

# KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

## TÜRK ÇAYLARINDA BAZI TOKSİK METALLERİN (KURŞUN, KADMIYUM, CIVA) ARAŞTIRILMASI

Mehmet TÜFEKÇİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
«Doktor»  
Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21.3.1989

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 25.5.1989

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Turgut GÜNDÜZ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Seçkin ÖZDEN

Jüri Üyesi : Y. Doç. Dr. H. Basri ŞENTÜRK

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Doğan TURHAN

MART - 1989

TRABZON

**T. C.**  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

## ÖNSÖZ

Anorganik elementler insan bünyesine beslenme yoluya ve çevrenin etkisiyle geçmektedir. Bu elementlerin organizmalarda fizyolojik ve metabolik değişikliklere neden olduğu bilinmektedir. Kurşun, kadmiyum, civa gibi ağır metallerin insan bünyesinde çok düşük konsantrasyonları bile toksik etki yaptıklarından bu elementlerin gıdalardaki konsantrasyonlarının tayini oldukça önemli olup son yıllarda toksik eser elementler konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Çay, halkımız tarafından yaygın olarak içilen ve ihraç edilen en önemli zirai ürünlerimizden biridir. Bu nedenle, çaylarımızda toksik eser elementlerden kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Çalışmamızda, yeşil çay yapraklarından kuru çay üretimine kadar bütün kademelerde, değişik tasniflerde, paket çaylarda ve demlerinde kurşun, kadmiyum ve civanın eser miktarları atomik absorpsiyon spektroskopik (AAS) yöntemiyle tayin edilmiştir. Ayrıca çaydaki bu elementlerin daha duyarlı ve doğru tayini için yöntemler araştırılmıştır.

Bu çalışmanın doktora tezi olarak seçiminde ve çalışmalarım süresince değerli bilgileriyle bana yön veren, yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen, Hocam, Sayın Prof.Dr. Turgut GÜNDÜZ'e teşekkür eder ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve anlayışlarını gördüğüm, Kimya Bölüm Başkanımız, Sayın Prof.Dr. Seçkin ÖZDEN'e şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında değerli tartışmaları ile yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Nurbay GÜLTEKİN'e , çalışma arkadaşlarıma ve çay numunelerinin alınmasında gerekli kolaylığı gösteren Çay-Kur yetkililerine bu vesile ile teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	(ii)
ÖZET	(vii)
SUMMARY	(ix)
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	10
2.1. Çayın Teknolojisi ve Kimyasal Bileşimi	10
2.1.1. Yeşil Çay Yaprağının Kimyasal Bileşimi	12
2.1.2. Çay Teknolojisi	14
2.1.3. Siyah Çayın Kimyasal Bileşimi	22
2.2. Kurşun, Kadmiyum ve Civanın Toksik Etkileri	29
2.3. Çayın Toksik Ağır Metal Seviyeleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar	38
3. ESER ELEMENT ANALİZ YÖNTEMLERİ	40
3.1. Elektrokimyasal Yöntemler	41
3.2. Nükleer Analitik Yöntemler	43
3.3. Spektroskopik Yöntemler	46
3.3.1. Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi	46
3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi	47
3.4.1. Absorpsiyon İlkeleri	48
3.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	50

3.4.3. Girişimler	60
3.4.4. Duyarlık ve Gözlenebilme Sınırı	64
3.5. AAS ile Eser Element Analizi	65
3.6. Nüme Hazırlama Yöntemleri	68
3.6.1. Organik Yapının Parçalanması	69
3.6.2. Deriştirme ve Ayırma Yöntemleri	73
<b>4. DENEL KISIM</b>	<b>83</b>
4.1. Reaktifler ve Standart Çözeltiler	83
4.2. Aletler	84
4.3. Nümuneler	85
4.4. Çayın Analize Hazırlanması	89
4.4.1. Kurşun ve Kadmiyum Tayini İçin Çayın Analize Hazırlanması	91
4.4.2. Civa Tayini İçin Çayın Analize Hazırlanması	92
4.4.3. Çay Deminin Analize Hazırlanması	93
4.5. Yöntemler	93
4.5.1. Kurşun ve Kadmiyum İçin Çözücü Ekstraksiyon Yöntemi	94
4.5.2. Civa İçin Soğuk Buhar Yöntemi	100
<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>106</b>
5.1. Yeşil Çay Yapraklarında Kurşun, Kadmiyum ve Civa	106
5.1.1. Kurşun Konsantrasyonları	106
5.1.2. Kadmiyum Konsantrasyonları	106
5.1.3. Civa Konsantrasyonları	111

5.2. Yeşil Çay Yapraklarında Kurşun, Kadmiyum ve Civanın Dağılımı	111
5.3. Üretim Kademelerinde Kurşun, Kadmiyum ve Civa Konsantrasyonlarının Değişimi	116
5.4. Değişik Çay Fabrikalarında Üretilen Siyah Çaylarda Kurşun, Kadmiyum ve Civa Konsantrasyonları	121
5.4.1. Kurşun Konsantrasyonları	121
5.4.2. Kadmiyum Konsantrasyonları	121
5.4.3. Civa Konsantrasyonları	126
5.5. Piyasadaki Paketli Çaylarda Kurşun, Kadmiyum ve Civa Konsantrasyonları	129
5.6. Çay Deminde Kurşun, Kadmiyum ve Civa Konsantrasyonları	131
5.6.1. Kurşunun Deme Geçme Oranına Deme Koyuluğunun Etkisi	132
5.6.2. Kurşunun Deme Geçme Oranına Sıcaklığın Etkisi	134
5.6.3. Kurşunun Deme Geçme Oranına Zamanın Etkisi	136
6. SONUÇLAR	139
7. KAYNAKLAR	142
ÖZGEÇMİŞ	163

## Ö Z E T

Bu çalışmada, Doğu Karadeniz Bölgesinde yetiştirilen çayın yeşil yaprağından siyah çay üretimine kadar bütün safhalarında, değişik tasniflerde, paket çaylarda ve demlerinde bazı toksik eser metallerin (kurşun, kadmiyum ve civa) analizi atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemi ile yapılmıştır. Çayın karmaşık matriksinin sebep olduğu, analizi etkileyen bazı engellemelerden dolayı kurşun ve kadmiyum için çözücü ekstraksiyonu, civa için ise soğuk buhar yöntemi uygulanmıştır.

Yeşil çay yapraklarında ortalama kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları sırası ile 0.48 mg/kg, 0.021 mg/kg ve 0.012 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu elementlerin yeşil çay yaprağındaki konsantrasyonları çay bahçelerine, sürgün dönemlerine ve yaprakların yaşlarına göre değişmektedir. Her üç elementin konsantrasyonları 1.sürgün döneminde ve tepe tomurcuklarında en yüksektir.

Seçilmiş fabrikaların üretim kademelerinden (soldurma, kıvrırma, fermentasyon, kurutma, sınıflandırma) alınan çay nümunelerinde bu elementlerin konsantrasyonları tayin edilerek değişikliklerin nedenleri tartışılmıştır. Bölgenin değişik yerlerinde bulunan 22 çay fabrikasının ürettiği elek altı ve elek üstü çaylarında bu elementlerin ortalama konsantrasyonları kurşun için

0.61 mg/kg, kadmiyum için 0.027 mg/kg, civa için 0.018 mg/kg olarak bulunmuştur. Daha kaliteli olan elek altı çaylarda bu elementlerin konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Piyasaya sunulan paketli çaylarda ortalama kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları sırası ile 0.51 mg/kg, 0.027 mg/kg ve 0.025 mg/kg olarak bulunmuştur. Paketli çaylardaki bu toksik metallerin konsantrasyonları uluslararası bulgularla karşılaştırılarak, çeşitli kuruluşlarca verilen üst sınırların altında olduğu tespit edilmiştir.

Paketli çayların demlerinde kadmiyum ve civaya rastlanılmamış, kurşun konsantrasyonları ise çeşitli uluslararası kuruluşlar tarafından içme suları için verilen standartların dahi altında olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla sağlık açısından çaylarımızın bu toksik metaller yönünden bir sakıncası söz konusu değildir.



## SUMMARY

In this work, the toxic trace elements (Pb, Cd, Hg) in tea which is raised in East Black Sea Region are analyzed by atomic absorption spectroscopy (AAS). The analysis covers the whole stages from green tea leaves to black tea in different classifications, in the packing tea and in the brewed forms of them. Because of the disturbances of the analysis by the complex matrixes of the tea, the solvent extraction technique for Cd and Pb and the cold vapor method for Hg are used.

The average Pb, Cd and Hg concentrations in green tea leaves are found as 0.49 mg/kg, 0.021 mg/kg and 0.012 mg/kg respectively. The concentrations of these elements in green leaves change according to their tea garden, their shoot stages and the ages of leaves. The concentrations of these three elements are much higher in the first shoot stage and in the buds.

The concentrations of these elements in tea samples from different process stages (withering, rolling, fermentation, drying, grading and sorting) from selected factories are determined and the differences in the values are discussed. In the coarse the samples (do not pass the sieve) and in the fine tea

samples (pass the sieve) which are processed in 22 different tea factories, the average concentrations of Pb, Cd and Hg are found as 0.61 mg/kg, 0.027 mg/kg and 0.018 mg/kg respectively. It is observed that the concentrations of these elements in the fine tea samples which have better quality than the others are much more higher.

It is found that the concentrations of Pb, Cd and Hg in the packing tea are 0.51 mg/kg, 0.027 mg/kg and 0.025 mg/kg respectively. The toxic element concentration in the packing tea samples are compared with the international standards and found as these values are lower than the upper limits which are given by the different organizations.

It is observed that there is no Cd and Hg in the brewed form of the packing tea and lead concentration is lower than the lead value which is given for drinkable water by the international organizations. Then, from the toxic element point of view the Turkish tea is not harmful for the human health.

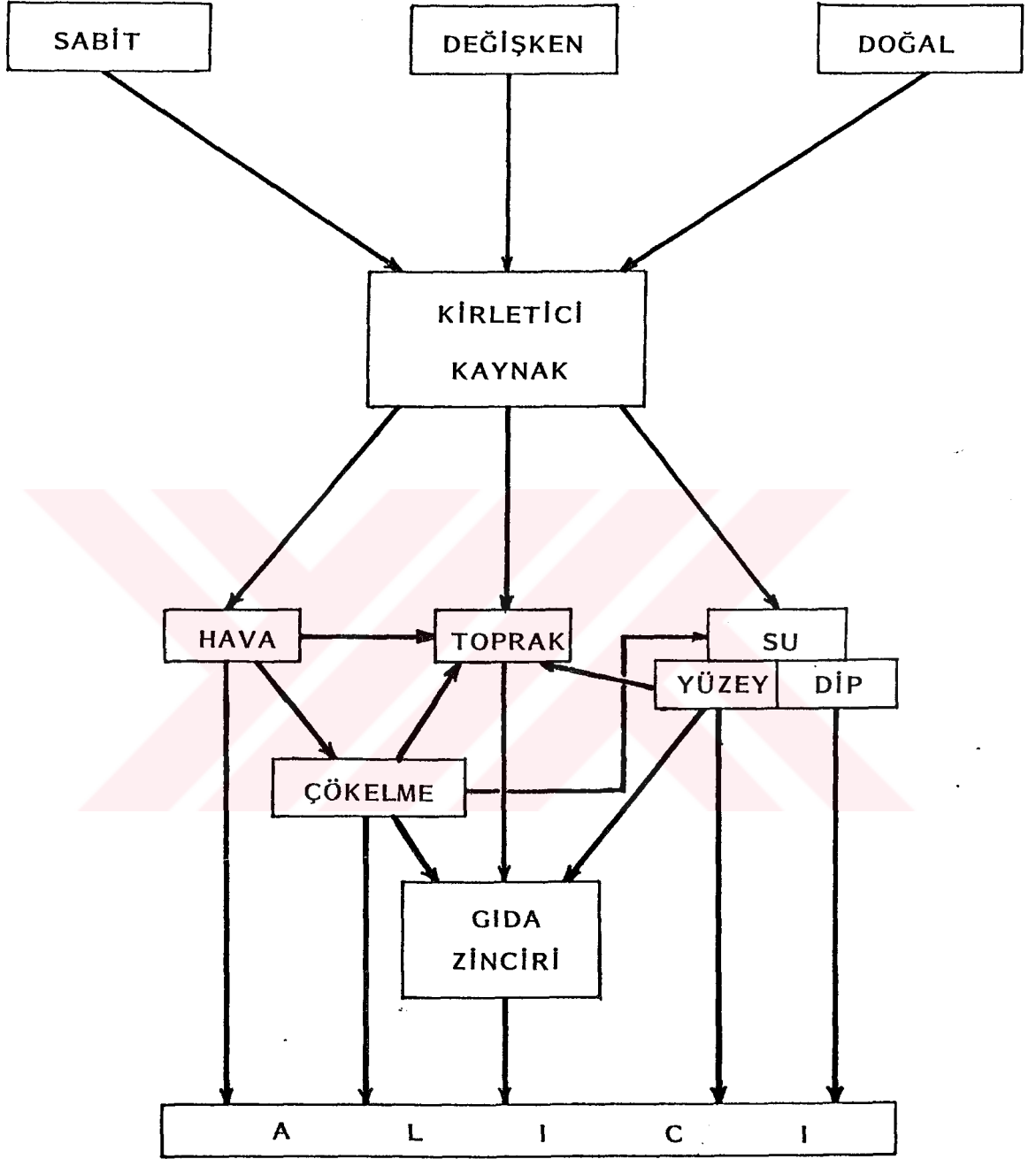
## 1. G İ R İ Ő

Canlı varlıklara ve özellikle insanlara birçok faydalar sağlayan doğanın yapısı, endüstrileşmenin ilerlemesiyle bozulmaktadır. Doğa - insan ilişkileri, teknolojinin gelişmesiyle çok ileri bir düzeye ulaşmış olmakla beraber, bu gelişim su, toprak ve havanın kirlenmesi sonucu doğanın ekolojik dengesini bozmuş ve birtakım sorunları da birlikte getirmiştir. Bu sorunların başında gelen, çevre kirlenmesinin sağlığa ve ekonomiye çeşitli olumsuz etkileri olmakta, bu etkiler giderek daha geniş bir alana yayılmakta ve gelecek kuşakları da tehdit eder duruma gelmektedir. Dolayısıyla, çevre sorunları artık uluslararası seviyede tartışılmakta ve gerekli önlemlerin alınması için geniş kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır.

Her çevre sorununun temelinde hava, su ve topraktan en az birinin kirlenmesi yatmaktadır ( Şekil 1.1 ). Toprağın, havanın ve suyun kirlenmesine bağlı olarak bir takım bulaşmalar yolu ile bitkisel ve hayvansal gıdalar kirlenebilir ve beslenme sonucu bu kirlilikler insana kadar ulaşır. Gıda maddelerine bulaşan toksik (zehirli) kirleticiler (kontaminant) içinde insan sağlığını en fazla tehdit edenler ve zararlı olarak bilinenler ise; ağır metaller, organik çözücüler, hidrokarbonlar, pestisitler gibi kimyasal bileşiklerdir.

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Doküman

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Doküman

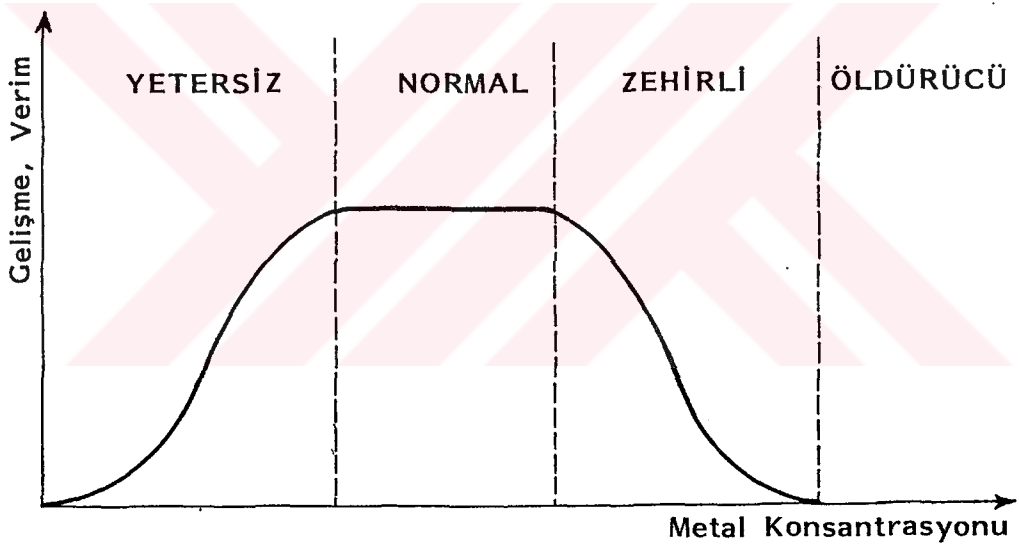


Şekil 1.1. Kirletici kaynaktan alıcıya kadar çevresel bulaşma yolları

Yeryüzünde doğal olarak bulunan doksan element içinden altmış tanesi insan ve hayvan vücudunda bulunmaktadır. Bu elementlerin çoğu insan ve hayvanlar için yararlıdır. Canlıların yaşam fonksiyonlarını sürdürebilmesi için bu elementler gereklidir. Bunlardan sekiz element ( Kalsiyum, Potasyum, Sodyum, Magnezyum, Kükürt, Klor, Silisyum ve Flor ) olmaksızın insan yaşayamaz. Bu elementlerin yetişkin bir insan vücudundaki miktarı 1000 gram ile 18 gram arasında değişir. İnsan vücudunda ayrıca miktarı % 0.02 den az olan ve eser element olarak bilinen fizyolojik faaliyetlerin devamı için gerekli olan elementler ise Demir, İyot, Bakır, Çinko, Mangan, Kobalt, Molibden, Selenyum, Krom ve Kalaydır (Underwood, 1971). Bunlara eklenebilecek Nikel, Brom, Vanadyum, Baryum, ve Stronsiyum gibi elementlerin organizmadaki metabolik fonksiyonları ise henüz tam olarak bilinmemektedir. Fakat Bowen (1966) tarafından elektrokimyasal, katalitik, yapısal ve çeşitli gruplar adı altında bu yararlı elementler sınıflandırılmıştır. Sodyum, Potasyum, Kalsiyum ve Magnezyum gibi elektrokimyasal gruba dahil elementler; hücre içinde iyonik halde bulunurlar ve çevre ortamındaki konsantrasyondan daha farklı konsantrasyonlarda mevcuttur. Bunlar çeşitli hücre içi olaylarda kullanılmak üzere serbest enerji depo ederler. Özellikle protein moleküllerinin çözünürlüğünü etkilerler. Katalitik olarak hareket edenler ise enzimler ile birlikte ve birçok protein yapısına bağlı olarak bulunur. Canlı yapılardaki miktarları % 0.05 ile % 6 arasında değişen metaller, metal-aktif ve metallo-enzim

sistemlerinde yer almaktadır. Metallerin yapısal rolü ise; başlıca anyonların negatif yükünü, serbest karboksilli asitleri, nükleik asitleri ve pektik maddelerini nötrale etmektir. Bazı metaller şelat kompleksleri olarak mevcuttur. Örneğin, porfirindeki demir ve B<sub>12</sub> vitaminindeki kobalt gibi.

Canlı organizmadaki yararlı elementler, eser miktarda (ppm veya daha aşağı seviyelerde) bulunsalar bile, biyolojik bakımdan önemli rol oynarlar (Frieden, 1985). Bu elementler yetersiz ya da eksik miktarlarda alınmaları halinde vücutta bir takım hastalıklara neden olmaktadır (Şekil 1.2 ).

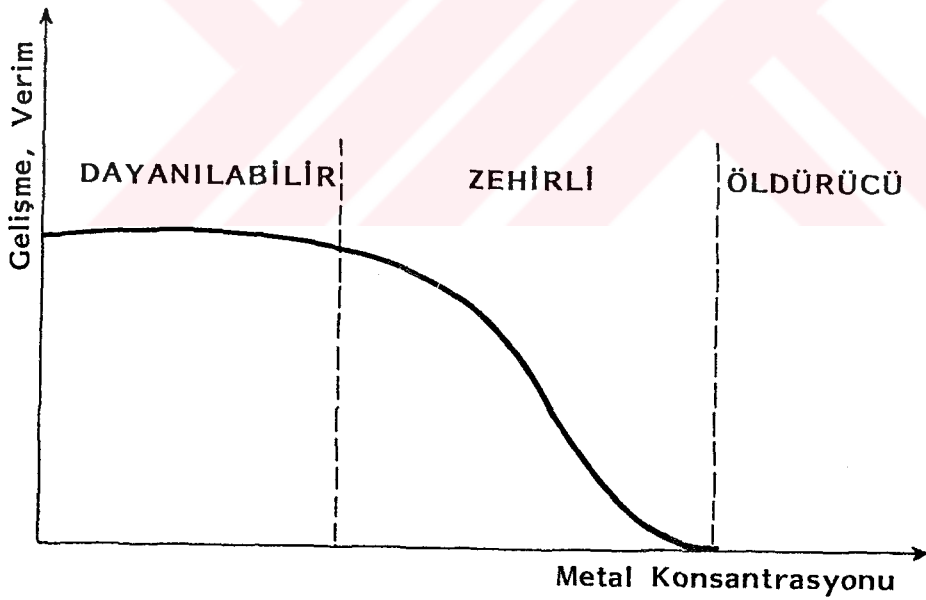


Şekil 1.2. Hayat için gerekli (essential) elementlerin konsantrasyonu ile sağlık etkileri arasındaki ilişki.

Belirli miktarların altında toksik olmayan ve vücut için gerekli olan eser elementler yeterli miktardan fazla alınmaları halinde

de toksik etki göstermektedirler (Delves, 1973). Eser elementlerin toksik etkileri ise; kimyasal yapılarına, konsantrasyonlarına, diğer elementlerle olan oranlarına, dışarı atılma hız ve zamanlarına bağlı olduğu belirtilmiştir (Huisingh, 1974; Duffus, 1980). Bu nedenle toksik ve toksik olmayan elementlerin sınıflandırılması kesin olarak yapılamamıştır.

Ancak kurşun, kadmiyum, civa gibi elementler ise; toksik etkili olarak bilinmekte, çok düşük miktarlarda dahi vücuda alındıklarında bir takım arazlara (semptomlara) neden oldukları ve eksiklikleri halinde herhangi bir zararlarının olmadığı bilinmektedir (Şekil 1.3). Vücut için gerekli olmayan bu elementlere toksik metal veya ağır metaller adı verilir (Förstner ve Wittman, 1981).



Şekil 1.3. Hayat için gerekli olmayan (nonessential) elementlerin konsantrasyonu ile sağlık arasındaki ilişki.

Gıda maddelerinin doğal bileşiminde bulunan toksik elementler genellikle sağlığa zararlı olacak seviyede değildir. Söz konusu bu elementlerle zehirlenme olayları doğal miktarların bulaşma (kontaminasyon) yolu ile yükselmesinden ileri gelir. Kimyasal bulaşmalar doğal, çevresel ve teknolojik kaynaklı olabilmektedir. Gıdaların kirlenmesinin önüne geçilmesi ve denetimi güç olduğu gibi ayrıca sonuçları uzun sürelerde ortaya çıkmakta ve sağlık açısından daha da tehlikeli olabilmektedir.

Son yıllarda Halk Sağlığı Kuruluşları, çevre kirliliğine bağlı olarak yiyecek ve içeceklere bulaşan toksik metallerin tüketici açısından sağlık sorunları yarattığı gerekçesiyle konuya dikkat çekerek, buna ilişkin çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Gıda - Tarım Örgütü ( FAO ) ve Dünya Sağlık Örgütü ( WHO ) bünyesindeki Gıda Kodeks Komisyonu günümüz teknolojisinin imkânlarını göz önünde bulundurarak çeşitli gıdalarda en fazla bulunabilecek toksik metal miktarlarını belirlemiştir (Tablo 1.1). Geçici olan bu karar ile kişilerin bünyelerine kabul edebileceği maksimum dozdaki toksik metal miktarları da tesbit edilmiştir ( FAO-WHO, 1984 ).

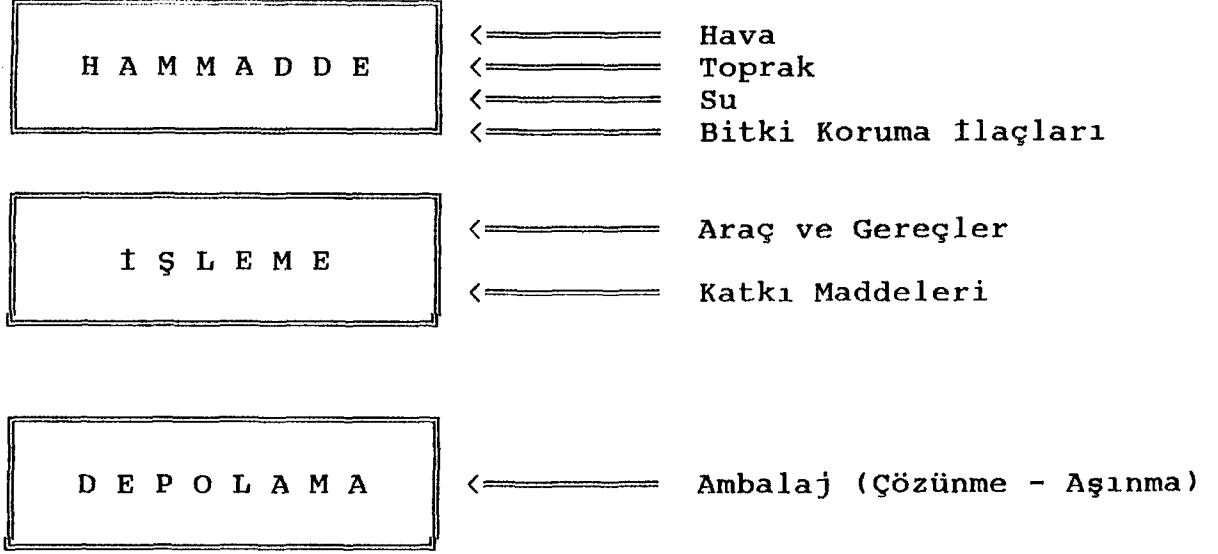
Ülkemizde ise son yıllarda Türk Standartları Enstitüsü (TSE) çeşitli gıdalar için genelde Birleşik Gıda Kodeksinin kararlarına uygun olarak bazı toksik metal miktarlarını belirlemiştir (TSE, 1984).



Tablo 1.1. FAO-WHO Birleşik Gıda Kodeksi tarafından önerilen ağır metal miktarları

Ağır metal	Gıdalarda bulunabilecek maksimum miktar (mg/kg)	Vücut kilogramı başına alınabilecek maksimum miktar (mg/kg vücut ağırlığı)
Arsenik	0.1 - 1.0	0.002 (günlük)
Bakır	0.1 - 5.0	0.05 - 0.5 (günlük)
Civa	Kodeks tarafından henüz belirlenmemiş	Toplam Civa:0.005(haftalık) Metil Civa:0.0033(haftalık)
Çinko	5.0	0.3 - 1.0 (günlük)
Demir	1.5 - 15.0	0.8 (günlük)
Kadmiyum	Kodeks tarafından henüz belirlenmemiş	0.0067 - 0.0083 (haftalık)
Kalay	150 - 250	20 (günlük)
Kurşun	0.1 - 2.0	0.05 (haftalık)

Gıdalara toksik element bulaşmaları çok çeşitli kaynaklardan gelmektedir. Gıdalar, tohumluktan başlayarak tarla ve fabrikadan sonra tüketicide sonuçlanan oldukça uzun zaman sürecindeki her aşamada, dolaylı ve dolaysız metallere ilişkide bulunur (Ekşi, 1981). Bunun, üretim öncesi (hammadde), üretim (işleme) ve üretim sonrası (depolama) olmak üzere üç aşamada gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Gıdalara toksik metallerin bulaşma kaynakları

Son yıllarda, analiz yöntemlerinin gelişmesine paralel olarak eser elementlerle, bunların canlı organizmaya etkileri konusundaki çalışmalar oldukça artmıştır (Bowen, 1966; Christian - Feldman, 1970; Underwood, 1971; Lee, 1972; Delves, 1973; Lisk, 1974; Prasad, 1976; Dulka - Risby, 1976; Vural - Güvendik, 1983; Boeckx, 1986; Dawson, 1986; Baranski, 1987). Ayrıca eser elementler grubuna dahil edebileceğimiz toksik metallerin gıdalarda doğal olarak bulunan veya çevreden bulaşan miktarları hakkında da çok sayıda araştırma yapılmıştır (Pearson, 1976; Crosby, 1977; Okuno ve ark., 1978; Evans ve ark., 1978; Fricke ve ark., 1979; Yiğit ve ark., 1979; Holak, 1980; Gajan ve ark., 1982; Hoenig - DeBorger, 1983; Burke, 1985; Herrador ve ark., 1986; Tölg, 1987; Kumpulainen - Paakki, 1987).

Dünyada sudan sonra en fazla içilen madde çay olup,

Ülkemizde de yaygın olarak tüketilmektedir. Ülkemiz 1987 yılı rakamlarına göre 142744 ton siyah çay üretimi ile dünya çay üretiminin % 6 sını gerçekleştirmekte; Hindistan, Çin, Sri Lanka ve Sovyetler Birliği'nden sonra beşinci sırada yer almaktadır. Tüketimde ise, Hindistan, Çin, Sovyetler Birliği ve İngiltere'den sonra gelmektedir. Fert başına 2.2 kg'ı açan yıllık tüketim miktarı ile İngiltere, Katar, İrlanda, Irak ve Kuveyt'ten hemen sonra sıralamaya girmektedir (ITC, 1988).

Ülkemizde 1986 yılında 151215 ton siyah çay üretilmiş 123600 tonu iç piyasada 546 tonu ise dış piyasada değerlendirilmesine rağmen malesef 1987 yılında Çernobil Nükleer Santral kazası sonucunda radyoaktif kirlenmeye (kontaminasyona) maruz kalan çay ürününden hiç ihracaat yapılamadığı gibi belli dozun üstündeki 58069 ton siyah çay imha edilmek üzere ay-Kur depolarında saklanmaktadır (DPT, 1989).

Ülkemizde, toplumsal yaantımızın vazgeçilmez bir parçası ve aynı zamanda önemli bir ihraç maddesi olan çay da toksik metaller yönünden pek fazla çalışmaya rastlanılmamaktadır. Buna karşılıklı son yıllarda, bazı Avrupa ve Arap lkelerinin ithal çaylarda toksik metaller için sınırlamalar koyduğu görülmektedir. Bu durum ülke ekonomisini olumsuz yönden etkilemekte ve de çay konusunun daha geniş olarak incelenmesi zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır.

Bu nedenle, ülkemiz çaylarında geniş kapsamlı ve sistematik bir araştırma yapılmasının ülke ekonomisine de bir yarar sağlayacağını göz önüne alarak, ülkemiz çaylarında ağır metal düzeylerinin araştırılması amaçlanmıştır.

## 2. L İ T E R A T Ü R B İ L G İ S İ

### 2.1. ÇAYIN TEKNOLOJİSİ VE KİMYASAL BİLEŞİMİ

Çay; çay bitkisi taze sürgünlerinin değişik yöntemlerle işlenmesiyle elde edilmektedir.

Çay bitkisi botanikte "Angiospermea" çiçek açanlar bölümünden, "Dicotyledonea" sınıfından ve "Theaceae" veya "Camellia" familyasındandır. Botanikçiler tarafından genellikle kabul edilen çay bitkisinin adı "Camellia sinensis (L.) O. Kuntze" dir (Eden, 1976). Çay bitkisi morfolojik ayrılıklar gösteren üç çeşide ayrılmış olup, Çin çayı (C. sinensis var. Sinensis), Assam çayı (C. sinensis var. Assamica) ve Kamboçya çayı (C. sinensis var. Cambodiensis) adlarıyla bilinir. Bu çay çeşitlerinin tamamen saf örneklerini bulmak zordur. Çünkü çaylar kendiliklerinden ve hızla hibridleşerek ara nesiller oluştururlar. Ülkemiz çay ekim alanlarında her tipin melez örneklerinden mevcuttur. Aynı çaylıkta bile, birden çok melezin yan yana bulunabildiği gözlenmiştir (Kaptan, 1968; Kinez, 1967). Aslında Doğu Karadeniz Bölgesi çaylarının kökeni olan Gürcistan çayları, Çin çayı karakteri yüksek olan melezlerdir (Tekeli, 1976). Zaten bölgenin iklim şartları Çin çay çeşitlerinin gelişmesine daha elverişlidir.

Dünyada çay üretimi, tropik ve subtropik iklim kuşaklarında yapılmaktadır. Çay bitkisi, yıllık toplam yağıışı 500 mm'nin

üzerinde ve ılık olan bölgelerde yetişebilmektedir. Ülkemizde çay üretimi, normal çay ekolojisinin dışında, 42° kuzey enleminde, kuzey doğusu soğuğu kesen Kafkas sıradağları, güneyi ve doğusu birdenbire yükselen, yükseklikleri 3500 m' ye ulaşan ve denizden gelen nemli rüzgârların yağış bırakmalarına sebep olan Kaçkar sıradağları ile çevrili, denize açık, kuytu bir iklimde yapılmaktadır. Sovyetler Birliği sınırından, Trabzon'un Araklı - Karadere sınırına kadar olan Karadeniz kıyı şeridi ve yer yer 30 km. içerilere kadar giren ve yaklaşık 1000 m. yüksekliğe kadar uzanan yamaçlar, çay yetiştiriciliği için en elverişli birinci sınıf çay bölgesidir. Araklı - Karadere'den başlayarak Ordu'nun Fatsa ilçesine uzanan bölge ise daha az ekonomik olan ikinci sınıf çay bölgesidir. Ülkemizde 1924 yılında tesis edilen çaylık alanlar son yıllarda hızla gelişme göstermişlerdir. 1987 yılı rakamlarına göre 806981 dekar arazide 189707 üretici tarafından çay ziraati yapılarak elde edilen 682309 ton yaş çay yaprağının tamamı bölgedeki devlet ve özel sektöre ait fabrikalarda işlenmiştir (Çay-Kur, 1988).

Çay bitkisi, besin maddelerince zengin, derin, süzek ve asidik reaksiyonlu topraklarda yetişebilir. Kalsiyumu sevmeyen çay bitkisinin pH'sı 4.5 - 6.0 arasındaki topraklarda en uygun gelişmeyi gösterdiği tespit edilmiştir. Çay bitkisinde daima bol, taze sürgünün oluşmasında, topraktaki azot besin maddesinin olağanüstü bir değeri ve tartışılmaz bir önemi bilindiğinden çaylıklarda çoğu zaman bol miktarda ve tek yanlı olarak amonyum

sülfat gübresi kullanılması sonucunda çay topraklarının pH'sında önemli düşme olduğu tesbit edilmiştir (Kaçar, 1984). Başta azotlu gübreler olmak üzere çay bitkisinin gübrenenmesinde fosforlu ve potasyumlu gübreler en çok kullanılan gübrelerdir. Ancak ülkemiz çay üreticileri genel olarak azotlu gübreleri kullanmakta, fosforlu ve potasyumlu gübre kullanımı ise yok denecek kadar az olmaktadır.

### 2.1.1. YEŞİL ÇAY YAPRAĞININ KİMYASAL BİLEŞİMİ

Çay ürünü, çay bitkisinin dallarının ucundaki taze iki veya üç yaprak bir tomurcuklu filizlerinden oluşur. Yeşil çay yaprağının kimyasal bileşimi çok çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlardan en önemlisi yaprağın yaşıdır. Diğer etkili faktörler ise; toprak durumu, çevre şartları, iklim, alınan kültürel tedbirler, genetik özellikler ve sürgün devreleridir (Kaptan, 1968; Eden, 1976; Bokuchava - Skobeleva, 1982).

Assam tipi çayların "iki buçuk yaprak" tanımına uygun sürgünlerinin ortalama kimyasal bileşimi Tablo 2.1 deki gibi olduğu bildirilmektedir (Hilton, 1973; Hainsworth, 1971).

Harler (1964), Bokuchava ve Skobeleva (1982), Yurdagel (1982), Kafkasya ve ülkemiz çaylarının kimyasal bileşimlerinin Tablo 2.2. deki gibi olduğunu belirtmektedirler.

Tablo 2.1. Assam Tipi Yeşil Çay Sürgünlerinin Kimyasal Bileşimi

BİLEŞEN	KURU MADDEDE, %
<b>SOĞUK SUDA ÇÖZÜNENLER</b>	
Flavanoller	18-32
Flavonoller ve flavonol glikozitler	3-4
Flavandioller (Leucoantosiyanidinler)	2-3
Fenolik asitler	4
Fenolik maddeler toplamı	~30
Kafein	3-4
Amino asitler	4
Karbohidratlar	4
Organik asitler	0.5
Uçucu maddeler	0.01
<b>SICAK SUDA KISMEN ÇÖZÜNENLER</b>	
Polisakkaritler	14-17
Protein	15
Kül (anorganik maddeler)	5
<b>SUDA ÇÖZÜNMEYENLER</b>	
Selülöz	7
Lignin	6
Lipidler	3
Pigmentler	~0.5

**Tablo 2.2. Kafkasya ve Türkiye'de Yetiştirilen Çayların Genel Bileşimi**

BİLEŞEN	KURU MADDEDE, %
Polifenoller	22
Kafein	4
Protein (ham)	29
Kül	5.5
Selülöz	13
Zamklı maddeler	3
Şekerler	1
Nişasta	0.4
Klorofil ve pigmentler	1.5
Çay eterik yağı	yok

### 2.1.2. ÇAY TEKNOLOJİSİ

Taze çay yapraklarından elde edilen sulu ekstraktların içecek olarak hiçbir hoşta gider özelliği yoktur. Taze çay ürünü, ancak belirli işleme basamaklarından geçtikten sonra içilebilir ekstraktlar verir. Taze yeşil çayın işlenmesinde kullanılan çeşitli teknikler vardır. Bu işleme teknikleri, mamül çayın içim özelliklerini büyük ölçüde etkiler.

Günümüzde çay ürününün değişik yöntemlerle işlenmesi ile siyah, yeşil, oolong ve instant (özçay) çaylar elde edilmekte ve bunların ekstraktı sıcak veya soğuk, sade veya süt, buz, limon,



değişik koku maddeleri ile karıştırılarak içilmektedir. Siyah çay adı verilen ve ülkemizde tek çay tipi olan ürün, uzakdoğu ülkeleri dışında, bütün dünyada yaygındır. Siyah çayın üretimi tüm mamül çay üretiminde %90'dan fazla paya sahiptir.

Dünya ülkelerinde olduğu gibi ülkemizde de siyah çay imalâtı sırası ile; soldurma, kıvrırma, oksidasyon, kurutma, sınıflandırma, harmanlama ve paketleme işlemlerinden geçerek imal edilmektedir (Çeleboğlu ve Sönmez, 1973; Werkhoven, 1974).

**S o l d u r m a :** Çay imalâtında soldurma işleminden amaç; taze yaprakta %75 - 82 oranında bulunan suyu azaltarak, kıvrırmak ve işlenmesi kolay yaprak dokusu elde etmektir. Böylece solma ile yapraktaki su oranı %45 - 50 seviyesine düşürülür. Eğer taze yapraklar soldurulmadan doğrudan doğruya kıvrırmaya tabi tutulursa, hücre öz suyunun dışarıya çıkması dolayısıyla hücre parçalanması tam olmayacaktır.

