

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



EDİRNE BÖLGESİ SÜTLERİNDE
BAZI AĞIR METAL İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÜLAY ŞEREN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Bedri D. EMİR

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EDİRNE BÖLGESİ SÜTLERİNDE
BAZI AĞIR METAL İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÜLAY ŞEREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

29495

DANIŞMAN
PROF.DR. BEDRİ D. EMİR

EDİRNE-1993

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


EDİRNE BÖLGESİ SÜTLERİNDE
BAZI AĞIR METAL İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÜLAY ŞEREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ...09/07/1993. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

(İmza)
Prof. Dr.
Bedri D. EMİR
Danışman



(İmza)
Prof. Dr.
Mehmet İŞCAN



(İmza)
Yrd. Doç. Dr.
Hüseyin TOPALLAR




Prof. Dr. Cengiz KURTÖNÜR
Enstitü Müdürü



İÇİNDEKİLER

Sayfa No.

1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Sütün Tarihçesi	2
2.1.2. Türkiye'de İnek Sütü Üretimi ve Dünya Üretimindeki Yeri	3
2.2. Sütün Fiziksel Özellikleri	3
2.3. Sütün Bileşenleri	4
2.4. Süt Ürünleri	6
2.5. İnek Sütlerinde Ağır Metaller	7
2.5.1. İnek Sütlerinde Ağır Metal İçerikleri ve Kaynakları	7
2.5.2. İnek Sütlerindeki Ağır Metal İçerikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar ..	9
3. MATERYAL VE METOD	11
3.1. Örneklerin Alınması	11
3.2. Analiz Yöntemleri	11
3.2.1. Kuru Kütleme Yöntemi	12
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	14
4.1. Kuru Kütleme Çalışma Yöntemi	14
4.2. Spektrofotometrik Demir Tayini	15
4.2.1. o-Fenantrolin Metodu	15
4.3. Spektrofotometrik Bakır Tayini	18
4.3.1. Karbamat Metodu	18
4.4. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri ile Mangan Tayini	20
4.4.1. Atomik Absorbsiyon Metodu	20
4.5. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri ile Kurşun Tayini	22
4.5.1. Atomik Absorbsiyon Metodu	22
5. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	24
5.1. Demir Tayini Sonuçları	24
5.2. Bakır Tayini Sonuçları	24

5.3. Mangan Tayini Sonuçları	25
5.4. Kurşun Tayini Sonuçları	25
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	27
7. EKLER	28
EK-1. Demir Kalibrasyon Eğrisi Lineer Regresyon Sonuçları	28
EK-2. Demir Kalibrasyon Eğrisi	29
EK-3. Bakır Kalibrasyon Eğrisi Lineer Regresyon Sonuçları	30
EK-4. Bakır Kalibrasyon Eğrisi	31
EK-5. Mangan Kalibrasyon Eğrisi Lineer Regresyon Sonuçları	32
EK-6. Mangan Kalibrasyon Eğrisi	33
EK-7. Kurşun Kalibrasyon Eğrisi Lineer Regresyon Sonuçları	34
EK-8. Kurşun Kalibrasyon Eğrisi	35
EK-9. Demir Tayini Sonuçları	36
EK-10. Bakır Tayini Sonuçları	37
EK-11. Mangan Tayini Sonuçları	38
8. KAYNAKLAR	39
9. TEŞEKKÜR	42
10. ÖZGEÇMİŞ	43

ÖZET

Ağır metallerin insan sağlığına zararlı etkileri olduğu bilinmektedir. Bu zararlı etkiler her metal için belirli konsantrasyonlardan sonra ortaya çıkmaktadır.

Bu alışma, Edirne Bölgesinde üretilen sütlerde incelemeler yapılarak, içerdikleri ağır metal miktarının bulunması amacı ile yapılmıştır. Örneklerin alınmasındaki hassasiyet elde edilecek sonuçların geçerliliğini doğrudan doğruya etkileyeceğinden, bu konuya özellikle dikkat edilmiştir. Edirne Bölgesinde dört ayrı yerden beşer adet örnek alınarak, her bir örnekten üçer adet çözünürleştirme yapılmıştır. Daha sonra her örnekteki Fe ve Cu miktarları spektrofotometrik yöntemle, Pb ve Mn miktarları da atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin edilerek, elde edilen sonuçlar literatür bilgileri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Deneysel alışmalar sonucu, Edirne Bölgesi İnek sütlerinde ağır metal içerikleri üzerinde deneysel veriler oluşturulmuştur.

SUMMARY

This research has been carried out for the investigation of trace metal contents in the milks produced in Edirne Region of western Türkiye.

Experiments begun In July 1992. Samples are taken from different parts of the region and in each part five milk samples are taken from local producers. That made a total of 20 samples processed in this investigation.

Stock solutions are prepared from the milk samples according to dry ashing method, Fe, Cu concentrations are determined by spectrophotometer. Mn and Pb concentrations are determined by atomic absorption spectrometry.

Obtained results are evaluated by statistical analysis and final results are discussed in view of the published values.

Results of this research has shown that the samples have acceptable Mn ve Fe concentrations, no appreciable Pb content may be determined but Cu concentration is varying in large limits, so in some samples one may encounter Cu concentrations three even four fold exceeding the normal values.

This results rise doubt that some of the milk producers in the region may use copper containers without properly coated with tin for preserving milk. In the other hand, Cu may come from naturel and syntetic feedstocks used in the region for feeding the cows. The work will be extended to trace over the source of the Cu contamination in the milks of this region.

1. GİRİŞ

Süt , içinde bazı maddelerin kolloidal, bazı maddelerin emülsiyon, bazılarının moleküler ve iyon halinde dağılmaları ile oluşmuş polidispers bir sistem durumundadır. Bileşimine giren maddelerin bu çok birbirinden farklı bulunma şekilleri sütün bir çok özelliklerini tayin eder OYSUN (1987).

Süt yeni doğmuş bebeklerin beslenmeleri açısından oldukça önemli meme tarafından salgılanan likit bir yiyecektir. Genç organizmanın istediği tüm besin öğelerini, özellikle gelişme ve büyümede önemli rol oynayan protein ve mineral gibi yapı taşlarını içerir. Gelişmekte olan insanın beslenmesinde daima pek çok fonksiyona sahiptir. WATT ve MERRILL (1963).

Gelişmekte olan insanların beslenmesinde süt ve süt ürünlerinin dengeli beslenme açısından önemi, ihtiyaç duyulan besleyici madde bileşimlerinin yanında az gereksinim duyulan besin öğelerini yüksek miktarda içermesinden kaynaklanmaktadır.

Bu araştırmada Edirne Bölgesi sütleri üzerinde incelemeler yapılmış, kimyasal özelliklerine bağlı olarak genellikle sütün yapısında bulunan Mn, Cu, Fe metalleri yanında sütte bulunması muhtemel Pb metali miktarları, çeşitli analizler sonucunda bulunmuş, değişik süt örnekleri hem birbirleriyle hem de literatür bilgileri ile kıyaslanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Sütün Tarihçesi

Süt Prehistorik zamanlardan beri besin olarak kullanılmaktadır. Eski kaynaklarda süt, çoğu yerde yağ olarak tanımlanmıştı. M.Ö. 1400 ve 2000 yılları arasında yazılmış olan Hindu Veda isimli kitapta (Hindu dininin mukaddes kitabı, bazen Ahur Veda diye adlandırılır) süt, yiyecekler için kullanılan yağ olarak ifade edilmiştir. Bu ifadeler gösteriyor ki Prehistorik çağlarda bile sütün bir yağ kaynağı olduğu biliniyordu.

1619'da Bartoletus sütün bileşenlerinin sadece kesilmiş sütün katı kısmı, suyu ve süt kaymağından oluştuğunu kabul etmiş ve daha sonra 1633'te kesilmiş sütün suyunun evapore edilmesiyle de ham süt şekerinin elde edilebileceğini açıklamıştır, 1780'de Scheele gerçek süt şekerinin laktoz olduğunu kanıtlamış ve sütün bileşenlerini süt kaymağı, kazein, laktoz, biraz tuz ve su olarak sıralamıştır.

Bazı araştırmacılar, her ne kadar sütün bazı fonksiyonlarından proteini ayırsalar da, 1857'de Bouchard ilk kez kesinlikle sütün bir proteini olan laktalbumini tayin etmiştir. JOHNSON vd. (1971).

İlk eser element tayini ise demir elementinin incelenmesiyle olmuştur. JOHNSON vd. (1971).

1990'dan beri büyük bir hızla sütün yapısı açıklanmaya başlamıştır.

Sütün sanayi durumuna dönüşmesi çok yeni olup, başlangıcı 19.yüzyılın sonlarına doğrudur. Sanayileşmeyi; nüfusun şehirlerde yoğunlaşmasıyla aile sisteminin değişmesi başlatmış, gıda üretiminde ve muhafazasında

yeni teknolojik buluşların uygulanması, ileri düzeye çıkarmıştır. OYSUN (1987).

2.1.2. Türkiye’de İnek Sütü Üretimi ve Dünya Üretimindeki Yeri

Tarihi gelişim içinde izlediğimiz sütçülüğün çok eski çağlarda, Orta Asya’da Türkler tarafından geliştirildiği ve bir çok süt ürününün üretildiği bilinmektedir. Herodot, Türkler için "LAKTOFAGUS" (süt ile beslenen) adını vermiştir. Daha sonra Avrupa’lıların bu ürünleri öğrendiği gerçeğine karşın modern teknolojiye geçiş döneminde bu ilerlemeye paralel gelişme gösteremediğimizi, süt teknolojisinde çok geri kaldığımızı kabul etmeliyiz.

