

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BİTLİS YÖRESİNDEKİ ANNE SÜTÜ VE İNEK SÜTÜNDE
AĞIR METAL (As, Cd, Pb, Zn) İYONLARININ TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Hatice AYSAL
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Nurhayat ATASOY

VAN - 2013

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BİTLİS YÖRESİNDEKİ ANNE SÜTÜ VE İNEK SÜTÜNDE
AĞIR METAL (As, Cd, Pb, Zn) İYONLARININ TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Hatice AYSAL

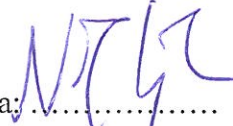
VAN - 2013

Dip not: Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı Tarafında 2012-FBE-YL059 nolu proje olarak desteklenmiştir.


KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Yrd. Doç. Dr. Nurhayat ATASOY danışmanlığında Hatice AYSAL tarafından sunulan " Bitlis Yöresindeki Anne ve İnek Sütünde Ağır Metal (As, Cd, Pb, Zn) İyonlarının Tayini " isimli bu çalışmada Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 22/11/2013 tarihinde jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

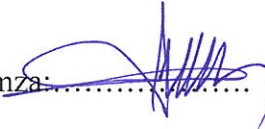
Başkan : Prof.Dr Vedat TÜRKOĞLU

İmza: 

Uye : Yrd.Doç.Dr. Nurhayat ATASOY

İmza: 

Üye : Yrd.Doç.Dr Tuğba GÜR

İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../..... tarih ve
sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

BİTLİS YÖRESİNDEKİ ANNE SÜTÜ VE İNEK SÜTÜNDE AĞIR METAL (As, Cd, Pb, Zn) İYONLARININ TAYİNİ

AYSAL, Hatice

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd.Doç. Dr. Nurhayat ATASOY

Ekim 2013, 45 sayfa

Anne sütüyle ve inek sütüyle beslenen bebeklerde, annenin çok öncesinden maruz kalmış olduğu toksik ağır metaller hem anne hem de bebek için bir potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Yüksek lisans tezi olarak hazırlanan bu çalışmanın amacı; Bitlis merkez, Tatvan ilçesi ve çeşitli köylerinden alınan; 75 tane inek sütü ve doğumdan sonra 6 aylık emziren gönüllü annelerden alınan 75 anne sütünde toksik metal olan kurşun (Pb), arsenik (As), kadmiyum (Cd) ve temel beslenme iz elementlerinden biri olan çinko (Zn) indüktif eşleşmiş plazma kütlesi spektrometresi ile analiz etmektir. Çalışma özel bir akredite laboratuvarına ölçülmüştür. Örneklerde Arsenik (As), Kadmiyum (Cd) ölçülebilir seviyenin altında olmasına rağmen çinko (Zn), Kurşun (Pb) değerleri ölçülebilmektedir. Yapılan araştırmalarda Tatvan ilçesinden toplanan anne sütlerindeki kurşun ve çinko seviyelerinin en yüksek olduğu saptanmıştır. Bitlis merkezden alınan sütlerin metal seviyelerinin ise Bitlis'in köylerinden alınan metal seviyelerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. İnek sütlerindeki Zn seviyesinin ise en yüksek olduğu saptanmıştır. Analizler sonucunda anne sütlerinde ortalama kurşun değerleri sırasıyla Bitlis merkez, Tatvan ve köy olmak üzere 0.0003 ± 0.00004 mg/kg, 0.00045 ± 0.000052 mg/kg, 0.0002 ± 0.00003 mg/kg ortalama çinko değerleri sırasıyla 3.2 ± 0.636 mg/kg, 3.34 ± 0.569 mg/kg, 2.5 ± 0.363 mg/kg bulunmuştur. İnek sütlerinde ortalama kurşun değerleri sırasıyla (Bitlis merkez, Tatvan ve köy) 0.002 ± 0.0004 mg/kg, 0.003 ± 0.0004 mg/kg, 0.001 ± 0.0003 mg/kg çinko değerleri ise sırasıyla 3.7 ± 0.51 mg/kg, 3.6 ± 0.49 mg/kg, 3.0 ± 0.41 mg/kg olarak bulunmuştur. Yapılan analizler sonucunda gruplar arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. ($p < 0.05$).

Anahtar kelimeler: Anne sütü, İnek sütü, Ağır metaller, ICP-MS

ABSTRACT
DETERMINATION OF HEAVY METAL IONS (As, Cd, Pb, Zn)
IN THE MOTHER'S MILK AND COW'S MILK IN BITLİS CITY.

AYSAL, Hatice

Msc Thesis, Chemistry Science

Supervisor: Assist. Yrd. doç. Dr. Nurhayat ATASOY

October 2013, 45 Pages

Mother's milk and cow's milk fed-infants, long before the mother is exposed heavy metals are potentially dangerous for both mother and baby. The aim of this study was prepared as a master thesis; Concentrations of toxic heavy metals (Pb, Cd, As) and major nutritional trace element (Zn) which collected center Bitlis, Tatvan and various villages in the 75 volunteer nursing mothers received 6 months after the birth human's milks and 75 cow milks were analyzed by Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometer. Work is measured in accredited laboratory. In the samples As and Cd were under detectable levels although Zn and Pb were measured. Survey conducted, Zn and Pb levels in the mother milk which collected Tatvan borough were determined the highest. The all metal levels in the mother milks and cow milk which collected Bitlis center higher than villages. Zn levels in the cow milks which collected Bitlis center the highest. As a result of analysis, the average values of the lead in the human milks respectively (Bitlis center, Tatvan borough and villages) were found 0.0003 ± 0.00004 mg/kg, 0.00045 ± 0.000052 mg/kg , 0.0002 ± 0.00003 mg/kg ; the average values of the zinc 3.2 ± 0.64 mg/kg, 3.34 ± 0.57 mg/kg, 2.5 ± 0.37 mg/kg. The average values of the lead in the cow milks respectively (Bitlis center, Tatvan borough and villages) were found 0.002 ± 0.0004 mg/kg, 0.003 ± 0.0004 mg/kg, 0.001 ± 0.0003 mg/kg; the average values of the zinc 3.7 ± 0.51 mg/kg , 3.6 ± 0.49 mg/kg, 3.0 ± 0.41 mg/kg. As a result of analysis between groups weren't found significant relationship. ($P > 0.05$)

Key words: Mother milk, Cow milk, Heavy metals, ICP-MS

ÖN SÖZ

Çevresel kirliliğin olumsuz etkilerinden birisi insan ve hayvanların solunum ve beslenme yoluyla ağır metallere maruz kalmasıdır. Yaşadığı çevrede ağır metal düzeyinin artması çoğu canlı dokusunda ağır metal düzeylerinin artmasına yol açmıştır. Besin zincirinin en üstünde yer alan insan ve yavrusu giderek artan düzeylerde ağır metallere temas etmektedir. Bu nedenle son 30 yıldır ağır metallerin toksik ve istenmeyen etkilerini inceleyen çalışmalara ağırlık verilmiştir. İnsanların toksik metallere tanışması intrauterin dönemde başlar ve sonrasında başlıca anne sütü ve soludukları hava ile ağır metal teması sürer. Anne sütünün önemi her geçen gün artarken, annelerin bu metallere ilgili bilgilendirilmesi çok önemlidir. Çalışmamızın amacı toksik metallerin zararları açıklamak ve özellikle hayatımızda çok önemli yeri olan sütteki toksik metal kirliliğinin bu kirliliğin açabileceği zararları anlatmaktır. Bu konudaki diğer çalışmalara da ışık tutmaktır.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, çalışmalarım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen danışmanım sayın Yrd. Doç Dr. Nurhayat ATASOY' a ve tezimin hazırlanmasında benden hiçbir desteğini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. 2012-FBE-YL059 nolu projeye çalışmamızı destekleyen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına teşekkür ederim.

Ayrıca tezimde kullandığım anne sütlerini veren tüm Bitlisli gönüllü annelere şükranlarımı sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Sütün Bileşimi	2
1.3. Sütte İz Elementler	3
1.4. Ağır Metal	6
1.4.1. Ağır metal zehirliliği	7
1.4.2. Ağır metallerin canlılara etkisi	7
1.4.3. Ağır metallerin topraktaki etkisi	8
1.4.3.1. Kurşun	9
1.4.3.2. Kadmiyum	10
1.4.3.3. Arsenik	11
1.4.3.4. Çinko	12
1.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma	13
1.5.1. Optik kısım	14
1.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometrisi (ICP-MS)	15
1.6.1. Örnek girişi	16
1.6.2. Argon plazma	17
1.6.3. ICP-MS interfaz	17
1.6.4. Dedektör	18
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞİ	20
3. MATERYAL VE METOT	26

3.1. Materyal	26
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	26
3.1.2. Kullanılan cihazlar	27
3.1.3. ICP-MS cihazı	27
3.2. Metot	28
3.2.1. Süt örneklerin hazırlanması	28
3.2.2. Ağır metal analizleri	28
3.2.3. İstatistiksel değerlendirmeler	29
4. BULGULAR	30
4.1. Süt Örneklerindeki Metal Konsantrasyonları	30
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	32
5.1. Kadmiyum	32
5.2. Kurşun	33
5.3. Çinko	34
5.4. Arsenik	35
KAYNAKLAR	37
ÖZ GEÇMİŞ	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Plazma kaynağı	14
Şekil 1.2. ICP-MS cihazı	16
Şekil 1.3. Nebulizer ile örnek verme	16
Şekil 1.4. ICP meşalesi	17
Şekil 1.5. MS Spektrometre	19

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. İnek Sütünün Ortalama Bileşimleri	2
Çizelge 1.2. İnek Sütündeki Proteinlerin Bileşimi ve Proteinlerdeki Kazein, Albumin ve Globulin Oranları	2
Çizelge 1.3. Anne ve İnek Sütündeki Laktoz Miktarları	3
Çizelge 1.4. Günde 5 L Süt İçen 5-7 Yaş Grubu Çocukların Sütten Sağladığı Vitamin Bunun Besin Madde Miktarları	4
Çizelge 1.5. Sütün İz Elementleri	6
Çizelge 1.6. WHO'un 1993 Yılına Göre Anne Sütündeki Ağır Metal Aralıkları	12
Çizelge 1.7. Anne Sütündeki İz Elementlerinin Konsantrasyonları	16
Çizelge 1.8. Bazı Elementler İçin ICP-MS Gözlenebilme Sınırı	27
Çizelge 3.1. Kullanılan Cihazlar	27
Çizelge 3.2. ICP-MS cihazının çalışma parametreleri	29
Çizelge 4.1. Anne Sütlerinin Bölgelere Göre Ortalama Konsantrasyonları	30
Çizelge 4.2. İnek Sütlerinin Bölgelere Göre Ortalama Konsantrasyonları	31

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

mg	Miligram
ng	Nanogram
μ g	Mikrogram
kg	Kilogram
nm	Nanometre
ppm	Milyonda bir kısım (mg/L)
pbm	Milyarda bir kısım (μ g/L)
ml	Mililitre
dl	Desilitre
mbar	Milibar
cm ³	Santimetreküp
l	Litre
%	Yüzde

Kısaltmalar

Rf	Radyo frekans
S.H	Asitlik
AS	Atomik Absorpsiyon Spektrometre
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
MS	Kütle Spektrometre
ATSDR	Toksik Madde ve Hastalık Kayıt Ajansı
FAO	Dünya Tarım Örgütü
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
□ C	Derece Santigrat
□ K	Derece Kelvin

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Canlı organizmaların yaşamını sürdürdüğü doğa, sanayileşmenin ilerlemesiyle giderek kirlenmektedir. Teknolojinin gelişimi su, toprak ve havayı kirletmişlerdir ve ekolojik dengeyi bozmuştur. Bununla beraber bir takım sorunlar meydana gelmiştir.

Bu sorunlar insan sağlığını da tehdit ederek gelecek kuşakları da etkileyecek duruma gelmektedir (Aksan, 2000).

Çevre sorunlarının temelinde su, hava ve topraktan en az birinin kirlenmesinin sonucu yatmaktadır. Su, toprak ve havanın kirlenmesi beslenme sonucunda insanlara ulaşmaktadır (Tüfekçi, 1989).

Günümüzde artan nüfus, kentleşme ve endüstrileşme tüm canlıların ağır metal temasını da artırmıştır. (Jarup, 2003, Wong ve Lye,2008). Kurşun (Pb), cıva (Hg) ve kadminyumu (Cd) Toksik Madde ve Hastalık Kayıt Ajansı'nın da 2007'de bildirdiği öncelikli tehlikeli maddeler içerisinde ilk 10'a aldığı toksik ağır metallerdir (ATDSD, 2007).

Ağır metaller yönünden dikkat edilmesi gereken önemli bir unsur doğal halleri ile her yaştan insanın doğumundan itibaren beslenmesinde önemli bir role sahip olan sütlerdir. Doğumdan itibaren özellikle çocukların gelişimde önemli bir yeri olan sütü bu şekilde bir risk taşıması konunun önemini çok artırmaktadır. Ağır metallerin sütle kontaminasyon yolları ise su, hava ve yem ile olur (Metin, 2001).

Besin zincirinin en üstünde yer alan insan ve yavrusu giderek artan düzeylerde ağır metallere temas etmektedir. İnsanların toksik metallere tanışması da intrauterin dönemlerde başlar ve sonrasında başlıca anne sütü ve soludukları hava ile ağır metal teması sürer. Hızlı büyüme ve gelişim sürecinde olan fetüs ve bebekler ağır metalleri toksik etkilerine karşı erişkinlerden daha hassastır (Jarup, 2003, Wong ve Lye, 2008).

İnek sütü insanlar tarafından bolca tüketilmez ve birçok ürünlerin yapımında kullanılmaktadır. Anne sütü ise bebeklerin temel besin maddesidir.

Dolayısıyla sütte bulunan ağır metaller insanlar için çok büyük tehlikeler oluşturmaktadır.

