

284530

T. C.  
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
SAĞLIK BİLİMLERİ FAKÜLTESİ

KONSERVE SALÇALARDA  
KURŞUN, BAKIR VE ÇİNKO DÜZEYLERİ

*Analitik Toksikoloji ve Bromatoloji Programı*  
DOKTORA TEZİ

HİLAL ÖZGÜNEŞ

ANKARA — 1982

T.C.  
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
SAĞLIK BİLİMLERİ FAKÜLTESİ

KONSERVE SALÇALARDA  
KURŞUN, BAKIR ve ÇİNKO DÜZEYLERİ

Analitik Toksikoloji ve Bromatoloji Programı  
DOKTORA TEZİ

HİLAL ÖZGÜNEŞ

REHBER ÖĞRETİM ÜYESİ : Prof. Dr. SUNA DURU

ANKARA - 1982

Başta tezimi yöneten değerli hocam Prof. Dr. Suna Duru olmak üzere Atomik Absorpsiyon ölçümlerini yapabilmem için olanak sağlayan Prof. Dr. Orhan Köksal'a, büyük yardım ve ilgilerini gördüğüm Uzman Kimyacı Kadriye Kayakırılmaz'a, Uzman İstatistikçi Hacer Kutluk'a ve bölüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
GİRİŞ ve AMAÇ _____	vi
I. GENEL BİLGİLER _____	1
I.1. Kurşun, Bakır ve Çinkonun Çevresel Kaynakları _____	2
I.1.1. Kurşunun Çevresel Kaynakları _____	3
I.1.1.1. Çevrenin Kurşunla Kirlenme Derecesi _____	4
I.1.2. Bakırın Çevresel Kaynakları _____	6
I.1.3. Çinkonun Çevresel Kaynakları _____	6
I.2. Gıdalardaki Eser Elementler _____	7
I.2.1. Gıdalarda Kurşun _____	7
I.2.1.1. Gıdaların Kurşun ile Kirlenme Yolları _____	7
I.2.1.2. İnsan Gıdasındaki Doğal Kurşun _____	7
I.2.1.3. Günlük Diyet ile Alınan Kurşun Miktarları _____	8
I.2.1.4. Gıdaların Kurşun İçeriği Üzerinde Yapılmış Çalışmalar _____	9
I.2.1.5. Gıdalarla Alınan Kurşun ile Görülebilecek Toksisite _____	12
I.2.2. Gıdalarda Bakır _____	13
I.2.3. Gıdalarda Çinko _____	14
I.3. Kurşun, Bakır ve Çinkonun Biyolojik Yazgısı _____	16
I.3.1. Kurşunun Biyolojik Yazgısı _____	16
I.3.2. Bakırın Biyolojik Yazgısı _____	19
I.3.3. Çinkonun Biyolojik Yazgısı _____	20
I.4. Kurşun, Bakır ve Çinko Zehirlenmesi _____	21
I.4.1. Kurşun Zehirlenmesi _____	21
I.4.1.1. Akut Kurşun Zehirlenmesi _____	23
I.4.1.2. Kronik Kurşun Zehirlenmesi _____	23
I.4.2. Bakır Zehirlenmesi _____	26
I.4.3. Çinko Zehirlenmesi _____	27

	<u>Sayfa</u>
I.5. Gıdalarda Kurşun, Bakır, Çinko Tayini _____	28
I.5.1. Gıdalarda Eser Element Tayinleri _____	28
I.5.1.1. Organik Materyalin Tahribi _____	29
I.5.1.2. Elementin Tayini için Analitik Yöntemler _____	31
I.5.1.2.1. Spektrofotometrik Yöntemler _____	32
I.5.1.2.2. Atomik Spektroskopi _____	35
I.5.1.2.2.1. Atomik Absorpsiyon _____	35
I.5.1.2.2.2. Elektrotermal Atomizasyon Teknikleri _____	39
I.5.1.2.3. Elektrokimyasal Teknikler _____	39
I.5.1.2.4. Nötron Aktivasyon Analizi _____	40
I.5.1.2.5. Diğer Teknikler _____	40
II. DENEYSEL KISIM _____	41
II.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler _____	41
II.2. Kullanılan Araç ve Gereçler _____	41
II.3. Konserve Domates Salçalarında Kurşun, Bakır ve Çinko Tayini _____	42
II.3.1. Numune Seçimi _____	42
II.3.2. Numunelerin Tayin İçin Hazırlanması _____	42
II.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayin _____	43
II.4. Konserve Salçalarda Kurşunun Spektrofotometrik Yöntemle Tayini _____	45
III. BULGULAR _____	48
III.1. A,B,C,D Firmalarının Konservelerinde Saptanan Kurşun, Bakır ve Çinko Düzeyleri _____	48
III.2. İncelenen Konservelerindeki; Kurşun, Bakır ve Çinko Düzeylerinin İmalat Yıllarına Göre Değişimi _____	48
III.2.1. Kurşun Düzeylerinin Değişimi _____	49
III.2.2. Bakır Düzeylerinin Değişimi _____	49
III.2.3. Çinko Düzeylerinin Değişimi _____	49

	<u>Sayfa</u>
III.3. Kurşun, Bakır, Çinko Düzeyleri Açısından Firmalararasındaki Farklılıklar _____	50
III.4. İncelenen Konservelerdeki Kurşun, Bakır, Çinko Düzeyleri Arasındaki İlişki _____	51
III.5. Konserve Kutusu Açıldıktan Sonraki Saklama Koşullarının Kurşun, Bakır, Çinko Düzeyleri Üzerindeki Etkileri _____	52
IV. TARTIŞMA _____	73
IV.1. Kullanılan Yöntemin Tartışılması _____	73
IV.2. Sonuçların Tartışılması _____	74
ÖZET - Türkçe _____	86
ÖZET - Yabancı Dilde _____	87
KAYNAKLAR _____	88
EKLER _____	
ÖZGEÇMİŞ _____	

## G İ R İ Ő ve A M A Ç

Son yıllarda halkımızın konserve gıdalara ilgisinin giderek artması ile konserve fabrikalarının sayısı ve üretimi de hızla artmıştır. Ancak, diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye'de de konserve endüstrisinin gelişmesi, beraberinde önemli sorunları da getirmiştir. Bu sorunların biri de, konserve içeriğinin bazı eser elementlerle kirlenmesidir. Bu kirlilik; topraktan, pestisitlerden, konservein geçtiği işlemlerden de kaynaklanır, ancak, özellikle kurşun için en önemli kaynak konserve kutusunun yan kenet lehimidir.

Konserve gıdalar; demir, bakır, kalay, çinko, krom, kurşun gibi elementlerle kirlenmektedir. Bunlardan demir, bakır, çinko gibi bazılarının düşük miktarları organizma için gereklidir, fakat, fazla miktarda alındıklarında zararlı etkileri ortaya çıkmaktadır. Kurşun ise, çok az miktarları bile çok zararlı etkiler gösteren bir elementtir ve gıdalarda sıkı şekilde kontrol edilmesi gereklidir.

Birçok ülkede eser elementlerin bütün gıdalarda tayinleri yapılmış ve günlük diyetle alınan miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca, A.B.D. gibi gıda kontrollerinin iyi olduğu bir ülkede bile, konserve edilmiş gıdalardaki kirlenmenin tehlikeli boyutlarda olduğu ileri sürülmektedir. Türkiye'de ise bu konudaki çalışma sayısı yok denilebilecek kadar azdır.

Çevre kirliliğinin önemli bir sorun olduğu ülkemizde, ek olarak gıdalarla da zararlı elementlerin alınmasının halk sağlığı üzerindeki tehlikeli etkisi açıktır. Bu düşünceyle, acil ve büyük önemi olan bu alana bilimsel bir yaklaşımla katkıda bulunabilmek için, ülkemizde çok tüketilen bir konserve cinsi olan domates salçası seçilmiş ve piyasada sıklıkla rastlanan 4 firmanın ürünlerini, çok toksik bir element olan kurşun, ve bu toksisiteyi etkileyen iki element olan çinko ve bakır düzeyleri yönünden incelemek amaçlanmıştır.

## I. GENEL B İ L G İ L E R

Çevrenin metallere kirlenmesi ve bu kirlenmenin insanlar üzerindeki etkisi metalürji tarihi kadar eskidir. Yani en aşağı 6000 yıllık bir geçmiş vardır (1), fakat bu kirliliğin zararlı etkileri son 50 yıl içinde farkedilmiştir. Metaller ve diğer elementlerin neden olduğu hastalıkları kontrol edebilmek için herbir elementin ayrı ayrı ve dikkatle incelenmesi gerekir. Gittikçe kuvvet kazanan bir görüşe göre, hayat boyunca bir elementi yavaş yavaş alarak farketmeden zehirlenebilir ve olabileceğinden daha sağlıklı ve kısa yaşarız. Herbir elementin yararlı mı (demir gibi), etkisiz mi (alüminyum gibi) yoksa birikerek zarar veren cinsten mi (kurşun gibi) olduğunun belirlenmesi gerekir. Önemli bir nokta da, kirlenmenin kaynaklarının bulunması ve maruz kalma hızındaki artışa bakarak yakın veya uzak gelecekteki zararın tahmin edilmesidir. Bu bilgi olunca kontrol da mümkün olur.

Geniş çalışmalar "Rölatif elementel bolluğa göre toksisite" diye adlandırılan bir doğa kanununu ortaya çıkarmıştır (1). Yer küresi ve suda çok bulunan elementler rölatif olarak az toksiktir, tersine az bulunanlar daha toksiktir. Elementlerin toksikliği bollukları ile ters orantılıdır. Bu kanunun istisnaları olmasına rağmen, genellikle doğrudur. Bu kanun, mantığa da uygundur çünkü hayat bu elementlerin bulunduğu ortamda gelişmiştir. Ancak insan az bulunan elementleri bile topraktan kazarak çıkarmış, çevresine yaymış ve kendisine zarar verir hale getirmiştir.

11 eser element insan hayatı için gereklidir. Bunlardan 8'i metal, 1'i yarı metal, 2'si ise metal değildir. Bu elementlerin herbiri insan hayatının devamı için çok önemli bir veya daha fazla görevi yürütür.



Organizma bir eser elemente gerek duyuyorsa, bu element gıdasından absorplanır. Gerek duyulmayan elementler ise ince barsak kanalında emilmez veya safra ve idrarla atılır. Böylece gıda ve su ile gelen, belli bir seviyede temas, toksisiteye yol açmaz. Ancak temas belli bir seviyenin üstüne çıktığı anda karşı koyma mekanizmalarını yıkar ve organizmada depolanma başlar. Bir metal havadan, akciğerler yolu ile alındığı zaman homeostatik mekanizmalar atlanmış olur. İnsan böbreği metalleri (kobalt dışında) yeterli hızda atamaz, bu durumda, birikip sonunda toksik hale gelebilirler. Sözelgesi, birçok kere kan nakli yapılan kişilerde birkaç yıl içinde toksisiteye yol açacak kadar demir birikebilir çünkü böbrekler hergün ancak 1-2 mg demir atabilirler.

Demir için ince barsakta; bakır, manganez ve çinko için ise ince barsak ve karaciğerde kontrol mekanizmaları vardır ve normalde bunların aşırı ölçüde absorplanmalarını önler.

Taş devrinden beri insanlar metalleri işlemekte ve çevreyi bu metal-lerle kirletmektedirler. Roma medeniyetinin çöküş nedeninin kronik kurşun zehirlenmesi olabileceği ileri sürülmektedir (2). Pompei'de kurşundan yapılmış su boruları ve kurşunlu şarap kaplarının kullanılmış olması bu görüşe yol açmıştır. Günümüzde de medeniyetin aynı tehlike ile karşı karşıya olduğunu ileri süren araştırmacılar vardır (3).

Doğa da sürekli olarak çevre kirlenmesine katkıda bulunmaktadır. Özellikle volkanik patlamalar toksik elementlerin havaya yayılmasında etkili olmaktadır. İnsanın çevreyi kirletmesinin ana kaynakları endüstri (maden ve rafineriler) ve otomobil egzozlarıdır.

Çevresel kirlenme araştırılırken, elementler toksik olup olmamalarına bakmaksızın dikkatle incelenmelidir. 1500'lerde Paraselsus'un ortaya koyduğu her maddenin fazlasının toksik olduğu yolundaki prensip geçerliliğini sürdürmektedir.

I.1. Kurşun, bakır ve çinkonun çevresel kaynakları.

I.1.1. Kurşunun çevresel kaynakları

Kurşun esas olarak yeraltında bulunan bir metaldir, ancak binlerce yıldır insanlar maden cevherlerini işleyerek kurşunu yeryüzüne yaymaktadırlar. Eski zamanlarda kurşun üretiminin nedeni, gümüş elde etmek arzusuydü ve kurşun-gümüş alaşımları şeklinde kurşun elde ediliyordu. Ancak geçen yüzyılda toplam kurşun üretiminin çoğu kendisi için yapılmaya başlandı. 4000 yıl öncesinde kurşun üretimi 160 ton iken, endüstri devrimi sırasında yılda 100 bin tona, ve 50 yıl öncesinde ise 1 milyon tona yükseldi (4).

Endüstride kurşunun kullanıldığı esas alan akümülatörlerdir, fakat kirlenmeye yol açan ana etken benzinde katkı maddesi olarak kullanılan tetraetil ve tetrametil kurşundur.

Kaçınılamayan kurşun kaynaklarının dışında, çevremizde iki önemli kaynak büyük zarar potansiyeli taşımaktadır. Bunlar, kurşun bulunduran boyalar ve kurşunla kirlenmiş sokak tozu ve topraktır. Sokak tozunda kurşunun 2000 µg/g'a kadar çıkabildiği gözlenmiştir (5). Ayrıca içme suyunda, konservelede, yol kenarlarında yetişen bitkilerde, havada, kurşun kalemde kurşun bulunduğunu ve seramiklerin renklendirilmesinde, toprak kapların sırlanmasında, insektisitlerin, elektrik kablolarının, boruların yapımında ve plastiklerde kurşun kullanıldığını gözönüne alırsak, kurşunun çevremizde ne kadar yaygın olduğunu anlarız. Tablo 1'de önemli kurşun kaynakları görülmektedir (6).

Tablo 1. Kurşunla Temasin Muhtemel Yolları.

---

Pika

Kurşun içeren boya kırıntıları  
Toprak, sokak ve ev tozu  
Gazete kağıdının çiğnenmesi

Havadaki parçacık ve tozlar

Endüstriyel	}	Akciğerlere absorplama, yutma
Sokak		
Ev		

"Normal" içme suyu

"Normal" diyet

Anormal diyet alışkanlıkları

Evde yiyecek hazırlanması

Su

Ev tozu

Boya tozu

Evde yiyecek saklanması

Aletlerin aşınması

Kaplardan sızma

---

I.1.1.1. Çevrenin kurşunla kirlenme derecesi

I.1.1.1.1. Cansız çevredeki kirlenme

Günümüzde dünyanın en ücra köşelerinde bile kurşunla kirlenmiş bir çevre yoktur. Kuzey yarımkürede okyanuslar, kutup kar kütlesi ve tortular her yıl atmosfere salınan 200.000 tonluk endüstriyel kurşunla belirgin derecede kirlenmiştir. Sözcüğü, kuzey yarımküresinin kutup kurlarında havadan kaynaklanan kurşun içeriğinin 3000 yıl içinde 200 kere

arttığı hesaplanmıştır. Son yüzyıl içinde ücra gölcüklerdeki tortularda 4 kere, son 50 yıl içinde kırlık bölgelerin toprağında ise 2 kere artış olmuştur. Bu bilgiler, zamanla bütün yarımküre boyunca atmosferde kurşunun arttığını göstermektedir. Atmosferde büyük aerosollerdeki silikatlarla birleşmiş olan küçük kurşun parçacıkları, toprakta doğal olarak bulunanlardan 100 kere daha fazladır. Kuzey pasifikteki tortuların analizi göstermiştir ki, bu fazlalık 50 000 seneden beri birikmektedir. Tortular, eski zamanlarda yılda  $2 \text{ ng/cm}^2$  'lik bir birikmenin olduğunu göstermektedir. Bugün okyanuslara yılda  $60 \text{ ng/cm}^2$  'lik bir birikim olmaktadır. Tarih öncesi devirlere nazaran Kuzey Pasifiğin, maden ocaklarındaki dumandan ve kurşun içeren benzinin yakılmasından dolayı 10 kere kirlendiğine inanılmaktadır. Güney yarımküredeki kurşun kirlenmesinin, kuzey yarımküredekinin aşağı yukarı 1/10'u kadar olduğu hesaplanmıştır (4).

#### I.1.1.1.2. Canlı çevredeki kirlenme

Dünyanın canlı çevresinin çoğunu ağaçlar oluşturur. Tarih öncesi devirlerde canlı kütledeki doğal kurşun düzeyinin yaklaşık  $4 \text{ ng/g}$  olduğu zannedilmektedir, çünkü bir yüzyıl eski ağaç gövdelerinin kurşun düzeyi yaklaşık  $3 \text{ ng/g}$  olarak bulunmuştur. Her sene kuzey yarımkürede 200.000 ton endüstriyel kurşun salınması, bu kurşunun ağaç kabuğu ve yaprak yüzeylerinde birikmesi sonunda, ağaçlardaki ortalama kurşun miktarı bugün doğal seviyesinin 10 katına çıkmıştır.

İncelenen hayvan dokuları içinde enaz kurşun bulundurduğu görülen doku, albakor (tuna balığı) kası dokusudur. Bu kasın doğal kurşun konsantrasyonu  $0.03 \text{ ng/g}$  olarak hesaplanmıştır. Bugün hiçbir ilave olmaksızın incelenen taze kasın kurşun düzeyi ise  $0.3 \text{ ng/g}$  taze doku olarak belirlenmiştir. Gıdaların işleme sokulması ile kurşunla kirlenme birden çok artmaktadır. Sözgelisi tuna balığı kası lehimli kutularda konservlendiğinde kurşun konsantrasyonu 10 000 katına yükselmiştir (4).

### I.1.2. Bakırın Çevresel Kaynakları

Doğada bakır; oksit, karbonat, sülfid bileşikleri biçiminde ve % 99.9 saf serbest bakır biçiminde bulunur. Doğada yaygındır ve canlı organizma için gerekli bir elementtir. Birçok kabuklu deniz hayvanı, oksijen taşınmasında Cu-protein komplekslerini kullandıkları için, bu tip canlılarda bakır düzeyi oldukça yüksektir. Sözcüğü, Amerikan istiridyesinde 1500 ppm'ye çıkan bakır düzeyi görülmüştür (3).

Bakır, çok eski zamanlardan beri işlenerek çevreye yayılmaktadır (Yaklaşık 8000 sene). İletken özelliği, kolay biçim alabilmesi ve dayanıklılığı yüzünden günümüzde de endüstride geniş çapta kullanılmaktadır. Ayrıca, su temizleme işlemlerinde yosunlardan kurtulmak için ve kireçle karıştırılıp fungusid olarak ve konserve bezelyelerde parlak yeşil renk vermek için kullanılır (1,3,7).

### I.1.3. Çinkonun Çevresel Kaynakları

Çinko doğada yaygın olarak (Bakırdan 100 kere fazla) bulunur. Suda, havada ve canlı her organizmada vardır. Çinko suda doğal olarak bulunur ama eğer su; galvanize, bakır veya plastik bir borudan akıyorsa çinko miktarı artar. Deniz ürünleri, et, tahıl, süt ürünleri, fındık ve baklada çinko düzeyi yüksektir. Çinko, endüstride yaygın şekilde kullanılır. Belli başlı kullanılma alanları; galvanize demir, bronz, beyaz boya, lastik, sır, mine, cam ve kağıt yapımıdır. Endüstrinin gelişmiş olduğu bölgelerde atmosferdeki çinko miktarı artar (3,7).

## I.2. Gıdalarda Eser Elementler

Gıdaların eser elementlerle kirlenmesi birçok araştırmanın konusu olmuştur (8-19).

### I.2.1. Gıdalarda Kurşun

#### I.2.1.1. Gıdaların Kurşun ile Kirlenme Yolları

Kurşun zehirlenmesi günümüzde sadece endüstride karşılaşılan bir durum olmaktan çıkmış, özellikle otomobil kullanımının yaygınlaşmasından sonra, çevre kirlenmesinin bir parçası olmuştur. Alınan önlemler sayesinde, endüstride çalışanlarda görülen kronik kurşun zehirlenmesi giderek azalmakta, çevrenin kurşunla kirlenmesi ise giderek artmaktadır. Kurşun zehirlenmesinin temel kaynaklarından birinin gıdalar olduğu öne sürülmektedir. Gıdalardaki kurşun artıklarının kaynakları şunlardır (20).

#### i. Biyolojik yol

Kurşun asetatlı pestisit kullanımı, toprak ve endüstriyel kurşunun, insanlar ve hayvanlar tarafından tüketilen bitkilerin yüzeylerinde birikimi.

ii. Gıdaların işlenmeleri sırasında geçtikleri işlemler.

iii. Gıda saklanması sırasında kullanılan ve iyi sırlanmamış kaplar.

iv. Evde hazırlanan yiyecekler.

v. İçme suları.

#### I.2.1.2. İnsan Gıdasındaki Doğal Kurşun

Tarih öncesi devirlerde, insan diyetinde bulunduğu sanılan kurşun miktarı  $< 2 \text{ ng/g}$  ( $0.002 \text{ ppm}$ )'dir. Bu miktar, bioküredeki ve diyetteki atomik Pb/Ca oranı ve biyopürifikasyon olayı gözönüne alınarak hesaplanmıştır ve çok eski ağaçların gövdelerinde bulunan çok düşük kurşun

miktarları ile de doğrulanmıştır. Tarih öncesi devirlerde insan diyetindeki kurşun miktarının çok düşük olduğunun en büyük delili, taze tuna balığı kası ile yapılan çalışmalardır. Denizden alınmış taze tuna balığı kası, şimdiye kadar incelenen biyolojik dokular içinde enaz kurşun bulunduran doku olarak tanımlanmaktadır (0.3 ng/g). Bu bulguya dayanarak; bazı hiçbir işlem görmemiş gıdalarda gözülen kurşun miktarlarının, yanlış bir düşünceyle, doğal kurşun miktarı olarak kabul edildiği; oysa bunların, yaygın endüstriyel kirlenmenin sonucunda artmış miktarlar olduğu ileri sürülmüştür (4).

#### I.2.1.3. Günlük Diyet ile Alınan Kurşun Miktarları

Birçok ülkede, günlük diyet ile ne kadar kurşun alındığı, değişik gıdaların bu alıma katkısının ne olduğu, seri analizler ve hesaplamalar yolu ile bulunmuştur.

Amerikan diyetindeki ortalama kurşun düzeyinin yaklaşık 200 ng/g olduğu, ancak diyetin % 20'sini oluşturan konserve gıdalarda bu değer 600 ng/g olduğu belirtilmiştir (4). Kanada'da günlük diyet ile alınan kurşun miktarı 0.12 mg'dır (21). İngiliz diyetinin 0.13 mg/kg kurşun bulundurmasına karşın, konserve bebek gıdalarında ortalama 0.24 mg/kg kurşun bulunduğu bildirilmiştir. Diyetle günde kişi başına 0.2 mg kurşun alınmaktadır, bu da haftada 1.4 mg kurşun alınıyor demektir (22). Yine İngiltere'de konserve meyva ve sebzelerle haftada 200 µg kurşun alındığı, bunun WHO ve FAO tarafından haftalık tolere edilebilir miktar olarak bildirilen 3 mg lık miktarın % 7'sini oluşturduğu belirtilmiştir (23). Almanya'da diyetle haftada 0.85 mg kurşun alındığı, bunun da haftalık tolere edilebilir kurşun alımının üçte birinden azını oluşturduğu bildirilmiştir (24). Hazır bebek mamaları ile beslenen 6 aylık bir bebeğin haftalık kurşun alımının 320 µg olduğu bildirilmiştir (25).

Kolbye ve diğçerleri, diyetle günde 233 µg kurşun alındığını, bu günlük alıma değışik katkıların şşu şekilde belirlendiğini söylemişlerdir : Çiftlik ürünleri % 20.3, et, balık ve tavuk % 10.5, hububat ve ürünleri % 12.6, patates % 6.3, yapraklı sebzeler % 8.5, köklü sebzeler % 2.5, meyvalar % 13.4, yağlar % 1.8, şşeker ve katkı maddeleri % 2.9, su ve içecekler % 17.9. Araştırmacılar, 2 yaşındaki bir çocuğun günde 75 µg, 6 aylık bir bebeğinin bu gıdalarla günde 100 µg, sadece bebekler için hazırlanmış gıdalarla ise günde 120 µg kurşun alacağını belirtmişlerdir ( 6).

#### I.2.1.4. Gıdaların Kurşun İçeriğı Üzerinde Yapılmış Çalışmalar

##### I.2.1.4.1. Yabancı Ülkelerde Yapılmış Çalışmalar

Gıdalarla kurşun alımında, konserve gıdalar ve sırlanmış kaplarda saklanan asitli gıdalar özellikle önem taşımaktadır (21).

Mitchell ve diğçerleri, özellikle bebekler için hazırlanmış konserve meyva suları ve sütlerde AAS yöntemle kurşun tayinleri yapmışlardır. Bu çalışmada 256 konserve incelenmiş ve bunların % 62'sinde 100 µg/L veya daha fazla, % 37'sinde 200 µg/L veya daha fazla, % 12'sinde 400 µg/L veya daha fazla kurşun bulmuşlardır. Cam ve alüminyum kaplardaki gıdaların ise sadece % 1'inin 200 µg/L kurşun içerdiği bildirilmiştir. Taze sütte ortalama 40 µg/L (270 numunede), konserve süt dozunda ise 200 µg/L kurşun saptandığı belirtilmiştir. Araştırmacılar; bu bulguların, halk sağlığı için potansiyel bir tehlikeyi işaret ettiğini ve bu yollarla alınan kurşunun özellikle çocuklarda, vücut kurşun yüküne önemli bir katkıda bulunduğunu öne sürmektedirler (26).

Normal sağlıklı bir kişinin günlük kurşun alımı 0.4 mg kadardır. Bunun 0.22 mg'ı gıdadan, 0.1 mg'ı sudan ve 0.08 mg'ı da solunumla alınan tozlardan gelmektedir. Küçük miktarlarda kurşun birçok gıdada doğal olarak bulunmaktadır. Ancak, gıdalar ve içecekler girdikleri işlemler sıra-



sında kullanılan aletler, kaplar ve seramik kaplardan dolayı kurşunla kirlenmektedir. Konserve meyva sularında kurşun tayini yapılmış ve konserve portakal suyunda ortalama 0.3 ppm (364 numune), greyfurt suyunda 0.52 ppm, konserve ve greyfurt suyunda 0.8 ppm, konserve limon suyunda 1.9 ppm kurşun konsantrasyonu saptanmıştır. Sırlanmış seramik kaplarda yarım saat bekletme sonucunda kurşun düzeyi; portakal suyunda 20.4 ppm, kahvede 8.5 ppm, çayda 9.5 ppm, şarapta ise 8.0 ppm değerine ulaşmıştır (27,28).

