İstatistiksel değerlendirmeler SPSS 15.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen bulgular tek yönlü varyans analizine (ONE WAY ANOVA) tabi tutularak değerlendirilmiştir (Eymen 2007).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Elma ve Üzüm Sirkelerinin Genel Bileşimi

Elma ve üzüm sirkelerinin genel analizlerine ilişkin değerler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

4.1.1 pH

Üzüm sirkesi örneklerinin pH değerleri 2,33-3,06 değerleri arasında değişmektedir. Gerbi vd. (1998), 49 farklı şarap sirkesi örneğinde yaptıkları çalışmada; pH değerini ortalama olarak 2,78 olarak belirlemişlerdir. Ünal (2007) tarafından yapılan çalışmada; Nevşehir-Ürgüp çevresinde yetiştirilen Dimrit üzümünden üretilen şaraptan yavaş yöntem ve derin kültür yöntemi ile elde edilen sirkelerin pH değerlerinin 2,68-2,85 arasında değiştiği belirlenmiştir. Akbaş (2008) tarafından yapılan çalışmada; üzüm sirkelerinde pH değerleri 2,63-3,27 arasında belirlenmiştir. Bu çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen bulgular genel olarak literatür verileri ile uygunluk göstermektedir.

Elma sirkesi örneklerinin pH değerleri ise 2,27-3,15 değerleri arasında değişmektedir. Gerbi vd. (1998), 12 farklı elma sirkesi örneğinde yaptıkları çalışmada; pH değerini ortalama olarak 3,00 olarak belirlemişlerdir. Budak (2010) tarafından yapılan çalışmada; Red delicious elmalarından yüzey kültür ve derin kültür olmak üzere iki farklı yöntemle üretilen sirkelerin pH değerleri sırasıyla 2,87 ve 3,16 olarak belirlenmiştir. Elma sirkesi örneklerinden elde edilen bulgular, Gerbi (1998) ve Budak (2010) 'ın bulgularından düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Üzüm sirkesi örneklerinin genel analiz sonuçları

Örnekler	**pH**	**Toplam Asitlik (g/100mL asetik asit cinsinden)**	**Toplam Kuru Madde (g/L)**	**Kül (g/L)**	**Kalıntı Alkol İçeriği (% Hacmen)**	**Asetil Metil Karbinol Testi (Tortu Oluşumu)**
US 1	$2,92^{a}\pm0,05$	$4,11^{b}\pm0,05$	$24,50^{c}\pm2,12$	$1,84^{a}\pm0,05$	<0,5	Gözlendi
US 2	$2,94^{a}\pm0,04$	$4,10^{b}\pm0,07$	$12,50^{b}\pm1,70$	$1,85^{a}\pm0,06$	<0,5	Gözlendi
US 3	$3,02^{a}\pm0,05$	$4,06^{b}\pm0,03$	$12,45^{b}\pm0,89$	$1,91^{a}\pm0,07$	<0,5	Gözlendi
US 4	$2,71^{b}\pm0,03$	$4,10^{b}\pm0,03$	$10,60^{b}\pm0,29$	$1,50^{b}\pm0,04$	<0,5	Gözlendi
US 5	$2,87^{a}\pm0,04$	$4,69^{a}\pm0,04$	$10,39^{b}\pm0,73$	$1,92^{a}\pm0,06$	<0,5	Gözlendi
US 6	$2,88^{a}\pm0,04$	$5,72^{c}\pm0,31$	$10,81^{b}\pm0,44$	$2,42^{c}\pm0,06$	<0,5	Gözlendi
US 7	$2,85^{a}\pm0,04$	$4,04^{b}\pm0,04$	$8,81^{b}\pm0,50$	$1,27^{b}\pm0,04$	<0,5	Gözlendi
US 8	$3,06^{c}\pm0,05$	$4,45^{a}\pm0,11$	$13,26^{a}\pm0,73$	$2,63^{c}\pm0,06$	<0,5	Gözlendi
US 9	$2,73^{b}\pm0,04$	$4,53^{a}\pm0,14$	$4,08^{d}\pm0,04$	$1,08^{d}\pm0,02$	<0,5	Gözlendi
US 10	$2,33^{d}\pm0,03$	$4,10^{b}\pm0,03$	$18,46^{c}\pm0,92$	$1,32^{b}\pm0,03$	<0,5	Gözlendi
US 11	$2,96^{a}\pm0,05$	$4,08^{b}\pm0,06$	$10,54^{b}\pm0,64$	$1,96^{a}\pm0,04$	<0,5	Gözlendi
US 12	$2,34^{d}\pm0,03$	$4,19^{b}\pm0,13$	$16,41^{a}\pm1,10$	$0,86^{d}\pm0,01$	<0,5	Gözlendi

Aynı sütunda farklı harfle simgelenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır ($p < 0,05$)

Çizelge 4.2 Elma sirkesi örneklerinin genel analiz sonuçları

Örnekler	**pH**	**Toplam Asitlik (g/100mL asetik asit cinsinden)**	**Toplam Kuru Madde (g/L)**	**Kül (g/L)**	**Kalıntı Alkol İçeriği (% Hacmen)**	**Asetil Metil Karbinol Testi (Tortu Oluşumu)**
ES 1	$3{,}11^{a}\pm0{,}05$	$4{,}26^{b}\pm0{,}11$	$38{,}86^{c}\pm4{,}46$	$1{,}44^{b}\pm0{,}04$	<0,5	Gözlendi
ES 2	$2{,}76^{b}\pm0{,}06$	$4{,}38^{a}\pm0{,}10$	$22{,}35^{b}\pm1{,}78$	$1{,}45^{b}\pm0{,}04$	<0,5	Gözlendi
ES 3	$2{,}70^{b}\pm0{,}02$	$4{,}10^{b}\pm0{,}03$	$24{,}65^{b}\pm2{,}29$	$2{,}32^{a}\pm0{,}06$	<0,5	Gözlendi
ES 4	$3{,}15^{c}\pm0{,}08$	$4{,}59^{c}\pm0{,}06$	$30{,}30^{a}\pm3{,}19$	$3{,}54^{c}\pm0{,}09$	<0,5	Gözlendi
ES 5	$2{,}27^{d}\pm0{,}04$	$4{,}77^{c}\pm0{,}09$	$30{,}86^{a}\pm3{,}09$	$1{,}09^{d}\pm0{,}02$	<0,5	Gözlendi
ES 6	$3{,}02^{a}\pm0{,}06$	$4{,}06^{b}\pm0{,}03$	$14{,}22^{d}\pm0{,}86$	$1{,}77^{b}\pm0{,}04$	<0,5	Gözlendi
ES 7	$2{,}87^{a}\pm0{,}04$	$4{,}09^{b}\pm0{,}04$	$27{,}35^{a}\pm2{,}73$	$2{,}64^{a}\pm0{,}09$	<0,5	Gözlendi
ES 8	$2{,}99^{a}\pm0{,}05$	$4{,}05^{b}\pm0{,}04$	$12{,}20^{d}\pm0{,}43$	$1{,}69^{b}\pm0{,}04$	<0,5	Gözlendi

Aynı sütunda farklı harfle simgelenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır ($p < 0{,}05$)

4.1.2 Toplam asitlik

Sirkenin en önemli kalite kriteri kimyasal bileşiminde bulunan ve bir aroma maddesi olan asetik asit içeriğidir. TS 1880 EN 13188'e göre; Türk Gıda Kodeksi Sirke Tebliği yayınlanıncaya kadar sirkenin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) 1000 mL'de 40 g'dan az olmamalıdır (Anonim 2004).