1.2. Sütün Bileşimi

Süt insanların ve yavru hayvanların beslenmesinde birinci sırayı almaktadır. Bu durumda sütün bileşimine baktığımızda, karşımıza öncelikli olarak süt proteinleri, süt şekeri, süt yağı, vitaminler ve mineraller çıkar. Süt yağının yaklaşık olarak üçte ikisi doymuş, kalanı ise doymamış yağ asitlerinden oluşur. En çok bulunanı palmitik asit ve oleik asitlerdir. Çizelge 1.1’de ülkemizde üretilen inek sütlerinin bileşimlerin % değerler verilerek açıklanmıştır. (Baysal, 1998).

Çizelge 1.1. İnek Sütünün Ortalama Bileşenleri (%)

Bileşen	İnek Sütü
Su	87.9
Protein	3.13
Laktoz	4.5
Kuru Madde	12.1
Yağ	3.12
Mineral madde (kül)	0.72
Özgül ağırlık	1.032
Asitlik (S.H.)	0.8

Sütte kolloidal halde dağılmış bulunan proteinlerin kazein, albumin ve globülin diye farklı kısımlara ayrılır. Protein çeşitlerin bileşimleri Çizelge 1.2 ‘de verilmiştir.

Çizelge 1.2. İnek Sütündeki Proteinlerin Bileşimi ve Proteinlerdeki Globulin, Albumin ve Kazein Oranları.

	KAZEİN	ALBUMİN	GLOBULİN (%)
Azot	15.8	15.4	15.4
Karbon	53.5	52.5	51.9
Oksijen	22.1	23.0	24.6
Hidrojen	7.1	7.1	7.0
Fosfor	0.7	yok	0.2
Kükürt	0.7	1.9	0.9
İnek Sütü Proteini	% 85		

Kazein, bünyesinde fosfor ve kükürt gibi önemli mineraller de içerir. Süt proteinlerindeki toplam kazein miktarları % 85 tir. Bu durumda inek sütünün daha zor hazmedilmesine neden olur. Anne sütünde daha az bulunduğu için anne sütü daha kolay hazmedilir.

Doğada sadece sütte bulunan ve sütün karbonhidratı olan laktoz çay şekerinin 1/5 kadar tatlılıkta olan bir şekerdir. Bazı durumlarda vitamin sentezlenmesinde rol oynayan laktoz, besinlerden Ca ve P minerallerinin vücuda daha kolay ve daha çok alınmasında da etkili olmaktadır. Laktoz, anne ve inek sütünde değişik düzeylerde Anne ve inek sütündeki laktoz miktarları Çizelge 1.3'te verilmiştir (Konar, 1970). Çizelgede de görüldüğü gibi anne sütündeki laktoz miktarı inek sütündeki laktoz miktarından daha fazladır.

Çizelge 1.3. Anne ve İnek Sütündeki Laktoz Miktarları (Konar, 1970)

Sütün cinsi	Laktoz (%)
Anne sütü	7.00
İnek sütü	4.50

Süt ve süt ürünlerinde bulunan vitaminler kolayca vücuda alınabilmektedir. Süt nikotinik asit ve vitamin C dışında bütün vitaminleri yeterince içeren mükemmel bir kaynaktır.

1.3. Sütte İz Elementler

Sütteki bulunan bazı mineral maddelerin önem sırası Ca, P, Na, Cl, Fe, Cu, Zn, Se, F ve I bulunmaktadır (Flynn, 1992).

İz elementlerin asıl kaynağı yem ve topraktır. Bunun yanında Br ve F sudan As ve Pb zirai ilaçlardan; Fe, Cu, Ni, Zn metal kaplardan ve süt işleme düzenlerinden süte geçebilmektedir. İz elementler sütte büyük çoğunlukla organik bağlı bileşikler halinde bulunur. Karakteristik olarak bazı elementler, örneğin bakır, çinko, mangan ve demir yağ küreciklerinin membranına lokalize olarak bulunurlar. Demirin bir

yarısı lipitlere diğer yarısı da proteinlere bakır, iyot, selenyum, çinko metalleri büyük çoğunlukla süt proteinine bağlı olarak yer alırlar (Rusoff, 1970).

Kobalt, Vitamin B₁₂ nin % 4 oranında bileşiminde yer almasının yanında bir dizi diğer iz elementler enzimlerle ilişki halindedir. Örneğin mangan ve çinko alkali fosfataz aynı şekilde molibden ksantin oksidaz (redüktaz) ile birlikte bulunur. Sütteki bazı iz elementlerinin miktarlarındaki değişme ise en azından yemlenme, mevsimler ve laktasyon periyodu ile açıklanabilir. Ağız sütünde Cu, Co, Zn, Fe, Mn ve Si gibi bazı iz elementleri belirgin şekilde yüksektir. Co, B, Al, Mo, Mn, Br ve Se miktarları halde Fe, Ni ve Si de bu durum mümkün olmamaktadır. Mevsimlere bağlı olarak da kısmen iz elementleri değişmektedir. Kış aylarında yaz aylarına göre Cu, Co, Fe, Se, I, Mn, Mo değeri yüksek Zn değeri ise düşük bulunmuştur. Memeleri hasta olan hayvanların sütlerinde aynı şekilde bazı değişiklikler görülür (Spik, 1971).

Sütteki iz elementler çok sayıda literatürlerden elde ettiğimiz ortalama değer Çizelge 1.4 de verilmiştir.

Çizelge 1.4. İnek Sütünün iz elementleri

İz element	Ortalama (μ/L)	Varyasyon (μ/L)
Cu	110	0-1200
Fe	600	100-2400
Co	0.8	0-10
Mo	55	5-150
Zn	3370	220-1870
Mn	50	5-350
I	80	5-400
Al	750	100-2100
B	200	70-400
Br	1500	60-2500
Cr	20	5-82
Sn	220	0-1000
Ni	30	0-730
Pb	50	4-100
Se	30	4-67
Si	3700	1500-7000

Anne sütündeki iz element Çizelge 1.5. de verilmiştir. Ayrı ayrı elementlerde inek sütündeki gibi çok geniş varyasyon saptanabilmiştir. Bundan başka veriler çok az araştırmaya dayanmaktadır. İnek sütüyle kıyaslandığında kadın sütünün yüksek oranda bakır ve kobalt buna karşılık düşük oranda molibden içermektedir. Diğer elementlerde ise fark pek azdır. (Spik, 1971)

Anne sütünde iz elementlerin büyük bir kısmı organik bileşikler şeklinde bulunur. Burada önemli bir hususiyet olarak da laktoferinin demir bağlayıcı özelliği vurgulanabilir. Laktoferinin de kadın sütünde fazla miktarda bulunur (Spik, 1971).

Laktasyon periyodu boyunca makro ve iz elementler miktarında bir azalma gözlenebilir. Örneğin Co, Fe, Cl ve Cu için bu böyledir. Kuruda da fazla kalan bu elementlerde azalmakta olduğu görülmektedir. Mo, Zn, Ni ve Mn gibi iz elementler miktarlarında mevsimlere bağlı olarak da dalgalanmalar olduğu belirtilmiştir (Pose, 1969). Anne sütündeki iz elementlere yiyecekler, içecekler, sigara alkol gibi maddeler, mevsim şartları etki etmektedir. Ayrıca anne sütündeki iz element miktarı endüstrinin varlığı, toprak kirliliği, hava kirliliği ile de büyük ölçüde etkilenmektedir. Endüstrinin, toprak kirliliğinin ve hava kirliliğinin fazla olduğu yerlerde yaşayan annelerde kurşun, kadmiyum, arsenik miktarları endüstrisi az olan yerlere göre daha fazladır. Çizelge 1.5'de değişik literatürlerden elde ettiğimiz anne sütündeki iz elementlerin konsantrasyonları ve varyasyonları verilmiştir.

Çizelge 1.5. Anne Sütündeki İz Elementlerin Konsantrasyonları

İz element	Ortalama (μ/L)	Eksterem değerler(μ/L)
Cu	420	600-1290
Fe	740	400-1300
Co	10	2-28
Mo	2
Zn	2510	1000-7400
Mn	30	7-63
I	200	25-470
Al	700	300-1000
As	50
B	80
Cr	40
Ni	8-80
Pb	iz -280
Se	20	13-53
Si	880	500-1500
Cd	20
Ti	24

1.4. Ağır Metal

Metaller, yer kabuğunun yapısında doğal olan bulunan elementlerdir.

Periyodik cetvelde hidrojenden uranyuma kadar 90'ın üzerinde element mevcuttur ve bunların 20'si hariç diğerleri metal olarak karakterize edilmektedir. Ancak bu metallerin de 59 tanesi ağır metaller olarak sınıflandırılmaktadır (Krenkel ve Novotny, 1980).

Ağır metallerin yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük olan metaller olarak tanımlanır. Bu tanımlanmaya göre ağır metaller periyodik cetvelde B grubu (Cu, Hg vb.) ve sınır elementleri (Fe, Zn, Cd) olmak üzere ikiye ayrılırlar (Martin ve Coughtrey, 1985).

Bütün canlılar normal aktivitelerini sürdürebilmek için ortamda bulunan ağır metallere ihtiyaç duyarlar. Ancak son yıllarda ağır metaller hakkında yapılan bilimsel araştırmaların sayısının artmasının sebebi, aşırı miktarlarının canlı yaşam üzerindeki toksik etkilerinin (Alloway ve Ayres, 1997), ortamda ve organizmaların bünyesinde

birikebilir olmaları ve doğal proseslerle giderilmelerinin çok yavaş ve çok zor bir şekilde olmasıdır (McEldowney ve ark, 1993) .

1.4.1. Ağır metal zehirliliği

Zehirlilik (toksikite), zehirli (toksik) maddelerin canlı yapısına girdiği zaman, canlının yapısına ve çeşidine bağlı olarak, olumsuz şekilde etkilenmesi ve belli doz aşımalarında canlının ölümüne neden olması şeklinde tanımlanır (Conor, 2004). Su ve atık suyun içerisinde bulunan bileşiklerin temel olarak fiziksel kimyasal, biyolojik kirleticiler olarak sınıflandırılırlar. Ağır metaller, kimyasal kirletici sınıfına giren kirleticiler olmakla beraber öncelikli kirleticiler olarak da nitelendirilmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003).

Tüm canlılar normal aktivitelerini sürdürmek için ortamda bulunan demir (Fe) Bakır (Cu), Çinko (Zn), Mangan (Mn), Krom (Cr), Molibden (Mo), Vanadyum (V), Selenyum (Se), Nikel (Ni) gibi ağır metallere belirli düzeylerde ihtiyaç duyarlar. Adı geçen bu metaller organik moleküllerle ve özellikle de proteinlerle birleşerek metal komplekslerini oluştururlar. Bunun yanı sıra birçok enzimin yapısında da bulunurlar. Örneğin Fe (demir) kanı kırmızı olan canlılarda, Cu (bakır) kanı renksiz olan deniz organizmalarında oksijen taşıma işleminin yanı sıra, birçok enzim aktivitelerinde de metaloprotein olarak katılır (Halliwell ve Gutteridge,1989; Conor, 2004).

1.4.2. Ağır metallerin canlılara etkisi

Endüstriyel ürünlerin üretiminde ağır metallerin yoğun biçimde kullanılması nedeniyle insanlar çokça ağır metallere maruz kalmaktadır. Cıvalı amalgam dolgular, boyalar ve musluk sularındaki kurşun, işlenmiş gıdalar, kozmetik ürünleri, sabun, saç şampuanlar, diş macunundaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her zaman ağır metallerle iç içe yaşamaktadır (Conor, 2004).

Ağır metaller biyolojik proseslerine katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananlar organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları da zorunludur. Örneğin bakır, hayvan ve insanlarda kırmızı kan hücrelerini ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olamayan ağır metaller çok küçük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır. Bir ağır metal yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler için toksik etki gösterirken hayvanlarda iz element olarak bulunması gerekir (Conor, 2004).

1.4.3. Ağır metallerin topraktaki etkisi

Ağır metallerin toprakta birikmesinin sadece toprak verimliliği ve ekosistem fonksiyonları üzerinde değil aynı zamanda da besin zinciri yoluyla hayvan ve insan sağlığı üzerinde de önemli etkileri vardır. Topraktaki ağır metal kirliliği, endüstri ve madencilik aktivitelerinin gelişmesi ile atık sularıyla yapılan sulamaların ve arıtma çamuruyla yapılan uygulamalarının yaygınlaşmasıyla küresel bir problem halini almıştır. Kirlenmiş toprağın, karmaşık fiziksel biyolojik ve kimyasal özellikleri ile kirleticilerin toprak ortamında davranış ve ilişkilerine ait bilgilerin sınırlı olması gibi faktörler, kirliliğin temizlenme maliyetinin yükselmesine neden olmasının yanı sıra klasik atık bertaraf teknolojilerinin uygulanmasının da sınırlı boyutlarda kalmalarına sebep olmuştur. Toprak kirliliğinin giderilmesinde maliyeti düşük etkinliği yüksek uygulanabilir yeni teknolojilerin gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır (Mulligan ve ark, 2001).

Topraktaki ağır metal kirliliği topraktan beslenen insanlar ve hayvanlar için büyük tehlike demektir. Topraktan beslenen hayvanlar ağır metallere dolaylı olarak maruz kalır. Bu da hayvan sütlerine dolaylı olarak geçer. Ağır metallerin insan veya hayvan vücudunda fazla miktarda bulunması çok büyük sağlık problemlerine yol açar.

1.4.3.1. Kurşun

Doğada az miktarda bulunan ama her yerde bulunabilen, mavimsi-gümüş grisi renğinde ağır metaldir. Anorganik ve organik olmak üzere iki formu vardır. Organik Pb bileşiği, petrol yapısına eklenen formdur. Kurşunlu benzin kullanımı atmosfere salınan Pb'nin en önemli kaynağıdır (WHO, 2001).