Roberts(1952) ve Bhatia(1962) siyah çay imalâtında soldurma işlemi üzerine yaptıkları araştırmalarda, soldurma işlemi yapılarak çay kalitesi üzerinde etkin olan polifenoller, aminoasitler, proteinler, çeşitli enzimler, kafein gibi maddelerin konsantrasyonlarının arttığını vurgulamışlardır. Perera ve Wickremasinghe (1972), soldurma ile ekstrakte edilebilen kafein miktarında artış olduğunu, polifenolik maddelerin de proteinlerle kompleksler teşkil ettiğini belirtmişlerdir. Çayın işlenmesinde gerekli olan kimyasal ve biyokimyasal değişmeler yaprağın optimum soldurma şartlarında en hızlı olmaktadır (Hilton, 1973 a ve b).

Sanderson ve Roberts (1966), Choudhury (1970), Siwapalan (1982) araştırmalarında , siyah çay üretiminde uygun Şekilde yapılan soldurma ile proteinlerin bir kısmının peptidaz enzimi ile parçalanarak amino asitlere dönüştüğünü böylece mamul çayın aromasının oluştuğunu, kafein ve çözünebilir karbohidrat miktarlarında yükseldiğini belirtmişlerdir.

ay imalatında uygulanan soldurma sistemleri genelde tabii soldurma ve suni soldurma olmak üzere iki eşitirdir. Tabii soldurma, soldurma zamanı 12 - 16 saat gibi uzun bir zamanı gerektirdiğinden , soldurma zamanını 6 - 8 saate indiren suni soldurma sistemleri tüm dünyada ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Soldurmada, değişik suni soldurma sistemleri olmasına rağmen ağırlıklı olarak traf soldurma sistemi kullanılmaktadır. lke-  
miz tüm çay işletmelerinin tamamında traf soldurma sistemi uygulanmaktadır.

Yaprağın tipi, durumu ,yaş çay toplama standardı, serme kalınlığı, soldurma peryodu ve havanın kurutma kapasitesi soldurmaya etki eden en önemli faktörler olduğu belirtilmektedir (Werkhoren, 1974).

**K ı v ı r m a :** Soldurulan ay yaprakları, özel makinelerde ezme, aşındırma, yırtma ve bükme işlemlerine uğratılır. Bu işlemlere topluca "kivırma" denir. Tüm kivırma işlemleri, esasında orjinal Çin usul avuç içi kivırma olayının mekanik olarak geliştirilmiş Őeklidir (Tuncer, 1976).

Kıvırma işlemi sırasında yaprağın değişik dokularına yerleşen enzimler ve polifenolik maddeler birbiri ile temasa gelir ve enzimlerin etkisi ile oksidatif kenetlenme olayları başlar (Wickremasinghe ve ark., 1967).

Bugün çok çeşitli kıvırma makineleri geliştirilmiş olup eski orthodox tipi kıvırma makinelerinin yerine, çay yapraklarını ezme - yırtma - bükme işlemlerine uğratan CTC makineleri, sıkıp kesme esasına dayanan Mc Tear tipi döner kesme makineleri ve Legg tütün kıyma makineleri geliştirilmiş ve kullanılmaktadır (Barbora, 1971; Tuncer, 1976).

Kıvırma işlemi ile beraber çayda oksidasyon olayı başlamaktadır. Kıvırma, oksidatif reaksiyonların hızla gelişmesi için gerekli şartları sağlar. Bu şartlar çeşitli kıvırma makinelerinde yaprak dokularının parçalanması ve yaprak hücrelerinin zedelenmesi suretiyle sağlanır. Çay yapraklarının kıvırma süresi ve bu süre içindeki sayısı, kıvırmada uygulanan basınç, kıvırma makinesinin cinsi, şekli, kapasitesi, hareket şekli, parçalama durumu, şiddeti, yağ yaprağın tipi ve istenilen çay çeşidi gibi faktörlerle değişmektedir (Werkhoven, 1974; Tuncer, 1976).

**O k s i d a s y o n :** Kıvırma işlemi sırasında başlayan enzim katalizli oksidatif kenetlenme olayları, siyah çay üretiminde esas reaksiyondur. Soldurulmuş yaprakların kıvrılmasında oksidasyon başlar, ancak sıcaklık ve süre oksidasyonun normal olarak devamına veya ilerlemesine yetmez. Bunun için

kıvrılmış yapraklar ayrı bir yerde bir süre daha oksidasyona tabi tutulur. Oksidasyon sürerken, çay kütlesi içine hava gönderilerek olay için gerekli oksijen sağlanır. Kurumayı önlemek açısından gönderilen hava, nemle doyurulur. Gerekli sıcaklığı (26 - 28 °C) ve nemi (bağıl nem %85 - 95) sağlamak açısından oksidasyon ünitesine uygun kontrol sistemleri yerleştirilir.

Çayın oksidasyonu enzimatik bir oksidasyon olup, bakteri veya diğer mikroorganizmaların neden olduğu bir fermantasyon değildir. Çay yaprağında mevcut olan polifenoloksidaz enzimi, bir protein taşıyıcısının bakır ile birleşerek meydana getirdiği bileşiktir. Serbest hava ile temas ettiğinde havadaki oksijeni alır ve bu oksijen, vakuollerinden kıvrırma ile dışarıya çıkarılan hücre öz suyundaki polifenollerle birleşerek yeni kompleks bileşikler meydana getirirler. Bakır ihtiva eden bu enzim oksijen kaybedince redüksiyona uğrar, kaybettiği oksijeni tekrar havadan alarak polifenollerin devamlı olarak oksidasyonunu sağlar (Hilton, 1973a; Wickremasinghe, 1978). Oksidasyonda polifenoller değişime uğrayarak son kalite ürünleri olan theaflavin ve thearubiginlere dönüşür. Kaliteli çay imalatı için oksidasyonla oluşan theaflavin ve thearubigin oranının uygun bir seviyede oluşması gerekmektedir (Roberts ve Smith, 1963; Ullah, 1972, Cloughley, 1981). Oksidasyona en fazla; sıcaklık, nem, hava oksijeni, yaprağın fiziksel ve genetik özellikleri ile kıvrılma şartları ve oksidasyon zamanının etkili olduğu Sanderson ve Co (1970), Hilton ve Ellis (1972) tarafından belirtilmektedir. Theaflavinler ve

thearubiginler oksidatif kenetlenme ürünlerinden sadece bir sınıf olup oksidasyonda polifenolik öncülerin ve proteinlerin rol aldığı çok değişik oksidasyon ürünleride meydana gelmektedir (Roberts ve Smith, 1963; Takeo 1966). Theaflavinler; kuvvet, burukluk, canlılık ve kalite gibi siyah çay deminin karakteristiklerini belirler. Thearubiginler ise çayın rengini oluştururlar (Cloughley 1982). Mamul çayın oksidasyonunun optimum noktasında theaflavin miktarı en yüksektir. Bu noktada oksidasyona son vermeyip devam edildiğinde theaflavinlerin thearubiginlere dönüştüğü ve dolayısıyla kalite unsurları azaldığı tesbit edilmiştir (Cloughley, 1979; Öksüz, 1987).

Ülkemizde çay fabrikalarında oksidasyon tekneleri kullanılmaktadır. Bu sistemde, oksidasyon teknesi üzerine tabanı delikli tepsiler yerleştirilmiştir. Tepsilere serilen çaylar arasından geçen nemli hava oksidasyonu sağlar.

**K u r u t m a :** Oksidasyonu tamamlamış çayın kurutulması iki yönden gereklidir. Birincisi oksidasyon olayına son vermek, ikincisi çayın su oranını düşürmektir. Kurutma işlemi sonunda çayın nemi % 2-4 oranına kadar düşürülür. Genellikle % 6 dan fazla su ihtiva eden çaylar uzun süre saklanamazlar. Kısa zamanda mamül çayın tüm içim özellikleri ve kalitesi kaybolur. Kurutma ile enzimlerin aktifliği ve buna bağlı olarak biyokimyasal olaylar sona erer (Wickremasinghe, 1978).

Istenecek kalite maddelerinin yapraktaki miktarlarının en fazla olduğu zamanda kurutma ile oksidasyona son verilerek

oluşturulan optimum kalite ve olgunluk korunmuş olur. Kurutma işi için, çay yaprakları, yavaş yürüyen metal bantlar içinde sıcak hava akımlı fırınlara sürülür. Sıcak hava fırına 90-100 °C sıcaklıkta girer ve 55-60 °C de fırını terk eder. Çayın ters akım ilkesine göre, önce kısmen soğumuş hava ile karşılaşır ve sonra yavaş yavaş sıcaklığı yükselir. En kuru çaylar, en sıcak hava ile karşılaşır ve böylece nem oranı % 2-4 e kadar düşürülür. Kurutma işlemi, kurutucunun tipine bağlı olarak 15-30 dakika sürebilir.

Çayın kurutulmasında; kurutma havasının sıcaklığı ve hacmi, fırına verilen yaprak miktarı, kurutma zamanı ve kurutma fırınının yapısı etkili faktörler olarak ' belirtilmiştir (Werkhoven,1974; Cloughley, 1978).

**Sınıflandırma :** İşleme esnasında çay yaprakları, çok çeşitli büyüklüklerde parçacıklara ayrılır. Parça büyüklüğündeki bu farklar, çayın karakter ve kalitesi üzerine okadar etki yapar ki bu karışımı eleme suretiyle çeşitli iriliklere ayırmak zorunlu olur. Sınıflandırma işleminde; çay yaprakları tozlarından, çöplerinden ayrılır ve elek açıklıklarına göre sınıflandırılır.

Dünya piyasasında, çay sınıflandırma sonunda elde edilen sınıflar ve bunlara verilen adlar Tablo 2.3 de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Dünyadaki çay sınıfları (Çelebioğlu ve ark., 1973)

Simgesi	Adı	Tanımlanması
F	Fannings	Çok ince kırık çay
OF	Orange Fannings	İnce altınbağlı kırık çay
BOP	Broken Orange Pekoe	İnce altınbağlı ve kırık çay
FOB	Flowery Orange Pekoe	İnce altınbağlı kıvrım çay
OP	Orange Pekoe	Az altınbağlı kalın kıvrım çay
P	Pekoe	Kalın kıvrım çay
BP	Broken Pekoe	Kalın kıvrımlı ve kırık çay
PS	Pekoe Souchong	Kalın ve kaba kıvrım çay
D	Dust	Toz çay

Ülkemiz fabrikalarında çayların sınıflandırılması için ileri-geri titreşimle çalışan ve delik genişlikleri üstten alta doğru küçülen üst üste yerleştirilen bulunan elekler kullanılır. Üstten alta doğru eleklerin delik genişlikleri 8, 10, 12, 20, 30 mesh'dir. İlk aşamada darbe görmemiş ve kırıcıdan geçirilmemiş üstün kaliteli elek altı çaylar çay eleğinden geçirilir. Elek üstü çaylar, kırıcıdan geçirildikten sonra elenerek sınıflandırılır. Ülkemiz çayları Tablo 2.4 de görüleceği üzere sınıflandırma sonunda 3 grup altında 12 sınıf tipine ayrılmıştır.

Tablo 2.4. Ülkemizdeki çay sınıfları (Çelebioğlu ve ark., 1973)

Grubu	Numarası	Kalite Adı
Elek Altı Çaylar	1	OF
	2	BOP
	3	BOP/2
	4	BP
İmalât Kırığı Çaylar	5	F
	6	BOP
	7	BOP/2
	8	BP
Kırmadan Geçen Çaylar	10	F
	11	BOP/2
	12	BP
Toz Çaylar	14	Dust

Sınıflarına ayrılan çaylar, belirli reçetelere göre harman yapılarak nem almayacak biçimde paketlenir, etiketlenir ve piyasaya sürülür.

### 2. 1. 3 SİYAH ÇAYIN KİMYASAL BİLEŞİMİ

Taze yeşil çay yaprakları, siyah çaya dönüşürken bir seri kimyasal yapı değişikliklerine uğrar. Bu değişiklikler sonunda; flavanollerin % 90'ı, flavandiollerin tamamı, flavonollerin %20 si ve fenolik asitlerin bir kısmı harcanır (Bokuchava ve Skobeleva, 1982). Ayrıca karotenoidler ve yağ asitleri gibi bazı minör bileşenlerde parçalanarak uçucu aroma maddelerine dönüşümler. Serbest aminoasitler de bir yandan proteinlerin parçalanmaları sonucu artarken bir yandan da kompleks oksidasyon



ürünlerinin yapısına katılarak veya parçalanıp uçucu aroma maddelerine dönüşerek azalırlar (Roberts, 1962 a ve b; Sanderson ve Co, 1970).

Sonuç olarak; elde edilen siyah çayın yapısı, yeşil çayınkinden farklı ve daha karmaşıktır. Siyah çaydaki suda çözünebilir toplam madde miktarı %32 - 45 arasında değişir. Bu maddelerin başlıcaları, çaydaki ve toplam ekstraktaki yaklaşık yüzdeleri ile birlikte Tablo 2.5 de verilmiştir (Millin ve ark., 1969).

Tablo 2.5. Suda Çözünen Siyah Çay Bileşenlerinin Bazıları

BİLEŞEN	KURU MADDEDE % YAPRAKTA	KURU MADDEDE % EKSTRAKTA
<b>SUDA ÇÖZÜNENLER</b>		
Oksitlenmemiş flavanoller	1-3	3-8
Flavonoller ve flavonol glikozitler	2-3	6-8
Fenolik asitler	4	11
Theaflavinler	1-2	3-6
Thearubiginler	7-17	20-49
Kafein	3-4	8-11
Aminoasitler ve peptitler	5	14
<b>KISMEN ÇÖZÜNENLER</b>		
Protein	15	1
Polisakkarit	14	4
Mineral maddeler (kül)	4.5-9	8-16
Aroma maddeleri	eser	eser

Kaptan (1968), Tekeli (1976), Yurdagel (1978), Gürses (1982), Yılmaz (1982), Yurdagel (1984), Gürses ve Artık (1985), öksüz (1987) Türk çaylarının kimyasal bileşimi üzerinde bazı araştırmalar gerçekleştirmişlerdir.

**A n o r g a n i k M a d d e l e r :** Siyah çayda organik maddelerin yanısıra anorganik maddelerde mevcuttur. Siyah çayın toplam miktarları %4.5 %9 arasında değişen anorganik maddeler ihtiva ettiği ve yeşil çaydaki kül miktarında da bu seviyede olduğu bilinmektedir.

Çayda mevcut anorganik maddelerin başlıcaları Tablo 2.4 de görülmektedir (Stagg ve Millin, 1975). Aynı tabloda, yetişkin bir insanın çeşitli anorganik maddeler açısından günlük ihtiyaçları göz önüne alınarak, normal ölçülerde içilen çayın gündelik anorganik madde girdisindeki % payı verilmiştir.

Tablo 2.6. Kuru Siyah Çayın Mineral Bileşimi

Bileşen	Çay yaprağındaki konsantrasyonu (ppm)	10 Bardak çaydan alınan günlük ortalama miktar (mg)	10 Bardak çayla alınan elementin günlük ihtiyacındaki % payı
Na	19-667	5.4	1
K	9000-14000	982	25
Mg	1200-3400	17.5	5
Ca	1400-10000	3.9	0.5
Sr	12-43	0.06	—
Mn	155-1533	1.8	45
Fe	56-333	<0.02	0.2
Ni	3-15		eser
Cu	12-70	0.17	7
Zn	20-36	2.4	10
B	11-50		?
Al	200-1100	2.6	<25
Si	200-600		
N	33000-73000		
P	2600-6500	9.4	1
S	800-3700		
Se	116		
F	3.2-260	0.5-0.6	?
Cl	200-1000	3.7	
Ti, V, Cr, Mo, Co, Cd, Sn, Pb, Bi	}]> <10		

Bitkilerin yaşamında anorganik maddelerin önemli rolleri vardır. Bunlardan potasyum, yeşil çay yapraklarının esas yapı taşı olarak toplam külün %50 sini teşkil eder. Bitki gelişmesi için azot ve fosfordan sonra gerekli olan üçüncü bitki besin maddesidir. Potasyum; genel bitki metabolizması ve bilhassa karbohidrat ve proteinlerin oluşumu için gereklidir. Çay bitkisinde potasyumun yerini bir başka element alamaz (Wilson, 1969).

Çayın külünde aynı zamanda göze çarpar miktarda fosfor, kalsiyum, magnezyum ve kükürt bulunmaktadır. Fosfor ve kükürt proteinler, nükleoproteinler ve diğer fizyolojik yönden önemli bileşiklerin yapısında yer alan gerekli yapı taşlarındandır. Fosfor, çay yaprağında organik bileşiklerin yapısında bulunduğu gibi anorganik bileşiklerin yapısında da bulunmaktadır. Ortofosforik asit türevleri şeklinde, sadece çay bitkisinin fizyolojik fonksiyonları için değil, aynı zamanda çayın işlenmesi sırasında ortam pH'ını da değiştirmesi açısından da önemlidir (Bokuchava ve Skobeleva).

Çay bitkisi kalsiyumu sevmeyen bir bitkidir. Çay yetiştirilen yörelerde yüksek düzeydeki yağış, topraktan alkali metallerin bu arada kalsiyumun yıkanmasına neden olur. Azot, fosfor ve potasyumun aksine kalsiyum bitkide immobildir. Yani bitkinin yaşlı organlarından genç organlarına taşınmaz. Magnezyum, bilinen en önemli fonksiyonunu klorofil molekülünün ortasında yer alarak gerçekleştirir. Toplam magnezyumun %15 - 20 kadarı klorofile bağlı, %70 den fazlası ise bitkide diffüze

edilebilir anorganik anyonlar ile malat ve sitrat gibi organik asit anyonlarına bağlanmış olarak bulunur.

Çay bitkisinde mangan oranı diğer kültür bitkilerine göre çok daha yüksektir. Çay külünün % 1-4 ünü teşkil eder. Mangan çay yapraklarının oksidasyonunu olumlu yönde etkilemek suretiyle siyah çayın nitelikli olmasını sağlar. Aynı şekilde çay yaprağında fazla miktarda alüminyum vardır ve topraktan alüminyumunu toplayan bir bitki olarak kabul edilir.

Çayda demir miktarı az olmakla beraber, bitkinin fizyolojisindeki rolü önemlidir. Çay bitkisi yaprağında bulunan toplam bakır miktarının yaklaşık üçte biri bir bakır-protein kompleksi olan polifenol oksidaz enzimi içersinde yer almıştır. O nedenle yeteri kadar bakır ihtiva etmeyen, bir başka deyişle enzimik bakırca yoksul çay yaprakları istenilen şekilde oksidasyon göstermezler. Demir ve bakırın biyolojik aktif olmaları nedeniyle çayın kansızlığın tedavisinde kullanılabilceği ileri sürülmektedir (Stag ve Millin, 1975).

Çayda bulunan anorganik maddelerin büyük kısmı bitkilerde bulunan esas maddelerdendir. Ancak bunların miktarları; çay yaprağının ve bitkisinin yaşı, genetik yapısı, çay toprağının özellikleri, iklim ve bölge şartları gibi çeşitli faktörler sebebiyle çok farklıdır (Stag ve Millin, 1975).

Değişik amaçlarla ülkemiz çayları üzerinde; Kaçar ve ark., (1978), Kaçar ve ark., (1979), Gürses ve Artık (1982), Özgümüş ve ark., (1982), Gürses ve Artık (1983), Demiralp (1986), Al ve

ark., (1986) bazı elementler için araştırmalar yapmışlardır. Araştırılan bu elementlerin ortalama değerleri Tablo 2.7 de görülmektedir.

**Tablo 2.7. Türk aylarında Mevcut Bazı Elementlerin Ortalama Konsantrasyonları**

ELEMENT	ORTALAMA DEğER (%)	ELEMENT	ORTALAMA DEğER (ppm)
Azot	4.30	Sodyum	386
Fosfor	0.35	Demir	353
Kükürt	0.08	Klor	271
Potasyum	1.75	Flor	191
Kalsiyum	0.47	Bakır	84
Mağnezyum	0.22	inko	29
Mangan	0.15	Bor	24
Alüminyum	0.13	Brom	33
		Arsenik	< 1
		Antimon	
		Krom	

ay iğilmesi ile Tablo 2.6 de belirtildiği gibi belirli oranlarda günlük element ihtiyaı karşılanmaktadır. Bu elementlerin çoğu yararlıdır. Fakat Kurşun, Kadmiyum ve Civa gibi ağır metaller çok düşük miktarlarda dahi vücuda alınmaları halinde toksik etki yaptıkları bilinmektedir. Araştırma konusu olan bu ağır metallerin toksik etkileri aşağıda özetlenmiştir.

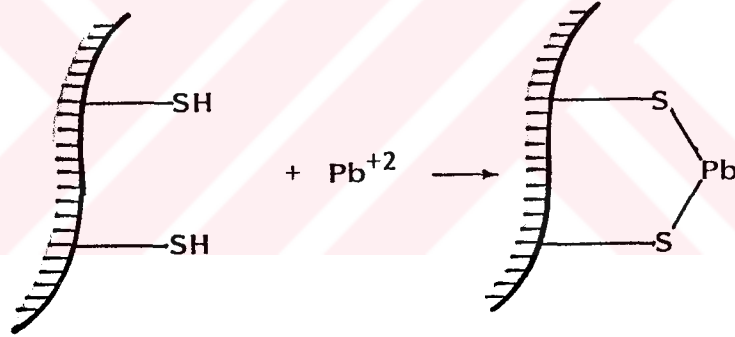
## 2.2. KURŞUN, KADMIYUM VE CİVANIN TOKSİK ETKİLERİ

İnsan vücudu için gerekli olmayan kurşun, kadmiyum ve civa gibi ağır metaller, canlı organizmaların doku ve hücreleri ile temasa geldiklerinde bunlarda uygun şartlar altında biyokimyasal yolla değişme etkileri yaparak sağlığı bozar veya ölüm meydana getirirler.

2.2.1. K u r ş u n : Tarihin çok eski devirlerinden beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Tabiatta yüksek oranda bulunuşu ve uzun yıllardan beri endüstriyel alanda (boya, akü, seramik, porselen, kauçuk, alaşımlar, petrol, insektisit, plastifiyan vs.) kullanılması günümüzde çevrede yayılmasına yol açmıştır. Gıdalarda ve içeceklerde bulunduğu gibi atmosferde partikül olarak kalmaktadır. Ayrıca toprak yoluyla bitkilere geçmektedir.

Kurşunun çeşitli yollarla (su, hava, gıdalar) vücuda alınması sonucu, önemli sağlık problemleri doğmaktadır. Gıdalar bu kaynakların toplamının 2/3 ünü teşkil etmesine rağmen bu yolla yetişkinlerde %10, çocuklarda ise %40 civarında kurşun absorblanmaktadır (HMSO, 1974). Kurşun, biriken (kümülatif) bir zehir olduğundan onun vücuda alınışından daha ziyade absorblanmış ve tutulmuş miktarı önemlidir (Varma ve Doty, 1979). Absorbe olan kurşunun atılım hızı çok yavaştır ve bu sebeple yaşam boyunca vücutta birikir. Absorbe olan kurşun, kana geçerek kısa zamanda dengeye ulaşır, kan dolaşımı yoluyla çeşitli organlara dağılır. Ayrıca, yaş ilerledikçe kemikte toplanma oranı daha çok artar ve ileri yaşlarda vücut kurşununun %90' ı kemiklerde toplanır

(Tipton,1960). Kemikte trifosfat halinde biriken kurşun metabolizması, kalsiyum metabolizmasına çok bağlı olup vücuttaki kalsiyum rezervinin azalması üzerine kana geçer ve serum proteini ile birleşmiş halde dolaşır. Kurşun, selektivite göstermeden tiol(-SH) grubu ihtiva eden protein yapısındaki enzimleri inhibe ederek toksik etki gösterir (Vural, 1984). Şekil 2.1 de görüldüğü gibi kurşun tarafından enzimin yarışmasız inhibisyonu görülmektedir. Inhibe olan enzimin fonksiyonu, yeni enzim sentezine kadar durur. Bu nedenle yarışmasız enzim inhibitörü olan civa ve kurşun gibi toksik maddeler, uzun süreli zararlara sebep olurlar.



Şekil 2.1. Kurşun tarafından enzimin inhibisyonu (Vural, 1984)

Kurşun, ayrıca "hem" biyosentezini etkiler. Kan için gerekli olan hemoglobin maddesinin üremesini bloke eder. Hemoglobinin eritrositlerdeki sentezi sırasında  $\delta$ -aminolevülinik asitten ( $\delta$ -ALA) porfirin oluşması bozular. Böylece kurşun kana tesir ettikçe



$\delta$ -ALA ve koproporfirin III idrarda derece derece artış gösterirler (WHO, 1979). Kandaki kurşun seviyesi 1.2 mg/L ve idrardaki koproporfirin 1.5 mg/L'den daha fazla olduğunda kronik kurşun zehirlenmesinin kritik bir belirtisi olarak dikkate alınır.

Kurşun, hematopoetik sistem dışında, merkezi sinir sistemi, perifer sinirler ve böbrekleri de etkilemektedir. Kurşun zehirlenmesinin iyi bilinen belirtileri; bitkinlik, kabızlık, baş ağrısı, anemi, el ve ayak bileklerinde felç, mental gerilik, unutkanlık, duyma ve görme bozukluğu ve özellikle küçük çocuklarda beyin iltihabı (ensefalopati) en karakteristik olanlarıdır. Özellikle çocuklarda kurşunun mevcudiyeti, düşük zihinsel gelişmenin ve davranış bozukluklarının en büyük nedeni olarak belirtilmektedir (Smith, 1976; Bryce - Smith, 1980). Ayrıca kurşunun böbreklere verdiği hasar neticesinde nefroz meydana getirmektedir (Goyer, 1968).

**2.2.2. Kadmiyum :** Eser elementler arasında çok sinsi ve sağlığa en fazla zararlı olarak bilinir (Schroeder ve ark., 1961). Kadmiyum bileşikleri; boyar madde, insektisit üretimi, sentetik polimer yapımı, metalurji, nükleer ve elektrik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıdalarda bulaşma sebebi; kadmiyum kaplanmış kaplar ve araçların kullanılması yoluyla olabilmektedir. Bitkiler tarafından süperfosfat gübrelenmesi sonucunda alınabilmektedir. Endüstride, kadmiyumlu

minerallerden, kadmiyum ihtiva eden plâstikler ve metal artıklarından çevreye yayılan kadmiyum, hava, su ve toprağı kirletmektedir. Toprak ve suda biriken kadmiyum gıda zinciriyle hayvan ve insanlara ulaşmaktadır. Yakın çevrede kadmiyum, başlıca gıda ve tütünle insan organizmasına girmektedir. Gıdalarla, sigara ve hava ile günde yaklaşık 18-200 µg Cd(II) alındığı hesaplanmıştır (Schroeder ve ark., 1967).

Normal insan vücudunda doğuştan hemen hemen bulunmayan bu metal zamanla birikerek 50 yaş civarında 20-30 mg'a kadar ulaşır. Sindirim yoluyla vücuda alınan kadmiyum kısmen (%5-10) absorbe edilir (Friberg ve ark., 1971). Absorblanan bu miktar, başlıca böbrekler olmak üzere daha az miktarda karaciğer ve diğer vücut dokularında birikir ve vücutta uzun süre (kadmiyumun biyolojik yarı ömrü 16-33 yıl) kalır (Schroeder ve ark., 1967). Kadmiyumun absorpsiyonu için homeostatik kontrol mevcut değildir. Yani vücut önceden alınan kadmiyumu dikkate almadan yeniden kadmiyum absorblayabilir.

Kadmiyum, bazı enzim sistemlerinde çinkonun yerine geçer ve değiştirilemeyecek bir şekilde bağlanarak toksik etki gösterir. Ayrıca enzimlerin tiol (-SH) gruplarına bağlanarak kurşunda olduğu gibi onların etkilerini inhibe eder (Schroeder, 1974).

Japonya'da, 1946 yılında görülen "Itai-Itai" hastalığı adı verilen epidemik olayın sebebi olarak uzun süre çevre kirlenmesi sonucunda gıda ve sulardaki kadmiyumun yüksek miktarları gösterilmiştir (Kobayashi, 1970). Bu hastalık kemik demineralizasyonu

(ostemalacia) ve böbrek hasarı (nephropathy) şeklinde 50 yaş civarındaki fazla çocuklu Japon kadınlarında gözlenmiştir.

Kadmiyumun; akciğer (pulmonary), kalp-damar (cardiovascular) hastalıkları, prostat kanseri ve böbrek bozukluklarının oluşmasına sebep olduğu değişik çalışmalarda belirtilmiştir (Carroll, 1966; Gunn ve ark., 1967; Holden, 1969). Schroeder'e (1965) göre kadmiyumun en karakteristik özelliği tansiyon yüksekliğine (hypertansiyon) sebep olabilmesidir.

Çok kümülâtif bir metal olan kadmiyumun böbreklerdeki konsantrasyonu yaş ilerledikçe artar. Kadmiyum, birikim yerlerinde düşük molekül ağırlıklı bir protein olan metalotiyo-nein ile bağlanmıştır. Böbreklerdeki kadmiyum konsantrasyonu 200 mg/kg'ı aştığı zaman böbrek hasarı meydana gelir. Bu durum idrarda düşük molekül ağırlıklı proteinlerin bulunmasıyla tespit edilmiştir (Piscator, 1962).

2.2.3. C i v a : Civa yer kabuğunda bulunan temel elementlerden biridir. Metalik civa, anorganik ve organik civa bileşikleri en az 80 endüstri yerinde 300 den fazla değişik şekilde kullanılmaktadır.

Günlük hayatta çeşitli kaynaklardan civanın absorpsiyonu mümkündür. Civa ile kirlenmiş normal gıdalardan günlük olarak 25 µg kadar civa alındığı tahmin edilmektedir. Gıdalardan alınan anorganik civanın kısmen (%2-20) absorblanmasına rağmen organik civanın hemen hemen tamamı özellikle metil civa (%90-100) absorbe edildiğinden daha toksiktir (D'Itri, 1971).

Civanın vücutta dağılımı, kimyasal şekline ve bir dereceye kadar da giriş yoluna bağlıdır. Elementel civa hızlı olarak Hg(II) ye, organik civa bileşikleri de bir miktar Hg(II) ye yükseltgenir. En çok böbreklere ilgi gösteren civa bileşikleri başlıca bu organda toplanırlar. Böbreklerde civa, kadmiyum gibi metallotiyonein isimli proteine bağlanır. Kümülatif bir zehir olan civanın vücuttan atılışı çok yavaştır. Anorganik civanın biyolojik yarı ömrü 40 gün, metil civanın ise 70 gün olduğu tahmin edilmektedir. Civa; böbrek, beyin ve kan hücreleri dışında, kemik, dalak ve karaciğerde de birikir. Ayrıca merkezi sinir sistemini etkiler. Bu etkiler, civa bileşiklerinin organizmadaki tek metaboliti olan Hg(II) ile ilgilidir. Ancak organik civa, anorganik civa ve metalik civa arasındaki absorpsiyon, dağılım ve birikim farklılığı sebebiyle toksik etki ve şiddeti de farklılık gösterir. Ayrıca civanın toksik etki şiddeti, absorbe olan civanın tiol (-SH) grupları ile "civa merkaptür" meydana getirmesi ve bunun organizmada yayılarak gösterdiği etkiye bağlıdır. Civanın in vivo ve in vitro olarak -SH ihtiva eden enzimleri inhibe ederek hücre zarlarını harap ettiği ve protoplazmik bir zehir özelliği kazandığı kabul edilmektedir (Vallee ve Ulmer, 1972).

Kronik civa zehirlenmesi neticesi; çekingencilik, asabiyet, alınganlık, hafıza kaybı ve uykusuzluk şeklinde görülen ruhi bozukluklar (erethism), merkezi sinir sistemini hasara uğratmasıyla titreme (tremor), dudak ve parmaklarda hissizlik

görülür. Beyine verdiği hasar neticesi konuşma, görme bozukluğu ve baş ağrısı belirir. Böbreklerde birikerek verdiği hasar neticesi albüminuri ve kronik nefrit hastalığına sebep olur (Goldwater ve ark., 1967; Hammond, 1971).

Kronik civa zehirlenmesi (merkürizizm) eski tarihlerden beri bilinen bir meslek hastalığıdır. Zamanımızda civa ile zehirlenmelere daha çok endüstriyel civa artıkları ile tarımda civalı fungusitlerin kullanılması sonucu rastlanmaktadır. Bunlardan en önemlisi 1950-1960 yılları arasında Japonya'da Minimata körfezindeki civa ile kontamine balık ve midyelerin yenmesi ile ortaya çıkan epidemik zehirlenme olayıdır. Tıp tarihine "minimata" hastalığı olarak geçen ve nörolojik bozukluklar tespit edilen bu olayda 421 akut zehirlenme olmuş ve 47 kişi ölmüştür (Kurland ve ark., 1960). Minimata körfezi kıyısında Asetaldehit üretimi yapan bir fabrikadan körfeze atılan civanın, sedimentlerde mikroorganizmalar tarafından metil civaya dönüştüğü, lipofil özellikte ve çok toksik olan bu bileşiğin biyobirikim ve gıda zinciri (metil civa => akuatik bitkiler => algler => ilkel hayvanlar => balıklar ve deniz kabuklu hayvanları => insanlar) yolu ile insanlara ulaştığı anlaşılmıştır. Metil civanın ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) özellikle beyni zedeleyerek, cerabral korteks, cerebellum ve peripheral sinir sistemlerinde lezyonlara yol açtığı tespit edilmiştir (Lee, 1972).

Endüstriyel fabrika artıklarının oluşturduğu bulaşma dışında, bazı tahıl ürünlerinin ilâçlanmasında kullanılan civalı

bileşikler de zehirlenmelere ve ölümlere yol açmaktadır. Nitekim Irak'ta etil civa-p-toluen sülfonamid ile muamele edilmiş tahıdan yapılan ekmeklerin yenmesi sonucu 1956 da 200 (70'i ölüm), 1960 da 1000 (200'ü ölüm), 1972 de ise 6530 (459'u ölüm) kişide civa zehirlenmelerinin ortaya çıktığı tesbit edilmiştir (Bakir ve ark., 1973).

Çevre kirlenmesi yoluyla gıda zincirindeki civa kontaminasyonu, Japonya ve Irak dışında İsveç, A.B.D, Kanada ve İngiltere gibi pek çok ülkede de görülmektedir (Greik, 1972). Yurdumuzda ise; civa kontaminasyonu, bazı endüstriyel kuruluşların (kağıt ve klor-alkali fabrikaları gibi) atıklarının hiç bir işleme tabi tutulmadan boşaltılmasından oluşmaktadır. Ayrıca pestisit olarak kullanılan bazı civalı bileşikler bu bulaşmanın kaynağı olmaktadır.

Günümüzde gıdalardaki ağır metallere bulaşma durumunda uluslararası kuruluşlarca tespit edilen tolerans sınırları verilmiştir. FAO-WHO (Gıda-Tarım Dünya Sağlık Örgütü). Gıdalardan "şahıslar tarafından haftalık alınabilecek ağır metal miktarlarını"; kurşun için 0.05 mg/kg vücut ağırlığı, kadmiyum için 0.0067-0.0083 mg/kg vücut ağırlığı ve civa için 0.005 mg/kg vücut ağırlığı olarak sınırlamıştır (FAO-WHO, 1984).

Bugün birçok ülke ve kuruluş, Dünya Sağlık Örgütü'nün önerilerine de uyarak gıda maddelerinde müsaade edilebilecek en yüksek ağır metal miktarlarını tesbit ederek tüzük ve yönetmelikler hazırlamaktadırlar. Bu tolerans sınırları ülkelere

göre değiştiği gibi gıda türlerine göre de değişiklik göstermektedir. Avrupa ay Komitesi (CET), siyah çaylardaki kurşun, kadmiyum ve civanın tolerans sınırlarını sırasıyla 0.1 ppm, 0.05 ppm ve 0.05 ppm olarak belirlemiştir (CET, 1974). Suudi Arabistan ay standartlarında ise civa için 0.5 ppm, kurşun için 5.0 ppm değerleri verilmiştir (SSA, 1982).

### 2.3. ÇAYIN TOKSİK AĞIR METAL SEVİYELERİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Kaynaklar incelendiğinde, son yıllarda çeşitli ülke çaylarında enstrümental yöntemlerle bazı eser elementler yanında kurşun, kadmiyum ve civa gibi toksik ağır metaller üzerinde bazı araştırmalar yapıldığı görülmektedir (Seth ve ark., 1973; Kapur ve West, 1974; Feldheim ve Stelte, 1975; Michie ve Dixon, 1977; Tsushida ve Takeo, 1979 a, b; Ahmad ve ark., 1983; Okamoto ve Fuwa, 1987; Ichinoki ve ark., 1987).

Ülkemiz çaylarında ise; bir kısım araştırmacılar, çeşitli amaçlarla bazı esas ve eser elementleri tayin etmişlerdir. Bu elementler ve ortalama konsantrasyonları Tablo 2.7 de verilmiştir. Toksik ağır metaller üzerinde ilk çalışma ise, Feldheim ve Stelte (1975) tarafından yapılmıştır. Toplam 25 adet değişik ülke çayları arasında BOPF kalite bir adet Türk çayında da kurşun ve civa konsantrasyonunu araştırmışlar ve sırasıyla 3.08 ppm ve 0.94 ppm bulmuşlardır. Diğer ülke çaylarına nazaran Türk çayında civa ve özellikle kurşun konsantrasyonunun çok yüksek bulunması sonucu Alman Sağlık Bakanlığı, insan sağlığı açısından bunun üzerinde durulması gerektiğini belirtmiştir.

Ölmez ve ark. (1976) ile Gülovalı ve ark. (1977) tarafından üç adet Türk çayı üzerinde yapılan çalışmalarda bazı esas ve eser elementler yanında civa konsantrasyonu da instrumental nötron aktivasyon tekniğini kullanarak tayin etmişlerdir. Gölge (1979)



tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise toplam 6 değişik paket ayımız ve demlerinde bazı eser elementlerle birlikte civa, kurşun, kadmiyum konsantrasyonları da araştırılmış, civa için ortalama 0.04 ppm değeri elde edilirken kurşun ve kadmiyum için bir değer tesbit edilememiştir.

Ancak bu çalışmalar, ülkemiz aylarındaki kurşun, kadmiyum ve civa seviyelerinin belirtilmesi için yeterli değildir. Bu nedenle sistematik bir araştırmaya ihtiyaç vardır. Bu alışmamızda yeşil çay yaprağından kuru çay üretimine kadar bütün safhalarında, değişik tasniflerde, paket çaylarda ve demlerinde söz konusu toksik ağır metallerin konsantrasyonları tayin edilmiş ve muhtemel kirlenme nedenleri tartişılmıştır.

### 3. ESER ELEMENT ANALİZ YÖNTEMLERİ

Eser analizde, çok düşük konsantrasyonlarda bulunan maddelerin veya elementlerin, kendi miktarlarından çok büyük miktarlardaki maddeler (ortam-matriks) yanında tayini söz konusudur. Eser elementlerin konsantrasyonu için değişik tanımlar verilirse de, genellikle  $\% 10^{-2}$  -  $\% 10^{-4}$  arası konsantrasyonlar (100 ppm - 1 ppm) eser ve  $\% 10^{-4}$  ün altındaki konsantrasyonlarda ultra-eser (eser ötesi) olarak kabul edilir. Bazı durumlarda ise, eser element ya da eser maddenin mutlak miktarı pratik açıdan daha önemli olabilir. Genellikle eser element ve ortam arasındaki büyük konsantrasyon farkı nedeni ile kimyasal analizde kullanılan birçok yöntemler eser analizde kullanılamaz. Eser elementlerin analizlerinde kullanılan volümetrik ve spektrofotometrik (moleküler absorpsiyon spektroskopisi) yöntemler yerine son yıllarda daha gelişmiş ve doğrudan kullanılacak yöntemler kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemlerden bazıları aktivasyon analizi, dönüşümlü ve anodik sıyırma voltametri, atomik floresans, emisyon spektroskopisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisidir.