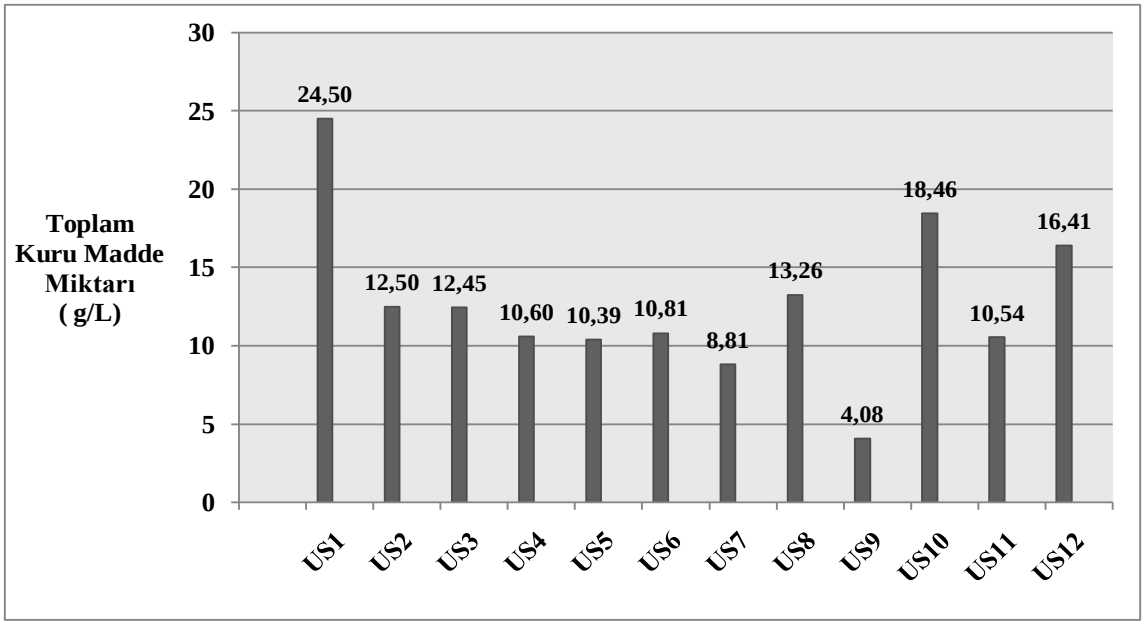
Üzüm sirkesi örneklerinin toplam asitlik değerleri 4.04-5.72 g/100 mL arasında belirlenmiştir. Belirlenen bu değerler TS 1880 EN 13188 numaralı "Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler-Özellikler, İşaretleme" adlı standarda uygunluk göstermektedir. Ünal (2007) tarafından yapılan çalışmada; Nevşehir-Ürgüp çevresinde yetiştirilen Dimrit üzümünden üretilen şaraptan yavaş yöntem ve derin kültür yöntemi ile elde edilen sirkelerin toplam asitliği 4,14-6,59 g/100 mL arasında bulunmuştur. Akbaş (2008) tarafından yapılan çalışmada; üzüm sirkesi örneklerinde toplam asitlik 3,96-5,36 g/100 mL aralığında belirlenmiştir. Bu çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen bulgular; Ünal (2007) ve Akbaş (2008)'ın bulguları ile benzerlik göstermektedir.

Elma sirkesi örneklerinin toplam asitlik değerleri 4,05-4,77 g/100 mL arasında belirlenmiştir. Belirlenen bu değerler TS 1880 EN 13188 numaralı " Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler-Özellikler, İşaretleme" adlı standarda uygunluk göstermektedir. Gerbi vd. (1998), 12 farklı elma sirkesi örneğinde yaptıkları çalışmada; toplam asitliği ortalama olarak 5,40 g/100 mL olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada elma sirkesi örneklerinden elde edilen bulgular, Gerbi (1998) 'nin bulgularından düşük bulunmuştur.

4.1.3 Toplam kuru madde

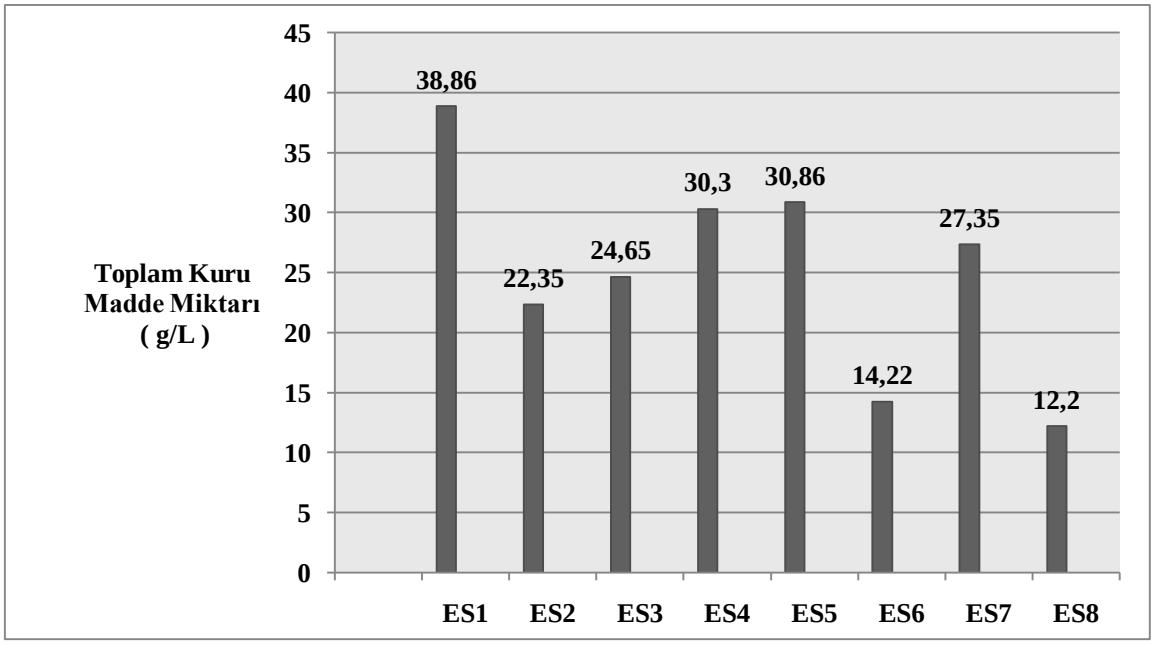
Üzüm sirkesi örneklerinin toplam kuru madde miktarları 4,08-24,50 g/L arasında saptanmıştır (Şekil 4.1). Yürürlükten kaldırılan TS 1880 numaralı "Sirke" adlı standartta toplam katı madde miktarı (şeker dışında) en az 8 g/L olarak bildirilmiştir.