Sanayileşmenin sonucu olarak toplumlar her yıl giderek artan oranlarda kurşun kontaminasyonuna maruz kalmaktadır. Günümüzde tüm dünyada yılda ortalama üç milyon ton kurşun üretilmektedir. Bunlar 50 yıl önceki yıllık kurşun üretiminden milyon ton daha fazladır (Boeckx, 1986).

Kurşun, sanayide akümülatör, kablo, emaye üretiminde, boyaların ve camların üretiminde, polimerlerin yapımında stabilizatör olarak ve geniş ölçüde benzinlerin bileşiminde kompresyonu önleyici madde olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda en önemli kurşun kaynağı olarak otomobillerin ekzos gazları üzerinde yoğunlaşmıştır. Atmosfere karışan tüm kurşunun % 86' sının otomobil ekzoslarından kaynaklandığı ve şehirlerde oturanların da kanlarındaki kurşun konsantrasyonunun artış nedeninin benzinlerdeki kurşun olduğu kabul edilmektedir (Boeckx, 1986).

Kurşun, organizmada kümülatif etki yapmakta hematopoetik , nörovegetatif sistem ve sinir sistemi üzerindeki toksik etkileri yanı sıra karaciğer ve böbreklerde önemli hasarlar meydana getirmektedir (WHO,1980).

Kurşun plasentadan kolaylıkla geçer ve çocukların Pb ile teması prenatal dönemde başlar. Fetusa geçen Pb miktarı anneye ait vücut Pb yükü ile ilişkilidir. Gebelik sırasında anne kemiğindeki Pb mobilize olur ve plasenta aracılığıyla fetusa geçer. Devam eden çocukluk dönemlerinde en önemli Pb teması ile kontamine boya tozu, boya kırıntısı, toprak, su, hava ve yabancı cisimlerin ağız yoluyla alınması ile olmaktadır (Markowitz, 2007).

Anne sütünde kurşun düzeyi düşüktür ancak annenin kurşunla karşılaşmasına bağlı olarak sütteki düzeyide artmaktadır. Anne sütü kurşun düzeyi kan kurşun düzeyinin yaklaşık onda biri kadar olup, anne kan kurşun düzeyi ile ilişkilidir. Plasenta aracılığıyla fetus anneden geçen kurşunla karşılaşır. Anne sütü, bebeğin kan kurşun düzeyinin ancak % 12'sinden sorumludur (Ettinger, 2004).

Sigara içen annelerin sütünde kurşun düzeyi içmeyenlere göre iki kat daha fazladır. FAO/WHO 'un önerdiği en yüksek kurşun tolerans sınırı anne sütünde günlük düzeyde 3.57 µg/kg, haftalık diyetle ise 25 µg/kg'dır (Schrey, 2000).

Kurşunun özellikle gelişen beyin üzerindeki toksisite etkisi oldukça fazladır. Çocuklarda da uzun süreli düşük dozlarda alınan Pb entelektüel kapasitede azalmaya yol açar: Kan kurşun düzeyinde 10 µg/ dl'lik artış IQ' da da 2 puanlık düşmeye yol açar (WHO, 2006).

Intrauterin dönemde Pb teması olan bebeklerde erken doğum ve intrauterin büyüme geriliği görülmüştür (Triche ve Hossain, 2007; Atabek vd, 2007).

Şimdiye kadar Pb temasını göstermek, takip etmek, gerekli durumlarda tedavi şeklini belirlemek, birincil koruyucu önlemlerinin alınması amacıyla birçok biyolojik örnekte Pb ölçümü yapılmıştır. Bu amaçla plazma/serum, tükürük, diş, kemik, gaita, idrar, saç, tırnak, beyin omurilik sıvısı, kord kanı ve anne sütü örnekleri Pb temasının araştırılmasında kullanılmıştır (Robinowitz vd, 1985; Hu vd, 1998; Schutz vd, 1996; Omokhodion ve Crockford 1991; Schuhmacher vd, 1991; Takaği vd, 1988; Butler vd, 2006.).

1.4.3.2. Kadmiyum

Kadmiyum, kömür üretimi, madensel atıklar, çinko rafinerisi, demir ve çelik ürünleri, pestisit ürünleri gibi çeşitli endüstriyel ve insan kaynaklı aktivitelere bağlı olarak doğal ortamlarda düzeyi giderek artan toksik bir elementtir (USEPA, 2001; Garcia-Santos ve ark, 2006).

Kadmiyum, galvaniz teknolojisinde, boya, lak ve plastiklerin bileşiminde sarı-oranj renkte pigmentlerde taşıyıcı olarak ve nikel-kadmiyum pillerinin yapımında kullanılmaktadır. Maden filizlerinin ergitilmesi ve çöplerin yakılması sırasında suya ve atmosfere bazı fosfatlı gübrelerle de toprağa karışmaktadır (Sinell, 1985).

Havadaki kadmiyum tozlarının atmosferde birikmesi sonucunda ve kadmiyum içeren gübrelerin kullanılması ve tarım alanlarının sulanmasında lağım sularının da kullanılması insanların tüketeceği ürünlerin kontaminasyonuna yol açarak kadmiyum alımının artmasına yol açabilir (Jarup ve Akesson, 2009).

Özellikle Cd ile kontamine toprakta yetişen lifli yeşilliklerde, patates, havuç, kereviz gibi köklü sebzeler, pirinç, buğday gibi tahıllarda, yağlı tohumlarda yüksek konsantrasyonda bulunur. Ayrıca kabuklu deniz hayvanlarında (istiridye, yengeç), yumuşakçalarda, hayvanların sakatatlarında (özellikle yaşlı hayvanların karaciğer ve böbreklerinde), yabani mantarlarda Cd düzeyi yüksektir. Ayrıca sigara dumanında da kadmiyum bulunur ve içicilerin vücutlarına da bir paketle 1-2 μg Cd girmektedir. (Patrick, 2003). Bir tek sigarada 1 μg kadmiyum içermektedir. Ancak sigara yakıldığında kadmiyum seviyesi 1000-3000 ppb kadmiyum ortaya çıkmaktadır. Vücuda alınan kadmiyumun yaklaşık % 40 sigara ile alınmaktadır. Dolayısıyla sigara kullanan insanların vücutlarındaki kadmiyum seviyesi sigara kullanmayan insanlara göre iki kat daha fazladır (ATSDR, 1999).

Diyette kalsiyum, protein, çinko, demir ve bakırın az olması bağırsaktan kadmiyum emilimini arttırmaktadır (Patrick, 2003).

İnsanlarda kadmiyum toksik etkileri genel olarak uzun süreli alımlardan sonra böbrek ve akciğerlerdeki bozukluklarla ortaya çıkmaktadır. Aşırı miktarda kadmiyum alımı ile hipertansiyon, proteinüri, amfizem, osteomalasi, prostat kanseri ve akciğer kanseri vakalar arasında önemli bir ilgi bulunmuştur (WHO,1980).

Dünya Sağlık Örgütü kadmiyum için günlük alım limitini 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak belirlemiştir.

1.4.3.3. Arsenik

Arsenik hayvanlarda ve insanlarda oldukça fazla oranda hayati öneme sahip zehirlenmelere hatta ölüme neden olan bir elementtir. Bunun başlıca nedenlerinden birisi bu elementin doğada yaygın olarak bulunması diğeri de endüstride, hekimlikte ve zirai mücadele alanlarında kullanılan ilaç ve benzeri preparatların yapımında etkin madde olarak geniş çapta kullanılmasıdır (Kaya,1989).

Arsenik yer kabuğunda diğer metallere birlikte bulunur. Doğal olarak toprak 1.0-70.0 mg/kg arasında arsenik içerir (Hapke,1988). Fakat topraktaki bu miktar koşullara bağlı olarak bazı yörelerde belirtilen miktardan çok daha fazla olabilir. Bu gibi bölgelerdeki yeraltı ve akar sular ve bu sularla yetiştirilen bitkilerde arsenik

oranı normalden oldukça fazla olur. Bu şekilde arsenik ile kirlenmiş su ve bitkileri tüketen insan ve hayvanlarda öncelikle arsenik zehirlenmesi özellikle kronik düzeyde ve ayrıca kansere yakalanma riski oldukça fazladır. (Şanlı,1992).

Arsenik doğada yaygın bir şekilde bulunduğundan kolay bir şekilde su, bitki ve dolayısıyla da gıdalara geçebilir. Herhangi bir nedenden dolayı örneğin endüstri atıklarının, zirai mücadele ilaçlarının kontrol edilmemesi gibi durumlarda başta su olmak üzere bitki ve gıdalar arsenik ile aşırı kontamine olursa insan ve hayvanlarda arsenik zehirlenmesi vakalarının oluşması kaçınılmaz hale gelir. Normalde bitkilerde 0.1-1.0 mg/kg arsenik bulunur. Eğer bu miktar 1.0 mg/kg'dan daha fazla ise o zaman bir kontaminasyondan söz edilebilir (Şanlı,1984).

Çizelge1.6. WHO' un 1993 Yılına Göre Anne Sütündeki Ağır Metal Aralıkları

Metal	Ortalama (ppb)	Aralık (ppb)
Arsenik	0.3	0.1-0.8
Kadmiyum	0.1	0.1-3.8
Kurşun	5	0.0-41.1

1.4.3.4. Çinko

Tüm canlılar için esansiyel bir element olan çinkonun insan sağlığı için önemi ilk kez 1960'lı yıllarda belirlenmiştir. Vücuttaki çinko, en yüksek miktarlarda gözde retina tabakasında üreme organlarında (prostat sıvısında) bulunmaktadır. Karaciğerde depo görevi gören küçük bir miktarı ise acil ihtiyaçları karşılamaktadır. Saç ve deride çinko asla sistemik metabolizmaya girmezken, çinko eksikliği oluşturan fizyolojik ve patolojik durumlarda kas ve kemikteki çinko kısmen kullanılabilir. Anne sütü çok önemli bir çinko kaynağıdır. Anne sütü ile beslenen bebeklerin de çinko düzeyleri özellikle ilk 3 ayda daha yüksek olmakta ve bebeklerin boyca büyümeleri daha fazla olmaktadır. En iyi çinko kaynakları et ve deniz ürünleridir, daha az olarak da bezelye ve fındıktır. Buğdayda, pirinçte ve tohumlu besinlerde yeteri kadar çinko olmasına rağmen çinkoyu bağlayan fosfat ve fitat içerikleri çinko emilimini azaltır. Ağızdan alınan çinko barsakların ikinci kısmından emilerek kana karışmaktadır. Barsaklardan

çinko alımını ve transferini etkileyen diyet ve barsağa ait faktörler olduğu gibi, sigara stress, alkol ve ilaçlar da emilimi etkileyen negatif faktörlerdir. Karaciğerin çinko metabolizmasında önemli bir yeri vardır. Çinko eksikliğinde bir süre diyetle alınan çinkonun emilimi artar ve endojen çinkonun kaybı azalır. Organizmada bir miktar karaciğer dışında önemli bir deposu olmadığı için, uzun süreli diyet eksikliklerinde (6 aydan uzun diyetlerde) barsak hücrelerinin yenilenmesi bozulduğu için, emilim de bozulmakta ve çinko dengesi korunamayıp çinko eksikliği ortaya çıkmaktadır (Kayıran, 2012).

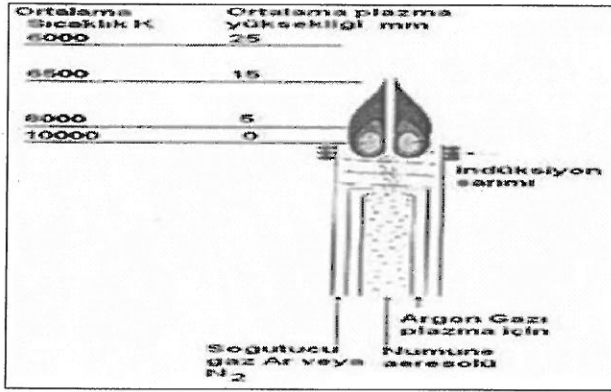
Anne sütündeki çinko ilk 4-5 ay yeterli olmakla birlikte, hem anne sütündeki azalması hem emilimi engelleyen ek gıdalara geçilmesi nedeniyle bu dönemden sonra bebeklerde marginal çinko eksikliği ortaya çıkmaktadır. Altıncı aydan sonra 5mg/gün çinko eksikliği önemli olmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde hem çinko içeren gıdaların az tüketilmesi, hem tüketilen gıdalarda çinko biyoyararlılığının azlığı marginal çinko eksikliği boyutlarının çok geniş olmasına neden olmaktadır. Bebeklerde iştahsızlık, kilo almada güçlük, huzursuzluk, zaman zaman ishaller, immun fonksiyonlarda bozulma nedeniyle enfeksiyon sıklığında artış, daha büyük çocuklarda tat ve koku duyularında azalma, büyüme geriliği, gece körlüğü, ruhsal dengesizlik gibi bulguların çinko eksikliği olabileceği unutulmamalıdır (Kayıran, 2012).

WHO' un günlük çinko alım miktarı 25.8 mg'dır. Ayrıca WHO 2006 yılında çinkonun ortalama konsantrasyonu 3.0 mg/ L olarak belirtmiştir (Ogundiran, 2012).

1.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

Plazma, içinde iyonlaşan atomların oluşturduğu iletken bir gazdır, (Ar plazma Ar⁺ ve e⁻ içerir). Plazma genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile uyarılmasıyla elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda

hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için argon gaz akışı girdaplı olarak geçirilir. Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert çevrede gerçekleşir. (Yılmaz, 1997).



Şekil 1.1. Plazma kaynağı

1.5.1. Optik kısım

Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağı, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır. ICP' de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında birçok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikinci bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto

çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir (Skoog, 2007).