Gıda ve içecek maddelerinde eser seviyedeki toksik ağır metallerin analizinde kullanılan başlıca yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

### 3.1. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

Gıda ve içeceklerdeki metallerin analizlerinde, elektrokimyasal yöntemlerin yüksek duyarlıklılı olması ve bir çok metal iyonlarının bir arada tayinine imkan vermesi nedenleriyle en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Macleod, 1973; Mancy, 1977). Yöntemin dayandığı temel ilke elektrod reaksiyonlarıdır. Polarografik veya voltametrik analiz uygun şartlarda akım şiddeti-potansiyel (I-E) eğrilerinin incelenmesine dayanır. Polarografi terimi özellikle Civa Damla Elektrodunun kullanıldığı yöntemleri, voltametri ise herhangi bir indikatör elektrodun kullanıldığı yöntemleri belirten genel bir terimdir. Genel anlamda polarografi, polarlanabilen bir elektrod olarak civa damla elektrodunun kullanıldığı bir elektroliz sisteminde akım-voltaj eğrilerinin  $[ i=f(E) ]$  incelendiği bir yöntemdir. Polarlanabilen ve polarlanamayan iki elektrod arasına gittikçe artan bir gerilim uygulanır ve devreden geçen akım şiddeti, her bir potansiyel için belirlenerek  $i=f(E)$  grafiği elde edilir.

Indikatör elektrodu olarak çok küçük yüzeyli olması, damlama nedeniyle elektrod yüzeyinin sürekli yenilenmesi ve  $H_2$  çıkışı için aşırı gerilim istemesi nedeniyle Civa Damla Elektrodu, karşılaştırma elektrodu olarak ise çok defa Doygun Kalomel Elektrod kullanılmaktadır. Çoğu kez S şeklindeki akım-voltaj eğrilerini karakterize eden başlıca iki terim vardır. Bunlar indirgenen ya da yükseltgenen iyonun; konsantrasyonuna bağlı difüzyon akımı ve niteliğine bağlı yarım dalga potansiyelleridir.

Difüzyon akımı ile elektrolizlenen maddenin konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğundan ya bir kalibrasyon eğrisi ya da standart ekleme yöntemi kullanılarak maddenin nicel analizi yapılabilir. Bu yöntemle yaklaşık  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  M'a kadar olan konsantrasyonlar rahatça ölçülebilir.

Polarografik nicel analizin duyarlılığının artırılması amacıyla son yıllarda duyarlı Puls ve Diferansiyel Puls Polarografik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerle  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  M'a kadar inilebilmiştir.

Duyarlığı artırmak için baş vurulan başka bir yol ise, normal olarak ölçülemeyecek kadar az olan maddeyi, önce sabit bir indirgenme geriliminde tutulan bir asılı (damlamayan) civa damlasında bir süre indirgeyip amalgam veya film halinde deriştirmek, sonrada bunu damladan anodik yönde uygulanan bir gerilim programı ile yükseltgemektir. Bu geri yükseltgeme sırasında akan anodik akım ölçülebilecek seviyede olmaktadır. Bu yöntem Anodik Sıyırma ( Anodic Stripping Voltametry = ASV ) Voltametri olarak bilinmektedir. Elektrokimyasal analiz yöntemleri içinde en hassası olup bu gün eser element analizinde en çok kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle  $10^{-9}$  M'a kadar olan çözeltiler basit ve hızlı bir şekilde analiz edilebilir (Vydra ve ark., 1977 ). Bazı araştırmacılar, özellikle çevre kirliliği çalışmalarında havada, suda ve gıdalarda Hg, Tl, Pb, Cd, Cu ve Zn gibi eser elementlerin tayinlerinde bu elektrokimyasal yöntemleri kullanmışlardır ( Bond, 1980; Peterson ve Wong, 1981).

Son yıllarda, su, bitki, gıda ve klinik çalışmalarda İyon Selektif Elektrodları ( ISE ) kullanılarak ( sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, kadmiyum, bakır, kurşun ve bor ) bazı katyonların tayinleri  $3 \cdot 10^{-8}$  M gibi geniş bir konsantrasyon aralığında ve çok kısa bir sürede yapılmaktadır (Orion Research, 1973). İyon seçici elektrodlar, belirli bir İyon cinsine selektif olarak cevap veren elektrokimyasal alıcılardır. Bu elektrodlarla tayin, İki çözeltiyi birbirinden ayıran bir İyon seçici membran üzerindeki potansiyel değişiminin ölçümüne dayandığından "membran elektrodlar" olarakta isimlendirilirler. Elektrodların hepsi yüksek selektiviteye sahip değildir. Ölçüm çözeltisinde elektrodun cevap verdiği diğer İyonların bozucu etkileri (interferensleri) uygun tedbirlerle engellenmelidir. Cd(II)nin konsantrasyon aralığı  $10^{-1} - 10^{-7}$  M, Pb(II) nin ise  $10^{-1} - 10^{-6}$  M dir. Her İki katyonun tayininde de Hg(II), Ag(I) ve Cu(II) interferens yaptığı belirtilmiştir (Skoog, 1985).

### 3.2. NÜKLEER ANALİTİK YÖNTEMLER

Bilinen eser analiz yöntemleri içinde en hassası olup bir çok element  $10^{-12}$  gram seviyesinde tayin edilebilir. Bu yöntemlerden Nötron Aktivasyon Analizleri (NAA) ve İzotopik Seyreltme (Isotopic Dilution Methods = IDM) yöntemleri en çok kullanılır (Wolf ve Harnly, 1984).

Çeşitli izotoplar içeren bir nümunenin termal nötronlarla irradiye edilip radyoaktif hale getirildikten sonra özel bir

spektrometre ile çeşitli radyoaktif izotopların yaydığı ışınların ölçülmesi suretiyle yapılan Analize Aktivasyon Analizi denir (Gündüz, 1988). Doğal radyoaktif elementlerin sayılarının az olmasına rağmen özellikle siklotron ve atomik piller sayesinde, yapay radyoaktif izotopların sayıları büyük ölçüde artırılmıştır. Radyoaktif olmayan izotoplar, nötronlarla bombardıman edilirse daha ağır ve kararlılık kuşağı dışına düşen radyoaktif izotoplar oluşabilir. Bu izotoplar nötronları absorblayarak uyarılmış duruma geçebilirler ve  $\gamma$  ışınları yayarlar. Bu işlem için kuvvetli bir nötron kaynağına yani nükleer reaktöre ihtiyaç vardır. Nükleer reaktörlerden de ancak nötron akısı ( $10^{12}$  nötron/cm<sup>2</sup>sn'den fazla) büyük olanlarla aktivasyon analizi çalışmaları yapılabilir. Her elementin kendine özgü bir  $\gamma$  spektrumu olduğundan aktiflenmiş örneğin spektrum analizinden elementin türü, ışımının şiddetinden de miktarı bulunur. Yüksek ayırma gücüne sahip dedektörler kullanılarak karmaşık ortamdaki bazı eser elementlerin analizi yüksek seçicilikle yapılabilir.

Nötron aktivasyon analizleri gıdalardaki eser elementler için en hassas yöntem olmasına rağmen çok iyi yetişmiş eleman ve çok pahalı ekipman gerektirmesi nedeniyle birçok laboratuvarında uygulanamamaktadır.

İzotopik seyreltme (IDM) yönteminden ise (tayin sınırı  $10^{-12}$  g) bir maddeyi bir karışımdan ayırmanın ve miktarını bulmanın çok zor olduğu durumlarda yararlanılmaktadır. Bir karışımdaki maddenin miktarı çok az ve ölçülemiyorsa miktarı bilinen

bir radyoaktif madde katılarak bilinmeyen maddenin miktarı bulunabilmektedir.

Izotopik seyreltme yöntemi hem hassas hem de çok selektiftir. Çünkü izotopun ortamdan kantitatif olarak ayrılması diye bir problem yoktur. Ayrılan bileşiğin stokiyometrisi belli ve saf olması yeterlidir. Bu yöntem 30 kadar elementin matriks içinde tayin edilmelerine imkân verir. Özellikle düşük stokiyometri izotopik seyreltme yöntemi ile Zn, Cu, Cd ve Hg gibi eser elementlerin tayininde çok uygulanır (Gündüz, 1988).

Genel olarak kromatografik yöntemler bir karışım içinde bulunan maddelerin nitel ve nicel analizinde kullanılır. Kromatografik yöntemler içerisinde Gaz - Sıvı Kromatografisi, Çevre numunelerindeki eser konsantrasyonlarda bulunan maddelerin ayrılması ve konsantrasyon tayinleri için çok uygun bir yöntemdir. Bu yöntemle  $\mu\text{g}$ 'dan  $\text{pg}$ 'a kadar konsantrasyonlar tayin edilebilir. Parçalanmadan buharlaşabilen veya tekrarlanabilir şekilde parçalanan bileşikler uygun kolonlar, dedektörler ve çalışma şartları seçilerek gaz kromatografisiyle analiz edilebilir.

Kromatografik yöntemler genellikle metal analizlerinde kullanılmaz. Gaz - Sıvı kromatografisi ile yalnızca düşük sıcaklıkta uçucu olan metil-civa ve tetraetil kurşun gibi organik metal bileşikleri analiz edilebilir.

Özellikle eser element tayinleri için Kıvılcım Kaynaklı Kütle Spektrometrik (Spark Source Mass Spectrometry = SSMS)

yöntem önemlidir. Bu yöntemle 75 civarında elementi aynı anda çok duyarlı olarak analiz etmek mümkündür. Özdemir (1985) bu yöntemle ülkemiz fındıklarında 35 elementi eser ve eser ötesi seviyelerde tayin etmiştir. SSMS yöntemi, özel hazırlanmış nümune elektrodlarının kıvılcımından oluşan iyon halindeki atomların, havası mümkün olduğu kadar boşaltılmış bir yoldan elektrik ve magnetik alanlardan geçerek, fotoğraf plâkasına kütle ve yükleri ile bağlantılı olarak çarpması esasına dayanır.

### 3.3. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

En yaygın kullanılan analiz yöntemlerinin başında Moleküler Absorpsiyon ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopik Yöntemleri gelmektedir.

#### 3.3.1. MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Bu yöntem ile metallerin belli pH'larda organik reaktiflerle meydana getirdikleri renkli komplekslerin suda çözünmeyen organik çözücülerle ekstraksiyonundan sonra, bilinen dalga boylarında spektrofotometrede tayini esasına dayanmaktadır (Sandell, 1959; Macleod, 1973).

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinin (Spektrofotometri), zaman alıcı ve diğer yöntemlere göre duyarlılığının az olması nedeniyle günümüzde eser element tayinlerinde pek fazla kullanılmamaktadır.

Herhangi bir yöntemin analitik amaçlarla kullanılabilmesi için duyarlı, doğru ve kesin neticeler vermesi, seçimli olması ve



kısa sürede sonuçlar verebilmesi gibi şartlar aranır. Bu açıdan değerlendirildiğinde; pratikliği, nispeten ucuz olması, analiz süresinin kısalığı, çok sayıda element için iyi bir tayin kapasitesi ile kullanılabilmesi açısından AAS eser element analizinde en uygun analitik yöntemdir. Dolayısıyla son yıllarda gıda ve içecek maddelerindeki eser element analizlerinde kullanılan en önemli yöntem olmuştur. Bu çalışmada atomik absorpsiyon spektroskopik yöntem kullanıldığı için daha geniş olarak ele alınmıştır.

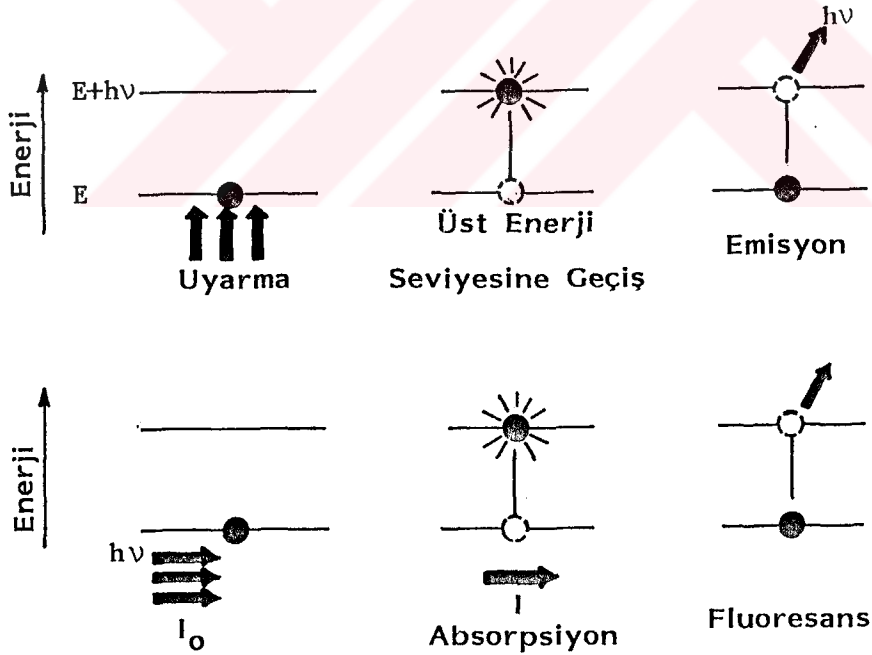
#### 3.4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS) YÖNTEMİ

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) elementlerin analizinde ışığın absorblanmasından yararlanılan bir yöntem olarak tanımlanır. Bu yöntemin temel ilkeleri çok eskiden beri bilinmesine rağmen, analitik amaçlarla kullanılması ancak 1955 yılında Walsh (1955) ve Alkamade (1955) nin çalışmaları sonucunda başarılabilmiştir. İlk ticari atomik absorpsiyon spektrofotometreleri 1960 yılında piyasaya çıkmış ve bugüne kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Işık enerjisinin atomlar tarafından absorplanması esasına dayanan bu yöntemde 70 kadar elementi  $10^2$  ppm ile  $10^{-3}$  ppm duyarlıkta tayin imkânı vardır (Welz, 1976). Işık enerjisinin atomlar tarafından absorplanması ise doğrudan atomların enerji seviyeleri ile ilgili bir olaydır.

### 3.4.1. ABSORPSİYONUN İLKELERİ

Temel haldeki bir elektronun bir üst enerji seviyesine geçişi ya enerjisi  $h\nu$  olan bir fotonu absorplayarak veya ısısal yolla sağlanabilir (Şekil 3.1). Eğer serbest atomlar üzerine düşen ışığın şiddeti  $I_0$  ise etkileşme sonucu ortamı terkeden ışığın şiddeti  $I$  gibi bir değere düşer. İşte bu değişimlerden yararlanılarak elementlerin analizinin yapılması Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin (AAS) temel ilkesidir. Uyarılmış durumda kalan elektron bir süre sonra ( $10^{-8}$  sn) temel enerji seviyesine dönerek, absorpladığı enerjiyi ya doğrudan doğruya ya da ara seviye üzerinden ışık enerjisi olarak yayımlar.



Şekil 3.1. Atom ile enerji arasındaki etkileşmeler

Yayımlanan bu ışığın şiddetinin ölçümü ise Atomik Fluoresans Spektroskopisinin (AFS) temel ilkesini oluşturur. Ayrıca temel enerji seviyesinde bulunan elektron ısısal yolla uyarılabilir. Uyarılan bu elektron temel enerji seviyesine geçişinde ışımalar yapabilir. Bu ışımaların ölçümünde Emisyon (yayım) Spektroskopisinin (AES) temel ilkesini oluşturur.

Kuantum teorisine göre,  $h\nu$  enerjili bir ışın bir atom tarafından absorblanırsa, temel enerji seviyesindeki değerlik elektronu enerjisi daha yüksek olan kararsız enerji seviyesine geçer. Bu geçişe ait enerji miktarı;

$$E_i - E_o = \Delta E = h\nu \quad (3-1)$$

eşitliği ile verilir.  $E_i$  ve  $E_o$  sırasıyla uyarılmış ve temel enerji seviyeleri,  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  absorplanan ışığın frekansıdır. Genel olarak ışığın bir ortamda absorpsiyonu Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

$$I = I_o \exp(-k_\nu l) \quad (3-2)$$

Burada;  $I_o$  ve  $I$  sırasıyla ortama giren ve çıkan ışığın şiddeti,  $k_\nu$  frekansındaki ışığın absorpsiyon katsayısı ve  $l$  ışığın absorplandığı ortamın uzunluğudur. Nicel spektroskopik yöntemlerde absorpsiyon ( $A$ ) terimi tanımlanır.

$$A = \log I_o/I \quad (3-3)$$

Yukarıdaki eşitliklerden 3.4 eşitliği elde edilebilir.

$$\begin{aligned} A &= k_\nu l \log e \\ &= 0.4343 k_\nu l \end{aligned} \quad (3-4)$$

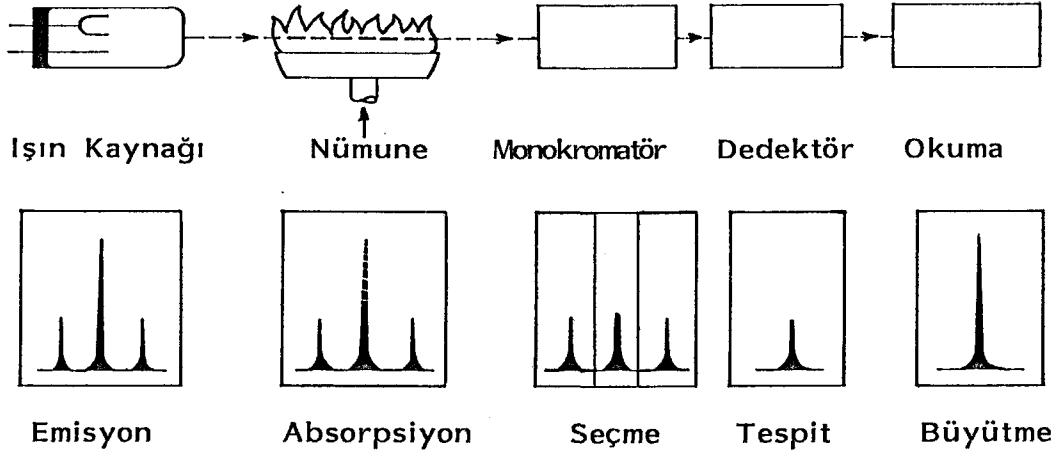
$k_v$  , alev içindeki  $1 \text{ cm}^3$  başına düşen absorplayıcı tanecik sayısı ile orantılı olduğundan absorbans da analiz edilen elementin konsantrasyonu ile orantılıdır.

Oda sıcaklığında ve hatta 3000 K'e kadar olan sıcaklıklarda, element atomlarının büyük bir kısmı temel enerji seviyesinde olduğundan AAS 'de temel seviyeden geçişler şiddetlidir. Temel seviyeden bir üst seviyeye olan bu rezonans geçişleri, AAS 'de tercih edilen ve en çok yararlanılan geçişlerdir.

Atomik Absorpsiyonda uyarmalar temel seviyeden yapıldığı için hatların seçimi oldukça kolaydır. Bu hat rezonans hattı olmaktadır. Rezonans hattının şiddetinin büyük olması, maksimum absorpsiyon göstermesi ve diğer hatlara göre spektral girişimlerden en az etkilenmesi nedeniyle bu hat seçilmelidir. Absorpsiyon hatları çok dar ( $10^{-5}$  nm) olmasına rağmen pratikte tüm spektral hatlar gibi bazı faktörlerin etkisiyle belirli bir genişliğe sahiptirler.

#### 3.4.2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ

Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri, prensip olarak diğer spektroskopik aletlere benzer. En önemli kısımları; analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan primer ışık kaynağı, nümunenin parçalanarak atomik buhar haline getirildiği absorpsiyon ortamı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü alıcı ve diğer elektronik devrelerdir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

i) Primer Işın Kaynakları : Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan ışık kaynaklarına ait emisyon hatlarının, absorpsiyon hattından çok daha dar olması istenir. Sürekli emisyon kaynaklarının kullanılması halinde, absorpsiyon hat ölçümünde, çok yüksek ayırıcılığa sahip monokromatör gereklidir. Bu durum, alet yapımını güçleştirmekte ve maliyeti artırmaktadır. Bu nedenle, dar emisyon hattı veren ışın kaynakları tercih edilmektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisindeki en önemli gelişme, Wals (1960) tarafından dar hatlı emisyon veren Oyuk Katot Lambalarının (Hollow-Cathode Lamp) primer ışın kaynağı olarak kullanılması ile olmuştur.

Oyuk katot lâmbası (HCL), bir metal anot ve silindirik biçiminde bir katot içeren cam çeperli bir lâbadır. Anot herhangi bir metalden, katot ise analiz elementinin çok saf metali veya

uygun bir alaşımından yapılmıştır. Lâmba düşük basınçlı (1-5 torr) bir asal gazla (argon veya neon) doldurulmuştur. Elektrod- lar arasına belirli bir gerilim (100-400 V) uygulandığında bir gaz boşalımı gözlenir. Katottan salınan elektronlar tarafından iyonlaşan asal gaz atomlarının katot yüzeyini bombardımanı ile katot maddesinin atomları ışına ortamına gelir. Bu atomlar gaz iyonları ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atom- lar, temel seviyeye dönerken karakteristik spektrumlarını yayarlar. Katot elementinin spektral hatları yanında, dolgu gazının karakteristik spektrumu da görülür. Bu lâmbalar çok ince hat spektrumu verirler ve bu ışınlar atomlar tarafından absorplanırlar. Lâmbaların emisyon şiddeti, akım şiddetiyle artar. Bu yolla duyarlılığın artırılabilieceği düşünülürse de mümkün değildir. Çünkü, akım şiddeti ile self-absorpsiyon ve doppler genişlemesi artarak duyarlılık düşer. Bu sebeple, uygun bir lâmba akımı seçilmelidir.

Herbir element analizi için değişik bir lâmba gereğinin güçlüğünü yenmek üzere çok elementli katot lambaları önerilmiştir. Bu lâmbaların pratikliği yanında, herbir elementin farklı sıcaklıklarda buharlaşması, asal gaz iyonlarının metal atomlarıyla yer değiştirmesi yüzeylerin küçük olması ve duyarlı- lıklarının düşük olması gibi birçok sakıncaları vardır.

Işın kaynağı olarak Elektropsuz Boşalım Lâmbaları (EDL), düşük basınç altında 1-2 mg tayin elementi ve asal gazla doldurulmuş kuvars veya cam tüpten oluşmuştur. Tüp yüksek frekans

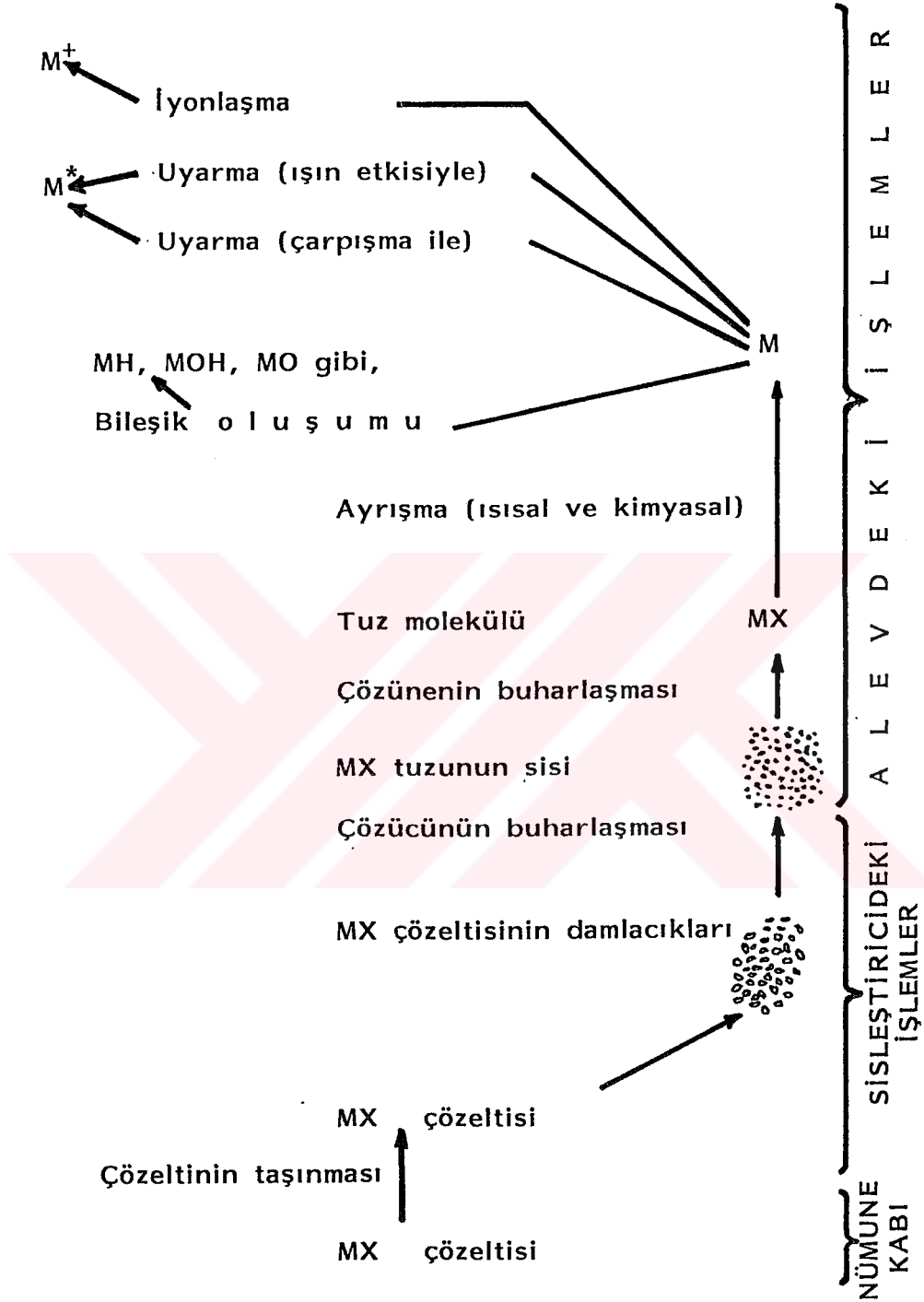
alanına yerleştirilir. Alan etkisiyle asal gazda sağlanan boşalmla oluşan elektronlar, element atomlarıyla çarpışarak uyarma gerçekleşir. Emisyon şiddetlerinin yüksek olması, kararlı boşalım vermesi ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi gibi üstünlükler gösterir.

Oyuk katot lambaları, elektrodsuz boşalım lâmbalarından başka ışık kaynağı olarak buhar boşalım lâmbaları, yüksek ışımali lâmbalar, alev ve sürekli ışın kaynakları kullanılabilir.

ii) Atomlaştırıcı : Atomlaştırıcıların görevi, nümunedeki bulunan molekül veya iyonlardan, analiz elementinin temel seviyede atomlarını oluşturmasıdır. AAS de bu işlem çok önemlidir. Çünkü atomlaştırıcının çalışma şartları, elementin atomlaşma oranını etkiler. Elementin atomlaşma oranı ise analizin duyarlılığını, kesinliğini ve tekrarlanabilirliğini belirleyen önemli bir faktördür.

Uzun yıllar, nümunenin atomlarına ayrışması için üzerinde en fazla çalışılan ve dolayısıyla en çok geliştirilen atomlaştırıcı alev olmuştur. Daha sonra geliştirilen alevsiz atomlaştırıcılar ise önem kazanmıştır.

a) Alevli Atomlaştırıcılar : Alevde, nümunenin atomlaştırılması için ilk işlem, çözelti halindeki nümunenin aleve püskürtülmesidir. sonra çözücü buharlaşarak, çözelti damlacıkları kurur. Çözücünün buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlıdır. Oluşan katı tanecikler alev sıcaklığına bağlı olarak çeşitli değişikliklere uğrar (şekil 3.3).



Şekil 3.3. Alevde oluşan olaylar (Ebdon, 1982)



Bu değişikliklerde organik bileşikler yanar, inorganik maddeler birbirleriyle veya alev gazları ile reaksiyon verir. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri ısı etkisiyle atomlarına ayrılır. Bu ayrışma olayı, bir denge reaksiyonu olup, buna paralel yürüyen birçok reaksiyonda söz konusu olduğundan alevdeki olaylar çok karışıktır.

Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka çeşitli yanma ürünleri de (  $\text{CO}_2$  ,  $\text{CO}$  ,  $\text{C}$  ,  $\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{O}_2$  ,  $\text{O}$  ,  $\text{H}_2$  ,  $\text{H}$  ,  $\text{OH}$  ,  $\text{NO}$  ,  $\text{N}_2$  , gibi ) vardır. Alevde sıcaklığa bağlı olarak denge reaksiyonlarında oluşan ürünler; atomlar, radikaller, iyonlar veya moleküller şeklinde olabilirler. Eğer incelenen metalik bileşiğin anyonu (X), alev ortamındaki başka bir denge reaksiyonunun sonucu olarak yüksek konsantrasyonlarda oluşursa, incelenen metalin (M) ısısal ayrışması, (  $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M} + \text{X}$  ) kütlelerin etkisi kanunu gereği azalır.

Ayrıca, alevde analiz elementinin atomlarının sayısı metal atomlarının iyonlaşması ile (  $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{e}^-$  ) veya metalin başka bir anyonla (Y) reaksiyon vermesiyle de (  $\text{M} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{MY}$  ) azalabilir.

Alevdeki atomlaşma olayı, sıcaklığa bağlı olduğu gibi alev bileşenlerinin kısmı basıncına da bağlıdır. Olumsuz yönde olan bu etki, uygun alev gazlarının seçimiyle giderilir. Uygun gaz karışımının seçiminde kimyasal reaksiyonlarda dikkate alınmalıdır. Gaz karışımı atom oluşumunu azaltıcı reaksiyonlar vermemelidir. Diğer taraftan sıcaklığa bağlı olan iyonlaşmaları önlemenin yolu

uygun gaz karışımının seçimidir. Sıcaklık öyle olmalıdır ki, hızla atomlaşmayı sağlamalı fakat iyonlaşma yapmamalıdır. Alevdeki atomlaşma olayını etkileyen diğer faktörler arasında, nümünün alevde kalma süresi ve alevin yanma hızı sayılabilir.

Analizin kesinliği ve doğruluğu için, alev optik yönden geçirgen olmalıdır. Yani, alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalıdır. Mümkün olduğunca atomlaşma nicel olmalıdır. Çünkü tam olmayan atomlaşma, yalnız daha az serbest atom oluşumuna sebep olmakla kalmaz, aynı zamanda ışık saçılmalarına yol açan katı ve sıvı taneciklerinin alev ortamında kalmasına da neden olur. Tam olarak ayrışmamış moleküller de analiz elementinin absorpsiyonuna ait olmayan ışık absorpsiyonuna sebep olurlar ki bu da ışık kaybı demektir.

Pratikte çeşitli türde alevli atomlaştırıcılar kullanılmaktadır. Bunlar iki genel başlık altında toplanabilir.

**Turbulent Yakıcılar :** Turbulent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar, başlığa ayrı ayrı taşınırlar. Karışma, alevin oluşturulduğu noktada olur. Bu tür yakıcılarda nümune çözeltisi yakıcının merkezinden yükselen kapiler borudan püskürtülerek doğrudan alev sis şeklinde verilir. Bu işlem yakıcı gaz yardımıyla olmaktadır. Toptan yakmalı yakıcılar (Total combustion burners) olarak ta bilinirler.

Turbulent yakıcılar yapım kolaylığı nedeniyle ucuzdurlar. Fakat oluşturdukları alevin, optik yönden homojen olmayışı,

absorpsiyon yolunun kısa ve yanma hızınının büyük oluşu gibi olumsuz yanları vardır. Sisleştirici ve alevin ayrı ayrı ayarlanamayışı da bir başka olumsuz yanlarıdır.

**Laminer Yakıcılar :** Laminer yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gaz, yakıcı başlığına gelmeden önce, karıştırma bölgesinde, nümune çözeltilisi ile homojen olarak karışarak bir aerosol oluşur. Bu aerosol aleve ulaşmadan önce, yolu üzerindeki levhalara çarpar. Böylece uygun büyüklükteki damlacıklar aleve ulaşırken, daha büyük olanları dışarı atılır. Ön karıştırmalı yakıcılar (premix burners) olarakta bilinen bu yakıcı türünde, çözeltilinin ancak %5-20 si aleve ulaşır. Bu yakıcılar, aleve ulaşan damlacık boyutu ve yanma hızı yönüyle iyi bir atomlaşma sağlar. Optik yönden homojendir. Sisleştirici ile alev ayarlarınının ayrı ayrı yapılması ve alev yolunun uzun oluşu olumlu yönleridir.

Nümunenin alev ortamına sevki bu iki yakıcı dışında, doğrudan da sağlanabilir. Bu amaçla plâtin halka ve plâtin kaplar kullanılmaktadır. Hg, As, Sb, Se, gibi bazı elementlerinde aleve verilmesi özel teknikler gerektirir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde en çok kullanılan alev türü, hava/asetilen karışımıdır. Bu alev, atomlaşma için uygun sıcaklık (2300 °C) ve kimyasal çevre oluşturur. Geniş bir spektral aralıkta optik geçirgenliği iyi olup 230 nm ye kadar absorpsiyonu önemsiz ve emisyonu da düşüktür. Alevede elementler oksitlerine dönüşür. Bu nedenle, kararlı oksit oluşturan

Al, Be, Si, B, V, W, Ti, Ta, Zr, Sc, Re, Nb gibi elementlerin atomlaşmalarını sağlayacak sıcaklığa ulaşamaz. Bu elementler için  $N_2O / C_2H_2$  alevi kullanılır. Emisyonu kuvvetli olan bu alev türü, yüksek sıcaklık (2750 °C) vermesi sebebiyle, diğer elementlerde iyonlaşmaya yol açar. İyonlaşma etkisi önlenemezse, emisyonu önlemek mümkün değildir. Patlama tehlikesi nedeniyle titiz çalışmayı gerektirir. Her şeye rağmen, kararlı oksit oluşturan elementlerin analizinde  $N_2O / C_2H_2$  alevinin üstünlüğü kesindir.

b) Alevsiz Atomlaştırıcılar : Alev yaygın kullanılan atomlaştırıcı olmasına karşılık, bazı analitik problemlerin çözümünde uygun değildir. Örneğin vakum UV bölgede çalışmaya, çok sınırlı eser element tayinine ve çok az nümune miktarının tayinine uygun değildir. Böyle durumlarda elektrotermal atomlaştırıcılar kullanılır.

Alevsiz atomlaştırıcıların yapımı zor ve pahalıdır. Ayrıca ikinci bir güç kaynağı gerektirirler. Bu yüzden fiziksel olarak büyük yer kaplarlar.

1959 yılında L'vov'un geliştirdiği grafit fırında, fırın elektriksel direnç ile ısıtılırken nümune doğru akım arkı ile atomlaştırılır (L'vov, 1961). En gelişmiş modellerinde  $10^{-14}$  -  $10^{-10}$  g lık miktarların tayin edilmesi mümkün olmuştur.

Bugün en yaygın kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı Massmann tipi grafit fırınlardır. Fırının uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımla (440 A) ısıtılır. Sıcaklık

programlanabilmektedir. Grafitin yanmaması için, ortamdan sürekli asal gaz veya  $N_2$  gazı geçirilir. Rutin işlerde kullanılmak üzere çeşitli tipleri geliştirilmiştir. Alev ve grafit fırınının bir karşılaştırılması Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1. Alev ve Grafit Fırınının Karşılaştırılması

A L E V	G R A F İ T F İ R İ N
Sürekli Atomlaşma	Geçici Atomlaşma
Nümunenin %10-20 si kullanılır	Toplam kütle kullanılır
Gerekli nümune miktarı 200 µl	Gerekli nümune miktarı 1 µl
Katılar için kısmen uygun	Katılara uygun
Nümune alev gazları ile seyrelir	Nümune seyrelmesi minimumdur
Nümune gazlarla ısıtılır	Nümune grafit fırın duvarları ve gazlarla ısıtılır
Yüksek sıcaklıkta kimyasal çevre karmaşıktır	Yüksek sıcaklıkta kimyasal çevre bağıl olarak basittir
Sıcaklık verilen gaz türü ve karışımıyla sabittir	Sıcaklık ayarlanabilir ve programlanabilir
Zemin girişimi düşüktür	Zemin girişimi yüksektir

Bunlardan başka nümunenin atomlaşmasında, oyuk katot prensibine dayanan atomlaştırıcı, doğru akım arkı, elektron bombardımanı ve laserden de yararlanılmaktadır.

iii) Monokromatör : Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde monokromatörün görevi çalışılan elementin analiz hattını, ışın

kaynağının yaydığı öteki emisyon hatlarından ayırmaktır. Spektroskopik yöntemler için, aletin kalitesi doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, AAS için bu o kadar önemli değildir. Yapılan araştırmalardan tüm elementler için 0.2 nm lik band genişliğinin yeterli olduğu görülmüştür (Feldman, 1970).

iv) Alıcı : AAS de ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmek için başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan gerilimi artıran bir çok emisyon katotlarından (dinot) oluşmuş bir vakum fotoseldir.

Alıcıdan gelen elektrik akımı elektronik bir devre yardımıyla yükseltilir, okuma ünitesine veya bir kaydediciye sinyal olarak verilir.

### 3.4.3. G İ R İ Ş İ M L E R

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, nicel tayinlerde nümunenin standartlarla karşılaştırılması yapıldığından bağıl bir yöntemdir. Bu nedenle nümunenin standart maddesinden farklı bir özellikte olması girişimlere yol açar.

AAS yönteminde karşılaşılan girişimleri kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin olmak üzere beş ayrı grupta incelemek uygun olur. Fiziksel ve kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel seviyedeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler direkt sinyale etki ederler.

Kimyasal girişim, analiz elementinin nicel olarak atomlaşmasını

önleyen herhangi bir bileşik oluşumuyla ortaya çıkar. Analiz elementinin zor eriyen veya güç atomlaşan kararlı bir tuzunun oluşumu, düşük atomlaşmaya yol açar. Ayrıca atomlaşma ortamında bulunan radikaller veya yabancı atomlar, analiz elementi ile reaksiyona girerek atomlaşma ortamında yeterli süre kalamazlar. Örneğin, kalsiyum tayininde, fosfat iyonlarının varlığı, kalsiyumun kararlı fosfat bileşiğinin oluşmasına yol açar. Bu da CaO den çok daha güç atomlaşır. Daha çok alevde karşılaşılan bir durum da, serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu oksitler (veya oksit radikalleri), hidroksitler (veya hidroksit radikalleri), karbürler veya nitrürlerin oluşmasıdır. Kimyasal girişimleri önlemek için, ya alev sıcaklığı artırılır, ya da alevin kimyasal çevresi değiştirilir. Kimyasal girişimlerin önlenmesi için uygulanan kimyasal yöntemler;

1- Nüme ve standart matriksleri benzetilir.

2- Girişim yapan anyon, ilâve edilecek bir başka katyonla bağlanır.

3- Tayin edilecek katyon, kompleks içinde tutulur.

Fiziksel Girişimler (Matriks Girişimleri), nüme ile standart çözeltilerinin fiziksel özellik (viskozite, yüzey gerilim, yoğunluk ve çözücü türü) farkından ileri gelir. Çünkü bu özellik farkları alevde sisleştirme verimini ve sıcaklığı etkiler, sonuçta atomlaşma kesri değişir. Nüme ve standart çözeltilerinin özellikleri birbirine benzetilirse bu girişim

giderilebilir. Nümune seyreltilerek ya da standart ekleme yöntemi kullanılarak önlenir.