Türkiye Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) kayıtlarına göre süt hayvanı sayısı bakımından dünya ülkeleri arasındaki sıralamada ön sıralarda yer almakla beraber süt üretimi bakımından oldukça gerilerdedir. 1982-1984 yılları arasında dünyada 28. sırada bulunmakta olduğu açıklanmıştır. Bu çizgi genellikle korunmaktadır.

2.2. Sütün Fiziksel Özellikleri

Sütün kendine özgü karakteristik bir görünüşü, kokusu ve lezzeti vardır. Az çok yağı alınmış veya sulandırılmış süt kuvvetli beyaz rengini yitirir, mavimsi bir renk alır.

Sütün beyaz görünüşü ışığın kolloidal dağılım halindeki kazein ve kalsiyum fosfat tarafından yansıtılmasından, sütün sarı rengi ise riboflavin ve karotin (sarı pigment içerir)’den ileri gelir. KESKİN (1987).

Sütün tadı laktozdan dolayı hafif tatlımsıdır. Ayrıca sütte bulunan mineral maddeler de sütte tat dengesinin oluşumunda etkilidirler.

Sütün yoğunluğu, sütün bileşimine giren maddelerin çeşit ve miktarlarına bağlı olduğundan sabit değildir. Normal bir inek sütünün yoğunluğu bileşimine katılan çeşitli maddelerin ortak etkileri sonucunda ortalama olarak 15°C’de 1.032-1.034 arasındadır. OYSUN (1987).

2.3. Sütün Bileşenleri

Sütün bileşenleri su, yağ ve yağda çözünen maddeler, proteinler, karbonhidratlar, tuzlar, suda çözülmüş maddeler, gazlar ve enzimlerdir. KESKİN (1987).

TABLO 2.1. İnek Sütü Bileşenleri ve Yaklaşık Konsantrasyonları
(YÖNEY 1974, OYSUN 1987)

Bileşenler veya Bileşen Grupları	1 Litre Sütteki Konsantrasyon
1. SU	860-880 (g)
2. LİPİDLER (Emülsiyon fazda)	
a. Süt yağı (Karışık trigliseritlerin karışımı)	30-50 (g)
b. Fosfolipidler (Lesitin, sefalin, vd.)	0.3-0.5 (g)
c. Serebrozitler	44 (mg)
d. Steroller	0.1 (g)
e. Karotinoidler	0.05-0.4 (mg)
f. Vitamin A	0.04-0.84 (mg)
g. Vitamin D	0.03-5 (µg)
h. Vitamin E	0.2-13.2 (mg)
i. Vitamin K	0.035 (mg)
3. PROTEİNLER (Kolloidal Dispersiyonda)	
a. Kazein	24.8-31.6 (g)
b. β-Laktoglobulin	2.8-3.6 (g)
c. α - Laktalbumin	0.92-1.4 (g)
d. Albumin	0.25 (g)
e. Immunglobulin	0.8 (g)
f. Proteoz-Pepton	0.9 (g)
g. Diğer Albumin ve Globulinler	1.3 (g)
h. Yağ küreciği proteini	0.2 (g)
i. Enzimler	
1) Katalaz	
2) Peroksidaz	
3) Ksantin Oksidaz	
4) Fosfotaz	
5) Aldolaz	
6) Amilaz (α ve β)	
7) Lipaz ve Diğer Esterazlar	
8) Proteaz	
9) Karboanhidraz	
10) Salaz	

Bileşenler veya Bileşen Grupları	1 Litre Sütteki Konsantrasyon
4. ÇÖZÜNMÜŞ MADDELER	
a. Karbonhidratlar	
1) Laktoz	46-50 (g)
2) Glukoz	94-206 (mg)
3) Galaktoz	100 (mg)
4) Oligosakkaritler	100 (mg)
b. Anorganik ve Organik İyon ve Tuzlar	
1) Kalsiyum	370 (mg)
2) Magnezyum	75 (mg)
3) Sodyum	460 (mg)
4) Potasyum	1340 (mg)
5) Fosfatlar * (PO_4^{-3} olarak)	1080 (g)
6) Sitratlar (Sitrik Asit olarak)	1.95 (mg)
7) Klorürler	1060 (mg)
8) Bikarbonatlar	0.1-0.2 (mg)
9) Sülfatlar	0.1 (g)
10) Laktatlar	0.02 (g)
11) Formatlar	40 (mg)
12) Asetatlar	30 (mg)
13) Oksalatlar	20 (mg)
c. Suda Çözünen Vitaminler	
1) Tiamin	0.4 (mg)
2) Riboflavin	1.6-1.78 (mg)
3) Niasin	0.71-0.95 (mg)
4) Pridoksin	0.6 (mg)
5) Pantotenik asit	3.3-3.6 (mg)
6) Biotin	20-45 (μ g)
7) Folik asit	0.055-0.06 (mg)
8) Kolin	175 (mg)
9) B ₁₂ -Vitamini	0.0042-0.006 (mg)
10) İnozit	175 (mg)
11) Askorbik asit	12.5-20 (mg)

Bileşenler veya Bileşen Grupları	1 Litre Sütteki Konsantrasyon
d. Protein veya Vitamin Olmayan Azotlu Maddeler	
1) Amonyak	2-12 (mg)
2) Amino asitler	3.5 (mg)
3) Üre	193 (mg)
4) Kreatin ve kreatinin	15 (mg)
5) Ürik asit	7 (mg)
6) Adenin	1.38 (mg)
7) Urasil-4-Karboksilik asit	61.9 (mg)
8) Hippiirik asit	30-60 (mg)
9) İndikan	0.3-2 (mg)
10) Salik asit	200 (mg)
e. Gazlar (havayla temas etmiş sütte)	
1) Karbondioksit	100 (mg)
2) Oksijen	6 (mg)
3) Azot	15 (mg)
f. Fosforik Asit Esterleri	300 (mg)
g. Hormonlar	
1) Östrojen	117-173 (mg)
2) Kortikosteron	0.075-0.30 (mg)
5. ESER ELEMENTLER	
Genellikle yapıda yer alanlar : Rb, Li, Ba, Sr, Mn, Al, Zn, B, Cu, Fe, Co, I	
Arada sırada bulunanlar: Pb, Mo, Cr, Ag, Sn, Ti, V, F, Si.	
* Kısmen kolloidal dispersiyon	

2.4. Süt Ürünleri

2.4.1 Krema

Süt kendi haline bırakılırsa, yağın yoğunluğu daha düşük olduğundan, yağ kürecikleri yavaş yavaş yüzeyde toplanır ve krema katmanı meydana gelir.

2.4.2 Tereyağ

% 30-40 yağı bulunan kremadan üretilir. Tereyağ üretiminde krema, gerekirse nötrale ve pastörize edildikten sonra olgunlaşma (maturation) denilen bir mayalanmaya bırakılır, dondurulur ve yayıklanır.

2.4.3 Krema Peynirleri

Süte krema ilave edildikten sonra çöktürülen çok yağlı peynirlerdir.

2.4.4. Dondurma

Pastörize ve homojenleştirilmiş kremanın süt, süt tozu, şeker, kakaolu maddeler, meyva suları, kakao, çikolata, jelatin vb. katılarak dondurulmasıyla yapılırlar.

2.4.5 Kaymak

Yüz gramında en az 60 gram süt yağı içeren kremalara denir.

2.4.6. Yoğurt

Sütün yoğurt mayası ile pıhtılaştırılması sonucu elde edilen, ekşimsi tatda bir süt türevidir.

2.4.7. Peynir

Sütün maya ile pıhtılaştırılmasından elde edilen çökeleğin olgunlaşmasından meydana gelir. Temel olarak su, kazein, yağ ve kalsiyum fosfattan ibarettir.

2.4.8. Kefir, Kımız

Kefir, inek sütünün şişelerde, suda kabartılmış "kefir taneleri" veya özel laboratuvarların hazırladığı kültür mayası katılarak mayalanması ile elde edilen hafif alkollü ve gazlı (köpüren) bir içkidir.

Kısrak sütünden yapılan kefire de kımız denir.

2.5. İnek Sütlerinde Ağır Metaller

2.5.1. İnek Sütlerindeki Ağır Metal İçerikleri ve Kaynakları

Sütteki eser elementler, süt hayvanlarının yetiştiği topraklar üzerindeki bitkileri yemesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu elementleri çoğu toprak ve dolayısıyla bitki içermektedir. Her ne kadar sütte bulunan eser elementlerin ilk kaynağı yiyeceklerse de sudan (brom, flor), insektisidlerden ve ilaç artıklarından (arsenik, kurşun), cam kaplardan (silisyum), mandıralardaki ekipmanlardan ve metal kaplardan (bakır, demir, nikel, çinko)

gelerek süte geçen miktarlar, kantitatif olarak tayin edilebilmiştir. JOHNSON vd. (1971)

Sütte bulunan kurşun önemli olmaktadır. Kurşunun süte kontaminasyonu; endüstri tesislerinin çevresinden, araba egzozundan çıkan gazların bitkilere bulaşması, bu bitkileri süt hayvanının yemesi ve kurşun kalıntılarını süt geçirmesiyle olmaktadır. Gıda ile günde ancak 0.4-0.8 (mg) arası kurşun alımı zehirlenme belirtileri göstermektedir. OYSUN (1987)

Asidik ve alkali topraklarda son derece düşük gözlenen bakır volkanik kayalardan çıkan toprakta genellikle daha yüksektir. Her ne kadar bitkiler için gerekliyse de toprakta geçerli olan sınır 5-100 ($\mu\text{g/g}$) arasındadır. ALLEN vd. (1974). Sütün normal bir komponenti olan bakırın miktarı, stoklanan metal kaplar ve işlemler esnasında artabilir. ARCHIBALD (1958), MULDER vd. (1964).