Thomas ve diğerleri ise, taze ve konserve meyva ve sebzelerde kurşun ve kadmiyum miktarlarını araştırmışlardır (23,29,30). 1972 yılında yaptıkları ilk çalışmada; elmalarda ortalama 0.05, armutlarda 0.03, lahanada 0.08, patatestede 0.04, domatestede 0.06, salatalıkda 0.02, su teresinde 0.12 ppm kurşun düzeyleri bulmuşlardır. Araştırmacılar, 1973 yılında yaptıkları 2. çalışmada, taze domatesde ortalama 0.06 ppm, konserve domatestede 0.54 ppm, konserve elmada 0.42 ppm, konserve kayısıda 0.93 ppm, konserve ıspanakta 0.41 ppm, konserve şeftalide 0.36 ppm kurşun düzeyleri saptamışlardır. Konserve gıdalardaki kurşun içeriği, taze meyva ve sebzelere göre önemli derecede yüksek bulunmuştur (% 99.9 güvenlik sınırında). Laklanmış kutularda ortalama 0.79 ppm, laklanmamış kutularda ise 0.41 ppm kurşun olduğu ve bu farkın, % 99.9 güvenlik sınırında önemli olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar, 1965 yılında İngiltere'de yapılan bir çalışmada, konserve meyva ve sebzelerin, diyetin sırasıyla % 1.5 ve % 1.8 ini oluşturduğunun saptandığını belirtmişlerdir. Bu bilgiyi kullanarak ve kişi başına haftada 170 g konserve meyva ve 200 g konserve sebze tüketildiği varsayılarak, bir kişinin İngiltere'de haftada bu gıdalardan 200 µg kurşun aldığını hesaplamışlardır. Bu miktarın, FAO ve WHO tarafından konmuş olan haftalık tolere edilebilir kurşun miktarının % 7'sini oluşturduğunu belirtmektedirler.

Araştırmacılar, 1975 yılında yaptıkları 3. çalışmada 168 konserve

meyva ve sebzeyi incelemiş ve bu gıdalarda ortalama olarak 0.94 ppm kurşun bulmuşlardır. Çalışmanın sonuçlarını şöyle özetleyebiliriz : 168 numuneden 16 tanesi İngiltere'de yasal limit olan 2 ppm'nin üzerinde kurşun taşımaktadır; kutulararası kurşun içeriği % 18.2 - 97.8 oranında değişim göstermektedir, aynı meyveyi işleyen değişik firmalara ait konserve arasında istatistiksel olarak farklılık vardır; kurşun düzeyi laklı kutular da ortalama 1.45 ppm, laksızlarda ise 0.46 ppm'dir ve aradaki fark istatistiksel olarak önemlidir.

#### I.2.1.4.2. Türkiye'de Yapılmış Çalışmalar

1971 yılında, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesinde yapılan bir doktora çalışmasında, kolorimetrik ditizon yöntemi kullanılarak 42 konservenin kurşun içeriği incelenmiş ve 5 numunede kurşunun varlığı saptanmıştır. 1969 imali Tat şeftali kompostosunun suyunda 1.6 mg/kg, su ve meyvasında 11.4 mg/kg; 1969 imali Bilkon vişne kompostosunun suyunda 2.95 mg/kg, su ve meyvasında 3.14 mg/kg; 1969 imali Tat türlü konervesinin suyunda 12.8 mg/kg, su ve meyvasında 3.2 mg/kg; 1970 imali Tat bezelye konervesinin suyunda 2.28 mg/kg, su ve meyvasında 1.05 mg/kg kurşun değerleri bulunmuştur (31).

1975 yılında, Bornova Gıda Kontrol, Araştırma ve Eğitim Enstitüsünde; sebze konserveleeri, domates salçası, turşu, komposto, reçel ve marmelatlar, meyva suları ve konsantreleri ve hazır yemeklerin ağır metal içerikleri AAS yöntemi ile incelenmiştir. Sonuç olarak, konserve edilmiş besinlerde yüksek miktarda kurşun görülmediği ifade edilmiş, ancak, kurşun içeriği belirtilmemiştir (32).

1976 yılında, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesinde, "Türkiye'de imal edilen çeşitli sebze ve meyva konserveleerinin demir, kurşun ve kalay miktarları üzerinde AAS ile araştırmalar" konulu bir çalışma yapılmıştır.

Analiz edilen 39 kutu konserve den 2'sinde kurşun bulunduğu, türlü ve salça konservelerinde 12 mg/kg kurşun düzeyi gözleendiği belirtilmiştir (33).

1980 yılında, Ankara Üniversitesi, Tıp Fakültesinde, 26 adet konserve nin AAS ile kurşun, kalay ve çinko içerikleri tayin edilmiş ve taze fasulye, patlıcan, bezelye, türlü ve bamya konservelerinde 0.6-14.8 mg/kg (ortalama 2.73 mg/kg) kurşun değerleri bulunmuştur (34).

#### I.2.1.5. Gıdalarla Alınan Kurşun ile Görülebilecek Toksikite

Bazı araştırmacılar, Dünya Sağlık Teşkilatının diyetle alınabilir maksimum günlük kurşun miktarı olarak bildirdiği 300 ng/g (0.3 ppm)'ın çok yüksek olduğunu ileri sürmüşlerdir. Settle M.D. ve Patterson C.C., 500 ng/g kurşun içeren bir Amerikan diyetindeki kurşun miktarının, atmosferik kurşundan dolayı, temiz hava soluyan bir kimsenin diyetindeki 700 ng/g'a eşdeğer olduğunu; bu seviyede kurşunun 4 yıl süreyle alınması halinde, vücut kurşun yükünün iki katına çıkacağını ve kan kurşun içeriğinin 650 ng/g ve idrar içeriğinin ise 900 ng/g'a ulaşacağını belirtmişlerdir (4).

Kanda 80 µg/100 ml ve idrarda 150 µg/g kurşun miktarları zararlı bir maruz kalmayı işaret etmektedir (3).

Kurşun zehirlenmesinin açık işaret ve semptomları 0.4 µg/ml den daha düşük kan seviyelerinde genellikle ortaya çıkmaz, ancak kanda kurşunun 60 µg/100 ml'ye eriştiği fakat açık semptomların görülmediği birkaç kronik kurşun zehirlenmesi görülmüştür. Bu da şu görüşü ortaya çıkarmıştır : Klâsik işaretleri olmadan kurşun zehirlenmesi olabilir ve bu durumda erken yaşlanma, renal hasar ve hipertansiyon ortaya çıkar (3). Klinik toksisite 0.8 µg/ml'lik kan seviyesinde görülür. Ensefalopati ise 2 µg/ml'nin üstündeki seviyelerde ortaya çıkar (35).

### I.2.2. Gıdalarda Bakır

Gıdalarda bakırın eser miktarlarının tayini, yasal veya tavsiye edilmiş limit değerlere uygunluğun araştırılması ve gıdadaki istenmeyen etkilerin azaltılması açısından önem kazanmaktadır. Bakırın arzu edilmeyen etkileri, yağlarda ve yağlı gıdalarda oksidatif acımayı hızlandırması ve meyva, sebze ve diğer ürünlerde Vitamin C'nin hızla tahribine yol açmasıdır (36).

Bakır, esansiyel bir element olmasına rağmen yüksek dozlarda emetik etkisi görülür. Bu nedenlerle gıdalarda bakır analizleri için birçok yöntemin geliştirilmiş olması şaşırtıcı değildir.

Dalton ve Malonoski, et ve et mamullerinde, AAS yöntemi ile yaptıkları tayinlerde 0.65-42.2 ppm bakır miktarları bulmuşlardır (37).

Cameron ve Hackett, AAS yöntemini kullanarak çukulatada 7.4 ppm, domates ketçapında 3.9 ppm; domates salçasında, AAS yöntemi ile 3.2 ppm, kolorimetrik yöntemle 2.2 ppm bakır düzeyleri bulmuşlardır. Elma suyunu ise doğrudan ketonla ekstre ettikten sonra, ekstraksiyon çözeltilisinde AAS yöntemi ile yaptıkları bakır analizinde 0.25 ppm bakır düzeyi bulmuşlardır (36).

Ülkemizde, konserve endüstrisinde, teneke kutuların terkiibinde bakır da bulunduğu için bu tip gıdalarda bakır tayini yapılması önem kazanmaktadır (38).

Şentürk A. tarafından, konserve sebze, domates salçası, turşu, komposto, reçel ve marmelatlar ile meyva suları ve konsantreleri ve hazır yemeklerde AAS yöntemi ile yapılan analizlerde bakır miktarları kodekslerde belirtilen 5 mg/kg maksimum değerinin altında bulunmuştur. Yalnız vişne, şeftali ve kayısı kompostolarında bakır konsantrasyonu 6.2-10 mg/kg arasında saptanmıştır (32).

### I.2.3. Gıdalarda Çinko

Çinkonun bitkiler ve hayvanlar için esansiyel olduğu 40 yıldan beri bilinmektedir. 1961'de İran ve Mısır'da insanlar üzerinde yapılan çalışmalar, bu elementin insan için de esansiyel olduğu gerçeğini ortaya çıkarmıştır. 1974 yılında, diyetle alınabilir çinko miktarları belirlenmiştir. Normal yetişkin kişiler günde 15 mg, hamile kadınlar 20 mg ve emziren kadınlar 25 mg çinko almalıdır (39). Bu gerçeğin anlaşılmasından sonra, gıdaların içerdiği çinko miktarı birçok araştırmamanın konusu olmuştur.

Esansiyel bir element olmasına rağmen, çinkonun da belli miktarların üzerinde toksik olabileceği belirtilmiştir (22).

Mc Gray ve diğerleri, 12 çeşit gıdada AAS yöntemi ile çinko tayinleri yapmışlardır. Sonuçlar, süt ürünlerinde 5.2 ppm, et, balık ve tavuk etinde 26.8 ppm, tahılda 7.9 ppm, patatesten 4 ppm, yapraklı sebzelerde 2.3 ppm, baklagillerde 8 ppm, köklü sebzelerde 2.5 ppm, meyvalarda 0.9 ppm, yağlarda 5.6 ppm, şeker ve katkı maddelerinde 2.8 ppm, içeceklerde 0.8 ppm çinko bulunduğunu göstermiştir (40).

Garmicon (41) emisyon spektroskopisi tekniğini kullanarak, hastane diyetlerinde sıklıkla kullanılan 128 çeşit gıdayı analiz etmiştir. Murphy ve diğerleri, 212 çeşit gıdada, çeşitli analitik teknikler kullanarak çinko tayinleri yapmışlardır (42).

Diyetle alınan çinko miktarı hakkındaki bilgiyi artırmak amacıyla Freeland ve diğerleri, 174 çeşit gıdada AAS yöntemi ile çinko tayinleri yapmışlar ve 0.1-167 ppm aralığında değişen çinko miktarları bulmuşlardır. Bu çalışmada, gıda işlenmesinin, belki de, çinko içeriğine büyük bir etkisinin olmadığına işaret edilmiştir. Kaba undan yapılan ekmeğin, işlenmiş undan yapılan ekmeğe göre daha fazla çinko içermesi örnek olarak gös-

terilmiştir. Hazır gıdalarda 1.2-1.6 mg/100 g çinko değerleri bulunmuştur. Konservleme, dondurma ve kullanılan paketleme materyalinin sözü geçen gıda maddelerinin çinko içeriğini etkileyebileceği ve bu önemli alanın detayıyla incelenmesi ve bulguların rapor edilmesi gerektiği bildirilmiştir. Laboratuvarlar arası ve numune hazırlanmasındaki farklılıkların, değişik kaynaklı gıdaların çinko içeriklerinin karşılaştırılmasında önemli bir faktör olmadığı da belirtilmiştir (43).

Brown ve diğerleri, çeşitli diyetlerle alınan çinko miktarlarını, AAS yöntemini kullanarak belirlemişler ve  $3\ 156 \pm 264$  kcal ve  $129 \pm 15$  gr protein içeren normal bir hastane diyetiyle 14.6 mg çinko alındığını ve bu miktarın, bir günde alınması gereken 15 mg'lık miktara çok yakın olduğunu belirtmişlerdir (44).

Haeflein ve diğerleri, 19 gönüllünün 24 saatlik diyetlerindeki ortalama çinko miktarını  $13.3 \pm 7.6$  ppm olarak bulmuşlardır (45).

Ülkemizde Şentürk A. (32) tarafından konserve gıdalarda AAS yöntemi ile çinko tayinleri yapılmış, bamya konservesinde 7 mg/kg, fasulye konservesinde 7.2 mg/kg, domates salçasında 10.2 mg/kg çinko değerleri bulunmuştur.

Akpoyraz M. ve diğerleri, konserve gıdalarda AAS yöntemi ile 26 adet çeşitli sebze ve meyva konservelerinde çinko tayinleri yapmışlar ve bamya konserveleri hariç diğerlerinde, kodekslerde izin verilen 5 mg/kg değerinin altında çinko konsantrasyonları bulmuşlardır (34).

### I.3. Kurşun, Bakır ve Çinkonun Biyolojik Yazgısı

#### I.3.1. Kurşunun Biyolojik Yazgısı

##### I.3.1.1. Kurşunun Absorpsiyonu

Kurşunun ana absorpsiyon yolu, gastrointestinal kanal ve solunum sistemidir (46). Gastrointestinal yoldan günlük kurşun absorpsiyon miktarı, gıdadaki miktarına bağlıdır. Normal şartlarda, gıdadaki kurşunun % 5-10'u gastrointestinal yolda absorplanır (3). Çocuklar, yetişkinlere nazaran diyetle alınan kurşunun daha fazlasını (yaklaşık % 40'ını) absorplarlar (46). Kurşunun gastrointestinal yoldan absorplanmasının, diyetteki kalsiyum miktarı ile ilişkili olduğu görülmüştür (3,20). Gastrointestinal yolda pasif ve aktif absorpsiyon için kalsiyum ve kurşun arasında bir yarış olması mümkün görülmektedir (20,46). Ayrıca, diyetteki mineral ve yağ miktarının gastrointestinal yolda kurşun absorplanmasını etkilediği gösterilmiştir. Yüksek oranda mineral bulunduran diyetler kurşun absorplanmasını yarıya indirirken, fazla yağlı diyet 20 katına çıkarmaktadır (47).

Kurşunun atmosferden solunumla alınması; partikül büyüklüğü, solunum hızı gibi faktörlere bağımlıdır, fakat yapılan hesaplara göre ortalama olarak solunan havadaki kurşunun % 37'si akciğerlerde tutulur (48). Atmosferdeki kurşun düzeyinin  $2-3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  civarında olduğu durumlarda kandaki konsantrasyonun artmadığı görülmüştür. Bu yüzden, yaş ilerledikçe akciğerlerdeki kurşun yükü artıyor olabilir (3).

##### I.3.1.2. Kurşunun Birikimi ve Dağılımı

Kurşun absorplandıktan sonra ilk olarak yumuşak dokulara ve özellikle böbreğin tübüler epiteline ve karaciğere dağılmaktadır. Zamanla kurşun tekrar dağılıma uğramakta ve kemiklerde, dişte ve saçta birikmektedir (3). Vücuttaki kurşun yükünün % 90'dan fazlası kemiklerdedir (3,46,49). Çeşitli organları azalan kurşun konsantrasyonuna göre şöyle sıralayabiliriz : Aort,

karaciğer, böbrek, pankreas, akciğerler, kemik, dalak, testis, kalp ve beyin. Dünya ortalaması idrar için 35 µg/ml, kan için ise 17 µg/100 ml dir. İdrarda 150 µg/100 ml, kanda 80 µg/100 ml'lik konsantrasyon kurşun ile temasın zararlı ölçülere vardığını gösterir (3).

Kurşunun kemiklerde birikimi, kalsiyumunkine benzer ancak, tersiyer kurşun fosfat olarak birikmektedir (3). Kurşun ile temastan hemen sonra kurşun konsantrasyonu yassı kemiklerde uzun kemiklerdekinden daha fazladır. Fakat, genel kural olarak, uzun kemikler daha fazla kurşun içerir. Birikimin erken safhalarında kurşun konsantrasyonu uzun kemiklerin epifizyel kısımlarında en yüksek derecededir. Bu, özellikle, büyüyen kemikler için doğrudur ve X ışınlaması ile kurşun depoları, epifizyel kırırdağın kemikleşme merkezlerinde halkalar ve diyafizde çapraz çizgiler şeklinde görülebilir. Bu bulgular çocuklarda tanı için önem taşır (46).

Kalsiyumun dağılımını etkileyen faktörler, benzer şekilde kurşun dağılımını da etkilerler. Böylece, kurşun deposu; yüksek oranda fosfat alımı ile kemiklerde artarken, düşük fosfat alınması ile yumuşak dokularda artar. Düşük fosfat alımı, kemikteki kurşunu mobilize eder ve yumuşak dokularda depolanmasını arttırır. Fosfat alımının fazla olmadığı zamanlarda, kalsiyum fazlasının da benzer bir etkisi vardır çünkü mevcut fosfat için kurşunla yarışır. Yeterli miktarda fosfat varsa, D vitamini kurşunun kemiklerde birikmesini teşvik eder. Aksi halde kalsiyum birikmesi, kurşun birikmesine nazaran öncelik taşır. Paratiroid hormon da; kemikten kurşunu mobilize eder, kandaki konsantrasyonunu ve idrarla atılma hızını arttırır (46).

Muhtemelen, kurşunun kemikten çözünmesini kontrol eden faktörler, kemik mineral mobilizasyonunu etkileyen belli başlı faktörlerin tümüdür. Yani; kalsitonin, paratiroid hormon, D vitamini metabolitleri ve hücre dışı sıvısının iyonik bileşimi beraberce kurşunun kemikten çözülmesini



kontrol ederler. Kemik kültürleri ile yapılan radyoaktif çalışmalar, hem paratiroid hormon ve hem de hücre dışı sıvısının iyonik dengesinin, kemik kurşun metabolizmasını etkilediğini göstermiştir (49).

Kurşun ile zehirlenmiş deney hayvanlarının osteoklastlarında, hepatik parankim hücrelerinde, renal tübül hücrelerinde, serebral korteks yüzeyindeki glia hücrelerinde, çekirdekte kurşun bulunduran yapıların olduğu görülmüştür (50). Bu yapıların, kurşun-protein kompleksleri olduğu birkaç teknikte gösterilmiştir (51,52,53). Hücre içinde kurşuna en hassas yapının mitokondri olduğu (3,4) gözönüne alınırsa, kurşunun metabolizması ve taşınmasından sorumlu olan dokularda bu yapıların oluşmasının mitokondrinin korunması açısından önemi anlaşılır. Kurşun bulunduran yapılar genellikle çekirdekte bulunurlar fakat sitoplazmada da bunlara rastlamak mümkündür (50).

Kandaki kurşunun çoğunun eritrositlerde bulunduğu bilinmektedir (54). Tam kan kurşun düzeyinin çok yüksek olduğu durumlarda bile, plazma kurşununun 2-7 µg/dl 'de kaldığı gösterilmiştir. Eritrosit kurşun konsantrasyonu büyük değişiklikler gösterse bile, plazma kurşun konsantrasyonu oldukça sabit kalmaktadır (49). Bu bulgu da, eritrositlerin organizmada bir kurşun depolama yeri oldukları hipotezini doğrulamaktadır (55). Eldeki bulgular, fosfatın (49) ve eritrositlerdeki bazı bağlama yerlerinin (56) kurşunun kandaki dağılımında kritik biyokimyasal faktörler olduğunu düşündürmektedir. *In vitro* deneylerle gösterilmiştir ki, iyonize kalsiyum, kurşun ile muamele edilmiş sıçanların eritrositlerinden kurşun salınmasına yol açmaktadır. Çinko, bakır ve magnezyumun böyle bir etkisi yoktur. Kalsiyumun etkisi şöyle açıklanmaktadır : Kalsiyum iyonu eritrosit membranını özgül bir şekilde etkileyerek kurşun-tuz komplekslerinin eritrositden salınmasına yol açar. *In vivo* çalışmalarla da bu etki doğrulanmıştır (49).

Son yıllarda yayınlanan bir makale ise, eritrositlerdeki kurşun bi-

rikmesine çok farklı bir yaklaşım getirmektedir. Makalenin yazarlarına göre, kan kurşununun çoğunun eritrositlerde bulunması anormal bir durumdur. Günümüzde, kurşunla tipik temas miktarı (A.B.D.'deki kurşun kirlenmesi esas alınmıştır) öylesine yüksektir ki, memelilerin hematolojik sistemleri kötü yönde etkilenmiş ve kanda kurşun düzeyinin çok yükselmesi sonucunda doğal biyokimyasal mekanizmalar yıkılarak, kurşun fazlası zorunlu şekilde eritrositlere taşınmıştır (4).

### I.3.1.3. Kurşunun Atılımı

İşaretli kurşunun intravenöz olarak verilmesi ile gösterilmiştir ki, ilk 24 saat içinde, absorplanan kurşunun % 5'den daha azı atılmaktadır. Bu miktarın hemen hemen tamamı idrarla atılır. Daha sonra hem idrar hem de feçesle atılarak, kurşun yükü azaltılır. Uzun süreyi gözönüne alan çalışmalar göstermiştir ki, kurşun yükünü azaltmakta, idrar ve feçes aşağı yukarı eşit iş görür. Bir başka kaynak ise insanda kurşun atılma yollarından en önemlisinin idrar yolu olduğunu öne sürmektedir. Kurşunu gastrointestinal yolla atmanın en etkin biçimi safra yolu ile atmaktır. Süt, ter ve saç yolu ile atılımın ise ikincil bir önemi vardır. Deney hayvanlarında, feçes yolu ile kurşun atılması, idrar yolu ile atılmadan daha fazladır (3,46).

### I.3.2. Bakırın Biyolojik Yazgısı

#### I.3.2.1. Bakırın Absorpsiyonu

Bakırın absorpsiyonunda, ince barsak mukozası bir dereceye kadar bariyer oluşturur. Bakır metabolizmasında anormalliklerin görüldüğü Wilson hastalığında, ince barsakta bakır absorpsiyonunun arttığı görülmüştür (3, 57 ).

#### I.3.2.2. Bakırın Birikimi ve Dağılımı

Yetişkin bir kişi 100-150 mg bakır bulundurur. Bunun 64 mg'ı

kaslarda, 23 mg'ı kemiklerde, 18 mg'ı karaciğerde bulunur. Bakır düzeyinin en yüksek olduğu organ karaciğerdir. Fetus karaciğerindeki bakır, yetişkindekinin 5-10 katıdır. Ayrıca kan hücreleri ve serum da bir miktar bakır bulundurur. Eritrositdeki bakır miktarı değişmez, serum bakır ise büyük farklılıklar gösterir (ortalama değer 90 µg/100 ml'dir). Kemik iliğinin de önemli bir bakır depolama yeri olduğu belirtilmektedir (3,57, ).

#### I.3.2.3. Bakırın Atılımı

Bakırın normal serum seviyesi 120-145 µg/L'dir. Bakırın belli bir düzeyde tutulmasını sağlayan ana yol safradır. Serbest bakırın anormal yükseldiği durumlarda idrarda önemli ölçüde bakır atıldığı görülür (3, 57,58).

#### I.3.3. Çinkonun Biyolojik Yazgısı

##### I.3.3.1. Çinkonun Absorpsiyonu

Diğer iki değerli iyonlar gibi çinko da ince barsaktan absorplanır. Bu absorpsiyon, tek değerli iyonlarınkı kadar kolay olmamasına rağmen normal bir diyetten absorplanan miktar yeterlidir ve çinko eksikliği yaratmaz (59). İnsanlarda çinko eksikliğine bazen kalsiyum ve demir eksikliği ile beraber rastlanmaktadır (60). Bazı Orta Doğu ülkelerinde (İran, Mısır vb.) çinko eksikliği vakaları kaydedilmiş ve neden olarak bol fitik asit içeren hububatla beslenme gösterilmiştir. Fitik asit çinkoyu sıkıca bağlar ve absorpsiyonunu önler (58,60).

##### I.3.3.2. Çinkonun Birikimi ve Dağılımı

Normal yetişkin insan 1.4-2.3 g çinko bulundurur. Kas, karaciğer, böbrek ve pankreas en çok çinko içeren organlardır. Gözlerde de çinko düzeyi yüksektir. Kandaki çinkonun çoğu eritrositlerdedir. Yenidoğanda çinkonun yüksek olup ilerleyen yaşla azaldığını gösteren bulgular vardır (3, 57,58).

Radyoaktif çinkonun enjeksiyonu ile, çinkonun önce karaciğerde depolandığı sonra kemik ve eritrositlerde birikme eğilimi gösterdiği gözlenmiştir (3).

#### I.3.3.3. Çinkonun Atılımı

Çinko esas olarak gastrointestinal yol ile atılır. Pankreatik sıvıda önemli miktarda, safrada ise bir miktar çinko bulunur. İdrarla da atılır ancak idrarla atılım feçestekinin % 20'si kadardır. Sütte de önemli miktarda çinko bulunur (3,57,58).

#### I.4. Kurşun, Bakır ve Çinko Zehirlenmesi

##### I.4.1. Kurşun Zehirlenmesi

Genel olarak erişkinlerde 1 gr'lık doz öldürücü etki yapar; ağız yolu ile günde 10 mg ya da daha fazla kurşun alınması ile birkaç haftada kurşun zehirlenmesi görülebilir. Uzun süreli zehirlenmelerde günlük 1-2 mg'lık doz yeterlidir (35).

Kurşunun insanlarda zehirlenmeye yol açabildiği en eski zamanlardan beri bilinmektedir ama, bu konudaki çalışmalar ancak bu yüzyıl içinde başlamıştır. Kurşunun insan organizması üzerindeki etkileri çok yönlü ve çok zarar vericidir. Kurşunun, sadece klinikte gözlenebilen ensefalopati ve nöropatilere değil aynı zamanda beyin iyi görev yapmadığını gösteren davranış bozukluklarına da yol açtığı bilinmektedir. Beyin, kurşunun etkilerine karşı olağanüstü hassastır. Kurşun zehirlenmesinden dolayı beyin zedelenmesini en şiddetle hisseden yaş grubu ise "0-7" yaş grubudur (61).