İyonlaşma girişimi, yüksek sıcaklıklarda bazı elementlerin iyonlaşması sonucu meydana gelir. Atomlaştırıcılardan elementler sıcaklığa ve iyonlaşma gerilimine göre kısmen iyonlaşırlar. İyonlaşma sonucu temel seviyede bulunan atom sayısı azalır ve analiz elementinin sinyali beklenenden düşük olur. İyonlaşma girişimlerini önlemek için ya düşük sıcaklıkta çalışılır veya ortama kolay iyonlaşan bir element eklenerek ortamın elektron basıncı  $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$  dengesine göre ayarlanır ve analiz elementinin iyonlaşması önlenir.

Spektral girişimler, analiz elementinin absorpsiyon hattının, nümündeki başka elementin hattı ile çakışması halinde ortaya çıkar. Bu durumda sinyal büyür. Ayrıca çok elementli oyuk katot lâmbaları ile çalışılırken uygun yarı genişliği seçilmezse birden fazla elementin rezonans hattı dedektöre gelir.

Zemin girişimlerinin iki önemli kaynağı vardır. Birincisi; katı veya sıvı taneciklerinin sebep olduğu ışık saçılmaları, ikincisi; ışığın moleküller veya radikaller tarafından absorplanmasıdır. Her ikisinde, analiz elementinin absorpsiyonuna ait olmayan ışık azalmasına sebep olur. Sonuçta, gerçek olmayan sinyal artmaları olur. Alevde ışık saçılması, sisleştirmenin ve yanmanın iyi olmayışı nedeniyle ortaya çıkar. Alevde moleküller absorpsiyonun etkisi uzun süreden beri bilinmektedir. Bazen oluşan radikal analiz elementi ile aynı dalga boyunda absorpsiyon



yapar. Örneğin, hava / asetilen alevinde, baryumun rezonans hattı ile (553.6 nm) CaOH radikalinin bandı çakışır. Zemin absorpsiyonu, elektrotermal atomlaştırıcılarda, alevdekenden daha ciddi sorun yaratır.

Belirli bir dalga boyundaki atomik absorpsiyon ile, zemin girişimi nedeniyle ortaya çıkan absorpsiyonu birbirinden ayırt etmek için toplam absorpsiyon değeri ölçülür ve girişimlerden doğan absorpsiyon bundan çıkarılır. Zemin girişimlerini düzeltmek için en yaygın olarak kullanılan sürekli ışık kaynağı ile zemin düzeltme yöntemidir. Bu yöntemde, absorpsiyon ortamında önce primer ışık kaynağından gelen ışın, sonra da sürekli ışık kaynağından (döteryum veya halojen lâmba) gelen ışın geçirilir. Monokromatörden geçen ışınlar, aynı alıcıya düşer. Uygun elektronik devreler yardımıyla bu iki ışın karşılaştırılır ve düzeltilmiş sinyale çevrilir. Burada, primer ışık kaynağından gelen ışın hem analiz elementinden, hemde zemin absorpsiyonundan etkilenirken, sürekli ışık kaynağından gelen ışın sadece zeminden etkilenir. Ayrıca zemin değerinin düzeltilmesinde çift hat yönteminde kullanılmaktadır. Çift hat yönteminde önce, analiz elementinin rezonans hattında ölçüm yapılır. Bu ölçüm, analiz elementi ve zemin absorpsiyonlarının toplamıdır. İkinci ölçüm, analiz elementinin absorpsiyon yapmadığı rezonans hattına çok yakın ( ~ 1-2 nm farklı ) bir dalga boyunda yapılır. Bu ölçüm zemin absorpsiyonudur. Birinci ölçüm ile ikinci ölçüm arasındaki fark, düzeltilmiş değerdir.

Son yıllarda Zeeman etkisinden de yararlanılarak zemin değeri düzeltilmesi yapılmaktadır. Kuvvetli manyetik alan etkisinde kalan bir atomik spektral hattın 3 bileşene ayrılması zeeman etkisi olarak bilinir. Normal zeeman etkisinde oluşan 3 bileşenden ortadaki  $\pi$  bileşeni, yandakiler  $\sigma^-$  ve  $\sigma^+$  bileşeni olarak bilinir.  $\pi$  bileşeni, manyetik alan yok iken oluşan atomik spektral hatla aynı dalga boyunda olup, manyetik alan yönüne paralel yönde polarize olmuştur.  $\sigma^-$  ve  $\sigma^+$  bileşenleri,  $\pi$  bileşeninden eşit uzaklıktaki dalga boylarında simetrik ve manyetik alan yönüne dik yönde polarize olmuştur.  $\sigma$  bileşenlerinin dalga boyu kaymaları, uygulanan manyetik alanın akı yoğunluğu ile orantılıdır.

Zeeman etkisi ile, AAS de zemin düzeltme işleminde, ışık kaynağına yeterli güçte manyetik alan uygulanarak  $\sigma$  bileşenleri absorpsiyon ortamında oluşan atomik buharla ilgili absorpsiyon hattının oldukça dışındaki dalga boylarına kaydırılır.  $\sigma$  bileşenleri, zemin absorpsiyonuna sebep olan türler tarafından absorplanırken,  $\pi$  bileşeni analiz elementinin ve zeminin absorpsiyonundan etkilenir.  $\sigma$  ve  $\pi$  bileşenleri için ayrı ayrı absorpsiyon ölçümleri alınır. Elde edilen absorpsiyon değerleri arasındaki fark düzeltilmiş değerdir.

#### 3.4.4. DUYARLIK VE GÖZLENEBİLME SINIRI

Duyarlık, %1 absorpsiyona (ya da 0.0044 absorpsiyona) karşılık gelen konsantrasyon olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyon

spektroskopisi yönteminde bazı etkenler analitik duyarlılığı etkiler.

Analitik yöntemleri karşılaştırmak için gözlenebilme sınırı kavramı daha yararlıdır. Çünkü bu kavram, duyarlılığı belirleyen etkenlerin yanında, zemin değerini belirleyen etkenleri de içermektedir.

AAS de gözlenebilme sınırı, %95 ihtimaliyetle tespit edilebilen en küçük element konsantrasyonu ( $\mu\text{g/ml}$ ) veya miktarı (g) olarak tanımlanır. Welz'e (1976) göre bu gözlenebilme sınırı yakınındaki konsantrasyonda yapılan en az 10 ölçümün standart sapmasının 2 katına karşılık gelen konsantrasyon olarak bulunur. Chakrabarti (1970) ve Price (1979) de aynı yolla bulmayı önerirken, Kaiser (1967) 3S e karşılık gelen konsantrasyon olarak vermektedir. Ebdon (1982) ise,

$$X = \bar{X}_k + 2S_k \quad (3-5)$$

ifadesiyle verilmektedir.  $\bar{X}_k$ , kör deneme ölçümlerinin ortalaması,  $S_k$ , kör deneme ölçümlerinin standart sapmasıdır. Bu ifade ile bulunan X ölçü değerine karşılık gelen konsantrasyon, gözlenebilme sınırı olarak bulunur.

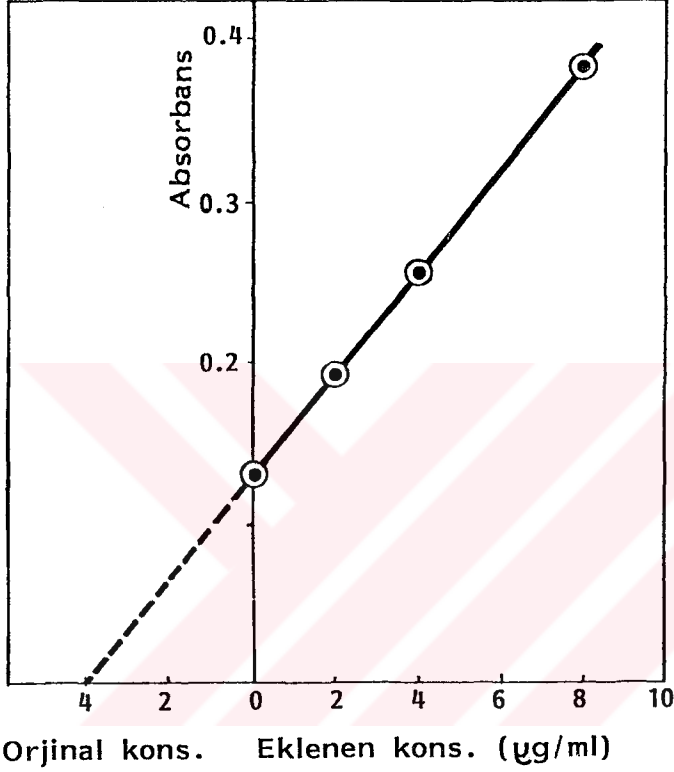
### 3.5. AAS İLE ESER ELEMENT ANALİZİ

AAS de elementlerin nicel analizi standartlar ile karşılaştırılarak yapılır. Bu sebeple AAS bağıl bir yöntemdir. Standartlar ile nünunelerin absorbanları ölçülür ve karşılaştırılarak nünunelerin konsantrasyonları hesaplanır. Absorbans değerlerinin konsantrasyona karşı grafiği çizildiğinde elde edilen

çalışma eğrisinin teorik olarak sıfırdan geçen doğrusal bir çizgi olması gerekir. Birçok metaller için gerçek çalışma eğrisi 0.5 absorbansa (yaklaşık %70 absorpsiyon) kadar doğrusaldır. Maksimum duyarlık için standartlar, analiz elementinin içinde bulunduğu matriks içinde hazırlanmalıdır. Bu, matriksin tam olarak bilinmesiyle gerçekleştirilir. Matriksin tam olarak bilinmesi her zaman mümkün olmayabilir. Böyle durumlarda yeterli duyarlık için, nümune seyreltilir ve skala genişletmesi uygulanır. Bu da yeterli olmazsa "Standart Ekleme Yöntemi" kullanılır. Bu yöntemde, incelenen çözeltilerden en az üç olmak üzere uygun sayıda ve belli hacimde nümune alınır. Bunlardan biri hariç diğerlerine bilinen çeşitli miktarlarda çalışılan element eklenir. Çözeltilerin analizi yapılır ve orjinal nümuneye eklenen element miktarına karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğe alınır.

Elde edilen eğri sıfır absorbans değerine ekstrapole edilir ve konsantrasyon eksenini kestiği nokta orjinal nümunedeki element konsantrasyonu olarak bulunur (Şekil 3.4). Eklenen miktarlar o şekilde olmalıdır ki, birinci ekleme için elde edilen sinyal orjinal nümune sinyalinin yaklaşık iki katı olmalıdır. Yöntemin aksayan yönleri vardır. Işık saçılma etkisinden veya spesifik olmayan moleküler absorpsiyondan dolayı ortaya çıkan hatalar bu yöntemin kullanılması ile düzeltilemez. Nümune içinde kimyasal girişim yapabilecek maddelerin az miktarda bulunması bile hata oluşturabilir.

Kısaca değindiğimiz bu yetersizlikler eser element analizlerinde daha da büyükmektedir.



Şekil 3.4. Standart Ekleme Yöntemi

Eser element miktarı, değişik şekillerde tanımlanmaktadır. Çok genel olarak, ppm veya ppb seviyesindeki element konsantrasyonları olarak tanımlanabilmektedir. Bu değer miktar olarak 1 µg veya 1 µg ın altındadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde eser element terimi 0.100 absorbanstan daha küçük

sinyal veren element konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır (Welz, 1976). Eser element analizi terimi ise, büyük miktardaki bileşenlerden ibaret olan matriks içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır.

Eser element analizi yapılacak olan nümunenin analize hazırlanması genellikle bir veya birkaç ön işlemi gerektirir. Nüme katı ise çözme, eritiş ve kül etme yöntemlerinden birisi uygulanır. Daha sonra nümunenin yanında bulunan maddelerin etkisinin (matriks etkisi) giderilmek istenirse uygun ayırma işlemleri yapılır ve düşük gözlenebilme için nüme türüne ve miktarına göre seçilen bir zenginleştirme yöntemi kullanılır. Bu yöntemler analizin amacına göre seçilir.

### 3.6. NÜMUNE HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Nüme hazırlama yöntemleri, büyük ölçüde kullanılacak analiz yöntemine ve incelenecek elementlere bağlıdır.

Organik kökenli doğal maddeler heterogen bir yapıya sahip olduklarından karışımdaki maddelerden herbiri aynı miktarda metal ihtiva etmez. Bu yüzden metallerin tayinleri için nümunenin homojen olması zorunludur. Organik kökenli doğal maddelerin homojenlendirilmesi organik yapının parçalanarak metalin izole edilmesi ile sağlanır (Cowley, 1978; FAO, 1980).

### 3.6.1. ORGANİK YAPININ PARÇALANMASI

Organik kökenli doğal maddelerde, eser element analizi için uygulanan yöntemlerin çoğu nümunedeki organik yapının parçalanması esasına dayanır. Organik yapının parçalanması için seçilecek yöntem, organik maddenin niteliğine, ihtiva ettiği organik bileşenlere, tayin edilecek metale ve bu metalin tayin yöntemine bağlıdır (Gorsuch, 1970).

Organik yapının parçalanması için genel olarak kuru ve yaş yöntem diye iki gruba ayrılan çeşitli yöntemler uygulanmaktadır.

#### i. KURU KÜL ETME YÖNTEMİ

Kuru kül etme (Dry ashing) yöntemi, havanın oksijeni yardımıyla 400 °C - 700 °C arasında organik maddenin yakılıp kül edilmesi ilkesine dayanır. Kül etme işlemi normal basınçta açık fırınlarda hava ile yapıldığı gibi, yüksek basınçta bombalarda oksijen ile de yapılmaktadır.

Kuru kül etmenin basit olması, daha büyük miktarlardaki nümünelerle çalışma kolaylığı, az bir dikkat gerektirmesi ve kullanılan reaktiflerden gelebilecek kirlenme ihtimalinin oldukça düşük olması gibi üstünlükleri vardır. Bununla birlikte en büyük sakıncası buharlaşma kayıplarının çok olmasıdır. Buharlaşmaya ilâveten kroze yüzeyi ve tam yanmamış karbonlu maddeler üzerine adsorplanarak kayba uğrama ihtimalinin olmasıdır (AMC, 1960; Gorsuch, 1962; Tölg, 1974; Koch-Koch, 1974).

Buharlaşma kayıplarının büyüklüğü; kül etme sıcaklığı, kül etme için gerekli süre ve nümunedeki elementin kimyasal bileşimine bağlıdır. Gıdalarda bulunan bu eser elementlerin kimyasal bileşimleri hakkında yeterli bilgiler yoktur. Buharlaşma kayıplarını önlemek için uygun bir sürede kül etme sıcaklığı mümkün olduğu kadar düşük tutulmalıdır. Genel eğilim sıcaklığın 450 °C - 550 °C arasında tutulmasıdır (Hanson, 1973; Horwitz, 1980). Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda canlı dokularda 700 °C - 800 °C kül etme sıcaklığında bile kurşun ve kadmiyum dahil bir çok eser elementin kayba uğramadığı rapor edilirken, bazı deniz ürünlerinde 50 °C - 90 °C sıcaklıklarda dehidratasyon esnasında kadmiyum ve kurşun bileşenlerinin kaybolduğu belirtilmiştir (Koirttyohan ve Hopkins, 1976; Feinberg ve Ducauze, 1980). Bu buharlaşma olayı, nicel bir formüle bağlanmadığı gibi buharlaşma derecesi konusunda da araştırmacılar arasında birlik yoktur.

Bazı araştırmacılar, düşük sıcaklıkta aşırı kül etme süresinden sakınmak, buharlaşma ve adsorplama neticesi ortaya çıkabilecek kurşun ve kadmiyum kayıplarını önlemek için başlangıçta nümuneyi bir miktar sülfirik asit, fosfatlar, potasyum nitrat-sodyum nitrat, nitrik asit, magnezyum nitrat, magnezyum asetat gibi "kül etme yardımcıları" kullanmışlardır (Gorsuch, 1959; Baker ve Smith, 1974; Friend ve Smith, 1977; Heanes, 1981; Ritter, 1982; Thornburg, 1982).



Tarafımızdan yapılan bir çalışmada; kül etme yardımcılarında kullanarak biri 450 °C de kül etmeyi öngören İngiliz Standardı, diğeri 550 °C de kül etmeyi öngören Amerikan Standardı kullanılarak fındık ve çay nünunelerinde bazı eser elementlerin kayıpları incelenmiştir (Gündüz ve ark., 1980). Çay nünunelerine bilinen miktarlarda kurşun ve kadmiyum katılarak bunların tekrar kazanılma oranları (Recovery) tespit edilmiştir. Bunlardan sadece kurşun için 450 °C sıcaklıkta H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kül etme yardımcı kullanıldığında kabul edilebilir sonuçlar elde edilmiştir.

Civa ise oda sıcaklığında bile uçucu olduğundan kuru kül edilmesi söz konusu değildir.

#### ii. YAŞ YÜKSELTGEME YÖNTEMİ

Yaş yükseltgeme (wet oxidation) yönteminde ise, asit veya asitlerin belirli karışımları kullanılarak organik yapı parçalanır. Bu yöntemin; çok sayıda nünuneye uygulanabilmesi, oldukça hızlı yapılabilmesi ve hem buharlaşma hemde kalıcı kayıplarının çok az olması gibi temel üstünlükleri vardır. Bununla birlikte büyük miktarlardaki nünunelere uygulanamayışı, tehlike açısından devamlı kontrolün istenmesi ve nispeten büyük hacimde reaktiflerin kullanılması neticesi nünunenin kirlenme ihtimali gibi sakıncaları vardır (AMC, 1960; Anderson, 1972; Adrian, 1973; Friend ve ark., 1977).

Yaş yükseltgemeler normal olarak Kjeldahl veya konik balonlarda yapılır.

Kab üzerinde kalmayı ortam ve buharlaşma kayıplarını azaltmak için sıvı şartlar ve nispeten düşük sıcaklık kullanılarak uygulanır.

Yükseltgeme reaktifleri olarak genellikle nitrik asit, sülfirik asit, perklorik asit ve hidrojen peroksit kullanılır. Bu reaktiflerin kendine mahsus bazı üstünlükleri vardır;  $\text{HNO}_3$  nispeten düşük sıcaklıkta ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) kaynadığı için reaksiyon tamamlanmadan önce buharlaşma eğilimindedir. Bu durum onun yararlılığını sınırlı hale getirir. Nitrik asitin bu üstünlüğü kalan fazla asidin istendiğinde tayininden önce kolaylıkla uçurulabilmesidir. Genellikle metalik elementler nitrik asitle çözünebilen tuzlar oluştururlar. Fakat organik yapının hepsi sadece bu asitle parçalanamaz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çok daha yüksek sıcaklıkta ( $338\text{ }^\circ\text{C}$ ) kaynar ve parçalama karışımının kaynama noktasını yükseltmek için kullanılır. Sülfirik asit kaynama noktasında organik maddeleri yavaş yavaş yükseltger. Yüksek kaynama noktasına sahip olmasından dolayı tayin edilecek çözültiden uzaklaştırmak çok zordur. Diğer bir sakıncası toprak alkali metallerle çözünmeyen tuzlar oluşturmasıdır. Bu gibi çökelekler diğer elementlerin eser miktarlarını adsorbe etme eğilimindedirler (Gorsuch, 1970). Keza birçok yükseltgeyici karışımlar  $\text{HClO}_4$  ihtiva ederler. Bu asidin %72 liği su ile  $203\text{ }^\circ\text{C}$  de kaynayan azeotropik karışım oluşturur. Perklorik asidin avantajları, karbonlaşmaya engel olması, suda çözünebilen bozunma ürünlerini oluşturması, kontrollü asit konsantrasyonuyla geniş bir yükseltgeme potansiyel alanı sağlamasıdır. Ancak

reaksiyon sırasında kararsız kloratların oluşumu tehlike yaratabilmektedir. Mükemmel bir yükseltgeyici olmasına rağmen patlama tehlikesi olduğu için daha az tercih edilmektedir.

Nitrik asit, sülfirik asit, perklorik asit veya bunların karışımlarına yardımcı olarak da hidrojen peroksit, potasyum permanganat gibi kuvvetli yükseltgenler de kullanılmaktadır. Gıda ve bitki numunelerinin çözülmesi için genellikle bu reaktiflerin belirli oranlardaki ikili ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ,  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  ,  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  ) veya üçlü ( $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) karışımları kullanılmaktadır.

### 3.6.2. DERİŞTİRME VE AYIRMA YÖNTEMLERİ

Gıda maddelerinde, elementler genellikle eser miktarlarda bulduklarından, incelenen elementleri matriks etkisinin doğurabileceği girişimlerden kurtarmak amacıyla ayırma ve daha iyi bir duyarlık için deriştirme işlemlerine ihtiyaç duyulabilir.

Matriks, karşımıza inorganik (Metalik tuzlar, metaller, su ve sulu çözeltiler), organik (Biyolojik numuneler) veya hem inorganik hem de organik karakterli olarak çıkar. Eğer matriks, eser element analizinde engelleyici etki göstermez ve içindeki eser element konsantrasyonu, tayin için yeterli ise bu matriks uygun bir ortamdır. Bu özellikleri taşımayan matriks uygun ortam değildir. AAS için uygun olmayan matriksler, eser element analizine çeşitli şekillerde etki ederek yeterli duyarlık sağlanmasını ve doğruluğu önler. Eser element konsantrasyonu tayin sınırının

altında ise gözlenebilir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiz elementini gerek uygun matriks içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirme amacıyla önderiştirme - ayırma işlemleri uygulanır. Bu önderiştirme - ayırma işlemlerinin eser element analizindeki üstünlükleri şöyle sıralanabilir.

1. Eser element konsantrasyonu artırılarak, duyarlık ve tayin kapasitesi artar.

2. Standartlar ile nümune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü bu işlemle analiz elementi bilinen matriks içine alınmıştır. Bunun sonucu maksimum duyarlığa ulaşılırken, doğruluk da artar.

3. Tayini yapılacak element uygun matrikse alındığından matriksten gelebilecek girişimler giderilmiş olur.

4. Büyük nümune miktarları ile çalışılabildiğinden, nümunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

5. Seçimlilik artar.

6. Zemin değer girişimleri azalır.

Önderiştirme - ayırma yönteminin seçiminde aşağıdaki bilgiler göz önüne alınmalıdır.

1. Nümunenin büyüklüğü (Hacim veya kütle bakımından),
2. Analiz edilecek nümune sayısı,
3. Eser elementin türü,
4. Eser elementin sayısı,
5. Ayırmayı izleyen tayin yöntemi,
6. İstenen kesinlik,

7. Laboratuvar imkânları, maliyet ve ayırma için istenilen süre.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan başlıca yöntemler aşağıda incelenmiştir.

#### **i. Elektroanalitik Zenginleştirme**

Elektroliz ile çeşitli çözeltilerden ağır metallerin kazanılması eser miktarlar için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektroanalitik olarak olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ile maddemizin bileşimine, elektrodların şekline, elektroliz hücresinin türüne ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır. Potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin çok iyi seçimlilik ve elementin biriktirildiği grafit elektrodların doğrudan atomlaşma ortamına konulabilmesi gibi üstünlükler gösterdiği belirlenmiştir (Çağlar, 1980). Aynı çalışmada, elementlerin birlikte biriktirilebilmesi için elektroliz süresinin uzun tutulması gerektiği, ancak bunun AAS için olumsuz etkileri de birlikte getireceği açıklanmıştır.

#### **ii. İyon Değiştirme Yöntemi ile Zenginleştirme**

İyon değiştirme, seçimliliğin iyi ve kullanılma alanının geniş olması sebebiyle eser analizde uygulanmaktadır. İyon değiştirici seçiminde; fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, kimyasal ve fiziksel etkilere karşı direnci dikkate alınır.

### iii. Çökelek Yüzeyinde Adsorpsiyonla Zenginleştirme

Eser element analizinde, doğrudan çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemleri kullanılabilir. Doğrudan çöktürmede, daha çok matriks çöktürülürse de eser elementin sürüklenmesi gibi sakıncası vardır ve pek kullanılmaz.

Çökelek yüzeyinde adsorpsiyon daha yaygındır. Bu yöntemde eser element, oluşturulan büyük yüzeyli bir çökelek üzerine adsorplanarak matriksten kurtulur. Çöktürücü olarak, Cu-oksinat, Cu-kupferrit, metal sülfürler ve metal hidroksitler kullanılabilir.  $\mu\text{g}$  seviyesinde ve altında iyi sonuç verir.

Son yıllarda aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonla zenginleştirme yöntemi de kullanılmaktadır (Elçi, 1983).

### iv. Çözücü Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Çözücü ekstraksiyonu, AAS ile eser element analizinde en yaygın kullanılan önderiştirme - ayırma yöntemidir. Bu çalışmada çözücü ekstraksiyon yöntemi kullanıldığından ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir.

Eser elementler, şelât oluşturabilen özel organik bileşiklerle uygun pH'larda sağlam kompleksler meydana getirip, bu komplekslerin su ile karışmayan organik çözücüler içinde ekstraksiyonu ile deriştirilebilir. Yukarıda belirtilen genel üstünlükleri yanında çalışma tekniğinin basit, ucuz, zaman ve malzeme israfının az olması gibi avantajlar da sağlar. Ayrıca, organik çözücüler içerisine alınmış olması sebebiyle duyarlılığı artırıcı etkiye de sahiptir.

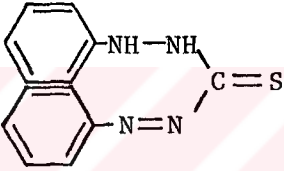
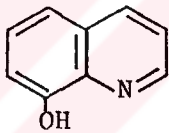
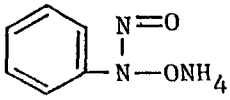
Sulu fazdan, organik faza metal iyonlarının alınmasında yaygın olarak şelât yapıcı reaktifler kullanılmaktadır. Kompleksleştirici seçimindeki en önemli etken, geniş bir pH aralığında analiz edilecek elementin tamamının kompleks oluşturabilmesidir. Böylece pH ayarlamalarındaki küçük kaymalardan dolayı herhangi önemli bir hata oluşmaz. Birçok metalin deriştirilmesinde en çok kullanılan kompleksleştiriciler olarak 8-hidroksi kinolin, difeniltiokarbazon (ditizon), sodyum dietilditiyokarbamat, amonyum prolidin ditiyokarbamat sayılabilir. Bu reaktiflerin bazılarının formülleri Tablo 3.2 de verilmiştir.

Gıdalarda ve bitkilerde eser elementlerin komplekslerini oluşturmak için kullanılan reaktifler içinde ditiyokarbamatların özel bir yeri vardır. Çünkü, kompleksleştirme ve ekstraksiyon pH'larını uygun seçerek karışık bir nümuneden istenilen elementleri ayırabilir ve deriştirebilir (Koch, 1974). APDC ile otuz kadar elementin kompleksleştirilebileceği belirtilmektedir (Lakanen, 1966; Malissa ve Schoffman, 1955).

Ekstrakte edici organik çözücü olarak ise en çok 4-metil-2-pentanon (veya metil izobutil keton, MIBK), kloroform, n-butil asetat, 2-heptanon kullanılmaktadır (Lemonds ve McClellan, 1973; Everson ve Parker, 1974).

Oluşturulan metal komplekslerini ekstrakte etmek için kullanılan çözücü bazı özelliklere sahip olmalıdır. Bunlar, istenen metal kompleksini ekstrakte edebilmek, sulu çözelti ile karışmaması, emülsiyon oluşturmaması, iyi yanma özelliklerine

**Tablo 3.2.** Genellikle çözücü ekstraksiyonda kullanılan bazı şelatlama reaktifleri

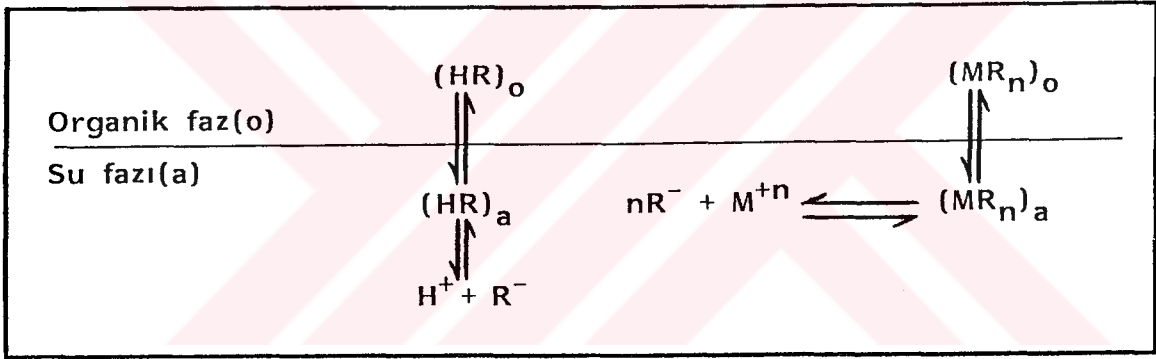
<u>Kısaltılmış İsim</u>	<u>Yapı Formülü ve Kimyasal İsim</u>
APDC veya APCD	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{N} - \text{C} - \text{SNH}_4 \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ <p>Amonyum pirrolidin ditiyokarbamat (Amonyum pirrolidin-N-karboditiyoat)</p>
NaDDC	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N} - \text{C} - \text{SNa} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>Sodyum dietil ditiyokarbamat</p>
Ditizon	 <p>Difeniltiyokarbazon</p>
Oksin	 <p>8-Hidroksikinolin</p>
Kupferon	 <p>Amonyum-nitroso-hidroksilamin</p>

sahip olması ve atomik absorpsiyon duyarlılığının sulu çözeltideki metal iyonuna göre daha fazla olması gibi özelliklerdir. Metal-organik kompleksleri su fazından metil izobutil ketonla ekstrakte edilerek yaklaşık 40 ve kloroformla ekstrakte



edilerek 50 katı deriştirmek mümkündür. Ancak, kloroform çözeltilerinin aleve doğrudan gönderilmesi uygun olmadığından, sülfirik asit ve nitrik asitle kül edilir. Kalıntı su-aseton karışımında çözüldükten sonra aleve gönderilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, çözünen maddenin birbirinde karışmayan iki çözücü arasında dağılımı esasına dayanan bir yöntemdir. Metal-şelât ekstraksiyon sisteminde, organik faz ile sulu faz arasında, metal komplekslerinin dağılma oranı dört ayrı denge durumuyla ilgilidir (şekil 3.5). Bunlar;



şekil 3.5. Metal-şelât ekstraksiyon sisteminde denge

1. İki faz arasındaki kompleksleştiricinin dağılma dengesi:



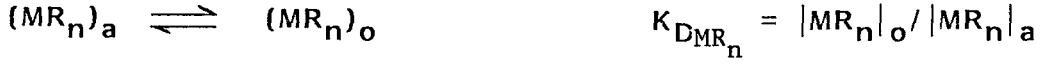
2. Bu kompleksleştiricinin sulu fazda iyonlaşma dengesi:



3. Metal kompleksinin oluşum dengesi:



4. İki faz arasındaki metal kompleksinin dağılıma dengesi:



$K_{DHR}$  ve  $K_{DMR}$ , kompleksleştiricinin ve metal kompleksin iki iki faz arasındaki dağılıma katsayılarıdır.  $K_a$  kompleksleştiricinin iyonlaşma sabiti ve  $K_f$  ise kompleksin oluşum sabitidir.

Metalin iki faz arasındaki dağılıma oranı  $D$  ise şu bağıntı ile verilir.

$$D = \frac{|MR_n|_o}{|MR_n|_a + |M^{+n}|_a}$$

Yukarıdaki eşitliklerde gösterilen denge bağıntılarını toplanıp bazı basitleştirmeler yapıldığında;

$$D = \frac{K_{DMR} K_f K_a^n}{K_{DHR}^n} \left| \frac{|HR|_o}{|H^+|} \right|^n = K \left| \frac{|HR|_o}{|H^+|} \right|^n$$

yazılabilir.

Görüldüğü gibi dağılıma oranı sulu fazın pH'sına ve kullanılmamış kompleksleştirici madde miktarına bağlıdır.  $K$ , ekstraksiyon sabitidir. Çözücü ekstraksiyonunda deney parametreleri değiştirilerek istenilen elementin herbir fazdaki miktarları ayarlanabilir.

#### v. Soğuk Buhar Yöntemi

Civa oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tek metaldir. Civanın buhar basıncı 20 °C de 0.0016 mbar dır. Civanın diğer bir özelliği de buhar fazının civa atomlarından oluşmasıdır. Bu ayrıcalıkları sayesinde civa atomik absorpsiyon spektrofotometresinde

alevli veya alevsiz atomlaştırıcıya gerek kalmadan tayin edilebilmektedir. Alevli veya alevsiz civa analizlerinde gözlenebilme sınırı 10 µg/ml'in altına düşmemektedir. Bunun sebebi civanın buhar basıncının ve difüzyon hızının yüksek oluşudur. Gözlenebilme sınırını düşürmek ve moleküler absorpsiyon, saçılma gibi tayinlerde karşılaşılan en önemli girişimlerin önüne geçmek için soğuk buhar yöntemi uygulanmaktadır. Burada çözeltide bulunan Hg(II) asitli ortamda SnCl<sub>2</sub> veya NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile elementel civaya dönüşür ve oluşan elementel civa atomları bir asal gaz veya hava akımı gibi taşıyıcı gazla absorpsiyon hücresine gönderilir. Atomların absorpsiyon ortamında daha uzun süre kalmasını temin için grafit küvet veya alev yerine 10-15 cm uzunluğunda ve iki ucuna kuvars pencereler takılmış cam hücreler kullanılmaktadır.

Bu yöntem ilk kez Poluetkov ve Vitkun (1963) tarafından 1963 de Rusça bir dergide yayınlanmıştır. Ancak bu tarihten beş yıl sonra Hatch ve Ott (1968)'un, analitik kimyadaki yayınlanan çalışmalarını ile civa analizi için yeni bir teknik olarak ilgi çekmeye başlamıştır. Yetmişli yıllardan beri de soğuk buhar civa analiz sistemleri atomik absorpsiyon aletinin aksesuarı olarak satılmaktadır (Kahn, 1971).

Bu yöntemde 1 ppb miktarındaki civayı kolayca tayin edebilmek mümkündür, ayrıca daha önce belirtildiği gibi matriks girişimlerin önüne de geçilmiş olur. Bundan başka analizde fazla miktarda nümune hacmi ile çalışıldığından, analiz edilebilir civa

sınırı nümunedeki civa konsantrasyonundan çok nümuneden alınacak miktar ile ilgilidir. Düşük civa miktarlarının analizi gerek çevre kimyası, gerekse biyolojik çalışmalar gerekse jeolojik çalışmalar açısından büyük önem taşımaktadır.



## 4. DENEY KISIM

### 4.1. REAKTİFLER VE STANDART ÇÖZELTİLER

Denemelerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup (A.R.grade) MERCK ve BDH firmalarından temin edilmiştir.

1. Nitrik asit, %65, 1.40 g/ml

2. Perklorik asit, %70, 1.67 g/ml

3. Sülfirik asit, %96, 1.84 g/ml

4. Hidroklorik asit, %37, 1.19 g/ml

5. Hidrojen peroksit, %30, 1.11 g/ml

6. Amonyak, %25, 0.91 g/ml

7. Potasyum permanganat çözeltisi (%10); 10.0 g  $KMnO_4$  su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

8. Hidroksilamin çözeltisi (%10); 10.0 g  $NH_2OH.HCl$  su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

9. Kalay-II-klorür çözeltisi (%10); 10.0 g  $SnCl_2$  2M  $HCl$  de çözülerek aynı asitle 100 ml'ye tamamlanmıştır.

10. Metil izobutil keton (MIBK), spektral saflıkta.

11. Amonyum pirrolidin ditiyokarbamat (%2); 2.0 g APDC su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. 10 ml MIBK ile iki defa ekstrakte edilerek safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Günlük hazırlanıp buzdolabında saklanmıştır.

12. Sitrat tamponu (1.2 M sodyum sitrat ve 0.7 M sitrik asit); 80.9 g sitrik asit ve 176.4 g sodyum sitrat suda çözülerek 0.5 litreye tamamlanmıştır. Ayırma hunisine aktarılıp üzerine 10 ml %2 APDC ve 20 ml MIBK konularak 3 dakika çalkalanmıştır. Bu işlem, tamponu kontaminantlarından kurtarmak amacıyla üç kez tekrarlanmıştır.

13. Kurşun Stok Çözeltisi (1000 µg Pb/ml), 1.5985 g  $Pb(NO_3)_2$  8.7 ml  $HNO_3$  çözülüp su ile 1.0 litreye tamamlanmıştır.

14. Kadmiyum Stok Çözeltisi (1000 µg Cd/L); 2.7444 g  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  8.7 ml  $HNO_3$  de çözülüp su ile 1.0 litreye tamamlanmıştır.

15. Civa Stok Çözeltisi (1000 µg Hg/ml); 1.0798 g  $HgO$  minimum hacimde (1+1)  $HCl$  de çözülüp su ile 1.0 litreye tamamlanmıştır.

Hazırlanan stok çözeltiler polietilen şişelerde saklanmıştır. Stok çözeltilerden istenen konsantrasyonlarda standart çözeltiler deneyden hemen önce seyreltilerek hazırlanmıştır. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında tümü cam olan destilasyon cihazında iki kez destillenmiş su kullanılmıştır.

#### 4.2. A L E T L E R

Bu çalışmada Perkin-Elmer Model 103 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır. Sinyaller Perkin-Elmer Model 56 kaydedici ile alınmıştır.

Işık kaynağı olarak tek elementli oyuk katot lambaları kullanılmıştır.

Civanın alevsiz atomik absorpsiyon ölçümleri için Perkin-Elmer Civa analiz sistemi Model 303-0832 kullanılmıştır.

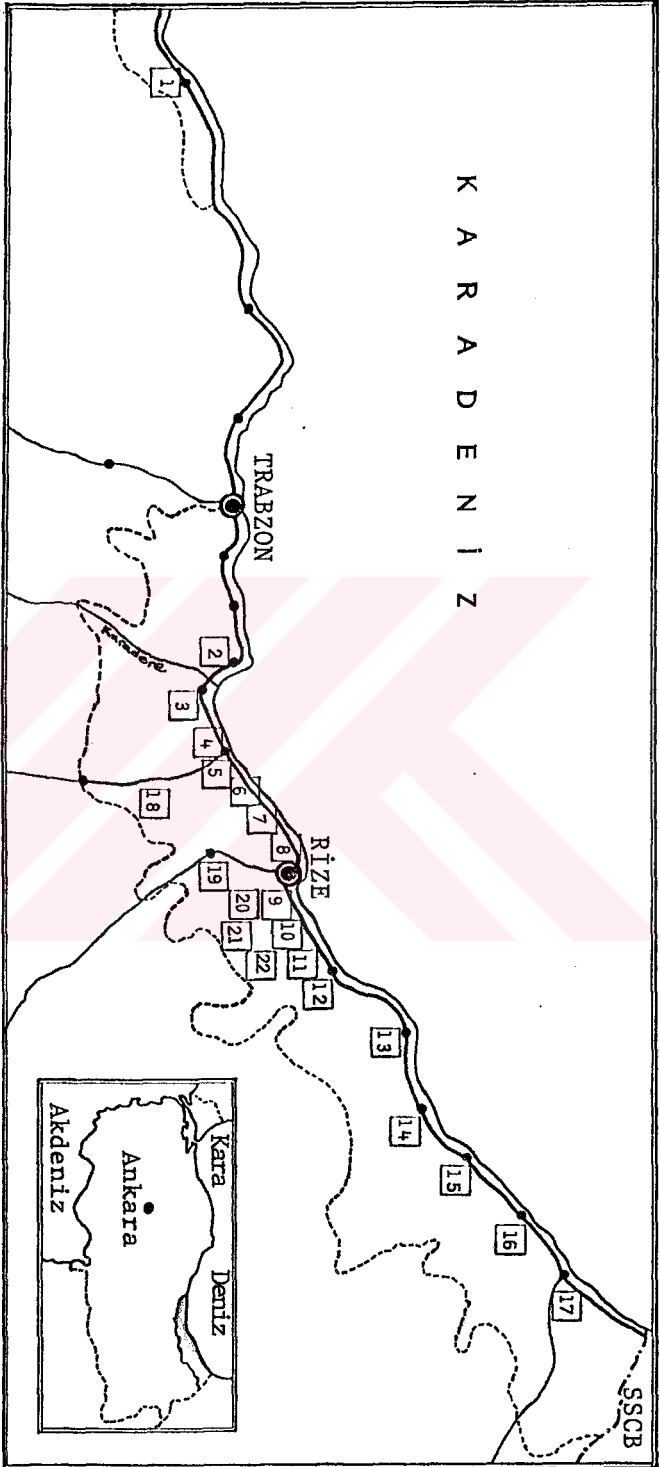
pH ölçümleri Orion Model 601 A pH-metre ile yapılmıştır.