1.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS)

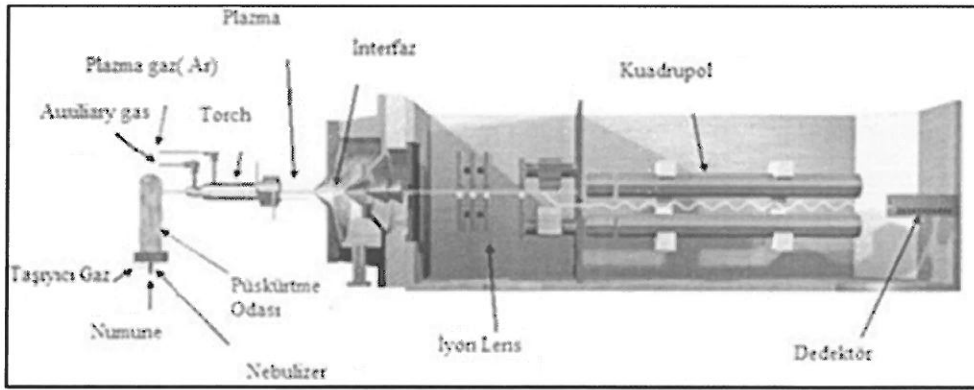
ICP kütle spektrometresinde, termal enerji, bir kütle spektrometresinde analiz edilebilecek, tercihen elektrik yüklü partikül üretmek için, daha yüksek sıcaklıklarda, indüktif olarak çiftleşmiş bir plazma tarafından analit elementlerine iletilir. Bu iyonlar, bir elementin her izotopu için bilgi elde etmeyi sağlayan, elektrik yüklerine ve kütlelerine göre ayrılırlar. Bu nedenle bu teknik bazı durumlarda, sadece elemente özgü yöntemlerden daha kesindir ve numunelerin izotop seyreltme analizinin prensibine göre incelenmesini sağlar. Bazı metal olmayan numunelerin yanı sıra, tüm metaller ve geçiş metalleri, ICP-MS ile aynı anda tayin edilebilirler. Burada tayin kapasitesi çok iyidir, yani bu teknik, elementlerin ultra eser analizleri için standart yöntem haline gelmiştir. Bununla beraber, numunedeki yüksek matriks oranları ya da tuz içerikleri, bir takım girişimlere neden olabilir (Merckchemical, 2011).

ICP-MS, kütle spektroskopisinin doğru, düşük tespit limitleri ile ICP teknolojisinin kolay numune girişi ve hızlı analiz özelliği birleştirilerek geliştirilmiştir. ICP-MS silah sanayisi (mermi atıkları, zehirler), çevre (içme suyu, deniz suyu, atık su), klinik (kan, saç, idrar), jeoloji alanlarında kullanılmaktadır.

ICP-MS'in en büyük avantajı çok düşük gözlenebilme sınırlılığıdır. Çeşitli element için katrilyonda 1 ve birçok element için ise trilyonda 1'dir. Aşağıda verilen çizelge 1.7'de bazı elementler için ölçüm aralıkları görülmektedir (Jarvis, 1992).

Çizelge 1.7. Bazı elementler için ICP-MS gözlenebilme sınırı

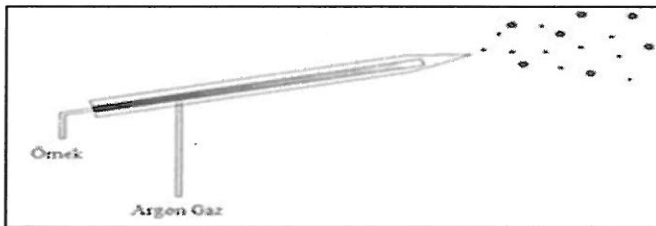
ELEMENT	GÖZLENEBİLME SINIRI (ng/L)
U, Cs, Bi	10 daha az
Ag, Be, Cd, Rb, Sn, Au	10-50
Ba, Pb, Se, Sr, Co, W, Mo, Mg	50-100
Cr, Cu, Mn	100-200
Zn, As, Ti	400-500
Li, P	1-3 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Ca	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ daha az



Şekil 1.2. ICP-MS Cihazı

1.6.1. Örnek girişi

ICP-MS spektrofotometrelerinde örnekler cihaza katı veya sıvı olarak verilir. Sıvı numune klasik ya da ultrasonik bir sisleştirici ile verilir. Katılar için diğer bir numune verme tekniği uygulanır. Bu bir kıvılcım, lazer veya elektrik boşalımı olabilir (Worley, 2011)

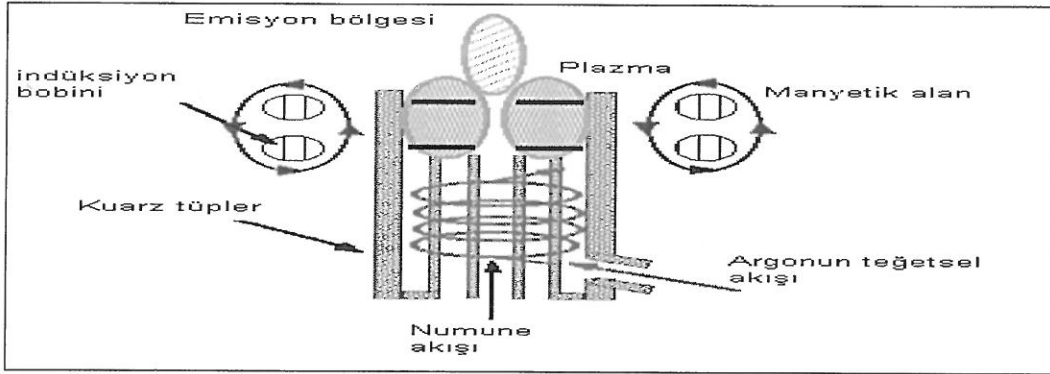


Şekil 1.3. Nebulizer ile örnek verme

1.6.2. Argon plazma

Öncelikle örnek nebulizerden geçer ve kısmen desolve olur, aerosol meşale içerisine doğru hareket eder ve daha fazla argon gazı ile karışır. Bağlantı bobini radyo sinyallerini ısıtılmış argon gazına iletmek amacıyla kullanılır, böylece meşale üzerinde argon plazma “alev” oluşturulmuş olur (Jarvis, 1992).

Sıcak plazma geride kalan çözücüü uzaklaştırır ve örneğin atomlaştırılmasını ve takiben iyonlaşmasını sağlar. Örnek iyonlaşmasının yanı sıra örneğin yapısında bulunan elektronlar uyarılır. Örnek plazma içerisinde 6000-7000 K e ısıtıldığında değerlik elektronları uyarılır ve spesifik dalga boyunda foton yayar. Bu yayılım ile örneğin elemental kompozisyonu belirlenir. Şekil 1.4 'de ICP meşalesi görülür. Aerosol meşalenin alt kısmından girer. Meşale gövdesinin sağ kısmında bulunan yeşil portlardan daha fazla argon akıma katılır. Meşale gövdesinin üst kısmında iki yüksek kalite kuartz tüp ve iç alüminyum enjektör bulunmaktadır (Worley,2011).



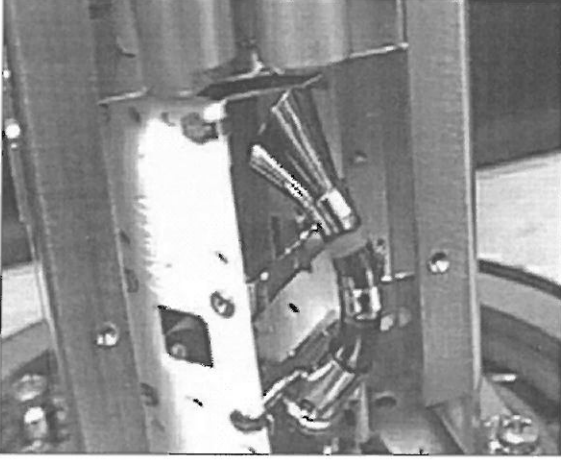
Şekil 1.4. ICP Meşalesi

1.6.3. ICP-MS interfaz

Atomlaşma ve iyonlaşma atmosferik koşullarda gerçekleştiğinden ICP ve MS parçaları arasındaki bağlantı ara yüzü, MS sisteminde vakum ortamı oluşturulması için hayati önemdedir. İyonlar aşağı yukarı 1 mm genişliğindeki küçük orifisten geçerek vakum bölmesine doğru akar. Bu durumda süpersonik jet akımı oluşur ve örnek iyonları MS sistemine doğru yüksek hızda girer, vakum ortamında yayılır (Jarvis,1992) Tüm MS sistemi vakum altında olmak zorunda olduğundan örnek iyonları hava moleküllerine çarpmadan serbest şekilde hareket edebilmektedir. ICP sisteminin atmosferik basınçlarda çalışmasından dolayı, pompa sistemi sürekli olarak spektrometrenin içini vakum altına tutmak zorundadır. İyon akıları quadropola ulaşmadan önce, basıncı verimli şekilde düşürmek için, çeşitli pompalar genellikle basıncı yavaş yavaş 10^{-5} mbar'a azaltmak amacıyla kullanılır. Eğer tek bir pompa kullanılıyor ise kapasitesi basıncı iyon akısı MS spektrometresine girdikten sonra ani bir şekilde düşürebilecek kapasitede olmalıdır (Worley, 2011)

1.6.4. Dedektör

ICP-MS sisteminde en sık kullanılan detektör Channeltron elektron multiplier detektörüdür. Bu koni ya da boynuz şeklindeki tüpe belirlenmek istenen iyonla zıt yüklenecek şekilde yüksek voltaj uygulanmaktadır. Quadropolu terk eden iyonlar koni şeklinde olan dedektörün iç yüzeyine doğru çekilirler. Bu iyonlar yüzeye çarptığında ikincil elektronlar yayımlanır ve tüpün içine ilerledikçe yayımlanan ikincil elektronların sayısı artmaya devam eder. İyonun koninin girişine çarptıktan sonra proses devam ettikçe tüpün diğer ucundan daha fazla 108 elektron çıkacak kadar çok elektron yayımlanmaya devam eder. Aşağıdaki şekilde koni şeklindeki dedektörün şematiktüp olarak gösterimi yanında temizlik sırasında MS sisteminden çıkarılan gerçek bir dedektörün fotoğrafı bulunmaktadır (Worley, 2011)



Şekil 1.5. MS spektrometre

2. LİTERATÜR BİLDİRİŞİ

1967 yılında ABD 'de Ark Emisyon Spektrometresi metoduyla yapılan çalışmada süt örneklerindeki kurşun değerleri 47 – 420 µg/kg (0.047 – 0.420 ppm) olarak bulunmuştur (Murthy ve Rhea, 1967).

1980 yılında Grafit fırınlı AAS ile yapılan bir çalışmada süt örneklerinde Pb miktarı 1-4 mg/L olarak bulunmuştur (Koops ve Westerbeer, 1980).

1991 yılında Türkiye'nin dokuz ayrı bölgesinden toplanan inek sütlerindeki kurşun seviyeleri ölçülmüştür. Bölgelere göre ortalama kurşun miktarları; 6.16–10.55 ppb olarak tespit edilmiştir (Aktan ve ark., 1991).

1993 yılında Bursa'nın trafikten uzak ve yoğun trafik akışına sahip yol kenarlarındaki çiftliklerde beslenen ineklerden alınan sütlerde kurşun düzeyleri araştırılmıştır. Buna göre trafikten uzak olan bölgelerdeki numunelerde, 0.0231 ppm, yoğun trafiğe sahip yol kenarlarından alınan numunelerde, 0.0341 ppm, endüstri bölgelerinden alınan numunelerde ise 0.0904 ppm ortalama Pb değerleri tespit edilmiştir (Mert ve ark., 1993).

1994 yılının çeşitli aylarında Adapazarı ve Çatalca'dan toplanan inek sütlerindeki ve İstanbul SEK'in ürettiği pastörize sütlerindeki Pb değerleri tespit edilmiştir. Ölçümlerine göre Adapazarı'nda kurşunun ortalama değerleri 0.50 ± 0.03 ppm Çatalca'da 0.04 ± 0.01 ppm, pastörize sişe sütünde ise 0.004 ± 0.009 ppm olarak rapor edilmiştir (Yüçetürk ve ark., 1994).

1994 yılında Hayrabolu, Kırklareli ve Mollara'dan İstanbul SEK'e gönderilen çiğ inek sütlerindeki kurşunun yıllık ortalama miktarları; Hayrabolu'da 0.060 ± 0.005 ppm, Kırklareli yöresinde 0.05 ± 0.03 ppm, Mollara'da ise 0.04 ± 0.02 ppm olarak bulunmuştur (Ergenç ve ark., 1994).

1996 yılında 120 Mısırlı kadından alınan anne sütlerinde kurşun seviyeleri atomik absorpsiyon spektrometre ile ölçülmüştür. Kurşun konsantrasyonları WHO' un verdiği değerlerin altında bulunmuştur (Saleh ve ark., 1996).

1998 yılında İzmir de bulunan farklı sosyo ekonomik çevreye ait 35 anneden anne sütü toplanmıştır. Ayrıca trafiğe maruz kalan bölgelerden 36 tane

inek sütü toplanarak arsenik seviyeleri atomik absorpsiyon spektrometreyle llmtr. Anne sütlerindeki ortalama (\pm SEM) arsenik seviyesi $4.219 \mu\text{g}/\text{L} \pm 0.079 \mu\text{g}/\text{L}$ ve inek sütlerindeki ortalama arsenik seviyesi (\pm SEM) $4.932 \mu\text{g}/\text{L} \pm 0.38 \mu\text{g}/\text{L}$ olarak bulunmuştur. İnek sütlerindeki arsenik seviyesi anne sütündeki arsenik seviyesinden daha yüksek bulunmuştur (Ulman ve ark., 1998)

1999 yılında insan ve sığır sütlerinde kurşun ve kadmiyum miktarını sırasıyla $1.70 - 3.35 \mu\text{g}$ ve $0.07 - 0.10 \mu\text{g}$ düzeylerinde bulurken, bazı bebek gıdalarında ise bu değerlerin sırasıyla $39.5 - 77.7 \mu\text{g}$, $0.45 - 17.7 \mu\text{g}$, $1106.3 - 3157.3 \mu\text{g}$ şeklinde daha yüksek aralıklarda tespit etmişlerdir (Tripathi ve ark.,1999).