Kurşun zehirlenmesinin semptomları iyice belirlenmiştir. Zehirlenmeden dolayı ölen kişilerin beyin dokularının histopatolojik durumu konusunda da oldukça bilgi vardır. SSS üstündeki ciddi etkilerine rağmen, kurşun-

nun, sinir sisteminden çok, böbrek üzerindeki ve hematolojik etkileri bilinmektedir. İnsan otopsi materyeli üzerindeki detaylı çalışmalara rağmen, kurşunun oluşturduğu ensefalopatinin patogenezi iyi anlaşılammıştır ve nöral hasarın sebebi açık değildir. Kurşunun, beyin dokusu ve nörolojik sistem üzerindeki etkilerini anlamak için hayvan deneyleri sürdürülmektedir. Bu çalışmalardan bazılarının sonuçlarını şöyle özetleyebiliriz : Yeni doğmuş sıçanlar kurşun karbonat içeren diyetle beslendiklerinde, beyin lezyonlarının olduğu görülür. Kurşunla zehirlenen yavru sıçanlarda belirgin şekilde büyüme geriliği vardır ve 4 haftada, bunlarda, kurşun ensefalopatinin işaretleri görülür (Serebellumda yaygın histolojik lezyonlar, beyin ödemi ve parapleji). Doğumdan sonra 30. günde, kurşunla zehirlenmenin etkisi, beyin büyümesinin gecikmesidir. Hücre sayısında değişme olmaksızın, serebral gri ve beyaz madde kütlelerinde azalma olmaktadır. Nöron sayısı aynı kalmakla beraber, nöronların büyümelerinde ve nöron başına düşen sinaps sayısında azalma görülmektedir. Myelinizasyon farklılık göstermekte ve serebral myelin miktarı azalmaktadır. Ayrıca deney hayvanlarında nörolojik değişmeler, öğrenmelerinde yavaşlama, görme bozukluğu, fibrilasyon, hiperaktivite, uykusuzluk ve felç oluşabildiği görülmüştür (61-66).

Herkesin kurşunla temasa cevabı aynı değildir. Kurşun zehirlenmesine karşı hassasiyetin birçok faktörlerden etkilendiği bilinmektedir. Bunları şöyle sıralıyabiliriz : (1) Yaş, (2) Mevsim (vücut ısısı, dehidratasyon, ultraviyole ışık), (3)  $Ca^{++}$ , fosfor ve D vitamini, (4) Diyet proteini, (5) Askorbik asit, (6) Nikotinik asit, (7) Alkol, (8) Diğer ağır metaller. Düşük kalsiyum ve demirli diyet kurşun zehirlenmesine hassasiyeti artırır (20). Diyetle bakırın artması, kurşunun etkisini artırırken (67) çinko bu etkiyi azaltır (68).

#### I.4.1.1. Akut Kurşun Zehirlenmesi

Akut kurşun zehirlenmesi ender görülen bir olaydır. Ancak asitte çözünen kurşun bileşiklerinin alınması ile oluşur ve daha çok çocuklarda görülür. Ağızda lokal etkisi büzülme, susuzluk ve metalik tattır. Bulantı, karın ağrısı ve kusma olur. Eğer kısa sürede fazla miktarda kurşun absorplanmışsa 'şok sendromu' görülebilir. SSS'nin akut semptomları; parestezi, ağrı ve kas zafiyetidir. Bazan, akut hemolitik kriz olur ve ciddi anemi ve hemoglobinüriye yol açar. Böbrekler hasara uğrar, oligoüri ve farklı idrar bulguları belirgindir. 1-2 günde ölüm görülebilir. Hasta akut safhayı atlatabilirse, kronik kurşun zehirlenmesinin karakteristik işaret ve semptomları görülebilir (46). Akut kurşun ensefalopatisine rağmen yaşayan kimselerde, patolojik değişmeler tersinir olabilir veya olmayabilir. Kalıcı beyin hasarının insidansı yüksektir. Bu durumda periyodik konvülsiyonlar, sinirlilik, hiperaktivite, gelişme geriliği, emosyonel dengesizlik, davranış bozuklukları, dikkat eksikliği, motor gelişmede bozukluk ve antisosyal davranış görülür (69). 9 aylıkla 8 yaş arası 425 çocukta yapılan bir çalışmada (70), kalıcı nörolojik etkilerin bir dökümü yapılmış ve ensefalopatisi olan çocukların % 80'inde kalıcı bazı nörolojik zararlar, tekrarlanan nöbetler ve mental gerilik olduğu görülmüştür. Bir başka araştırmacı grubu da (71), akut kurşun ensefalopatisine rağmen yaşayan çocukların % 25'inin kalıcı beyin hasarına uğradıklarını bildirmektedirler. Gizli nörolojik zarar ve mental bozukluklara, daha sıklıkla rastlanmaktadır ki, bunlar şöyle sıralanabilir : Duyu bozukluğu, psikolojik saplantı, motor koordinasyonda bozukluk, öğrenme bozukluğu, dikkat eksikliği, saldırganlık ve hiperaktivite gibi davranış bozuklukları.

#### I.4.1.2. Kronik Kurşun Zehirlenmesi

Kronik kurşun zehirlenmesinin işaret ve semptomları 6 kategoriye ayrılabilir : Gastrointestinal, nöromusküler, SSS, hematolojik, renal ve

diğerleri. Bunlar ayrı ayrı veya beraberce görülebilirler. Nöromüsküler ve SSS sendromları aşırı temasla ortaya çıkarlar. Abdominal sendrom ise, yavaş ve sinsî bir zehirlenmenin göstergesidir. A.B.D. 'de, SSS sendromu çocuklar, gastrointestinal sendrom ise yetişkinler arasında daha yaygındır (3,58).

#### I.4.1.2.1. Kronik Kurşun Zehirlenmesinin Gastrointestinal Belirtileri

Kurşun barsağın düz kaslarını etkiler ve metalle temasın ilk işaretleri olan intestinal belirtileri oluşturur. Abdominal sendrom; iştahsızlık, kaslarda ağrı, halsizlik, baş ağrısı gibi belirtilerle başlar. Kabızlık özellikle yetişkinlerde erken bir işarettir. Anoreksi ve kabızlık giderek belirginleşir. İlerlemiş safhada şiddetli intestinal spazm görülür (3,58).

#### I.4.1.2.2. Kronik Kurşun Zehirlenmesinin Nöromüsküler Belirtileri

Bu sendroma "kurşun palsisi" adı da verilir ve ilerlemiş bir zehirlenmenin göstergesidir. Gerçek paraliz başlamadan önce kas zafiyeti ve bitkinlik görülür. Etkilenen kas grupları, en aktif olanlarıdır. Bilek düşüklüğü ve daha az ölçüde ayak düşüklüğü kurşun zehirlenmesi için tipik kabul edilir (3,59).

#### I.4.1.2.3. Kronik Kurşun Zehirlenmesinin SSS Belirtileri

SSS sendromu, kurşun ensefalopatisi olarak adlandırılır ve kurşun zehirlenmesinin en ciddi göstergesidir. Ancak metalin hızlı ve ani absorpsiyonu ile ortaya çıktığı için; bu sendrom, yetişkinlerde nadiren ortaya çıkar, çocuklarda ise sıklıkla görülür. Sendromun geliştiğinin ilk belirtileri şunlardır : Hantallık, baş dönmesi, ataksi, baş ağrısı, uykusuzluk, yerinde duramama ve sinirlilik. Ensefalopati geliştikçe hastanın heyecan ve şaşkınlık hali artar. Konvülsiyonlar ve letarji tabloyu tamamlar.

Proliferatif menenjit, aşırı ödem, fokal nekroz alanları görülür. Serebral tutulumu olan hastalarda mortalite hızı % 25 kadardır. Kurtulanların %40'ında; mental gerilik, EEG bozuklukları, optik atrofi gibi sekeller kalır.

Kurşunla temas, çocuklarda genellikle açık mental gerilemeye yol açar. Bunlarda, motor yetenek ve konuşma kaybı yanında hiperkinetik ve agresif davranış görülür. Kanlarındaki kurşun düzeyi, tüm kanda 60 µg/100 ml'yi aşar ve büyüyen uzun kemiklerde, artan dansiteden dolayı, X ışınları ile çok sayıda bant görülebilir. Son zamanlara kadar, bu şekilde kurşunla temasın, şehir içindeki geri bölgelere has olduğu sanılıyordu. Halbuki, bütün çocuklar kronik olarak düşük düzeyde kurşunla temas etmektedirler. Bu kurşun; gıdalardan, havadan, oyun sahaları ve evlerindeki toz ve kirden gelir. Bu durum, birçok çocuğun kanında yüksek kurşun konsantrasyonu (30-60 µg/100 ml) ile kendini gösterir. Bu durum, gizli SSS toksisitesinin sebebi olabilir (3,58).

#### I.4.1.2.4. Kronik Kurşun Zehirlenmesinin Hematolojik Belirtileri

Kronik kurşun zehirlenmesinin çok bilinen bir belirtisi, eritrositlerde ribonükleik asit kümelerinin benek benek birikmesidir. Ancak, bu belirti kurşun zehirlenmesine has olmadığı gibi, kurşun zehirlenmesi için tipik de değildir. Mikrositer hipokrom anemiye, beneklenmeden daha sık rastlanır ve zehirlenmeden etkilenen çocuklarda mutlaka görülür.

Kurşunun çok düşük konsantrasyonları bile, hem sentezini birkaç basamakta inhibe eder. Biriken metabolitlerin tayini kolay olduğu ve bunların varlığı, kurşunla normalden fazla temasın erken belirtileri olduğu için, tanıda rutin olarak kullanılırlar (3,58).



#### I.4.1.2.5. Kronik Kurşun Zehirlenmesinin Renal Belirtileri

Kurşunla normalden fazla ve uzun süreli temas, böbrekte hasara yol açar. Bu hasar ilerleyici ve tersinmezdir. Amino asit, glukoz ve fosfatın reabsorpsiyonu bozular (Fanconi sendromu) ve hipofosfatemi görülür. İdrarda albumin ve eritrosit görülür. Otopside alınan renal biyopsiler; interstisyel fibröz, tübüler dejenerasyon ve küçük arter ve arteriollerde vasküler ve glomerüler farklılıklar gösterir (3,58).

#### I.4.1.2.6. Kronik Kurşun Zehirlenmesinin Diğer Belirtileri

Kronik kurşun zehirlenmesinin; daha önce belirtilenler dışındaki işaret ve belirtileri şunlardır : Yüzün kül rengi alması, dudakların solması, retinada beneklenme, yaşlı görünümü, kas zafiyeti, aşırı zayıflık, diş etleri kenarında "kurşun çizgisi" denilen gri veya siyah bir çizgi. Kurşun çizgisi, kurşun sülfidin periodontal birikmesinden ileri gelir ve diş bakımına dikkat edilmesi ile ortadan kalkabilmektedir (3,58).

#### I.4.2. Bakır Zehirlenmesi

Bakır canlı organizması için gerekli bir elementtir ancak görevleri tam aydınlatılabilmiş değildir. Birçok enzimin yapısına girdiği ve bu enzimlerin aktiviteleri için mutlaka gerekli olduğu görülmüştür. Bazı kabuklu deniz hayvanlarında, oksijen taşınmasında hemoglobin gibi çalışan bir bakır-protein kompleksi içinde görev yapar. Ayrıca, kemik oluşumunda ve sinir dokusunda myelinizasyonda görev aldığı öne sürülmektedir.

Bakır birçok organizma için gerekli bir element olmasına rağmen, absorpsiyonunun kontrol edilemediği durumlarda "eksiklik" ile "toksik olma" arasındaki sınır çok dardır. Sözcüleri, balıklarda bakır absorplanmasına karşı etkin bir bariyer olmadığı için, bunlar bakıra karşı hassastır. Geviş getiren hayvanlar da bakıra karşı oldukça hassastırlar. Koyun ve sığırdaki

bakır toksisitesi; aşırı hepatik depolama, hemoliz ve hemoglobinüri ile karakterize olur. Belki, homeostatik mekanizmalarının daha gelişmiş olmasından dolayı insanın bakıra hassasiyeti daha azdır. Genel olarak, normal insanda bakırla temas yüzünden kronik bir hastalığa rastlanmamıştır. Ancak, diyetle fazla bakır bulunmasının, deney hayvanlarında kurşun zehirlenmesinin etkisini arttırdığı görülmüştür.

Yaşlanma ile dokuda bakır deposu artmazken serum bakır düzeyinin yükselmesi, artan serum bakır düzeyinin arteriosiklerozu hızlandırdığı yolunda bir görüşün ortaya atılmasına sebep olmuştur (3,57,67,72).

Fazla miktarda metalik bakırın ağızdan alınması ile akut bakır zehirlenmesi belirtileri görülür. Bulantı, kusma, hematemez-melena, yeşilimsi diyare ve kusmuk, metalik tad, karaciğer nekrozu, şiddetli yutak ve karın ağrısı, salya artması, kramp ve kövülsiyonlar, solunum ve kalp ritminde düzensizlik, son dönemde akciğer ödemi, sarılık ve toksik nefrit sık görülen bulgu ve belirtilerdir. Daha ileri dönemde, şok ve koma ile yaşam sona erer. 10 g bakır sülfatın ağızdan alınması ile gastroenterit ve hemoliz sonucu hasta ölür (58,72).

#### I.4.3. Çinko Zehirlenmesi

Çinko, birçok metaloenzimin yapısına girdiği ve onların aktivitesini kontrol ettiği için, canlı sistemler için gerekli bir elementtir. Diyetle çinko eksikliği olduğu zaman, çinkoya bağımlı enzimlerin aktivitesinde düşme görülür, ancak bu etki tersinirdir (73).

Galvanize kaplardaki asidik gıda veya içeceklerin alınması ile çinko zehirlenmesi kaydedilmiştir. Bu zehirlenmenin belirtileri; ateş, kusma, mide krampları ve diyaredir. Bu işaretler, çözünebilen çinko bileşiklerinin yüksek dozda alındığının tipik belirtileridir. Endüstride yeni oluşmuş

çinko dumanlarının solunması ile "metal dumanı humması" görülür (3,58).

Çinko klorürle sürekli temas sonucunda dermal toksisitenin olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin buharlarının solunması ile de gastrointestinal ve solunum yollarında tahriş görülür (3).

Çinko tuzlarının gözü de zararlı yönde etkilediği görülmüştür. Bazı çinko tuzları köpekte körlük oluştururken başka deney hayvanlarında bu etki gözlenememiştir (3).

Çinkonun; yaraların iyileşmesini hızlandırıcı etkisi olduğu öne sürüldüyse de, bu etkiyi ancak çinko eksikliği olan kişilerde gösterdiği belirlenmiştir (58).

Deney hayvanları ile yapılan çalışmalar, çinko iyonlarının, kurşunun toksik etkisini azalttığını göstermiştir (68).

#### I.5. Gıdalarda Kurşun, Bakır, Çinko Tayini

##### I.5.1. Gıdalarda eser element Tayinleri

Gıdalarda analitik yöntemlerle eser element tayini normal olarak iki basamaktan oluşur (74) :

1. Organik materyelin tahribi işlemini de içeren numune hazırlanması işlemleri,
2. Elementin, numunede beklenen seviyesine uygun bir analitik yöntemle tayini.

İnorganik kısım birçok gıdanın sadece çok küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Element tayininden önce, organik kısmın tamamının veya büyük çoğunluğunun tahribi gereklidir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile organik kısım tahrip edilmeden de metal tayini mümkün olmuştur. Gegiou ve Botsivali, içeceklerde ve meyva sularında, doğrudan alev aspirasyon ile kurşun tayinleri yapmışlardır (28). List ve arkadaşları ise soya fasulyesi yağını izobutil metil keton ile seyrelttikten sonra, direkt alev aspire ederek bakır tayinleri yapmışlardır (75).

Gıdalarda metal tayinleri için tavsiye edilen yöntemlerin çoğunda, organik materyalin tahribine gerek duyulmuştur. Organik materyal genellikle oksidasyon yolu ile tahrip edilmektedir. Bu oksidasyon işlemi, okside edici asitler kullanılarak veya kuru ortamda atmosferik oksijen ile yapılmaktadır. Oksidan asitlerle yapılan işlem yağ oksidasyon (yağ yöntemi), kuru ortamda atmosferik oksijenle yapılan işlem ise kül etme (kuru yöntem) olarak bilinir (76).

Çok yüksek hassasiyet istendiğinde veya matriks etkisinin doğurabileceği girişimleri azaltmak amacıyla, numuneye bir ayırma ve konsantre etme işleminin uygulanması gerekir. Bunun için en çok kullanılan yöntem şelasyondur. Önce uygun bir organik madde ile metalin şelatı oluşturulur. Ardından metal şelatı ekstraksiyon ile bir organik faza çekilir. Amonyumpirolidin ditiyokarbamat, dietilamonyumdietil ditiyokarbamat, ditizon, şelat teşkil edici olarak; 4-metilpentan-2-on, ksilen ve izobutil metilketon organik çözücü olarak sıklıkla kullanılır (76,77).

#### I.5.1.1. Organik Materyalin Tahribi

Organik materyalin tahribi için kullanılacak yöntemin seçimi, tayini yapılacak element veya elementlere, bu arada da gıdanın tabiatına bağlıdır. Bu bakımdan her yönden elverişli bir yöntemin tanımlanması mümkün olmamıştır. Bu konuda, muayyen uygulamalar için başarılı olmuş yöntemleri tavsiye eden ve araştırmacıların kişisel tercihlerini yansıtan birçok çalışma yayınlanmıştır (76).

Gorsuch (78) değişik yöntemlerin detaylı bir tartışmasını yapmıştır. Araştırmacı radyoaktif teknikleri kullanarak, kakao tozu numunesinde, birçok elementin kayıp oranlarını, değişik minerilizasyon şartlarında incelemiştir.

I.5.1.1.1. Yaş Oksidasyon : Yaş oksidasyonda nitrik asit, sülfürik asit, perklorik asit ve hidrojenperoksit sıklıkla kullanılan okside edici ajanlardır. Her ajanın kendine has avantajları vardır. Bunlar tek olarak veya birkaçının kombinasyonu şeklinde kullanılmaktadır.

Yaş oksidasyon yöntemlerinin avantajları; değişik numunelere uygulanabilir olmaları ve uçma veya tutulma yolu ile oluşabilecek kayıpların bu yöntemde daha az olmasıdır. Fazla miktardaki numuneler için uygun olmamaları, devamlı dikkat istemeleri, nispeten fazla hacimde çözücü kullanmayı gerektirdiklerinden yüksek kör değerlerine yol açabilmeleri ise bu yöntemlerin dezavantajlarını oluşturur.

Yaş oksidasyon yöntemleri, gıdalarda eser element tayinleri için birçok araştırmacı tarafından uygulanmıştır (79-86).

I.5.1.1.2. Kül etme : Kül etme yöntemlerinde fazla miktarda numunenin mineralize edilebilme olanağı olması, işlemin uzun olmasına rağmen sürekli dikkat istemesi, fazla hacimde çözücü kullanımını gerektirmediğinden nispeten düşük kör değerleri vermesi bu yöntemin avantajlarını oluşturur (37,87). Özellikle arsenik, antimon, bakır, gümüş, selenyum, krom, kadmiyum, kalay, kurşun ve civa için uçma yolu ile kayıpların olması yöntemin arzu edilmeyen yönüdür. Kaybın derecesi, kül etme için kullanılan zaman ve sıcaklık derecesine ve bazı bakımlardan da elementin numunede bulunduğu kimyasal şekle bağlıdır. Uygun bir sürede kül olmayı sağlayan en düşük kül etme sıcaklığı seçilmelidir. Ençok tercih edilen aralık 500-550°C aralığıdır. Bazı araştırmacılar, nemi uzaklaştırmak ve başlangıç karbonizas-

yonunu sağlamak üzere başlangıç safhasında daha düşük dereceleri kullanmaktadırlar. Daha sonra karbon oksidasyonunu tamamlamak üzere, sıcaklık yükseltilmektedir. Kül etme zamanının çok uzun olması, fırındaki kontaminasyon olasılığını artırmaktadır.

Uçmaya ilave olarak; elementin kap materyali ile reaksiyona girmesi, yanmamış karbon üzerinde adsorbe olması veya çözünürlüğü olmayan bileşikler (oksitler gibi) oluşması sonucu kayıplar olabilmektedir. Silika kapların kullanımı halinde, çözünürlüğü olmayan silikatların oluşması riski vardır (76).

#### I.5.1.1.2.1. Kül olmayı kolaylaştırıcı maddelerin ilavesi.

İnorganik maddeler olup, organik materyalin tahribini kolaylaştırmak ve verimi artırmak amacıyla numuneye ilave edilirler. Tahrip başlarken veya kısmen sağlandıktan sonra ilave edilebilirler. Bunlardan nitrik asit, kolaylıkla çözünen, temiz bir kül oluşmasını sağlar, ancak tutuşmayı önlemek için son kademelerde ilave edilmelidir. Sülfürik asit, metalleri sülfat şekline çevirerek kayıpları azalttığı için sıklıkla kullanılır. Bazı metallerin nitritleri nitrik asit benzeri etkiye sahiptirler. Ayrıca kül miktarını artırıp kap materyali ile teması azaltarak, tutulma yolu ile olan kayıpları azalttıkları düşünülmektedir. Magnezyum nitrat ve alüminyum nitrat bu amaçla sıklıkla kullanılan metal nitratlarıdır (76,87,88).

#### I.5.1.2. Elementin Tayini İçin Analitik Yöntemler

Spektrofotometrik ve polarografik yöntemler, 1960'lara kadar, gıdalarda eser element tayinleri için kullanılan hemen hemen yegane tayin yöntemleri idiler. Son 15 yılda atomik absorpsiyon spektrofotometresindeki hızlı gelişmeyle birlikte, bu tekniklerin yaygınlığı azalmıştır. X-Ray floresans, nötron aktivasyon ve kütle spektrometrisi teknikleri, pahalı

olmaları nedeniyle ancak büyük laboratuvarlar tarafından uygulanmaktadır. Aynı anda çok sayıda element tayinine, analizde hıza ve minimum miktarda numune kullanımına gittikçe daha fazla istek duyulmasının gelecekte bu tekniklerin kullanımını artıracakı düşünölmektedir. "Anodik-sıyırma" voltametri ve iyon selektif elektrotlardaki gelişme, elektrokimyasal tekniklere ilgiyi artırmıştır. Ancak bu tekniklerin, gıdalarda metal tayinleri için atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile rekabet edebilmesi mümkün görölmemektedir. Spektrofotometrik yöntemler, ucuz ve basit olmaları nedeniyle özellikle küçük laboratuvarlar için hâlâ birçok araştırmacı tarafından tercih edilmektedirler (76).

#### I.5.1.2.1. Spektrofotometrik Yöntemler

Son yıllarda diğler analitik yöntemlerdeki gelişmeye karşılık, spektrofotometrik yöntemler hâlâ yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Basit ve ucuz olmaları, yeterli derecede hassas olmaları bu yöntemlerin avantajlarıdır, ancak özgülükleri konusunda şüpheler vardır. Mac Leod gıdalarda metal tayinleri için spektrofotometrik yöntemler tarif etmiş ve demir tayini için 12, bakır için 11, manganez ve kalay için 6, nikel için 5 olmak üzere 60'ın üstünde reaktif içeren bir liste vermiştir. Ditizon, 8 farklı elementin (civa, kurşun, bakır, çinko, gümüş, talyum) tayininde kullanılmaktadır, diğler elementlerle de kompleks yaptığı bilinmektedir. Spektrofotometrik yöntemlerde, maskeleyici ajan kullanarak, pH ayarlayarak, organik çözücülerle ekstraksiyon yolu ile özgülük artırılabilir. Ancak bu yöntemlerin özgülüğü konusunda hâlâ şüpheler vardır ve akılda tutulması gereken bir noktadır (76).

#### I.5.1.2.1.1. Kurşunun Spektrofotometrik Yöntemle Tayini

Kurşunun spektrofotometrik tayini için bilinen en iyi reaktif ditizon, birçok uygulama alanı bulmuş olan yöntem de "ditizon" yöntemidir.

Ditizon, kurşun ve diğer bazı metallere, tiyol grubundaki  $H^+$ 'unu vererek kompleks oluşturur. Kurşun-ditizon kompleksi pembe renklidir. Ortamda kurşun olmadığı zaman kloroform veya karbontetraklorürlü ditizon çözeltisi yeşil renklidir. Bu yüzden, ekstraksiyona ditizon çözeltisi yeşil olana kadar devam edilir.

Kurşunun ditizon yöntemiyle tayininde, diğer metallerin girişim etkilerinden şu yollarla kurtulmaya çalışılır :

1. Ekstraksiyon çözeltisinin pH'sını ayarlamak.

Nötral veya hafif alkali ortamda, ditizonla sadece kurşun ve çinko ekstre edilir.

2. Ortama kompleks oluşturucu veya maskeleyici ajanların ilavesi.

Hafif alkali ortamda sadece kurşun ve çinkonun ekstre edilebildiğini söylemiştik. Çinko siyanür ile kompleks teşkil ettirilirse, ditizon kurşuna özgül bir etki gösterecektir.

3. Çeşitli metal hidroksitlerin çökmesini önlemek için sitrat veya tartarat ilavesi yapılır.

Sitrat-siyanür ortamında ekstraksiyonda kloroform kullanılırsa, en elverişli pH'nın 8.5-11, karbontetraklorür kullanılırsa 8-10 olduğu bildirilmiştir.

4. Numunede fazla miktarda  $Fe(III)$  varsa, alkali siyanür ortamında ferrisiyanür oluşmasına yol açar, bu da ditizonu oksitler. Demirin bu etkisini önlemek için, ortama hidroksilaminhidroklorür ilâve edilmelidir.

5. Numunede fazla miktarda kalsiyum, magnezyum ve fosfor varsa; ditizon ekstraksiyonu engellenir. Bu metallerin fosfatları çökerken, kurşunu



da birlikte çöktürür. Ortama sodyumhegzametafosfat ilâve edilirse, bu fosfatların çökmesi önlenir veya geciktirilir (89).

#### 1.5.1.2.1.2. Bakırın Spektrofotometrik Yöntemlerle Tayini

Bakır, kromojenik bir element olup, çok sayıda organik bileşik ile hassas renk reaksiyonları verir. Birçok kolorimetrik yöntem tarif edilmiştir, ancak bunlardan birkaçı kullanılmaktadır. Sözü edilen reaktiflerin hepsi, organik çözücülerle ekstre edilebilen bakır şelatları oluştururlar. En yaygın kullanımı olan reaktiflerden biri, dietilditiyokarbamik asidin sodyum tuzudur. Kompleks teşkil ettirici ajanların ilavesi, yeterli derecede seçici bir tayini sağlar. Hassasiyet yüksektir, reaktif ucuzdur. Dibenzilditiyokarbamik asit daha da iyi bir reaktiftir (89).

Cheng ve Bray, sodyum dietilditiyokarbamatı kullanarak güvenilir sonuçlar almışlardır, ancak numunede bulunabilecek diğer iyonların girişim etkilerinin önlenmesinin sıkıcı ve zaman alıcı işlemleri gerektirdiği belirtilmiştir (90).

2,2'-Bikuinolin ve türevleri ve 1,10-fenantrolin özgül bakır reaktifleri olarak bildirilmişlerdir. Diğer reaktiflerden daha az, fakat yeterli derecede hassastırlar, ancak pahalı olmaları kullanımlarını kısıtlayabilir (89).

Ditizon da en hassas bakır reaktiflerinden biridir, fakat özgül değildir. Diğer reaktiflerin çoğundan farklı olarak, asitli çözeltilerde kullanılabilir, tamponlamayı ve tartarat veya sitrat ilâvesini gerektirmez (89).