Kül etmede, Amalgams marka (150-1600 °C değişebilen sıcaklık ayarlı) fırın ve plâtin krozeler kullanılmıştır. Kullanılan kaplardan cam olanların pyrex, plastik olanların ise polietilen olması tercih edilmiştir. Kullanılan tüm plâstik ve cam kaplar kullanılmadan önce (1+1) HNO<sub>3</sub> çözeltilisinden geçirilerek iki kez destillenmiş su ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

#### 4.3. N Ü M Ü N E L E R

Bu çalışmada, materyal olarak kullanılan çay numuneleri üç farklı kaynaktan alınmışlardır.

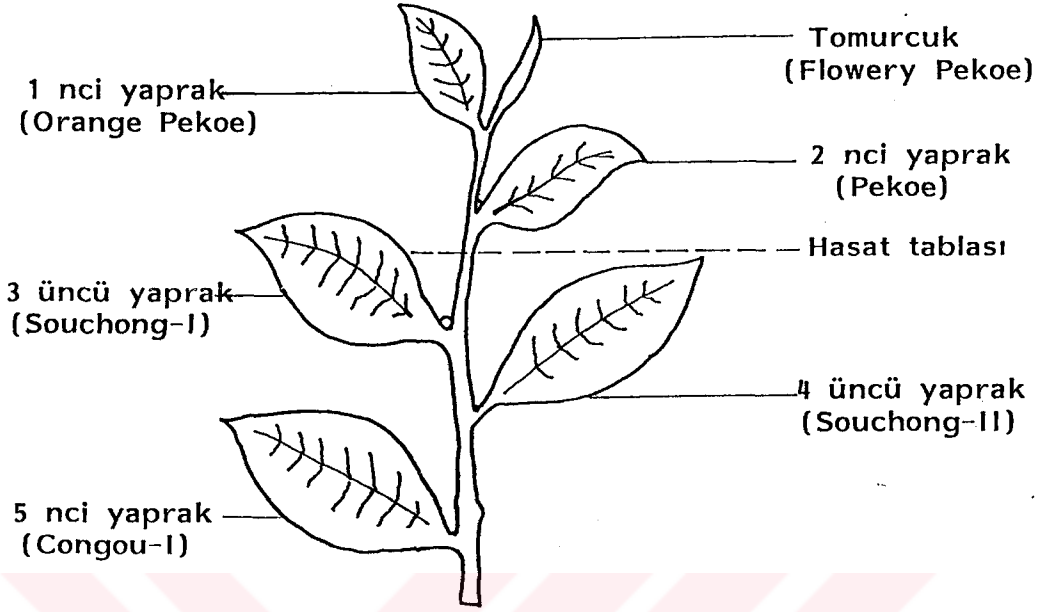
Bunlardan yeşil çay yaprağı numuneleri, Doğu Karadeniz Bölgesinin Tirebolu - Hopa sahil şeridi boyunca çay tarımı yapılan sahalardan alınmıştır (Şekil 4.1). Bölgeyi en iyi temsil edebilecek durumda olan 25 çay bahçesi rastgele seçilmiş ve 1980 yılı sürgün dönemlerinde (mayıs, temmuz, ağustos-eylül) buralardan 3 kez toplam 75 adet temsili yaprak numuneleri alınmıştır. Yaprak numuneleri "standart ikibuçuk yaprak" esasına uyulmayıp bölgedeki çay üreticisinin çay toplama geleneğine uyularak çok yapraklı sürgünler halinde Wilson (1974) tarafından belirtilen şekilde her ocaktan ve en az 100 adet sürgün toplanmak suretiyle alınmıştır (Şekil 4.2).



**Sekil 4.1. Doğu Karadeniz Bölgesinde çay nümunesi alınan fabrikaların konumu ve çay tarımı yapılan saha**

- |             |                |                |                |             |
|-------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| 1. Tirebolu | 5. Eskipazar   | 9. Taşlıdere   | 13. Pazar      | 17. Hopa    |
| 2. Araklı   | 6. İyidere     | 10. Cumhuriyet | 14. Ardeşen    | 18. Bölümlü |
| 3. Sürmene  | 7. Derepazarı  | 11. Gündoğdu   | 15. Fındıklı   | 21. Ulucami |
| 4. Of       | 8. Zihni Derin | 22. Güneysu    | 16. Arhavi     | 12. Çayeli  |
|             |                | 20. Camıdağı   | 19. Kalkandere |             |





Şekil 4.2. Çay bitkisinden yaprak nümunelerinin alınması

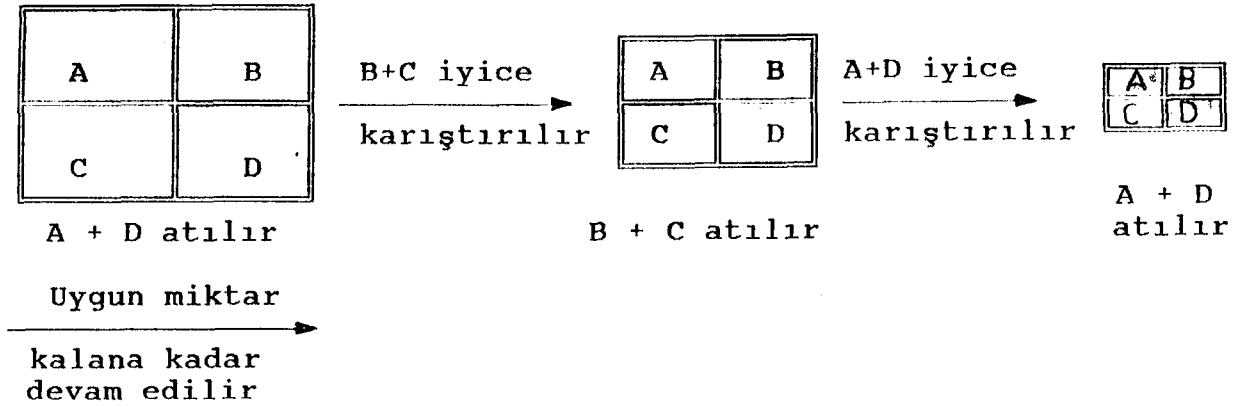
Seçilen bu çay bahçelerinden de alım yaparak siyah çay üreten 22 fabrikanın ürettiği elek altı ve elek üstü ve 4 fabrikanın çeşitli üretim kademelerinden (soldurma, kıvrırma, fermentasyon, kurutma ve tasnif) toplam 112 adet nümune alınmıştır. Bu fabrikaların adları ve bölgedeki konumları Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Bu kademelerden nümune alma işlemi Uluslararası Standartlar Teşkilatının (ISO) çay için hazırladığı ISO/R 1389 (1970) standardına uygun olarak yapılmıştır.

Ayrıca bölgedeki fabrikalarda üretilip, ticari harman yapılarak paketlenen ve değişik adlar altında piyasada satılmakta olan siyah çaylardan toplam 9 nümune alınmıştır.

Polietilen torbalar içerisinde laboratuara getirilen yeşil çay yaprağı nümuneleri çift destile su ile yıkanmıştır. Ancak atmosferik kontaminasyondan dolayı çay yaprağına kontamine olmuş kurşun analizi yapılacak olan nümuneler ise iyice karıştırılarak ikiye bölünmüş, yarısı yıkama işlemine tabi tutulmuş diğer yarısı ise yıkanmamıştır. Fabrikasyon kademelerinden ve piyasadan temin edilen çay nümuneleri ise yıkanmamıştır.

Diğer analiz sonuçları ile mukayesesi bakımından yeşil çay yaprağı nümuneleri ile birlikte fabrikasyon kademelerinden ve piyasadan alınan çay nümuneleri de 85 °C de 24 saat etüvde kurutulmuşlardır (NIES, 1986). Bu süre sonunda sabit ağırlığa ulaşan çay nümuneleri 30 mm çapında ağız bilyeleri kullanılmak suretiyle Planetary PM4 tipi öğütücüsünde öğütülmüş ve şişelere aktarılarak etiketlenmiştir. Bölgenin nemli oluşu ve çayın nemçeker özelliğinden dolayı analize başlamadan önce etiketlenmiş nümune şişeleri ağzı açık olarak 85 °C de etüvde 1 saat bırakılmıştır.

Kurutulmuş çay nümunelerinin, analiz için gereğinden fazla miktarlarda bulunması ve özellikle çayın homojen olmamasından dolayı temsil özelliği olan analiz nümunesi almak için tekrarlı çeyrekleme sistemine başvurulmuştur (Crosby, 1977). Bunun için Şekil 4.3 de görüldüğü gibi; nümune düz bir yığın haline getirilmiş ve dörde bölünerek karşı çeyrekler atılmıştır. Kalan iki tane çeyrek iyice karıştırılarak işlem tekrarlanmıştır. Bu işleme, uygun ağırlıkta analiz nümunesi elde edilinceye kadar devam edilmiştir.



Şekil 4.3. Laboratuvar düzeyinde çeyrekleme (2/4) sistemi ile nümune alınması

#### 4.4. ÇAYIN ANALİZE HAZIRLANMASI

Eser element analizi yapılacak, organik maddenin analizden önce parçalanması için seçilecek yöntem organik maddenin niteliğine, ihtiva ettiği organik bileşenlere, tayin edilecek metale ve bu metalin tayin yöntemine bağlıdır.

Organik maddenin çözünürleştirmesine ait yöntemler genel olarak kuru yöntem (dry ashing) ve yaş yöntem (wet oxidation) olmak üzere ikiye ayrılabilir.

Kuru yöntemde, sıcaklık 450 - 550 °C'a kadar çıktığı ve analiz edilecek elementin bir miktarının kaybedilmesi söz konusu olduğu tespit edilmiştir (Gündüz ve ark., 1980). Bu nedenle çalışmamızda bu yöntem kullanılmamıştır.

Yaş yöntemde ise organik maddeler çeşitli asitlerin etkisiyle parçalandığından ve sıcaklık düşük olduğundan en uçucu elementlerin bile kaybının önlenmesi mümkündür. Bu nedenle çalışmamızda yaş yöntem tercih edilmiştir.

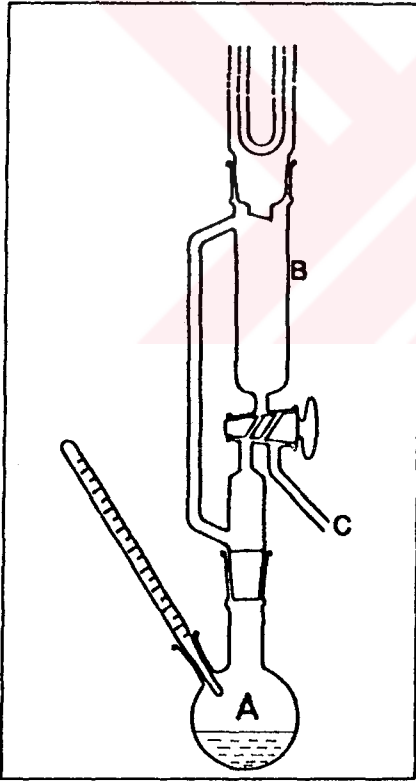
Çayın yağ yöntemle çözünürleştirilmesi için değişik asit karışımları kullanılmıştır. Bunların başlıcaları; Nitrik asit-Sülfirik asit, Nitrik asit-Hidrojen peroksit, Nitrik asit-Perklorik asit, Nitrik asit-Perklorik asit ve Sülfirik asit karışımlarıdır. Bu reaktiflerin değişik oranlardaki ikili karışımları çay nümuneleri üzerinde denenerak çözülme işlemlerinden iyi sonuçlar alınmadığı görülmüştür. Bundan sonra çeşitli oranlarda üçlü karışımlar denenerak en iyi sonucun (3+2+1 oranında)  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  üçlü karışımından 15 ml/g kuru çay için olabileceği tespit edilmiştir (Gündüz ve ark., 1980). Bu asit karışımı içinde çayın çözünme işleminin çabuk, çözme sıcaklığının nispeten düşük, buharlaşma kayıplarının çok az olması ve çayı tamamen çözmesi nedeniyle  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (3+2+1) karışımı kullanılmıştır. Bu bileşimdeki ortamda konan çay nümuneleri 200 °C yi geçmeyen bir sıcaklıkta ve pyrex camından yapılmış şekil 4.3 de görülen cihazda 5 saat ısıtılarak yağ kül edilmiştir. Cihaza tarafımızdan geri soğutucu eklenerek buharlaşma ile kaybolan asit geri kazanılmış ve kör değer azaltılmıştır.

Civa bileşiklerinin çok uçucu olması nedeniyle çözünürleştirme işleminin mümkün olduğunca düşük sıcaklıklarda yapılması zorunludur. Soğuk buhar yöntemiyle civa tayini yapabilmek için, nümunenin çözelti, nümunedeki civanın da  $\text{Hg(II)}$  iyonları halinde bulunması gerekmektedir. Bu amaçla, katı çay nümunesini önce çözmek sonra da organik yapıyı tamamen parçalayıp yükseltgen bir ortamda tüm civanın  $\text{Hg(II)}$  iyonlarına dönüşmesini sağlamak gerekmektedir. Bunun için değişik asitler ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$

v.b.) ve yardımcı olarak  $H_2O_2$  ve  $KMnO_4$  gibi yükseltgenler önerilmektedir (Holland, 1971; Holak ve ark., 1972; Koirtyohann ve Khalid, 1976; Knechtel ve Fraser, 1979).

Çayı çözünürleştirme yöntemlerinden en doğru tayini yapmaya elverişli olanını seçebilmek amacıyla yukarıdaki reaktiflerin soğuk buhar yöntemiyle civa tayini sırasında gösterdikleri davranışlar araştırılarak en uygun yöntemin (3+1 oranındaki) der.  $HNO_3$  + der.  $H_2SO_4$  karışımıyla çözüp  $KMnO_4$  çözeltisiyle kaynatılmasının olduğu (başka bir çalışmamızda) tespit edilmiştir.

#### 4.4.1 KURŞUN VE KADMIYUM TAYİNİ İÇİN ÇAYIN ANALİZE HAZIRLANMASI



Şekil 4.4. Yaş kületme yöntemi uygulama düzeneği

Kurşun ve kadmiyum analizi yapılacak çay numuneleri, kurutulup öğütüldükten sonra 5 g civarında hassas olarak tartılmış ve Şekil 4.4 deki düzeneğin A yükseltgeme alanına konulmuştur. Nüme üzerine 37.5 ml derişik  $HNO_3$ , 25 ml derişik  $HClO_4$  ve 12.5 ml derişik  $H_2SO_4$  ilâve edilmiştir. Yükseltgeme balonu sıcaklık ayarı yapılabilen gömlekli ısıtıcı üzerine yerleştirilerek nümunenin alt yanları köpürünceye kadar ısıtmaksızın bekletilmiştir. Sonra çözeltinin sıcaklığı yavaş yavaş artırılarak  $200\text{ }^\circ\text{C}$  yi aşmayacak şekilde

ısıtılmıştır. Yükseltgeme balonu dıştan soğutularak köpürmeler ve yükseltgeme hızları kontrol altına alınmıştır. Geri soğutucu altında yürütülen bu işleme A yükseltgeme balonundaki çözeltinin homojen bir hale gelinceye kadar (~ 5 saat) devam edilmiştir. B toplama kabında biriken yoğunlaşmış asit buharlarının (kondensat) 3 saat süre ile yükseltgeme balonuna dönüşüne izin verilmiştir. Yükseltgeme işlemi bittikten sonra B toplama kabında son 2 saatte biriken çözelti A balonundaki asıl çözelti ile birleştirilmiş ve soğumaya bırakılmıştır. Sonra bu çözelti ölçülü balonda su ile 100 ml'ye seyreltilmiştir.

Tanık çözelti için yukarıdaki işlemler çay numunesi olmaksızın aynen tekrarlanmıştır.

#### 4.4.2. CİVA TAYİNİ İÇİN ÇAYIN ANALİZE HAZIRLANMASI

Civa analizi yapılacak çay numuneleri, kurutulup öğütüldükten sonra 4 g civarında hassas olarak tartılmış ve Şekil 4.4 deki düzeneğe konulmuştur. Nüme üzerine 30 ml derişik  $\text{HNO}_3$  ve 10 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımı ilâve edilmiştir. Geri soğutucu altında nümunenin alt yanları köpürünceye kadar ısıtmaksızın bekletilmiştir. Sonra gömlekli ısıtıcı üzerinde 70 - 80 °C de 3 saat tutulmuştur. Yükseltgeme balonu oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra geri soğutucudan 15 ml %10 luk  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ilâve edilerek 1 saat kaynatılmıştır. Renk kayboldukça  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ilâve edilmiştir. Oda sıcaklığında bir gece bekletildikten sonra %30 luk  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisi karıştırılarak damla damla ilâve edilmiş ve çözelti berraklaştırılmıştır. Berraklaşan çözeltinin hacmi bir

ölçülü balonda su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Ayrıca tamamen aynı şartlarda bir tanık çözelti hazırlanmıştır.

#### 4.4.3. ÇAY DEMİNİN ANALİZE HAZIRLANMASI

Paketli çaylardaki kurşun, kadmiyum ve civanın demleme sırasında deme geçme oranlarını araştırmak amacıyla hassas olarak tartılmış 5 gram civarında kuru çay ağzı kapaklı erlenlere konulmuş ve üzerlerine kaynatılan çift destile sudan 100 ml ilâve edilerek 100 °C deki sıcak su banyosu üzerinde erlenlerin ağızları kapatılarak 15 dakika süreyle bekletilmiştir. Bu süre sonunda cam pamuğu içinden süzülerek posalarından ayrılmış ve kendi haline bırakılarak soğutulmuştur. Diğer çay nünunelerinde olduğu gibi yağ yakma yöntemi ile organik yapı parçalanarak dem analize hazırlanmıştır.

#### 4.5. Y Ö N T E M L E R

Çayın karmaşık matriksinden ve çözünürleştirme işleminde kullanılan asitlerden dolayı, analize hazırlanan çay nünunelerini seyrelterek bazı elementler için AAS ile doğrudan enjeksiyon yöntemi ile tekrarlanabilir sonuçlar elde edildiği halde, Pb, Cd ve Hg için başarılı olunamamıştır. Bu nedenle çay nünunelerinde Pb, Cd analizi için ekstraksiyon, Hg için ise soğuk buhar yöntemleri uygulanmıştır. Bu yöntemlerin amacı ilgili elementleri içinde bulunduğu karmaşık matriksten kurtarmaktır.

#### 4.5.1. KURŞUN VE KADMIYUM İÇİN ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ

Kurşun ve kadmiyumu matriksten ayırmak ve deriştirmek amacıyla ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır.

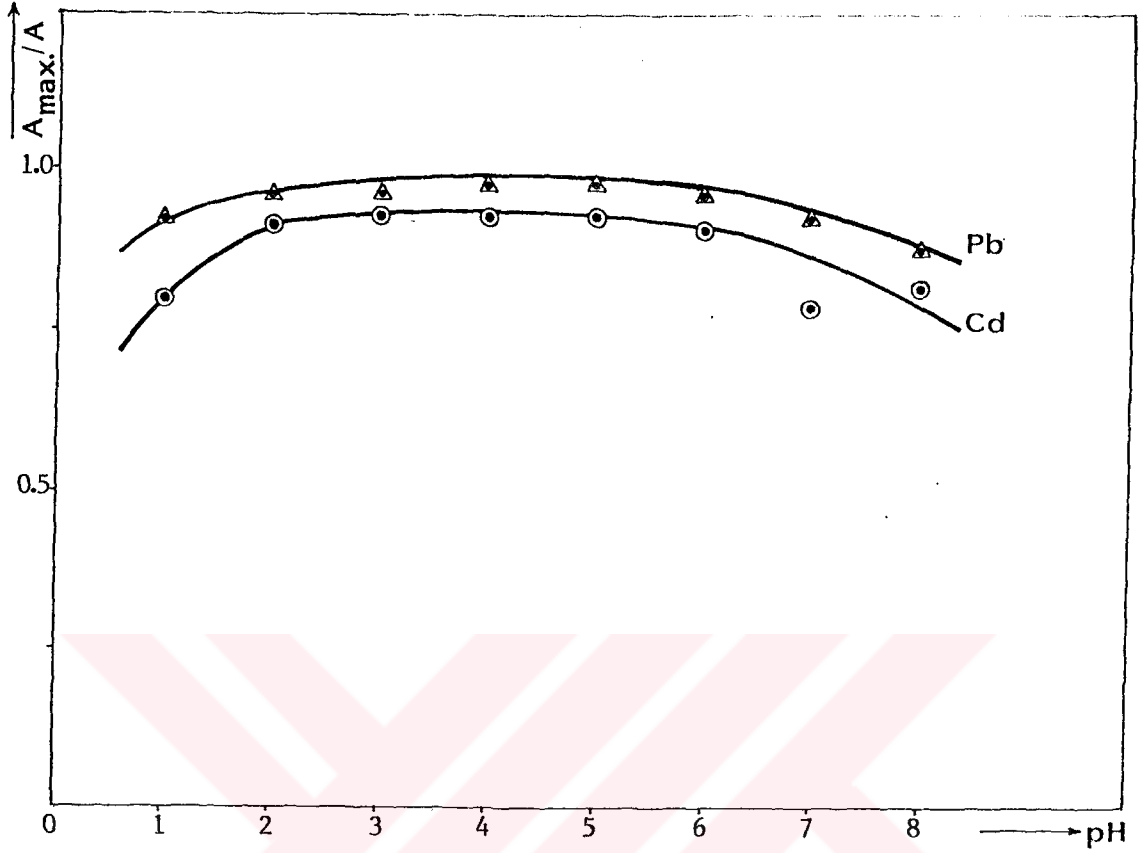
Ekstraksiyon işleminde ve AAS de kullanılacak organik çözücüde aranan özellikler Bölüm 3.6.2 de verilmiştir. Bu özelliklere sahip ve en yaygın çözücü olarak kullanılması bakımından metil izobutil keton (MIBK) tercih edilmiştir.

Ekstrakte edilen element miktarı, sulu çözeltinin pH'ına önemli ölçüde bağlı olduğundan, tampon seçimi çok önemlidir. Bu çalışmada, tamponlama kapasitesi yüksek, kararlı ve işlem sırasında herhangi bir reaksiyon vermeyen sitrat tamponu kullanılmıştır.

Ekstraksiyon işleminde en önemli nokta, tayin edilen elementin ne ölçüde ekstrakte edilebildiğinin bilinmesidir. Genel olarak her elementin ekstrakte edilen miktarı, ortamın pH'ına, kompleksleştirici maddenin ve organik fazın cinsine bağlıdır. Bu bakımdan her element için en uygun olan ekstraksiyon ortamı seçilmelidir.

APDC-MIBK ile yapılan ekstraksiyon işlemi bu iki elementin beraber tayininde uygun sonuçlar vermektedir. Pb ve Cd için APDC-MIBK ile yapılacak ekstraksiyon işleminde en uygun pH aralığının belirlenmesi amacıyla değişik pH değerlerindeki ortamlarda ilgili elementlerin geri kazanılma oranları ölçülerek şekil 4.5 deki grafik çizilmiştir. Bu grafikte görüldüğü gibi en yüksek geri kazanılma oranlarınının pH 2-6 aralığı olup bu aralıkta geri





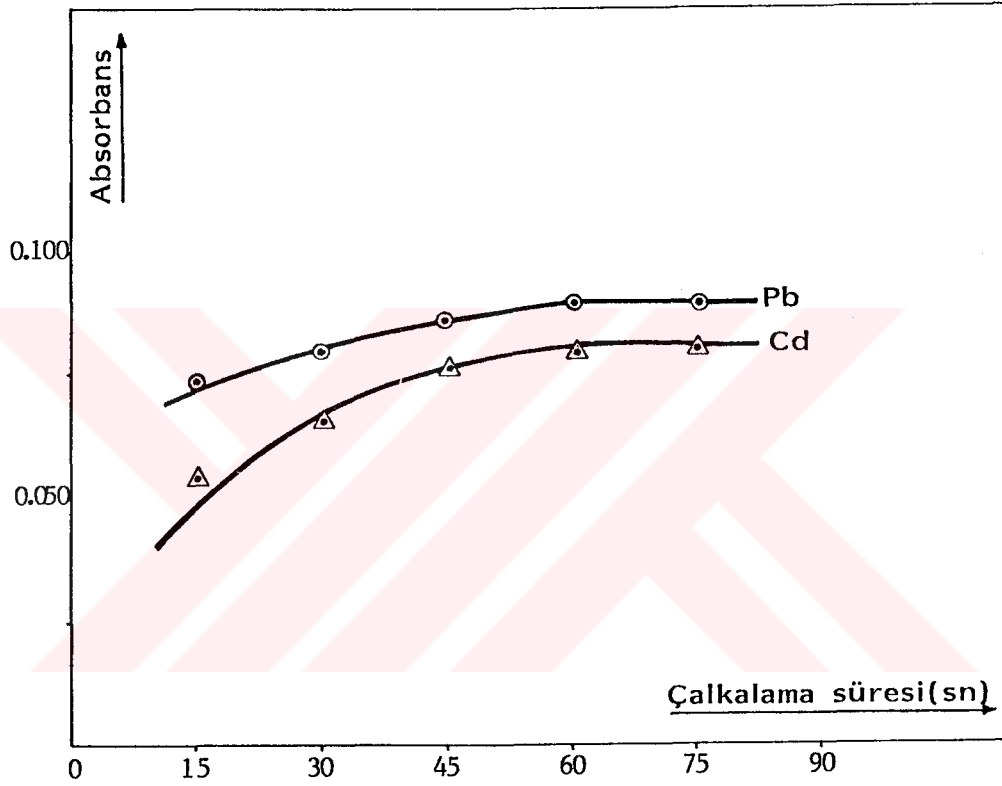
Şekil 4.5. APDC-MIBK Ekstraksiyon sisteminde geri kazanma oranının pH ile değişimi

kazanılma oranı değişmemektedir. Bu pH'larda çalışıldığı takdirde bu elementlerin %95-96'sı organik faza geçmektedir.

Çalışmamızda pH olarak 4.5 seçilmiştir. Bu pH değerini elde etmek amacıyla 50 ml lik nümuneye amonyak (8.5 ml) ve sitrat tamponu (5 ml) ilâve edilmiştir. İlâve edilen amonyak ve sitrat tampon çözeltilerinin miktarı kaydedilmiş ve bu miktarlar sonraki nünunelerde aynen kullanılmıştır.

Pb-APDC ve Cd-APDC komplekslerinin pH = 4.5 de sulu fazdan organik faza alınmasında çalkalama süresinin etkisini gözlemek

üzere çalkalama süresi ile organik faza geçen kurşun ve kadmiyumun absorbands değerleri arasında Şekil 4.6 da görülen grafik çizilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi ekstraksiyonun tamamlanması için en az 60 saniye çalkalamak gerekmektedir. Fazların ayrılması için 15 dakika bekletilmiştir.



Şekil 4.6. Kurşun ve kadmiyum ekstraksiyonunun tamamlanması için gerekli süre

APDC-MIBK ekstraksiyon yöntemini tercih etmemizin nedenlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Kurşun ve kadmiyum için geniş bir pH aralığında çalışma imkânı sağlar.

- Geri kazanılma oranı yüksektir.
- İşlemler basit ve hızlıdır.
- Engelleyici iyonlardan bağımsızdır.
- Duyarlılığı yüksektir.

Ekstraksiyon işlemi için, stok Cd ve Pb çözeltilerinden seyreltilerek günlük hazırlanan standartlardan (0.005, 0.010, 0.015, 0.020 µg Cd/ml), (0.05, 0.10, 0.15, 0.20 µg Pb/ml) ve standart tanık çözeltilerinden; numunelerden (2 paralel) ve numune tanık çözeltisinden 50 şer ml alınarak ayırma hunilerine konulmuştur. Her bir çözeltiye pH'yı (4.5) ayarlamak için önceden belirlenmiş miktarlarda sitrat tamponu (5 ml) ve amonyak (8.5 ml) katılmıştır. pH'ları ayarlanmış çözeltilere 4 ml APDC çözeltisi ilâve edilerek 30 saniye kuvvetlice çalkalanmıştır. Üzerlerine 5 er ml MIBK ilâve edilerek tekrar 60 saniye çalkalandıktan sonra fazların ayrılması için 15 dakika bekletilmiştir. Alttaki çözelti atılmış ve MIBK fazı alınmıştır. Böylece elde edilen MIBK fazları kurşun ve kadmiyumun ölçümleri (aynı gün) için hazır duruma getirilmiştir.

Ölçüm sistemi olarak Perkin-Elmer Model 103 atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Atomlaşma ortamı olarak bu elementler için uygun olan hava / asetilen alevi kullanılmıştır. Cihazın boşaltma tüpü MIBK ile doldurulmuş ve çözeltiye temas eden bağlantı boruları organik maddelere dayanıklı borularla değiştirilmiştir.

Kurşun ve kadmiyum için ölçüm şartları Tablo 4.1 de verilmiştir.

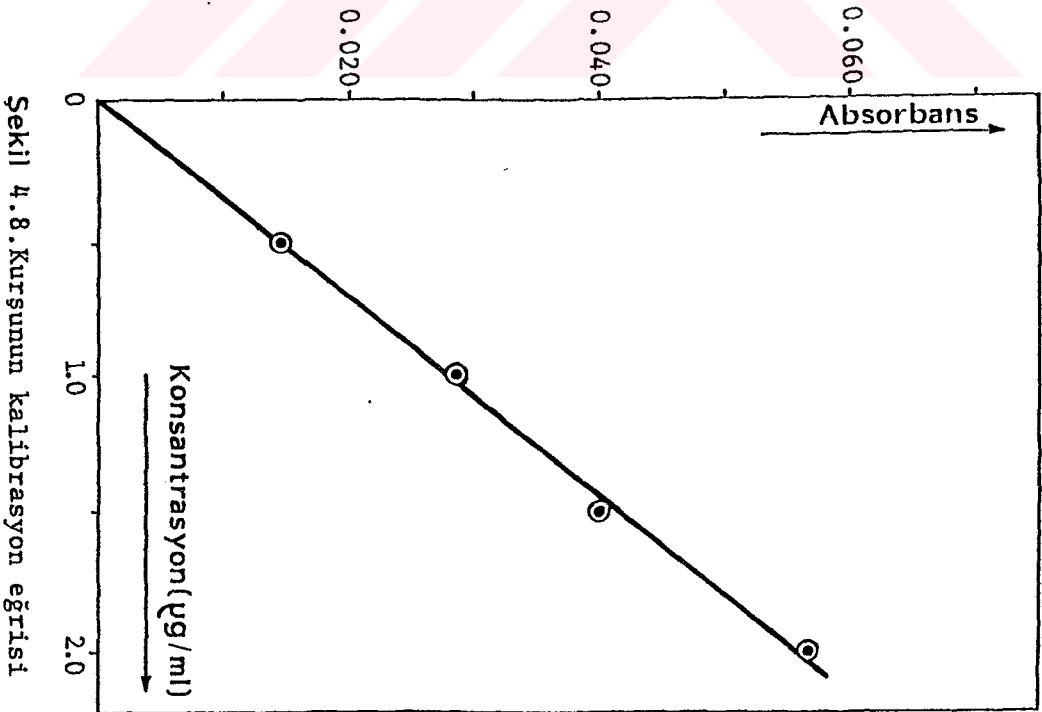
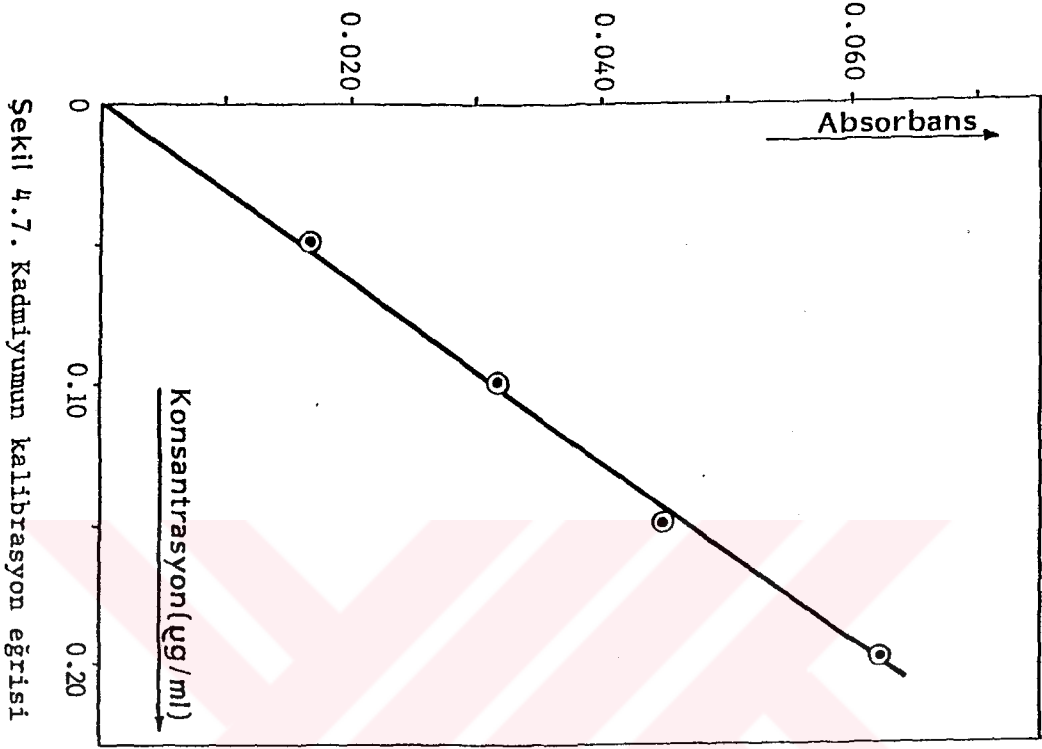
Tablo 4.1. Kurşun ve kadmiyum için deneysel çalışma şartları

	Kurşun	Kadmiyum
Dalga boyu (nm)	283.3	228.8
Yarıklık genişliği (nm)	0.7	0.7
Işık kaynağı	oyuk katot	Oyuk katot
Lamba akımı (mA)	5	4
Alev tipi	Hava-asetilen	Hava-asetilen
Duyarlık (µg/ml)	0.5	0.025
Üst çalışma alanı (µg/ml)	20	2

Tablo 4.1 deki çalışma şartlarına göre Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi hazırlanarak okumalara geçmeden önce aletin aspirasyon sistemi önce su, sonrada MIBK ile yıkanmış ve aletin sıfır ayarı su ile doymuş MIBK ile yapılmıştır. Standartların, nünunelerin ve her ikisi için hazırlanmış tanık çözeltilerin absorbanları 5 er defa okunarak ortalamaları alınmış ve standart çözeltilerin MIBK deki konsantrasyonları ile düzeltilmiş ortalama absorbanları arasında kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve eğrinin denklemi verilmiştir. Kadmiyum ve kurşun için kalibrasyon eğrileri şekil 4.7 ve şekil 4.8 de verilmiştir.

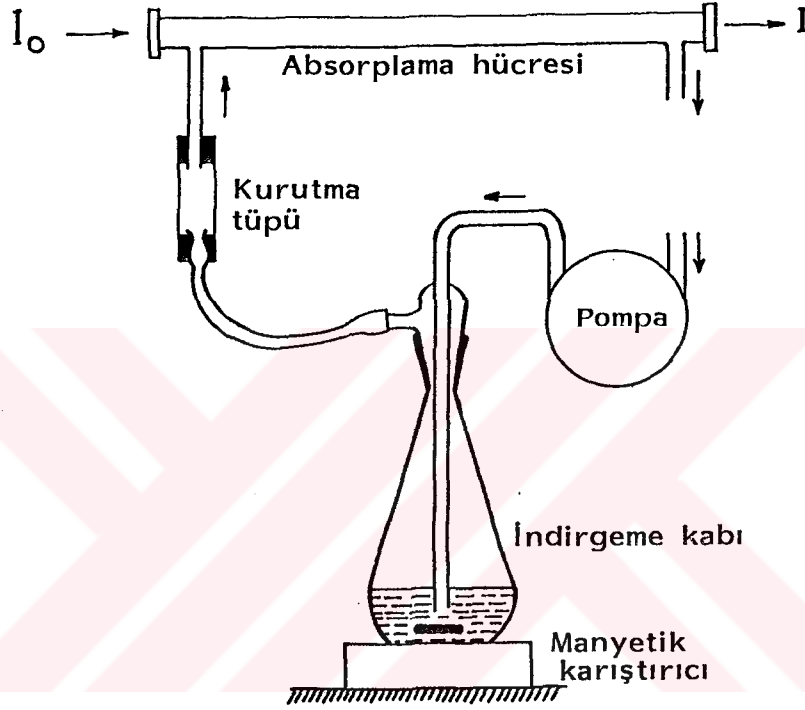
Nünunelerin düzeltilmiş ortalama absorban değerleri ile bulunan Pb ve Cd konsantrasyonları, seyrelme faktöründe göz önüne alınarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Element, ppm} = \frac{(\mu\text{g element/ml MIBK eğriden}) \cdot (5\text{ml})}{(\text{g nümune}) \cdot (50/100)}$$



#### 4.5.2. CİVA İÇİN SOĞUK BUHAR YÖNTEMİ

Çalışmamızda atomik civa buharlarını oluşturmak üzere kullanılan Soğuk Buhar Civa Analiz Sistemi Şekil 4.9 da basit olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Soğuk buhar civa analiz sistemi

İndirgeme kabında oluşturulan civa buharları, taşıyıcı gaz yardımıyla AAS'nın ışık yolu üzerine yerleştirilmiş olan absorplama hücresine taşınmaktadır. Taşınma işlemi iki değişik şekilde yapılmaktadır. Birincisinde civa buharları peristatik pompa vasıtasıyla indirgeme kabı içerisinde sürekli olarak

geçirilmektedir. Bu tür sistemlerde civa sinyali belirli bir seviyeye erişerek bu seviyede sabit bir sinyal oluşturmaktadır. Diğer bir yöntem (açık sistem) ise civa buharı Şekil 4.9 da görüldüğü gibi bir seferde absorplama hücresine gönderilmektedir. Alınan sinyal diğer kesikli sistemlerde olduğu gibi pik şeklindedir. Bu açık sistemde civanın yüzeylere yapışarak kaybolması ve absorplama hücresinde nem oluşumu gibi problemlerin daha az olduğu belirtilmektedir (Stuart, 1978).