2000 yılında Bursa'nın sanayi bölgelerinden, kırsal bölgelerinden ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerinden toplanan 75 inek sütünde kurşun, arsenik ve çinko değerleri tespit edilmiştir. Üç bölgeden alınan Pb için $0.032, 0.049, 0.018 \text{ mg/kg}$; As için $0.05, 0.009, 0.0002 \text{ mg/kg}$; Zn için $4.49, 5.01, 3.77 \text{ mg/kg}$ rapor edilmiştir (imek ve ark., 2000).

2002 yılında Van merkez ve ilçelerden olmak üzere toplam 12 farklı bölgeden toplanan inek sütü örneklerindeki kurşun miktarları (0.002mg/kg) bölgesel farklılık göstermemiştir (zrenk, 2002).

2003 yılında Tunus'ta kullanılan toprak kaplarda muhafaza edilen süt bazlı sıvı içeceklerin kurşun miktarını FAO sınırlarının ($0,5 \mu\text{g} - 3,0 \mu\text{g}$) zerinde (ortalama $51\mu\text{g}$) tespit etmiştir (Belgaied, 2003).

2004 yılında Suudi Arabistan'da Riyad ve Al-Ehssa bölgelerinde çalışmayan emziren annelerin sütlerindeki kurşun seviyesi ve kadmiyum seviyesi saptanmıştır. Kadmiyum ve kurşun seviyeleri sırasıyla 1.732 microg/L ve 31.671 microg/L olarak bulunmuştur. Al-Ehssa bölgesinde yaşayan annelerin kadmiyum konsantrasyonu ve kurşun konsantrasyonu Riyad bölgesinde yaşayan anne sütlerindeki kadmiyum ve kurşun konsantrasyonlarından daha yüksek olduğu saptanmıştır (Farid ve ark., 2004).

2004 yılında İve ve Honduras'da doğum sonrası 9 aylık olan annelerden 191 süt rneği toplandı ve çinko konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrometreyle lld. Honduras'taki çinko konsantrasyonları $0.70 \text{ mg/L} \pm 0.18 \text{ mg/L}$ arasında bulunmuştur. İve'teki çinko konsantrasyonları $0.46\text{mg/L} \pm$

0.26mg/L bulunmuştur. Honduras'daki çinko konsantrasyonları İsveç'teki çinko konsantrasyonundan fazla bulunmuştur (Domellöf ve ark., 2004).

2004 yılında Suudi Arabistan'da ticari inek sütü örneklerinde çinko, kadmiyum ve kurşun konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrometre (AAS) ile ölçülmüştür. İki tip süt örneği analiz edilmiştir. Bunlar taze inek sütü ve inek süt tozu ile hazırlanan sıvı süttür. Taze inek sütünde ortalama temel elementlerin değerleri sırasıyla Zn, Cd ve Pb (944.9 ± 2.4) $\mu\text{g} / \text{l}$, (4.7 ± 0.2) $\mu\text{g} / \text{l}$ ve (3.5 ± 0.2) $\mu\text{g} / \text{l}$. İnek süt tozu ile hazırlanan değerler sırasıyla Zn, Cd ve Pb (956.8 ± 3.2) $\mu\text{g} / \text{l}$, (3.1 ± 0.3) $\mu\text{g} / \text{l}$ ve (2.2 ± 0.2) $\mu\text{g} / \text{l}$ tespit edilmiştir. (Farid ve ark., 2004).

2005 yılında Slovak Cumhuriyetinin sekiz farklı bölgesinde yaşayan çalışmayan 158 emziren annede alınan süt örneklerinde kadmiyum ve kurşun seviyeleri araştırılmıştır. Bu metallerin seviyeleri yer, anne yaşı, doğum sayısı, annenin diş dolguları, yeni doğan bebeğin cinsiyeti ve doğum ağırlığı sigara alışkanlıkları seçilen ilgili parametreler doğrultusunda incelenmiştir. İnsan sütlerinde kadmiyum, kurşun seviyeleri GF-AAS ile belirlenmiştir. Doğumdan sonra dördüncü gün alınan süt örneklerinde kadmiyum ve kurşun seviyeleri sırasıyla 0.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve 4.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bulunmuştur (Ursinyova and Masanova, 2005).

2005 yılında doğum sonrası 3. gün emziren Yunan annelerinden alınan 180 süt örneklerindeki çinko, kadmiyum ve kurşun seviyeleri ASS ile ölçülmüştür. Beslenme alışkanlığı, sosyo-ekonomik faktörler kaydedilerek değerlendirilmiştir. Örneklerde bulunan çinko, kadmiyum ve kurşun değerlerinin standart sapmaları bulunmuştur. Çinko, kadmiyum ve kurşun konsantrasyonları sırasıyla 4905 ± 1725 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.190 ± 0.150 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.48 ± 0.60 $\mu\text{g}/\text{L}$ olarak kaydedilmiştir (Leotsinidis ve ark., 2005).

2007 yılında Gauteng ve Güney Afrika'nın batı illerinden toplanan çiğ inek sütlerinden alınan 24 örnekte kurşun ve kadmiyum seviyeleri ölçülmüştür. Süt örneklerinde eser element konsantrasyonları ICP-MS ile ölçüldü. Cd seviyelerine hiçbir örnekte rastlanmamıştır. Kurşun konsantrasyonları ise 8.00 ng/g ile 19.7 ng/g arasında bulunmuştur (Ataro ve ark., 2007).

2009 yılında İran'ın endüstriyel bölgesi olan Zarrinshahr'da yaşayan emziren annelerin yaşına, doğum sayısına ve sigara gibi kendisinin ve ailesinin

yaşadığı çevre etrafında ağır metal ile etkileşimini araştırılmıştır ve kadmiyum ve kurşun seviyeleri saptanmıştır. Kadmiyum ve kurşun konsantrasyonları 1 ile 6 haftalık doğum sonrası emziren sağlıklı annelerden toplanan 44 süt örneği toplanmıştır. Analizin doğruluğu referans malzeme kullanımı da dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle kontrol edilmiştir. İnsan sütündeki kadmiyum ve kurşun standart sapması sırasıyla $2.44 \pm 1.47 \mu\text{g/L}$ ve $10.39 \pm 4.72 \mu\text{g/L}$ bulunmuştur (Rahimi ve ark., 2009).

2010 yılında İran'ın Tahran kentinin kliniklerinden seçilen 30 anne seçilmiştir. Anneler doğum sonrası 2 aylık emziren anneler olarak seçilmiştir. Çinko seviyeleri atomik absorpsiyon spektrometre (ASS) ile ölçüldü. Anne sütündeki ortalama çinko değerleri $2.95 \pm 0.77\text{mg/L}$ bulunmuştur (Khaghani and Ezzatpanah, 2010).

2010- 2011 yılları arasında İran'ın farklı bölgelerinden toplanan çiğ inek sütlerinden kurşun değerleri grafit fırınlı atomik absorpsiyon cihazıyla tespit edildi. Ortalama ve standart sapma ile çiğ inek sütünde kurşun konsantrasyonu 13.45mg/L , 6.41mg/L dir . Bu veriler normal sınırlar içerisindeydi. Bu çalışmanın sonuçları % 11 inek sütü örneklerinin kurşun konsantrasyonlarında izin verilen maksimum seviyeden daha yüksek olduğunu göstermektedir. (0.02mg/L) (Mohammad ve ark, 2011).

2011 yılında Madrid' in genel bölgelerinden alınan anne sütlerinde kurşun ve Pb, Cd seviyeleri AAS kullanılarak incelenmiştir, değerlendirilmiştir. Pb ve Cd sırasıyla 15.56mg/L (-1), 1.31mg/L (-1) bulunmuştur (Esgunias ve ark, 2011).

2011 yılında Madrid' in genel bölgelerinden alınan anne sütlerinde kurşun ve kadmiyum değerleri araştırılmıştır. Pb, Cd konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrometre kullanılarak incelenmiştir. Metal seviyeleri normal olmayan dağılımı nedeniyle logaritmaya dönüştürülmüştür. Anket ile toplanan değişkenlerle ilişkisi ise lineer-regrasyon modelleri ile değerlendirilmiştir. Pb ve Cd sırasıyla 15.56mg/L (-1) 1.31mg/L (-1) bulunmuştur (Esgunias ve ark, 2011).

2011 yılında Gana'nın Accra ve Tema bölgelerinde bulunan en az beş yıl çalışmış sağlıklı emziren annelerden ocak 2007 mart 2007 arasında toplanan anne sütlerinde kurşun ve kadmiyum konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrometre ile incelenmiştir. İnsan sütlerindeki kadmiyum konsantrasyonu

Accra ve Tema bölgelerinde sırasıyla $0.0246 \pm 0.0116 \mu\text{g/L}$ (aralık $0.0085 \mu\text{g/L} - 0.0500 \mu\text{g/L}$) ve $0.0329 \pm 0.1263 \mu\text{g/L}$ (aralık $0.0122 - 0.0644 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Kurşun seviyesi Accra ve Tema bölgelerinde sırasıyla $2.476 \pm 1.097 \mu\text{g/L}$ (aralık $0.0456 - 5.224 \mu\text{g/L}$) ve $3.367 \pm 1.131 \mu\text{g/L}$ (aralık $1.375 \mu\text{g/L} - 5.890 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Ortalama metal seviyesi Tema da Accra'dan daha yüksek olarak saptanmıştır (Koka ve ark, 2011).

2012 yılında Slovakya'nın batısından alınan çiğ inek sütleri ASS ile ölçülmüştür. Kadmiyum miktarı $0.27 \pm 0.19 \text{ mg/kg}$ ve çinko miktarı 13.09 mg/kg bulunmuştur (Anetta ve ark, 2012).

2012 yılında Türkiye Ankara'dan elde edilen anne sütleri örneklerinde Pb, Cd, As atomik absorpsiyonda (ASS) ölçülmüştür. Pb seviyesi $391.45 \pm 269.01 \mu\text{g/l}$ (ortalama \pm SD) bulunmuştur. Cd $4.62 \mu\text{g/l}$ bulunmuş ve As seviyesi ise bütün örneklerde limitin altında bulunmuştur (LOQ, $7.6 \mu\text{g/l}$), (Gürbay ve ark, 2012).

2012 yılında Samsun'un Tekkeköy ilçesinden alınan çiğ inek sütlerinden alınan örneklerinde çinko, arsenik kurşun ve kadmiyum seviyeleri ICP-MS ile ölçülmüştür. Ortalama çinko, arsenik, kurşun, kadmiyum konsantrasyonları sırasıyla 12.920 mg/kg , 0.003 mg/kg , 0.004 mg/kg ve 0.006 mg/kg olarak bulunmuştur. Endüstriyel bölgelerde arsenik konsantrasyonu yüksek bulunmuş ayrıca sanayinin az bulunduğu yerlerde ise kurşun seviyesi beklenilenden daha fazla bulunmuştur (Temiz and Soylu, 2012).

2012 yılında Etiyopya'nın başkenti olan Addis Ababa'dan elde edilen inek sütlerinde iz element olan çinko, toksik metaller olan kurşun ve kadmiyum seviyeleri alevli atomik absorpsiyon spektrometreyle (FA-ASS) ile ölçülmüştür. Elementlerin ortalama konsantrasyonları Zn ($4.923 \pm 0.277 \text{ mg/kg}$), Cd ($0.100 \pm 0.006 \text{ mg/kg}$) ve Pb ($0.998 \pm 0.251 \text{ mg/kg}$) (Dawg ve ark, 2012).

2013 yılında Avusturya'nın Simmental ve Holstein organik çiftliklerinden alınan inek sütlerinden toksik metallere olan kadmiyum, kurşun ve temel beslenme iz elementlerinden de biri olan çinko indüktif eşleşmiş plazma emisyon atomik absorpsiyon spektrometre ile analiz edildi. Yapılan araştırmalar Simmentalda ineklerin mineral bileşimi açısından daha avantajlı toksik metaller açısından daha düşük konsantrasyona sahip olduğunu göstermektedir. Pb konsantrasyonu tavsiye

edilen konsantrasyondan yüksek bulunmuştur. Simmental çiftliklerinden alınan inek sütlerindeki kadmiyum kurşun ve çinko konsantrasyonları sırasıyla 1.70133 µg/mL, 0.0366 µg/mL ve 3.027 µg/mL bulunmuştur. Holstein çiftliklerinden alınan inek sütü örneklerinden elde edilen kadmiyum kurşun ve çinko konsantrasyonları sırasıyla 1,606.67 µg/mL, 0.0412 µg/mL, 3.277 µg/mL bulunmuştur (Pilarczyk ve ark, 2013).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada materyal olarak anne sütü ve çiğ inek sütü kullanılmıştır. Sütler Bitlis merkez, Bitlis'in Tatvan ilçesi ve Bitlis'in çeşitli köylerinden 25'er anne sütü ve 25'er inek sütü olarak toplanmıştır. Anneler doğumdan sonra 6 aylık emziren anneler olarak seçilmiştir. Anneler 18-25 yaş aralığında olan annelerden seçilmiştir. Sütler il genelinde 21 noktadan elde edilmiştir. Bu bölgeler Bitlis Merkezde: Yükseliş mahallesi, 8 ağustos mahallesi, Taş Mahallesi, İnönü mahallesi, Şems-i Bitlis mahallesi, Hersan mahallesi, Atatürk mahallesi, Zeydan mahallesi Tatvan ilçesinde; Karşıyaka mahallesi, Tuğ mahallesi, Cumhuriyet mahallesi, Bahçelievler mahallesi, Çağlayan mahallesi, Bitlis köyleri: Tanrıyar köyü, Narlıdere köyü, Yolyazı köyü, Yuvalıdam Köyü, Kireçtaşı Köyü, Başhan Köyü, Dörtağaç köyü, Yumurtatepe Köyü şeklindedir.