Hayat fonksiyonları için gerekli olduğu kabul edilen ilk eser element demirdir. JOHNSON vd. (1971).

Demir çoğu toprağın en büyük komponentidir. Çok yaygın bir şekilde bulunsa da alkali topraklarda ve katı fosfatlarda düşük çözünürlüğünden dolayı yetersiz olabilir. ALLEN vd. (1974)

Sütte daima bulunan demir belli oranlardadır. Bu değerler, sağımdan sonra demir içeren metal kaplarla kontaminasyondan dolayı artabilir. ANTILA ve ANTILA (1970), DAHLBERG ve CARPENTER (1936).

Mangan, volkanik toprak ve kayalarda oldukça fazla miktarda bulunmaktadır. Genellikle hafif asidik topraktaki mangan miktarı yüksektir fakat buna karşın kuvvetli asidik kömürlerdeki miktar çok düşük olabilir. Yine

kalsiyumlu topraklarda mangan miktarı düşük gözlenmiştir. ALLEN vd. (1974).

Sütteki mangan miktarı, ek beslenme ile artabilir. Nitekim süt hayvanının doğumdan sonraki ilk sütünde mangan yüzdesi normal süte göre dahayüksek bulunmuştur. KIRCHGESSNER vd. (1967).

2.5.2. İnek Sütlerindeki Ağır Metal İçerikleri Üzerine

Yapılan Çalışmalar

İlk araştırmacılar sütte bakır miktarının ek besinlerle artmadığını bildirmişlerdir. MULDER vd. (1964).

Daha sonra DUNKLEY vd. (1968), besinlere $CuSO_4$ veya $Cu-EDTA$ ilavesiyle sütte bakır içeriğinin arttığını gözlemlemişlerdir.

ARCHIBALD (1949), Süt hayvanlarına zorla içirilen % 1'lik $CuSO_4$ çözeltisi sonucu, sütteki bakır miktarında litrede bir kaç μg 'lık bir artış görüldüğünü açıklamıştır.

FAVRETTO vd. (1987), Yedi eser elementi (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd, Pb); süt küllerini çözerek elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri ile tayin etmişlerdir. İnek sütündeki ağır metal miktarlarını, özellikle bebeklerin beslenmesi açısından önemi olan bazı süt ürünlerini de göz önüne alarak geniş bir şekilde incelemişlerdir.

LAVİ ve ALFASSİ (1990), Sütte ve kan serumundaki Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Se, Ti, V ve Zn konsantrasyonlarını nötron aktivasyon analizi ile tayin etmişlerdir.

Kan serumunda V ve Fe, sütte ise Zn ve Mo konsantrasyonlarını daha yüksek gözlemlemişlerdir.

KRELOWSKA (1990), Sütte kurşun, kadmiyum, demir, bakır ve çinkoyu tayin etmeyi hedeflemiştir. Bu amaçla bir kontrol bölgesi ve bir deneysel bölge seçmiştir. Kontrol bölgesi, daha çok tarımsal ve endüstri bölgesinden oldukça uzakta, deneysel bölge ise demir ve çelik üzerine çalışılan sanayi ve endüstri bölgesidir. Deneysel bölgeden alınan numunelerde demir, bakır ve çinko normal sınırlardayken, kurşun ve kadmiyum açısından kontrol bölgesine göre daha yüksek sonuçlarla karşılaşmıştır.

FAVRETTO vd. (1988), Üç yıl boyunca periyodik toplanan 45 inek sütü numunesinde, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri ile 11 eser element üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Cd ve Pb'u toksik elementler olarak ifade etmişlerdir.

HODGES ve PETERSON (1931), KEMMERER ve TODD (1931), Mangan üzerinde yaptıkları çalışmalarda, analitiksel değerlerde hepsi aynı fikirde birleşmişler ve mangan konsantrasyonunu, inek sütü için, litrede 20-30 (μg) arasında bildirmişlerdir.

KRAUSS ve WASHBURN (1936), JOHNSTON (1944), RUEGAMER vd. (1945), İnek sütlerindeki demir konsantrasyonunu 100-900 ($\mu\text{g/l}$) arasında gözlemlemişler ve demir miktarı artışını metal kaplarla kontaminasyonla açıklamışlardır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Örneklerin Alınması

Numune alınması çok önemli bir işlemdir. Elde edilecek sonuçların geçerliliği, numune alınırken gösterilen hassasiyete doğrudan bağlıdır.

Kimyasal analizler için numune alma işleminde kullanılan araç gereç çok temiz kuru olmalıdır. Sıvılar için kaplar, su ve yağ geçirmeyen uygun bir maddeden yapılmış olmalıdır. (cam, pas tutmayan bir metal veya uygun bir plastik maddesi) TSE (1977).

Numune alınması sırasında, sıvının homojen olması çok önem taşımaktadır. Homojen karışım elde etme imkanı olmuyorsa, kabın çeşitli yerlerinden toplam olarak en az 200 (ml) numune alınır. TSE (1977).

Alınan süt örnekleri hemen buzdolabına konmalı ve soğuduktan sonra üzerinde yapılacak işlemlere geçilmelidir. CLIFFORD (1965).

Bu çalışmada, Edirne Bölgesindeki (Edirne Merkez ve İlçeleri) inek sütlerinde belli bölgelerden örnekler alınmıştır. Örnek alınırken, seçilen bölgenin sanayi veya tarımsal alanda olmasına, E-5 karayoluna olan yakınlığına-uzaklığına dikkat edilerek, dört bölgeden beşer adet örnek alınmış ve her bir örnekten üçer adet çözünürleştirme yapılmıştır. Daha sonra bu numunelerde demir (Fe), bakır (Cu), mangan (Mn) ve kurşun (Pb) tayinleri yapılmıştır.

3.2. Analiz Yöntemleri

Alınan örneklerde ağır metal miktarları, spektrofotometrik yöntemle ve atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemiyle tayin edilmiştir.

Bu tayinler öncesinde alınan süt örneklerinden "kuru külleme" (dry ashing) yöntemiyle süt stok çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2.1. Kuru Külleme Yöntemi

Bu metod, tüm organik maddenin tamamen yanmasını ve bunu takiben mineral bileşenlerin HCl 'de çözünmesini içerir. Yanma olayı tercihen bir muffle fırında yapılır. Çünkü bunun kontrolü gaz beklere göre daha kolaydır. Bunun yanında, numuneler kolayca elde edilebildiği ve reaktif blankları genel olarak az olduğu için eser element çalışmalarında çok tercih edilir. ALLEN vd. (1974).

Buna rağmen bazı maddeler için düşük verim elde edilmiştir. GORSUCH (1959).

Düşük verimin nedeni uçma ve tutma mekanizmalarıdır. En önemli faktörler; yakma zamanı ve sıcaklığı, örneğin bileşimi ve krozenin yapısıdır.

Bütün non-metaller uçma kayıplarına maruzdurlar. Bu kayıplar tam yanmayı temin edebilecek en az sıcaklıkta yakma ile azaltılabilir. Sıcaklık 550 °C'nin altında olmalıdır. Bu yöntemde 500 °C'de üç saat külleme önerilmektedir.

Bazı metaller de buharlaşma ile kaybolabilirler. Özellikle civa ve selenyum için kuru külleme yöntemi kesinlikle uygun değildir. GORSUCH (1959).

Bazı metaller için de, kurşun gibi, örneğin niteliğine göre buharlaşma kayıpları olabilir. Bu konuda klorür içeriğinden şüphelenilmiş ve GORSUCH (1962) kayıpların klorür tipine bağlı olduğunu göstermiştir.

Buharlaşma kayıpları, lokal aşırı ısınmalarından kaynaklanan kabarmalardan dolayı daha şiddetli olur. Dolayısı ile, aşırı lokal ısınmalardan

kaçınılması gerekir. Örnekler tercihen muffle fırın içine soğuk konulmalı ve sıcaklık yavaşça artırılmalıdır.

Dikkat edilmesi gereken bir diğer husus da krozenin silis çeperleriyle kombinasyonu sayesinde özellikle Fe, Cu ve Zn gibi elementlerin uzun süreli silikat komplekslerinin oluşarak kayba uğramasıdır. Bu sebeple porselen kapsül ve kullanılan bütün malzemeler asitle yıkanmalıdır.

Bazı araştırmacıların belirttiği gibi, demir, alüminyum ve bor gibi spesifik elementler için beklenmeyen artışlar da görülebilir. Bu artışların nedeni muffle fırının iç yüzeyinden dolayı kontaminasyon olabilir ve dikkate alınması gerekir.

Kayıp ve kontaminasyonun en aza indirilebilmesi amacı ile fırın içinde yakmadan kaçınan yöntemler de ortaya çıkarılmış fakat geniş bir kabul görmemiştir.

Kuru külleme yöntemi avantajlarına ve net bir şekilde izlenebilir olmasına rağmen, çözeltilerin seçilmesi, hazırlanması maddenin yapısına ve tayin edilecek elementlere bağlı olduğu için universal olarak önerilemez.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kuru Kütleme Çalışma Yöntemi

Reaktifler :

- Hidroklorik asit, 1+1
- Nitrik asit, derişik

Prosedür :

- Suyu tamamen uçurulmuş süt örneği kuru kalıntısı, asitle yıkanmış porselen kapsül içinde tartılır.

- Bir muffle fırında 500 °C'de üç saat yakılır.

- Soğuduđunda 5 (ml) HCl ilave edilir.

- Üzeri bir saat camı ile kapatılarak 15 dakika buhar banyosunda ısıtılır.

- 1 (ml) HNO₃ eklenir, kuruluğa kadar buharlaştırılır ve 1 saat daha buhar banyosu üzerinde ısıtılarak silisi kaybetmesi sağlanır.