Absorplama hücresi içinde nem oluşumunu engellemek için civa buharları katı magnezyum perklorat ihtiva eden bir kurutucu içerisinde geçirilmiştir. Yinede ortamda bulunan bütün gazlar ve su buharı civa buharları ile birlikte absorplama hücresine taşındığından ölçüm hatalarına ve hücrenin kirlenmesine sebep olurlar. Ayrıca, hücre duvarında bir miktar civa da yoğunlaşır. Bu problemleri en aza indirmek amacıyla absorplama hücresinin etrafına bir direnç teli sarılarak hücre yaklaşık 150 °C ye kadar ısıtılmıştır. Ayrıca fazla hacimdeki (10 ml den fazla) numunelerle çalışırken taşıma süresinin uzunluğu nedeni ile piklerde genişlemeler ve kuyruk oluşumu görülmüştür. Isıtma işlemi ile atomların absorplama hücresindeki alıkonma süresi kısaldığı için pik genişlemesi ve kuyruk oluşumu da önlenmiştir.

Soğuk buhar atomik absorpsiyon analiz sisteminde civanın absorpsiyon sinyalini etkileyen bazı parametreler optimize edilmiştir.

20 µg/lt'lik Hg(II) standart çözeltilisinden şekil 4.9 daki sistemin indirgeme kabına (150 ml) konularak üzerine %10luk SnCl<sub>2</sub> çözeltilisinden 2 ml ilâve edilerek çözeltideki tüm Hg(II) yi indirgemek için yeterli olduğu ve SnCl<sub>2</sub> miktarını 2 ml'den fazla arttırmanın pik yüksekliğini etkilemediği gözlenmiştir.

Nümunede bulunan tüm civa miktarını tayin edebilmek için nümune içerisindeki civanın tamamını buhar fazına geçirilerek absorplama hücreğine taşınması gerekir. Nümunedeki Hg(II) nin Sn(II) ile indirgeme reaksiyonunu hızlandırmak ve oluşan elementel civanın gaz fazına geçişini kolaylaştırmak amacıyla bir mağnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bu işlemlerin 20-30 saniyelik bir sürede tamamlandığı görülmüştür. Bu şekilde oluşan civa buharlarının absorplama hücreğine taşınması için reaksiyon kabına 4.0 l/dakika'lık hava gönderilmiştir. Bu hava debisinin en uygun olduğu yapılan denemelerimizin sonucunda elde edilmiştir. Yaptığımız denemelerde hava debisinin düşük olduğu durumlarda, alınan piklerin şeklinde bir yayılma olduğu ve geç çıktıkları gözlenmiştir.

Çay nümunelerinde Hg analizi, standart ekleme yöntemi kullanılarak ve standart çözeltilerle elde edilen deneysel parametreler uygulanarak yapılmıştır. Hg analizi için deneysel çalışma şartları Tablo 4.2 de verilmiştir.



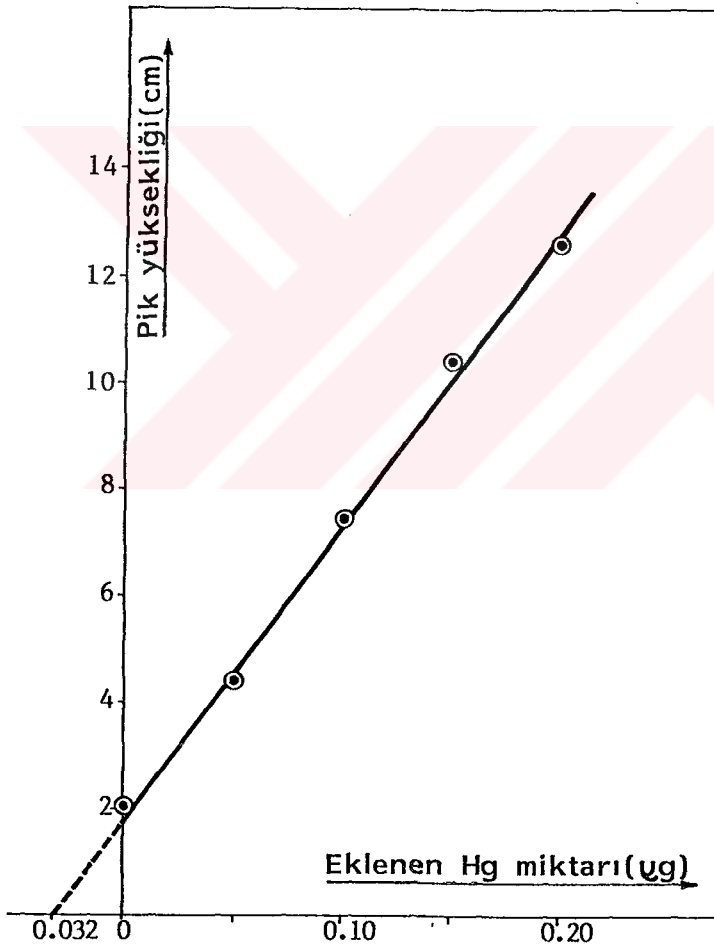
Tablo 4.2. Civa için deneysel çalışma şartları

Dalga boyu (nm)	253.6
Yarık genişliği (nm)	0.7
Işık kaynağı	Oyuk katot
Lamba akımı (mA)	8
Hava akış hızı (l/dak.)	4.0
İndirgeme kabının hacmi (ml)	150
Absorplama hücresinin boy ve çapı (cm)	15.5*1.5

Bölüm 4.4.2.deki gibi hazırlanmış çay nünunelerinden 5 ayrı balona 18 er ml alınmıştır. Bu çözeltilere sırasıyla 0.0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20 mikrogram Hg(II) ye eşdeğer miktarda standart civa (II) çözeltisinden ilâve edilmiş ve bütün çözeltiler su ile 20 ml 'ye tamamlanmıştır. Ayrıca çay nünuneleri ile birlikte hazırlanan tanık çözeltiden 20 ml bir başka balona alınmıştır. Tanık ve standartların ilâve edildiği çözeltilerin herbirine ayrı ayrı 4 er ml. hidroksilamin çözeltisi ve 3 ml. kalay (II) klorür çözeltisi eklenmiş ve indirgenme kabı en kısa zamanda civa analiz sistemine bağlanmış 30 saniye bir süre manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Sistemdeki rotametreden gelen ayarlı (4.0 lt/dakika) hava akımı vasıtasıyla reaksiyon kabından geçerek nünunedeki elementel duruma dönüşmüş olan civa kurutucu üzerinden 150 °C de ısıtılan absorplama hücre-sine taşınmış ve oradan dışarıya atılmıştır. Bu esnada civa bu-harlarının absorbansı bir yazıcı yardımıyla (Perkin-Elmer Mod.56)

pik halinde kaydedilmiştir. Tanık çözeltinin piki standart ilâvelerin piklerinden çıkarılarak net pik yükseklikleri elde edilmiştir. Okumalar 5 defa yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Her deneyden sonra reaksiyon kapları birkaç defa destile su ile yıkanmış ayrıca 8-10 dakika hava geçirilerek sistemde kalabilecek kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Eklenen civa miktarıyla pik yükseklikleri arasında çizilen grafikten Şekil 4.10 da olduğu gibi veya eğrinin denklemi



H E S A P L A M A :

18 ml çay nümunesindeki  
Hg miktarı = 0.032 µg

$$\text{Hg}(\mu\text{g/g}) = \frac{100\text{ml} \times 0.032 \mu\text{g}}{18\text{ml} \times 5.2288 \text{ g}}$$

$$= 0.034 \mu\text{g/g}$$

Şekil 4.10. Civanın standart ekleme eğrisi

kullanılarak civanın miktarı hesaplanmıştır.

Deney sonuçları en az 5 analizin ortalaması olarak verilmiştir.

Kurşun ve kadmiyum için ekstraksiyon, civa için soğuk buhar yöntemi ile elde edilen gözlenebilir sınırları ( $\bar{X} + 2S$ ) sırasıyla 0.015  $\mu\text{g/ml}$ , 0.0005  $\mu\text{g/ml}$  ve 0.001  $\mu\text{g/ml}$  dir. Bu yöntemlerin doğruluğu, Bağlı Standart Sapma (Coefficient of Variation) terimi ile ifade edilmiştir. Bu amaçla aynı nümune (P8) üzerinde on ayrı tayin yapılarak her bir element için ortalama ( $\bar{X}$ ), standart sapma (S) ve bağlı standart sapma (C.V.) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla kurşun için ;  $\bar{X} = 0.45$  mg/kg,  $S = \pm 0.03$ , C.V. =  $\pm \% 6$  , kadmiyum için ;  $\bar{X} = 0.028$  mg/kg,  $S = \pm 0.002$ , C.V. =  $\pm \% 6$  ve civa için ise ;  $\bar{X} = 0.031$  mg/kg,  $S = \pm 0.004$ , C.V. =  $\pm \% 11$  olarak bulunmuştur.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. YEŞİL ÇAY YAPRAKLARINDA KURŞUN, KADMIYUM VE CİVA

Doğu Karadeniz Bölgesinin Tirebolu-Hopa sahil şeridi boyunca çay tarımı yapılan sahalardan rastgele seçilen 22 çay bahçesinden üç sürgün döneminde alınan yeşil çay yapraklarında kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları tayin edilmiştir.

#### 5.1.1. Kurşun Konsantrasyonları

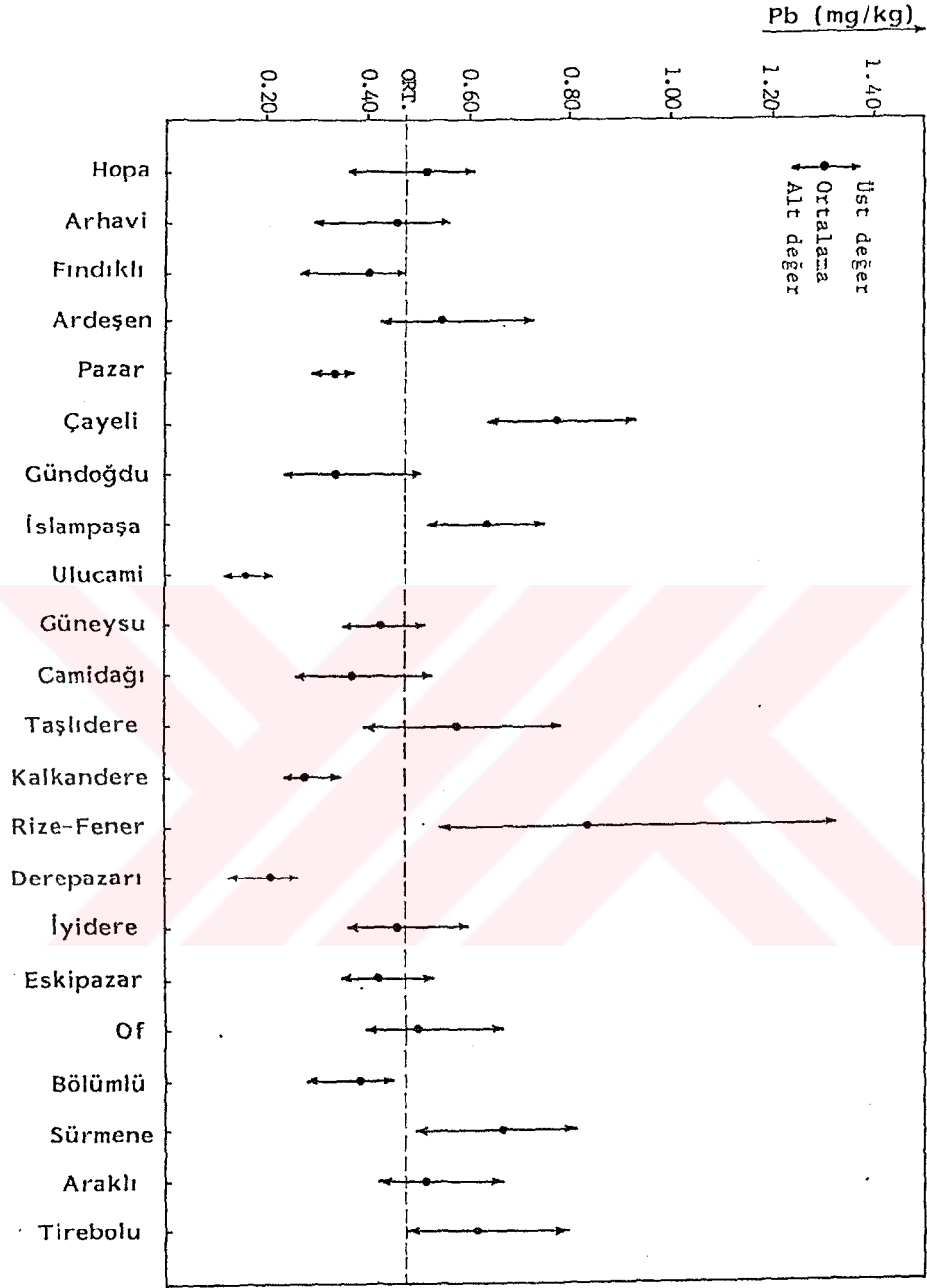
Yeşil çay yapraklarında tayin edilen kurşun konsantrasyonları Tablo 5.1 de verilmiştir: Tablodan görüldüğü gibi kurşun konsantrasyonları 0.12 mg/kg (Ulucami, 2. sürgün) ile 1.33 mg/kg (Fener, 1. sürgün) arasında değişmektedir. Şekil 5.1 den de görüldüğü gibi 1. sürgün, 2. sürgün ve 3. sürgün dönemlerindeki ortalamalar sırasıyla 0.62, 0.37 ve 0.45 mg/kg olarak, analizi yapılan tüm yeşil çay yapraklarının ortalaması ise 0.48 mg/kg olarak bulunmuştur.

#### 5.1.2. Kadmiyum Konsantrasyonları

Yeşil çay yapraklarında tayin edilen kadmiyum konsantrasyonları Tablo 5.2 de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi kadmiyum konsantrasyonları 0.014 mg/kg (Fındıklı, 2. sürgün) ile 0.043 mg/kg (Çayeli, 1. sürgün) arasında değişmektedir. Şeki 5.2 den de görüldüğü gibi 1. sürgün, 2. sürgün ve 3. sürgün dönemlerindeki

Tablo 5.1. Çeşitli çay bahçelerinden üç sürgün döneminde toplanan yeşil çay yapraklarının Pb konsantrasyonları, (mg/kg)

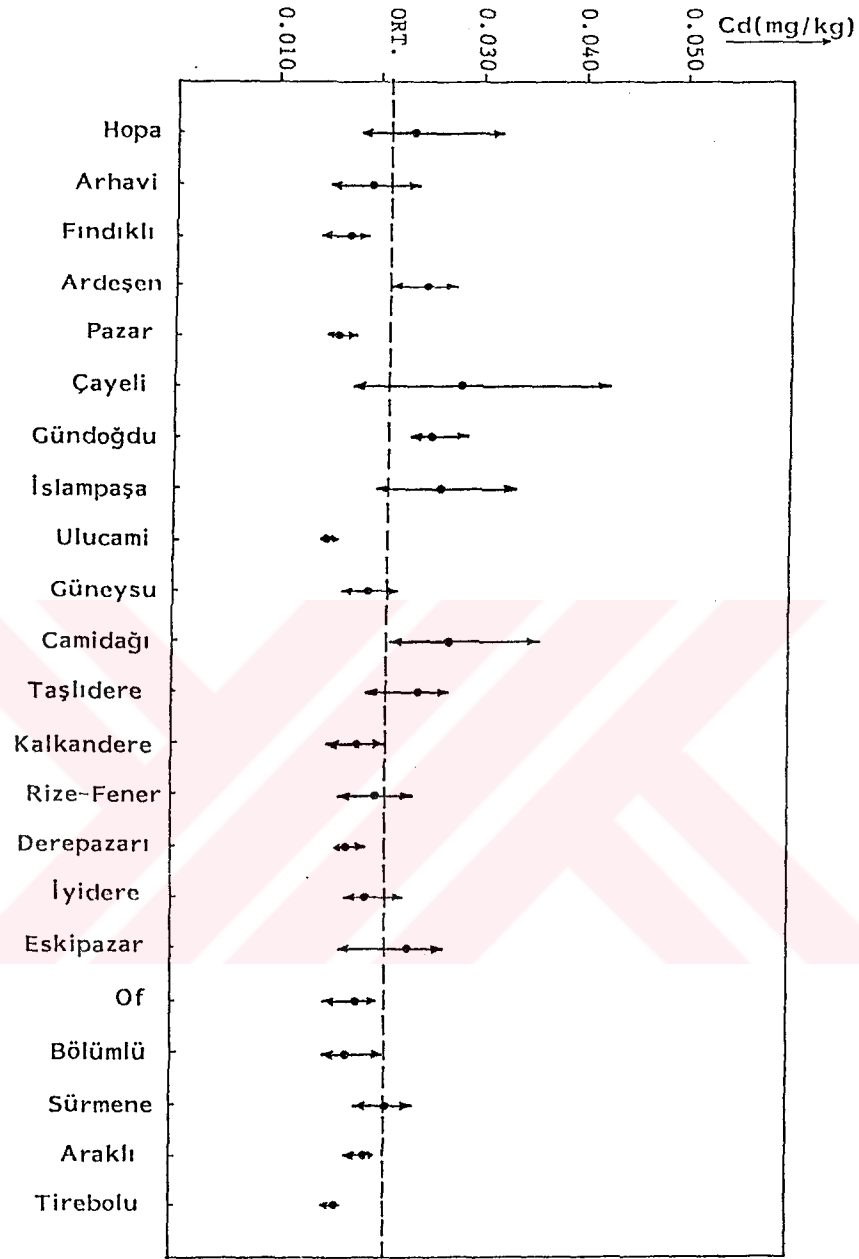
Nüm. Lâb. No.	Nümune alınan yerler	1.sürgün dönemi (Mayıs)	2.sürgün dönemi (Temmuz)	3.sürgün dönemi (Ağs.-Eyl.)	Ortalama
Y1	Hopa	0.62	0.36	0.58	0.52
Y2	Arhavi	0.57	0.30	0.51	0.46
Y3	Fındıklı	0.48	0.27	0.48	0.41
Y4	Ardeşen	0.74	0.42	0.50	0.55
Y5	Pazar	0.35	0.29	0.38	0.34
Y6	Çayeli	0.94	0.64	0.76	0.78
Y7	Gündoğdu	0.51	0.24	0.27	0.34
Y8	İslâmpaşa-Rize	0.76	0.64	0.52	0.64
Y9	Ulucami	0.22	0.12	0.15	0.16
Y10	Güneysu	0.52	0.42	0.35	0.43
Y11	Camıdağı	0.54	0.26	0.32	0.37
Y12	Taşlıdere	0.80	0.39	0.55	0.58
Y13	Kalkandere	0.36	0.24	0.24	0.28
Y14	Fener-Rize	1.33	0.54	0.65	0.84
Y15	Derepazarı	0.27	0.12	0.24	0.21
Y16	İyidere	0.61	0.42	0.36	0.46
Y17	Eskipazar	0.54	0.35	0.37	0.42
Y18	Of	0.68	0.39	0.43	0.50
Y19	Bölümlü	0.46	0.28	0.43	0.39
Y20	Sürmene	0.83	0.50	0.68	0.67
Y21	Araklı	0.68	0.46	0.42	0.52
Y22	Tirebolu	0.81	0.47	0.59	0.62
ORTALAMA		0.62	0.37	0.45	0.48



Şekil 5.1. Çeşitli çay bahçelerinden üç sürgün döneminde toplanan yeşil çay yapraklarının kurşun konsantrasyonları

Tablo 5.2. Çeşitli çay bahçelerinden üç sürgün döneminde toplanan yeşil çay yapraklarının Cd konsantrasyonları, (mg/kg)

Nüm. Lâb. No.	Nümune alınan yerler	1.sürgün dönemi (Mayıs)	2.sürgün dönemi (Temmuz)	3.sürgün dönemi (Ağs.-Eyl.)	Ortalama
Y1	Hopa	0.032	0.018	0.019	0.023
Y2	Arhavi	0.024	0.015	0.018	0.019
Y3	Fındıklı	0.018	0.014	0.019	0.017
Y4	Ardeşen	0.028	0.021	0.023	0.024
Y5	Pazar	0.018	0.015	0.016	0.016
Y6	Çayeli	0.043	0.017	0.024	0.028
Y7	Gündoğdu	0.023	0.029	0.024	0.025
Y8	İslâmpaşa-Rize	0.034	0.020	0.024	0.026
Y9	Ulucami	0.016	0.015	0.015	0.015
Y10	Güneysu	0.022	0.017	0.018	0.019
Y11	Camıdağı	0.036	0.021	0.024	0.027
Y12	Taşlıdere	0.025	0.019	0.027	0.024
Y13	Kalkandere	0.021	0.015	0.018	0.018
Y14	Fener-Rize	1.024	0.020	0.016	0.020
Y15	Derepazarı	0.017	0.019	0.016	0.017
Y16	İyidere	0.023	0.017	0.019	0.019
Y17	Eskipazar	0.027	0.016	0.026	0.023
Y18	Of	0.020	0.019	0.015	0.018
Y19	Bölümlü	0.021	0.015	0.016	0.017
Y20	Sürmene	0.024	0.021	0.018	0.021
Y21	Araklı	0.020	0.020	0.017	0.019
Y22	Tirebolu	0.016	0.015	0.016	0.016
ORTALAMA		0.024	0.018	0.019	0.021



Şekil 5.2. Çeşitli çay bahçelerinden üç sürgün döneminde toplanan yeşil çay yapraklarının kadmiyum konsantrasyonları



ortalamalar sırasıyla 0.024, 0.018 ve 0.019 mg/kg olarak, analizi yapılan tüm yeşil çay yapraklarının ortalaması ise 0.021 mg/kg olarak bulunmuştur.

### 5.1.3. Civa Konsantrasyonları

Yeşil çay yapraklarında tayin edilen civa konsantrasyonları Tablo 5.3 de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi civa konsantrasyonları 0.006 mg/kg (Bölümlü, 2. sürgün ve Arhavi, 3. sürgün ile) 0.023 mg/kg (Fener, 1. sürgün) arasında değişmektedir. Şekil 5.3 den de görüldüğü gibi 1. sürgün, 2. sürgün ve 3. sürgün dönemlerindeki ortalamalar sırasıyla 0.015, 0.009 ve 0.011 mg/kg olarak, analizi yapılan tüm yeşil çay yapraklarının ortalaması ise 0.012 mg/kg olarak bulunmuştur.

Her üç elementin analiz sonuçlarından görüleceği gibi bu elementlerin konsantrasyonları sürgün dönemlerine ve çay bahçelerine bağlı olarak değişmektedir. Her üç elementin konsantrasyonları 1. sürgün döneminde en yüksek, 2. sürgün döneminde en düşüktür. Bunun nedeni Bölüm 5.2 de yorumlanmıştır.

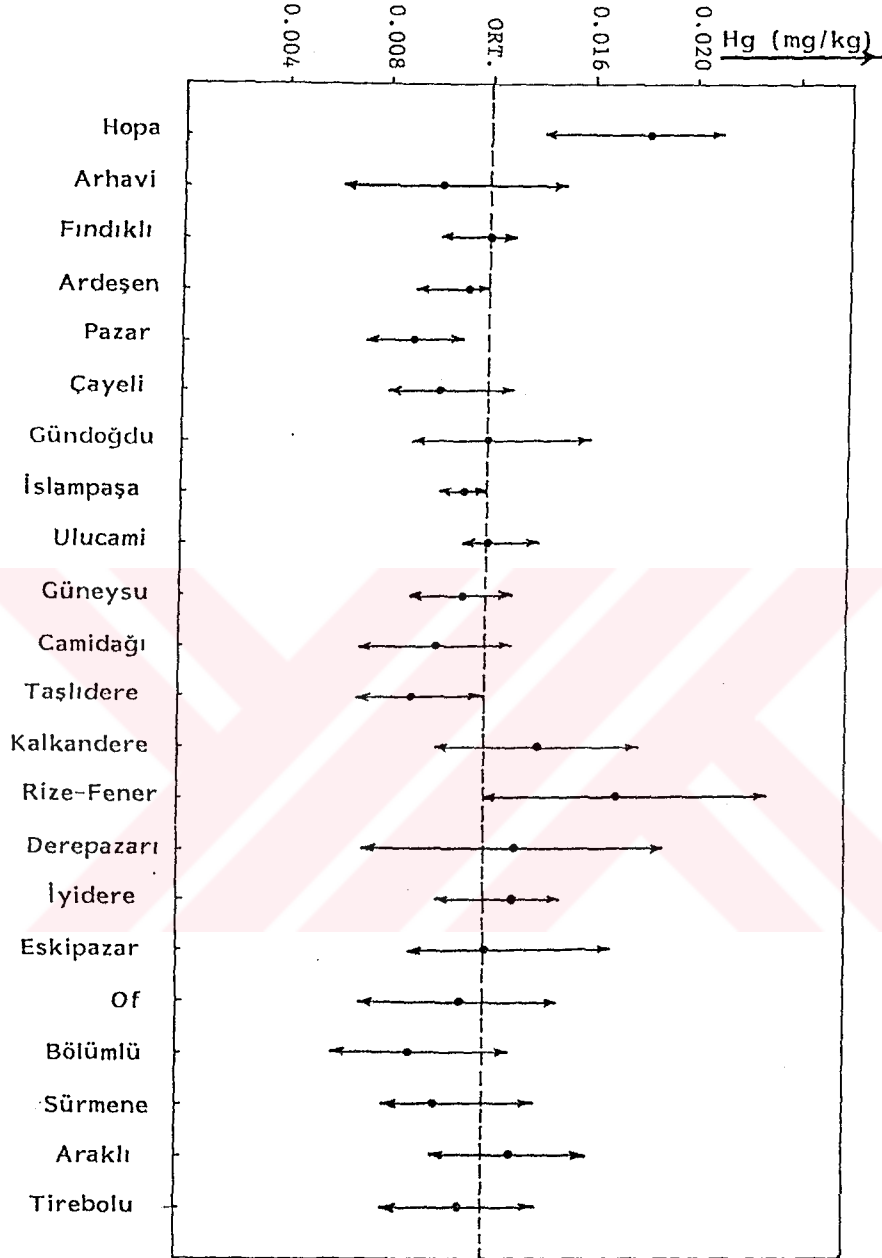
Çay bahçelerine göre değişiminin nedeni toprağın yapısı ve çevre şartlarının farklı olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

## 5.2. YEŞİL ÇAY YAPRAKLARINDA KURŞUN, KADMIYUM VE CİVANIN DAĞILIMI

Çalışmamızda bu elementlerin yaş yapraklardaki dağılımı hakkında bir fikir edinmek amacıyla Bölüm 4.3 de belirtildiği gibi alınan numuneler yapraklarına göre sınıflandırılarak

Tablo 5.3. Çeşitli çay bahçelerinden üç sürgün döneminde toplanan yeşil çay yapraklarının Hg konsantrasyonları, (mg/kg)

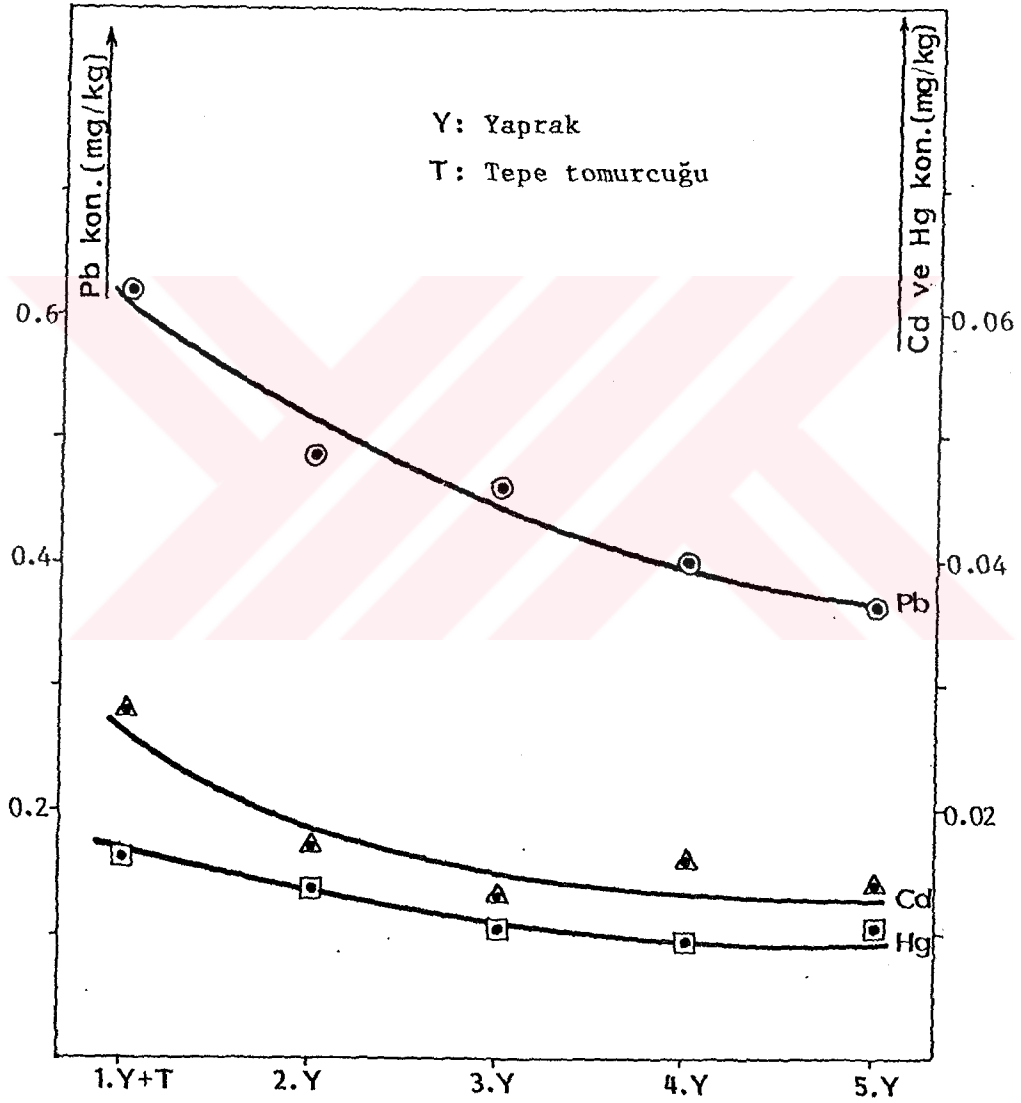
Nüm. Lâb. No.	Nümune alınan yerler	1.sürgün dönemi (Mayıs)	2.sürgün dönemi (Temmuz)	3.sürgün dönemi (Ağs.-Eyl.)	Ortalama
Y1	Hopa	0.021	0.014	0.019	0.018
Y2	Arhavi	0.015	0.009	0.006	0.010
Y3	Fındıklı	0.013	0.010	0.012	0.012
Y4	Ardeşen	0.010	0.009	0.012	0.011
Y5	Pazar	0.011	0.007	0.010	0.009
Y6	Çayeli	0.013	0.008	0.009	0.010
Y7	Gündoğdu	0.016	0.009	0.011	0.012
Y8	İslâmpaşa-Rize	0.012	0.010	0.011	0.011
Y9	Ulucami	0.014	0.011	0.012	0.012
Y10	Güneysu	0.013	0.009	0.011	0.011
Y11	Camıdağı	0.010	0.013	0.007	0.010
Y12	Taşlıdere	0.012	0.008	0.007	0.009
Y13	Kalkandere	0.018	0.010	0.014	0.014
Y14	Fener-Rize	1.023	0.016	0.012	0.017
Y15	Derepaazarı	0.019	0.007	0.013	0.013
Y16	İyidere	0.014	0.010	0.015	0.013
Y17	Eskipazar	0.017	0.009	0.010	0.012
Y18	Of	0.015	0.011	0.007	0.011
Y19	Bölümlü	0.013	0.006	0.009	0.009
Y20	Sürmene	0.014	0.008	0.008	0.010
Y21	Araklı	0.016	0.010	0.013	0.013
Y22	Tirebolu	0.012	0.008	0.014	0.011
ORTALAMA		0.015	0.009	0.011	0.012



Şekil 5.3. Çeşitli çay bahçelerinden üç sürgün döneminde toplanan yeşil çay yapraklarının civa konsantrasyonları

(Şekil 4.2) kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları tayin edilmiştir.

Şekil 5.4 de görüldüğü gibi bu elementlerin konsantrasyonları genç yapraktan yaşlı yaprağa doğru azalmaktadır.



Şekil 5.4. Çay bitkisi sürgünlerinin değişik yapraklarında kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları

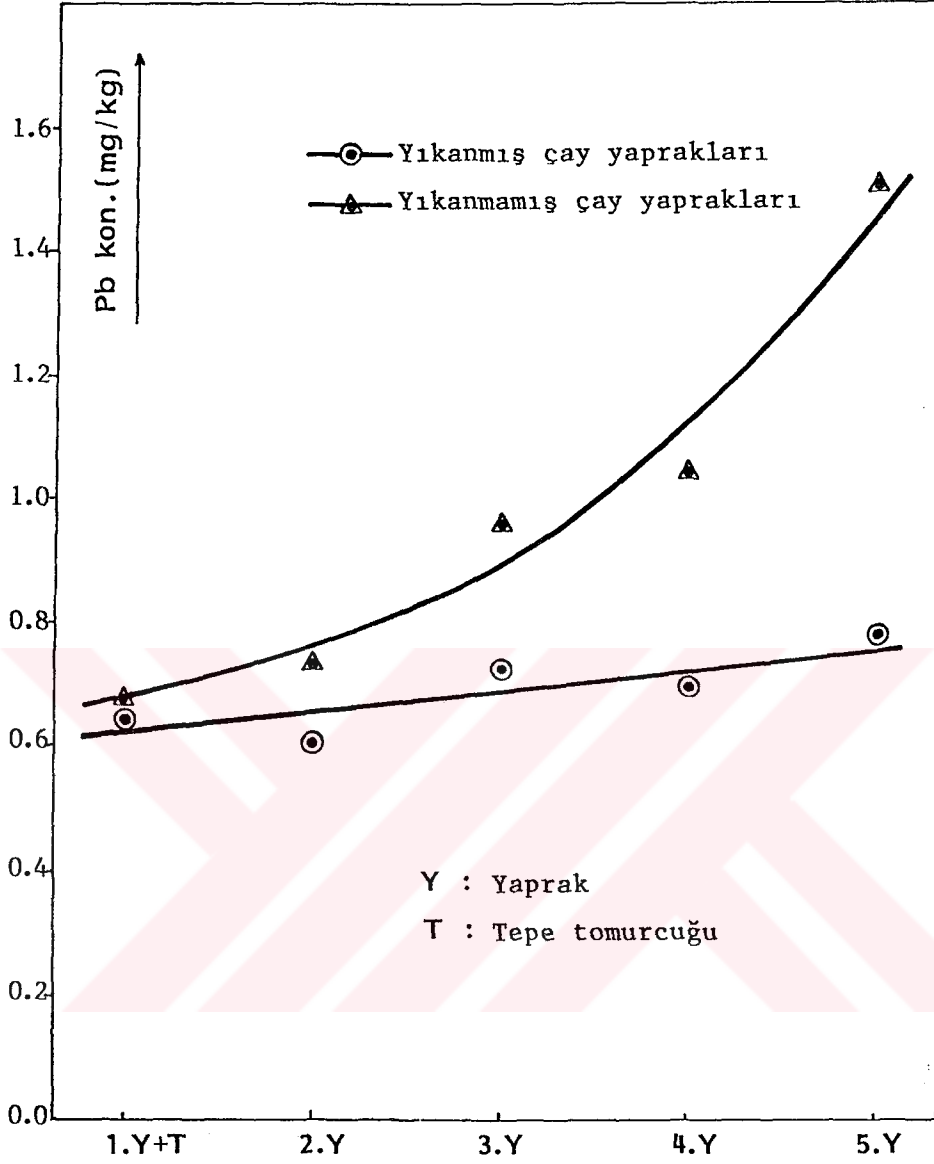
Bu durum, sürgün oluşumu öncesi ilgili elementlerin topraktan absorpsiyonlarının fazla olması, çay sürgünleri yaşlandıkça absorpsiyonların azalmasıyla açıklanabilir.

Genç yapraklardan yapılan siyah çay yaşlı yapraklardan yapılanlara göre daha yüksek kalitelidir. Dolayısıyla yüksek kaliteli siyah çaylar genel olarak düşük kalite siyah çaylardan daha fazla bu elementleri ihtiva ederler.

Rize şehir merkezine bitişik ve vasıta karayolunun hemen kenarında bulunan iki çay bahçesinden alınan yeşil çay yapraklarından yarısı yıkama işlemine tabi tutulurken diğer yarısı yıkama işlemine tabi tutulmadan kurşun konsantrasyonları tayin edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.5 de verilmiştir.

Şekil 5.5 de verilen sonuçlar Şekil 5.4 de verilenlere aykırıdır. Çay sürgünlerinin büyüüp gelişmesiyle yaşlı yapraklarda kurşun konsantrasyonları artmaktadır. Buradan şu sonuç çıkarılabilir, kurşun çay yaprağının başlıca yüzeyi üzerine birikmektedir ve kirlenme atmosferik bulaşmadan dolayı olmalıdır.

Favretto ve arkadaşları (1973) ile Pfielsticker ve Markard (1975) bitkilerde, üzümelerde kurşun konsantrasyonlarının otomobil eksoz gazlarıyla arttığını rapor etmişlerdir. Benzer sonuçlar Havre ve Underdal (1976) tarafından da bulunmuştur.



Şekil 5.5. Çay bitkisi sürgünlerinin değişik yapraklarında kurşun konsantrasyonu üzerine yıkamanın etkisi

### 5.3. ÜRETİM KADEMELERİNDE KURŞUN, KADMIYUM VE CİVA KONSANTRASYONLARININ DEĞİŞİMİ

Bölgedeki çay fabrikalarından rastgele seçilen dört fabrikanın (Araklı, İyidere, Cumhuriyet-Rize, Pazar) üretim kademelerinden (sodurma, kıvrırma, fermentasyon, kurutma ve sınıflandırma)

alınan çay nümunelerinde kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları tayin edilerek Tablo 5.4, 5.5 ve 5.6 da verilmiştir.

Tablolardan da görüldüğü gibi yeşil yapraktan kıvrırma safhasına doğru kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonlarında bir artış vardır. Bu artışın nedenleri;

a) Bölüm 4.3 de belirtildiğ gibi yeşil yapraklar 85 °C de sabit tartıma getirildiğnden bünyedeki suyun ancak bir kısmı uzaklaştırılabilir. Dolayısıyla bir kısım suda tartıma dahil edildiğnden kurşun, kadmiyum ve civanın kuru maddeye göre konsantrasyonları relâtif olarak az bulunmuş olur. Kıvrırma safhasında yaprakların parçalanması sonucu hücre zsularıda uzaklaştırılmış olduğndan kurşun, kadmiyum ve civanın relâtif konsantrasyonları yükselmiş olur.

b) Kıvrırma esnasında yaş çay yapraklarının parçalanmasıyla oluşan hücre zsularının dışarı çıkması sonucu ortamın asidik olması (pH 4.56-5.01) prinçten yapılmış (%66 Cu, %33 Zn, %0.1 Pb ve %0.5 diğer yabancı metaller; MKE Kırıkkale Prinç Döküm Fab.) kıvrırma tablalarını kısmen çözerek nmunelere bulaşmasıdır. Tarafımızdan yapılan ayrı bir çalışmada da bakır konsantrasyonlarında %600 civarında artış bu durumu desteklemektedir.

Sınıflandırılmış çaylardan 1, 2, 3 ve 4 nolu çaylar üstün kaliteli, 14 nolu çay ise toz çaydır. Üstün kaliteli ve toz çaylarda bu elementlerin daha yüksek miktarlarda olması genç sürgünlerde miktarlarının fazla olduğnu göstermektedir.