Anne sütü örnekleri annelerin yaşına, sigara içip içmediğine, yaşadığı çevreye, trafik yoğunluğa göre toplanmıştır. İnek sütü örnekleri ise bölgelerin konumuna göre trafik yoğunluğuna göre belirlenmiştir. Toplam 75 inek sütü ve 75 anne sütüyle çalışılmıştır. Bu örnekler 20 ml 'lik tüplere alınmış ve -25 °C' lik dondurucuda saklanmıştır.

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Derişik Hidroklorik Asit (der HCl) : Merck firmasında temin edilmiş olup, % 37'lik der HCl kullanılmıştır. Asitin yoğunluğu 1.19 gr cm³'tür

Derişik Nitrik Asit (der. HNO₃): Merck firmasından temin edilmiş olup, %65'lik der. HNO₃ kullanılmıştır. Asitin yoğunluğu 1.39 gr cm³'tür

Argon Gazı: Merck firmasından temin edilmiş, % 99.998 spektral saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Süt örneklerinin analizleri için kullanılan aletler Çizelge 3.1’de verilmiştir

Çizelge 3.1. Kullanılan Cihazlar

Cihaz	Marka	Model
ICP-MS	SCIEX-ELAN	9000
Etüv	Ultralab	U-150
Elektronik terazi	Precisa	Series XB
Kül fırın	Proterm	PLF 115

3.3.1. ICP-MS cihazı

Metal analizleri için İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS) (PerkinElmer, SCIEX ELAN-9000; PerkinElmer SCIEX, Concord, ON, Canada) cihazı kullanılmıştır. ICP-MS cihazı ile ilgili bazı çalışma parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. ICP-MS cihazının çalışma parametreleri (Deveci, 2012)

Nebulizer	Çapraz akış
Sprey odası	Ryton Çift Geçişli
RF Güç	1000 W
Plazma Gaz Akış Hızı	15 L/min
Yardımcı Gaz Akış Hızı	1L/min
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı	0.9L/min
Örnek Alım Hızı	1 ml/min
Dedektör Modu	Auto

3.2. Metot

3.2.1. Süt örneklerinin hazırlanması

-25 °C' de muhafaza edilen örnekler buzdolabı sıcaklığında çözündürülerek örnek hazırlama işlemine geçilmiştir. Analiz yöntemi olarak literatürde belirtilen (Jorhem, 2000) kuru yakma metodu kullanılmıştır. Bunun için öncelikle 10 gr süt örneği porselen kroze içine tartılarak su banyosunda belirli bir konsantrasyona gelinceye kadar ön kurutma işlemi ve 105 °C' deki etüvde tamamen katı kısım kalıncaya kadar asıl kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutulmuş örneği içeren krozeler soğuk kül fırınına konulmuş ve saatte 50 °C' lik artışlarla 450 °C' ye kadar sıcaklık artırılarak yakma işlemine başlanmıştır. 450 °C' de krozeler içerisinde siyah noktalar kalmayınca kadar yakma işlemine devam edilmiştir. 450 °C' deki toplam yakma süresi yaklaşık 10 saat sürmüştür. Kül fırını sıcaklığı 105 °C' ye düştüğünde krozeler desikatöre alınarak soğutulmuş ve daha sonra üzerine 5 ml 6M HCl eklenmiştir. Çözelti kuruyana kadar su banyosunda buharlaştırılmıştır. Kalan kısım bir miktar 0.1M HNO₃ ile çözündürülmüş ve kapalı bir kap içinde 2 saat bekletildikten sonra 50 ml' lik balon jojelere 0.1M HNO₃ çözeltisi ile iyice yıkanarak aktarılmıştır. Balon joje 50 ml' ye tamamlandıktan sonra örnekler renkli cam şişelere aktarılmış ve buzdolabına yerleştirilmiştir.

3.2.2. Ağır metal analizleri

Mineralizasyon işlemi tamamlanan örneklerin ağır metal oranları ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. Ekstrakt çözeltideki 4 elementin konsantrasyonları (As, Cd, Pb ve Zn) Octopole reaksiyon sistemi şeklinde reaksiyon hücresi ile donatılmış ICP-MS (PerkinElmer, SCIEX ELAN-9000; Perkin Elmer SCIEX, Concord, ON, Canada) cihazı ile üç tekerrürlü olarak tayin edilmiştir. Kullanılan argon

gazı % 99.998 spektral saflıktadır. Tüm tespitlere dış standart kalibrasyon noktalı kalibrasyon eğrileri oluşturmak için NIST (National Institute of metodu uygulanmıştır. Bu kalibrasyon için Li, Sc, Ge, Y, In, Tb ve Bi iç standart karışımlarından (% 2 lik HNO₃ matriksi içinde) yararlanılmıştır. Beş noktalı kalibrasyon eğrileri oluşturmak için NIST (National Institute of Standart Technology) tek eleman referans standartları kullanılmıştır. Analiz sırasında düzenli aralıklarla, kalibrasyon standartları cihazın eğilimini izlemek için numune olarak analiz edilmiştir. Ayrıca kalıntılar ve ultra saf su körleri bulaşmayı kontrol etmek için sıkça örneklerin yanında analiz edilmişlerdir. Körler örnekler olmadan tam analitik prosedürün tamamlanması ile hazırlanmıştır. Analitik doğruluk, birkaç örneğin analizini tekrarlayarak ve sertifikalı referans malzemelerini ölçerek kontrol edilmiştir. Bağlı hata incelenen tüm elementler için % 5' in altındadır. (Güler & Alparslan, 2009).

3.2.3. İstatistiksel değerlendirmeler

Verilerin değerlendirilmesinde varyans analiz tekniği kullanılmıştır. Söz konusu istatistik analizlerin yapılmasında SPSS (versiyon 16) paket programından yararlanılmıştır. Elde edilen değerlerin standart sapmaları \pm şeklinde ve önemlilik seviyeleri ise Duncan Çoklu karşılaştırma testi kullanılarak $p < 0.05$ düzeyinde belirlenmiştir.

4. BULGULAR

Bitlis merkez, Tatvan ilçesi ve Bitlis'in köylerinden alınan anne ve inek sütlerinde Cd, Pb, As ve Zn konsantrasyonları ICP-MS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar kendi aralarında, diğer literatürlerdeki değerler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca sonuçlar Türk Gıda Kodeksi ve WHO gibi ulusal ve uluslararası kalite kontrol kriterleri ile karşılaştırılmıştır.

4.1. Süt Örneklerindeki Metallerin Konsantrasyonları

Numunelerde Cd ve As ölçülebilir seviyenin altında olduğu için ortalama konsantrasyonları hesaplanamamıştır. Pb ve As 'in ortalama konsantrasyonu hesaplanabilmiştir. Çizelge 4.1'de anne sütlerinin bölgelere göre ortalama konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Anne Sütlerinin Bölgelere Göre Ortalama Konsantrasyonları (mg/kg)

	Bitlis Merkez	Tatvan	Bitlis Köy
Cd
As
Pb	0.0003 ± 0.00004	0.00045 ± 0.000052	0.0002 ± 0.00034
Zn	3.2 ± 0.636	3.34 ± 0.569	2.5 ± 0.363

Çizelge 4.1' de görüldüğü gibi Bitlis'in merkez, Tatvan ilçesi ve köylerinden alınan anne sütü örneklerinde kadmiyum ve arseniğin ortalama konsantrasyonları ölçülebilir düzeyin altında olduğu için hesaplanamamıştır. Pb değerleri ise Tatvan ilçesinde en fazla daha sonra merkezde ve en az köylerde olduğu saptanmıştır. Tatvan ilçesinde kurşun seviyesinin daha fazla bulunmasının nedeni ilçedeki annelerin diğer bölgelerdeki annelerden daha fazla trafikten çıkan gazlara maruz kalmasıdır. Zn'nin ortalama konsantrasyonu en fazla Tatvan ilçesinde bulunup en az köylerde bulunmuştur.

Çizelge 4.2. İnek Sütlerinin Bölgelere Göre Ortalama Konsantrasyonları (mg/kg)

	Bitlis Merkez	Tatvan	Bitlis Köy
Cd
As
Pb	0.002 ± 0.0004	0.003± 0.0004	0.001 ± 0.0003
Zn	3.7 ± 0.51	3.6 ± 0.49	3.0 ± 0.41

Çizelge 4.2 'de görüldüğü gibi inek sütlerindeki As, Cd ve Pb seviyelerinin bölgelere göre değişimi anne sütleriyle benzerlik göstermiştir. Fakat Zn'nin ortalama konsantrasyonu Bitlis merkezde daha fazla bulunmuştur.

Çizelge 4.1 ve 4.2' de görüldüğü gibi anne sütü ve inek sütü örneklerinde Cd ve As'in ortalama konsantrasyonları hesaplanamamıştır. Bitlis merkez, köy ve ilçelerinde sanayi bölgesinin olmayışı nedeniyle bu metaller süt örneklerinde tespit edilmemiştir. İnek sütlerinde anne sütlerine nazaran kurşun seviyeleri daha fazla bulunmuştur. Çinko seviyeleri ise inek sütlerinde anne sütlerine göre daha fazla bulunmuştur.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Kadmiyum

Bitlis'in çeşitli bölgelerinden alınan anne sütü örneklerinde kadmiyum seviyeleri ölçülebilir seviyenin altında olduğu için ortalama konsantrasyonları hesaplanamamıştır ve kadmiyum değerlerine rastlanamamıştır. Ursinyova ve Masanova, (2005). Slovakya 'dan elde ettiği anne sütü örneklerinde kadmiyum seviyesini 0.00043 mg/kg olarak bulmuşlardır. Larsson ve ark., (1979). İsveçli annelerden topladıkları sütlerde kadmiyum seviyesini 0.0001 mg/kg bulmuşlardır. Tripathi ve ark., (1999) insan sütündeki kadmiyum seviyesini 0.0001 mg/kg olarak bulmuşlardır. 1993 yılında WHO 'un anne sütü için ortalama arsenik seviyesi 0.0001 mg/kg olarak hesaplamıştır.

Araştırma bölgesinde inek sütü örneklerinde anne sütü örneklerinde olduğu gibi kadmiyuma rastlanmamıştır. Temiz ve Soylu, (2012). Tekkeköy ilçesinden elde edilen inek sütlerindeki kadmiyum metali seviyeleri ortalama 0.007 mg/kg iken yaz döneminde 0.005 mg/kg ve kış döneminde 0.008 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Ayar ve ark., 2009 Konya, Aksaray ve Niğde' de yaptıkları araştırmada sütlerde kadmiyum oranını 0.017 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Anastosi ve ark., (2006) İtalya' da yaptıkları araştırmada süt örneklerinde kadmiyum seviyesini 0.07 mg/kg, Vidovic ve ark., (2005). Sırbistan-Karadağ' ın Kikinda bölgesinden topladıkları sütlerde yaptıkları çalışmada Cd oranı 0.0010×10^{-3} ile 0.0016×10^{-3} mg/kg ve Rubio ve ark. (1998). Arjantin' in Santa-Fe bölgesinden elde ettikleri sütlerde yaptıkları çalışmada kadmiyum miktarını 0.00147 mg/kg olarak bulmuşlardır. Zheng ve ark., (2007) Çin' in Huludao şehrinde sanayi bölgesinde ağır metallerin diyetle alımı üzerine yaptığı çalışmada, yetişkinler için Cd' un günlük alım miktarını 0.0419 mg olarak bulmuştur. 2012 yılında Anetta ve ark.,(2012.) Slovakya'nın batısından elde ettikleri sütlerde kadmiyum miktarını 0.27 mg/kg bulmuşlardır. Dawg ve ark., (2012) Etiyopya'nın başkenti olan Addis

Ababa'dan elde edilen inek sütlerinde kadmiyum miktarını 0.10 mg/kg olarak bulmuşlardır.

5.2. Kurşun

Çalışmamızda bulduğumuz anne sütündeki kurşun değerleri Bitlis merkezde 0.0003 mg/kg, Tatvan ilçesinde 0.00045 mg/kg ve köylerde 0.0002 mg/kg olarak saptanmıştır. 1993 ve ark., (1979) İsveçli annelerden aldıkları sütlerde kurşun seviyesini 0.002 mg/kg olarak, Ursinyova ve Masanova (2005) Slovakya 'dan elde ettiği anne sütü örneklerinde kurşun seviyesini 0.0047 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Sun ve ark., (2013) anne sütünde yapmış oldukları çalışmada kurşun seviyesini 0.0053 mg/kg olarak bulmuşlardır. Tripathi ve ark., (1999) insan sütünde yapmış oldukları çalışmada kurşun miktarını 0.0007 mg/kg olarak bulmuşlardır. 1993 yılında WHO anne sütünde ortalama kurşun konsantrasyonu 0.005 mg/kg olarak tespit etmiştir. Anne sütlerinde bulduğumuz ortalama kurşun seviyelerine baktığımızda WHO' un verdiği ortalama kurşun seviyesi limiti aşılmamıştır. Ayrıca Larsson ve ark., (1979), Sun ve ark., (2013), Tripathi ve ark., (1999), Ursinyova ve Masanova (2005) yaptığı çalışmalarda anne sütünde buldukları ortalama kurşun seviyeleri bizim yaptığımız ortalama kurşun seviyesinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Araştırma bölgemizde inek sütlerinden alınan kurşun değerleri Bitlis merkezde 0.002 mg/kg, Tatvan ilçesinde 0.003 mg/kg ve köylerde 0.001 mg/kg olarak bulunmuştur. İnek sütlerindeki kurşun seviyesinin Tatvan'da en fazla olduğu görülmüştür. Ayar ve ark., (2009) yaptıkları çalışmada sütlerde kurşun seviyesini 0.103 mg/kg, Anastasia ve ark., (2006) 0.180 mg/kg, Tajkarimi ve ark., (2008) İran' da yaptıkları çalışmada 0.0079 mg/kg bulmuşlardır. Bizim yaptığımız çalışmayla benzerlik göstermiştir. Özrenk (2002) yaptığı çalışmada sütlerde kurşun oranını 0.002 mg/kg, Şimşek ve ark., (2000) yaptıkları çalışmada sütlerde kurşun oranını; endüstri bölgesinde 0.049 mg/kg, trafik yoğunluğu olan bölgede 0.032 mg/kg ve kırsal alanda 0.018 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Temiz ve Soylu (2012) Tekkeköy ilçesinden ortalama kurşun miktarı 0.043 mg/kg iken yaz döneminde 0.048 mg/kg ve kış döneminde 0.038 mg/kg olarak bulunmuştur. Dawg. ve ark.,

(2012) Etiyopya'nın başkenti olan Addis Ababa'dan elde edilen inek sütlerinde kurşun seviyesini 0.998 mg/kg olarak bulmuşlardır. Murthy ve Rhea (1967) ABD' de yapmış oldukları çalışmada kurşun değerlerini 0.047 mg/kg olarak bulmuşlardır. İnek sütünde bulunan ortalama kurşun miktarı Türk gıda kodeksi değerinin (0.020 mg/kg) altında bulunmuştur. Özrenk (2002)' de yaptığı çalışması Bitlis merkezden elde ettiğimiz kurşun seviyesiyle aynı olup bizim yaptığımız çalışmayla benzerlik göstermiştir. Ayrıca Dawg ve ark., (2012), Murthy ve Rhea (1967), Temiz ve Soylu (2012), Şimşek ve ark., (2000), Anastosia ve ard., (2006), Ayar ve ark., (2009) yaptıkları çalışmalarda inek sütündeki kurşun seviyeleri bizim çalışmamızdaki inek sütündeki kurşun değerlerinden daha yüksek bulunmuştur.