- 1 (ml) 1+1 HCl ilave edilir, kalıntı çözünene kadar çalkalanır, çift-destile su* ile 10 (ml)'ye tamamlanır ve tamamen çözünmesi için ısıtılır.

- 50 (ml)'lik balon jojeye mavi bant (No: 44) süzgeç kağıdından süzülür ve işaretime kadar tamamlanır.

- Blank da aynı yolla tayin edilir.

* Çift-destile su; 1(1) destile suya 200 (mg) KMnO₄ ve 100 (mg) KOH ilave etmek suretiyle iki kez destile edilerek laboratuvarında hazırlanmıştır.

4.2. Spektrofotometrik Demir Tayini

Literatürde demir için bazı kalorimetrik yöntemler açıklanmakla birlikte, sadece dört reaktif çok yaygın bir şekilde kullanılır. Bunlar :

- Demir (III) ile reaksiyon veren tiyosiyanat
- Demir (II) ile reaksiyon veren 2.2.-dipridil
- o-fenantrolin
- batofenantrolin

dir. Bunların tümü kontrollü koşullarda kantitatif hesaplamalar için uygun kırmızı kompleksler verir. ALLEN vd. (1974).

4.2.1. o-fenantrolin Metodu

4.2.1.1. Temel

Süt çözeltisinden kuru kütleme yöntemi ile elde edilen kül içerisindeki demir, asitle çözündürülerek çözeltiye alınır, hidroksilaminle demir indirgenir ve 1-10 fenantrolin ile demir iyonları kompleks bileşikler oluşturarak kırmızı renk verir.

Fosfatlar, krom, bakır, nikel, kobalt, çinko, civa, gümüş kadmiyum, bizmut, molibdat, sitrat, oksalat ve tartarat deneyde bozucu rol oynarlar. Kuvvetli yükseltgen maddeler hidroksilamin reaktifini parçaladıklarından bu gibi hallerde fazla miktarda hidroksilamin ilave edilmelidir.

4.2.1.2. Reaktifler

- Hidroklorik asit, derişik
- Sodyum asetat çözeltisi

350 (g) sodyum asetat 500 (ml) çift-destile suda çözülür ve litreye tamamlanır.

100 (ml) çift-destile suya 2 (ml) derişik hidroklorik asit ilave edilir ve pH-metrenin elektrodları bu çözeltinin içine daldırılır. Hazırlanan sodyum asetat çözeltisi büretten damla damla asitli suyun içine damıtılarak pH'ı 3.2-3.3. olacak şekilde ayarlanır. Bu titrasyon için 10 (ml) sodyum asetat çözeltisi ilave edilmelidir. Aksi halde ana sodyum asetat çözeltisine çift-destile su ilave

edilerek, 100 (ml) çift-destile su+ 2 (ml) hidroklorik asit için, 10 (ml) sodyum asetat çözeltisi ilavesiyle pH'ın 3.2-3.3 arasında olması sağlanmalıdır.

- Hidroksilamin hidroklorür çözeltisi

10 (g) hidroksilamin hidroklorür 100 (ml) çift-destile suda çözülür.

- 1,10-fenantrolin çözeltisi

0.12 (g) 1,10-fenantrolin 100 (ml) çift-destile su içinde 80 °C'de kaynatılmadan, karıştırılarak çözülür. Hazırlanan çözelti renkli şişede ve serin bir yerde saklanır.

- Stok standart demir çözeltisi, 0.2 (g/l)

0.2 (g) demir tozu tartılır ve litrelik balon jojeye konur. 20 (ml) 1/5 sülfürik asit ilave edilerek demir çözülür ve litreye tamamlanır.

- Çalışma standart demir çözeltisi, 0.01 (g/l)

Stok standart demir çözeltisinden 5 (ml) çekilerek 100 (ml)'lik balon jojeye konur ve çift destile su ile tamamlanır.

Çalışma standart çözeltisi, kullanılmadan önce yeni hazırlanmış olmalıdır.

4.2.1.3. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Tablo 4.1.'de çalışma standart demir çözeltisinden belli hacimler alınarak hazırlanan, bir seri standart demir çözeltileri ve konsantrasyonları görülmektedir.

Tablo 4.1. Demir Standart Çözeltileri

Standart Çözelti Numaraları	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
(10 mg/l) çalışma standart demir çözeltisi hacmi, (ml)....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hidroksil amin çözeltisi hacmi, (ml).....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sodyum asetat çözeltisi hacmi, (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1,10 - fenantrolin çözeltisi hacmi, (ml).....	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Çift-destile su hacmi (ml)	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69
Sonuç demir konsantrasyonu (mg/l)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0

Bu şekilde hazırlanan standart çözeltiler, 15 dakika tam rengin çıkması için beklenir ve 510 (nm)'de spektrofotometreden okumalar sonucu demir kalibrasyon eğrisi çizilir. Demir kalibrasyon eğrisi çizimi sonuçları Ek-1 ve Ek-2'de görülmektedir.

4.2.1.4. Çalışma Yöntemi

Kuru kütleme yöntemiyle hazırlanan süt stok çözeltilerindeki demir miktarı 1,10-fenantrolin metoduyla spektrofotometrik olarak tayin edilir.

Bu deneyde 0.02-4 (mg) arası demir hassas bir şekilde tayin edilebilir. Numunede 2 (mg/l)'den daha az demir olması halinde 50 (ml) numune alınır, 100 (ml)'lik balon jöjeye konur. Üzerine 1 (ml) hidroksilamin çözeltisi, 10 (ml) sodyum asetat çözeltisi ve 10 (ml) 1,1 o-fenantrolin çözeltisi ilave edilerek, çift-destile su ile 100 (ml)'ye tamamlanır. Onbeş dakika, tam rengin çıkması için beklenir. Spektrofotometrede 510 (nm)'de alınan absorbans değerlerinden faydalanarak, her bir örnek çözelti için; kalibrasyon eğrisinin denkleminde, içerdiği demir miktarı (ppm) cinsinden hesaplanır.

Eğer seyreltme yapılmışsa, bulunan değerlerin seyrelme oranları ile çarpılması gerekir.

NOT : Blank çözeltisi de aynı yöntemle hazırlanır ve 510 (nm)'de absorbansı okunur.

4.3. Spektrofotometrik Bakır Tayini

Bakır pek çok organik bileşikle renkli kompleksler oluşturur. Fakat bu reaksiyonların çoğu zordur. Burada kullanılan, sodyum dietilditiokarbamatla bakır arasındaki reaksiyondur.

Bu reaksiyon pH 8.5'ta gerçekleşir. Oluşan bakır kompleksi stabildir.

Renk sulu çözeltide gözlenebilir fakat kompleksin çözünürlüğü yüksek değildir ve bakır miktarı yüksek olursa çökebilir. ALLEN vd. (1974).

4.3.1. Karbamat Metodu

4.3.1.1. Temel

Süt çözeltisinden kuru kütleme yöntemi ile elde edilen çözeltide bulunan bakır, sodyum dietilditiokarbamatla kahverengi-sarımsı kompleks verir.

Çinko, kurşun ve bazı katyonlar aynı madde ile beyaz renkli bulanıklıklar meydana getirirler. Eğer çözeltide bakırın 50 katından fazla demir varsa, kahverengi demir kompleksi, bakırın rengini örter. Demir, kalsiyum ve fosfattan dolayı karışıklık, sitrik asit ilavesiyle önlenir.

4.3.1.2. Reaktifler

- Sodyum dietilditiokarbamat çözeltisi

1 (g) sodyum dietilditiokarbamat, bir miktar çift-destile suda çözüldükten sonra litreye tamamlanır.

- Stok standart bakır çözeltisi, 0.1 (g/l)

0.1 (g) bakır tozu tartılır. 1/1 oranında seyreltilmiş 6 (ml) nitrik asit ilave edilir. Bakırın tamamı çözününce 1(ml) derişik sülfürik asit ilave edilir. Isıtılarak asitler uçurulur. Soğutulup, çift-destile su ile çözülür ve 1 (l)'lik balon jojeye alınıp, litreye tamamlanır.

- Çalışma standart bakır çözeltisi, 0.005 (g/l)

Stok standart bakır çözeltisinden 5 (ml) çekilip, 100 (ml)'lik balon jojeye konur ve çift-destile su ile işaretine kadar tamamlanır.

4.3.1.3. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Tablo 4.2.'de çalışma standart bakır çözeltisinden belli hacimler alınarak hazırlanan, bir seri standart bakır çözeltileri ve konsantrasyonları görülmektedir.

Tablo 4.2. Bakır Standart Çözeltileri

Standart çözelti numaraları	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
(5 mg/l) Çalışma standart bakır çözeltisi hacmi, (ml).....	1	4	7	10	13	16	19	22	27	30
Sodyum dietilditiokarbamat hacmi, (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Çift -destile su hacmi (ml).....	94	91	88	85	82	79	76	73	68	65
Sonuç bakır konsantrasyonu (mg/l).....	0.05	0.2	0.35	0.5	0.65	0.8	0.9	1.1	1.3	1.5

Tablo 4.2.'de görüldüğü şekilde hazırlanan bakır standart çözeltilerinin 420 (nm)'de spektrofotometrik okumalar sonucu bakır kalibrasyon eğrisi çizilir. Bakır kalibrasyon eğrisi çizimi sonuçları Ek-3 ve Ek-4'de görülmektedir.

4.3.1.4. Çalışma Yöntemi

Kuru külleme yöntemiyle hazırlanan süt stok çözeltilerindeki bakır miktarı karbamat metoduyla spektrofotometrik olarak tayin edilir.