#### 1.5.1.2.1.3. Çinkonun Spektrofotometrik Yöntemle Tayini

Ditizon ve analogları, eser miktardaki çinko tayinleri için çok kullanılan kolorimetrik reaktiflerdir. Bunlar ideal reaktifler olmamalarına

rağmen, ön ayırım lar ve kompleks yapıcı ajanlar kullanılarak çinko tayinlerinde kullanılırlar. Hassasiyet mükemmeldir. Di-β-naftilkarbazonun ditizona bazı üstünlükleri vardır, ancak ditizonla da çok tatmin edici sonuçlar alınabilmektedir (82).

#### 1.5.1.2.2. Atomik Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon, atomik floresans ve atomik emisyon, benzerlikleri olan ve birbirlerini tamamlayan tekniklerdir. Atomik floresans tekniği, gıda analizlerinde az kullanılan bir tekniktir. Atomik emisyon, son yıllarda büyük gelişme göstermiştir ve birçok element için uygulanmaktadır (76,91,92).

##### 1.5.1.2.2.1. Atomik Absorpsiyon

Gıda kimyacılarının ilgilendiği 70'in üzerinde element bu teknikle tayin edilebilir ve özellikle bir veya birkaç elementin tayin edildiği çalışmalar için uygundur.

Atomik absorpsiyon tekniği ile hassas, kesin, hızlı ve çok özgül element analizleri yapılabilmektedir. Bu teknikte de, diğerlerinde olduğu gibi girişim etkileri görülebilir ancak fazla problem yaratmaz. Azaltılmaları veya önlenmeleri mümkündür.

Spektral ve iyonizasyon girişimleri; çizgi ışık kaynakları, kararlılığı yüksek monokromatörlerin kullanılması ve absorpsiyon işleminin seçici tabiatı dolayısıyla nisbeten seyrek görülür. Spektral girişim, analizi yapılan elementin dışında bir maddenin sinyali etkilemesiyle olur. Daima alevden gelen bir zemin absorpsiyonu vardır ve bu şekildeki bir girişim kör çözelti veya çözücü ile aletin sıfır ayarı yapılarak giderilebilir. Alevde buharlaştırılmamış katı parçacıkların ışığı saptırması ve moleküller absorpsiyon ise spektral girişimdir. Bunlar zemin düzeltme ünitesi kullanılarak giderilebilir.

Kimyasal girişimler bu teknikte daha çok problem çıkarır. Kimyasal girişim, sistemin bağımsız durumdaki nötral atom kombinasyonunun değişmesine neden olan etmenlerin tümü olarak tanımlanır. Bu girişimler; yüksek sıcaklıkta alev kullanılarak, analizi istenen çözeltiye iyonlaşma potansiyeli düşük bir element ilâve ederek (Cs, K, Na, La gibi) veya EDTA ve kuinolin-8-ol gibi koruyucu ajanların kullanımı ile giderilebilir.

Matriks girişimleri, aleve varacak numune miktarını etkileyen girişimlerdir. Bunlar analiz edilecek elementin çökmesinden veya çözeltinin fiziksel özelliklerine bağlı olarak (viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi) numunenin tamamının aleve erişememesinden ileri gelir. Bu girişimleri önlemek için standartların ve numunenin aynı şartlarda hazırlanması gerekir (76,91,92).

#### I.5.1.2.2.1.1. Kurşunun Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kurşun tayinleri için, basit, hızlı ve girişimlerin az görüldüğü bir tekniktir. Bu yöntemle ilke olarak oldukça az hazırlama işlemlerine gerek vardır. Ancak gıdalarda metal tayinlerinde, numunedeki organik materyalin tahribine gerek duyulur. Organik materyalin tahribi için yaş ve kuru yöntemlerin her ikisi de kullanılabilir (37,81).

İncelenen elementi matriks etkisinin doğurabileceği girişimlerden kurtarabilmek amacıyla, ayırma ve daha iyi bir hassasiyet için konsantre etme işlemlerine gerek duyulabilir. Bu amaçla metal önce kompleks teşkil ettirilir, daha sonra kısmen daha küçük hacimde, suyla karışmayan bir organik çözücü içine ekstre edilir. Böylece derişim artırıldığı gibi, alev ölçümleri için daha iyi bir duyarlık elde edilmiş olur. Amonyumpirolidin ditiyokarbamat, sodyum dietilditiyokarbamat özellikle asit ortamda birçok metal için iyi bir kompleksleştiricidir. Organik çözücü olarak da, metil

izobutil keton veya 4-metilpentan-2-on, ksilen kullanılmıştır (77,84).

Ayırma ve konsantre etme için, presipitasyon, uçurma, elektro-depozisyon ve iyon değişimi de kullanılabilir (76). Baetz ve Kenner, iyon değiştirici reçineleri, gıdalarda metal tayinleri için uygulamıştır. Mineralizasyonu takiben, dijestiyon çözeltisi Chelex-100 kolonundan geçirilmiş ve elüatta kurşun, bakır, çinko, kadmiyum, manganez, nikel tayinleri yapılmıştır (83).

İçeceklerde kurşun tayinleri için, aleve doğrudan aspirasyon yolu ile çok hızlı tayinin mümkün olduğu atomik absorpsiyon yöntemleri de tarif edilmiştir (28).

#### I.5.1.2.2.1.2. Bakırın Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini

Bakırın atomik absorpsiyon spektrofotometrik (AAS) yöntemle tayini detaylı olarak incelenmiş ancak bu yöntemin gıdalarda bakır tayinlerine uygulanması nisbeten az sayıda olmuştur.

Cameron ve Hackett, gıdaların çoğuna uygulanabilecek, hassas ve güvenilir bir yöntem tarif etmişlerdir. Bakır amonyum dietilditiyokarbamat ile şelat teşkil ettirilip, ketona ekstre edilirse çok yüksek hassasiyet elde edilebilmektedir.

İçeceklerin, doğrudan aleve aspirasyon yolu ile tayin edilebileceği, ancak diğer gıdaların çoğunda organik materyalin tümünün tahribinin gerekli olduğu belirtilmiştir.

AAS yöntem ile kolorimetrik yöntem karşılaştırılmış ve AAS yönteminin hızlı ve basit bir yöntem olduğu, girişim etkilerinin görülmediği ve organik çözücülerle ekstraksiyon yolu ile kolorimetrik yöntemle üstünlük sağlayan bir hassasiyet kazanıldığı belirtilmiştir (36).

Dalton ve Malonoski, et ve et ürünlerinde, 500°C'de kül yöntemini kullanarak 1-5 ppm aralığında bakır tayinleri yapmışlardır. AAS yöntemini; hızlı, girişim etkilerinin görülmediği, doğru ve kesin bir yöntem olarak tariflemişler, basit olması, düşük kör değerleri vermesi, sürekli dikkat istememesi açısından külleme yönteminin seçildiğini ve magnezyum nitrat kullanarak verimin yükseltildiğini bildirmişlerdir (37).

Florence ve Ausley, basit ve ekonomik bir AAS yöntemi geliştirmişler ve magnezyum nitrat ilavesi ile maksimum verim elde edildiğini bildirmişlerdir (93).

#### I.5.1.2.2.1.3. Çinkonun Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini

AAS, gıdalarda hızlı ve rutin çinko tayinleri için en uygun yöntem olarak görünmektedir. İşlem basittir ve yöntem çok büyük kabul görmüştür (43,44,45,74).

Grayson ve diğerleri, gıdalarda çinko tayinleri için yaş ve kuru yöntemlerin her ikisini de kullanmışlardır. Yaş yöntemin daha kesin sonuçlar verdiği, kül yönteminin ise hızı ve kolaylığı dolayısıyla tercih edilebileceğini belirtmişlerdir (94).

Mc Gray ve diğerleri AAS yöntemi ile, 12 çeşit gıdada çinko, demir, kalsiyum ve fosfor tayinleri yapmışlardır (40).

Freeland ve diğerleri, 174 çeşit gıdada organik materyali kuru yöntemle kül ettikten sonra AAS yöntemi ile çinko tayinleri yapmışlardır (43).

Brown ve diğerleri, çeşitli diyetlerde organik materyali kuru yöntemle kül ettikten sonra AAS yöntemi ile çinko tayinleri yapmışlardır (44).

Şentürk A. ve Akpoyraz M., konserve gıdalarda, organik materyali yaş oksidasyonla tahrip ettikten sonra AAS yöntemi ile çinko tayinleri yapmışlardır (32,34).

#### I.5.1.2.2.2. Elektrotermal Atomizasyon Teknikleri

Son yıllarda alevsiz atomizasyon tekniği ve atomizasyon işleminin veriminin artırılması konusunda çalışmalar yapılmış ve değişik sistemler denenmiştir. Bu amaçla aleve gerek duymayan silika, kuartz ve çoklukla grafit tüp ve çubuklar geliştirilerek kullanıma girmiştir. Bunlar 3000°K'e kadar elektrikle ısıtılırlar ve aleve göre çok daha küçük bir hacimde yüksek konsantrasyonda absorplayıcı iyonları oluşturacak şekilde planlanmışlardır. Bu hücrelerin kullanımı ile tayin limitleri düşürülmüştür. Genellikle elektrotermal atomizasyon tekniklerinin tekrarlanabilirliği daha azdır, alevli tekniklere göre daha hızlı ve hassastırlar, fakat elde edilen sonuçlar daha az kesindir (76,91,92).

#### I.5.1.2.3. Elektrokimyasal Teknikler

Polarografik analiz yöntemleri, spesifik eser elementlerin eser miktarlarının tayini için uzun süreden beri kullanılmaktadır. İlgili teknik olan anodik-sıyırma voltametri son yıllarda su numunelerine ve diğer çözeltilere gittikçe artan bir oranda uygulanmaktadır.

Bu teknikler şu esasa dayanır : Bir çözeltide bulunan değişik metaller, bir katoda birikmeden önce, değişik elektriksel potansiyellerin uygulanmasını gerektirirler. Karakteristik yarı-dalga potansiyelleri, metalin tanınmasında ve dalganın yüksekliği de kantitatif tayin için kullanılabilir. Şartlar standart olmalı ve sıcaklık  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 'de kontrol edilmelidir. Ancak, metallere ilâve olarak, diğer maddeler de elektrotta redüklenebilmektedir. Çözeltiden azot geçirerek, oksijen uzaklaştırılmalı ve analizden önce organik materyal tahrip edilmelidir. Uygun bir destekleyici elektrolitin seçimi dikkat isterse de, uygun bir ortamda teknik hassastır ve birçok metalin, özellikle ağır metallerin tayininde yararlılığını sürdürmektedir (76,91,92).

#### I.5.1.2.4. Nötron-Aktivasyon Analizi

Biyolojik materyalde, metallerin eser miktarlarının tayini için en hassas yöntemlerden birisidir. Pahalı olması, nükleer reaktöre gerek göstermesi, analizin tamamlanmasının birkaç günü alması dezavantajlarıdır. Çok sayıda elementin aynı numunede tayini ve küçük numune miktarları için çok uygundur. En başlıca avantajlarından biri de, irradiasyondan sonra kontaminasyon olasılığının ortadan kalkmasıdır. Bu teknikle, numune nötronlarla bombardıman edilerek, atomları bir ünite yüksek atomik ağırlığa sahip izotoplara dönüştürülmekte ve  $\gamma$ -radyasyonu yayınlanmaktadır. Oluşan izotopların çoğu dayanıksızdır, ikinci bir radyasyon yayınlar. Yayınlanan radyasyon enerjisi, elemente özgüdür ve bir gamma sayıcısı, numunedeki elementi tanımlayabilir (76,91,92).

#### I.5.1.2.5. Diğer Teknikler

Kütle spektroskopisi hassas bir tekniktir ve periyodik cetveldeki tüm elementlerin birarada tayini için kullanılabilir.

Metal şelatlarının gaz kromatografisi, biyolojik dokulara uygulanmış ve 30'un üzerinde metal uygun şelatlar vermiştir (76).

## II. DENEYSEL KISIM

### II.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Amonyum sitrat (Merck)  
Ditizon (Merck)  
Magnezyum nitrat (Merck)  
Potasyum siyanür (Merck)  
Sodyum hegzametafosfat (Merck)  
Amonyak (Merck)  
Bakır stok çözeltisi (Alfa Division)  
(1000 µg/ml)  
Çinko stok çözeltisi (Alfa Division)  
(1000 µg/ml)  
Kurşun stok çözeltisi (Alfa Division)  
(1000 µg/ml)  
Kloroform (Merck)  
Hidroklorik asit (Merck)  
Sülfürik asit (Merck)

### II.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Perkin Elmer 103)  
Spektrofotometre (Hitachi 181)  
pH metre (Extech 651-Digital)  
Blender (Waring)  
Isıtıcı (Heidonph)  
Etüv (Nüve FN-500)  
Kül fırını (Nüve)



### II.3. Konserve Domates Salçalarında Kurşun, Bakır ve Çinko Tayin Yöntemi

#### II.3.1. Numune Seçimi

Ankara gıda pazarlarından rastgele örnekleme ile alınan A firmasının 1978, 1979, 1980, 1981 yıllarında imâl edilmiş 10'ar adet, B firmasının 1978, 1979, 1980, 1981 yıllarında imâl edilmiş 10'ar adet, D firmasının 1980, 1981 yıllarında imâl edilmiş 10'ar adet, D firmasının 1980,1981 yıllarında imâl edilmiş 10'ar adet olmak üzere toplam 120 adet konserve domates salçası numune olarak kullanılmıştır. Ankaranın çeşitli pazar yerlerinden rastgele örnekleme ile alınan domatesler de bu çalışmada numune olarak kullanılmıştır.

#### II.3.2. Numunelerin tayin için hazırlanması

##### II.3.2.1. Numunelerin Homojenizasyonu ve Kurutulması

Konserve kutuları açıldıktan hemen sonra, kutu içeriği, porselen spatülle iyice karıştırılarak homojenize edildi. Homojenize edilmiş numune, saat camında 50-60 gr tartılarak 120°C'lik etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutuldu. Numunelerin, kül fırınında sıçramaya ve akmaya yol açmalarını için tamamen kuru olmalarına dikkat edildi (95). Kuruyan numune, Waring Blender'da toz haline getirildi.

##### II.3.2.2. Organik Materyalin Tahribi

Toz numunelerden 2'şer gr porselen kapsüllere tartıldı. Havanın nüfuzunu kolaylaştırmak için, toz halindeki numune, kapsülün tabanına ince bir tabaka halinde yayıldı (76). Küllenmeyi kolaylaştırmak ve kül miktarını artırarak kap kenarlarında tutulmayı azaltmak amacıyla her kapsüle % 20 magnezyum nitrat çözeltilisinden 4'er ml ilâve edildi (85,87). Bir ısıtıcı üzerinde kurutulan numuneler, 250°C'ye ayarlanmış kül fırınına alındılar. Kül fırınıının sıcaklığı 50°C'şer artırımlarla 350°C'ye ağır ağır yükseltildi.

Duman çıkışı sona erinceye kadar bu sıcaklıkta tutuldu. Daha sonra sıcaklık  $450^{\circ}\text{C}$ 'ye  $75^{\circ}\text{C}$ 'lik artırımlarla yükseldi. Bu arada numunelerde tutuşma olmamasına dikkat edildi. Numuneler kül fırınında  $450^{\circ}\text{C}$ 'de 16 saat (bir gece boyu) kül olmaya bırakıldı (95). Kül beyaz renkli değil ve artık karbon partikülleri taşıyorsa, birkaç damla % 50 magnezyum nitrat çözeltisi ile nemlendirildi. Isıtıcı üzerinde kurutuldu.  $250^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış kül fırınında ısı ağır ağır  $450^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseltilerek bir saat daha tutuldu (77).

Kül fırınından alınan ve oda sıcaklığına kadar soğutulan kapsüllere, oluşan külü ıslatacak miktarda su ilâve edildi. Daha sonra kül, su banyosu üzerinde  $80-90^{\circ}\text{C}$ 'de, 2 ml 6 N hidroklorik asitte çözüldü, 10 ml'lik balon jodelere Whatman No. 1 süzgeç kağıdından süzülerek aktarıldı. Porselen kapsüller, birkaç defa su ile yıkanarak, yıkama suları da süzgeç kağıdından süzülerek aynı balonjodelere aktarıldı. İşaret çizgisine kadar, 0.1 N hidroklorik asit ile tamamlandı ve kapakları kapatılan balonjodeler iyice çalkalandı (81).

### II.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayin

Alet, numune ile aynı şartlarda hazırlanan bir boş numune ile sıfıra ayarlandıktan sonra, 10 ml'ye seyreltilmiş çözeltilerde kurşun ve bakır okumaları yapıldı.

Çinko tayinleri için, kurşun ve bakır okumalarının yapıldığı çözelti 10 kere seyreltildi. Çinko okumaları bu seyreltik çözeltilerde yapıldı.

Okunan absorpsiyon değerlerinden, standart ekleme yöntemine göre hazırlanmış standart eğrilerden yararlanarak konsantrasyona geçildi. Numune miktarı ve numunenin kuru madde %'si gözönüne alınarak, numunenin 1 gr'ında bulunan kurşun, bakır, çinko miktarları hesaplandı.

Her numune çift olarak hazırlandı ve her iki değer in ortalamaları alındı.

II.3.3.1. Standart Ekleme Yöntemine Göre Kurşun İçin Standart Eğrinin Çizimi

25 ml'lik numune çözeltisi 5'er ml'lik 5 eşit kısma ayrıldı. Herbirine 100 ppm'lik kurşun çözeltisinden sırasıyla 0.2 ml, 0.3 ml, 0.5 ml, 0.75 ml ve 1 ml ilâve edildi. Herbiri 10 ml'ye 0.1 N HCl ile tamamlandıktan sonra absorbanları ölçüldü. 2 ppm, 3 ppm, 5 ppm, 7.5 ppm ve 10 ppm kurşun konsantrasyonlarına karşı gelen absorban değerleri işaretlendi ve noktalar birleştirildi.

II.3.3.2. Standart Ekleme Yöntemine Göre Bakır İçin Standart Eğrinin Çizimi

25 ml'lik numune çözeltisi 5'er ml olmak üzere 5 eşit kısma ayrıldı. Herbirine 20 ppm'lik bakır çözeltisinden sırasıyla 0.5 ml, 0.75 ml, 1 ml, 1.5 ml ve 2 ml ilâve edildi. Herbiri 10 ml'ye 0.1 N hidroklorik asitle tamamlandıktan sonra absorbanları ölçüldü. 1 ppm, 1.5 ppm, 2 ppm, 3 ppm ve 4 ppm 'lik konsantrasyonlara karşılık absorban değerleri işaretlendi ve noktalar birleştirildi.

II.3.3.3. Standart Ekleme Yöntemine Göre Çinko İçin Standart Eğrinin Çizimi

50 ml'lik numune çözeltisinden 5'er ml olmak üzere 5 eşit kısım alındı. Herbirine 10 ppm'lik çinko çözeltisinden sırasıyla 0.5 ml, 0.6 ml, 0.7 ml, 0.8 ml ve 0.9 ml ilave edildi. Herbiri 0.1 N hidroklorik asit çözeltisi ile 10 ml'ye tamamlandıktan sonra absorbanları ölçüldü. 0.5 ppm, 0.6 ppm, 0.7 ppm, 0.8 ppm ve 0.9 ppm'lik konsantrasyonlara karşı gelen absorban değerleri işaretlenerek, noktalar birleştirildi.

II.3.4. Kurşun, Bakır ve Çinko Analizinde Kullanılan Standart Koşullar  
(Tablo 2)

II.3.5. Yöntemin Tekrarlanabilirlik, Kesinlik ve Verimi (Tablo 3,4,5).

#### II.4. Konserve Salçalarda Kurşunun Spektrofotometrik Yöntemle Tayini

##### II.4.1. Organik Materyalin Tahribi

Toz edilmiş numunelerden, porselen kapsüllere 2'şer gr tartıldı. Organik materyalin tahribini kolaylaştırmak ve verimi artırmak amacıyla 5 ml % 20 sülfürik asit çözeltisi ilâve edildi. Isıtıcı üzerinde kurutuldu ve  $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'lik etüvde karbonizasyon sağlanıncaya kadar tutuldu. Numuneler,  $250^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış kül fırınına aktarıldı. Kül fırınının sıcaklığı  $50^{\circ}\text{C}$ 'şer derecelik artışlarla ağır ağır  $350^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseltildi. Duman çıkışı sona erinceye kadar bu sıcaklıkta tutuldu, daha sonra  $75^{\circ}\text{C}$ 'lik artışlarla  $450^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yükseltildi. Numuneler bu sıcaklıkta 16 saat (bir gece boyu) kül fırınında tutuldu. Bu süre sonunda, kül artık karbon partikülleri taşıyorsa, kapsüllere 0.5 ml deiyonize su ve 2 ml derişik nitrik asit ilâve edildi. Isıtıcı üzerinde kurutuldu. Porselen kapsüller soğutulmuş kül fırınına yerleştirildi. Kül fırınının sıcaklığı yukarıda anlatıldığı gibi ağır ağır  $450^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseltildi ve bu sıcaklıkta numuneler yarım saat tutuldu (77,95).

##### II.4.2. Numunelerin Ön Muamelesi

Kül haline gelmiş numunelere 5 ml su ve 10 ml 5 M hidroklorik asit ilâve edildi. Ağır ağır 5 dakika kaynatıldı. Çözelti 100ml'lik bir erlene aktarıldı. Kapsüller ikişer kere 1 ml'lik deiyonize su ile yıkanarak, yıkama suları da erlene aktarıldı (96).

##### II.4.3. Kurşunun Ayırımı

Soğuyan çözeltilere 5 ml % 25'lik amonyum sitrat ve 10 ml % 10'luk sodyumhegzametafosfat çözeltileri ilave edildi. Amonyum hidroksit ile pH 9-9,5'a ayarlandı. Soğutulan çözeltilere 1 ml % 10 potasyum siyanür çözeltisi ve 1 ml % 20'lik hidroksilamin hidroklorür çözeltisi ilâve edildi ve

10 ml kloroform ilâve edilmiş 100 ml'lik bir ayırma hunisine aktarıldı. Erlen birkaç ml su ile çalkalanarak bu yıkama suyu da ayırma hunisine ilâve edildi. Ayırma hunisinde sulu fazın hacmi 50 ml kadardı. 0.5 ml ditizon çözeltisi ilâve edildikten sonra ayırma hunisi bir dakika kuvvetle çalkalandı. Fazların ayrılması beklendikten sonra alt tabakanın kırmızı olduğu durumlarda, çalkalamayı takiben mor, mavi veya yeşil bir renk oluşuncaya kadar ditizon çözeltisi ilâve edildi. Kloroform tabakası 2. bir ayırma hunisine nakledildi. İlk ayırma hunisindeki çözeltiye 3 ml kloroform ve 0.2 ml ditizon çözeltisi ilâve edildi, 30 saniye kuvvetle çalkalandı. Fazların ayrılmasından sonra, kloroform tabakası 2. ayırma hunisindeki ana kloroform ekstraktına ilâve edildi. Kloroform tabakası yeşil oluncaya kadar bu şekilde kloroform ve ditizon ilâveleriyle ekstraksiyona devam edildi. 2. ayırma hunisindeki birleştirilmiş kloroform ekstraktlarına 10 ml % 1'lik nitrik asit çözeltisinden ilâve edildi. 1 dakika kuvvetle çalkalandı. Fazlar ayrıldıktan sonra, kloroform tabakasının mümkün olduğu kadar tamamı atıldı (96).

#### II.4.4. Kurşunun Tayini

Ayırma hunisinde bırakılan nitrik asitli tabakaya 30 ml amonyak-sülfid-siyanür çözeltisi, 10 ml kloroform ve 0.5 ml ditizon çözeltisi ilâve edildi, 1 dakika kuvvetle çalkalandı. Fazların ayrılmasından sonra kloroformun az bir miktarı akıtıldı. Ayırma hunisinin boyun kısmına cam pamuğu yerleştirilerek, kloroform tabakası bir miktarı akıtıldıktan sonra 1 cm lik spektrofotometre küvetine dolduruldu.

Numune çözeltilerinin ve kör çözeltilerin absorbanası 520 nm'de kloroforma karşı okundu. Daha önceden hazırlanmış standart eğriden yararlanarak, absorbanasa karşı gelen kurşun miktarı mikrogram/ml olarak okundu. Numunedeki kurşun miktarı hesaplandı (96).

#### II.4.5. Standart Eğrinin Çizilmesi

1000 µg/ml 'lik kurşun stok çözeltisinden her deney günü şu çözelti hazırlandı : Stok çözeltiden 1 ml alınarak 100 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı. Bu çözeltinin 1 ml'si=10 µg kurşun idi.

Taze hazırlanmış bu çözeltiden 0, 1.0, 2.0, 3.0 ve 4.0 ml alınarak ayırma hunilerine kondu, % 1'lik nitrik asit çözeltisi ile 10 ml'ye seyreltildi. Herbir ayırma hunisine 30 ml amonyak-sülfit-siyanür çözeltisi, 10 ml kloroform ve 0.5 ml ditizon çözeltisi ilâve edildi, 1 dakika kuvvetle çalkalandı. Fazların ayrılmasından sonra, kloroform tabakası cam pamuğundan süzülerek 1 cm'lik spektrofotometrik hücrelere aktarıldı. 520 nm'de kloroforma karşı absorbanları ölçüldü. 1 µg/ml, 2 µg/ml, 3 µg/ml, 4 µg/ml kurşun konsantrasyonları yatay eksene, bunlara karşı okunan absorban değerleri dikey eksene yerleştirilerek standart eğri çizildi (96).

### III. B U L G U L A R

4 değişik firmanın toplam 120 adet konserve domates salçasında kurşun, bakır, çinko düzeyleri AAS yöntemi ile belirlenmiştir. A ve B firmalarından 1978, 1979, 1980, 1981 yıllarında imal edilmiş konservelelerden, 10'ar adet; C ve D firmalarından 1980 ve 1981 yıllarında imal edilmiş konservelelerden yine 10'ar adet rastgele örnekleme ile numune olarak seçildi ve analizleri yapıldı.

Bulguların istatistiksel değerlendirilmesi için varyans analizi ve parametrik testlerden t-testi uygulandı ve sonuçlar % 95 güvenlik sınırında belirtildi ( $P < 0.05$ ).

#### III.1. A,B,C,D Firmalarının Konservelerinde Saptanan Kurşun, Bakır, Çinko Düzeyleri :

Bulgular Tablo (6,7,8,9) ve Grafik ( 4 )'de görölmektedir.

#### III.2. İncelenen Konservelerdeki, Kurşun, Bakır, Çinko Düzeylerinin İmalat Yıllarına Göre Değişimi :(Grafik 1,2,3)

##### III.2.1. Kurşun Düzeylerinin Değişimi

A firmasına ait konservelerde, imalat yılına bağlı olarak kurşun düzeylerindeki değişim önemli bulundu. Bu farklılık 1978-1979, 1978-1980, 1978-1981, 1979-1981 yılları için önemli, 1979-1980, 1980-1981 yılları için ise önemsiz bulundu.