5.3. Çinko

Çalışmamızda elde ettiğimiz anne sütü örneklerinde çinko seviyesi Bitlis merkezde 3.2 mg/kg, Tatvan ilçesinde 3.34 mg/kg ve çeşitli köylerden elde ettiğimiz anne sütü örneklerinde 2.5 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Sun ve ark., (2013) Çin'de anne sütlerinde yaptıkları çalışmada çinko seviyesini 3.25 mg/kg olarak tespit etmişlerdir; çalışmamızda bulduğumuz Bitlis merkez ve Tatvan'daki anne sütü örneklerindeki çinko seviyeleri birbirine yakındır ve çalışmamızla benzerlik göstermiştir. Robberect ve ark., (1995) Afrika'da anne sütünde yapmış oldukları çalışmada çinko değerinin günlük alım limitini $1.2 \text{ mg} \pm 0.2 \text{ mg}$ olarak tespit etmişlerdir. Yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz çinko değerleri Robberect ve ark., (1995) çalışmadaki çinko seviyesinden daha yüksek bulunmuştur.

Bitlis'in merkez, Tatvan ilçesi ve köylerinden elde ettiğimiz inek sütlerinde çinko seviyeleri sırasıyla 3.7 mg/kg, 3.6 mg/kg ve 3.0 mg/kg olarak bulunmuştur. Şimşek ve ark., (2000) inek sütlerinde yaptıkları çalışmada çinko miktarını endüstriyel bölgede 5.01 mg/kg bulmuşlar ve çalışmamızdaki değerlerden daha yüksek; kırsal alanda ise 3.77 mg/kg olarak bulmuşlar ve bizim çalışmamızla benzerlik göstermiştir. Özrenk (2002) Van ilinden topladıkları inek sütleri üzerinde yaptığı çalışmada çinko oranını 3.003 mg/kg olarak tespit etmiştir; bizim çalışmamızla benzerlik göstermiştir. Licata ve ark., (2004). İtalya' da yapılan çalışmada çinko miktarını 2.016 mg/kg olarak tespit etmişler;

El-Prince ve ark., (1999) Mısır' da yaptıkları çalışmada 2.060 mg/kg seviyesinde bulmuşlar ve bizim bulduğumuz çinko seviyesinden daha düşüktür. Dawg ve ark. (2012) Etiyopya'nın başkenti olan Addis Ababa'dan elde edilen inek sütlerinde çinko seviyesini 4.923 mg/kg olarak bulmuşlardır. Dawg ve ark.'nın (2012) yaptığı bu çalışmada buldukları çinko seviyesi bizim çalışmamızdaki çinko seviyesinden daha yüksektir.

5.4. Arsenik

Araştırma bölgemiz olan Bitlis'in çeşitli bölgelerinde anne ve inek sütlerinde arsenik seviyesi tespit edilememiştir. Concha ve ark., (1998) Andean annelerinden toplanan sütlerde arsenik seviyesini 0.023 mg/kg olarak bulmuşlardır. Temiz ve ark., (2012) Samsun'da yaptıkları inek sütlerinde arsenik seviyesini 0.003 mg/kg olarak bulmuşlardır. Şimşek ve ark., (2000) Bursa'nın sanayi bölgelerinden, kırsal bölgelerinden ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerinden toplanan inek sütlerinde arsenik seviyelerini 0.05, 0.009, 0.0002 mg/kg olarak bulmuşlardır. Ayrıca WHO'un 1993 yılındaki ortalama arsenik seviyesini 0.0003 mg/kg olarak vermiştir. Görüldüğü gibi çalışmamızda arsenik seviyesi bulunmadığından WHO' un verdiği sınır değer aşılmamıştır.

Yapılan bu çalışmanın sonucunda elde edilen bulgulara göre; Bitlis ilinden toplanan anne sütü ve inek sütü örneklerinde ağır metal olan Cd, Pb , As ve insanlar için çok önemli bir iz element olan Zn konsantrasyonları ICP-MS ile ölçülmüştür. Bulunan değerler diğer literatürlerle karşılaştırılmış ve diğer çalışmalarda uygunluk bulunmuştur. Ayrıca bulunan değerler WHO'nun sınır değerleri ile karşılaştırılmış ve sınır değerler aşılmamıştır.

Anne sütlerindeki kurşun değerleri yapılan diğer çalışmalardan daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni ise Bitlis ilinde fabrika bulunmayışıdır. Ayrıca diğer literatürlerdeki bölgelere göre daha az trafiğin olmasıdır. Bitlis'in Tatvan ilçesinde kurşun miktarının diğer bölgelere göre daha fazla çıkmasının nedeni Tatvan'ın merkez ve köylere göre trafik yoğunluğunun daha fazla olmasıdır. Dolayısıyla Tatvan'daki annelerin trafikten çıkan gazlardan dolayı olarak etkilenmektedir.

Anne sütlerinde arsenik ve kadmiyum seviyesi belirlenmemiştir. Bilindiği gibi sigara içen insanlarda arsenik miktarı içmeyenlerine göre daha fazladır. Bununla da dolaylı olarak sigara içen annelerin anne sütüyle beslenen bebeklere verdiği zararı dolaylı olarak araştırılmıştır. Yaptığımız çalışmada sütlerini topladığımız annelerin %85'in sigara kullanmadığı görülmüştür. Dolayısıyla annelerde arseniğe rastlanmamıştır.

Bilindiği gibi süt çok önemli bir çinko kaynağıdır. Yaptığımız çalışmada gerek anne gerek de inek sütündeki çinko seviyeleri literatürlerdeki diğer çalışmalarla uygunluk göstermiştir. Anne sütlerindeki çinko seviyeleri kurşunda olduğu gibi Tatvan ilçesinde daha fazla bulunmuştur. Bitlis merkezdeki çinko seviyeleri Bitlis'in köylerinden elde edilen süt örneklerinden daha fazla bulunmuştur.

Anne sütünün önemi her geçen gün artarken, annelerin bu metallerle ilgili bilinçlendirilmesi çok önemlidir. Kurşun zehirlenmelerinin başında gelen su borularının ve bağlantılarının zamanla aşınması sonucu sulardan da ağır metallerin geçebileceği ve artık rüzgarların bulutlarla köylere bile kirli havayı sürükleyip getirdiği bilinmektedir. Ayrıca toprağın yapısında da yer alan ağır metallerin yiyeceklere geçebilmesi, gerek insan sütü ve gerekse inek sütünün de bu yolla kontaminasyona maruz kaldığı aşıkardır. Tüm bu bulgulara dayanarak anne ağır metallere maruz kalırsa(kurşun, arsenik ve kadmiyum) anne sütündeki ve serumundaki düzeyleri ölçülmeli ve emzirme kararı, sonuca göre verilmelidir. Bunun yanı sıra inek sütünün yanında, yaşanılan yerdeki toprak numunelerinin ve suların ağır metal kontaminasyonuna maruz kaldığı düşünülerek, ağır metal seviyelerine bakılmalıdır. Hava, su, besin gibi yollarla insan vücuduna giren çevre kirleticileri anne vücudunda yıllarca birikerek gerek transplasental yolla gerekse anne sütü yoluyla doğacak bebeğin büyüme ve sağlığı için potansiyel bir risk oluşturur. Bu nedenle annelerin bu kontaminasyonları tolere edebilmesi için beslenmelerine çok özen göstermesi ve yine bu konuda aydınlatılması gerekir. Bu çalışmanın yapılacak olan diğer çalışmalara katkısı olacağı inancındayız.

KAYNAKLAR

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 2007. Cercla priority list of hazardous substances. U.S. Department Of Health And Human Services. Atlanta, GA. <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list> Ulaşılma Tarihi: 20.02.2012.
- Akın, N., Ayar, A., Sert, D., Çalık, N., 2003. Konya ilinin değişik bölgelerinden toplanan sütlerin ağır metal içerikleri üzerine bir araştırma. *Süt Endüstrisinde Yeni Eğilimler Sempozyumu*. 22-23 Mayıs 2003, İzmir. 355-358.
- Aksan, G., 2000. *Düzköy Yöresinde Elde Edilen Sütlerde Bazı Eser Elementlerin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon. 38s.
- Aktan, H., Mutluer, B., Sayal, A., Aydın, A., Isımar, A., 1991. İnek sütlerindeki kurşun ve kadmiyum miktarları üzerine araştırma. *Ankara Üniv. Vet. Fak. Dergisi*, 38 (1-2):100-107.
- Alloway, B. J., Ayres, D. C., 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, London. 399.
- Anastasia, A., Caggiano, R., Macchiato, M., Paolo, C., Ragosta, M., Paino, S., Cortesi, M. L., 2006. Heavy metal concentrations in dairy products from sheep milk collected in two regions of southern Italy. *Acta vet. Scand.*, 47: 69 – 74.
- Anetta , L., Peter, M., Agnieszka, G., Jozef , G., 2012. Concentration of selected elements in raw and ultra heat treated cow milk. *Lukáčová et al. 2* (2): 795-802.
- Ataro, A., Mccrindle, R. I., Botha, B. M., McCrindle, C. M. E., Ndibewu, P., 2007. Quantification of trace elements in raw cow's milk by inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS). *In Food Chemistry*, 111 (1): 243-248.
- Äayar, A., Sert, D., Akın, N., 2009. The trace metal levels in milk and dairy products consumed in middle Anatolia Turkey. *Environ Monit Assess*, 152: 1-12.
- Baysal, A., 1998. *Beslenme*, Hatipoğlu Yayınevi, Ankara 269s.

- Belgaied, J. E., 2003. Release of heavy metals from Tunisian traditional earthenware. *Food and Chem Toxicol*, **41**: 95-98.
- Boeckx, R. L., 1986. Lead poisoning in children. *Anal. Chem.*, **58** (2): 275-286.
- Butler, W. J., Houseman, J., Seddon, L., Mc Mullen, E., Tofflemire, K., Mills, C., 2006. Maternal and umbilical cord blood levels of mercury, lead, cadmium and essential trace elements in Arctic Canada. *Environ Res*, **100** (3): 295-318.
- Concha, G., Vagler G., Nermell, B., Vahter, M., 1998. Low-level arsenic excretion breast milk of native Andean women exposed to high level arsenic in the drinking water. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **71**(1): 42-46.
- Conor, R., 2004. *"The Nutritional Trace Metals"*, Blackwell Publishing, Iowa State Press, Australia. 194.
- Dawd, Ag., Gezmu, TB., Haki, GD., 2012. Essential and toxic metal in cow's whole milk from selected sub-cities in Addis Ababa, Ethiopia. *Online International Journal of Food Science*, **1** (1) : 12-19; December 2012.
- Deveci, T., 2012. *Gaziantep'te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS ile Tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens. Kilis. 36s.
- Domellof M., Lonnerdal B., Dewey KG., Cohen RJ., Hernell O., 2004. Iron, zinc and copper concentrations in breast milk are independent of maternal mineral status. *Am J Clin Nutr.*, **79**(1): 111-115.
- El-Prince, E., Sharkawy, A. A., 1999. Estimation of some heavy metals in bovine milk Assiut governorate. *Assiut Veterinary Medical Journal*, **41**(81): 153-169.
- Ergenç, S., Akın, S., Yüçetürk, S., Soytürk, B., Engizek, B T. 1994. 1993 yılında Trakya'nın belirli yörelerinden elde edilip tüketilen sütlerdeki Zn, Cu ve Pb miktarları. *XII. Ulusal Biyoloji Kongresi*, Edirne. 37s.
- Ettinger, A. S., Tellez-Rojo, MM., 2004. Effect of breast milk lead on infant blood levels at 1 months of age. *Environ Health Perspect*, **112**: 1381- 1385.
- Farid, S.M., Enani, M.A., Wajid, S.A., 2004. Determination of trace element in cow's milk in Saudi Arabia. *JKAU: Eng. Sci.*, **15** (2) : 131-140.
- Flynn, A., 1992. Mineral and trace elements milk. *Advances in Food and Nutrition Research*, **4**: 209-249.

- Garcia- Santos, S., Fontainhas - Fernandes, A., Wilson, J. M. 2006. Cadmium tolerance in The Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) following acute exposure: Assessment of some Ionoregulatory parameters. *Environment Toxicology*, **21**: 33-46.
- Garcia-Esquinas, E., Pérez Gómez, B., Fernández, MA., Pérez-Meixeira, AM, Gil E., Paz, C., Iriso A., Sanz, JC., Astray, J., Cisneros, M., de Santos, A., Asensio, A., García – Sagredo, J. M., García, J. F., Vioque, J., Pollán, M., López-Abente G., González, M. J., Martínez, M, Bohigas, PA., Pastor, Aragonés N., 2011. Mercury lead and cadmium in human milk in relation to diet, lifestyle habits and sociodemographic variables in Madrid (Spain). *Chemosphere*. **85**(2) :268-76.
- Güler, C., Alparslan, M., 2009. Mineral contents of 70 bottled water brands sold on the Turkish market assessment of their compliance with current regulation. *Journal Of Food Composition and Analysis*, **22**: 728-737.
- Günebakan, S., Ergenç, S., Engizek, T., 1995. Trakya'nın bazı yörelerinden alınan sütlerdeki ağır metal miktarları. *2.Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi*, Eylül 1995, Bildiriler ve Paster Özet Kitabı, Ankara, 76-93s.
- Gürbay, A., Charehsaz, M., Eken, A., Sayal, A., Girgin, G., Yurdakök, M., Yiğit Ş., Erol, D., Şahin, G., Aydın A. 2012. Toxic metals in breast milk samples from Ankara, Turkey: Assessment of lead, cadmium, nickel and arsenic levels. *Biological trace element Research*. **149** (1) :117-122
- Halliwell, B., Gutteridge, J. C., 1989. "Free Radicals in Biology an Medicine" 2nd Ed. Oxford, U.K. 22.
- Hapke, H.J., 1988. *Toxikologie für Veterinärmediziner*. 2 neuocarbeiete auflage Ferdinand enke verlag, Stuttgart. 64s
- Hu, H., Rabinowitz, M., Smith, D., 1998. Bone lead as a biological marker in epidemiologic studies of chronic toxicity conceptual paradigms. *Environ Health Perspect*, **106**(1): 1-8.
- Jarup, L., Akesson, A., 2009. Current status of cadmium as an environmental health health problem. *Toxicol Appl Pharmacol*. **1**, **238** (3) :201-8.
- Jarup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bul.*, **68**: 167-175.
- Jarvis, K. E., Gray, A., L, Houk R. S., 1992. *Handbook of Inductively Coupled*

Plasma Mass Spectrometry, Chapman and Hall, New York.

- Jorhem, L., 2000. Determination of metals foods by atomic absorption spectrometry after dry ashing: NMKL¹collaborative study. *Journal of AOAC International*, **83**(5): 1204 – 1211.
- Kaya, S., 1984: Biyolojik materyalde doğal arsenik düzeyleri. *A.Ü. Vet. Fak. Derg.*, **31** (3): 424-430.
- Kayiran, S., M., 2012. Çinko ve önemi. <http://www.sinanmahirkayiran.com>. Ulaşılma tarihi: 12.12.2012.
- Khaghani, Shahnaz, PhD., Ezzatpanah Hamid, PhD., 2010. Zinc and copper concentrations in human milk and infant formulas. *Iran J Pediatr* **2**, (1) : 53-57.
- Koka, J. K., Koranteng- Addo, J. E., Bentum J. K., Koka D. M., Kamoah G., 2011. Analysis of lead and cadmium in human milk in the greater Accra Region of Ghana. *Der Chemica Sinica*, **2** (2): 240-246.
- Konar, A., 1970. *The Secretion of Water Soluble Constituents Milk*. PhD Thesis Uni. Leeds, England, 142s.
- Koops, J., D. Westerbeer., 1980. Rapid routine determination of bad content of sterilized come evaporated milk by flames AAS. *Neth.- Milk- Dairy-J*, 31–41.
- Krenkel, P. A., Novatny, V., 1980. *Water Quality Management*, Academic Press Yay. No: 9, New York. 247-255.
- Larsson, B., Slorach, SA., Hanman, V., Hofvander Y., 1981. Who collaborative breast feding study. II. levels of lead and cadmium in Swedish human milk. *Acra Paediatr Schand.*, **70** (3): 281-290.
- Leotsinidis, M., Alexopoulos, A., Kostopoulou - Farri, E., 2005. Toxic and essential trace elements in human milk from Greek lactating women: Association with dietary habits and other factors. *Chemosphere*, **61** (2): 238- 247.
- Licata, P., Trombetta, D., Cristani, M., Giofre, F., Martino, D., Calò, M., Naccari, F., 2004. Levels of toxic and essential metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy. *Environment International*, **30**: 1-6.
- Mahdavi, H., 2008. Lead residue levels in raw milk from different region of Iran. *Food Control*, **19**: 495 – 498.

- Markowitz, M., Kliegman, RM., Behrman, RE., Jenson, HB., Stanton BF., 2007. Lead poisoning. *Textbook of Pediatrics*, 18: 2913-2919.
- Martin, M. H., Coughtrey, P. J., 1985. "*Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution.*" Land and Air Applied Science Publishers, England. 475.
- Mceldowney, S., Hardman, D. J., Waite, S., 1993. "*Pollution: Ecology and Biotreatment.*" Addison Wesley Longman, Malaysia. 344.
- Mert, N., Çetin, M., Tayar, M., Sayal, A., Sen, C., Aydın, A., 1993. Bursa yöresinde tüketilen sütlerdeki kurşun düzeylerinin saptanması, Uludağ Üniv. *Vet. Fak. Dergisi* 12 (1): 49-54.
- Metcalf, E., Tchobanoglous, G., Franklin, L., 2003. Treatment and reuse. *Mcgraw-Hill Pub.*, 27: 77-80
- Metin, M., 2001. *Süt Teknolojisi, Sütün Bileşimi ve İşlenmesi.* Ege Üniversitesi Basımevi, Yayın No: 33, İzmir. 1-29.
- Mohammad, S., Derakhshesh Rahimi, E., 2012. Determination of lead residue in raw cow milk from different regions of Iran by flameless atomic absorption spectrometry. *American - Eurasian Journal of Toxicological Sciences* 4 (1): 16-19.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., Gibbs, B. F., 2001. Remediation technology for metal contaminated soils and groundwater: An evaluation. *Engineering Geology*, 60: 193-207.
- Murthy, G.K., Reha, U. 1967. Rb, Pb content of market milk. *J. Diory SCI*, 50: 651.
- Ogundiran, M. B., Ogundele, D. T., Afolaya, P. G., Osibanjo, O., 2012. Heavy metal levels in forage grasses, leachate and lactating cows reared around lead slag dumpsites in Nigeria. *Int. J. Environ. Res.*, 6(3): 695-702.
- Omokhodian, F.O., Crockford, G.W., 1991. Lead in sweat and its relationship to salivary and urinary levels in normal healthy subjects. *Sci Total Environ.*, 103: 113-122.
- Özrenk, E., 2002. *Van İli ve İlçelerinde Üretilen İnek Sütlerinin Ağır Metal Kirlilik Düzey ve Bazı Mineral Madde İçerikleri.* Doktora Tezi. YYÜ. Fen Bilimleri Ens., Van.
- Patrick, L., 2003. Toxic Metals and antioxidants: Part II. The role of antioxidants in arsenic and toxicity. *Altern Med Rev.*, 8 (2): 112-116.

- Pilarczyk, R., Wójcik, J., Czerniak P., Sablik, P., Pilarczyk, B., Tozm, Marciniak A., 2013. Concentrations of toxic heavy metals and trace elements in raw milk of Simmental and Holstein – Friesian cows from organic farm. *Environ Monit Assess.*, **185**: 8383-8392.
- Pose, G., M. Mohr, H., A. Ketz, 1969. In beast milk lead. *Nahrung*, **13**: 721-732.
- Rabinowitz, M., Leviton, A., Needleman, H., 1985. Lead in milk and infant blood: a dose-response model. *Arch Environ Health*, **40** (5) : 283-6.
- Rahimi, E., Hashemi M., Torki Z., 2009. Determination of cadmium and lead in human milk. *International Journal Environment Science and Technology*, **6** (4): 671-676.
- Robberecht, H., (1995). Daily dietary intake of copper, zinc and selenium of exclusively breast-fed infants of middle-class women in Burundi, Africa. *Biol Trace Elem Res.*, **49** (2-3): 151-160.
- Rubio, M.R., Sigrist, M. E., Encinas, T., Baroni, E. E., Coronel, J. E., Boggio, J.C., Beldomenico, H. R., 1998. Cadmium and lead levels in cow's milk from a milking region in Santa Fe, Argentine. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **60** :164 – 167.
- Rusoff, L. L., 1970. Effect of type protein on the response of young dairy calves to aureomycin with data on the intestinal microflora. *Dairy Sci.*, **53**: 1296-1302.
- Saleh, M. A., Ragab, A. A., Kamel, A., Jones, J., El - Sebae, A.K., 1996. Regional distribution of lead in human milk from Egypt. *Chemosphere*, **32** (9) : 1859–1867.
- Schrey, P., Wittsiepe J., Budde U., 2000. Dietary intake of lead, cadmium, copper and zinc by children from the German North Sea Island Amrum, 2000. *Int J Hyg Environ Health*, **55**: 209-222.
- Schuhmacher, M., Domingo, J L., Llobet, J. M., Corbella, J., 1991. Lead in children hair as related to exposure in Tarragona Province, Spain. *Sci Total Environ.*, **104** (3):167-73.
- Schutz, A., Bergdah , I. A., Ekholm, K. A., Skerfving, S., 1996. Measurement by ICP-MS of lead in plasma and whole blood of lead workers and controls. *Occur Environ Med.*, **53** (11):736-741.
- Sinell, HJ., 1985. *Einführung in die Lebensmittelhygiene*. Verlag Paul Parey.

- Berlin, Hamburg. 335.
- Skoog, D.A., Holler, F .J., Nieman, T.A., 2007. *Enstrümental Analiz İlkeleri*. Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., ISBN : 975-556- 041-6, Bilim Yayıncılık, Ankara. 849.
- Spik, G., 1971. Trace elements. *Ann. Nutr. Alimeni*. **25**: 81-134.
- Sun, Z., Yue, B., Yang, Z., Wu, Y., Yin, S., 2013. Nationational Institue of Nutrition and food safety, Chinese center for disase control and prevention, beijing. *Wei Sheng Jan Jiu= Journal of Hygiene Reserarch*. **42**(3): 504-509.
- Şanlı, Y., Kaya, S., 1984. Biyolojik materyalde arsenik aranması. *A.Ü. Vet. Fak. Derg. .* **31**(1): 1.14.
- Şimşek, O., Gültekin R., Oksüz O., Kurultay S., 2000. The effect of environmental pollution on the heavy metal content of raw milk. *Nahrung*, **44** (5): 360-327.
- Tajkarimi, M., Ahmadi, Faghiih, M., Poursoltani, H., Salah , Nejad, A., Motallebi, Takağı Y., Matsuda, S., Imai, S., Ohmori, Y., Masuda, T., Vinson, J.A., Mehra M.C., Puri, B.K., Kaniewski, A., 1988. Survey of trace elements in human nails an international comparison. *Bull Environ Contam Toxicol*, **41**(5): 690 695.
- Temiz, H., Soylu A., 2012. Heavy metal concentrations in raw milk collected from different region of Samsun, Turkey. *International Journal of Dairy Technology*, **65** (4) : 516-522.
- Triche, E.W., Hossain, N., 2007. Environmental factors implicated in the causation of adverse pregnancy outcome. *Semin Perinatol*, **31**(4): 240-2.
- Tripathi, R. M., Raghuanth, R., Sastry, V. N., Krishnamoorthy, T.M., 1999. Daily intake of heavy metals by infants through milk and milk products. *The Sci. Total Environ.*, **227**: 229-235.
- Tüfekçi, M., 2002. *Türk Çaylarında Toksik Metallerin (Kursun, Kadmiyum, Civa) Araştırılması*, Doktora Tezi, Karadeniz Tek Üniv., Fen Bilimleri Enst., Trabzon, 98s.
- Ulman, C., Gezer S., Anak, Ö., Töre R., Kırca, Ü., 1998. Arsenic in human and cow's milk a reflection of environmenta pollution. *Water, Air and Soil Pollution*, **101**: 411-416.
- Ursinyova, M., Masanova V., 2005. Cadmium, lead mercury in human milk from

- Slovakia. *Food Additives and Contaminants*, **22** (6): 579- 589.
- Vidovic, M., Sadibasic, A., Cubic, S., Lausevic, M., 2005. Cd and Zn in atmospheric deposit, soil, wheat and milk. *Environmental Research*, **97**: 26–31.
- Wong, SL., L., E. J., 2008. Lead, mercury and cadmium levels in Canadians. *Health Rep*, **19**(4): 31-6.
- World Health Organization 2006. Environmental Health Criteria, 234. Elemental speciation in health risk and poisoning assessment Geneva. <http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc234.pdf> . Erişim tarihi 20.03.2012.
- World Health Organization 1980. *Recommended Health - Based Limits in Occupational Exposure to Heavy Metals*. WHO Technical Report Series 647. WHO, Geneva.
- World Health Organization 2001. *Lead Air Quality Guidelines*. Second ed. Chapter 6_7Copenhagen,Denmark. <http://www.who.int/document/aim.67lead.pdf> (Ulaşım Tarihi:20.02.2012).
- Worley, J., Kvech, S., Inductively coupled plasma mass spectrometry. <http://www.cce.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.html> .Ulaşım tarihi: (Haziran 2011).
- Yılmaz, A., Genç, Ö., Bektaş, A., 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*. ISBN: 975-491-028, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Hacettepe Üni, Ankara.
- Zheng, N., Wang, Q., Zhang, X., Zheng, D., Zhang, Z., Zhang, S., 2007. Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city, China. *Science of the Total Environment*, **387**: 96–104.

ÖZ GEÇMİŞ

Ekim 1985 yılında Bitlis' de doğdu. İlkokulu Şems-i Bitlis İlköğretim Okulunda bitirdi. Liseyi Bitlis Anadolu lisesinde bitirdi. 2006 yılında Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.