US9 kod numaralı örnek incelendiğinde; diğer örneklere kıyasla toplam kuru madde miktarı oldukça düşük olup; TS 1880 numaralı "Sirke" adlı standartta belirtilen limitin altındadır. Kılıç (1976) tarafından piyasada satılan sirkelerin bileşimleri üzerine yapılan bir araştırmada; 13 adet sirke örneğinde toplam kuru madde miktarı ortalama olarak 25,64 g/L olarak belirlenmiştir. Ünal (2007) tarafından yapılan çalışmada; Nevşehir-Ürgüp çevresinde yetiştirilen Dimrit üzümünden üretilen şaraptan elde edilen sirkelerdeki kuru madde miktarları yavaş yöntemde 12,17-12,60 g/L ve hızlı yöntemde 10,85-11,79 g/L arasında belirlenmiştir. Akbaş (2008) tarafından yapılan çalışmada; üzüm sirkelerinde toplam kuru madde miktarı ortalama olarak 12,27 g/L bulunmuştur. Bu çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen bulgular; Kılıç (1976)'ın bulgularından düşük olup; Akbaş (2008) ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.1 Üzüm sirkesi örneklerinin toplam kuru madde miktarları (g/L)

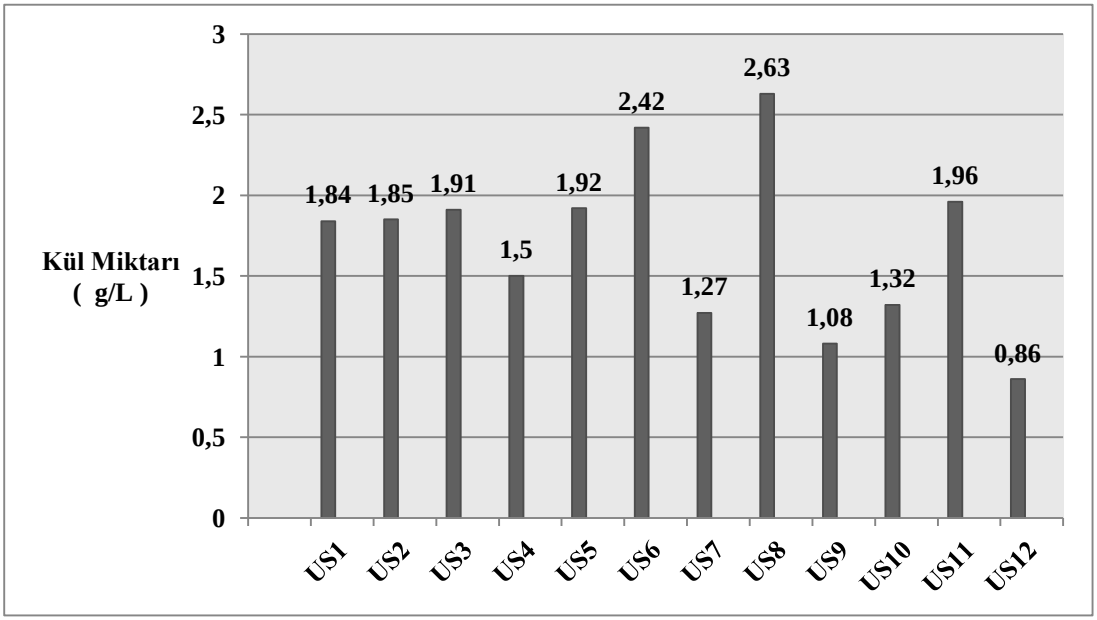
Elma sirkesi örneklerinin toplam kuru madde miktarları 12,20-38,86 g/L arasında saptanmıştır (Şekil 4.2). Gerbi vd. (1998), 12 farklı elma sirkesi örneğinde yaptıkları çalışmada; toplam kuru madde miktarını ortalama 16,38 g/L olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada elma sirkesi örneklerinden elde edilen bulgular, Gerbi (1998)'nin bulgularından yüksektir.



Şekil 4.2 Elma sirkesi örneklerinin toplam kuru madde miktarları (g/L)

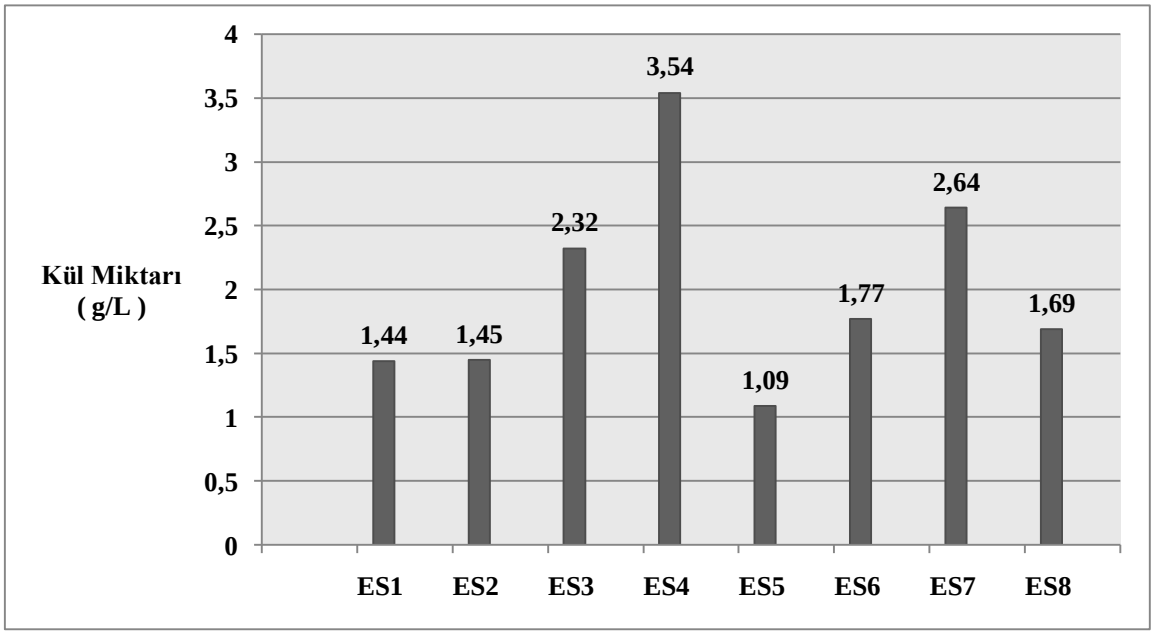
4.1.4 Kül

Üzüm sirkesi örneklerinin kül miktarları 0,86 ile 2,63 g/L aralığında belirlenmiştir (Şekil 4.3). Kılıç (1976) tarafından piyasada satılan sirkelerin bileşimleri üzerine yapılan bir araştırmada; kül miktarı bakımından örneklerin gösterdiği değerler 1,98 g/L ile 6,97 g/L arasında değişmiştir. Akbaş (2008) tarafından yapılan çalışmada; üzüm sirkelerinde kül miktarları 0,74 g/L ile 3,56 g/L arasında bulunmuştur. Bu çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen bulgular; Kılıç (1976) ve Akbaş (2008)'ın bulgularından düşük bulunmuştur.



Şekil 4.3 Üzüm sirkesi örneklerinin kül miktarları (g/L)

Elma sirkesi örneklerinin kül miktarları 1,09 ile 3,54 g/L aralığında belirlenmiştir (Şekil 4.4). Gerbi vd. (1998), 12 farklı elma sirkesi örneğinde yaptıkları çalışmada; kül miktarını ortalama 2,25 g/L olarak belirlemişlerdir. Budak (2010) tarafından yapılan çalışmada; Red delicious elmalarından yüzey kültür ve derin kültür olmak üzere iki farklı yöntemle üretilen sirkelerin kül miktarları sırasıyla 2 g/L ve 4,7 g/L olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada elma sirkesi örneklerinden elde edilen bulgular, Gerbi (1998) ve Budak (2010)'ın bulgularından düşüktür.



Şekil 4.4 Elma sirkesi örneklerinin kül miktarları (g/L)

4.1.5 Kalıntı alkol içeriği

Elma ve üzüm sirkesi örneklerinin tamamında kalıntı alkol içeriği hacimce % 0,5'in altında tespit edilmiş ve TS 1880 EN 13188 numaralı " Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler-Özellikler, İşaretleme" adlı standarta uygun bulunmuştur. Kalıntı alkol oranı şarap sirkesi üretimindeki işlem esas alınarak üretilen şarap sirkesi dışındaki sirkelerden hacimce % 0,5, şarap sirkelerinde hacimce % 1,5 ve özel sirkelerde hacimce % 3'ten fazla olamayacağı bildirilmiştir (Anonim 2004).