Bu deneyde, 100 (ml) veya 100 (ml)'ye seyreltilmiş numuneye, 5 (ml) sodyum dietilditiokarbamat ilave edilerek, iyice karıştırıldıktan sonra en az beş dakika bekletilir. Spektrofotometrede 420 (nm)'de hazırlanan numunelerin okunan absorban değerlerinden faydalanarak her bir örnek çözelti için; kalibrasyon eğrisinin denkleminde, içerdiği bakır miktarı (ppm) cinsinden hesaplanır.

Eğer seyreltme yapılmışsa, bulunan değerlerin seyreltme oranı ile çarpılması gerekir.

NOT : Blank çözeltisi de aynı yöntemle hazırlanır ve 420 (nm)'de absorbanı okunur.

4.4. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri (AAS) ile Mangan Tayini

4.4.1. Atomik Absorbsiyon Metodu

4.4.1.1. Temel

Süt çözeltisinden kuru kütleme yöntemi ile elde edilen örnek çözelti, atomizerde atomlarına ayrıldıktan sonra, örnekteki manganın 279.5 (nm)'de absorbladığı radyasyon miktarından, örnek çözelti içindeki mangan miktarı bulunur.

4.4.1.2. Reaktifler

- Stok standart mangan çözeltisi, 0.1 (g/l)

0.288 (g) potasyum permanganat, 3 (ml) sülfürik asit içeren 100 (ml) çift-destile suda çözülür ve rengi gidene kadar monosodyum sülfid damlatılır. Kükürt dioksidin uzaklaşması için kaynatılır, soğutulur ve çift-destile su ile litreye tamamlanır.

4.4.1.3. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Tablo 4.3.'de stok standart bakır çözeltisinden çekilen belli hacimler sonunda hazırlanan mangan standart çözeltileri ve konsantrasyonları görülmektedir.

Tablo 4.3. Mangan Standart Çözeltileri

Standart çözelti numaraları	I	II	III	IV
(100 mg/l) Stok standart mangan çözeltisi hacmi, (ml)	0.05	0.2	0.5	0.8
Çift-destile su hacmi (ml).....	99.95	99.8	99.5	99.2
Sonuç mangan konsantrasyonu (mg/l).....	0.05	0.2	0.5	0.8

Tablo 4.3.'te görüldüğü şekilde hazırlanan mangan standart çözeltilerinin 279.5 (nm)'de atomik absorbsiyon spektrofotometri yöntemiyle

okunması sonucu kalibrasyon eğrisi çizilir. Mangan kalibrasyon eğrisi çizimi sonuçları Ek-5 ve Ek-6'da görülmektedir.

4.4.1.4. Çalışma Yöntemi

Kuru kütleme yöntemi ile hazırlanan süt stok çözeltilerindeki mangan miktarı AAS ile tayin edilir. Önce hazırlanan standart mangan çözeltilerinin 279.5 (nm)'de absorbanları okunur, kalibrasyon eğrisinin çizilmesinden sonra da örnek çözeltiler okunarak, direkt (ppm) cinsinden içerdikleri mangan miktarları bulunur.

Eğer seyreltme yapılmışsa, bulunan değerler seyrelme oranı ile çarpılır.



4.5. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri (AAS) ile Kurşun Tayini

4.5.1. Atomik Absorbsiyon Metodu

4.5.1.1. Temel

Süt çözeltisinden kuru küllendirme yöntemi ile elde edilen örnek çözelti, atomizerde atomlarına ayrıldıktan sonra, örnekteki kurşunun 283 (nm)'de absorbladığı radyasyon miktarından, örnek çözelti içindeki kurşun bulunur.

4.5.1.2. Reaktifler

- Stok standart kurşun çözeltisi, 2 (g/l)

3.197 (g) kurşun nitrat, 100 (ml) nitrik asit çözeltisi ve 100 (ml) su karışımından çözülür. Çözelti çift-destile su ile litreye tamamlanır.

- Çalışma standart kurşun çözeltisi, 0.1 (g/l)

Stok standart kurşun çözeltisinden 5 (ml) çekilerek 100 (ml)'lik balon jöjeye konur ve çift-destile su ile işaretime kadar tamamlanır.

4.5.1.3. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Tablo 4.4.'te çalışma standart kurşun çözeltisinden belli hacimler çekilerek hazırlanan kurşun standart çözeltileri ve konsantrasyonları görülmektedir.

Tablo 4.4. Kurşun Standart Çözeltileri

Standart çözelti numaraları	I	II	III
(100 mg/l) çalışma standart kurşun çözeltisi hacmi, (ml)	1	3	5
Çift-destile su hacmi, (ml).....	99	97	95
Sonuç kurşun konsantrasyonu, (mg/l).....	1	3	5

Tablo 4.4.'te görüldüğü gibi hazırlanan kurşun standart çözeltilerinin 283 (nm)'de atomik absorbsiyon spektrofotometri ile okunması sonucu kalibrasyon eğrisi çizilir. Kurşun kalibrasyon eğrisi çizimi sonuçları Ek-7 ve Ek-8'de görülmektedir.

4.5.1.4. Çalışma Yöntemi

Kuru kütleme yöntemine göre hazırlanmış olan süt stok çözeltilerindeki kurşun miktarı AAS ile tayin edilir. Hazırlanan standart mangan çözeltilerinin 283 (nm)'de absorbanlarının okunup, kurşun kalibrasyon eğrisinin çizilmesinden sonra, örnek çözeltilerin okumaları yapılır ve direkt (ppm) cinsinden içerdikleri kurşun miktarları bulunur.

Eğer seyreltme yapılmışsa, bulunan değerler seyrelme oranı ile çarpılmalıdır.



5. DENEY SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tüm deney sonuçları literatürde verilen bilgilerle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

5.1. Demir Tayini Sonuçları

Demir bitki ve hayvanlarda elektron transferi prosesinde gerekli olan porfirin pigmentinde bulunur. Bazı oksidazlarda da aktiftir ve klorofil sentezlerinde gerekli olduğu göz önüne alınmalıdır. ALLEN vd. (1974).

Demir iyonları vücut için Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından zararlı görülmemiştir. WHO (1991).

Tıbbi düşüncelere göre demir, akciğer fonksiyonlarını zayıflatmayan zararsız bir tümöre benzetilebilir. ELKINS (1959).

ELKINS (1959), demiri non-toksik olarak tanımlamıştır.

Buna rağmen demir karbonil, Fe (CO₅) oldukça yüksek toksisiteye sahip bir likittir. ELKINS (1959).

İnek sütlerinde normal demir miktarı 600 (µg/l)'dir. RENNER (1974).

Bu çalışmada, alınan örneklerin içerdiği demir miktarları, bazılarında bu oran etrafındayken, bazılarında da bu oranın epey üstündedir.

Ek-9'da Edirne Bölgesinden alınan inek sütlerindeki demir sonuçları görülmektedir.

5.2. Bakır Tayini Sonuçları

Bakır özellikle oksidasyon prosesleriyle bağlantılı olan bitkilerdeki bazı enzim sistemlerini harekete geçirir. Bu da hayvanlar için gereklidir. Bununla beraber, bakırın fazlası zararlı olabilir ve bakır filizlerinin bulunduğu ve çalışıldığı yerlerde kirlilik ortaya çıkar. Bakır ayrıca büyük ölçüde mantar

ilacı ve insektisid olarak ve metalurjide seramik endüstrisinde kullanılır. Bu da özellikle su için toksiktir. ALLEN vd. (1974).

Bakır insan sağlığına zararlı toksik maddeler arasındadır. ELKINS (1959), bakır tuzlarının zehirli olduğunu bildirmiştir.

İnek sütlerinde normal bakır miktarı 110 ($\mu\text{g/l}$)'dir. RENNER (1974).

Bu çalışmada, incelenen tüm örneklerdeki bakır miktarının bu orandan daha fazla olduğu görülmüştür. Yapılan deneylerin sonuçları Ek-10'da yer almaktadır.

5.3. Mangan Tayini Sonuçları

Fizyolojik olarak incelenen manganın sistemik zehirlenmeye, sinir sisteminde hasara sebep olduğu bulunmuştur. MORRIS (1967).

İnek sütlerinde normal mangan 50 ($\mu\text{g/l}$)'dir. RENNER (1974).

Edirne Bölgesi, inek sütlerinde yapılan çalışmalarda, alınan örneklerdeki mangan miktarları bu oranda ve bu oranın biraz üstünde bulunmuştur. Mangan tayini sonuçları Ek-11'de görülmektedir.

5.4. Kurşun Tayini Sonuçları

MANAHAN (1990) tarafından, toksik olarak tanımlanan kurşunun, bağı dokularında biriktiği ifade edilmiştir.

Kurşun bileşiklerinin toksisitesinde birkaç faktör etkili olmaktadır. Bunların arasında, vücut sıvılarında çözünürlükleri, vücut ısılarıyla karışım zamanlarının uzunluğu, absorblanabilirlikleri, sistemik sirkülasyonda bulunabilirliği sayılabilir. Kurşun, sistemik sirkülasyonda yer aldığından sadece toksik olarak tanımlanır. Eğer vücutta depolanırsa, tehlikeli olmaya başlar ve fazla miktarda kurşun karşısında vücut güvenliği tehlikeye girer. MORRIS (1967).

Kurşunun zararlı etkileri, sindirim sistemi bozuklukları, kansızlık, aşırı zayıflama, sinir sisteminde hasar olarak sayılabilir. Kurşun gerçek bir elementel zehirdir ve kurşun zehirlenmesi Plumbizm denilen ölümcül bir hastalığa sebep olmaktadır. ELKINS (1959).

WHO standartlarına göre insan sağlığına zararlı bir maddedir.

İnek sütlerinde normal kurşun miktarı 50 ($\mu\text{g/l}$)'dir. RENNER (1974).

Edirne Bölgesi inek sütlerinde yapılan çalışmalarda, alınan örneklerdeki kurşun miktarı, okunabilen en düşük absorbanza karşılık gelen kurşun konsantrasyonunun altında kaldığından "eser" olarak nitelendirilmiştir.

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Edirne Bölgesi sütlerinde yapılan çalışmalar sonucunda bulunan Fe, Cu, Mn, Pb tayinlerinde, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında, Fe ve Mn için kabul edilebilen sınırlar dahilinde konsantrasyonlar bulunmuştur.

Bakır tayini sonuçlarında, Edirne Bölgesi sütlerinde literatür değerlerini aşan konsantrasyonlarda Cu olduğu saptanmıştır. Toksik etkili bakır elementinin sütteki konsantrasyonunun kaynağı yem veya sütlerin sağıldığı kaplar olabilir. Çalışmamızda bu konu açıklığa kavuşmamış olup bu olgu üzerine daha belirleyici çalışmaların yapılması gerekir.

Kurşun tayini sonuçları literatür değerlerinden düşük bulunmuştur. Bu sevindirici bir bulgudur. Pb içeriğinin düşük olması, muhtemelen Pb katkılı benzin kullanılan trafikten uzak olunmasından ileri gelmektedir.

Bu çalışma bir başlangıç çalışması niteliğindedir ve çalışma sonuçları daha ileri araştırmaların gerektiği şeklindedir. Araştırmalara daha çok sayıda örnek alarak devam edilmelidir. İncelemeler yıl ve mevsimler olarak periyodik şekilde yapılmalıdır. Alınan örnekler doğrudan sağılan süt ve süt sağma kabından alınan sütler şeklinde genişletilmelidir. Ayrıca hayvan beslenmesinde kullanılan özellikle suni yemler ve küspeler de incelenmeli, böylelikle besin zincirinde ağır metal kaynakları daha belirgin bir şekilde ortaya konulmaya çalışılarak, önleyici yöntemler önerilmelidir.

Bu konuda çalışmamız devam edecektir. Tüm ülkemiz ve sağlıklı besin ürünleri üretimi için, tüm gücümüzü kullanmamız gerektiği düşüncesini paylaşıyoruz.

7. EKLER

EK-1

DEMİR KALİBRASYON EĞRİSİ

LİNEER REGRESYON SONUÇLARI

$$Y=A_0+A_1 *X$$

UYDURULMUŞ POLİNOM KATSAYILARI

$$A_0 = - 0.0149600$$

$$A_1 = 0.200545$$

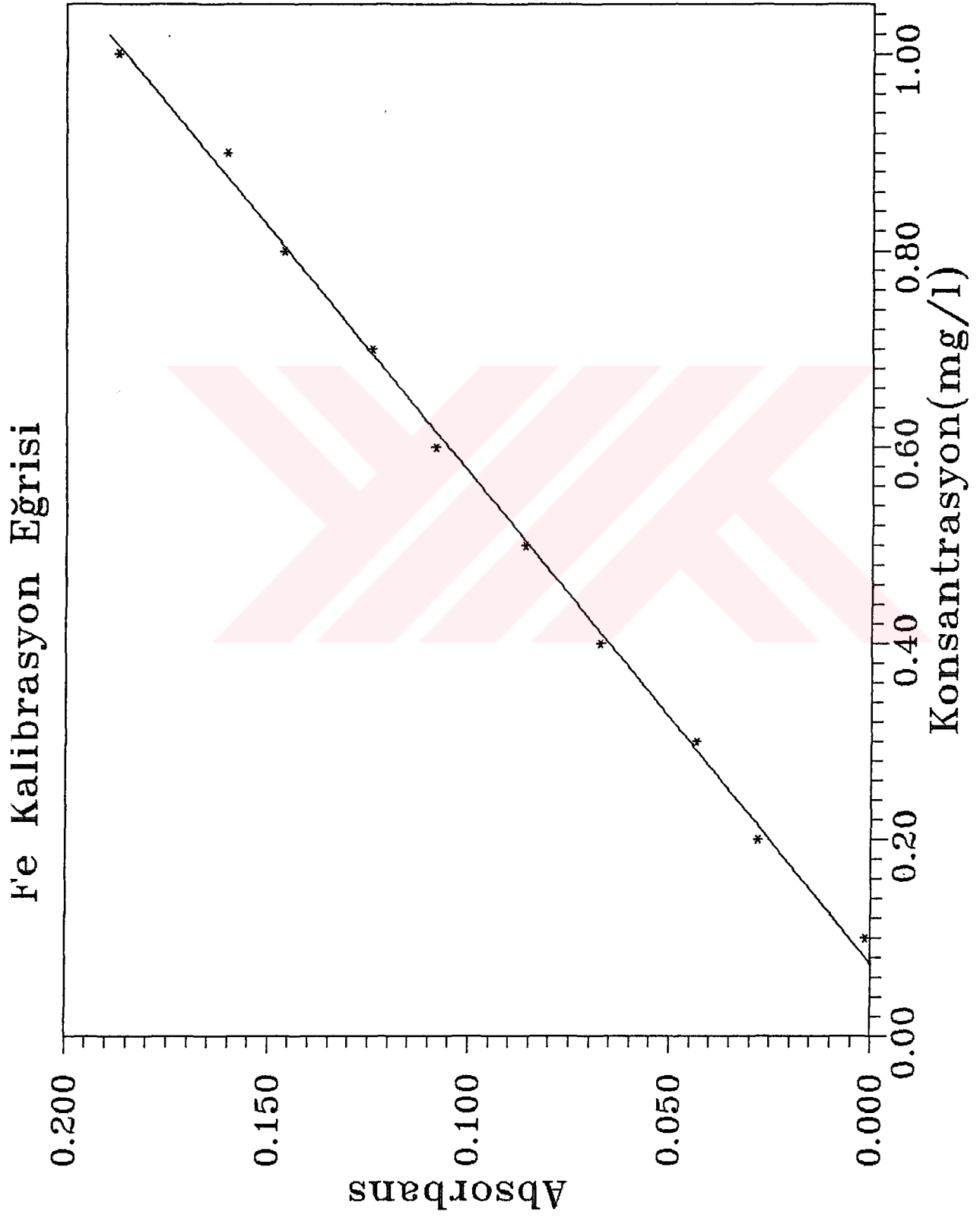
VERİ	X	DENEYSEL Y	HESAPLANAN $Y=\hat{Y}$
1	0.1	0.0013	0.0050
2	0.2	0.280	0.0251
3	0.3	0.0435	0.0452
4	0.4	0.0674	0.0652
5	0.5	0.0862	0.0853
6	0.6	0.1086	0.1053
7	0.7	0.1242	0.1254
8	0.8	0.1464	0.1454
9	0.9	0.1604	0.1655
10	0.1	0.1874	0.1855

$$\text{KORELASYON KATSAYISI} = 0.998898477$$

$$\text{KARELERİN TOPLAMI} = 0.0000732185$$

$$\text{UYGUNLUK KRİTERYUMU} = 0.998898478$$

EK-2



EK-3

BAKIR KALİBRASYON EĞRİSİ

LİNEER REGRESYON SONUÇLARI

$$Y=A_0+A_1 *X$$

UYDURULMUŞ POLİNOM KATSAYILARI

$$A_0 = -0.00161468$$

$$A_1 = 0.0946822$$

VERİ	X	DENEYSEL Y	HESAPLANAN $Y=\hat{Y}$
1	0.5	0.0039	0.0041
2	0.20	0.0159	0.0193
3	0.35	0.0357	0.0337
4	0.50	0.0475	0.0481
5	0.65	0.0635	0.0626
6	0.80	0.0787	0.0770
7	0.90	0.0912	0.0866
8	1.10	0.1074	0.1058
9	1.30	0.1207	0.1251
10	1.50	0.1433	0.1433

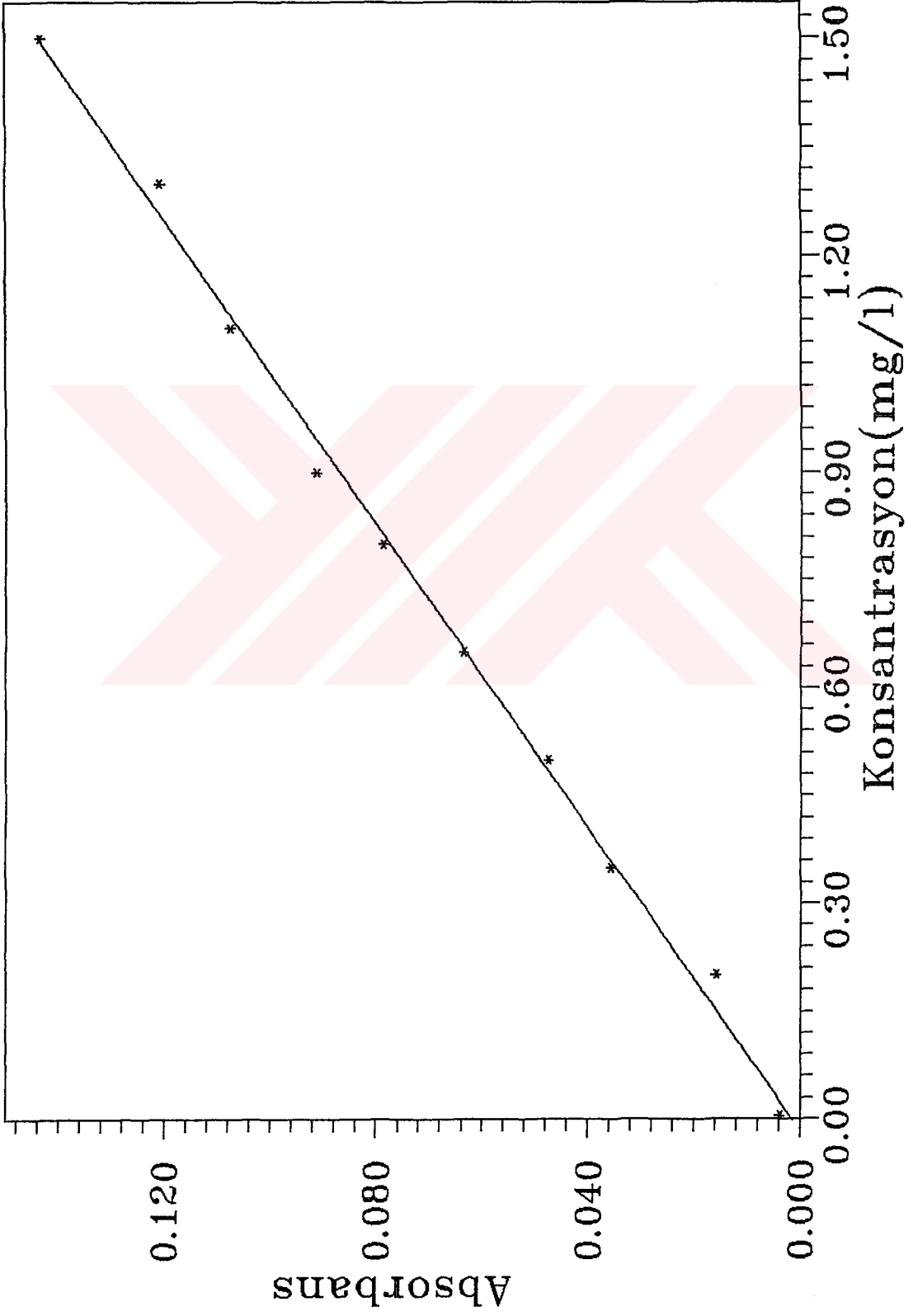
$$\text{KORELASYON KATSAYISI} = 0.99829784$$

$$\text{KARELERİN TOPLAMI} = 0.0000642263$$

$$\text{UYGUNLUK KRİTERYUMU} = 0.998297841$$

EK-4

Bakır Kalibrasyon Eğrisi



EK-5

**MANGAN KALİBRASYON EĞRİSİ
LİNEER REGRESYON SONUÇLARI**

$$Y=A_0+A_1 *X$$

UYDURULMUŞ POLİNOM KATSAYILARI

$$A_0 = - 0.00161468$$

$$A_1 = 0.0946822$$

VERİ	X	DENEYSEL Y	HESAPLANAN $Y=\hat{Y}$
1	0.05	0.005	0.0047
2	0.20	0.011	0.0112
3	0.50	0.024	0.0240
4	0.80	0.037	0.0369

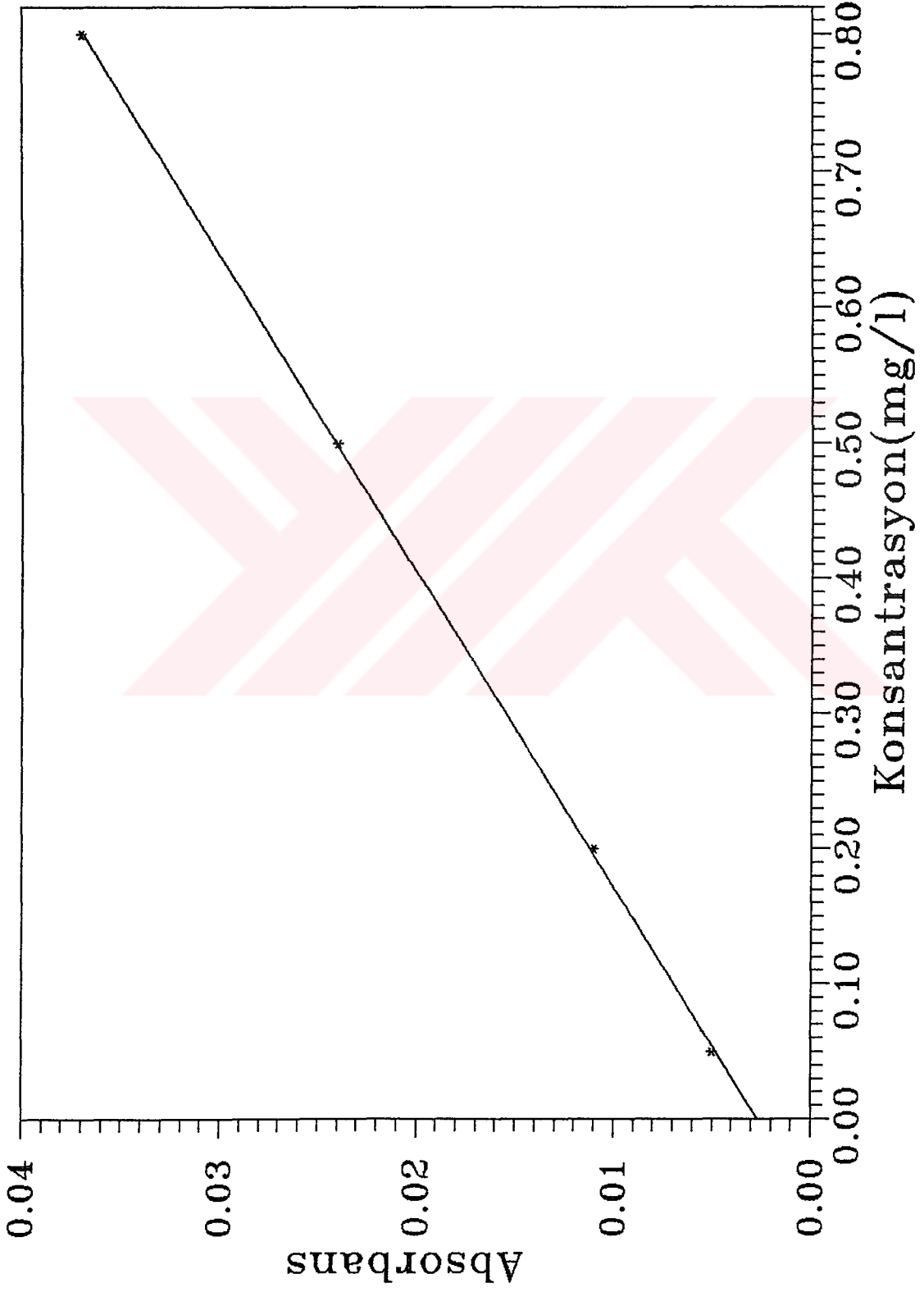
$$\text{KORELASYON KATSAYISI} = 0.99991647$$

$$\text{KARELERİN TOPLAMI} = 0.000000101695$$

$$\text{UYGUNLUK KRİTERYUMU} = 0.999916469$$

EK-6

Mangan Kalibrasyon Eğrisi



EK-7

KURŞUN KALİBRASYON EĞRİSİ

LİNEER REGRESYON SONUÇLARI

$$Y=A_0+A_1 *X$$

UYDURULMUŞ POLİNOM KATSAYILARI

$$A_0 = - 0.000583333$$

$$A_1 = 0.00375$$

VERİ	X	DENEYSEL Y	HESAPLANAN $Y=\hat{Y}$
1	1	0.003	0.00316667
2	3	0.011	0.0106667
3	5	0.018	0.0181667

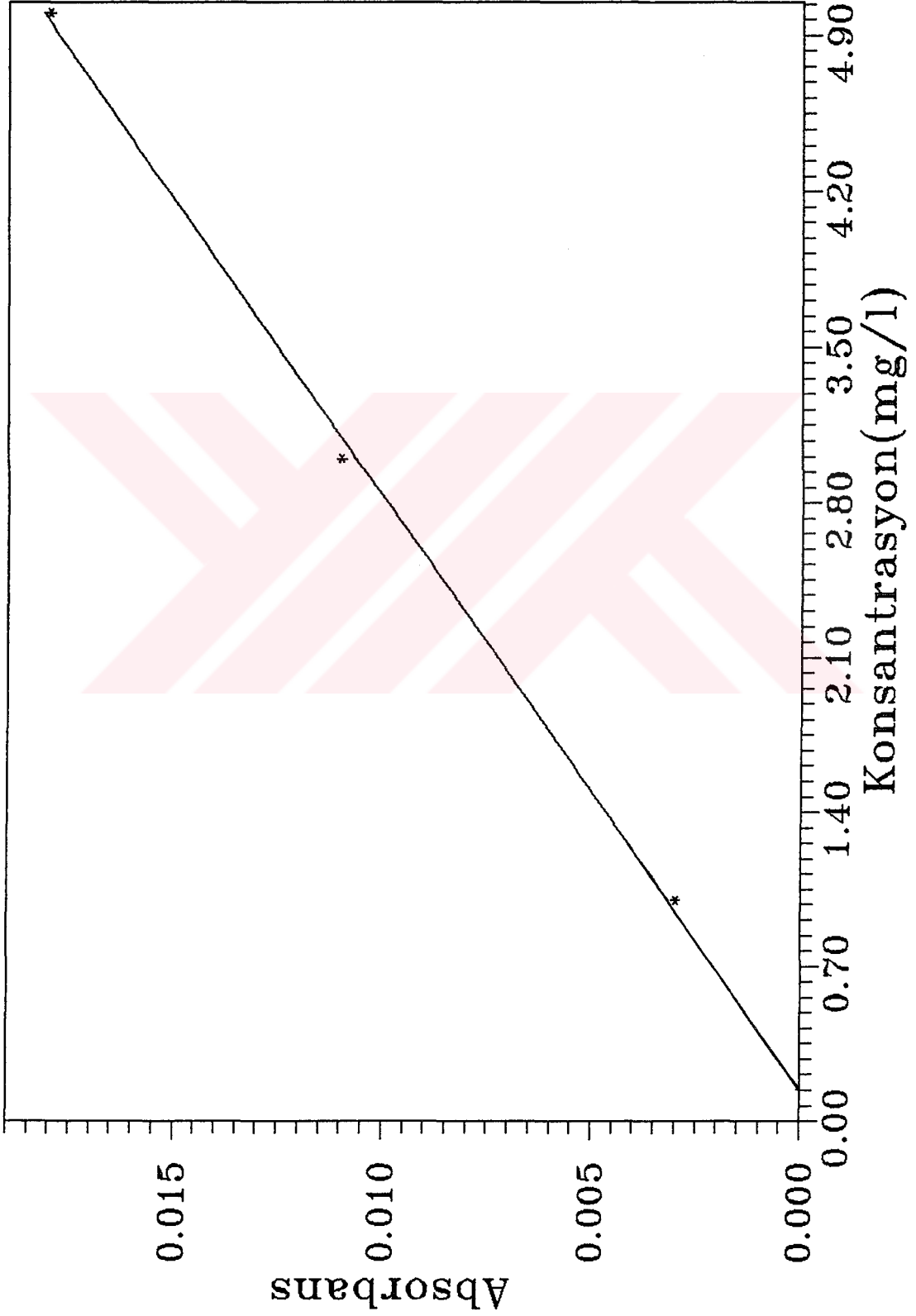
$$\text{KORELASYON KATSAYISI} = 0.99926081$$

$$\text{KARELERİN TOPLAMI} = 0.000000166667$$

$$\text{UYGUNLUK KRİTERYUMU} = 0.999260081$$

EK-8

Kurşun Kalibrasyon Eğrisi



EK-9

Demir Tayini Sonuçları (µg/l)

Süt Örnekleri	I	II	III	\bar{X}	% 95 güvenirlilik sınırı
1	922	928	918	922	± 5.03
2	-	-	-	-	-
3	453	445	451	449	± 4.16
4	515	521	517	517	± 3.05
5	687	681	695	687	± 7.02
6	1016	1008	1014	1012	± 4.16
7	-	-	-	-	-
8	1044	1038	1046	1042	± 4.16
9	1279	1281	1273	1279	± 1.52
10	1973	1965	1975	1971	± 5.29
11	900	906	914	906	± 7.02
12	1265	1273	1271	1269	± 4.16
13	673	681	675	676	± 4.16
14	324	318	320	320	± 3.05
15	1493	1485	1479	1485	± 7.02
16	1251	1243	1245	1246	± 4.16
17	1686	1678	1680	1681	± 4.16
18	729	751	737	739	± 11.13
19	1562	1554	1570	1562	± 8
20	1000	994	996	998	± 5.29

EK-10

Bakır Tayini Sonuçları (µg/l)

Süt Örnekleri	I	II	III	\bar{X}	% 95 güvenirlilik sınırı
1	307	252	265	274	± 28.74
2	1532	1478	1490	1500	± 28.35
3	358	354	442	384	± 49.69
4	307	312	295	304	± 8.73
5	193	185	206	194	± 10.59
6	299	252	265	272	± 24.26
7	578	527	573	559	± 28.11
8	945	1009	979	977	± 32.02
9	742	764	755	753	± 11.06
10	1237	1241	1228	1235	± 6.65
11	358	307	366	343	± 32.00
12	1025	996	1009	1010	± 14.52
13	633	607	628	622	± 13.79
14	2356	2339	2297	2330	± 30.36
15	468	438	451	452	± 15.04
16	1811	1765	1786	1787	± 23.02
17	1271	1279	1262	1270	± 8.50
18	413	358	375	382	± 28.16
19	472	468	438	459	± 18.58
20	1693	1634	1659	1662	± 29.61

EK-11

Mangan Tayini Sonuçları (µg/l)

Süt Örnekleri	I	II	III	\bar{X}	% 95 güvenirlilik sınırı
1	36	34	38	36	± 2.51
2	24	26	29	26	± 2.51
3	21	24	31	25	± 5.13
4	3	3	0.8	2	± 1.27
5	24	26	31	27	± 3.60
6	27	34	36	33	± 3.60
7	11	13	8	10	± 2.51
8	13	16	8	12	± 4.04
9	24	19	16	19	± 4.04
10	26	31	24	27	± 3.60
11	26	19	21	22	± 3.60
12	31	21	29	26	± 5.13
13	29	24	16	23	± 6.55
14	36	33	31	33	± 2.51
15	46	51	48	48	± 2.51
16	29	31	24	28	± 3.60
17	31	34	24	29	± 5.13
18	36	41	46	41	± 5
19	36	31	34	33	± 2.51
20	48	44	54	49	± 5

8. KAYNAKLAR

1. ALLEN, E.S., GRIMSHAW, M.H., PARKINSON, J.A. and QUARMBY, C., 1974, Chemical Analysis of Ecological Materials, John Wiley and Sons, New York.
2. ANTILA, P. and ANTILA, V., 1970, Intern. Dairy Congr., 1E, 94, Sidney.
3. ARCHIBALD, J.G., 1949, J. Dairy Sci., 32, 877.
4. ARCHIBALD, J.G., 1958, J. Dairy Sci., 20, 711.
5. CLIFFORD, W.W.JR., 1965, Industrial Wastewater Control, John Wiley and Sons, New York, 81.
6. DAHLBERG, A.C. and CARPENTER, D.C., 1936, Dairy Sci., 19, 541.
7. DUNKLEY, W.L., FRANKE, A.A., ROBB., J. and RONNING., M., 1968, J. Dairy Sci., 51, 863.
8. ELKINS, B.H., 1959, The Chem. of Industrial Toxicology, John Wiley and Sons, Inc., New York.
9. FAVRETTO, L., MARLETTA, G.P., FAVRETTO, G. and VOJNOVIC, D., 1987, Principal Components Analysis For The Estimation of Integer Dependences Among Trace Metals in Cow Milk, Anal. Chim. Acta, 201, 253-62.
10. FAVRETTO, L.G., MARLETTA, G.P., BOGONİ, P. and FAVRETTO, L., 1989, Chemometric Studies of Some Trace Elements in Cow's Milk, J. Z. Lebensm-Unters. Forsch, 189, 123-7,
11. GORSUCH, T.T., 1959, Analyst, London, 84, 135.
12. GORSUCH, T.T., 1962, Analyst, London, 87, 112.

13. HODGES, M.A. and PETERSON, W.H., 1931, J. Am. Dietetic Assoc., 7,6.
14. JOHNSON, H.A., WEBB, H.B., ALFORD, A.J., 1971, Fundamentals of Dairy Chem. The Avi Publishing Comp., Inc. Westport, Connecticut, 24, 28.
15. JOHNSTON, F.A., 1944, Food Research, 9, 212.
16. KEMMERER, A.R. and TODD, W.R., 1931, J.Biol. Chem., 94, 317.
17. KESKİN, H., 1987, Besin Kimyası, İ.Ü. Yayınları, Yayın No:72, İstanbul Cilt: 2.
18. KRAUSS, W.E. and WASHBURN, R.G., 1936, J. Biol. Chem., 114,247.
19. KIRCHGESSNER, M., FRIESECKE., and KOCH, G., 1967, Nutrition and the Composition of Milk, Philadelphia.
20. KRELOWSKA, K.M., 1990, Lead, Cadmium, Iron, Copper and Zinc in Fresh Milk From The Selected Areas of The Cracow Region, Die Nahrung, Poland, 34, 3, 213-17.
21. LAVI, N., ALFASSI, Z.B., 1990, Determination of Trace Metals in Blood and Milk by Neutron Activation Analysis, Analyst, London, 115, 6, 817-22.
22. MANAHAN, S.S., 1990, Toxicology Chem., Lewis Publ., INC., Chelsea, Michigan.
23. MORRIS, B., 1967, The Anal. Toxicology of Industrial Inorganic Poisons, Chem. Anal. Monographs, John Wiley and Sons, New York, Vol:22
24. MULDER, H., MENGER, J.W. and MEIJERS, P., 1964, Neth. Milk Dairy., 18, 52.

25. OYSUN, G., 1987, Süt Kimyası ve Biyokimyası, 19.Mayıs Üniversitesi Yayınları, Yayın No : 18, Samsun.
26. RENNER, E., 1974, Milch und Milchprodukte in der Ernährung des Menschen. Volkswirtschaftlicher Verlag GmbH, Kempten-Verlag Th. Mann OHG, Hildesheim., 153.
27. RUEGAMER, W.R., MICHAUDL, and ELVEHJEM, C.A., 1945, J. Biol. Chem., 158, 573.
28. RODIER, J., 1975, Analysis of Water, John Wiley and Sons, New York, Cilt : 2,889.
29. TSE, Milk and Milk Products Sampling, TS 2530, 1977.
30. WATT, B.K., MERRIL, A.L., 1963, Agriculture Handbook No. 8, 189.

9. TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımın gerçekleşmesinde büyük yardımları olan, T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı, T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya ABD Başkanı ve T.Ü. Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürü Sayın Prof. Dr. Bedri Doğan EMİR'e, T.Ü. Ziraat Fakültesi Toprak Bölümünden Yrd. Doç. Dr. Hüseyin EKİNCİ ve yine aynı bölümde görevli araştırma görevlisi arkadaşlara, T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde görevli, her türlü desteklerini esirgemeyen araştırmacı görevlisi arkadaşlarıma ve analizlerimizde yardımlarını esirgemeyen Sayın Nevin KÜTÜK'e ve çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan eşime teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Gülşay ŞEREN

10. ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Edirne'de doğdum. İlköğrenimimi Edirne İnönü İlkokulunda, orta öğrenimimi Edirne Lisesinde tamamladım. Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1989-1990 öğretim yılında mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladım. 14.08.1991 tarihinden beri T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.