B firmasına ait konservelerinin, imalat yılına göre kurşun düzeylerindeki değişim önemsiz bulundu.

C firmasının konservelerinde, imalat yılına bağlı olarak kurşun düzey-

lerindeki değişim önemli bulundu. 1980 imali konserveler, 1981 imali olanlara göre önemli ölçüde fazla kurşun içeriyordu.

D firmasının konservelerinde, imalat yılına bağlı olarak kurşun düzeyindeki değişim önemsiz bulundu.

### III.2.2. Bakır Düzeylerinin Değişimi

A firmasının konservelerinde, imalat yılına bağlı olarak bakır düzeylerindeki değişim önemli bulundu. Bu farklılık; 1978-1981, 1979-1981 ve 1980-1981 yılları için önemli, 1978-1979, 1978-1980, 1979-1980 yılları için önemsiz bulundu.

B firmasının konservelerinde, imalat yılına bağlı olarak bakır düzeylerindeki değişim önemli bulundu. Bu farklılık; 1978-1981, 1980-1981 yılları için önemli, 1978-1979, 1978-1980, 1979-1980, 1979-1981 yılları için önemsiz bulundu.

C ve D firmasının konservelerinde, imalat yılına bağlı olarak bakır düzeyindeki değişim önemsiz bulundu.

### III.2.3. Çinko Düzeylerinin Değişimi

A firmasının konservelerinde, imalat yılına bağlı olarak çinko düzeylerindeki değişim önemli bulundu. Bu farklılık; 1978-1981 yılları için önemli, 1978-1979, 1978-1980, 1979-1980, 1979-1981 ve 1980-1981 yılları için önemsiz bulundu.

B firmasının konservelerinde, imalat yılına bağlı olarak çinko düzeylerindeki değişim önemli bulundu. Bu farklılık; 1978-1980, 1978-1981, 1979-1981 ve 1980-1981 yılları için önemli, 1978-1979 ve 1979-1980 yılları için önemsiz bulundu.



C ve D firmasının konservelerinin, imalat yılına bağlı olarak çinko düzeylerindeki değişim önemsiz bulundu (1980-1981).

### III.3. Kurşun, Bakır, inko Düzeyleri Açısından Firmalar Arasındaki Farklılıklar :

Kurşun düzeyleri yönünden A,B,C,D firmaları arasındaki farklılık önemli idi. Bu farklılık, B firması ile D firması arasında önemli ölçüdeydi.

Bakır düzeyleri yönünden A,B,C,D firmaları birbirinden farklı bulundu. A ve B, C ve D firmaları arasındaki farklılık önemli idi.

Çinko düzeyleri yönünden A,B,C,D firmaları birbirinden farklı bulundu. A ve B firmaları arasındaki farklılık önemli, C ve D firmaları arasındaki farklılık önemsiz idi.

1978 imali konservelerde; kurşun, bakır ve çinko düzeyleri yönünden A ve B firmaları arasındaki fark önemli bulundu.

1980 imali konservelerde; kurşun düzeyleri yönünden, A ve D firmasının konserveleri arasındaki fark önemli, diğerleri arasındaki fark ise önemsiz bulundu.

1979 imali konservelerde; A ve B firmaları arasındaki fark, kurşun düzeyi yönünden önemsiz, bakır ve çinko düzeyi yönünden ise önemli bulundu.

1980 imali konservelerde; bakır düzeyleri yönünden A ile D, B ile C firmaları arasındaki fark önemli, diğerleri arasındaki farklılıklar ise önemsiz bulundu.

1980 imali konservelerde; çinko düzeyleri yönünden, A ile C firmaları arasındaki farklılık önemli, diğerleri arasındaki farklılıklar ise önemsiz bulundu.

1981 imali konservelerde; kurşun düzeyleri yönünden A ile D ve C ile D

firmaları arasındaki farklılık önemli, diğerleri arasındaki farklılıklar önemsiz bulundu.

1981 imali konservelelerde; bakır düzeyleri yönünden B ile C firmaları arasındaki farklılık önemsiz, diğerleri arasındaki farklılıklar ise önemli bulundu.

1981 imali konservelelerde, çinko düzeyleri yönünden A ile B, A ile C, A ile D firmaları arasındaki farklılıklar önemli, diğerleri arasındaki farklılıklar önemsiz bulundu.

#### III.4. İncelenen Konservelelerdeki Kurşun, Bakır, Çinko Düzeyleri Arasındaki İlişki :

Domates salçalarında yapılan analizler sonucunda saptanan kurşun, bakır, çinko değerleri arasındaki ilişki, korelasyon katsayısı hesaplanarak araştırıldı ve aşağıdaki değerler bulundu :

$$r_{Cu,Zn} = 0.253$$

$$r_{Cu,Pb} = 0.147$$

$$r_{Pb,Zn} = 0.263$$

Bu üç değişken arasında, pozitif yönde, zayıf bir ilişki bulundu.

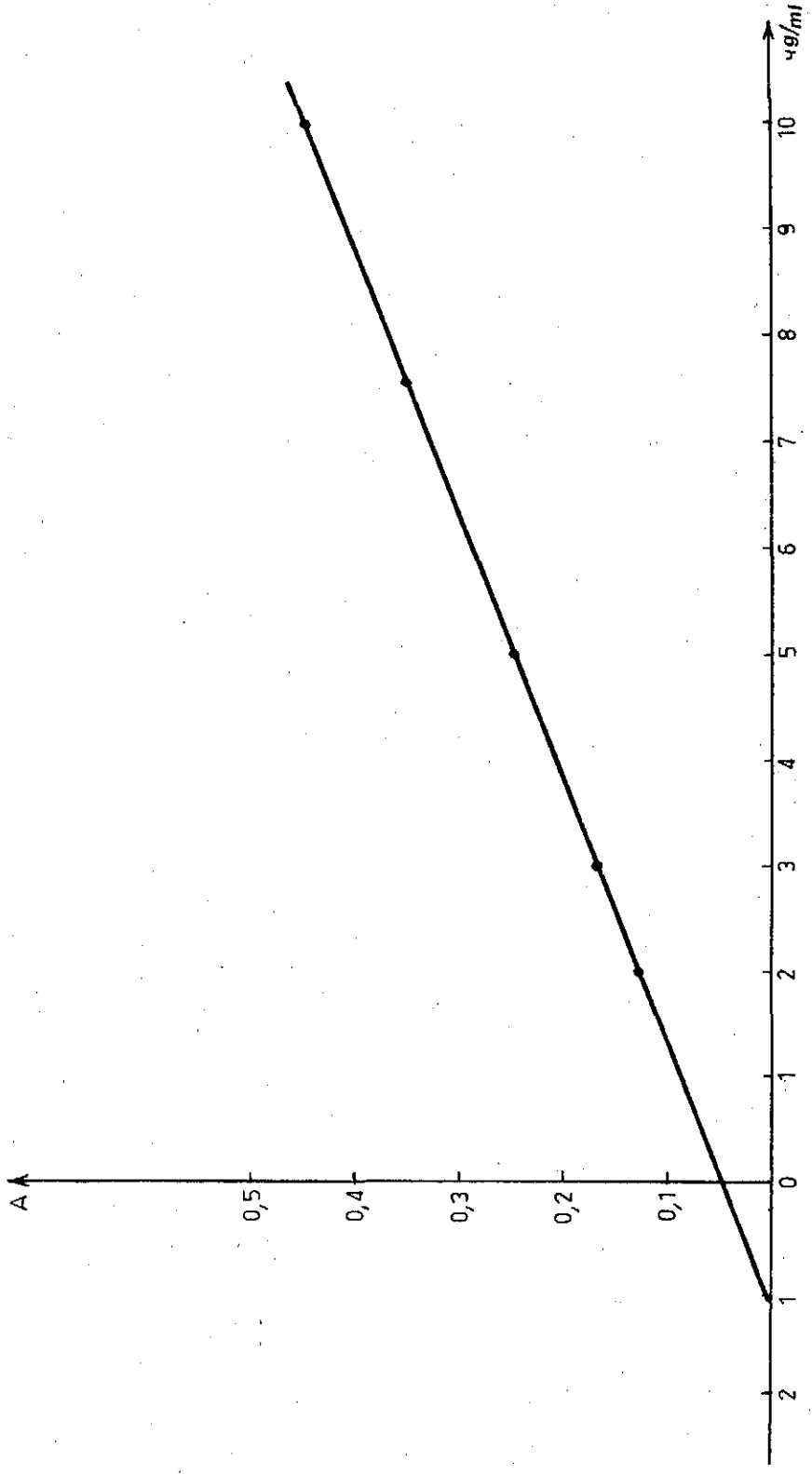
Korelasyon katsayılarının önem kontrolü yapıldığında; kurşun-çinko ve bakır-çinko korelasyon katsayıları önemli, kurşun-bakır korelasyon katsayısı ise önemsiz bulundu.

III. 5. *Konserve Kutusu Açıldıktan Sonraki Saklama Koşullarının Kurşun, Bakır, Çinko Düzeyleri Üzerindeki Etkileri :*

*Konserve kutusu açıldıktan sonra saklama süresi (10, 15 veya 30 gün) ve saklama kabı tipinin (cam kavanoz veya açılmış konserve kutusu), konserve salçanın kurşun, bakır ve çinko düzeyleri üzerindeki etkisi incelendi ve aşağıdaki belirtilen sonuçlar bulundu :*

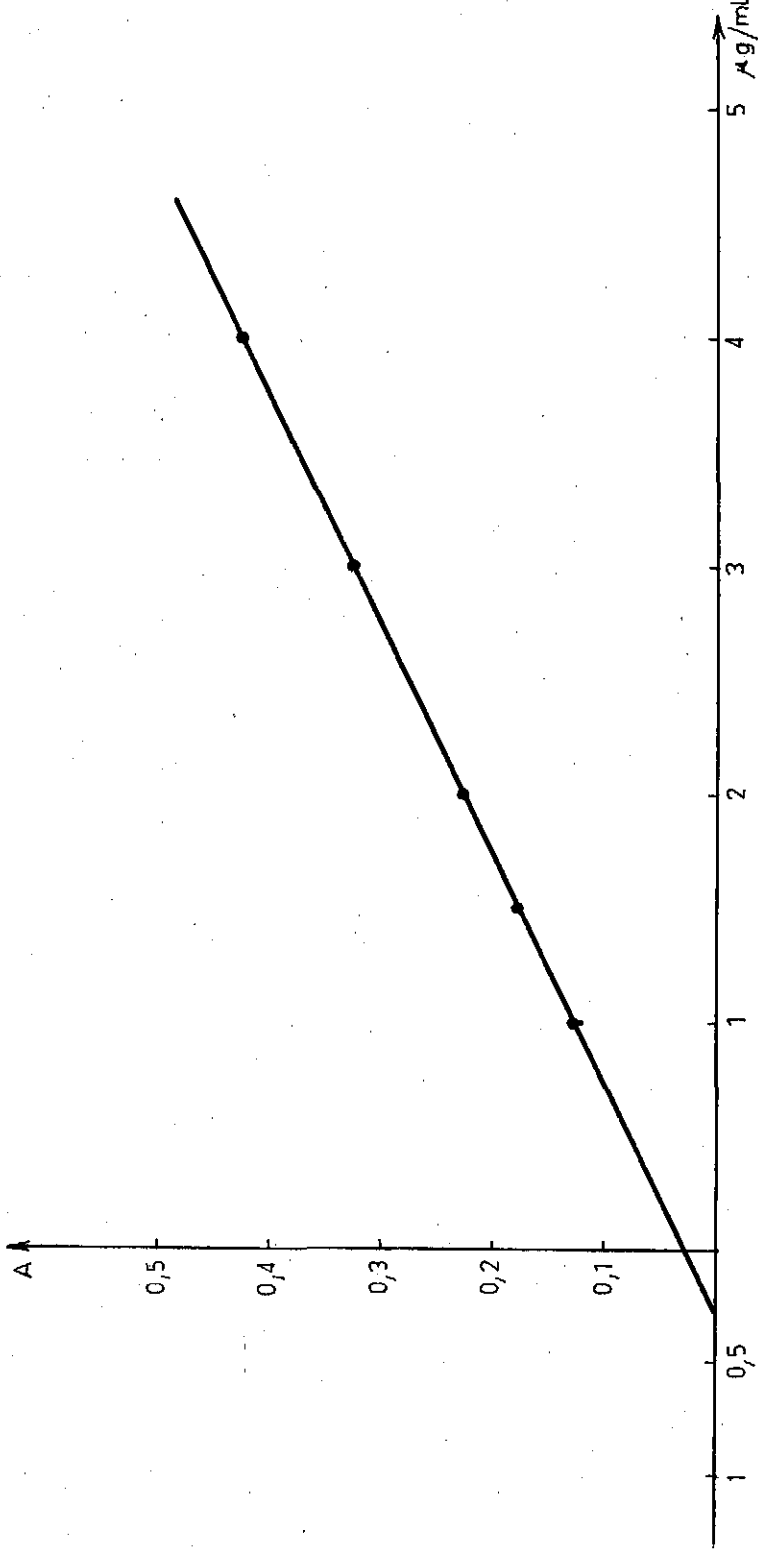
*(1) Cam kavanozlarda, buzdolabı sıcaklığında saklanan salçalarda; üç ayrı bekleme süresinin de, kurşun, bakır ve çinko düzeyleri üzerinde önemli bir etkilerinin olmadığı görüldü.*

*(2) Açılmış konserve kutularında buzdolabı sıcaklığında bekletilen konservelerin; kurşun düzeylerindeki artış, 10 gün sonunda önemsiz, 15 ve 30 gün sonunda önemli bulundu (% 95 güvenlik sınırında). Bakır ve çinko düzeylerindeki artış üç süre için de önemsiz bulundu. Sonuçlar 4., 5. ve 6. grafikte görülmektedir.*



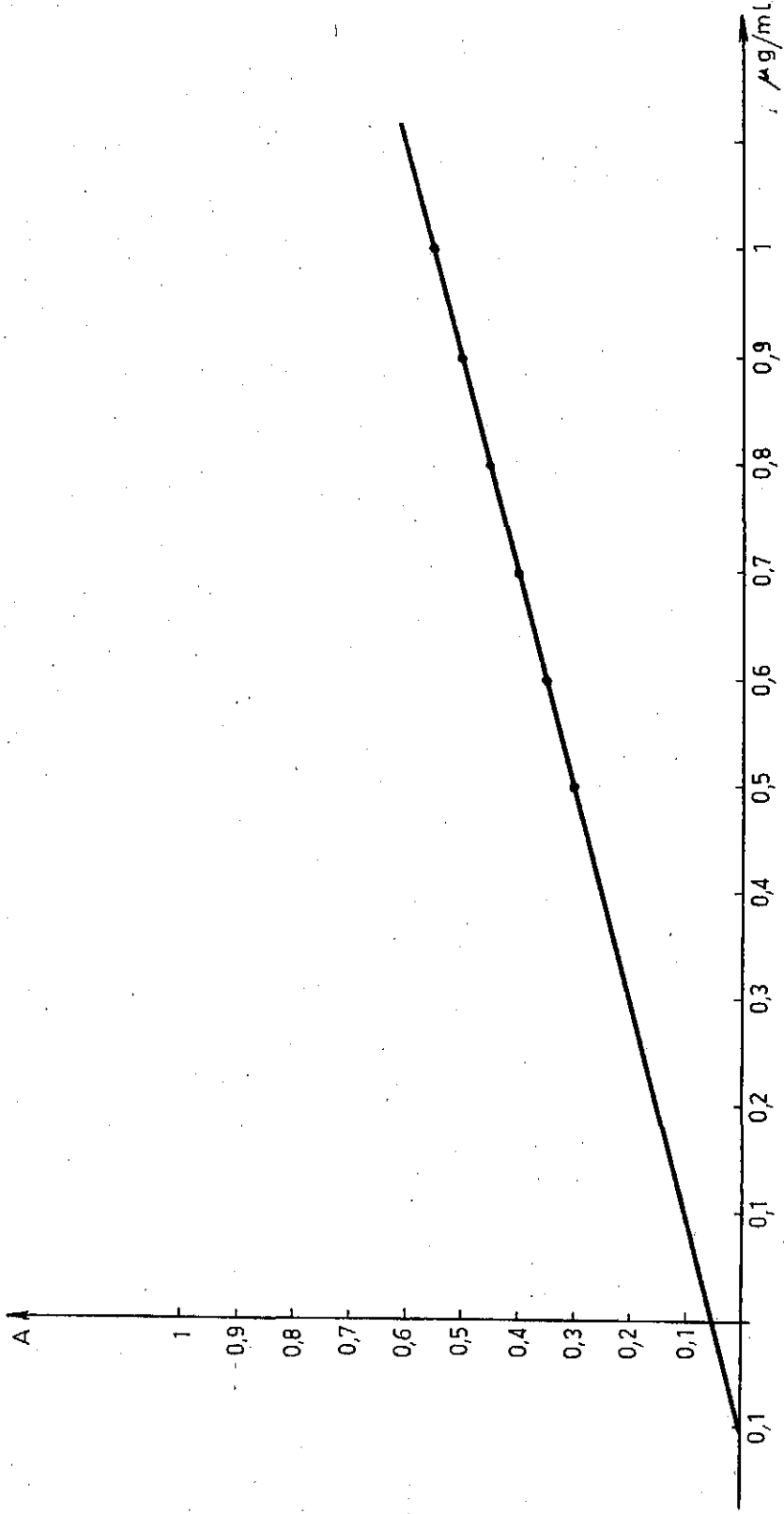
İlave edilen Kurşun Konsantrasyonları

STANDART KATMA YÖNTEMİNE GÖRE KURŞUN STANDART EĞRİSİ



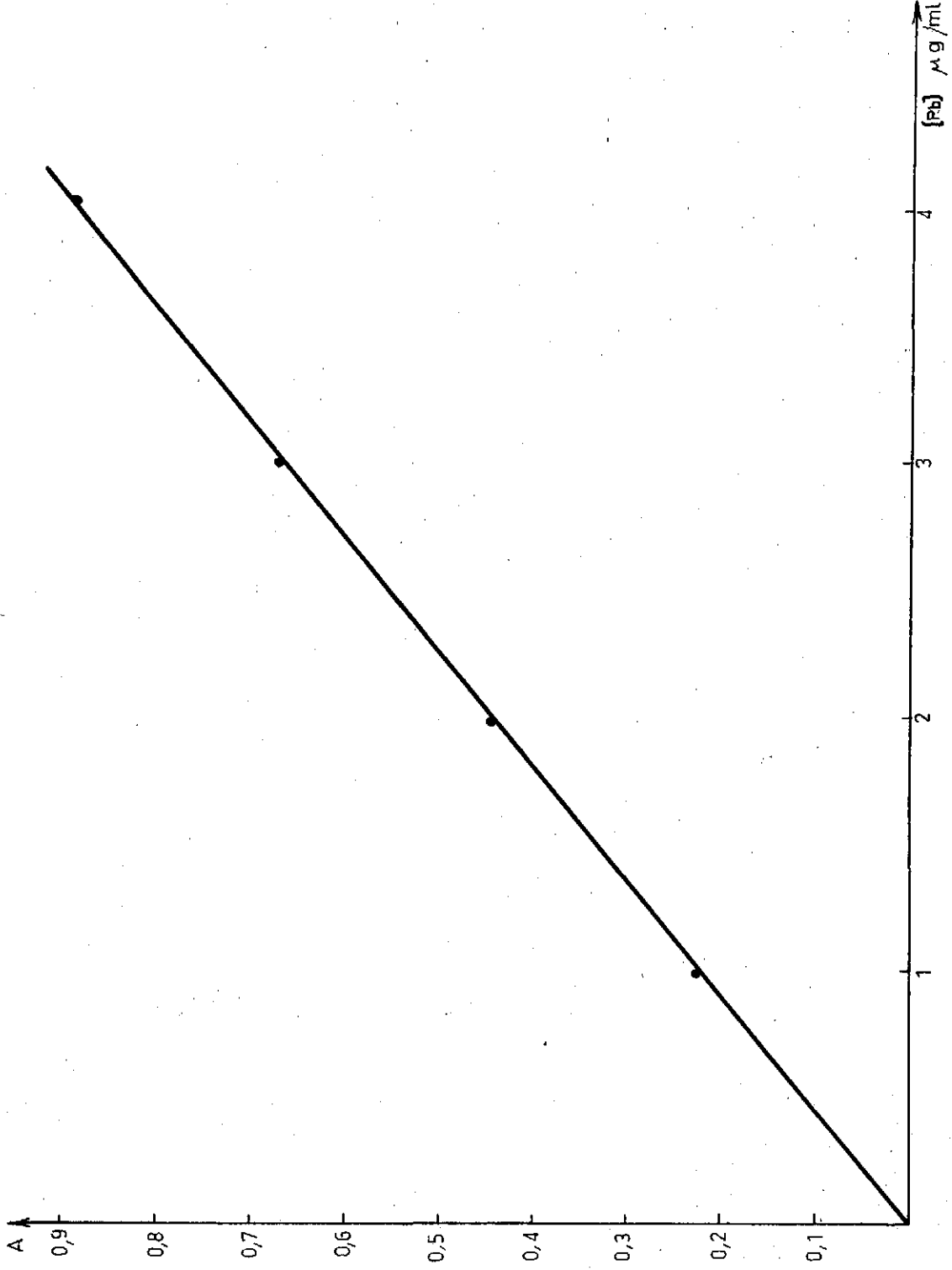
İlave Edilen Bakır Konsantrasyonları

STANDART KATMA YÖNTEMİNE GÖRE BAKIR STANDART EĞRİSİ

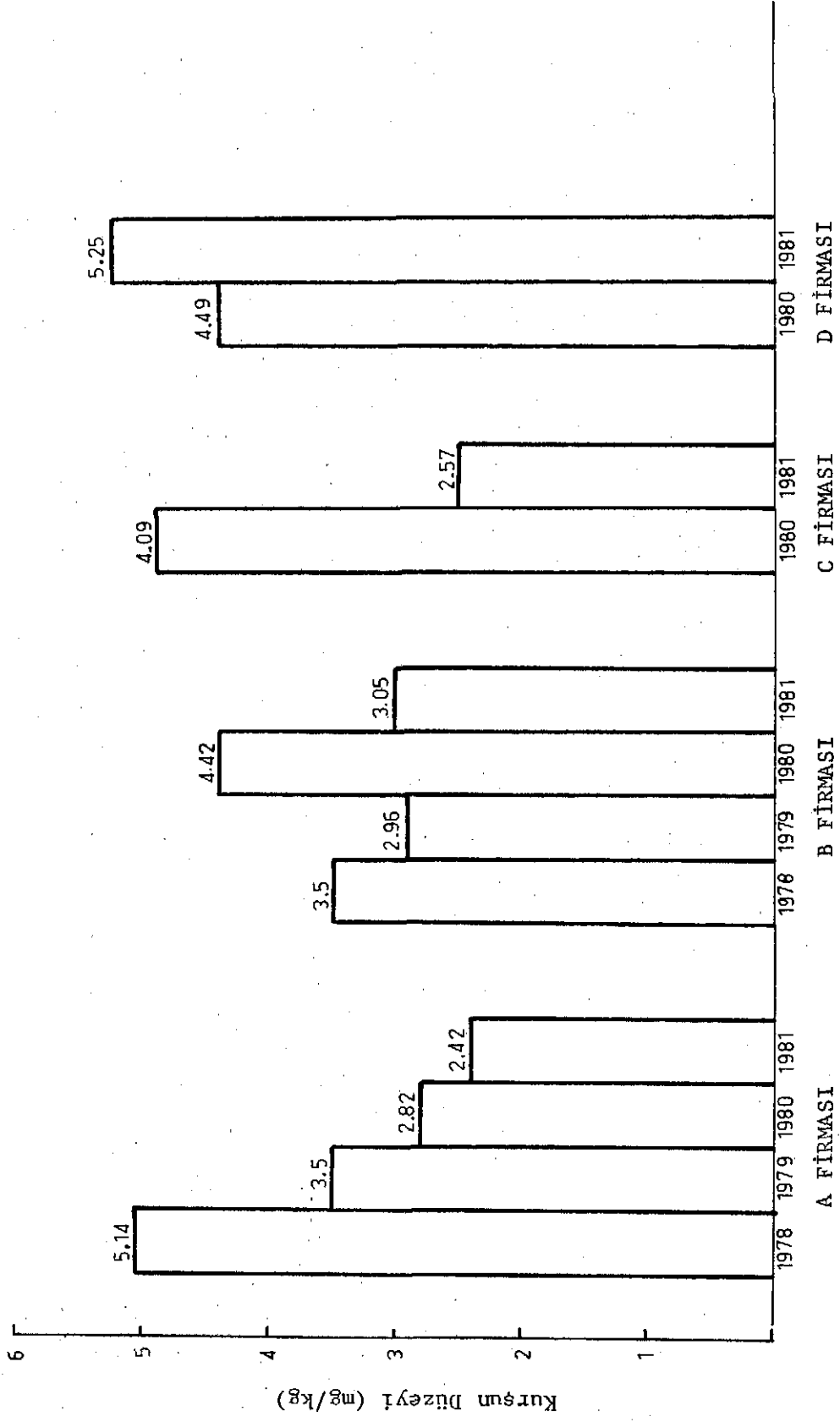


İlave Edilen Çinko Konsantrasyonları

STANDART KATMA YÖNTEMİNE GÖRE ÇİNKO STANDART EĞRİSİ

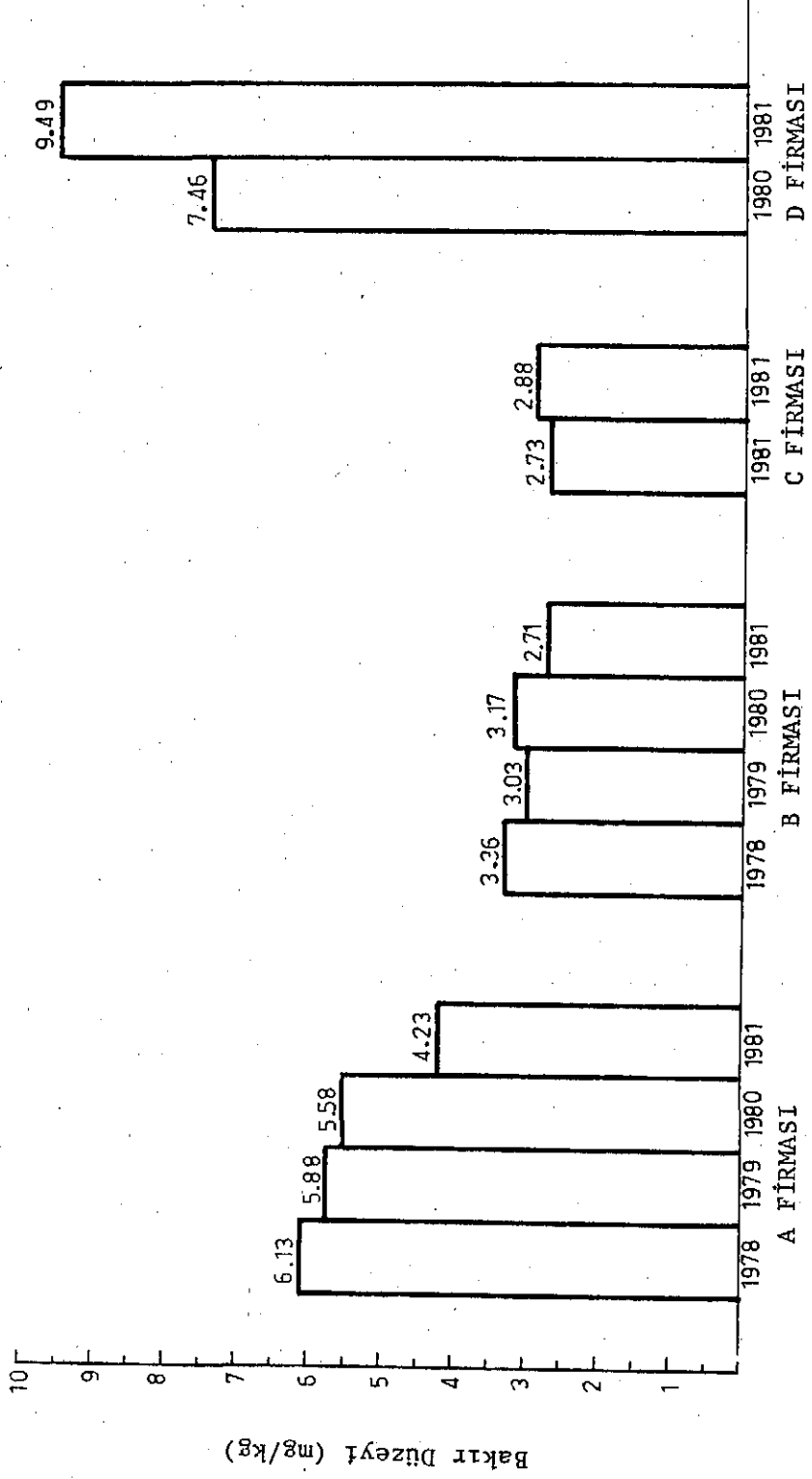


KURŞUNUN KOLORİMETRİK TAYİNİNDE STANDART EĞRİ

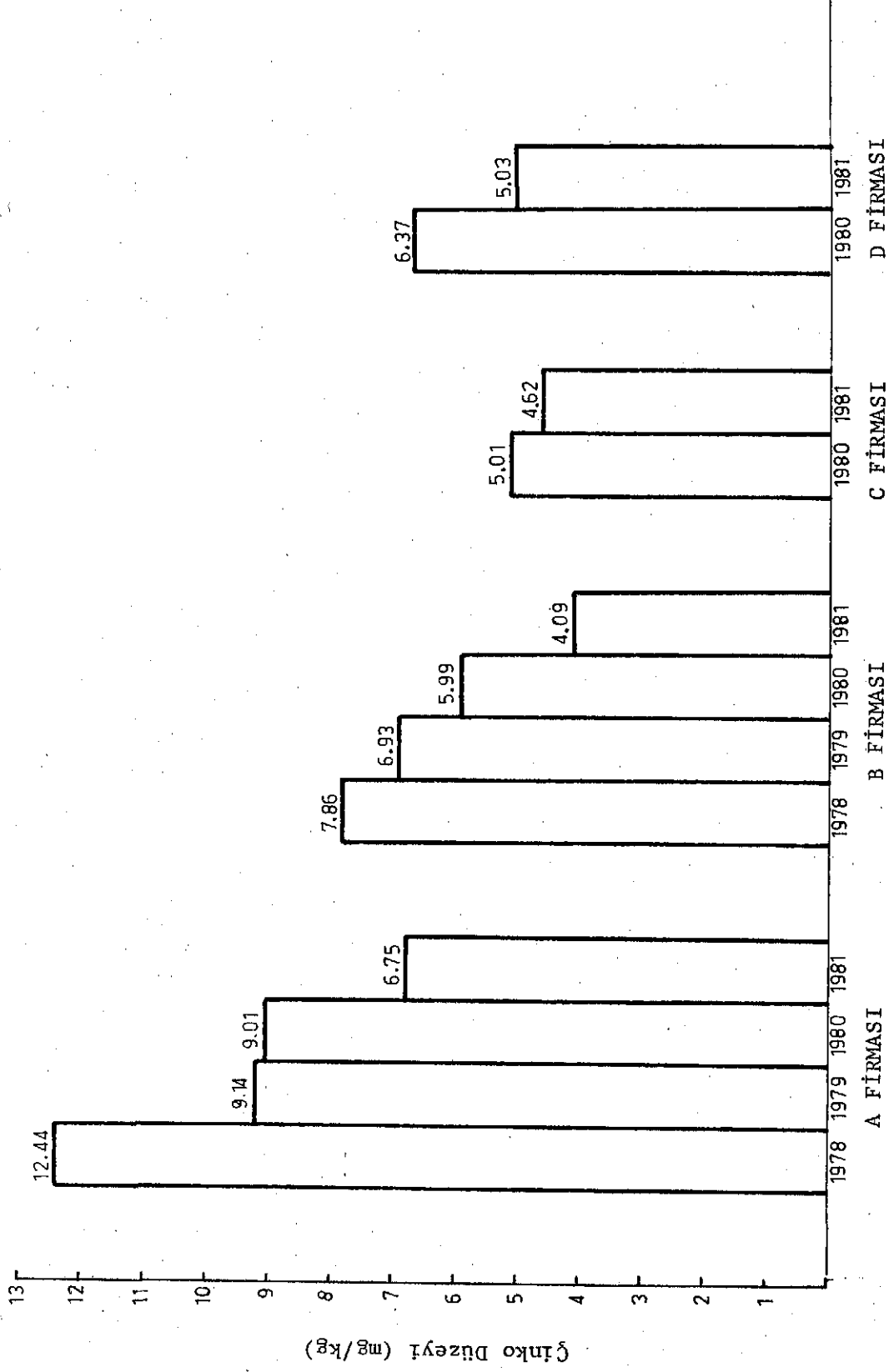


GRAFİK 1 : A, B, C, D FİRMALARINDA İMALAT YILINA BAĞLI OLARAK KURŞUN DÜZEYLERİNİN DEĞİŞİMİ.

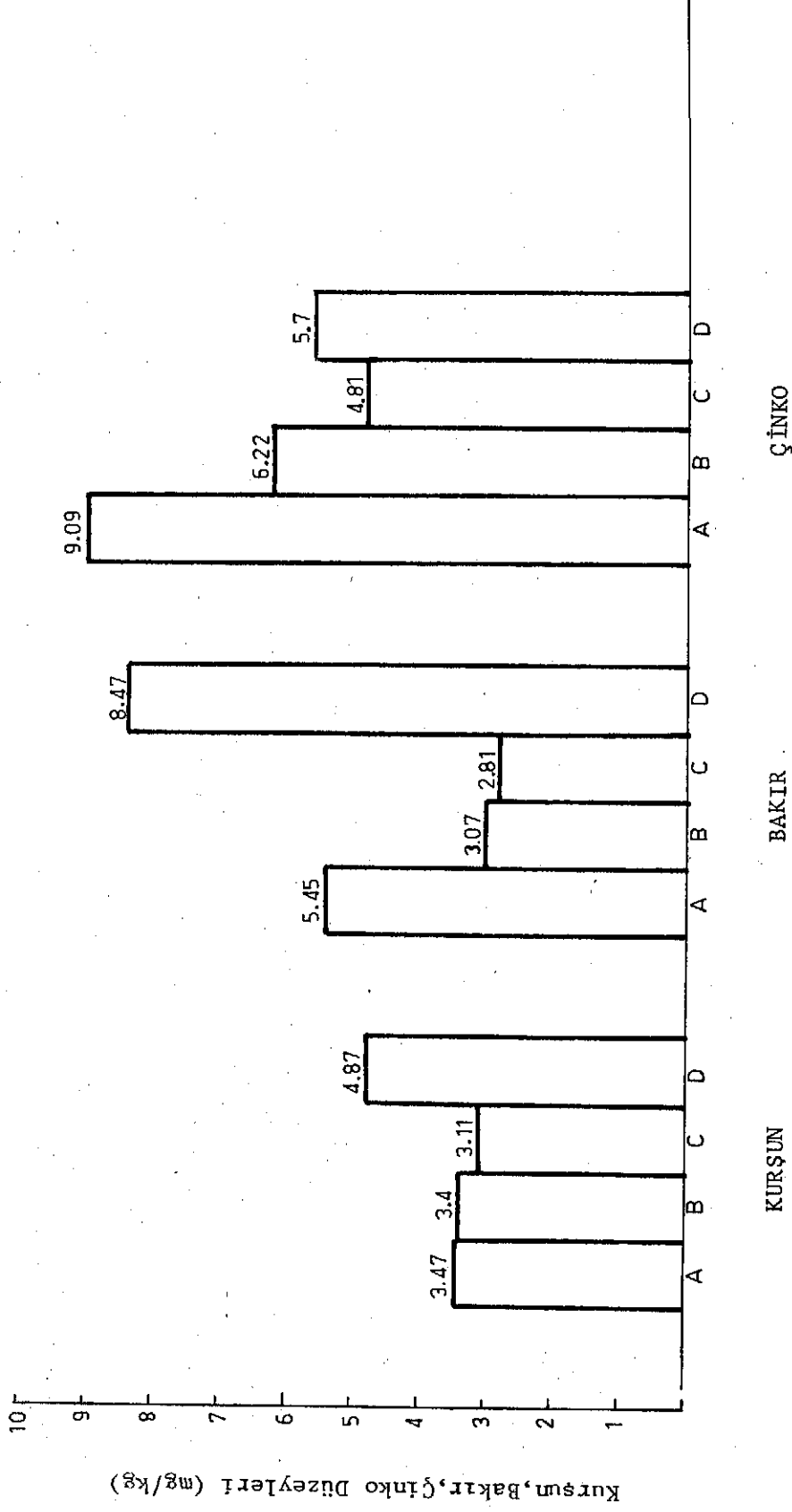




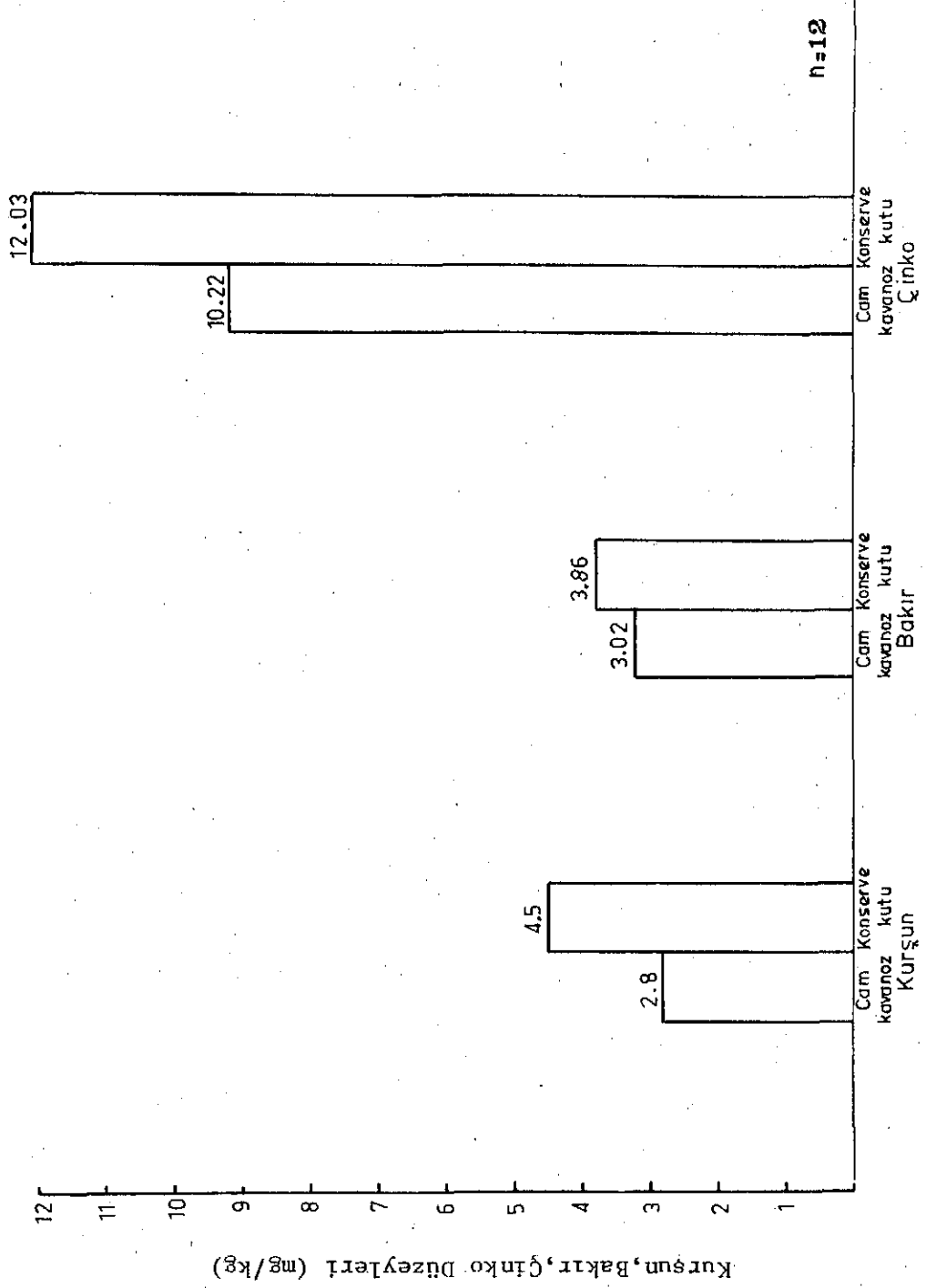
GRAFİK 2 : A, B, C, D FİRMALARINDA İMALAT YILINA BAĞLI OLARAK BAKIR DÜZEYİ DEĞİŞİMİ.



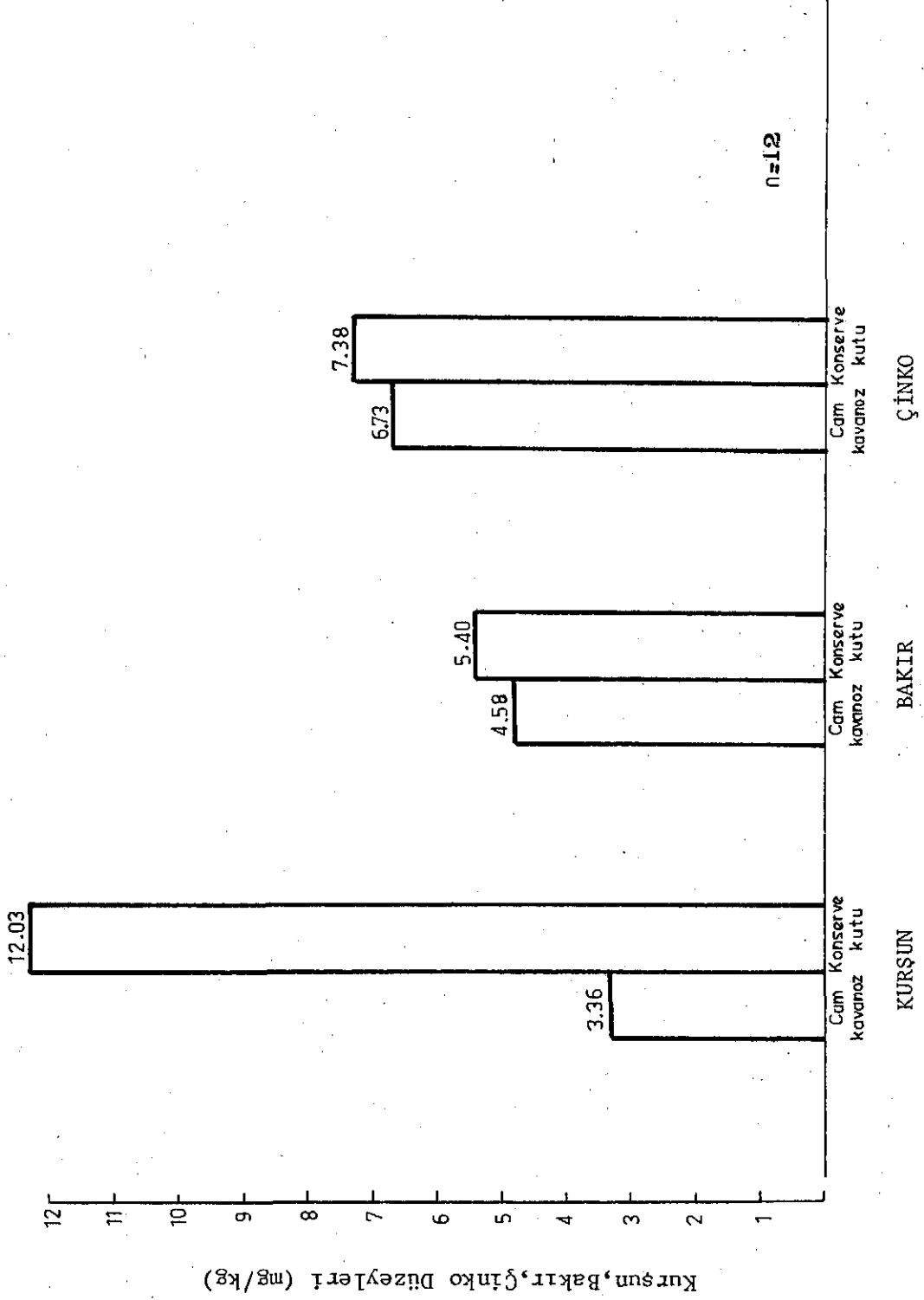
GRAFİK 3 : A,B,C,D FİRMALARINDA İMALAT YILINA BAĞLI OLARAK ÇİNKO DÜZEYİNİN DEĞİŞİMİ



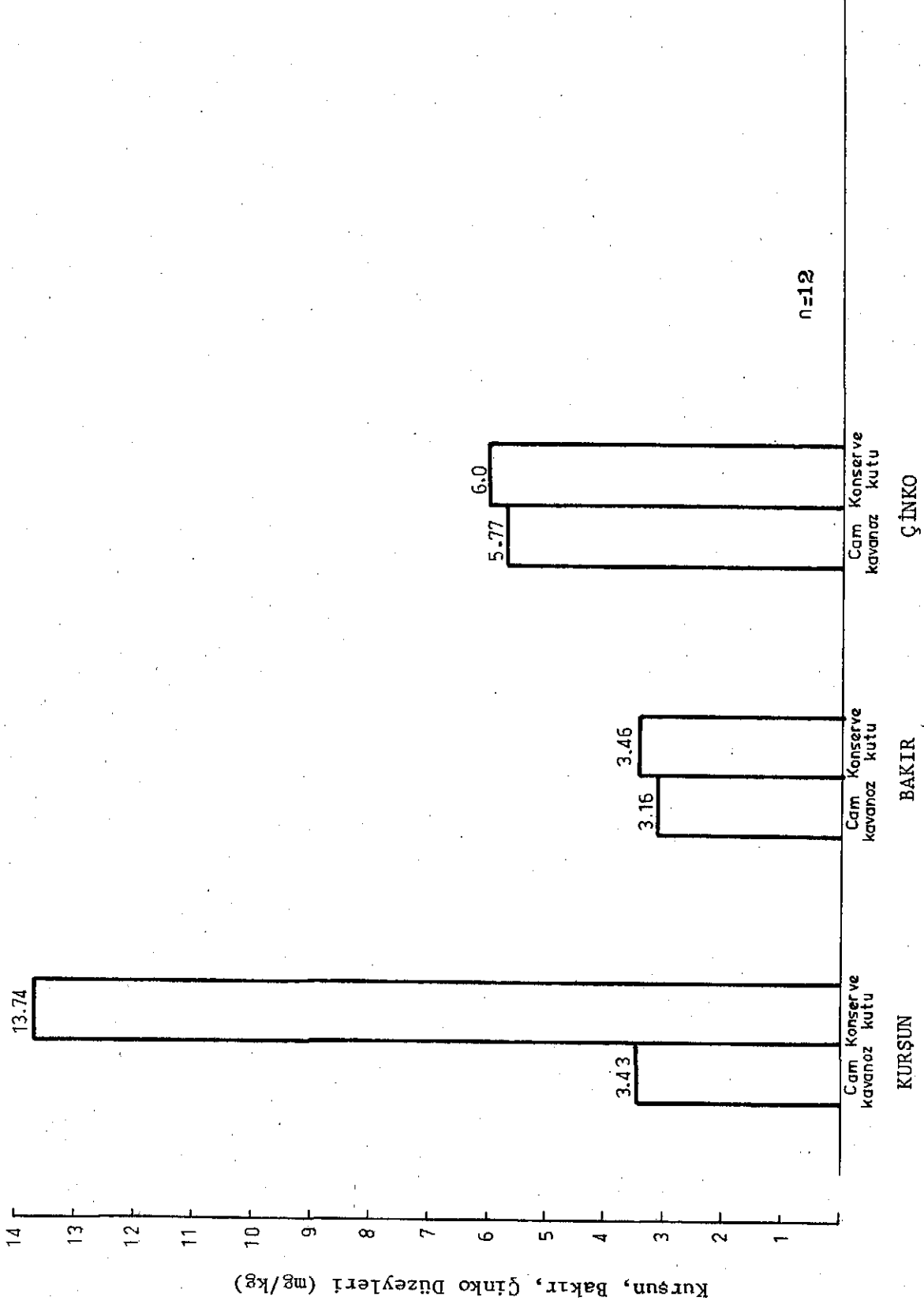
GRAFİK 4 : KURŞUN, BAKIR, ÇİNKO DÜZEYLERİ YÖNÜNDEN A, B, C, D FİRMALARININ KARŞILAŞTIRILMASI.



GRAFİK 5 : AÇILDIKTAN SONRA CAM KAVANOZ ve KUTUSUNDA BEKLETİLEN SALÇALARDA 10 GÜN SONUNDA KURŞUN, BAKIR, ÇİNKO DÜZEYLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.



GRAFİK 6 : AÇILDIKTAN SONRA CAM KAVANUZ ve KUTUSUNDA BEKLETİLEN SALÇALARDA 15 GÜN SONUNDA KURŞUN, BAKIR, ÇİNKO DÜZEYLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.



GRAFİK 7 : AÇILDIKTAN SONRA CAM KAVANUZ VE KUTUSUNDA BEKLETİLEN SALÇALARDA 30 GÜN SONUNDA KURŞUN, BAKIR, ÇİNKO DÜZEYLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.

Tablo 2 : Kurşun, Bakır, Çinko Analizinde Kullanılan Standart Koşullar.

---

Element	Pb	Cu	Zn
Dalga boyu Å <sup>o</sup>	2833	3242	2138
Akım şiddeti, mA	6	6	8
Yarık genişliği Å <sup>o</sup>	7	7	7
Alev	Oksitleyici	Oksitleyici	Oksitleyici
Yakıt Gaz	Asetilen	Asetilen	Asetilen
Destek Gaz	Hava	Hava	Hava

---

Tablo 3 : Konserve domates Salçalarının Analizinin Değişik  
Günlere Tekrarlanabilirliği.

T a r i h	Kurşun (µg/g)		Bakır (µg/g)		Çinko (µg/g)	
	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S
11/XI/1981	1.9	0.15	3.7	0.22	4.8	0.63
25/XI/1981	2.1	0.41	3.2	0.06	5.1	0.26
10/XII/1981	2.2	0.3	3.6	0.22	4.9	0.19
5/I/1982	2.7	0.6	3.0	0.00	5.5	0.22
15/I/1982	2.5	0.3	3.2	0.14	5.0	0.00
22/I/1982	2.0	0.4				
Ortalama	2.23 ± 0.36 (n=18)		3.34 ± 0.296 (n=15)		5.06 ± 0.27 (n=15)	



Tablo 4 : Konserve Domates Salçalarında Kurşun, Bakır, Çinkonun AAS Yöntemi ile Tayininde Kesinlik.

Kurşun (mg/kg)	Bakır (mg/kg)	Çinko (mg/kg)
3.5	2.6	4.5
4.8	2.6	4.5
3.5	2.4	4.2
3.9	3.1	4.5
4.1	2.6	4.2
4.0	2.4	4.1
3.4	2.5	4.4
3.3	2.6	4.3
3.4	2.4	4.5
4.0	2.3	5.3
$\bar{X}$ : 3.76	$\bar{X}$ : 2.55	$\bar{X}$ : 4.45
S : 0.46	S : 0.22	S : 0.33

$\bar{X}$  : Aritmetik ortalama  
S : Standart sapma

\* Aynı numune 10 kere analiz edilerek tablodaki sonuçlar bulunmuştur.

Tablo 5 : Konsantre Domates Salçalarında Kurşun, Bakır, Çinko tayininde verim.

KURŞUN			BAKIR			ÇİNKO		
İLAVE EDİLEN	% VERİM (ortalama)	S	İLAVE EDİLEN	% VERİM (ortalama)	S	İLAVE EDİLEN	% VERİM (ortalama)	S
10 ppm	87.5	3.36	3 ppm	95	2.75	0.5 ppm	90	2.34
5 ppm	90	2.24	2 ppm	90	2.05	0.2 ppm	85	2.05

S : Standart sapma

Tablo 6 : A Firması Konservelerinde Kurşun, Bakır, Çinko Değerleri (mg/kg).

Numune No	Kurşun (mg/kg)		Bakır (mg/kg)		Çinko (mg/kg)							
	1978	1979	1980	1981	1978	1979	1980	1981				
1	6.1	3.4	0.9	3.0	9.1	6.5	2.8	5.0	22.9	8.1	6.1	6.0
2	4.5	3.5	0.7	2.8	4.1	6.6	2.3	3.9	7.5	8.3	5.2	6.7
3	5.6	3.9	3.3	2.2	6.1	7.1	6.5	4.1	18.8	19.0	3.6	6.7
4	5.7	3.7	5.0	2.8	6.8	5.1	6.5	4.2	19.5	10.1	12.2	6.6
5	4.8	3.4	3.7	3.6	4.9	5.5	7.4	5.0	8.1	8.7	19.5	6.5
6	5.0	3.8	2.6	1.6	5.5	6.5	6.0	4.0	8.5	8.7	9.4	6.5
7	4.6	2.9	2.6	1.8	4.9	4.5	6.3	3.7	7.9	6.0	8.8	5.5
8	4.7	3.5	3.6	1.4	4.5	5.9	4.5	3.9	7.8	7.7	7.2	7.7
9	3.9	3.3	3.2	3.2	5.9	5.0	7.6	4.1	6.5	7.6	8.3	7.7
10	6.5	3.6	2.6	1.7	9.5	6.1	5.9	4.4	6.9	7.2	9.8	7.6
$\bar{X}$	5.14	3.5	2.82	2.42	6.13	5.88	5.58	4.23	12.44	9.14	9.01	6.75
$S^2_{\bar{X}}$	0.255	0.089	0.406	0.239	0.586	0.264	0.573	0.141	1.98	1.146	1.402	0.231
S	0.806	0.281	2.834	0.756	1.852	0.834	1.811	0.447	6.29	3.627	4.44	0.731
V	15.68	8.03	1.648	0.573	3.431	0.695	3.281	0.200	39.531	13.153	19.674	0.534
A FİRMASI GENEL SONUÇLARI												
		Kurşun	Bakır	Çinko								
$\bar{X}$		3.47	5.45	9.08								
$S^2_{\bar{X}}$		0.211	0.240	0.701								
S		1.33	1.63	1.37								
V		1.787	2.307	19.664								

$\bar{X}$  : Aritmetik ortalama

$S^2_{\bar{X}}$  : Standart hata

S : Standart sapma

V : Varyasyon katsayısı

TABLO 7 : B Firması Konservelerinde Kurşun, Bakır, Çinko Değerleri (mg/kg).