Tablo 5.4. Seçilmiş bazı fabrikaların çeşitli üretim kademelerinden alınan çay örneklerinde Pb konsantrasyonları (mg/kg)

Nümuneye alınan fabrika ve üretim kademeleri	ARAKLI ÇAY FAB.	İYİDERE ÇAY FAB.	CUMHURİYET ÇAY FAB.	PAZAR ÇAY FAB.
Yeşil yaprak	0.54	0.40	0.62	0.38
Soldurulmuş yaprak	0.73	0.45	0.75	0.54
Kıvrılmış yaprak	0.92	0.56	1.10	0.70
Fermente edilmiş yaprak	0.66	0.51	0.67	0.46
Fırınlanmış (kaba) siyah çay	0.64	0.42	0.58	0.44
Elenmiş siyah çay No.1	0.64	0.65	1.06	0.85
Elenmiş siyah çay No.2	0.78	0.60	0.64	0.59
Elenmiş siyah çay No.3	0.75	0.47	0.42	0.60
Elenmiş siyah çay No.4	0.52	0.52	0.24	0.35
Elenmiş siyah çay No.5	0.58	0.67	0.79	0.70
Elenmiş siyah çay No.6	0.83	0.53	0.58	0.59
Elenmiş siyah çay No.7	0.26	0.56	0.59	0.68
Elenmiş siyah çay No.8	0.40	0.33	0.42	0.59
Elenmiş siyah çay No.10	0.27	0.20	0.26	0.35
Elenmiş siyah çay No.11	0.19	0.37	0.74	0.38
Elenmiş siyah çay No.12	0.40	0.16	0.51	0.46
Elenmiş siyah çay No.14	0.93	0.48	0.95	0.78



Tablo 5.5. Seçilmiş bazı fabrikaların çeşitli üretim kademelerinden alınan çay numunelerinde Cd konsantrasyonları (mg/kg)

Nümune alınan fabrika ve üretim kademeleri	ARAKLI ÇAY FAB.	İYİDERE ÇAY FAB.	CUMHURİYET ÇAY FAB.	PAZAR ÇAY FAB.
Yeşil yaprak	0.018	0.020	0.025	0.017
Soldurulmuş yaprak	0.025	0.026	0.023	0.032
Kıvrılmış yaprak	0.030	0.042	0.036	0.045
Fermente edilmiş yaprak	0.020	0.034	0.020	0.026
Fırınlanmış (kaba) siyah çay	0.025	0.022	0.018	0.020
Elenmiş siyah çay No.1	0.035	0.032	0.042	0.028
Elenmiş siyah çay No.2	0.026	0.025	0.018	0.024
Elenmiş siyah çay No.3	0.035	0.020	0.030	0.015
Elenmiş siyah çay No.4	0.030	0.020	0.015	0.033
Elenmiş siyah çay No.5	0.039	0.027	0.35	0.035
Elenmiş siyah çay No.6	0.020	0.044	0.027	0.023
Elenmiş siyah çay No.7	0.028	0.026	0.032	0.046
Elenmiş siyah çay No.8	0.038	0.017	0.014	0.016
Elenmiş siyah çay No.10	0.023	0.014	0.016	0.014
Elenmiş siyah çay No.11	0.017	0.015	0.018	N.O.
Elenmiş siyah çay No.12	0.012	N.O.	0.015	0.020
Elenmiş siyah çay No.14	0.025	0.021	0.034	0.027

Tablo 5.6. Seçilmiş bazı fabrikaların çeşitli üretim kademelerinden alınan çay örneklerinde Hg konsantrasyonları (mg/kg)

Nümuneye alınan fabrika ve üretim kademeleri	ARAKLI ÇAY FAB.	İYİDERE ÇAY FAB.	CUMHURİYET ÇAY FAB.	PAZAR ÇAY FAB.
Yeşil yaprak	0.015	0.008	0.013	0.010
Soldurulmuş yaprak	0.023	0.010	0.018	0.011
Kıvrılmış yaprak	0.034	0.016	0.018	0.015
Fermente edilmiş yaprak	0.028	0.018	0.015	0.017
Fırınlanmış (kaba) siyah çay	0.013	0.010	0.014	0.012
Elenmiş siyah çay No.1	0.027	0.018	0.023	0.016
Elenmiş siyah çay No.2	0.025	0.023	0.029	0.012
Elenmiş siyah çay No.3	0.019	0.015	0.013	0.008
Elenmiş siyah çay No.4	0.008	0.019	0.016	0.013
Elenmiş siyah çay No.5	0.032	0.020	0.027	0.016
Elenmiş siyah çay No.6	0.015	N.O.	0.021	0.009
Elenmiş siyah çay No.7	0.026	0.014	0.016	N.O.
Elenmiş siyah çay No.8	0.017	0.015	N.O.	0.017
Elenmiş siyah çay No.10	0.023	0.010	N.O.	N.O.
Elenmiş siyah çay No.11	N.O.	0.016	0.013	N.O.
Elenmiş siyah çay No.12	0.009	0.011	0.013	0.009
Elenmiş siyah çay No.14	0.020	0.016	0.014	0.011

#### 5.4. DEĞİŞİK ÇAY FABRİKALARINDA ÜRETİLEN SİYAH ÇAYLARDA KURŞUN, KADMIYUM VE CİVA KONSANTRASYONLARI

Doğu Karadeniz Bölgesinin çay tarımı yapılan Tirebolu-Hopa sahil şeridi boyunca şekil 4.1 de konumları verilmiş 22 çay fabrikasında üretilen elek altı ve elek üstü çayların kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları tayin edilmiştir.

##### 5.4.1. Kurşun Konsantrasyonları

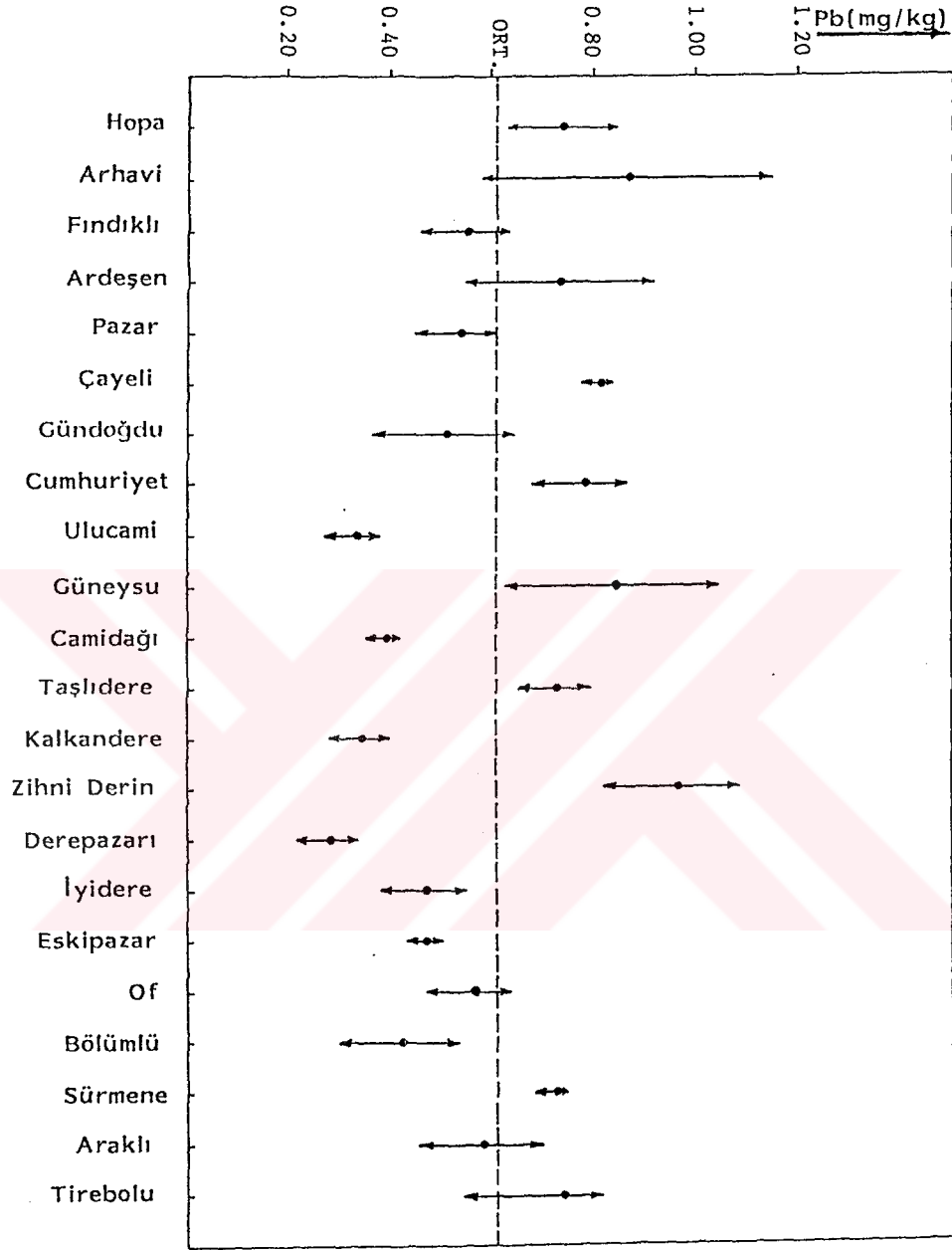
Değişik çay fabrikalarımızda üretilen siyah çaylarda tayin edilen kurşun konsantrasyonları Tablo 5.7 de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi kurşun konsantrasyonları 0.21 mg/kg (Derepazarı) ile 1.16 mg/kg (Arhavi, elek altı) arasında değişmektedir. Şekil 5.6 da da görüldüğü gibi elek altı ve elek üstü ortalamalar sırasıyla 0.71 mg/kg ve 0.50 mg/kg, analizi yapılan tüm siyah çayların ortalaması ise 0.61 mg/kg olarak bulunmuştur.

##### 5.4.2. Kadmiyum Konsantrasyonları

Değişik çay fabrikalarımızda üretilen siyah çaylarda tayin edilen kadmiyum konsantrasyonları Tablo 5.8 de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi kadmiyum konsantrasyonları 0.015 mg/kg (Bölümlü, elek üstü) ile 0.045 mg/kg (Camıdağı, elek altı) arasında değişmektedir. Şekil 5.7 de görüldüğü gibi elek altı ve elek üstü ortalamalar sırasıyla 0.031 mg/kg ve 0.023 mg/kg, analizi yapılan tüm siyah çayların ortalaması ise 0.027 mg/kg olarak bulunmuştur.

**Tablo 5.7.** Bölge çay fabrikalarımızda üretilen çayların kurşun konsantrasyonları, (mg/kg)

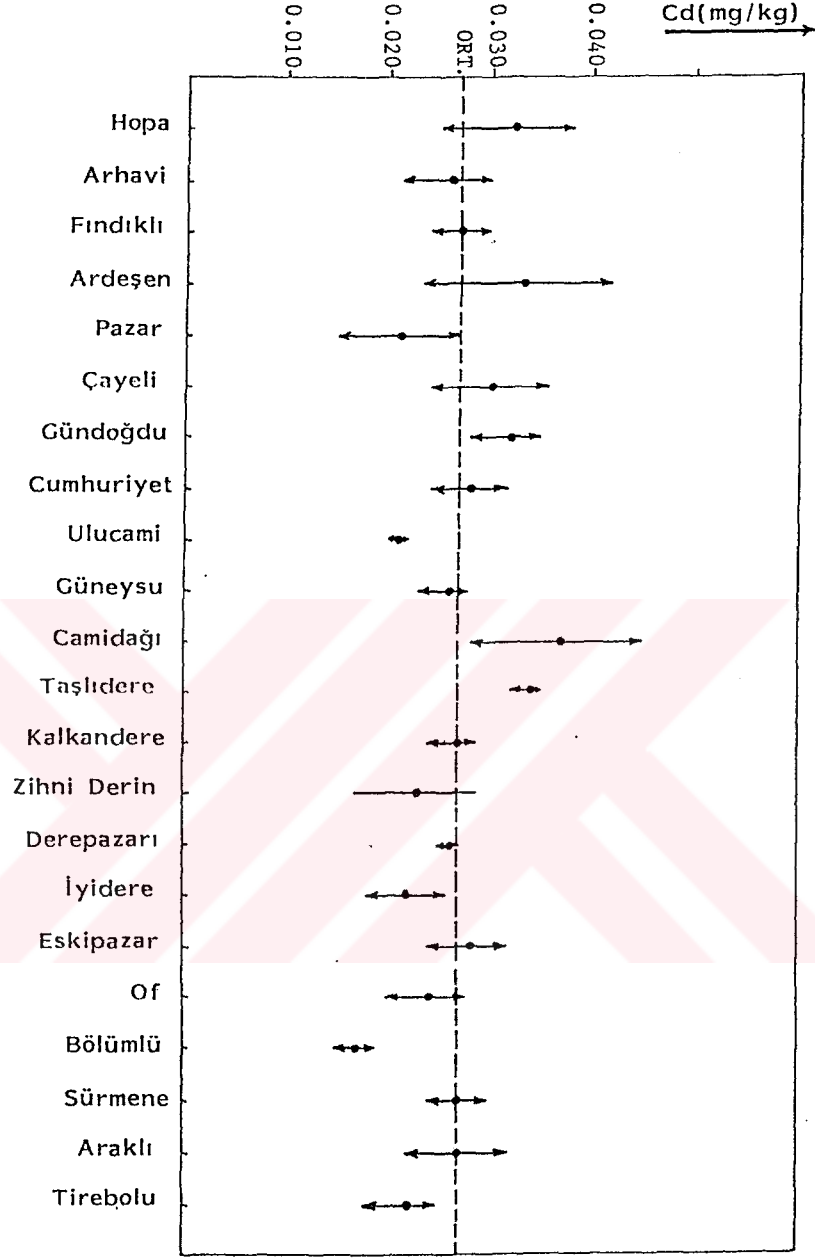
Nümun Lâb. No:	Çay Fabrikasının adı	Elek altı	Elek üstü	Ortalama
F1	Hopa Çay Fab.	0.85	0.63	0.74
F2	Arhavi Çay Fab.	1.16	0.58	0.87
F3	Fındıklı Çay Fab.	0.64	0.46	0.55
F4	Ardeşen Çay Fab.	0.92	0.54	0.73
F5	Pazar Çay Fab.	0.61	0.45	0.54
F6	Çayeli Çay Fab.	0.84	0.77	0.81
F7	Gündoğdu Çay Fab.	0.65	0.36	0.51
F8	Cumhuriyet Çay Fab.	0.87	0.68	0.78
F9	Ulucami Çay Fab.	0.38	0.27	0.33
F10	Güneysu Çay Fab.	1.05	0.63	0.84
F11	Camıdağı Çay Fab.	0.42	0.35	0.39
F12	Taşlıdere Çay Fab.	0.79	0.65	0.72
F13	Kalkandere Çay Fab.	0.40	0.28	0.34
F14	Zihni Derin Çay Fab.	1.09	0.82	0.96
F15	Derepazarı Çay Fab.	0.34	0.21	0.28
F16	İyidere Çay Fab.	0.55	0.38	0.47
F17	Eskipazar Çay Fab.	0.50	0.43	0.47
F18	Of Çay Fab.	0.64	0.47	0.56
F19	Bölümlü Çay Fab.	0.54	0.30	0.42
F20	Sürmene Çay Fab.	0.75	0.68	0.72
F21	Araklı Çay Fab.	0.70	0.45	0.58
F22	Tirebolu Çay Fab.	0.82	0.64	0.73
ORTALAMA		0.71	0.50	0.61



Şekil 5.6. Değişik çay fabrikalarında üretilen çayların kurşun konsantrasyonları

**Tablo 5.8.** Bölge çay fabrikalarımızda üretilen çayların kadmiyum konsantrasyonları, (mg/kg)

Nümun Lâb. No:	Çay Fabrikasının adı	Elek altı	Elek üstü	Ortalama
F1	Hopa Çay Fab.	0.038	0.025	0.032
F2	Arhavi Çay Fab.	0.030	0.021	0.026
F3	Fındıklı Çay Fab.	0.030	0.024	0.027
F4	Ardeşen Çay Fab.	0.042	0.023	0.033
F5	Pazar Çay Fab.	0.027	0.015	0.021
F6	Çayeli Çay Fab.	0.036	0.024	0.030
F7	Gündoğdu Çay Fab.	0.035	0.028	0.032
F8	Cumhuriyet Çay Fab.	0.032	0.024	0.028
F9	Ulucami Çay Fab.	0.022	0.020	0.021
F10	Güneysu Çay Fab.	0.028	0.023	0.026
F11	Camıdağı Çay Fab.	0.045	0.028	0.037
F12	Taşlıdere Çay Fab.	0.035	0.032	0.034
F13	Kalkandere Çay Fab.	0.024	0.029	0.027
F14	Zihni Derin Çay Fab.	0.029	0.017	0.023
F15	Derepazarı Çay Fab.	0.026	0.025	0.026
F16	İyidere Çay Fab.	0.026	0.018	0.022
F17	Eskipazar Çay Fab.	0.032	0.024	0.028
F18	Of Çay Fab.	0.028	0.020	0.024
F19	Bölümlü Çay Fab.	0.019	0.015	0.017
F20	Sürmene Çay Fab.	0.030	0.024	0.027
F21	Araklı Çay Fab.	0.032	0.022	0.027
F22	Tirebolu Çay Fab.	0.025	0.018	0.022
ORTALAMA		0.031	0.023	0.027



Şekil 5.7. Değişik çay fabrikalarında üretilen çayların kadmiyum konsantrasyonları

#### 5.4.3. Civa Konsantrasyonları

Değişik çay fabrikalarımızda üretilen siyah çaylarda tayin edilen civa konsantrasyonları Tablo 5.9 da verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi civa konsantrasyonları mg/kg (Güneysu, elek üstü) ile 0.032 mg/kg (Çayeli, elek altı) arasında değişmektedir. Şekil 5.8 den de görüldüğü gibi elek altı ve elek üstü ortalamalar sırasıyla 0.020 mg/kg ve 0.016 mg/kg, analizi yapılan tüm siyah çayların ortalaması ise 0.018 mg/kg olarak bulunmuştur.

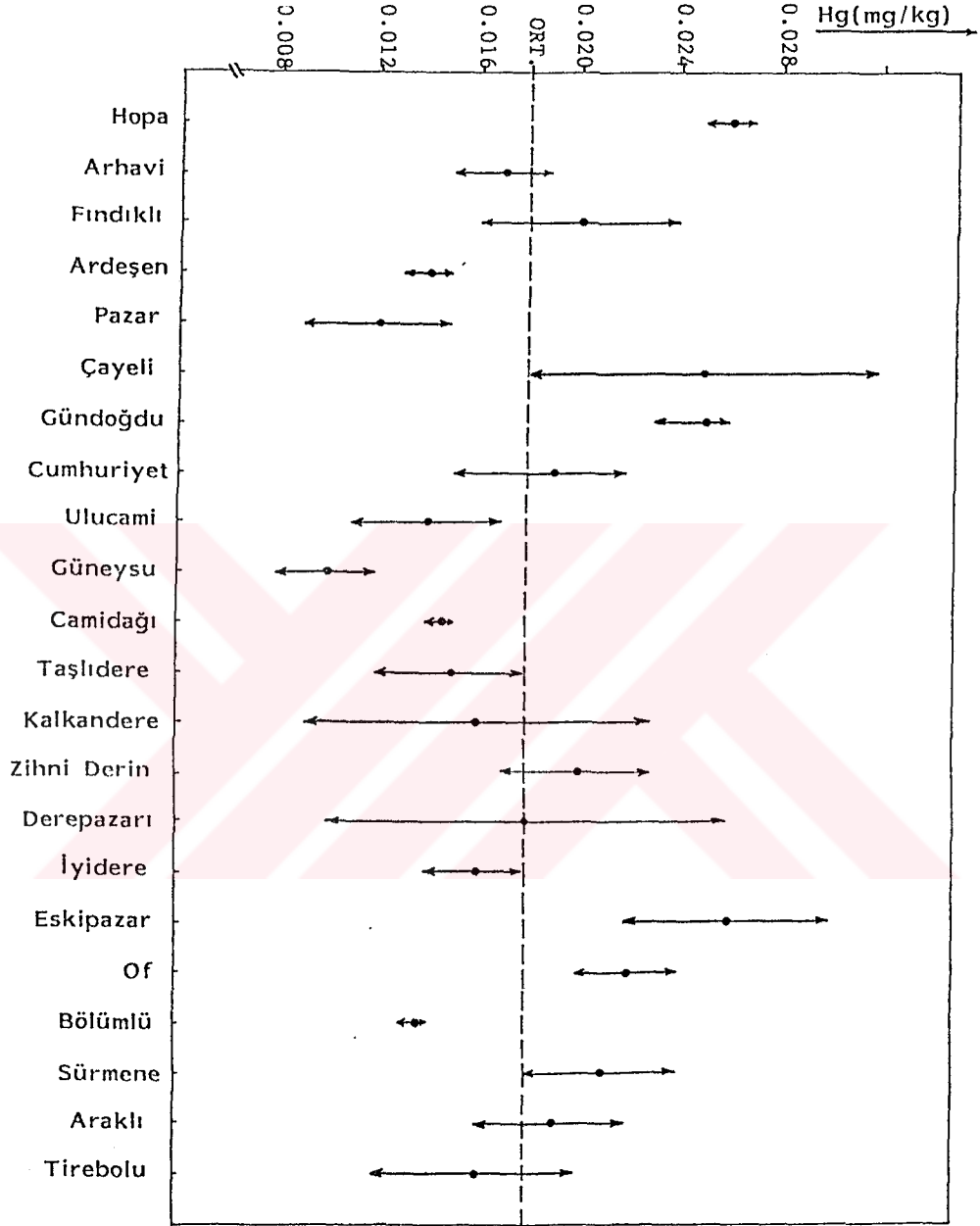
Her üç elementin analiz sonuçlarından görüleceği gibi bu elementlerin konsantrasyonları çay fabrikalarına ve fabrikasyonda elek altı-elek üstü oluşuna bağlı olarak değişmektedir. Fabrikaların oldukça değişik yörelerde olması ve her fabrikanın kendi çevresindeki yeşil çay yapraklarını işlemesi nedeniyle yapraklardaki elementlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişeceği muhakkaktır.

Elek altı çaylar elek üstü çaylara oranla daha fazla kurşun, kadmiyum ve civa ihtiva etmektedirler. Bu durum; elek altına kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları daha yüksek bulunan tomurcuk ve genç yaprakların geçmiş olması ile açıklanabilir. Bu bulgu daha önce yaprak sayılarına göre elde edilen sonuçlarla uyum halindedir.



Tablo 5.9. Bölge çay fabrikalarımızda üretilen çayların civa konsantrasyonları, (mg/kg)

Nümune Lâb. No:	Çay Fabrikasının adı	Elek altı	Elek üstü	Ortalama
F1	Hopa Çay Fab.	0.027	0.025	0.026
F2	Arhavi Çay Fab.	0.015	0.019	0.017
F3	Fındıklı Çay Fab.	0.024	0.016	0.020
F4	Ardeşen Çay Fab.	0.013	0.015	0.014
F5	Pazar Çay Fab.	0.015	0.009	0.012
F6	Çayeli Çay Fab.	0.032	0.018	0.025
F7	Gündoğdu Çay Fab.	0.026	0.023	0.025
F8	Cumhuriyet Çay Fab.	0.022	0.015	0.019
F9	Ulucami Çay Fab.	0.017	0.011	0.014
F10	Güneysu Çay Fab.	0.012	0.008	0.010
F11	Camıdağı Çay Fab.	0.015	0.014	0.015
F12	Taşlıdere Çay Fab.	0.012	0.018	0.015
F13	Kalkandere Çay Fab.	0.023	0.009	0.016
F14	Zihni Derin Çay Fab.	0.017	0.023	0.020
F15	Derepazarı Çay Fab.	0.026	0.010	0.018
F16	İyidere Çay Fab.	0.018	0.014	0.016
F17	Eskipazar Çay Fab.	0.030	0.022	0.026
F18	Of Çay Fab.	0.024	0.020	0.022
F19	Bölümlü Çay Fab.	0.014	0.013	0.014
F20	Sürmene Çay Fab.	0.024	0.018	0.021
F21	Araklı Çay Fab.	0.022	0.016	0.019
F22	Tirebolu Çay Fab.	0.020	0.012	0.016
ORTALAMA		0.020	0.016	0.018



Şekil 5.8. Değişik çay fabrikalarında üretilen çayların civa konsantrasyonları

### 5.5. PIYASADAKİ PAKETLİ ÇAYLARDA KURŞUN, KADMIYUM VE CİVA KONSANTRASYONLARI

Ülkemizde değişik isimler altında piyasada satılan paketli çaylarda tayin edilen kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları Tablo 5.10 da verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi kurşun konsantrasyonları 0.37 mg/kg ile 0.70 mg/kg arasında, kadmiyum konsantrasyonları 0.018 mg/kg ile 0.039 mg/kg arasında ve civa konsantrasyonları ise 0.015 mg/kg ile 0.034 mg/kg arasında değişmektedir. Ortalama değerleri ise sırasıyla 0.51 mg/kg, 0.027 mg/kg ve 0.025 mg/kg dır.

**Tablo 5.10.** Ülkemizde üretilen paketli siyah çay nümunelerinde kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları, (mg/kg)

Nümune Lâb. No	Nümunenin Cinsi	Kurşun	Kadmiyum	Civa
P1	Burcu	0.53	0.032	0.018
P2	Poşet	0.62	0.026	0.021
P3	Altın Süzme	0.70	0.039	0.030
P4	Kaçkar	0.42	0.024	0.034
P5	Rize Turist	0.51	0.035	0.027
P6	Filiz	0.39	0.018	0.015
P7	Kamelya	0.37	0.025	0.022
P8	Yeni Ekstra	0.45	0.028	0.031
P9	Tomurcuk	0.56	0.019	0.024
	ORTALAMA	0.51	0.027	0.025

Çeşitli araştırmacılar değişik ülkelere ait çaylardaki kurşun konsantrasyonlarının 0.10 mg/kg ile 3.30 mg/kg arasında, kadmiyum miktarlarının 0.007 mg/kg ile 0.84 mg/kg arasında ve civa konsantrasyonlarının da 0.005 mg/kg ile 3.05 mg/kg arasında değişen değerler bulmuşlardır (Seth ve ark., 1973; Feldheim ve Stelte 1975; Michie ve Dixon 1977; Ahmad ve ark., 1983).

Ülkemiz çaylarında Ölmez ve arkadaşları (1976) 3 adet paketli çayda civa değerlerini 0.02 mg/kg - 0.05 mg/kg arasında bulmuşlardır. Gölge (1979) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise 6 değişik paketli çayda civa için ortalama 0.04 mg/kg değeri elde ederken kurşun ve kadmiyum için bir değer tesbit edememişlerdir.

Avrupa Çay Komisyonu (CET) tarafından yaptırılan bir çalışmada ise 25 değişik ülkenin çayları ile birlikte bir adet Türk çayında da kurşun ve civa konsantrasyonu tayin ettirilmiş ve sırasıyla 3.08 mg/kg ve 0.94 mg/kg olarak bulunmuştur (CET, 1974).

Birçok ülke ve kuruluşlar diğer gıda maddelerinde olduğu gibi çayda da mücadele edilebilecek en yüksek ağır metal konsantrasyonlarını tespit ederek tüzük, yönetmelik ve standartlar hazırlamaktadırlar. Avrupa Çay Komitesi siyah çaylardaki kurşun, kadmiyum ve civanın üst sınırlarını sırasıyla 0.1 mg/kg, 0.05 mg/kg ve 0.05 mg/kg olarak belirlemiştir. Kurşun için Japonya 2.5 mg/kg ve İngiltere 10 mg/kg olarak belirlemişlerdir. Suudi Arabistan çay standartlarında ise civa için 0.5 mg/kg kurşun için 5.0 mg/kg değerleri verilmiştir (SSA, 1982).

Çalışmamızda paketli çaylarımızdaki kadmiyum ve civanın ortalama değerleri verilen tüzük, yönetmelik ve standartlardaki değerlerin altında bulunurken kurşunun ortalama değeri sadece Avrupa Çay Komitesinin belirlediği değerin üzerinde diğerlerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgularımız Avrupa Çay Komitesi tarafından tek bir Türk çayı için yaptırılan çalışmadaki değerlerin çok altındadır. Çalışmamızda bir çok Türk çayı için sonuçlar elde edildiğinden gerçek değerlere bulgularımızın yakın olduğu açıktır.

#### 5.6. ÇAY DEMİNDE KURŞUN, KADMIYUM VE CİVA KONSANTRASYONLARI

Bölüm 4.4.3. de belirtildiği gibi hazırlanan çay demleri kurşun ve kadmiyum için APDC/MIBK ekstraksiyonu, civa için ise soğuk buhar yöntemleri uygulanmıştır.

Çalışmamızda kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları Tablo 5.10 da verilmiş olan paketli çaylardan elde edilen demlerin analizinde kadmiyum ve civa bulunamamıştır. Bunun nedeni bu elementlerin deme geçmemesi veya gözlenebilme sınırlarımızın altında kalan konsantrasyonlarda geçmesidir. Kurşun için ise deme geçme oranları Tablo 5.11 de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi kurşunun deme geçme oranları oldukça farklı olarak %18 ile %60 arasında değişmektedir.

Çalışmamızda kurşunun deme geçme oranına etki eden faktörlerden demin koyuluğu, ekstraksiyon sıcaklığı ve

ekstraksiyon süresi araştırılarak en uygun değerler tespit edilmiştir.

**Tablo 5.11.** Ülkemizde piyasaya sunulan paketli siyah çay nümunelerinde bulunan kurşunun deme geçme oranları (5.000 g paketli çay, 100 ml saf su, 15 dakikada)

Nümune Lâb. No	Paketli çayda (µg olarak)	Deme geçen (µg olarak)	Deme geçme oranı (% olarak)
P1	2.65	1.22	46
P2	3.10	0.94	30
P3	3.48	1.30	37
P4	2.14	1.18	55
P5	2.43	0.45	18
P6	1.95	0.83	42
P7	1.74	0.47	27
P8	2.27	1.38	60
P9	2.83	0.70	24

#### 5.6.1. Kurşunun Deme Geçme Oranına Demin Koyuluğunun Etkisi

Çaylardaki esas ve eser elementlerin deme geçme oranları üzerinde yapılan çalışmalarda bir dem hazırlama standardı olmadığından çok değişik demleme yöntemleri kullanılmıştır. Seth ve arkadaşları (1973) 1 gram çayı 100 ml kaynar suda 1 saat süre ile demlerken; Feldheim ve Stelte (1975) 3 gram çayı 200 ml kaynar suda 5 dakika süre ile; Michie ve Dixon (1977) 4 gram çayı 100 ml suda 95 °C de 15 dakika süre ile; Tsushida ve Takeo (1979)

3 gram çayı 100 ml kaynar suda 5 dakika süre ile; Tarafdar ve arkadaşları (1985) 5 gram çayı 50 ml kaynar suda 5 dakika süre ile demlemişlerdir. Ülkemizde yapılan element analizlerinde ise Gürses ve Artık (1984) 10 gram çayı 500 ml kaynar su ile çay yaprakları çökünceye kadar kaynama halinde bulunan su üzerinde tutarlarken Demiralp (1986) 2-3 gram çayı 100 ml sıcak suda 2 dakika süre ile demlemişlerdir.

Çalışmamızda en uygun dem koyuluğunu belirlemek amacıyla aşağıdaki demler hazırlanmıştır.

A demi : 100 ml sıcak suda 3 gram çay.

B demi : 100 ml sıcak suda 4 gram çay.

C demi : 100 ml sıcak suda 5 gram çay.

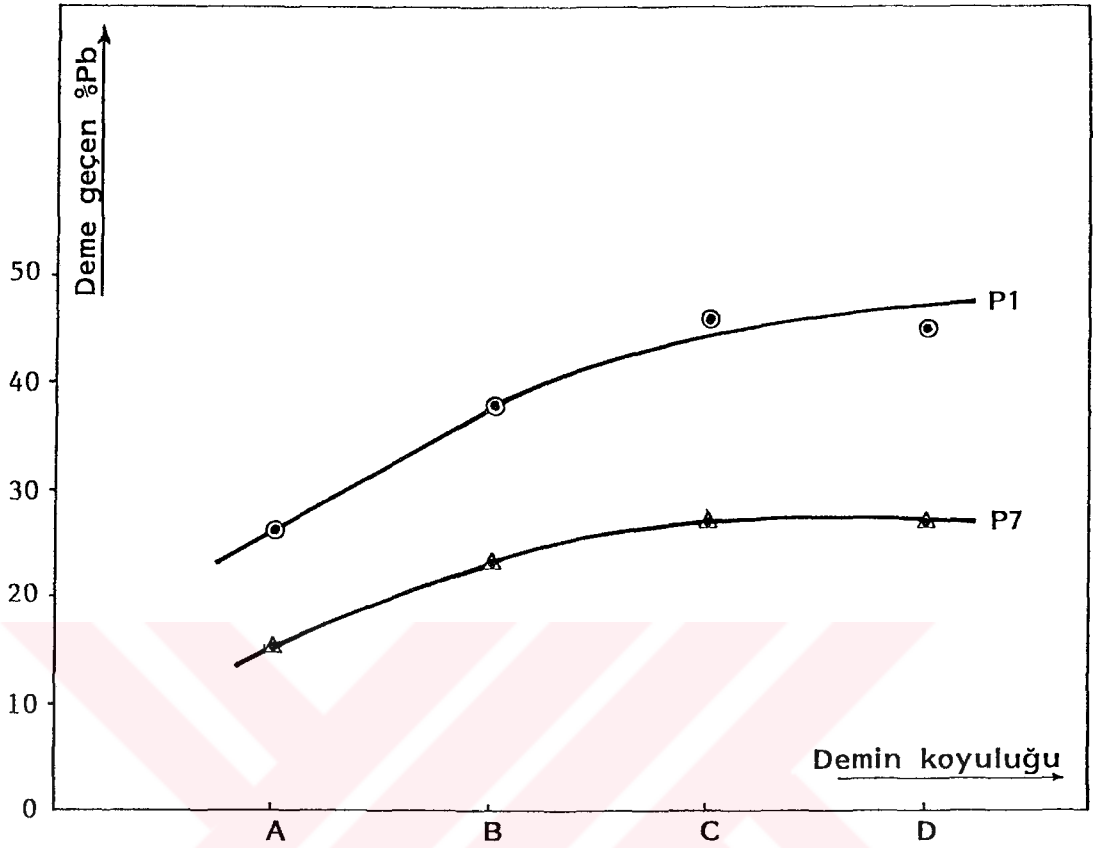
D demi : 100 ml sıcak suda 6 gram çay.

Hazırlanan bu demler için kurşunun deme geçme oranları tayin edilerek Tablo 5.12 de verilmiştir.

**Tablo 5.12. Kurşunun çay demine geçme oranı üzerine demin koyuluğunun etkisi**

Nümune No.	Kurşunun deme geçme oranı, %			
	A demi	B demi	C demi	D demi
P1	26	38	46	45
P7	15	23	27	27

Şekil 5.9 dan da görüldüğü gibi deme geçme oranının C deminde (5 gram çay, 100 ml su) en yüksektir. Bu yüzden



Şekil 5.9. Kurşunun deme geçme oranına demin koyuluğunun etkisi

denemelerimizde 5 gram çay alınarak 100 ml sıcak suda hazırlanan demler kullanılmıştır.

#### 5.6.2. Kurşunun Deme Geçme Oranına Sıcaklığın Etkisi

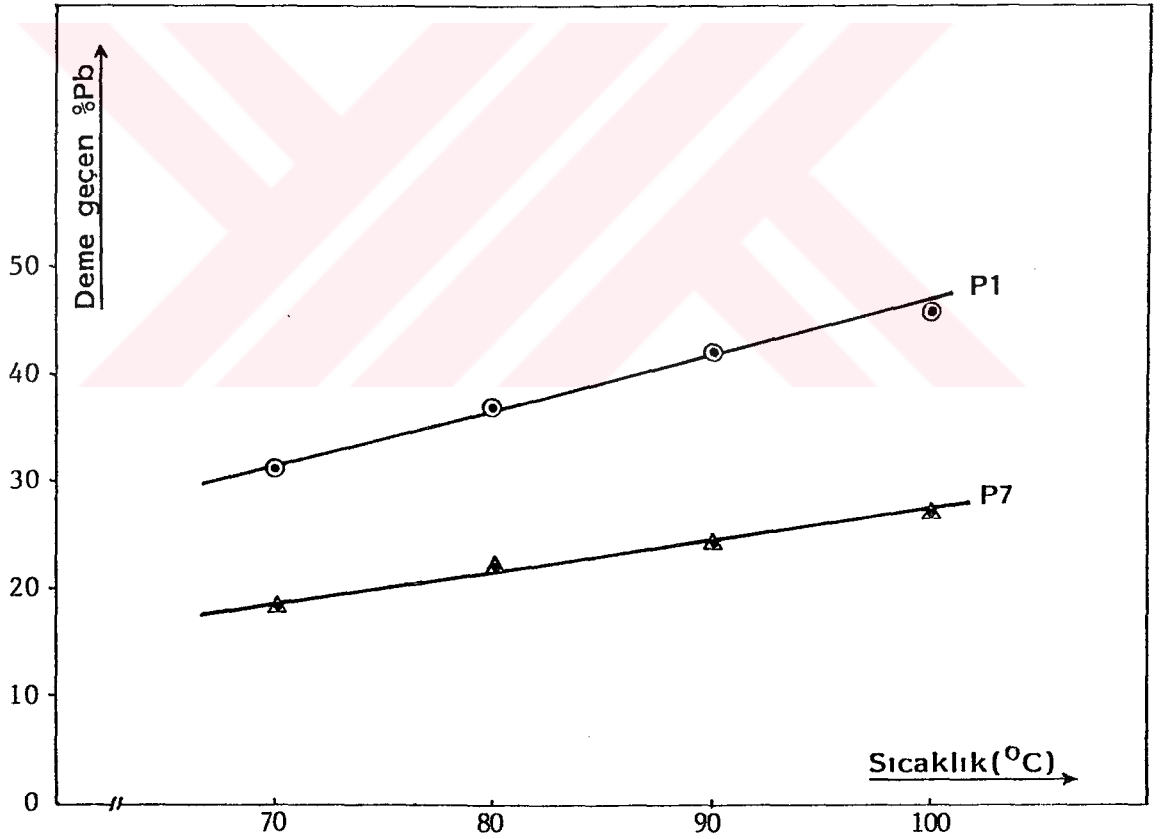
Çalışmamızda 4 ayrı sıcaklıkta (70 °C, 80 °C, 90 °C ve 100 °C) C demine uygun olarak hazırlanan demlerde kurşunun deme geçme oranları belirlenerek Tablo 5.13 de verilmiştir.



Tablo 5.13. Kurşunun deme geçme oranı üzerine sıcaklığın etkisi

Nümuneye No.	Kurşunun deme geçme oranı, %			
	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
P1	31	37	42	46
P7	18	22	24	27

Şekil 5.10 dan da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça kurşunun deme geçme oranında artmaktadır. Çalışmamızda demler 100 °C de hazırlanmıştır.



Şekil 5.10. Kurşunun deme geçme oranına sıcaklığın etkisi

### 5.6.3. Kurşunun Deme Geçme Oranına Sürenin Etkisi

Ekstraksiyon süresinin etkisini araştırmak amacıyla değişik sürelerde (5, 10, 15, 20 dakika) demler hazırlanarak kurşunun deme geçme oranları tayin edilmiş ve Tablo 5.14 de verilmiştir.