Asetik asit bakterileri alkollü sıvılarda yaşayıp, kendileri için gerekli olan enerjiyi alkolü okside ederek kazandıkları halde, alkole karşı duyarlı olmalarından dolayı belirli alkol konsantrasyonuna kadar çalışabilirler (Aktan ve Yıldırım 2011).

Diğer taraftan sirkeleştirilecek sıvıda alkol miktarının çok az olması da doğru değildir. Alkol miktarı % 1-2'den aşağı olduğu takdirde meydana gelen asetik asit okside olarak su ve karbondioksit meydana gelir. Bu olaya üst oksidasyon denir. Bu nedenle sirkeleştirmede alkolün tamamen tüketilmesine meydan verilmemeli, az miktarda

% 0,5-1 alkolün kalmasına müsaade edilmelidir. Kalan bu alkol hem üst oksidasyona meydan vermez, hem de sirkelerde esterlerin, dolayısıyla aroma ve buke maddelerinin teşekkülünü sağlamış olur (Türker 1963).

4.1.6 Asetil metil karbinol testi

TS 1880 EN 13188 (Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler, Özellikler, İşaretleme)'e göre sirke asetil metil karbinol ile denendiğinde kırmızı tortu oluşmalıdır. Bu özellik sirkenin doğal olduğunun bir ölçüsüdür. Derişik asetik asitten seyreltilerek elde edilen ve kimyasal yolla üretilen sentetik asetik asitli doğal olmayan sirkelerde bu tortu oluşmaz.

Nötrleştirilip damıtılan sirke örnekleri üzerine eşit oranda karıştırılmış Fehling I ve Fehling II çözeltisi ilave edilerek bir süre bekletilen elma ve üzüm sirkesi örneklerinin tamamında tortu oluşumu gözlenmiştir. Akbaş (2008) tarafından yapılan çalışmada; ülkemizde üretilerek piyasaya sürülen 12 adet üzüm sirkesi örneğinde yapılan asetilmetil karbinol testi sonucu sadece bir örnekte herhangi bir tortu oluşumu gözlenmemiştir.

Gürarda ve Aktan (1991), doğal sirkelerle sentetik asit katkılı sirkelerin birbirinden ayırt edilmesinde kullanılan asetil-metil karbinol testinin tek başına kullanılamayacağını belirtmişlerdir.

4.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile Ağır Metallerin Tayini

Üzüm ve elma sirkelerinde İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile çalışılan ağır metallere ait tespit limitleri çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 ICP-MS'te çalışılan ağır metallerin ölçüm limitleri (ppb)

Çalışılan Ağır Metaller	Ölçüm Limitleri (ppb)
Bakır (Cu)	70
Çinko (Zn)	50
Arsenik (As)	1
Kadmiyum (Cd)	2
Kalay (Sn)	60
Civa (Hg)	1
Kurşun (Pb)	1
Demir (Fe)	70

Üzüm ve elma sirkelerinde İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile çalışılan ağır metallere ait ölçüm sonuçları, sırasıyla, çizelge 4.4-4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Üzüm sirkesi örneklerinin ağır metal miktarları

Örnekler	Bakır (Cu) (µg/L)	Çinko (Zn) (µg/L)	Arsenik (As) (µg/L)	Kadmiyum (Cd) (µg/L)	Kalay (Sn) (µg/L)	Civa (Hg) (µg/L)	Kurşun (Pb) (µg/L)	Demir (Fe) (µg/L)
US1	945,6	626,7	$20,4^{b}$±0,5836	<2	<60	<1	45,8	$8538,39^{c}$±304,8753
US 2	<70	144,6	$7,6^{b}$±0,6717	<2	<60	<1	16,5	$2550,54^{b}$±94,9885
US 3	<70	215,9	$9,6^{b}$±0,1422	<2	<60	<1	<1	$3507,39^{b}$±400,9277
US 4	<70	<50	$17,5^{b}$±0,5897	<2	<60	<1	<1	$4188,36^{a}$±399,0722
US 5	<70	<50	$11,64^{b}$±0,7582	<2	<60	<1	15,6	$9714,35^{c}$±993,2703
US 6	129,5	425,7	$10,5^{b}$±0,8582	<2	<60	<1	48,4	$5547,34^{a}$±291,5981
US 7	<70	<50	<1	<2	<60	<1	<1	$1299,32^{b}$±119,1482
US 8	<70	172,2	$6,2^{b}$±0,2354	<2	<60	<1	<1	$2578,25^{b}$±183,4446
US 9	<70	<50	$2,9^{b}$±0,4819	<2	<60	<1	<1	$2898,21^{b}$±134,4306
US 10	<70	<50	$61,9^{a}$±5,5037	<2	<60	<1	<1	$1025,56^{d}$±70,9877
US 11	<70	399	$10,8^{b}$±0,5753	<2	<60	<1	<1	$2667,6^{b}$±423,5316
US 12	<70	489,995	$134,42^{c}$±4,3981	<2	<60	<1	<1	$691,886^{d}$±193,5921

Aynı sütunda farklı harfle simgelenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır ($p < 0,05$)

Üzüm sirkesi örneklerinin tamamında Kadmiyum, Kalay ve Civa miktarları ölçüm limitinin altında saptanmıştır (Çizelge 4.4). Acosta vd. (1993) tarafından atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan çalışmada; ortalama olarak kadmiyum miktarı şarap sirkesinde 0,035 ppm; alkol sirkesinde ise 0,014 ppm olarak belirlenmiştir. Akpınar-Bayızıt vd. (2010) tarafından indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada; şarap sirkelerindeki kalay miktarı ortalama 0,46 mg/L olarak belirlenmiş; kadmiyum ise tespit edilememiştir. Saei-Dehkordi vd. (2012) tarafından İran'da üretilen çeşitli tipteki sirkelerde ağır metal düzeyleri Hızlı Sıyırma Potansiyometre (SCP) adı verilen yöntemle belirlenmiş; beyaz üzüm sirkesi örneklerinde kadmiyum miktarı 0-59,27 ng/mL; kırmızı üzüm sirkesi örneklerinde ise 0-51,12 ng/mL aralığında bulunmuştur.

Üzüm sirkesi örneklerinde bakır miktarı sadece iki örnekte 129,5 µg/L ve 945,6 µg/L olarak saptanmış, diğer üzüm sirkesi örneklerinde ölçüm limitinin altında kalmıştır. Çinko miktarı ise beş örnekte ölçüm limitinin altında kalırken diğer yedi örnekte 144,6 µg/L ile 626,7 µg/L aralığında saptanmıştır (Çizelge 4.4). Guerrero vd. (1996) tarafından yapılan çalışmada; yavaş yöntem ile üretilmiş olan 22 adet şarap sirkesi örneğinde ortalama olarak bakır miktarı 1,40 mg/L; çinko miktarı ise 5 mg/L olarak saptanmıştır. Navarro-Alarcon vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada; şarap sirkesi örneklerinde ortalama olarak bakır miktarı 0,32 µg/L; çinko miktarı ise 0,72 µg/L olarak belirlenmiştir. Aras (2006) tarafından sirke örneklerinde indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada; ortalama olarak çinko miktarı 0,60 mg/100g olarak belirlenmiştir. Saei-Dehkordi vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada; beyaz üzüm sirkesi örneklerinde ortalama olarak bakır miktarı 117,36 ng/mL; çinko miktarı 210,90 ng/mL; kırmızı üzüm sirkesi örneklerinde ise bakır miktarı 153,83 ng/mL; çinko miktarı 619,22 ng/mL olarak saptanmıştır. Bu çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen bakır ve çinko miktarı bulguları Guerrero (1996), Navarro-Alarcon vd. (2007) ve Aras (2006)'ın bulgularından düşük olup; Saei-Dehkordi vd. (2012)'nin bulgularından yüksek bulunmuştur.

Üzüm sirkesi örneklerinde arsenik miktarı 2,9 µg/L ile 134,42 µg/L arasında değişkenlik gösterirken, sadece bir örnekte ölçüm limitinin altında saptanmıştır (Çizelge 4.4).

Guerrero vd. (1996) tarafından yapılan çalışmada; şarap sirkesinde arsenik miktarı ortalama olarak 0,0082 mg/L olarak belirlenmiştir. Akbaş (2008) tarafından ülkemizde üretilen üzüm sirkesi örneklerinde atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan çalışmada; arsenik miktarı ortalama olarak 0,0009-0,0157 mg/L aralığında saptanmıştır. Elibol (2009) tarafından ülkemizde üretilen üzüm sirkelerinde indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi ile yapılan çalışmada; örneklerin arsenik miktarı ortalama olarak 0,012 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen arsenik miktarı; Guerrero (1996), Akbaş (2008) ve Elibol (2009)'un bulgularından yüksek bulunmuştur.

Örneklerin kurşun miktarı sadece dört örnekte tespit edilmiş olup; 15,6 µg/L ile 48,4 µg/L arasında değişkenlik göstermiştir (Çizelge 4.4). Acosta vd. (1993) tarafından atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan çalışmada; kurşun miktarı şarap sirkesinde ortalama olarak 0,67 ppm; alkol sirkesinde ise ortalama olarak 0,52 ppm tespit edilmiştir. Ndung'u vd. (2004) tarafından 52 farklı balzamik sirkesi ve 4 farklı şarap sirkesinde yapılan çalışmada; kurşun konsantrasyonunun balzamik sirkelerde 15-307 µg/L; şarap sirkelerinde ise 36-50 µg/L aralığında olduğu saptanmıştır. Akbaş (2008) tarafından yapılan çalışmada; üzüm sirkesi örneklerinde kurşun miktarı 0,013-0,265 mg/L aralığında belirlenmiştir. Akpınar-Bayızıt vd. (2010) tarafından indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada; şarap sirkelerindeki kurşun miktarı ortalama olarak 0,02 mg/L olarak belirlenmiştir. Saei-Dehkordi vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada; beyaz üzüm sirkesi örneklerinde ortalama olarak kurşun miktarı 27,306 ng/mL; kırmızı üzüm sirkesi örneklerinde ise 57,961 ng/mL saptanmıştır. Elibol (2009) tarafından ülkemizde üretilen üzüm sirkelerinde indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi ile yapılan çalışmada; örneklerde kurşun tespit edilememiştir. Bu çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen kurşun miktarı bulguları; Acosta vd. (1993), Ndung'u vd. (2004), Akbaş (2008) ve Akpınar-Bayızıt vd. (2010)'ın bulgularından düşük olup; Saei-Dehkordi vd. (2012) bulgularından yüksek bulunmuştur.
Üzüm sirkesi örneklerinin demir düzeyleri 681,88 µg/L ile 9714,35 µg/L aralığında belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Guerrero vd. (1996) tarafından yapılan çalışmada; şarap sirkesinde demir miktarı ortalama olarak 17,7 mg/L olarak saptanmıştır. Aras (2006) tarafından sirke örneklerinde indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon

spektrometresi ile yapılan çalışmada; ortalama olarak demir miktarı 5,55 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Akbaş (2008) tarafından üzüm sirkesi örneklerinde demir miktarı 1,95-10,5 mg/L aralığında saptanmıştır. Akpınar-Bayızıt vd. (2010) tarafından indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada; şarap sirkelerindeki demir miktarı ortalama olarak 4,25 mg/L olarak belirlenmiştir. Elibol (2009) tarafından indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile yapılan çalışmada; üzüm sirkesi örneklerinde demir miktarı 2,750 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen demir miktarı bulguları; Guerrero vd. (1996), Aras (2006), Akbaş (2008) ve Akpınar-Bayızıt vd. (2010)'ın bulgularından düşük olup; Elibol (2009)'un bulgularından yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.5 Elma sirkesi örneklerinin ağır metal miktarları

Örnekler	Bakır (Cu) (µg/L)	Çinko (Zn) (µg/L)	Arsenik (As) (µg/L)	Kadmiyum (Cd) (µg/L)	Kalay (Sn) (µg/L)	Civa (Hg) (µg/L)	Kurşun (Pb) (µg/L)	Demir (Fe) (µg/L)
ES 1	<70	<50	<1	<2	<60	<1	<1	401,31[d]±97,799
ES 2	<70	517,9	8	<2	<60	<1	<1	2064,975[a]±74,001
ES 3	<70	134,6	<1	<2	<60	<1	<1	3004,26[a]±644,245
ES 4	19,12245	177,1	29,5	<2	<60	<1	22,8	4290,297[c]±393,640
ES 5	<70	<50	120,1	<2	<60	<1	<1	1212[b]±229,747
ES 6	<70	<50	<1	<2	<60	<1	<1	981,5082[b]±152,549
ES 7	<70	<50	<1	<2	<60	<1	<1	447,8242[d]±258,541
ES 8	965,32	1205,72	9,3	<2	<60	<1	73,8	1628,88[b]±298,433

Aynı sütunda farklı harfle simgelenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır ($p < 0,05$)

Elma sirkesi örneklerinin tamamında kadmiyum, kalay ve civa miktarları ölçüm limitinin altında saptanmıştır (Çizelge 4.5). Acosta vd. (1993) tarafından yapılan çalışmada; elma sirkesinde kadmiyum miktarı ortalama olarak 0,022 ppm tespit edilmiştir. Akpınar-Bayızıt vd. (2010) tarafından indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada; elma sirkelerindeki kalay miktarı ortalama olarak 0,48 mg/L; kadmiyum miktarı ise ortalama olarak 0,01 mg/L tespit edilmiştir. Saei-Dehkordi vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkesi örneklerinde kadmiyum miktarı 0-69,7 ng/mL aralığında belirlenmiştir.

Elma sirkesi örneklerinde bakır miktarı sadece iki örnekte 19,12245 µg/L ve 965,32 µg/L olarak saptanmış, diğer elma sirkesi örneklerinde ölçüm limitinin altında kalmıştır. Çinko miktarı ise dört örnekte ölçüm limitinin altında kalırken diğer dört örnekte 134,6 µg/L ile 1205,72 µg/L aralığında saptanmıştır (Çizelge 4.5). Akpınar-Bayızıt vd. (2010) tarafından indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada, elma sirkelerindeki ortalama olarak bakır miktarı 0,03 mg/L belirlenmiş, çinko ise tespit edilememiştir. Saei-Dehkordi vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada; elma sirkesi örneklerinde ortalama olarak bakır miktarı 301,28 ng/mL; çinko miktarı ise 470,12 ng/mL saptanmıştır. Bu çalışmada elma sirkesi örneklerinden elde edilen bakır ve çinko miktarı bulguları; Akpınar-Bayızıt vd. (2010) ve Saei-Dehkordi vd. (2012)'nin bulgularından yüksek bulunmuştur.

Arsenik miktarı ise dört örnekte ölçüm limitinin altında kalırken diğer dört örnekte 8 µg/L ile 120,1 µg/L aralığında saptanmıştır (Çizelge 4.5).

Örneklerin kurşun miktarı sadece iki örnekte tespit edilmiş olup; 22,8 µg/L ile 73,8 µg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Acosta vd. (1993) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkesinde kurşun miktarı ortalama olarak 0,44 ppm tespit edilmiştir. Akpınar-Bayızıt vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkelerindeki ortalama olarak kurşun miktarı 0,01 mg/L tespit edilmiştir. Saei-Dehkordi vd. (2012) tarafından

yapılan çalışmada, elma sirkesi örneklerinde ortalama olarak kurşun miktarı 47,183 ng/mL saptanmıştır. Bu çalışmada elma sirkesi örneklerinden elde edilen kurşun miktarı bulguları; Acosta vd. (1993) ve Saei-Dehkordi vd. (2012)'nin bulgularından düşük olup; Akpınar-Bayızıt vd. (2010)'ın bulguları ile benzerlik göstermektedir.

Elma sirkesi örneklerinin demir düzeyleri 401,31 µg/L ile 4290,297 µg/L aralığında belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Akpınar-Bayızıt vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkelerindeki ortalama olarak demir miktarı 1,31 mg/L tespit edilmiştir. Bu çalışmada elma sirkesi örneklerinden elde edilen demir miktarı bulguları; Akpınar-Bayızıt vd. (2010)'ın bulgularından yüksek bulunmuştur.

5. SONUÇ

Bu çalışmada; ülkemizde üretilerek piyasaya sunulan farklı üreticilere ait 12 adet üzüm sirkesi ve 8 adet elma sirkesinin genel özellikleri (pH, toplam asitlik, toplam kuru madde, kül miktarı, kalıntı alkol içeriği, asetil metil karbinol testi) ve ağır metal düzeyleri (Fe, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Sn, ve Cd) belirlenmiştir.

Üzüm sirkesi örneklerinin pH değerlerinin 2,33-3,06; toplam asitlik değerlerinin 4,04-5,72 g/100 mL; toplam kuru madde miktarlarının 4,08-24,50 g/L; kül miktarlarının 0.86 ile 2.63 g/L arasında değiştiği saptanmıştır.

Elma sirkesi örneklerinin pH değerlerinin 2,27-3,15; toplam asitlik değerlerinin 4,05-4,77 g/100 mL; toplam kuru madde miktarlarının 12,20-38,86 g/L; kül miktarlarının 1,09 ile 3,54 g/L arasında değiştiği saptanmıştır.

Elma ve üzüm sirkesi örneklerinin tamamında kalıntı alkol içeriği hacimce % 0,5'in altında tespit edilmiştir.

Ayrıca asetil metil karbinol testi sonucu elma ve üzüm sirkesi örneklerinin tamamında kırmızı tortu oluşumu gözlenmiştir. TS 1880 EN 13188 (Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler, Özellikler, İşaretleme)'e göre; sirke asetil metil karbinol ile denendiğinde kırmızı tortu oluşumu, sirkenin doğal olduğunun bir ölçüsüdür.

Elma ve üzüm sirkesi örnekleri incelendiğinde; toplam asitlik, kalıntı alkol içeriği ve asetil metil karbinol testi yönünden TS 1880 EN 13188 numaralı " Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler-Özellikler, İşaretleme" adlı standarda uygunluk gösterdiği, US9 kod numaralı üzüm sirkesi örneğinin yürürlükten kaldırılan TS 1880 numaralı "Sirke" adlı standartda belirtilen limitin altında olduğu sonucuna varılmıştır. Sirkelerde bulunabilecek toplam kuru madde ve kül miktarı ile ilgili olarak yürürlükteki standartta herhangi bir bildirim yapılmamıştır.

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi ile yapılan analizler sonucu; üzüm sirkesi örneklerinde demir miktarı 681,88 µg/L ile 9714,35 µg/L arasında değişkenlik göstermiştir. Bakır sadece iki örnekte 129,5 µg/L ve 945,6 µg/L olarak saptanmış, diğer örneklerde ölçüm limitinin altında kalmıştır. Çinko miktarı yedi örnekte 144,6 µg/L ile 626,7 µg/L aralığında değişkenlik gösterirken, beş örnekte ölçüm limitinin altında kalmıştır. Arsenik miktarı 2,9 µg/L ile 134,42 µg/L arasında değişkenlik gösterirken, sadece bir örnekte ölçüm limitinin altında saptanmıştır. Kurşun ise sadece dört örnekte tespit edilmiş olup; 15,6 µg/L ile 48,4 µg/L arasında değişkenlik göstermiştir.

Elma sirkesi örneklerinde ise; demir miktarı 401,31 µg/L ile 4290,297 µg/L aralığında tespit edilmiştir. Bakır sadece iki örnekte 19,12245 µg/L ve 965,32 µg/L olarak saptanmış, diğer örneklerde ölçüm limitinin altında kalmıştır. Çinko miktarı ise dört örnekte ölçüm limitinin altında kalırken, diğer dört örnekte 134,6 µg/L ile 1205,72 µg/L aralığında saptanmıştır. Arsenik miktarı ise dört örnekte ölçüm limitinin altında kalırken, diğer dört örnekte 8 µg/L ile 120,1 µg/L aralığında saptanmıştır. Kurşun ise sadece iki örnekte tespit edilmiş olup, 22,8 µg/L ile 73,8 µg/L olarak belirlenmiştir.

Elma ve üzüm sirkesi örneklerinin tamamında kadmiyum, kalay ve civa miktarları ölçüm limitinin altında saptanmıştır.

Yürürlükten kaldırılan "Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi" hakkındaki tebliğde sirkelerde bulunabilecek metal-metaloid kalıntılarının maksimum sınırları; demir için 10 mg/L; bakır+çinko için 10 mg/L, kurşun için 1 mg/L ve arsenik için 1 mg/L olarak bildirilmiştir (Anonim 2002b).

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde ise şarapta bulunabilecek maksimum kurşun miktarı 0.2 mg/kg olarak bildirilirken, sirkelerde bulunabilecek ağır metal miktarı ile ilgili herhangi bir bildirim yapılmamıştır (Anonim 2011).

US 1 kod numaralı üzüm sirkesi örneğinin (Çizelge 4.4) ve ES 8 kod numaralı elma sirkesi örneğinin (Çizelge 4.5) bakır+çinko miktarının, yürürlükten kaldırılan "Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi" hakkındaki tebliğde belirtilen limitin üzerinde olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Acosta, A., Diaz, C., Hardisson, A. and Gonzalez, D. 1993. Levels of Cd, Pb, and Ni in different types of vinegars. Bulletin of Contamination and Toxicology, 51, 852-856.

Akbaş, M. 2008. Ülkemizde üretilen üzüm sirkelerinin bileşimleri ve gıda mevzuatına uygunlukları üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Çukurova Üniversitesi, Adana, 68 s.

Akpınar-Bayızıt, A., Turan, M.A., Yılmaz-Ersan, L. and Taban, N. 2010. Inductively coupled plasma optical-emission spectroscopy determination of major and minor elements in vinegar. Not. Bot. Hort. Agrobot., 38(3), 64-68.

Aktan, N. ve Yıldırım, H.K. 2011. Sirke Teknolojisi, Güncelleştirilmiş III. Baskı. Sidaş Medya Ltd. Şti., İzmir, 83 s.

Anonim. 1976. Şarap muayene metotları. Türk Standardı TS 522, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 22 s.

Anonim. 1988. Sirke. Türk Standardı TS 1880, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 13 s.

Anonim. 2002a. Meyve ve sebze ürünleri-Titrasyon asitliği tayini. Türk Standardı TS 1125 ISO 750, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.

Anonim. 2002b. Gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkında tebliğ. Resmi Gazete, 23.09.2002/24885

Anonim. 2003. Sirke-Tarım kökenli sıvılardan elde edilen ürün-Tarifler, özellikler, işaretleme. Türk Standardı TS 1880 EN 13188, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.

Anonim. 2004. Sirke-Tarım kökenli sıvılardan ede edilen ürün-Tarifler, özellikler, işaretleme tadil 1. Türk Standardı TS 1880 EN 13188/T1, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 1 s.

Anonim. 2011. Türk gıda kodeksi bulaşanlar yönetmeliği. Resmi Gazete, 29.12.2011/28157 (3. mükerrer).

Anonymous. 1992. Trace elements in milk and milk products. Bulletin of the International Dairy Federation, Brussels, 88.

Anonymous. 2007. Trace elements-As, Cd, Hg, Pb and other elements. Determination by ICP-MS after pressure digestion. Nordic Committee on Food Analysis No:186, 14.

Aras, Ö. 2006. Üzüm ve üzüm ürünlerinin toplam karbonhidrat, protein, mineral madde ve fenolik bileşik içeriklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 59 s.

Bamforth, C.W. 2005. Food, Fermentation, and Micro-organisms. Blackwell Publishing Ltd., UK, 216 pp.

Booth, N.H. and McDonald, L.E. 1982. Veterinary pharmacology and therapeutics, 5 th ed. Iowa State University Pres, Ames, Iowa, 594.

Budak, H.N. 2010. Elma ve üzümden üretilen sirkelerin bileşenleri ve fonksiyonel özellikleri üzerine araştırma. Doktora Tezi (basılmamış). Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 167 s.

Çakır, E.O. 2009. Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanan süt örneklerinde bazı metal düzeyleri. Doktora Tezi (basılmamış). Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 64 s.

Dean, J.R. 2003. Methods for environmental trace analysis. John Wiley & Sons Ltd., 257, England.

Demirel, Ş. 2006. Bazı gıda maddelerinde atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle eser metal tayini. Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 48 s.

De Ory, I., Romero, L. E., and Cantero, D. 2002. Optimum Starting-Up Protocol of a Pilot Plant Scale Acetifier for Vinegar Production. Journal of Food Engineering, 52(1), 31-37.

De Ory, I., Romero, L. E. and Cantero, D. 2004. Operation in semi-continuous with a closed pilot plant scale acetifier for vinegar production. Journal of Food Engineering, 63(1), 39-45.

Diggs, L. 2000. Vinegar: The User Friendly Standard Text, Rererence and Guide to Appreciating, Making, and Enjoying Vinegar. Iuniverse Inc, Lincoln, NE.

Duruibe, J.O., Ogwuegbu, M.O.C. and Egwurugwu, J.N. 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. International Journal of Physical Sciences, 2(5), 112-118.

Ekin, S. 1996. Van ve çevresinde içme-sulama suları ile çimento fabrikası atık ve birikinti sularında bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. Doktora Tezi (basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Van, 68 s.

Elibol, L. 2009. Determination of metal contents of honey, grape syrup, vinegar and fruit juices produced in Turkey by ICP-MS method. Master Thesis. Ege University, Graduate School of Natural and Applıed Sciences, İzmir, 50 p.

Erdinç, D.B. ve Saldamlı, İ. 2000. Gıdalarda metal düzeyinin belirlenmesinde kullanılan numune hazırlama metotlarının uygulanabilirliği. Gıda, Dünya Yayınları, 2000(10), 73-77.

Eymen, U.E. 2007. SPSS 15.0 Veri analiz yöntemleri. İstatistik Merkezi Yayın No:1. www.istatistikmerkezi.com. Erişim Tarihi: 23.11.2013

Forsgard, N. 2007. Inductively coupled plasma spectrometry for speciation analysis: development and applications. Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 56p.

Fregapane, G., Rubio-Fernández, H., Salvador, M.D. and Nieto, J. 1999. Wine vinegar production using a noncommercial 100-litre bubble column reactor equipped with a novel type of dynamic sparger. Biotechnology and Bioengineering, 63(2), 141-146.

Garcia-Garcia, I., Cantero-Moreno, D., Jimenez-Ot, C., Baena-Ruano, S., Jimenez-Hornero, J., Santos-Duenas, I., Bonilla-Venceslada, J. and Barja, F. 2007. Estimating the mean acetification rate via on-line monitored changes in ethanol during a semi-continuous vinegar production cycle. Journal of Food Engineering, 80(2), 460-464.

Garcia-Parrilla, M.C., Gonzalez, G.A., Heredia, F.J. and Troncoso, A.M. 1997. Differentiation of wine winegars based on phenolic composition. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45(9), 3487-3492.

Gerbi, V., Zeppa, G., Beltramo, R., Carnacini, A. and Antonelli, A. 1998. Characterisation of white vinegars of different sources with artificial neural networks. Journal of the Science of Food and Agriculture, 78(3), 417-422.

Gomez, J.M. and Cantero, D. 1998. Kinetics of substrate consumption and product formation in closed acetic fermentation systems. Bioprocess & Biosystems Engineering, 18(6), 439-444.

Guerrero, M.I., Herce Pagliai, C., Gonzalez, A.G., Heredia, F.J., Troncoso, A.M. and Camean, A.M. 1996. Mineral elements in wine winegars made by traditional methods. Sciences des Elements, 16, 143-149.

Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. 1997. Kimyasallar ve çevre. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 50, Ankara, 9-24.

Gündüz, T. 2004. İnstrümental analiz. VI. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 533-619.

Gürarda, O. ve Aktan, N. 1991. Sirkelerde asetil metil karbinol testi ile oluşan tortunun miktarına göre tağşişin belirlenmesi üzerinde bir araştırma. Gıda-Yem Bilim ve Teknolojisi Dergisi, Bursa, 1(2), 26-30.

Hepçimen, A.Z. 2003. Altıntop segmenti konservelerinde iç korozyon sonucu kalay ve demir kontaminasyonunun nedenleri ve önlenmesi. Doktora Tezi (basılmamış). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 139 s.

Hill, L.L., Woodruff, L.H., Foote, J.C. and Barreto-Alcoba, M. 2005. Esophageal injury by apple cider vinegar tablets and subsequent evaluation of products. Journal of the American Dietetic Association, 105(7), 1141-1144.

İstanbulluoğlu, H. 2011.Piyasada satılan süt ve süt ürünlerinde ağır metal kirliliği. Tıpta Uzmanlık Tezi (basılmamış). Gülhane Askeri Tıp Akademisi, Ankara, 104 s.

Jorherm, L. 1993. Determination of metals in food stuffs by using atomic absorption spectrophotometry after dry ashing. NMKLI Interlaboratory Study of Lead, Cadmium, Zinc, Cooper, Iron, Chromium and Nickel. Jornal of AOAC International, 76 (4), 798-813.

Johnston, C.S. and Gaas, C.A., 2006. Vinegar: medicinal uses and antiglycemic effect. Medgenmed: Medscape General Medicine, 8(2), 61-72.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. and Timur, S. 2004. Metallerin çevresel etkileri-I. Metalurji Dergisi, 136, 47-53.

Kaya, S. ve Akar, F. 1998. Metaller, diğer inorganik maddeler ve radyoetkin maddeler. Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji, 1. Baskı, Medisan Yayınevi, Ankara, 122-138.

Keleşoğlu, T. 2011. Trabzon ve yöresinde üretilen/tüketilen tereyağlarında bazı elementlerin atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ile tayinleri. Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 140 s.

Kılıç, A. 1984. Mineral yemler. Yem Sanayi TAŞ Genel Müd. Yayınları No:1, Ankara, 140 s.

Kılıç, O. 1976. Piyasada satılan sirkelerin bileşimleri üzerinde bir araştırma. Gıda Dergisi, Ankara, 1 (4/5), 121-125.

Kınık, Ö. Uysal ve H. Akbulut, N. 2001. Süt ve süt ürünlerinde iz elementler. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:549, İzmir. s: 1-122.

Kirk, R.S. 1991. Pearson’s composition and analysis of foods. Addison-Wesley Longman Ltd., Edinburgh Gate, 708.

Klaassen, C. D. 1996. Casarett and Doull’s Toxicology. The Basic Science of Poisons. 5th ed. McGrawHill Publications, New York, 1293.

Korzeniowska, J. and Stanislawska-Glubiak, E. 2003.Copper concentration in the top plant tissue as an indicator of Cu toxicity. Electronic Journal of Polish Agrıcultural Universities, Environmental Development, 6(1).

Kurland, L.T., Faro, S.N. and Siedler, H. 1960. Minamata disease. The outbreak of a neurologic disorder in Minamata, Japan, and ıts relationship to the ingestion of seafood contaminated by mercuric compounds. World Neurology, 1(5), 370-395.

Laçin, A. 2005. Kahramanmaraş bölgesindeki keçi sütünde eser element analizi. Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 35 s.

Lajunen, L.H.J. 1992. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. The Royal Society of Chemistry, British, 242.

Mejias, R.C., Marin, R.N. and Moreno, M.V.G. 2002. Optimisation of headspace solid-phase microextraction for analysis of aromatic compounds in vinegar. Journal of Chromatograhy, 953, 7-15.

Nanda, K., Taniguchi, M., Ujike, S., Ishihara, N., Mori, H., Ono, H. and Murooka, Y. 2001. Characterization of acetic acid bacteria in traditional acetic acid fermentation of rice vinegar (komesu) and unpolished rice vinegar (kurosu) produced in Japan. Applied and Environmental Microbiology, 67(2), 986-990.

Natera, R., Castro, R., Valme-Garcia-Moreno, M., de Hernandez, M.J. and Garcia-Barroso, C. 2003. Chemometric studies of vinegars from different raw materials and processes of production. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(11), 3345-3351.

Navarro-Alarcon, M., Velasco, C., Jodral, A., Terres, C., Olalla, M., Lopez, H. and Lopez, M.C. 2007. Copper, zinc, calcium adn magnesium content of alcoholic beverages and by-products from Spain:Nutritional supply. Food Additives and Contaminants, 24(7), 685-694.

Ndung'u, K., Hibdon S. and Flegal, AR 2004. Determination of lead in vinegar by ICP-MS and GFAAS: evaluation of different sample preparation procedures. Talanta, 64, 258-263.

Oliveira, S.R., Oliveira, A.P. and Gomes Neto, J.A. 2007. Tungsten permanent chemical modifier with co-injection of $Pd(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ for direct determination of Pb in vinegar by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Food Chemistry, 105(1), 236-241.

Osma, E. 2009. İstanbul'da yetişen bazı sebzelerde ağır metal birikiminin tespiti. Doktora Tezi (basılmamış). Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 218 s.

Özgat, D. 2009. Bazı gıda maddelerinde ambalaj malzemesinden kaynaklanan eser metal kirliliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 53 s.

Özturan, K. 2010. Erzurum ve çevresinde üretilen süt ve süt ürünlerinin mevsimlere göre mineral madde ve ağır metal içeriği. Doktora Tezi (basılmamış). Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 222 s.

Plessi, M. 2003. Vinegar. Encyclopedia of Food Science and Nutrition, Second Edition, 5996-6003.

Prescott, S.C. and Dunn, C.G. 1959. Indusrial microbiology. McGraw-Hill u.a, New York, 945 s.

Saei-Dehkordi, S.S., Fallah, A.A. and Ghafari, E. 2012. Determination of lead, cadmium, copper, and zinc content in commercial Iranian vinagars using stripping chronopotentiometry. Food Anal. Methods, 5, 767-773.

Saffron, L. 2001. Australia cuts cadmium in food. Environmental Health Perspectives, 109-158.

Sağlam, N. ve Cihangir, N. 1995. Ağır metallerin biyolojik süreçlerle biyosorbsiyonu çalışmaları. Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 11, 157-161.

Sanchez-Pineda, M.T. and Martin-Lopez, E. 1997. Heavy metals in wines. Alternatives to treatment with potassium ferricyanide (blue fining). I. Alimentacion Equipos y Tecnologia, 16 (2), 43-47.

Sarkar, B. 2002. Heavy metals in the environment. Marcel Dekker, Inc., New York, 599 s.

Saiz-Abajo, M.J., Gonzalez-Saiz, J.M. and Pizarro, C. 2006. Prediction of organic acids and other quality parameters of wine vinegar by near-infrared spectroscopy. A feasibility study. Food Chemistry, 99(3), 615-621.

Schwartz, G.G. and Reis, I.M. 2000. Is cadmıum a cause of human pancreatic cancer. Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention, 9, 139-145.

Sienko, M.J. 1979. Chemistry: principles and properties. Mc Graw Hill, New York, 690 s.

Skurikhin, I.M. 1993. Methods of analysis for toxic elements in foods. Part IV. General Method of Ashing fort he Determination of Toxic Elements. J. AOAC Int. 76(2), 257-62

Stripp, R.A. and Bogen, D.C. 1989. The rapid decomposition of biological materials by using a microwave asid digestion bomb. J. Anal. Toxicol. 13, 57-59.

Şahin, İ. 1982. Asit fermantasyonları (Sirke, laktik asit ve sitrik asit fermantasyonları). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notu, Teksir No. 78, 142 s.

Şenol, G. 2006. Trakya bölgesinde üretilen şarapların ağır metal içeriklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Trakya Üniversitesi, Tekirdağ, 53 s.

Tan. S.C. 2005. Vinegar Fermantation. B.S., Mechanical Engineering, University of Lousiana at Lafayette, 125 s.

Tesfaye, W., Morales, M.L., Garcia-Parrilla, M.C. and Troncoso, A.M. 2002. Wine vinegar: technology, authencity and quality evaluation. Trends in Food Science & Technology, 13(1), 12-21.

Trcek, J., Ramus, J. and Raspor, P. 1997. Phenotypic Characterization and RAPD-PCR Profiling of Acetobacter sp. Isolated from Spirit Vinegar Production. Food Technology and Biotechnology, 35(1), 63-67.

Trcek, J., Ramus, J. and Raspor, P. 1999. Molecular Characterization of Acetic Acid Bacteria Isolated from Spirit Vinegar. Food Technology and Biotechnology, 37(2), 113-116

Trcek, J. and Teuber, M. 2002. Genetic and Restriction Anlaysis of the 16S-23S rDNA Internal Transcribed Spacer Regions of the Acetic Acid Bacteria. FEMS Microbiology Letters, 208(1), 69-75.

Tokman, N. 2007. Çeşitli örneklerde eser element analizinde farklı çözme tekniklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 109 s.

Toksoy, M. 2003. Jeotermal enerji doğrudan ısıtma sistemleri temelleri ve tasarımı seminer kitabı. MMO. Yayın No: E/2003/328.

Türker, İ. 1963. Sirke Teknolojisi ve Teknikte Laktik Asit Fermantasyonları. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 181 s.

Ünal, E. 2007. Dimrit üzümünden değişik yöntemlerle sirke üretimi üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Çukurova Üniversitesi, Adana, 60 s.

Vural, H. 1993. Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. Çevre Dergisi, 8, 3-8.

Vural, N. 1996. Toksikoloji, metalik zehirler. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ankara, 659 s.

Yetim, H. Çam, M. 2009. Enstrümental gıda analizleri. Erciyes Üniversitesi Yayınları No:175, Kayseri, 279 s.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serkan TEKİN

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 27.01.1983

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise: Keçiören Kanuni Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi (2000)

Lisans: Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği (2004)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı (2014)

Çalıştığı Kurumlar

İstanbul İl Gıda, Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü (2004-2009)

Nevşehir İl Gıda, Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü (2009 -)