Numune No	Kurşun (mg/kg)			Bakır (mg/kg)			Çinko (mg/kg)					
	1978	1979	1980	1981	1978	1979	1980	1981	1978	1979	1980	1981
1	1.6	1.8	2.8	3.5	2.9	2.3	2.5	2.6	10.6	5.3	7.0	4.5
2	2.8	2.7	1.5	3.6	3.5	3.3	2.7	2.7	9.3	6.7	5.8	4.3
3	2.8	5.1	4.7	4.1	2.9	3.3	3.9	2.7	7.4	9.9	6.4	4.2
4	2.5	2.8	7.1	3.2	4.1	2.8	3.9	2.5	13.6	4.9	7.9	3.9
5	6.5	2.7	6.0	4.3	3.8	2.8	3.5	2.6	5.8	6.2	7.6	4.6
6	2.9	3.3	9.1	3.6	3.1	3.1	3.4	2.6	6.0	7.6	6.7	4.0
7	2.1	2.5	2.7	2.9	3.4	2.7	2.5	2.7	6.1	7.0	3.8	3.7
8	5.6	3.2	1.4	3.0	3.8	3.0	2.7	3.0	8.5	6.7	4.3	3.5
9	3.2	3.4	4.5	1.7	3.2	3.1	2.9	3.1	5.7	7.0	5.4	5.2
10	5.1	2.1	4.4	0.6	2.9	3.9	3.7	2.6	5.6	8.0	5.0	3.0
$\bar{X}$	3.51	2.96	4.42	3.05	3.36	3.03	3.17	2.71	7.86	6.93	5.99	4.09
$S_{\bar{x}}$	0.52	0.29	0.78	0.36	0.14	0.14	0.18	0.06	0.84	0.45	0.43	0.20
S	1.63	0.907	2.47	1.12	0.432	0.430	0.570	0.192	2.660	1.408	1.372	0.619
V	46.5	30.64	55.88	36.82	0.187	0.185	0.325	0.037	7.08	1.982	1.883	0.383
B FİRMA SI GENEL SONUÇLARI												
$\bar{X}$												
$S_{\bar{x}}$												
S												
V												

$\bar{X}$  : Aritmetik ortalama

$S_{\bar{x}}$  : Standart hata

S : Standart sapma

V : Varyasyon katsayısı

Tablo 8 : C Firması Konservelerinde Kurşun, Bakır, Çinko Değerleri (mg/kg).

Numune No	Kurşun (mg/kg)		Bakır (mg/kg)		Çinko (mg/kg)	
	1980	1981	1980	1981	1980	1981
1	3.5	3.3	1.6	1.9	4.5	2.2
2	5.2	4.9	2.1	2.0	3.5	2.7
3	3.4	2.9	1.6	4.1	3.9	4.7
4	6.6	2.9	2.8	2.2	6.6	4.7
5	3.7	2.1	4.2	3.1	5.6	5.0
6	7.2	0.7	5.0	2.9	6.8	3.9
7	3.8	2.3	5.0	2.5	6.0	5.7
8	3.2	1.8	1.6	3.6	4.5	5.5
9	1.0	2.2	1.8	3.0	4.2	5.4
10	3.3	2.6	1.6	3.5	4.5	6.4
$\bar{X}$	4.09	2.57	2.73	2.88	5.01	4.62
$S_{\bar{X}}$	0.60	0.34	0.46	0.23	0.37	0.42
S	1.802	1.090	1.446	0.73	1.154	1.33
V	44.06	42.41	2.093	0.533	1.334	1.77

C FİRMASI GENEL SONUÇLARI

	Kurşun	Bakır	Çinko
$\bar{X}$	3.10	2.81	4.81
$S_{\bar{X}}$	0.307	0.25	0.275
S	1.374	1.118	1.229
V	1.889	1.25	1.511

$\bar{X}$  : Aritmetik ortalama

$S_{\bar{X}}$  : Standart hata

S : Standart sapma

V : Varyasyon katsayısı

Tablo 9 : D Firması Konservelerinde Kurşun, Bakır, Çinko Değerleri (mg/kg).

Numune No	Kurşun (mg/kg)		Bakır (mg/kg)		Çinko (mg/kg)	
	1980	1981	1980	1981	1980	1981
1	2.9	2.3	13.4	22.0	5.6	5.2
2	3.4	6.5	6.6	6.5	5.1	4.4
3	4.3	8.2	6.7	6.0	5.3	10.0
4	2.9	3.6	7.3	5.9	5.2	4.2
5	7.1	2.5	2.9	22.4	9.6	5.3
6	3.9	5.6	6.8	6.1	5.9	4.0
7	6.9	7.0	10.5	6.5	9.8	4.1
8	4.8	5.3	6.9	6.2	5.8	4.1
9	3.9	6.2	6.6	6.6	5.5	4.3
10	4.8	5.3	6.9	6.7	5.9	4.7
$\bar{X}$	4.49	5.25	7.46	9.49	6.37	5.03
$S_{\bar{X}}$	0.47	0.61	0.87	2.12	0.56	0.57
S	1.483	1.925	2.758	6.704	1.778	1.805
V	2.198	3.705	7.607	44.952	3.16	3.257

D FİRMASI GENEL SONUÇLARI

	Kurşun	Bakır	Çinko
$\bar{X}$	4.87	8.47	5.7
$S_{\bar{X}}$	0.38	1.14	0.42
S	1.717	5.097	1.874
V	2.949	25.98	3.513

$\bar{X}$  : Aritmetik ortalama

$S_{\bar{X}}$  : Standart hata

S : Standart sapma

V : Varyasyon katsayısı

Tablo 10 : Atomik Absorpsiyon Yöntemi ile Bulunan Kurşun Sonuçlarının Kolorimetrik Ditizon Yöntemi ile Bulunan Sonuçlarla Karşılaştırılması.

KURŞUN (mg/kg)	
AAS	KOLORİMETRİK
5.1	5.9
6.1	6.4
6.5	9.3
1.4	1.7
1.6	2.3
5.8	4.8
7.1	7.0
5.1	4.0
2.6	3.2
5.6	5.5
$\bar{X}$ : 4.69	$\bar{X}$ : 5.01
S : 2.06	S : 2.81

$$r = 0.88$$

r : Korelasyon katsayısı  
S : Standart sapma

Tablo 11 : Taze Domateste Saptanan Kurşun, Bakır, Çinko Değerleri (mg/kg).

Kurşun (mg/kg)	Bakır (mg/kg)	Çinko (mg/kg)
0.1 - 0.4	0.90 - 1.06	1.41 - 1.44
$\bar{X} : 0.25$	$\bar{X} : 0.98$	$\bar{X} : 1.43$
$S_{\bar{x}} : 0.15$	$S_{\bar{x}} : 0.078$	$S_{\bar{x}} : 0.014$
$S : 0.21$	$S : 0.11$	$S : 0.02$

$\bar{X}$  : Aritmetik ortalama

$S_{\bar{x}}$  : Standart hata

$S$  : Standart sapma

LİTERATÜRDE TAZE DOMATESTE KURŞUN, BAKIR, ÇİNKO DÜZEYLERİ (mg/kg)

Kurşun : 0.01 - 0.14 (23)

Bakır : 0.97 (32)

Çinko : 0.7 (43)



## IV. T A R T I Ş M A

### IV.1. Kullanılan Yöntemin Tartışılması

Bu çalışmada, konserve salçalarda; kurşun, bakır, çinko elementleri, aynı numunede AAS yöntemi kullanılarak çalışıldı. Bu yöntem, gıdalarda eser element tayinlerinde; hassas, hızlı, doğru ve kesin sonuç vermesi ve girişim etkilerinin az görülmesinden dolayı genellikle tercih edilen bir yöntemdir (28,36,37,74,76,77,81,83,82,83). Spektrofotometrik yöntem de hassastır fakat özgül değildir. Numunede bulunan diğer iyonların girişim etkilerinin önlenmesi birtakım işlemleri gerektirir ki bunlar çok fazla zaman ve çözücü kaybına yol açmaktadır (76). Bu bilgiler gözönüne alınarak AAS yöntemi, bu çalışmada, eser element tayin yöntemi olarak seçildi.

Fazla miktarda organik materyel içerdikleri için, gıdalarda AAS yöntemi ile eser element tayinlerinde ön işlem olarak organik materyelin oksidatif tahribi gerekmektedir. Bu işlem, oksitleyici asitler kullanılarak yağ yakma veya havanın oksijeni kullanılarak, yüksek ısıda kül etme yolu ile başarılabılır. Bu çalışmada, aşağıda sıralanan nedenlerden dolayı kül etme yöntemi tercih edildi ve iyi sonuç alındı :

(1) Kül etme yöntemi sürekli dikkat istemediği için zaman ve kolaylık açısından avantajlıdır.

(2) Yağ yakma yönteminden farklı olarak fazla miktarda numune için uygundur.

(3) Fazla miktarda çözücü kullanmayı gerektirmediği için; hem yüksek kör değerlerine yol açmaz, hem de çözücünün gereksiz israfını önler.

(4) Yöntemin dezavantajı olarak bildirilen uçma ve kap kenarlarında tutulma yüzünden oluşabilecek kayıplar, numunenin kül edilmesi sırasında magnezyum nitrat eklenerek azaltıldı ve verim yükseltildi. Magnezyum nitrat, kolay çözünen temiz kül oluşumunu sağlar ve kül miktarını artırarak kap kenarı ile teması, dolayısı ile tutulmayı azaltır (37,76,87).

(5) Yüksek ısılarda uçma yüzünden element kaybı olabileceği için (76) uygun bir sıcaklık derecesinin seçilmesi gerekti. "Analitik Metodlar Komitesi"nin Kurşun Paneli'nde; gıdalarda kurşun tayinlerinde, sıcaklık derecesi  $500^{\circ}\text{C}$ 'ı geçmediği sürece uçma yolu ile kaybın olmadığı belirtilmektedir (81). Bir başka araştırmacı, gıdalarda kurşun tayininde;  $450^{\circ}\text{C}$ 'da ortalama % 98.5 verim elde edilirken,  $550^{\circ}\text{C}$ 'da verimin ortalama % 94.5'a düştüğünü belirtmektedir (78). Bu bilgiler gözönüne alınarak,  $450^{\circ}\text{C}$  kül etme derecesi olarak seçildi.  $450^{\circ}\text{C}$ 'da, 16 saatte (bir gece boyu) numunenin organik kısmı tamamen tahriboldu.

(6) Gıdalarda eser element tayinleri için yapılan çalışmalarda, genellikle, kül etme yönteminin yaş yakmaya tercih edildiği görülmüştür (37,81, 86,87,93).

Organik materyelin tahribinden sonra, yüksek hassasiyet istenildiğinde yapılan, ayırma ve konsantre etme işlemleri yapılmamıştır. Hassasiyetin çok yüksek olmaması bir dezavantaj olabilir, ancak bu dezavantaj, yöntemin hızı ve basitliği ile hiç şüphesiz kompanse edilmektedir (28). Ayrıca, kodekslerde konserve gıdaları için izin verilen kurşun, bakır ve çinko limit değerleri de, yöntemin hassasiyet sınırları içindedir. Üstelik, numunelerin çoğunda, izin verilen limit değerlerinin çok üstünde kurşun değerleri bulunmuştur. Bu yüzden, hassasiyetin, ayırma ve konsantre etme işlemleri ile artırılmasına gerek olmadığı açıktır.

Kurşun, bakır ve çinkonun aynı numunede tayinleri sırasında birbir-

leri için girişim etkileri görülmedi. Böylece, üç element beraberce tayin edilerek zaman ve çözücü kaybı önlendi.

Tablo (5 ve 6)'daki bulgular, kullanılan yöntemin kesin ve tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir. Verim yüksektir (Tablo 7).

Kurşun tayinleri için, AAS ile kolorimetrik titizyon yöntemi karşılaştırıldı. Tablo 10'da görüldüğü gibi uyumlu sonuçların bulunmuş olması ( $r = 0.88$ ), her iki yöntemin doğruluğu konusunda fikir verir (81).

Sonuç olarak; kullanılan yöntem basittir, zaman alıcı değildir, fazla kimyasal madde ve çözücü kullanılmasını gerektirmemekte ve kesin, tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir.

#### IV.2. Sonuçların Tartışılması :

A ve B firmalarından dört imalat yılına ait (1978, 1979, 1980, 1981), B ve C firmalarından 2 imalat yılına ait (1980, 1981) olmak üzere, toplam 120 konserve domates salçasında Pb, Cu, Zn analizleri AAS yöntemiyle yapıldı. Bu firmaların ürünleri Pb, Cu, Zn düzeyleri bakımından karşılaştırıldı. İmalat yılı ile bu elementlerin konservedeki düzeyleri arasında bir ilişkinin var olup olmadığı araştırıldı ve kutu açıldıktan sonra saklama koşullarının sözü geçen metal düzeylerine etkisi incelendi.

#### Kurşun Analiz Sonuçları :

Gıdalarda izin verilen Pb düzeyi 0.3 mg/kg'dır (97). Bu çalışmada, incelenen 120 konservenin ortalama Pb değeri  $3.67 \pm 0.148$  mg/kg olarak belirlendi. Bu miktar izin verilen düzeyin 10 katından yüksektir. İncelemesi yapılan dört firmadan üçünün (A, B ve C firmaları) konservelerindeki ortalama kurşun değeri birbirine yakın bulundu : A,  $3.47 \pm 0.211$ ; B,  $3.4 \pm 0.257$ ; C,  $3.10 \pm 0.307$  mg/kg. D firmasına ait konservelerdeki ortalama Pb

içeriği ise bunlardan belirgin derecede yüksek bulundu :  $4.87 \pm 0.38$  mg/kg.

Konserve salçadaki kurşun miktarının depolama süresi ile ilişkisi herbir firmanın konserveleeri için araştırıldı. Firmalardan ikisinde (A ve C) depolama süresinin uzaması ile Pb miktarındaki artış istatistiksel olarak önemli bulundu. A firması için, 1978-1979, 1978-1980, 1978-1981, 1979-1981 yılları arasındaki karşılaştırmada Pb farkı önemli bulundu; 1979-1980, 1980-1981 yılları arasındaki karşılaştırmadaki fark ise önemsiz bulundu. Görüldüğü gibi, bir yıllık depolama süresi gözönüne alındığında 3 karşılaştırmadan sadece birinde fark önemli bulunurken, 2 ve 3 yıllık karşılaştırma sürelerinin hepsinde Pb içeriğindeki artış önemli bulundu. A firmasının konserveleeri gözönüne alındığında, Pb içeriğindeki artışın özellikle 1. yıldan sonra belirginleştiği söylenebilir. C firmasına ait domates salçalarında da bir yıllık depolama süresinde Pb içeriğindeki artış önemli bulundu.

B ve D firmasına ait sonuçlar, depolama süresinin dışındaki faktörlerin Pb içeriği üzerindeki etkisini yansıtmaktadır. B firmasının konserveleerinin 1978-1979 ve 1980-1981 yılları arasındaki karşılaştırmalarında bir fark görüldü ancak bu fark istatistiksel olarak önemsiz bulundu. Bu firmanın konserveleerinde daha yeni yıllara ait konservelelerdeki Pb, eskilerinkinden yüksekti, ancak aradaki fark istatistiksel olarak önemsizdi. D firmasına ait konserveleerde de; 1981 yılına ait salçadaki Pb içeriği 1980 yılının salçasındakinden yüksek bulundu fakat fark önemsizdi.

Bu dört firmanın sonuçlarını değerlendirirsek, A ve C firmalarına ait sonuçlara göre depolama süresi uzadıkça, muhtemelen korozyonun artmasına bağlı olarak, kurşun içeriği artmaktadır. B ve D firmasına ait sonuçlar ise, depolama süresinden gelen etkiyi aşan başka faktörlerin etkisini yansıtmaktadır. Bu faktörleri şöyle sıralıyabiliriz : Kutu kalitesi, lehimleme tipi, kutuda lehim kalıntısı bulunması (lehimleme sırasında sıçrama

dolayısı ile), laklamanın kalitesi, tepe boşluğu ve depolama sıcaklığı (30,98). Kutulararası Pb düzeyindeki değişim (% 8- % 55) de, bu faktörlerin etkisini yansıtmaktadır.

**Bakır Analizi Sonuçları :**

Konserve gıdalarda izin verilen bakır düzeyi 5 mg/kg'dır (96). Bu çalışmada incelenen 120 konservenin ortalama bakır düzeyi  $4.72 \pm 0.278$  mg/kg olarak bulundu. Analizi yapılan konservelerin % 85'indeki bakır içeriği izin verilen değer in altında veya çok yakınında idi. Ancak iki konservede 20 mg/kg'ın üstünde sonuç elde edildi, sadece iki numunedeki bu yüksek değer istatistiksel olarak önemsizdir. Firma numunelerinin kendi içindeki ortalamaları, izin verilen düzeyle karşılaştırıldığında, 4 firmadan üçünün ortalaması bu değere uygun bulundu (A,  $5.45 \pm 0.240$  ; B,  $3.07 \pm 0.075$  ; C,  $2.80 \pm 0.250$  ). Bir firmanın bakır ortalaması ise izin verilenin üstünde idi (D,  $8.47 \pm 1.139$  ) ve 20 mg/kg'ın üstünde bakır değeri veren iki konservenin de bu firmanın ürünü olduğu görüldü.

Bakır içerikleri yönünden firmalararası farklılık, B ve C firmaları arasındaki fark dışında, istatistiksel olarak önemli bulundu. En yüksek bakır içeriğine sahip olan D firmasına ait konserveler (ort : 8.48 mg/kg), aynı zamanda en yüksek kurşun içeriğini gösterdi.

Depolama süresi ile konservelerin bakır içerikleri arasındaki ilişki dört firma için de incelendi. Bunlardan ikisinde (A ve B), depolama süresinin uzaması ile konservenin bakır içeriğinin arttığı görüldü ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulundu. Diğer iki firmanın (C ve D) imalat yılı yeni konservelerinde eskilerine nazaran daha yüksek bakır değeri bulundu, ancak, aradaki fark istatistiksel olarak önemsizdi.

A firmasına ait konservelerde; 1978-79, 1978-80, 1978-81, 1979-81,

1980-81 yılları arasındaki fark önemli; 1979-1980 yılları arasındaki fark ise önemsiz bulundu. B firmasının konservelerinde ise; 1978-81, 1980-81 yılları arasındaki fark önemli, 1978-79, 1978-80, 1979-81 yılları arasındaki fark önemsiz bulundu. Bu sonuçlar, depolama süresi uzadıkça konserve- nin bakır içeriğinin arttığını göstermektedir. Görüldüğü gibi artış özellekle 3. yılda belirgin olmaktadır, çünkü imalat yılı üç yıl farklı olan konservelerin hepsinde bakır içeriğindeki farklılık istatistiksel olarak önemlidir. İmalat yılı bir veya iki yıl farklı konservelerin bakır değerindeki farkın bir kısmında önemli bir kısmında önemsiz olması, kurşunda olduğu gibi, depolama süresi dışındaki faktörlerin etkisinden ileri geliyor olmalıdır.

#### Çinko Analizi Sonuçları :

Konserve gıdalarda izin verilen çinko düzeyi 5 mg/kg'dır (97). Bu çalışmada, 4 firmanın (A,B,C,D) toplam 120 konserve salçasında ortalama çinko değeri  $6.94 \pm 0.32$  mg/kg bulundu. Bu değer, izin verilen değer üstündedir, ancak C firmasının 1980, 1981 imalatı, B ve D firmalarının 1981 imalı konservelerinin çinko düzeyi izin verilen değere uygun bulundu. İmalat yılı eski olan konservelerde yüksek çinko düzeyleri saptandı. 1978 imalı konservelerde çinko miktarı 22.9 mg/kg'a kadar çıkabildi. Aynı firma numunelerinin kendi içindeki ortalamaları, izin verilen değerle karşılaştırıldığında; sadece birinin ortalamasının bu değer altında (C,  $4.815 \pm 0.275$ ), üçünün ortalamalarının ise limit değer üstünde (A,  $9.085 \pm 0.701$ ; B,  $6.217 \pm 0.339$ ; D,  $5.700 \pm 0.419$ ) olduğu görüldü.

Firmaların konserveleri çinko düzeyleri yönünden karşılaştırıldı ve B ve D hariç, aralarındaki fark önemli bulundu.

Konserve salçadaki çinko miktarının, depolama süresi ile ilişkisi 4 firmanın ürünleri bakımından da araştırıldı ve çinko içeriğinin imalat

yılına bağlı olarak değişim gösterdiği gözlemlendi.

A firmasına ait konservelerde, depolama süresi uzadıkça çinko miktarında görölen artış istatistiksel olarak önemli bulundu. Bu artış; 1978-81 yılları arasında önemli; 1978-79, 1978-80, 1979-80, 1979-81 ve 1980-81 yılları arasında önemsiz bulundu.

B firmasının konservelerinde ise, 1978-80, 1978-81, 1979-81 ve 1980-81 yılları arasındaki fark önemli; 1978-79 yılları arasındaki fark önemsiz bulundu.

C ve D firmalarının konservelerinde 1980-81 yılları arasında çinko miktarı yönünden bir fark olmakla beraber bu fark istatistiksel olarak önemsiz bulundu.

Sonuç olarak, depolama süresi uzadıkça incelenen bütün konservelerde çinko içeriği artmaktadır. Bu fark, üç yıllık konservelerin hepsinde istatistiksel olarak önemlidir. 2 ve 1 yıllık konservelerin bazılarında fark önemli, bazılarında ise önemsizdir. Bu durumda depolama süresinin dışındaki faktörlerin etkili olduğu düşünölebilir.

Domates salçası konservelerinde; kurşun, bakır, çinko düzeylerinin birbirleriyle ilişkisi de araştırıldı. Kurşun ile çinko ve bakır ile çinko arasında pozitif yönde zayıf bir korelasyon bulundu. Bir konservede kurşun içeriği arttığı zaman çinko içeriği de artmakta, çinko içeriği arttığı anda bakır içeriği de artmaktadır. Korozyon sonucu, bir kutuda herhangi bir metal içeriğinde artış olurken diğerinde de artış görölməsi beklenen bir olaydır, ancak, bu artış aynı derecelerde olmamaktadır.

*Konserve Kutusu Açıldıktan Sonra Saklama Koşullarının Kurşun,  
Bakır, Çinko İçerikleri Üzerine Etkisi*

Konservelerin saklandığı sıcaklık olarak buzdolabı sıcaklığı seçildi ve bu durumda, saklama süresinin (10, 15, 30 gün) ve materyali tipinin (cam kavanoz veya konserve kutusu) metal içeriğine etkisi incelendi. İncelenen konserve açıldıktan sonra içerik iyice homojenize edildi ve bir miktarı başlangıç analizi için hazırlandı. Kalanının bir kısmı cam kavanoza aktarıldı, geri kalanı konserve kutusunda bırakılarak her ikisi de buzdolabına alındı. Salçalar farklı sürelerde (10, 15, 30 gün) buzdolabında bekletildikten sonra herbir kaptaki tekrar kurşun, bakır, çinko analizleri yapıldı.

Cam kavanozlarda buzdolabı sıcaklığında saklanan salçalarda üç ayrı bekletme süresi (10, 15, 30 gün) içinde kurşun, bakır ve çinko içeriklerindeki değişim istatistiksel olarak önemsiz bulundu.

Açılmış konserve kutularında buzdolabı sıcaklığında bekletilen konservelerin kurşun içeriklerindeki artış 10 gün sonunda önemsiz, 15 ve 30 gün sonunda önemli, bakır ve çinko içeriklerindeki artış önemsiz bulundu.

Kurşun düzeyi ortalama 2.8 ppm olan numunelerde 10 gün bekletme sonucunda 4.5 ppm'ye ulaşıldı. Kurşun değeri ortalama 3.36 ppm olan numunelerin 15 gün konserve kutusunda bekletilmesi ile ise 12.04 ppm kurşun değerine ulaşıldı. 30 gün konserve kutusunda bekletilen numunelerde ise kurşun içeriği, 3.43 ppm'den 13.74 ppm'ye yükseldi. Görüldüğü gibi salça konserve kutusunda bırakıldığında kurşun içeriği; 10 günde 1.6 katına, 15 günde 3.6 katına, 30 günde 4 katına çıktı.

Sonuçlarımız, konservenin açıldıktan sonra kutusunda saklanmasının sakıncalı olduğunu gösterdi. Literatürde de (26) kutu açıldıktan sonra 24



saat oda sıcaklığında bekletilen kutularda kurşun düzeyinin yükseldiği, kenedin hemen yanında ise 10 katına çıkabildiği görülmüştür. Bizim çalışmamızdaki sonuçlar, konserve açıldıktan sonra salçanın cam kavanoza aktarılması ile kurşun içeriğindeki artışın önlenebileceğini gösterdi.

Bu çalışmanın bulguları; konserve salçalarımızda kurşun düzeyinin uluslararası izin verilen limitin 10 katından yüksek, çinko düzeyinin uluslararası limitin biraz üstünde, bakır düzeyinin ise izin verilen sınır içinde olduğunu gösterdi. Bu yüzden ve kurşunun insan sağlığına çok yönlü zararları olan bir element olması bakımından, konservelerimizdeki kurşun kaynağının incelenmesi ve gerekli önlemlerin alınması birinci derecede önem taşımaktadır.

Diyetin % 20'sini konserve gıdaların oluşturduğu bir ülke olan A.B.D.'de (4) konserve gıdalardaki toksik elementler ve kaynakları oldukça detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmaların sonuçları, bizim ülkemizde alınacak önlemlere yol göstermesi bakımından çok yararlı olabilir. Konserve gıdalara kutu tipinin etkisini görmek amacıyla teneke ve cam kaplarla yapılan bir çalışmada; teneke kaplardaki kurşun ortalaması 167 µg/L bulunurken, cam kaplardaki ortalamanın 42 µg/L olduğu görülmüştür. Toplam 254 konserve ile yapılan ve konservelerde kullanılan ambalaj tipinin etkisini özetleyen bu çalışmanın sonuçlarına göre konservelerin % 33 ünde kurşun içeriği 200 µg/L'nin üzerine çıkarken, bu düzeye alüminyum ve cam ambalaj materyeli kullanıldığında rastlanmaktadır (26). Laklamanın, konservedeki kurşun içeriğine etkisini inceleyen ve İngiltere'de yapılan iki çalışma ise (23,30) laklı konserve kutularının kurşun düzeyinin laklanmamışlara nazaran daha yüksek olduğunu göstermiştir. A.B.D.'de yapılan bir çalışmada, konserve domates salçalarındaki kurşunun, lehimlenmiş yan kenetden gelebileceği görüşünün doğruluk derecesini araştırmak için, hemen yanından başlamak üzere, konserve kutusunun çapı boyunca 5 ayrı

noktadan alınan örnekler analiz edilmiştir (26). 5 ayrı kutuda yapılan çalışmada, her seferinde; en yüksek kurşun düzeyi kenetin en yakınında bulunmuş, kenetden uzaklaştıkça kurşun düzeyi düşmüş ve en düşük kurşun düzeyi ise kenetden en uzak noktada bulunmuştur. Asidik (pH ~ 4) kutu içeriğinin, lehimli kenetden kurşun sızdırdığı sonucuna varılmıştır. Konserve açılarak 24 saat oda sıcaklığında bekletildiğinde kurşun sızıntısı artmış ve kenet yakınındaki artış daha belirgin olarak görülmüştür. Bizim yaptığımız çalışmada da, daha önce belirtildiği gibi, açılan kutularda saklanan salçaların kurşun düzeyinin önemli ölçüde yükseldiği görüldü (30 günde 4 katına). Kurşunun lehimli kenetden geldiği görüşü, "kenet uzunluğu / hacim" oranı ile kurşun düzeyi arasındaki korelasyon ile de doğrulanmıştır (26).

Konserve kutularında metal içeriğini arttıran önemli bir faktör de korozyondur (98). Bu çalışmada, incelenen kutuların çoğunda, farklı derecelerde olmakla beraber korozyon görüldü. Konservelemede kalaylı tenekenin kullanılmaya başlamasından bu yana, elektrokimyasal bir olay olan korozyon (aşınma) birçok araştırmamanın konusu olmuştur. Değişik faktörlerin etkisi altında gelişen bu olayın sonuçlarından biri de; kalay, demir, kurşun, krom, çinko, alüminyum gibi metallerin çözünerek konserve içeriğine geçmesidir.

Kutu yapımındaki hatalar, konservenin uygun teknikle işlenmemesi, depolama şartlarının uygun olmaması korozyon olayını geliştiren en önemli faktörlerdir (97).

Yurdumuzda imal edilmekte olan kutuların yan kenet işlemlerinde lehimleme usulünün kullanılması dolayısı ile, kurşun varlığının ve miktarının tayin edilmesi özellikle önem taşımaktadır.

Genellikle asiditesi düşük gıdalar daha koroziftir. Domates, 2. dere-

cede korozif gıdalar sınıfına girmektedir. Ayrıca, renk pigmenti fazla olan meyvalar, az pigment ihtiva edenlerden daha fazla korozyona neden olurlar. Konserve yapılırken kutu içinde hava kalması, herhangi bir sebeple kutu içinde kükürt, bakır bulunması korozyonu hızlandırır ve artırır (98).

Şartlara bağlı olarak, konserve gıdalar, ambalaj malzemesinin korozyonu sonucu, diyetle alınan metal miktarlarına önemli bir katkıda bulunmaktadır. Konserve kutularının çoğu, kalayla kaplanmış levha çelikten imal edilmektedir. Bu levha, tipik silindirik şekline, kenarları lehimle birleştirilmek suretiyle getirilir. Lehim % 95'e kadar kurşun içerebilmektedir. Lehimin fazlası döner bir fırça yardımı ile alınır ve bu işlem kutuda sıçramalara neden olabilir. Böylece, kutudan kutuya kurşun içeriğinde farklılık görülmesi, bunlar ideal şartlarda saklansalar bile beklenen bir durumdur (30,98,99). İlâve olarak, kutular içlerindeki korozif asitlerin etkisinden korumak amacıyla laklanmaktadırlar. Laklamanın diğer bir amacı, kırmızı veya mor meyvalarda, doğal boyalarla (antosiyantinler), korozyon sonucu çözülmüş eser miktardaki kalay veya demir arasındaki reaksiyon sonucu bu renklerin solmasını önlemektir. Laklamaya rağmen, laktaki çatlaklıklar, bozukluklar, lehim kısmını korozif etkiye maruz bırakmaktadır. Bütün bu faktörler, kutulararası değişkenliğe katkıda bulunur. Laklama, kalay üzerindeki aşınmayı azaltırken çözünen kurşun miktarını artırır (30). Ancak, konserve gıdalarda yer alan elektrokimyasal reaksiyonların kompleks olduğu ve hâlâ tam anlamıyla anlaşılamadığı belirtilmektedir. Thomas ve arkadaşlarının konserve meyva ve sebzelerde yaptıkları analizler sonucunda, laklanmış kutularda (80 numune) ortalama 1.45 mg/kg kurşun miktarına karşın, laklanmamış kutularda (88 numune) 0.46 mg/kg kurşun miktarı saptanmıştır. Laklı ve laksız kutularda, kutulararası büyük farklılıklar gözlenmiştir (varyasyon katsayısı % 18-80 arasında değişmektedir) (30).

Bizim kurşun, bakır, çinko düzeylerini saptadığımız konservelerin

hepsi laklı kutulardı. Kutuların çoğunda, değişen miktarlarda korozyon gözlemlendi. Kurşun düzeyi yüksek bulunmuş kutularda, özellikle lehim yerinde korozyon dikkati çekiyordu.

Konserve salçalarda bulunan kurşun düzeyi, gerek sağlık açısından tehlikeye işaret etmesi, gerekse konserve endüstrimizin belli standartlara ulaşamamış olmasını işaret etmesi bakımından önemlidir. Bu çalışmada domateslerde 0.1-0.4 mg/kg kurşun miktarı saptandı (Tablo 11). Konservelerde bulunan kurşun miktarı bu değerden çok yüksektir. Konservelerde kurşun miktarındaki bu artış, lehimden geçen kurşuna bağlanmaktadır (26,97).

FAO ve WHO diyetle haftada 3 mg kurşun alınmasına izin vermektedir. Birçok ülkede, gıdalardaki kurşun içeriği saptanarak, gıdaların kurşun alınımına katkısı araştırılmıştır (26,27,29,30). Hava kirlenmesinin bazı şehirlerimizde tehlikeli boyutlara ulaşabilmesi dolayısıyla toplumumuzda kurşunla temas büyük önem taşımaktadır. Gıdalarımızdaki kurşun içeriğinin saptanarak, diyetle ne kadar kurşun aldığımızın hesaplanması ve bunun tolere edilebilir miktarın ne kadarını oluşturduğunun bilinmesinde yarar vardır.

Gıdalarla alınan kurşuna, en büyük katkıyı konserve gıdaların yaptığı belirtilmiştir (4). Ülkemizde en çok tüketilen konserve çeşitlerinden biri olan domates salçalarında yaptığımız bu çalışma ile, toplumumuzun gıda yoluyla da önemli miktarda kurşuna maruz kaldığı anlaşılmış bulunmaktadır.

Çalışmamızda ayrıca, konserve kutusu açıldıktan sonra, saklama şartlarının kurşun, bakır, çinko içerikleri üzerindeki etkisi araştırılmış ve açıldıktan sonra konserve içeriğini kutusunda bekletmenin kurşun miktarında önemli miktarda artışa neden olduğu saptanmıştır. Bu bulgu Mitchell ve diğerlerinin yaptığı çalışma ile uygunluk göstermektedir. Bu çalışmada, konserve kutusu açıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletilirse kenet yakınında kurşun düzeyinin 10 katına çıktığı belirtilmiştir (26).

Araştırmamızın sonuçlarını şöylece özetleyebiliriz :

1. Konservelerimizde yüksek kurşun içeriğinin saptanması, konserve sanayimizin özellikle yan kenet işlemlerinde daha kaliteli üretime gitmesi zorunluluğunu göstermektedir.

2. Literatürde laklı kutuların, laksız kutulardan daha yüksek kurşun içeriğine sahip olduğu ifade edilmektedir (30). Buna dayanarak, domates salçaları için laksız kutu kullanımı düşünülebilir. Ancak bu da kutu imalinde daha kalın kalay levha kullanımını gerektireceğinden, maliyeti yükseltecektir, bu yüzden laksız kutu kullanımı pek mümkün görülmemektedir.

3. Konservelerde, kurşun, bakır, çinko içerikleri, imalat yılı es-  
kidikçe artmaktadır. Bu durum özellikle kurşun için önem taşır. İmalat yılı eski olan bazı konservelerde bombaja da rastlanmıştır. Bu durumda, bazı ülkelerde olduğu gibi bizim konservelerimizin üzerinde de belli tarihe kadar kullanılacakları belirtilebilir. Ayrıca bazı firmaların yaptığı gibi, imalat yılının şifreli olarak değil, kutu üzerinde açıkça belirtilmesi sağlanırsa, halkımızın eski konserveleri tüketiminde azalma sağlanabilir.

4. Konserve kutusu açıldıktan sonra, içeriğin hemen bir cam kavanoza aktarılması, kurşun miktarının artmasını önlemek açısından, çok yararlı olacaktır.

5. Diğer birçok ülkede yapıldığı gibi, ülkemizde de öncelikle konserve gıdalarda olmak üzere gıdalarda, özellikle kurşun düzeylerinin tayin edilmesi ve gıdalarla alınan kurşunun, FAO ve WHO'nun verdiği haftalık tolere edilir miktarın ne kadarını oluşturduğunun saptanması gerekir.

6. Türk Standartları Enstitüsü'nün konserve gıdalar yönetmeliğinde metal miktarlarına da yer vermesi gerekir.

## Ö Z E T

4 farklı firmanın toplam 120 adet konserve domates salçasında atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntem ile kurşun, bakır, çinko tayinleri yapıldı. İncelenen konserveelerde; kurşun düzeyinin izin verilen limit değerinin çok üstünde, bakır düzeyinin limitin altında, çinko düzeyinin ise limit değerinin biraz üstünde olduğu saptandı. Depolama süresinin ve konserve kutusu açıldıktan sonra salçanın saklanma şartlarının bu elementlerin miktarını etkilediği görüldü. Metal içerikleri yönünden firmalararası farklılık olduğu belirlendi. Ayrıca, aynı firma içinde kutulararası farklılıkların da önemli olduğu görüldü.

## S U M M A R Y

120 canned tomato paste produced by 4 different brands were purchased from local retailers and lead, copper and zinc amounts determined by atomic absorption spectrophotometry. In samples analyzed, lead levels were found to be high above the maximum level recommended, copper level to be below and that of zinc a little bit above the maximum permissible level. The storage conditions and time after the can opened were shown to affect the levels of these elements. The difference between the mean element content of different brands was statistically significant. Can differences within the same brand were also found to be statistically significant.

*TEZDE KULLANILAN KISALTMALAR*

*AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi*

*A.B.D. : Amerika Birleşik Devletleri*

*FAO : Food and Agricultural Organization*

*SSS : Santral Sinir Sistemi*

*WHO : World Health Organization*



K A Y N A K L A R

1. Schroeder, H.A., *The poisons around us*, Indiana University Press, Bloomington, London, (1974).
2. GelFillan, S.C., *Lead poisoning and the fall of Rome*, *J. Occup. Med.*, 7, 53 (1965).
3. Casarett, L.J., *Toxicology, The basic science of poisons*, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, (1975).
4. Settle, D.M., Patterson, C.C., *Lead in Albacore : Guide to lead pollution in Americans*, *Science*, 207, 1167 (1980).
5. Haar, G.T., Aronow, R., *New information on lead in dirt and dust as related to the childhood lead problem*, *Environ. Health Perspect.*, 7, 83 (1974).
6. Kolbye, A.C., Mahaffey, K.R., Fiorino, J.A., Corneliussen, P.C., Jelinek, C.F., *Food exposures to lead*, *Environ. Health Perspect.*, 7, 65 (1974).
7. Sienko, M.J., Plane, R.A., *Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1961).
8. Foltz, A.K., Yeranslan, J.A., Sloman, K.G., *Food*, *Anal. Chem.*, 49, 194 (1977).
9. Oser, B.L., *Natural toxicants in foods*, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 17, 121 (1977).
10. Munro, I.C., *Naturally occurring toxicants in foods and their significance*, *Clin. Toxicol.*, 9, 647 (1976).

11. Bradshaw, L.R.A., Factors affecting the introduction and fate of foreign chemicals in food, *Clin. Toxicol.*, 9, 633 (1976).
12. Jones, N.R., Nabney, J., Natural hazards occurring in foods, *Toxicol.*, 4, 388 (1975).
13. Egan, H., Sawyer, R., Contaminants in food : analytical problems and achievements, *Toxicol.*, 4, 245 (1975).
14. Crampton, R.F., Charlesworth, F.A., Occurrence of natural toxins in food, *Br. Med. Bull.*, 31, 209 (1975).
15. Kazantzis, G., Food contaminants, *P. grad. Med. J.*, 50, 625 (1974).
16. Alexander, F.W., Natural food toxicants - a perspective, *Nutr. Rev.*, 32, 321 (1974).
17. Egan, H., Sawyer, R., Contaminants in food : analytical problems and achievements, *Toxicol.*, 4, 245 (1975).
18. Higgins, I.T.T., Importance of epidemiological studies relating to hazards of food and environment, *Br. Med. Bull.*, 31, 230 (1975).
19. Egan, H., Pesticides and toxic chemicals, *Proc. Nutr. Soc.*, 31, 23 (1972).
20. Mahaffey, K.R., Nutritional factors and susceptibility to lead toxicity, *Environ. Health Perspect.*, 7, 107 (1974).
21. Clegg, D.J., Sandi, E., Trace elements in food, *The Can. Nurse*, 69, 38 (1973).
22. Egan, H., Analytical surveys of food, *Br. Med. Bull.* 31, 201 (1975).

23. Thomas, B., Roughan, J.A., Watters, E.D., Lead and cadmium content of some canned fruit and vegetables, *J. Sci. Fd. Agric.*, 24, 447 (1973).
24. Boppel, B., Bleigehalte von lebensmitteln, *Lebensm. Unters. Forsch.*, 158, 287 (1975).
25. Boppel, B., Bleigehalte von lebensmitteln, *Lebensm. Unters.-Forsch.*, 158, 291 (1975).
26. Mitchell, D.G., Aldous, K.M., Lead contents of food stuffs, *Environ. Health Perspect.*, 7, 59 (1974).
27. Klein, M., Namer, R., Harpur, E., Corbin, R., Earthenware containers as a source of fatal lead poisoning, *N. Engl. J. Med.*, 283, 669 (1970).
28. Gegiou, D., Botsivali, M., Atomic absorption spectrophotometric determination of lead in beverages and fruit juices and of lead extracted by their action on glazed ceramic surfaces, *Analyst*, 100, 234 (1975).
29. Thomas, B., Roughan, J.A., Watters, E.D., Lead and cadmium content of some vegetable food stuffs, *J. Sci. Fd. Agric.*, 23, 1493 (1972).
30. Thomas, B., Edmunds, J.W., Curry, S.J., Lead contents of canned fruit, *J. Sci. Fd. Agric.*, 26, 1 (1975).
31. Gürses, Ö.L., Türk konservelerinde demir, kalay ve kurşun miktarları üzerinde araştırmalar, Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yay.: 611, Ankara, (1971).
32. Şentürk, A., Besinlerin nitelik kontrolünde atomik soğurma (absorpsiyon) spektroskopisinin uygulanışı, *Spektroskopi*, 1, 89 (1975).
33. Gürses, Ö.L., Seçkin, R., Türkiye'de imal edilen çeşitli sebze ve meyve konservelerinin demir, kurşun ve kalay miktarları üzerinde atomik

- absorbsiyon spektrometre ile araştırmalar, Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yıllığı, 26, 137 (1976).
34. Akpoyraz, M., Pamuk, F., Aktürk, M., Bazı konserve çeşitlerinde çinko, kurşun ve kalay tayini, Ankara Üniv. Tıp Fak. Mecmuası, 33, 387 (1980).
35. Özalp, M.N., Uzunismail, H., Bingöl, F., Meslek hastalıklarında kurşunun yeri, S.S.K. Genel Müd. Yay., No.: 322, Ankara, (1978).
36. Cameron, A.G., Hackett, D.R., Determination of copper in foods by atomic absorption spectrophotometry, J. Sci. Fd. Agric., 21, 535 (1970).
37. Dalton, E.F., Malonoski, A.J., Atomic absorption analysis of copper and lead in meat, JAOAC, 52, 1035 (1969).
38. Omurtag, A.C., Isı işlemleri uygulanarak kapalı kaplarda yapılan kutu konserveciliğı, teknolojik ve mikrobiyolojik muayene metotları, Ankara Üniv. Ecz. Fak. Yayınları, Sayı: 13, Ankara, (1966).
39. Brown, E.D., McGuckin, M.A., Wilson, M., Smith, J.C., Zinc in selected hospital diets, J. Am. Dietet. A., 69, 632 (1976).
40. McGary, A.D., Young, B., Quantitative determination of zinc, iron, calcium and phosphorus in the total diet market basket by atomic absorption and colorimetric spectrophotometry, J. Agric. Food Chem., 24, 539 (1976).
41. Gormican, A., Inorganic elements in foods used in hospital menus, J. Am. Dietet. A., 56, 397 (1970).
42. Murphy, E.W., Willis, B.W., Watt, B.K., Provisional tables on the zinc content of foods, J. Am. Dietet. A., 66, 345 (1975).
43. Freeland, J.H., Cousins, R.J., Zinc contents of selected foods, Research, 68, 526 (1976).

44. Brown, E.D., McGuchin, M.A., Wilson, M., Smith, C., Zinc in selected hospital diets, *J. Am. Dietet. A.*, 69, 632 (1976).
45. Haeflein, K.A., Rasmussen, A.I., Zinc content of selected foods, *J. Am. Diet. Assoc.*, 70, 610 (1977).
46. Goodman, M.A., Gilman, A., *The pharmacological basis of therapeutics*, 6th ed., The Macmillan Co., New York, (1966).
47. Barltrop, D., Khoe, H.E., The influence of dietary minerals and fat on the absorption of lead, *Sci. total environ.*, 6, 265 (1976).
48. Knelson, J.H., Problem of estimating respiratory lead dose in children, *Environ. Health Perspect.*, 7, 53 (1974).
49. Rosen, J.F., Trinidad, E.E., Significance of plasma lead levels in normal and lead-intoxicated children, *Environ. Health Perspect.*, 7, 139 (1974).
50. Moore, J.F., Goyer, R.A., Lead induced inclusion bodies : Composition and probable role in lead metabolism, *Environ. Health Perspect.*, 7, 121 (1974).
51. Muller, H.A., Stocker, E., Autoradiography of rat inclusions after lead injection, *Experientia*, 20, 379 (1964).
52. Carroll, K.G., Spinelli, F.R., Gayer, R.A., Electron probe microanalyzer localization of lead in kidney tissues of poisoned rats, *Nature*, 313, (1970).
53. Goyer, R.A., Lead and protein content of isolated inclusion bodies from kidneys of lead poisoned rats, *Lab. Invest.*, 22, 245 (1970).

54. Angle, C.R., McIntire, M.S., Red cell lead, whole blood lead, and red cell enzymes, *Environ. Health. Perspect.*, 7, 133 (1974).
55. Goyer, R.A., Lead toxicity - a problem in environmental pathology, *Amer. J. Pathol.*, 64, 167 (1971).
56. Barltrop, D., Smith, A., Lead in red blood cells, *Experientia*, 27, 92 (1971).
57. Harper, H.A., Review of physiological chemistry, 13th ed., Ch. 19, Lange Medical Publications, California, (1971).
58. Harrison, T.R., Principles of Internal Medicine, 8th ed., Ch. 87, McGraw-Hill Kogakusha, LTD., Tokyo (1977).
59. Guyton, A.C., Textbook of medical physiology, 4th ed., Ch. 65, W.B. Saunders Company, London, (1971).
60. White, A., Handler, P., Smith, E.L., Principles of Biochemistry, 5th ed., Ch. 48, McGraw-Hill Kogakusha, LTD., Tokyo, (1973).
61. Michaelson, I.A., Saverhoff, M.W., Animal models of human diseases : severe and mild lead encephalopathy in the neonatal rat, *Environ. Health Perspect.*, 7, 201 (1974).
62. Clasen, R.A., Hartmann, J.F., Coogan, P.S., Pandolfi, S., Laing, J., Becker, R.A., Experimental acute lead encephalopathy in the juvenile rhesus monkeys, *Environ. Health Perspect.*, 7, 175 (1974).
63. Krigman, M.R., Hogan, E.L., Effect of lead intoxication on the post-natal growth of the rat nervous system, *Environ. Health Perspect.*, 7, 187 (1974).

64. Silbergeld, E.K., Goldberg, A.M., *Hyperactivity : A lead induced behavior disorder, Environ. Health Perspect.*, 7, 227 (1974).
65. Carson, T.L., Van Gelder, G.A., Karas, G.G., Buck, W.B., *Development of behavioral tests for the assesment of neurologic effects of lead in sheep, Environ. Health Perspect.*, 7, 233 (1974).
66. Allen, J.R., Mowey, P.J., Suomi, S.J., *Pathobiological and behavioral effects of lead intoxication in the infant rhesus monkey, Environ. Health Perspect.*, 7, 239 (1974).
67. Cerklewski, F.L., Forbes, R.M., *Influence of dietary copper on Pb toxicity in the young male rat, J. Nutr.*, 107, 143 (1977).
68. De Ruiter, N., Seemayer, N., Manojlovic, N., *Einfluss von zink ionen auf die toxische wirkung von bleichlorid (PbCl<sub>2</sub>) untersucht an mausemakrophagen in vitro, Zbl. Bakt. Reihe B*, 164, 90 (1977).
69. Goyer, R.A., Rhyne, B.C, *Pathological effects of lead, Int. Rev. Pathol.*, 2, 2 (1973).
70. Perlstein, M.A., Attala, R., *Neurologic sequelae of plumbism in children, Clin. Pediatr.*, 5, 292 (1966).
71. Smith, H.D., *The sequeale of pica with and without lead poisoning, Am. J. Dis. Child.*, 105, 609 (1963).
72. Özalp, M.N., Bingöl, F., Ögüş, A., *Meslek hastalıklarında elementer zehirlenmeler, S.S.K. Genel Müdürlüğü Yayınları, No: 334, Ankara, (1978).*
73. Roth, H.P., Kirshgessner, M., *Zn Metalloenzyme activities, changes and biochemical aspects in Zn deficiency, Wld. Rev. Nutr. Diet.*, 34, 144 (1980).

74. Jones, J.W., Gajan, R.J., Boyer, K.W., Fiorino, J.A., Dry ash voltammetric determination of cadmium, copper, lead and zinc in foods, *JAOAC*, 60, 826 (1977).
75. List, G.R., Evans, C.D., Kwolek, W.F., Copper in edible oils, Trace amounts determined by AAS, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 438 (1971).
76. Crosby, N.T., Determination of metals in foods, *Analyst*, 102, 225 (1977).
77. Roschnik, R.K., The determination of lead in foods by atomic absorption spectrophotometry, *Analyst*, 98, 596 (1973).
78. Gorsuch, T.T., Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials, *Analyst*, 84, 135 (1959).
79. Middleton, G., Stuckey, R.E., The preparation of biological material for the determination of trace metals, *Analyst*, 78, 532 (1953).
80. Analytical Methods Committee, Notes on perchloric acid and its handling in analytical work, *Analyst*, 84, 214 (1959).
81. Gajan, R.J., Larry, D., Determination of lead in fish by atomic absorption spectrophotometry and by polarography. J. Development of the methods, *J. of the AOAC*, 55, 727 (1972).
82. Analytical Methods Committee, The Determination of Lead in Foodstuffs, *Analyst*, 79, 397 (1954).
83. Baetz, R., Kenner, C.T., Determination of heavy metals in foods, *J. Agr. Food Chem.*, 21, 436 (1973).



84. Analytical Methods Committee, Determination of small amounts of lead in organic matter by atomic-absorption spectrometry, *Analyst*, 100, 899 (1975).
85. Analytical Methods Committee, The use of 50 percent hydrogen peroxide for the destruction of organic matter (second report), *Analyst*, 101, 62 (1976).
86. Vijan, P.N, Wood, G.R., Semi-automated determination of lead by hydride generation and atomic absorption spectrophotometry, *Analyst*, 101, 966 (1976).
87. Westöö, G., A dithizone method for determining zinc in organic material, *Analyst*, 88, 287 (1963).
88. Bowen, H.J.M., Use of sodium and potassium nitrates for decomposing organic samples for elementary analysis, *Anal. Chem.*, 40, 969 (1968).
89. Sandell, E.B., *Colorimetric determination of traces of metals*, 3rd ed., Interscience Publishers, Inc., New York, (1959).
90. Cheng, K.L., Bray, R.H., Two specific methods of determining copper in soil and in plant material, *Anal. Chem.*, 25, 655 (1953).
91. Coleman, R.F., Comparison for analytical techniques of inorganic pollutants, *Anal. Chem.*, 46, 989 (1974).
92. Lisk, D.J., Recent developments in the analysis of toxic elements, *Science*, 184, 137 (1974).
93. Florence, E., Audsley, A.R.S., A method of treatment, prior to analysis for copper, in copper-supplemented feeds, *J. Sci. Fd. Agric.*, 29, 429 (1978).

94. Rogers, G.R., Collaborative study of atomic absorption spectrophotometric method for determining zinc in foods, *JAOAC*, 51, 1042 (1968).
95. Horwitz, W., Editor, Official methods of analysis of the association of official analytical chemists, Association of official analytical chemists, Washington, (1975).
96. Analytical Methods Committee, The Determination of lead, *Analyst*, 84, 127 (1959).
97. Joint FAO/WHO food Standart programme. Codex alimentarius commission list of maximum levels recommended for contaminants by the joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission First Series Ca-C, Fal 2, (1973).
98. Ekşi, A., Konserve kutularında korozyon olayı nedenleri, sonuçları, azaltılma olanakları, Bursa Gıda Kontrol, Eğitim ve Araştırma Enstitüsü Yayınları, No: 6, Bursa, (1976).
99. Ateş, N., Konserve tenekesi ve kutusu teknolojisi, T.C. Gıda-Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Gıda İşleri Genel Müdürlüğü, No: 7, Bursa, (1976).

## Ö Z G E Ç M İ Ş

1951 yılında Ankara'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Ankara'da yaptım. Eczacılık öğrenimimi H.Ü. Eczacılık Fakültesinde tamamladım. Mezun olduktan sonra, 1975 yılında, Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Gıda Işınlama Laboratuvarında araştırmacı olarak görev aldım. 1978 yılında H.Ü. Eczacılık Fakültesi Analitik Toksikoloji ve Bromatoloji Bilim Dalı'nda asistan olarak göreve başladım. Halen aynı görevdeyim.