**Tablo 5.14.** Kurşunun deme geçme oranı üzerine sürenin etkisi

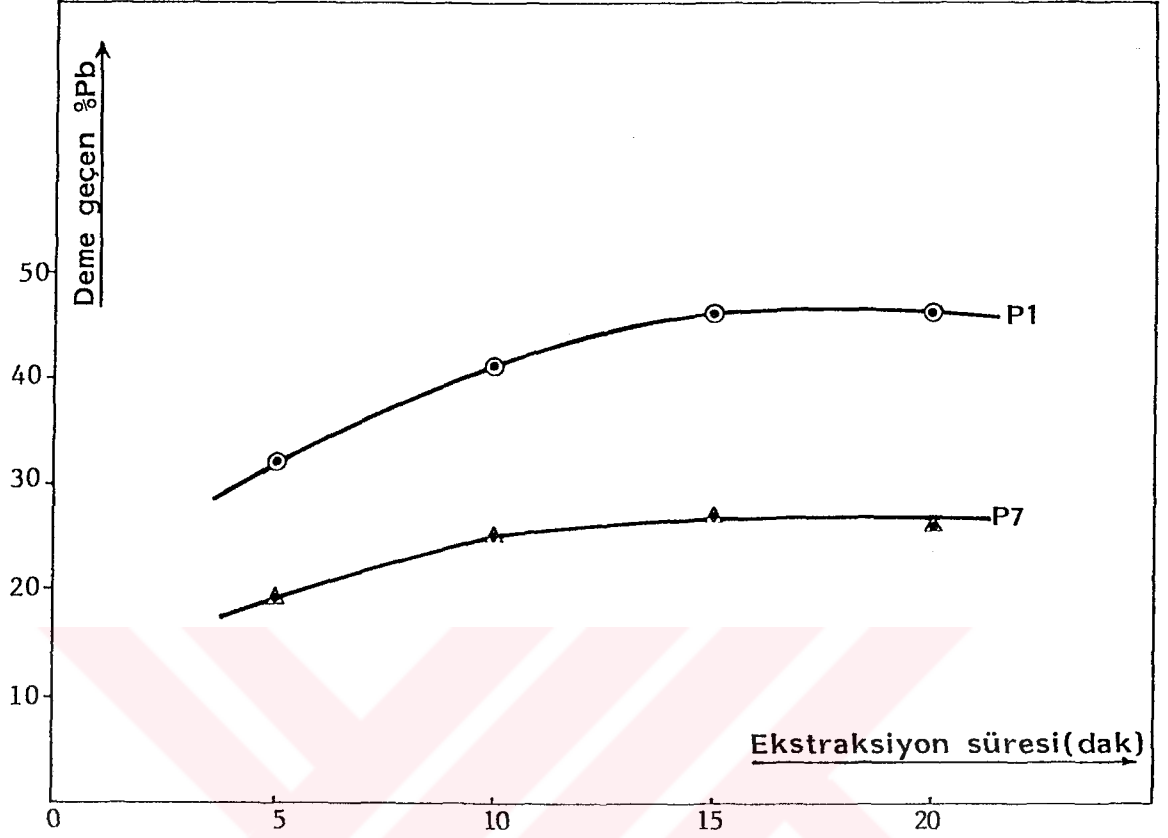
Nümuneye No.	Kurşunun deme geçme oranı, %			
	5 dak.	10 dak.	15 dak.	20 dak.
P1	32	41	46	46
P7	19	25	27	26

Şekil 5.11 den de görüldüğü gibi en uygun sürenin 15 dakika olduğuna karar verilmiştir.

Kurşunun deme geçme oranına etki eden yukarıdaki faktörler bütün denemelerimizde sabit tutulduğundan her denememizdeki etkileri aynıdır. Dolayısıyla bu faktörlerin deme geçme oranını etkisiz kabul edebiliriz.

Kurşunun deme geçme oranına etki eden ve tarafımızdan kontrolü mümkün olmayan faktörler çayın cinsi, çayın kimyasal bileşimi ve bileşenlerin miktarlarıdır. Tablo 5.11 de verilen kurşunun deme geçme oranlarındaki farklılıklar bu faktörlerden kaynaklanabilir.

Demlerin analizinden de anlaşıldığı gibi içilen çay bu eser elementler bakımından herhangi bir tehlike arz etmemektedir. İçilen çay demlerinde kadmiyum ve civa gözlenebilme sınırlarının



Şekil 5.11. Kurşunun deme geçme oranına ekstraksiyon süresinin etkisi

altında bulunurken kurşun için 0.007 mg/l ile 0.014 mg/l arasında değişmektedir.

Çay yenerek değil demlenerek içilen bir içecek olduğundan siyah çaylardaki toksik metal miktarlarından çok deme geçen toksik metal miktarları önemlidir. Buna göre çaylar sıvı içecekler için verilen standartlarla karşılaştırılmalıdır. Çay deminde bulduğumuz sonuçları bu açıdan değerlendirdiğimizde çeşitli kuruluşlarca içme suyu standartlarında bu elementler için

verilen (Tablo 5.15) sınırların altında olduğu dolayısıyla herhangi bir sağlık tehlikesi olmayacağı söylenebilir.

**Tablo 5.15.** Çeşitli kuruluşlarca içme sularında kurşun, kadmiyum ve civa için belirlenen maksimum sınırlar (APHA, 1985; TSE, 1984; WHO-E, 1971; WHO-I, 1971)

Kuruluşlar	Kurşun mg/l	Kadmiyum mg/l	Civa mg/l
APHA	0.05	0.01	0.005
WHO-E	0.1	0.05	---
WHO-I	0.1	0.01	0.001
TSE	0.05	0.0005	---

APHA : American Public Health Association

WHO-E : World Health Organization - European

WHO-I : World Health Organization - International

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

## 6.SONUÇLAR

Bu çalışmada, çayda bazı toksik eser elementlerin (kurşun, kadmiyum ve civa) analizi için, çayların karmaşık matriks etkisini ve söz konusu elementlerin gözlenebilme sınırını düşürmek amacıyla kurşun ve kadmiyum için çözücü ekstraksiyonu, civa için soğuk buhar yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemlerin bağlı standart sapmaları kurşun, kadmiyum ve civa için sırasıyla %7, %6, %11 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda bu elementlerin AAS ile tayininde en uygun analiz yöntemlerinin geliştirilmesini de hedef aldığından analitik kimya açısından da önem taşımaktadır.

Yeşil çay yapraklarından siyah çay üretimine kadar bütün kademelerde, paketli çaylarda ve demlerinde bazı toksik eser elementlerden kurşun, kadmiyum ve civa konsantrasyonları tayin edilmiştir.

Bu elementlerin yeşil çaydaki konsantrasyonları çay bahçelerine, sürgün dönemlerine ve yaprakların yaşlarına göre değişmektedir. Her üç elementin konsantrasyonları da 1.sürgün döneminde ve tepe tomurcuklarında en yüksek değerde bulunmuştur.

Fabrikasyon kademelerinden, kıvrırma safhasında kurşun ve kadmiyumun konsantrasyonlarında bir artış gözlenmiştir. Bu artışın nedenleri, kullanılan prinç kıvrırma tablalarından metalik

bulaşma ve hücre özsularınının dışarı çıkmasıyla ilgili elementlerin relâtif miktarlarının artması olabilir.

Kurşun, kadmiyum ve civanın konsantrasyonları elek altı çaylarda elek üstü çaylardan daha yüksek bulunmuştur. Sınıflandırılmış çaylardan en iyi kaliteli olanlarda bu elementlerin konsantrasyonları da yüksektir. Bu üstün kaliteli çaylar, sürgünün bu elementleri en fazla ihtiva eden tomurcuk ve birinci yapraklarından oluşmaktadır. Eser toksik elementlerin Türk çaylarındaki tayini gelecek yıllarda üreticilere ve tüketicilere kalite kontrolünde yararlı olacaktır.

Piyasadaki paketli çaylarımızda bu elementlerin konsantrasyonları çeşitli kuruluşlar tarafından verilen üst limitlerin altında bulunmuştur. Bu çayların demlerinde kadmiyum ve civaya rastlanmazken kurşun konsantrasyonları ise çeşitli kuruluşlar tarafından verilen içme suları standartlarının dahi altındadır. Bu da Türk çayları açısından olumlu bir sonuçtur. Dolayısıyla sağlık açısından çaylarımızın bu toksik ağır metaller yönünden bir sakıncası söz konusu değildir. Çay içilerek tüketilen bir madde olduğundan bu konuda oluşturulacak standartların demdeki konsantrasyonlar esas alınarak düzenlenmesi gerekir. Çayda, toksik etkisi olan bu eser elementlerin ne oranda çay demine geçtiğinin bilinmesi insan sağlığı ile uğraşan araştırmacılara yardımcı olacaktır.

Bu elementlerin konsantrasyonları, çay bahçelerine göre önemli ölçüde değiştiğinden toprağın yapısı ile ilişkili olduğu söylenebilir. Bu ilişkinin belirlenmesi için ayrı bir araştırma yapılmalıdır.

AET'ye girmeye hazırlandığımız bu dönemde, AET içinde tek çay üreticisi olan ülkemizin daha kaliteli ve ihracata yönelik çay üretmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılacak araştırmaların, pilot tesisler oluşturularak yürütülmesinde zorunluluk vardır.



## 7. K A Y N A K L A R

- Adrian, W.J.(1973). A comparasionof a wet pressure digestion method with other commonly used wet and dry ashing methods, methods, Analyst, 98, 213-216.
- Ahmad, S, M.S. Chaudhary, A Mannan, I.H. Qureshi (1983). Deter- mination of toxic elements in tea leaves by instrumental neutron activation analysis, Journal of Radioanalytical Chemistry, 78(2), 375-383.
- Al, Ş., E. Henden, B. Ataman(1986). Çaylarda ve sularda flor tayini, III.Kimya ve Kimya Mühendisliği Simpozyumu, Ankara.
- Alkemade, C.T.J, J.M.W. Milatz (1955). A double bean method of spectral selection with flames, J. Opt. Soc. Am., 45, 583.
- Analytical Methods Committe (AMC) (1960). Methods for the dest- ruction of organic materials, Analyst, 85, 643-656.
- Anderson, J. (1972). Wet digestion versus dry ashing for the analysis of fish tissue for trace metals, At. Abs.Newsll., 11(4), 697-698.
- APHA (1985). Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington.
- Baker, A.S, R.L. Smith (1974). Preparation of solutionsfor atomic absorption analysisof metals in plant tissue, J. Agric. Food Chem., 22(1), 103-107.



- Bakir, F. et al. (1973). Methylmercury poisoning in Iraq, Science, 181, 230-241.
- Baranski, B. (1987). Effect of cadmium on prenatal development and on tissue cadmium, copper and zinc concentrations in rats, Environmental Research, 42, 54-62.
- Barbora, D.N. (1971). Improvement in the feed arrangement to the rotarvane, Two and A Bud, 18(1), 29-44.
- Bhatia, I.S. (1962). Chemical aspects of withering, Two and A Bud, 9(1), 26-30.
- Boeckx, R.L. (1986). Lead poisoning in children, Anal. Chem., 58(2), 275-282.
- Bokuchava, M.A. and N.I. Skobeleva (1982). Çay ve Çay İşlemenin Kimya ve Biyokimyası, Çeviren Lütfü Gürses, Çay Kurumu Genel Müdürlüğü, Ar-Ge Daire Başkanlığı Yayını, Ankara.
- Bowen, H.J.M. (1966). Trace Elements in Biochemistry, Academic Press, London - New York, pp. 241.
- Bryce-Smith, D. (1980). "Lead and Brain Function", In food and Health, Brich, G.G. and K.J. Parker (Ed.), Applied Science Publishers, London, pp. 511-521.
- Burke, J.A. (1985). Chemical contaminants in foods: Some analytical considerations, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 68(6), 1069-1073.
- CET (1974). "Content of Residues of Heavy Metals in Foodstuffs". Comité Européen du Thé, Prins Hendriklean 18, Amsterdam.

- Carrol, R.E. (1966). The relationship of cadmium in the air to cardiovascular disease death rates. J. Am. Med. Assoc., 198, 267-281.
- Chakrabarti, C.L. and S.P. Singhal (1970). Effect of complexing agents and organic solvents on the sensitivity of atomic absorption spectroscopic technique, Spectochim. Acta, 24B, 663.
- Choudhury, R. (1970). Guidelines for the manufacture in Cachar of exportable tea during the second flush period, Advisory Leaf Let. No.1, Tocklai Experimental Station, Assam, India.
- Christian, G.D. and F.J. Feldman (1970). Atomic Absorption Spectroscopy - Application in Agriculture, Biology and Medicine, Wiley and Sons. Inc., New York. pp. 181-433.
- Cloughley, J.B. (1978). The determination of moisture in made tea; TRFCA Quarterly Newsletter, No.49, 10-15.
- Cloughley, J.B. (1979a). The determination of optimum fermentation time in the factory in line, theaflavin analysis during fermentation, TRFCA Quarterly Newsletter, No.55, 16-19.
- Cloughley, J.B. (1981). The effect of some production variable on theaflavin degradation, J.Sci. Food Agric., 32(12), 1213-1234.
- Cloughley, J.B. (1982). The quality and price improvement in Malawi teas in the period (1976-1981), The Tea Research Foundation of Central Africa, Quarterly Newsletter, No.61, 15-16.

- Cowley, M.K. (1978). "Atomic Absorption Spectrometry in Food Analysis", In developments in Food Analysis Techniques-1, King, R.D. (Ed.), Applied Science Publisher, London, p.293-314.
- Cresser, M.S. (1978). Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis, Butterworths, 200 pp, London.
- Crosby, N.T. (1977). Determination of metals in foods, Analyst, 102, 226-268.
- Çay-Kur (1988). Yıllık İstatistik Bülteni-1988, Çay İşletmeleri Gen. Müd. Ar-Ge Dairesi Başkanlığı, İstatistik Müdürlüğü, Rize.
- Çağlar, P. (1980). "Potansiyel Kontrollü Elektrolizle Grafit Üzerine Biriktirilen Eser Elementlerin Alevsiz Atomik Absorpsiyon Spektroskopisiyle Tayini", Doktora Tezi, Hacettepe Üniv., Ankara.
- Çelebioğlu, G. ve I.Sönmez (1973). Çay yetiştiriciliği ve imalatı. Tek Gıda-İş Sendikası, Rize Merkez Şubesi Yayınları No.1, Rize.
- D'Itri, F.M. (1971). "The Environmental Mercury Problem", CRC Press, Cleveland, Ohio.
- DPT (1989). Altıncı Beş Yıllık Kalkınma Plânı, Özel Çay İhtisas Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilâtı, Ocak 1989, Rize.
- Dawson, J.B. (1986). Analytical atomic spectroscopy in biology and medicine, Fresenius Z. Anal. Chem., 324, 463-471.

- Delves, H.T. (1973). The determination of trace metals and their significance in clinical chemistry, Atomic Absorption Newsletter, 12(2), 50-54.
- Demiralp, R. (1986). Türk çaylarında mevcut iz elementlerin instrumental nötron aktivasyon ile tayini, III.Kimya ve Kimya Mühendisliği Simpozyumu, Ankara.
- Duffus, J.H. (1980). Environmental Toxicology, E. Arnold Publ., London.
- Dulka, J.J. and T.H. Risby (1976). Ultratrace metals in some environmental and biological systems, Analytical Chemistry, 48(8), 640-653.
- Ebdon, L. (1982). Atomic Absorption Spectroscopy, Heyden, London, pp.20.
- Eden, T. (1976). Tea, Tropical Agriculture Series, Longman Ltd., London, pp. 236.
- Ekşi, A. (1981). Bazı toksik metal iyonlarının gıdalara bulaşma kaynakları, Bilim ve Teknik, 168, 35-39.
- Elçi, L. (1983). "Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten sonra AAS ile Tayini, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Univ. Fen Bil. Enst., Ankara.
- Evans, W.H, J.I. Read, B.E. Lucas (1978). Evaluation of a method for the determination of total cadmium, lead and nickel in foodstuffs using measurement by flame atomic-absorption spectrophotometry, Analyst, 103, 580-594.

- Everson, R.J; H.E. Parker (1974). 3-hepatnone vs. 4-methyl-2-pentanone as extracting solvents in atomic absorption spectrophotometry, Analytical Chemistry, 46(13), 2040-2041.
- FAO-WHO (1984). Food Standart Programme, Contaminants Codex Alimentarius Commission, Cac/Vol. XVII-Ed 1.
- FAO (1980). "Manual of Food Quality Control 2", Additives, Contaminants, Techniques, Food and Nutrition paper 14/2, Rome.
- Favretto, L., G.P. Marletta, L.F. Gabrielli (1973). Determination of lead in grapes exposed to automobile exhaust gases, At. Abs. Newsl. 12(4), 101-103.
- Feinberg, M., and C. Ducauze (1980). High temperature ashing of foods for atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium and copper, Analytical Chemistry, 52(1), 207-209.
- Feldheim, W. and W. Stelte (1975). Gehalt an quecksilber, blei und cadmium in teeblättern und teeaufgüssen, Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 159, 293-296.
- Friberg, L., M. Piscator, G. Nodberg (1971). "Cadmium in the Environment", CRC Press, Cleaveland, Ohio.
- Fricke, F.L., W.B. Robbins, J.A. Caruso (1979). Trace element analysis of foods and beverages by atomic absorption spectrometry, Progress in Analytical Atomic Spectroscopy, 2(3), 185-286.

- Frieden, E. (1985). New perspectives on the essential trace elements, Journal of Chemical Education, 62(11), 917-923.
- Friend, M.T., C.A. Smith, D. Wishart (1977). Ashing and wet oxidation procedures for the determination of some volatile trace metals in foodstuffs and biological materials by atomic absorption spectroscopy. Atomic Abs. Newsl., 16(2), 46-48.
- Förstner, U. and G.T.V. Wittmann (1981). metal pollution in the Aquatic Environment, Springer-Verlag, Berlin-New York, pp. 486.
- Gajan, R.J., S.G. Capar, C.A. Subjoc and M. Sanders (1982). Determination of lead and cadmium in foods by anodic stripping voltammetry, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 65(4), 970-977.
- Goldwater, L.J. et al. (1967). Absorption and excretion of mercury in man. Arc. Env. Health, 15, 155-159.
- Gorsuch, T.T. (1959). Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials, Analyst, 84, 135-173.
- Gorsuch, T.T. (1962). Losses of trace elements during oxidation of organic materials, Analyst, 87, 112-115.
- Gorsuch, T.T. (1970). "The Destruction of Organic Matter", Pergamon Press, Oxford.
- Goyer, R.A. (1968). The renal tubule in lead poisoning, Lab. Invest., 19, 71-79.

- Gölge, T. (1979). Ekstraksiyon Yöntemi ile Çayda Bulunan Eser Elementlerin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ank. Üniv. Fen Fakültesi, Ankara.
- Greig, R.A. (1972). "Environmental Mercury Contamination", Hartung, R., B.D. Dinman, Ann Arbor Sci. Publ., New York.
- Gunn, S.A., T.C. Gould, W.A. Anderson (1967). Specific response of mesenchymal tissue to cancerigenesis by cadmium, Arch. Path., 83, 493-496.
- Gülovalı, M.Ç., T. Gölge, İ. Ölmez (1977). Determination of trace elements in Turkish tea, Technical Journal, 4, 68-72.
- Gündüz, T., M. Özdemir, M. Tüfekçi (1980). Çay ve Fındık Ürünlerinin Kül Edilmelerinde Önerilen Yeni Yöntemler, TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi Tebliğleri, Kuşadası-Aydın.
- Gündüz, T. (1988). Instrümental Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No.147, Ankara, s. 675.
- Gürses, Ö.L. (1982). Mamül çaylarımızda ham selüloz miktarı ve kalite açısından irdelenmesi, Gıda, 7(6), 271-274.
- Gürses, Ö.L. ve N. Artık (1983). Çaylarımızda ve demlerinde sodyum, potasyum, kalsiyum miktarları ve dem geçme oranları üzerine araştırmalar, Gıda, 8(2), Ankara.
- Gürses, Ö.L. ve N. Artık (1984). İşlenmiş Türk çay örneklerinin çinko, manganez, magnezyum kapsamları ve dem geçiş miktar ve oranları üzerine araştırmalar, Doğa Bilim Dergisi, Seri D<sub>2</sub> 8(2), 133-138.

- Gürses, Ö.L. ve N. Artık (1985). Türk çaylarında kafein ve tanen miktarı üzerinde araştırmalar, Gıda, 10(1), 19-24.
- HMSO, (1984). Lead in the Environment and its Significance to Man, Report of an Interdepartmental Working Group on Heavy Metals, HM Stationery Office, London.
- Hainsworth, E. (1971). "Tea" in Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd. Ed., Editors; Kirk-Othmer, Vol:19 pp. 743-755.
- Hammond, A.L. (1971). Mercury in the Environment: Natural and human factor, Science, 171, 788-789.
- Hanson, N.W. (1973). "Official Standardised and Recommended methods of Analysis", 2nd ed., Society for Analytical Chemistry, London.
- Harler, C.R. (1964). The Culture and Marketing of Tea, Oxford University Press, 3rd ed., London.
- Hatch, W.R., W.L. Ott (1968). Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry, Anal. Chem., 40, 2085.
- Havre, G.N., B. Underdal (1976). Lead contamination of vegetation grown close to roads, Acta Agriculture Scandinavica, 26, 18-24.
- Heanés, D.L. (1981). Determination of trace elements in plant materials by a dry ashing procedure, Analyst, 106, 172-181.
- Herrador, M.A., A.M. Jimenez, M.J. Nvas, A.M. Troncoso, A.G. Asuero (1986). Spectrophotometric determination of toxic trace elements in milk: A review, Z. gesamte Hyg., 32(5), 285-289.



- Hilton, P.J. and R.T. Ellis (1972). Estimation of the market value of Central African tea by theaflavin analysis, J.Sci. Food Agric., 23, 227-232.
- Hilton, P.J. (1973a). in Snell, F.D.; L.S. Ettre (Ed.), "Tea", Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Wiley and Sons, New York, Vol. 18, pp. 455.
- Hilton, P.J. (1973b). Tea manufacture, Tea Research Foundation of Central Africa, Quarterly Newsletter, 32, 3-7.
- Hoenig, M. and R. DeBorger (1983). Particular problems encountered in trace metal analysis of plant material by atomic absorption spectrometry, Spectrochimica Acta, 38B(516), 873-880.
- Holak, W., Krintz, B., and Williams, J.C. (1972). Simple, rapid digestion technique for the determination of mercury in fish by flameless atomic absorption, J. Assoc. Off. Analytical Chemistry, 55, 741-746.
- Holak, W. (1980). Analysis of foods for lead, cadmium, copper, zinc, arsenic, and selenium, using closed system sample digestion, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63(3), 485-495.
- Holden, H. (1969). Cadmium toxicology, Lancet, 2, 57-61.
- Horwitz, W. (1980). "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", 13 nd ed., AOAC, Washington.
- Huising, D.J. (1974). Factor influencing the toxicity of heavy metals in food, Ecology of Food and Nutrition, 3, 263-272.

- ISO Recommendation R 1389 (1970). "Tea Sampling from Large Containers", Geneva.
- ITC (1988). Annual Bulletin of Statistics-1988, International Tea Committee, Tea Brokers Publ. Ltd., London.
- Ichinoki, S, N. Hongo, M. Yamazaki (1987). Simultaneous determination of heavy metals in chlorella and tea leaves by high-performance liquid chromatography, J. Agric. Food Chem., 35(4), 448-451.
- Kaçar, B., A. Özgümüş, V. Katkat (1978). Türkiye'de üretilen çayın ve çay topraklarının potasyum durumu, s. 1-20, Uluslararası Potas Enstitüsü Türkiye Programı, Araştırma Servisi No.3, İzmir.
- Kaçar, B., E. Przemek, A. Özgümüş, C. Turan, A.V. Katkat, İ. Kayıkçıoğlu (1979). Türkiye'de çay tarımı yapılan toprakların ve çay bitkisinin mikroelement gereksinimleri üzerinde bir araştırma, s. 1-67, TÜBİTAK, Proje No. TOAG-321, Ankara.
- Kaçar, B. (1984). Çayın Gübrelenmesi, Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Çay-Kur Yayını No.4, MKE Kurumu Basımevi, Ankara.
- Kahn, H.L. (1971). Mercury analysis system. At. Absorp.Newsl., 10, 58.
- Kaiser, H. (1967). Precision of routine atomic absorption analysis, At. Absorpt. Newsl., 6, 28.

- Kaptan, A.B. (1968). Rize Çaylarının Terkip ve Keyfiyeti ile Bunlar üzerinde İşlemenin Tesirine Ait Araştırma, Tarım Bakanlığı Zir. İşl. Gen. Müd. Yayınları c-9, Ankara.
- Kapur, J.K. and T.S. West (1974). Determination of lead in instant coffee and tea powders by carbon flament atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta, 73, 180-184.
- Kinez, M. (1967). Çay Ziraati, T.B. Zir. İşl. Gen. Müd. Yayınları D-110, Ankara.
- Kinrade, J.D., Van Loon, J.C. (1974). Solvent extraction for use with flame atomic absorption spectrometry, Analytical Chemistry, 46(13), 1894-1897.
- Knechtel, J.R., J.L. Fraser (1979). West digestion method for the determination of mercury in biological and environmental samples, Analytical Chemistry, 51, 315-318.
- Kobayashi, J. (1970). Relation between "Itai-Itai" disease and pollution of river water by cadmium from a mine. Fifth International Water Pollution Res. Conf., San Fransisco, California.
- Koch, O.G., G.A. Koch-Dedic (1974). Handbuch Der Spurenanalyse", Springer-Verlag, Berlin.
- Koirtiyohann, S.R., and C.A. Hopkins (1976). Losses of trace metals duringthe ashing of biological materials, Analyst, 101, 870-875.

- Koirtyohann, S.R., M. Khalid (1976). Variables in the determination of mercury by cold vapor atomic absorption, Analytical Chemistry, 48, 136-141.
- Kumpulainen, J. and M. Paakki (1987). Analytical quality control program used by the trace elements in foods and diets sub-network of the FAO European cooperative network on trace elements, Fresenius Z. Anal. Chem., 326, 684-689.
- Kurland, L.T., S.N. Faro, H. Siedler (1960). Minamata Disease, World Neurology, 1, 371-373.
- L'vov, B.V. (1961). The analytical use of atomic-absorption spectra, Spectrochim. Acta, 17(7), 761.
- Lakanen, E. (1966). Separation and concentration of trace metals by means of pyrrolidine dithiocarbamic acid, Atomic Absorption Newsletter, 17-18.
- Lee, D.H.K. (1972). Metallic Contaminants and Human Health, Academic Press, London - New York.
- Lemonds, A.J., McClellan (1973). Correlation of enhancement of atomic absorption sensitivity for selected metal ions with physical properties of organic solvents, Analytical Chemistry, 45(8), 1455-1460.
- Lisk, D.J. (1974). Recent developments in the analysis of toxic elements, Science, 184, 1137-1141.
- MacLeod, A.J. (1973). Instrumental Methods of Food Analysis, Elek Science, London.

- Mancy, K.H. (1977). Instrumental Analysis for Water Pollution Control, Ann Arbor Science, Michigan 48, 106, pp. 331.
- Melissa, H., E. Schoffman (1955). Über die verwendung von substituierten dithiocarbamaten in der mikroanalyse, Mikrochim. Acta, 1, 187-202.
- Michie, N.D. and E.J. Dixon (1977). Distribution of lead and other metals in tea leaves, dust and liquors, J. Sci. Food Agric., 28, 215-224.
- Millin, D.J., D.J. Crispin, D. Swaine (1969). J. Agric. Food Chem., 17, 717
- Munns, R.K., D.C. Holland (1971). Determination of mercury in fish by flameless atomic absorption. Collaborative study, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 54, 202-207.
- NIES (1986). NIES Certified Reference Material-Tea Leaves, National Institute for Environmental Studies, Japan Environment Agency, Ibaraki, 305, Japan.
- Okamoto, K. and K. Fuwa (1987). Preparation and certification of tea leaves reference material. Fresenius Z. Anal. Chem., 326, 622-626.
- Okuno, I., J.A. Whitehead, R.E. White (1978). Flameless AAS determination of heavy metals in whole-fish samples, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 61(3), 656-661.
- Orion Research (1973). "Analytical Methods Guide" Sixth Ed., Orion Research Inc., Cambridge Mass.

- Öksüz, M. (1987). Ülkemizdeki Klon Çayların Verimi ve Mamul Çay Kalite Özelliklerinin Tespiti, Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü Yayını No.8, Rize.
- Ölmez, İ., N.K. Aras, İ. Işak (1976). Instrumental neutron activation analysis of tea, Technical Journal, 3, 17-20.
- Özdemir, M. (1985). Elemental analysis of hazelnut kernels and shells by spark source mass spectrometry, Z. Lebensm. Unters. Forsch., 180, 289-292.
- Özgümüş, A., C. Turan, B. Kacar (1982). Türkiye'de üretilen çayın ve çay topraklarının fosfor durumu, Doğa Bilim Dergisi, 6, 201-213.
- Özyurt, H. (1987). "Çay Ekonomisi", KTÜ Yayın No: 117, Trabzon.
- Pearson, D. (1976). The Chemical Analysis of Foods, 7th. Ed., Churchill Livingstone, London, pp. 264.
- Perera, K.P.W.C. and R.L. Wickremasinghe (1972). Properties of tea polyphenol oxidase, Tea Quarterly, 43(4), 153-162.
- Pfeilsticker, K., C. Markard (1975). Cadmium, Lead and zinc content of fruits and vegetables from gardens in industrial region, Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 158, 129-136.
- Pinta, M. (1982). Modern Methods for Trace Element Analysis, Ann Arbor Science, Michigan 4B106, pp. 402-405.
- Piscator, M. (1962). Proteinuria in chronic cadmium poisoning, Arc. Env. Health, 4, 607-612.
- Poluetkov, N.S., R.A. Vitkun (1963). Atomic Absorption determination of mercury by means of a flame method. Zh. Anal. Khim., 18, 37.

- Prasad, A.S. (1976). Trace Elements in Human Health and Disease, Academic Press, New York and London pp. 525.
- Price, W.J. (1979). Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption, Heyden and Son, Philadelphia.
- Ritter, C.J. (1982). The dry-ashing method of preparing sewage sludge for cadmium and lead determinations by AAS, International Laboratory, 8, 30-31.
- Roberts, E.A.H. (1952). The chemistry of tea fermentation, J. Sci. Food Agric., 3(1), 193-198.
- Roberts, E.A.H. (1962a). Assessment of quality in teas by chemical analysis, Two and A Bud, 9(3), 3-8.
- Roberts, E.A.H. (1962b). The Chemistry of Flavonoid Compounds, T.A. Geisman (Ed.), Pergamon Press, Oxford.
- Roberts, E.A.H., R.F. Smith (1963). The phenolic substances of manufactured tea, the spectrophotometric evaluation of tea liquors, J. Sci. Food Agric., 14, 689-699.
- Sandell, E.B. (1959). Colorimetric Determination of Traces of Metals, Third Ed., Interscience, London.
- Sanderson, G.W. and G.R. Roberts (1966). Changes undergone by free amino acids during the manufacture of black tea, J. Sci. Food Agric., 17, 182-188.
- Sanderson, G.W. and H. Co (1970). Biochemistry of tea fermentation, conversion of amino acids to black tea aroma constituents, J. Sci. Food Agric., 35, 160-162.

- Sanderson, G.W., J.E. Berkowitz, H.Co, H.N. Graham (1972). Bio-chemistry of tea fermentation: products of the oxidation of tea flavanols in a model tea fermentation system, Journal of Food Science, 37, 399-404.
- Schroeder, H.A., J.J. Balassa, V.T. brattleboro (1961). Abnormal trace metals in man: Cadmium, J. Chron. Dis., 14(2), 236-253.
- Schroeder, H.A. (1965). Cadmium as a factor in hypertension, J. Chron. Disease, 18, 647-656.
- Schroeder, H.A., A.P. Nasan, J.J. Balassa (1967). Essential trace metals: Zinc relation to environmental cadmium. J. Chron. Dis., 20(1), 189-199.
- Schroeder, H.A (1974). "The Poisons Around Us", Indiana Univ., Press, Indiana.
- Seth, T.D., M.Z. Hasan, S. Sircar (1973). Lead content of Indian tea, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 9(2), 124-128.
- Skoog, D.A. (1985). Principles of Instrumental Analysis, 3.Ed., Saunders College Publishing, New York, pp. 699.
- Smith, J.L. (1976). " Metabolism and Toxicity of Lead", in Trace Elements in Human Health and Disease, Prasad, A.S. (Ed.), Academic Press, New York - London, pp. 443-452.
- SSA (1982). "Tea", Suudi Arabian Standards, SSA 275/1982.
- Stagg, G.V. and D.J. Millin (1975). The nutritional and therapeutic value of tea, J. Sci. Food Agric., 26, 1439-1459.



- Stuarth, D.C. (1978). Radiotracer investigation of tea cold-vapor atomic absorption method of analysis for trace mercury, Anal. Chim. Acta, 101, 429-
- Swapalan, K. (1982). Storage of black tea, Tea Quarterly, 51(4), 185-189.
- Takeo, T (1966). Studies on the changes of polyphenol oxidase activity during black tea manufacture, Agric. Biol. Chem., 30(6), 529-538.
- Tarafdar, S.A., A.H. Khan, M.Rahman (1985). Determination of trace elements in Bangladesh tea leaves, Agric. Biol. Chem., 49(1), 201-202.
- Tekeli, S.T. (1976). Çay: Yetiştirme, İşleme ve Pazarlama, Dönüm Yayınları, Ankara.
- Thornburg, W. (1982). Precautions in ashing techniques for lead determination in food, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 65(4), 992-993.
- Tipton, I.H (1960). Metal Binding in Medicine, Lippincott Publ., Philadelphia.
- TSE (1984). İçme Suları Standardı, Türk Standartları Enstitüsü, 2-3, Ankara.
- TSE (1984). Çilek Reçeli TS4188; Kayısı Reçeli TS4187; Ayva Reçeli TS4188. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tölg, G. (1974). "The Basis of Trace Analysis" in Methodicum Chemicum, Vol 1/B, Analytical Methods, Chapter 10.1, Academic Press, London.

- Tölg, G. (1987). Extreme trace analysis of the elements - the state of the art today and tomorrow, Analyst, 112, 365-376.
- Tsushida, T. and T. Takeo (1977). Zinc, copper, lead, and cadmium in green tea, J. Sci. Food Agric., 28, 255-258.
- Tsushida, T. and T. Takeo (1979). Direct determination of copper, lead and cadmium in tea infusions by flameless atomic absorption spectrometry, Agric. Biol. Chem., 43(6), 1347-1348.
- Tuncer, I.K. (1976). Türkiye'deki Çay İmalât Tesislerinde Çay Yapraklarının İşlenmesini Mekanize Eden Bazı Yeni Uygulamalar ve Mevcut İşleme Makinelerini Geliştirme Olanakları Üzerinde Bir Araştırma, Çay Kurumu Genel Müdürlüğü Yayınları, Çağdaş Basımevi, Ankara.
- Ullah, M.R. (1972). A simplified spectrophotometric method for measuring theaflavins and thearubigins in black tea liquors, Current Sci., 41(11), 422-423.
- Underwood, E.J. (1971). Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Academic Press, New York - London, pp. 543.
- Underwood, E.J. (1979). Environmental sources of heavy metal and their toxicity to man and animals, Prog. Watt. Tech., 11(415), 33-45.
- Vallee, B.L. and D.D. Ulmer (1972). Biochemical effects of mercury, cadmium and lead, Ann. Rev. Biochem., 41, 91-116.

- Vural, N. ve G. Güvendik (1983). Ankara'da hava ve insanlarda kan kurşun seviyesinin araştırılması, Doğa Bilim Dergisi:Tıp: Cilt 7, 191-200.
- Vural, N. (1984). Toksikoloji, Ankara Univ., Eczacılık Fak. Yayını No.56, Ankara.
- Vydra, F., K.Stulik, E. Julakova (1977). Electrochemical Stripping Analysis, Halsted: New York.
- Walsh, A. (1955). The application of atomic-absorption spectra to chemical analysis, Spectrochim. Acta, 7, 108.
- Walsh, A. and W.G. Jones (1960). Hollow-cathode discharges. The construction and characteristics of sealed off tubes for use as spectroscopic light sources, Spectrochim Acta, 16, 249.
- Warma, M.M. and K.T. Doty (1979). "Environmental Lead Contamination", Journal of Environmental Health, 42(2), 68-71.
- Welz, B. (1976). Atomic Absorption Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim.
- Werkhoven, J. (1974). Tea Processing, FAO Agricultural Services Bulletin No. 26, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- WHO, (1979). "Environmental Health Criteria 3, Pb". World Health Organization, Geneva.
- WHO-E, (1971). European Standarts for Drinking Water, WHO, 25-26, Geneva.

- WHO-I, (1971). International Standarts for Drinking Water, WHO, 29-45, Geneva.
- Wickremasinghe, R.L. (1978). "Tea". Advances in Food Research, 24, 229-286.
- Wilson, K.C. (1969). The mineral nutrition of tea, Potash Review, pp. 1-17, International Poatsh Institute, Berne.
- Wilson, K.C. (1974). Studies on the mineral nutrition of tea, Plant and Soil, 41, 1-12.
- Wolf, R.W., M.J. Harnly (1984). Trace Element Analysis. In Developments in Food Analysis Techniques-3, King R.D. (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, pp. 69-97.
- Yılmaz, H. (1982). Doğu Karadeniz Çayının Kimyasal Bileşimi, Doktora Tezi, Ankara Üniv. Fen Fak., Ankara.
- Yiğit, V., İ. Teke, O. Yazar, E. Bozkurt, A.Ceritoğlu (1979). Bazı gıda maddelerinde kimyasal kontaminantlar üzerinde araştırmalar, TÜBİTAK Marmara Bil. ve End. Arş. Enst., yayın no : 37, Gebze.
- Yurdagel, Ü. (1978). Türk Çaylarının Analitik Karakterleri ve Çay Flavanollerinin Tanımlanmalarında Yeni Yöntemlerin Araştırılması, Doçentlik Tezi, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Bornova, İzmir.
- Yurdagel, Ü. (1982). 1979-1980 Yılı eldesi Türk çaylarının analitik karakterleri üzerinde araştırmalar, Ege Üniv. Ziraat Fak. Dergisi, 19(3), 109-126.
- Yurdagel, Ü. (1984). Paket çayların analitik nitelikleri üzerinde araştırmalar, Gıda, 9(2), 71-75.

## ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Tüfekçi, 1950 yılında Trabzon-Maçka'da doğdu. İlk öğrenimini Yukarıköy (Maçka) ilkokulunda, Orta öğrenimini Maçka Ortaokulunda tamamladı. 1965 yılında ise yatılı olarak Trabzon İlköğretmen Okuluna başladı ve 1967 yılında Ankara Yüksek Öğretmen okulu hazırlık sınıfına seçilerek, 1968 yılında Hazırlık Lisesini bitirdi. Aynı yıl Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne girdi ve 1972 yılında Kimya-Fizik Lisans öğrenimini tamamlayarak mezun oldu. Sırasıyla Isparta Kız İlköğretmen Okulu - Eğitim Enstitüsü ve Erzurum Kâzım Karabekir Eğitim Enstitüsünde Kimya öğretmenliği yaptı. 1974 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümüne Asistan olarak girdi. Aynı bölüme 1982 yılında Araştırma Görevlisi olarak, 1984 yılında Uzman olarak atandı. Halen Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Uzman olarak görevine devam eden Mehmet Tüfekçi, evli ve beş çocuk babasıdır.

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi