

1. GİRİŞ

Günlük diyetle mikro elementlerin alımı yaşam için oldukça önemlidir. İnsan vücudu fonksiyonlarını maksimum düzeyde çalıştırabilmesi için 80'in üzerinde mineral ve elementin optimum seviyelerine ihtiyaç duyar (1-5). Canlı organizmada bulunan elementlerin eksikliklerinde metabolik bozukluklar olabileceği gibi fazlalıkları durumunda da yine metabolik bozukluklar meydana gelmektedir. Her bir elementin hem bitki hem de insan bünyesinde birbirlerini tamamlayan farklı fonksiyonları vardır ve bu çok çeşitli mineral elementlerin sadece bir tanesinin bile eksikliği çok ciddi zararlara neden olabilmektedir. Tam tersine, bu elementlerden birinin aşırı miktarda bulunması da insan veya bitkide toksik etkiye yol açabilmektedir. Ayrıca hem bitki bünyesinde hem de insan vücudunda çok az miktarları bile toksik etkiye neden olabilecek bazı elementlerin de hiç olmaması gerekir. Kurşun, kadmiyum, cıva ve alüminyum gibi insan vücudu için gerekli olmayan toksik metallerin aşırı birikmesi, vücut hücrelerindeki gerekli eser elementler üzerinde dengesizlikler oluşturabilir. Bu durum çeşitli doku ve organların fonksiyonlarını ciddi bir şekilde etkileyebilmektedir (6-9).

Elementlerin elektrokimyasal, katalitik ve yapısal olmak üzere üç fonksiyonu vardır. Elementler, biyokimyasal, fizikokimyasal ve elektrokimyasal olarak rol oynarlar. Bütün temel elementler enzim aktivatörleri olarak davranırlar ve biyokimyasal reaksiyonları ayarlamaya yardım ederler. Protein ve aminoasitler gibi maddelerin sentezinde pek çok element gereklidir. Bu ise elementlerin yapısal fonksiyonudur ve elementler son ürünün vazgeçilmez bileşenidir.

Bal, insan beslenmesinde önemli yeri olan, arıların üretmiş olduğu kıymetli bir gıdadır. Bal içerdiği kimyasal kompozisyonu nedeniyle besleyici, iyileştirici ve proflaktik özelliklere sahip bir üründür (10). Türkiye’de bal üretimi yıllarda büyük artışlar göstererek dünya sıralamasında üst noktalara gelmiştir. Türkiye’de bitki florasının çok zengin olmasının üretim artışında önemli rolü vardır. Dünya üzerinde sayısı 11.500’i aşan bitki türünden yaklaşık olarak 10.000 türü Türkiye’de bulunmakta ve bunların çoğu endemik bitki florasını oluşturmaktadır. Ülkemizin değişik bölgelerinde sahip oldukları floraya bağlı olarak farklı ballar üretilmektedir. Muğla ve yöresinde çam balı; Akdeniz bölgesi ve civarında narenciye balı, bunun dışındaki illerimiz de ise çok kaliteli çiçek balı üretilmektedir (11).

Balın besleyici ve iyileştirici özelliklerinin yanı sıra küçük miktarlarda organizma için gerekli olan mikro elementleri de içerdiği bilinmektedir. Ancak, bilindiği gibi özellikle insan aktivitesinin olduğu bölgelerde evsel atıklar, çöpler ve trafik kökenli unsurlar gibi kirletici faktörlerin etkisi altında yetişen bitkilerde değişik oranlarda ağır metaller birikmektedir. Bal arılar farklı türden çiçeklerin polenlerini topladığı için, bitki bünyesindeki fazla miktardaki ağır metaller bal içeriğindeki element konsantrasyonunun da artmasını neden olabilmektedir (12). Dolayısıyla ile balın kalitesinin kontrolü için içerdikleri element konsantrasyonlarının da analiz edilmeleri gereklidir.

Bu çalışmaların amacı Türkiye’nin farklı bölgelerinde en fazla üretilen ticari olarak satılan ballardan çiçek balı ve çam ballarının element konsantrasyonlarını tayin ederek, iki grup bal türünün element konsantrasyonlarını belirlemek, iki grubu element seviyeleri bakımından karşılaştırmak ve aralarındaki ilişkiyi analiz etmektir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Bazı Mineraller Hakkında Bilgi

2.1.1.Çinko

Serum çinko miktarı normalde 100 ml' de 100 ng' dır. Ağır metallerin eliminasyonu ve depolanması ile sürekli olarak serum çinko değeri düşer ve 100 ml.de 20 nanogramın altına kadar iner ve kronik zehirlenme meydana gelir. Hafif rahatsızlık belirtileri erken ortaya çıkar. Çinko eksikliği belirtileri, paradontopati ve sallanan dişlerdir. Çinko eksikliği daima kadmiyum yüklenmesi ile kombine olur. Genellikle alerji ve astım görülür. Çinko verilmesi durumunda iyileşme görülür. Astımlı çocuklarda ilk tedavi laser ile yapılır. Birkaç hafta sonra belirgin bir iyileşme görülür (% 90). Bu iyileşme uzun süre devam eder. Şayet nüks ederse birkaç seans tekrar uygulanır. Çinkonun biyolojik olarak birçok önemi vardır. Bunlar arasında enzimlerin etkisi, membran ve karbonhidrat metabolizması, endokrin sistemler gibi etkileri ortaya konulmuştur. Çinko memeli sistemlerde esansiyel bir elementtir, özellikle metaloenzimlerde önemli rol oynar. Çinko kadmiyumun metabolik bir antagonistidir. Vücutta herhangi bir kadmiyum fazlalığında çinko devreye girerek ağır metal birikimini engeller. Ağır metallerin muhakkak ki zararsız hale getirilmesinde çinkoya ihtiyaç vardır. Araştırmalara göre çinko eksikliğinde civanın zararsız hale getirilmesi aksar. Metallothionin enziminin aktive olması için çinko iyonuna ihtiyaç vardır. Çinko başlıca bitki ve hayvan kaynaklı besinlerde yaygındır, özellikle sebze ve meyvelerde çok miktarda çinko mevcuttur. Yapılan bir araştırmada Zn ve Cu arası bir bağlantı olduğu

saptanmıştır. Yaşlı diabetiklerin taze vakalarında çinko verilmesi ile, yetersiz insülinin kafi geldiği görülür. Birkaç vakada akupunktur kombinasyonu ile kulaktaki pankreas noktasının iğnelenmesi ile iyileşme görülmüştür. Çinko hemen hemen bütün dokularda bulunur. Çinko başlıca vücuttan böbrek, deri ve bağırsak yoluyla atılır. Normalin altındaki plazma çinko düzeyleri öldürücü tümörler, ateroskleroz karaciğer ve karaciğer hastalıkları da postalkolik siroz, tüberküloz, cüzam, tehlikeli anemi, kronik ve akut enfeksiyonları olan hastalarda belirlenmiştir (13). Çinko sperm üretiminde çok önemlidir. Çinko azlığı sperm sayısı azlığı ve testosteron seviyesinin azlığına sebep olmaktadır. Geç iyileşen kesik ve yaralar, bedenın çinkoya ihtiyacını gösterebilir. Bu mineral yaraların iyileşmesini hızlandırmada önemlidir. Hücreleri yenilemede ve yenilerinin oluşmasını sağlamada çinko önemlidir. Maden suları, biftek, ıstıridye, hindi, tahıl ve baklagiller, kahvaltı gevrekleri, lifli yiyecekler de bulunur.

2.1.2. Demir

Demir, kırmızı kan hücrelerinde bir protein olan hemoglobinde bulunur. Bu protein akciğerlerden çeşitli vücut dokularına oksijen taşır. Demir ayrıca, güç gerektiren herhangi bir iş esnasında kaslara ekstra yakıt sağlayan bir protein olan miyoglobin' in de bir bileşenidir. Besin olarak alınacak demir iki formda bulunur: 1. Kırmızı et, tavuk, deniz ürünü ve diğer hayvansal ürünlerde bulunan "heme" demir, 2. Koyu yeşil sebzeler, tüm tahıllar, çerezler, kurutulmuş meyve ve diğer bitkisel besinlerde bulunan "heme olmayan" demir. Pek çok un bazlı ürünler demir takviyelidir. Heme demirini vücut daha kolay absorplar. Ancak heme demir içeren yiyeceklerle beraber heme olmayan demir içeren yiyeceklerin yenmesi demir absorpsiyonunu arttırır. Ayrıca bu yiyeceklerle beraber C vitamini alımı da demir absorpsiyonunu arttırır.

Demir eksikliği vücut dokularını oksijenden yoksun bırakır ve anemi'ye neden olur. Bu durumun işaretleri; yorgunluk, solgunluk, baş dönmesi, üşüme hissi, sinirlilik, halsizlik, zayıf konsantrasyon ve hızlı kalp çarpıntılarıdır. Kahve, çay, soya bazlı yiyecekler, asit önleyiciler ve tetrasiklinler demir emilimini engeller. Ayrıca aşırı miktarlarda kalsiyum, çinko ve manganez de demir emilimini engeller.

Demir, bağışıklık fonksiyonunu güçlendirdiğinden, demir eksikliği aynı zamanda enfeksiyonlara karşı direncin düşmesine neden olur. Hamile kadınlar, iki yaş altı çocuklar, vejetaryenler ve hemoroidli ya da kanamalı mide ülserli ve kan vericiler gibi kanamalı durumdakiler, özel olarak dışarıdan yüksek oranda demir alması gereken insanlardır.

Aşırı demir problemlere neden olabilir. Fosforun absorpsiyonunu engeller, bağışıklık fonksiyonunu bozar ve kanser, siroz ya da kalp krizi risklerini arttırabilir. Demir zehirlenmesi belirtileri; ishal, kusma, baş ağrısı, baş dönmesi, yorgunluk, mide krampları ve zayıf nabızdır.

Maden suları, badem, avokado, fasulye, kırmızı pancar, pancar, mısır gevreği, hurma, yeşil yapraklı sebzeler, ciğer, Lima fasulyesi, böbrek, et, yumurta, balık, akdarı, fındık, midye, şeftali, armut, piliç, kabak, kuru üzüm, pirinç, kahve, tahıl, deniz sebzeleri, istiridye bol miktarda demir bulunur.

2.1.3. Bakır

Bakır insan sağlığı için vazgeçilmezdir. Bakırın pek çok fonksiyonu vardır: kanda hemoglobin oluşumuna yardımcı; demirin absorpsiyonunu ve kullanımını düzenler ve böylece kırmızı kan hücreleri oksijeni dokulara taşır; kan basıncının ve kalp atışlarının ayarlanmasına yardımcı olma; kan damarlarının, kemiklerin, tendonların ve sinirlerin güçlendirilmesi; normal deri ve saç pigmentasyonunun emniyet altına alınması. Bakır ayrıca serbest radikallerden gelebilecek zararlardan dokuları koruyabilir, vücudun bağışıklık fonksiyonunu destekler ve kanseri önlemeye katkıda bulunur.

Çoğu yetişkin insan normal günlük besinlerden yeteri kadar bakır alır. Deniz ürünleri, çeşitli organ etleri en zengin bakır kaynaklarıdır. Melas, fındık, çekirdek, yeşil sebzeler, karabiber ve kakao önemli miktarda bakır içerir. Aşırı kalsiyum ve çinko bakır absorpsiyonuna engel olur. Fakat tam anlamıyla bir bakır eksikliği nadirdir ve albinizm gibi irsi hastalıklar taşıyan insanlarla sınırlıdır. Eksiklikler aynı zamanda memeden kesilmiş ve bazı prematüre bebeklerde oluşabilir.

Bakır eksikliği, kırılğan ve renksizleşen saçlar, vücut iskeletinde kusurlar, anemi, yüksek kan basıncı gibi belirtilerle ortaya çıkar. Günlük 10 mg' dan daha fazla bakır alımı, bulantı, kusma, kas ağrısı ve mide ağrısına neden olabilir. Hamile ya da doğum kontrol hapları alan kadınlar, bakırın kandaki aşırı miktarına oldukça duyarlıdırlar.

2.1.4. Kobalt

Kobalt doğada yaygın bulunmakla birlikte yer kabuğunun yalnızca %0,001'ini oluşturmaktadır. Yer ve gök taşı kökenli nikelli demirde, Güneşin ve yıldızların atmosferlerinde, ömür elementlerle birleşmiş halde doğal sularda, okyanus tabanlarındaki yumruklarda, toprakta, bitkilerde ve hayvanlarda az miktarda kobalta rastlanır. Kobalt, sığır ve koyun gibi geviş getiren hayvanların beslenmesinde ve insandaki alyuvarların olgunlaşmasında gerekli olan B₁₂ vitamininde yer alır.

2.1.5. Krom

Krom, insan organizmasında karbonhidrat metabolizması için önemlidir. Kolesterol, yağ ve protein sentezi için hayati bir mineral olan krom, kan şekeri düzeyinin sabit kalmasını sağlar. Kromun osteoporozla savaşta ve yaşlanmayı geciktirmede etkili olduğu, ayrıca kas oluşumunu da desteklediği bilinmektedir. Ortalama bir diyet kromdan fakirdir. Şayet diyetinde eksik alınırsa eksikliği ortaya çıkabilir. Damar sertliğine karşı krom koruyucudur. Eksiklik belirtileri; Kilo kaybına, periferik sinir hastalığına ve şeker hastalığı benzeri belirtilere yol açar. Konsantrasyon bozukluğu ve sinirlilik hali yaratır. Huzursuzluk, yorgunluk, şeker karşı tolerans bozukluğu, damar sertliği riskinde artış, fazla kilo alımı görülebilir Tedavide kullanım alanları: Kolesterol ve trigliserit gibi kan yağlarında düşme, şeker toleransında düzelme görülmektedir. Şeker hastalarında ise insülin ihtiyacı azalmaktadır. Ani kilo kaybı, sinir uçları tahrişi ve kan şekeri düşüklüğü olanlarda tavsiye edilir. Özellikle premenstruasyon sendromu ve duygulanım bozukluklarında kullanılır. Atletlerin kas kütlelerini geliştirilmesinde krom yararlıdır.

2.1.6. Nikel

Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden olan nikel doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur. Önemli nikel mineralleri arasında nikelin (NiAs), kloantit (NiAs₂), pendlandit (Fe, Ni)S, millerit (NiS), annabergit Ni₃(AsO₄)₂.8H₂O, garnierit (Ni, Mg)₃Si₂O₅.(OH)₄ sayılabilir. Nikel, saf haldeyken gümüş parlaklığı olan, kaplamada ve alaşımda kullanılan metalik temel bir elementtir. Etrafımızda bulunan en yaygın metallere birisidir.

2.1.7. Antimon

Sembölü Sb, Atom ağırlığı 121.8, atom numarası 51' dir. Tabiatta çok az miktarda serbest halde bulunur. Daha çok antimonit halinde ve çok defa gümüş ve altın ile beraber bulunur. Antimon zehirlenmesi: Ağız veya teneffüs yoluyla alınan bazı antimon bileşiklerinin vücut dokuları ve fonksiyonları üzerindeki zararlı etkileri. Antimon zehirlenmesinin belirtileri arsenik zehirlenmesininkine benzer. Antimon zehirlenmesi, iyi emaye kaplanmamış paketler içinde satışı sunulan ve emaye kaplamadan çözünen antimon oksitle karışmış olan asitli meyve sularının içilmesiyle ortaya çıkar. Solucan ve mantar hastalıklarının tedavisinde ve kusturucu olarak kullanılan tartar emetik gibi ilaçların arka arkaya kullanılması da zehirlenmeye yol açabilir. Buna mukabil antimonun sanayideki kullanımı, antimon bileşikleriyle çalışan iş yerlerindeki ağır zehirlenme olayları ile bağlantılı görülmemektedir. Parazit enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılan ilaçlar antimon içerirler. Maden işçileri de Antimona maruz kalabilirler. Antimon EKG anormalliklerine neden olur, özellikle T dalgasında değişiklikler ve QT aralığında uzamaya neden olur, daha da ötesinde bazı hastalarda ani ölümlere neden olabilir. Oluşan EKG değişiklikleri ve hafif etkiler maruziyet ortadan kalkınca düzelir (14).

2.1.8. Kurşun

Kurşun bileşikleri iki bin yıldır insanlar tarafından kullanılmaktadır. Günümüzde gereksinimle birlikte kullanım da giderek artmaktadır. Kurşun zehirlenmesi (plumbism)

kentlerde ve kurşun kullanılan endüstri dallarında görülür. Kurşun zehirlenmesi akut ve kronik olabilir. Akut zehirlenmeler kısa sürede yüksek dozda kurşunla karşılaşılması sonucu kısa zamanda semptomların ortaya çıkması sonucu, kronik zehirlenmeler daha uzun sürede oluşan vakalardır. Yaygınlığı nedeniyle, su ve besinlerle kırsal bölgedekiler bile günde birkaç yüz mikrogram kurşun alırlar. Kentlerde buna endüstriyel atıklar ve motorlu araçların egzozlarından yayılan bulaşma da eklenir. Bu nedenle, meslek gereği kurşunla ilişkisi bulunmayanlarda bile, kandaki kurşun düzeyi, özellikle kent halkında normalin üst sınırına yaklaşır. Kurşunla temasın yaygın olmasına karşın, toksik etkiler daha çok 1-5 yaşındaki çocuklarda gözlenir; özellikle 18-24 aylık çocuklar yüksek risk altındadırlar. Çünkü bu çocuklar toprak, boya ve kurşunla bulaşmış çeşitli materyalleri ağızlarına götürme alışkanlığına sahiptirler. Ülkemizde Sosyal Sigortalar Kurumu İstatistik Yıllıklarında, meslek hastalıkları arasında kurşun zehirlenmesi ilk sıradadır. Kurşunun çevre üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda, trafik yoğunluğu bulunan bölgelerdeki insan, çevre ve besin kaynaklarının yoğun kirlenme tehdidi altında bulunduğu gösterilmektedir. Kurşun, çocuklar için çok toksiktir. Yapılan çalışmalar toksik olmayan kan kurşun düzeyinin sanıldığı kadar yüksek olmadığını (10 µgr/dL 'nin altı) göstermiştir. Bu verilere göre 10 µgr /dL gibi düşük düzeylerin bile, işitme ve büyüme fonksiyonlarında gerilemeye yol açtığı gösterilmiştir. Kurşun zehirlenmesi hiçbir belirti vermeden sessizce seyredebilir. Çoğu kez tanı konulamaz ve tedaviden yoksun kalınır. Bu nedenle anemi (kansızlık), konvülsiyon (bayılma nöbetleri), mental retardasyon (zihinsel gelişme geriliği), belirgin davranış bozuklukları, karın ağrısı gibi semptomların görüldüğü durumlarda kurşun zehirlenmesi akla gelmelidir. Kurşun zehirlenmesi sanayileşmiş bölgelerde özellikle çocukları olumsuz olarak etkilemektedir. Polonya Yukarı Silezya sanayi bölgesindeki bir çalışmada, çocukların % 81'inde kan kurşun düzeyi 15 µgr /dL'den daha fazla bulunmuştur (normal düzey <10 µgr /dL). Kurşunlu benzin ve çevre kirliliği Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) ve Macaristan'da, çevre ve besin kaynakları kirliliğinde en önemli etkenlerden birisi kurşunlu benzindir. ABD'de benzin üretiminde kullanılan kurşun miktarı 1976-1980 yıllarında yarıdan fazla azaltılmış (0.35 gr/L düzeylerinden, 0.15 gr/L'ye indirilmiştir) ve buna paralel olarak ortalama kan kurşun düzeyi aynı dönemde 14.6 µgr /dL'den, 9.2 µgr /dL'ye inmiştir. ABD 'de aile hekimliği uygulamasında kent banliyösünde yaşayan çocuklarda, kurşun zehirlenmesi prevalansı (sıklığı) %5.6 olarak saptanmıştır. İzmir'de

trafiğin yoğun olduğu kavşaklarda çalışan trafik polislerinde egzoz kurşununa maruziyetin incelendiği bir çalışmada; kan kurşun düzeyi ortalaması, 29 yaş ve altındaki trafik polislerinde 25.05(+/-)3.53 µgr /dL, 30 yaş ve üstü trafik polislerinde ise 18.26(+/-)1.33 µgr /dL olarak saptanmıştır. Genç kişilerin kurşundan aynı ortamda bulunan daha ileri yaştaki kişilerden daha fazla etkilendiği ileri sürülmüştür. Ülkemizde halen benzine katılan kurşun miktarı, ortalama olarak süper benzinde 0.55 gr/L 'dir. Bu miktar bazen 0.84 gr/L 'ye kadar çıkmaktadır. ABD, Almanya, İsveç ve Japonya gibi ülkelerde ise alınan önlemlerle miktar 0.15 gr/L 'ye düşürülmüştür. Yurdumuzda da kurşunun çevre üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda trafik yoğunluğunun bulunduğu bölgelerdeki insan, çevre ve besin kaynaklarının yoğun kirlenme tehdidi altında olduğunu göstermektedir. Bu nedenle yurdumuzda da kurşunsuz benzin tüketimi yaygınlaştırılmalıdır. Sigara: Dünyada her yıl 2.5 milyon kişi tütün nedeni ile oluşan hastalıklardan ölmektedir. Dünya Sağlık Örgütü'nün (DSÖ) sigara içme kontrol araştırma komitesinin uyarılarına göre gelişmekte olan ülkelerde sigara içme epidemisi (yaygınlık) ciddi bir halk sağlığı sorunu olmaya devam edecektir. Sigara bağımsız bir risk faktörü olarak hem erkeklerde, hem de kadınlarda kan kurşun düzeylerini etkilemektedir. Sigara içmeyen erişkin insanların başlıca kurşuna maruz kalma yolu ise hava ve sudur. Kurşun doğal olarak, bir çok şekilde, özellikle solunum ve sindirim yolu ile alınır. Cilt yoluyla bulaşma ise yalnız organik bileşiklerle olur. En önemli alınma şekli solunum yoludur. Kurşun, buhar ve dumanının solunmasıyla, akciğerler aracılığıyla kana karışır. Hava ve su insanlar için devamlı bir kurşun kaynağıdır. Gıdaların önde gelen metalik kirleticilerinden biri kurşun olup, konserve gıdalarla beslenme vücuda alınan kurşunun önemli bir kaynağını oluşturabilir. Sindirim yoluyla alınan kurşunun onda biri kana karışır, kalanı dışkı ile atılır. Sağlıklı bir kişinin besinlerle günde 200 mg kadar kurşun aldığı belirtilmektedir. Kurşunun bir başka kaynağı da duvar boyalarıdır. Günümüzde kullanılan bazı duvar boyaları yüksek miktarda kurşun içermekte (sülyen ve üstübeç kurşundan zengin astar boyalar olup, kurşun oranı kuru ağırlıklarının %50'sini oluşturabilir), bu tür boyalarla boyanmış evlerde oluşan tozlar, ortalama 750-11.000 µgr /gr kurşun içerikleri ile özellikle çocuklar için önemli miktarda kurşun alımına aracılık edebilmektedir. Organizmada kurşun homojen olarak dağılmaz. Kurşun sırayla; 1. Kemiklerin kompaktası başta olmak üzere sert dokularda, 2. Kemik iliği ve sinir sisteminde, 3. Eritrositlerde (kan

kırmızı hücreleri), 4. Plazma (kanı oluşturan hücrelerin içinde bulunduğu çeşitli maddelerden oluşmuş sıvı) proteinlerinde birikir. Erişkinlerde kurşunun %94 'ü, çocuklarda ise sadece %74'ü, kemiklerde depolanır. Bu zararsız çözünmeyen depo kurşundur. Kan ve yumuşak dokulardaki kurşunun yarılanma ömrü 28-36 gün, kemikte ise 20 yıldır. Kurşunun %90'ı dışkı ile atılır. idrar, ter ve özellikle dışkı ile atılma sonucu kan plazmasında kurşun düzeyi düştükçe, depo kurşununda azalma olur.

Akut zehirlenme, suda eriyen veya çabuk emilen kurşun bileşiklerinin ağız yoluyla yada enjeksiyonla alınmasıyla ortaya çıkar. Kronik zehirlenme daha sıktır. inorganik veya organik kurşun bileşiklerinin ağız, deri veya solunum yoluyla sürekli alımı sonucu ortaya çıkar. Kurşun zehirlenmesinde genellikle ilk yakınma şiddetli ve kolik niteliğinde karın ağrısıdır. Sindirim sistemi, merkezi sinir sistemi bozuklukları ile anemi en önemli bulgulardır. Kronik zehirlenmede erken belirtiler iştahsızlık, kilo kaybı, kabızlık veya ishal, irritabilite, kusma, halsizlik, baş ağrısı, ağızda metalik tat, diş etlerinde kurşun çizgileri, becerilerin bozulması ve anemidir. Geç belirtiler aralıklı kusma, irritabilite, sinirlilik, inkoordinasyon, eklem ve karın ağrıları (kurşun koliği), ekstremitelerde duyu bozuklukları, el duruş bozuklukları ve ayak kaslarında kasılmalar. Kurşun büyüme ve olumsuz yönde etkiler. Yavaş ilerleyen böbrek hastalığı, atrofik böbrek, hipertansiyon ve gut bulunan bir hastada mutlaka kurşun zehirlenmesi düşünülmelidir.

Hastaların kurşun kaynağından uzaklaştırılması çevre ve besin kaynaklarının kirlenmesinin engellenmesi ilk yapılacak iştir. Semptomatik olgularda konvülsiyonların kontrolü için ilaç tedavisi başlanabilir. Şelasyon kurşun zehirlenmelerinde en değerli tedavi yöntemidir; şelasyon vücutta zararlı olan maddelerin atılımının kolaylaştırılması için çeşitli maddelerin kullanılması yöntemidir. Özellikle çocuklarda oral şelasyon tedavisinde etkili olduğu bildirilmiştir. Kurşun zehirlenmesi tüm toplumu etkilemekte ve çeşitli sağlık problemlerine yol açmaktadır. Çevreyi etkileyen kurşun kaynaklarının ortadan kaldırılması, hiç olmazsa kontrol altına alınması temel hedef olmalıdır. Özellikle çocukların korunması için, kurşunlu benzin kullanımının tamamen engellenmesi başta olmak üzere, tüm kurşun kaynaklarının tehdit olmaktan çıkarılması hedeflenmelidir.

2.1. 9. Kadmiyum

Özellikleri: Kadmiyum, yumuşak, mavimtrak bir metaldir. Nemli havada yavaş yavaş oksitlenir, oksit kararlı olup, metali kaplar. Periyodik cetvelde IIB grubunda bulunur. Atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112,40'tır. Kadmiyum atomunda elektronların orbitallere dağılımı (Kr) 4 d10 5 s2dir. Oldukça elektropozitifdir. Bileşiklerinde (2+) değerlikli haldedir. Kadmiyumun 104 Cd ile 118 Cd arasında bir seri izotopları vardır. Tabiatta en çok bulunan 110Cd ve 114Cd izotoplarıdır. Tipik test numunelerinde, bu izotopların her birinden % 12 ilâ 24 arasında bulunmaktadır. Kadmiyum 321°C' de erir, 767°C' de kaynar. Erime gizli ısısı 13.2 cal/gr' dır. Gizli buharlaşma ısısı ise yaklaşık 286,4 cal/gr' dır. Yoğunluğu 8,65 g/cm³tür. Büküldüğü zaman kalaya benzer ses çıkarır. Heksagonal kristal yapısına sahiptir. Birçok bakımdan çinkoya benzerlik gösterir. Kalevilerde (bazlarda) çözünmez.

Bulunuşu: Kadmiyum mineralleri yer kabuğunun yaklaşık % 0,01'den azını teşkil eder. Kadmiyum elde etmek için işlenen başlı başına bir mineral mevcut değildir. Umumiyetle minerallerde çinko ile beraber olarak bulunur. En çok bilinen kadmiyum minerali (Cd) olup daima çinko sülfür minerallerinde % 2 oranında bulunur. Kadmiyum cevheri çinko ihtiva eden kurşun ve bakır minerallerinde de bulunur. Kadmiyum zehirlenmesi: Kadmiyum veya kadmiyum bileşiklerinin ağız veya teneffüs yolu ile alınmasında meydana gelen zehirlenme durumudur. Kadmiyum kaplı kaplarda yiyecek veya içecek alınması, sanayide çalışan işçilerin teneffüs yolu ile kadmiyum alması zehirlenmeye yol açabilir. Belirtileri bulantı, kusma, ishal ve bitkinlik meydana getirmesidir. Teneffüs yolu ile alındığında akciğerlerde iltihaplara yol açar. Teneffüs yolu ile alındığında akciğerlerde iltihaplara yol açar. Kadmiyum zehirlenmesi kalsiyum disodyum edetat ilacı ile tedavi edilir.

2.1.10.Mangan

Kemiklerin ve bir çok enzimin yapısına giren mangan, kepekli tahıllarda, yeşil yapraklı sebzelerde ve çayda bol miktarda bulunur. Deney amacıyla manganezden arıtılmış bir beslenmeye giren kişide kilo kaybı, bulantı, kusma, deri tahrişi, saç uzamasında yavaşlama ve saç renginde beyazlaşma görülmüştür.

Manganez zehirlenmesi ise beslenme ile fazla manganez alınmasıyla oluşmaz. Nadiren, manganez üretimde çalışan kişilerde ortaya çıkabilir ve Parkinson hastalığı benzeri sinir sistemi belirtileri ortaya çıkarır.

2.2.BAL

2.2.1. Bal Hakkında Genel Bilgi

Bal, bal arıları *Apis mellifera* tarafından üretilen doğal bir ürün olup, insanlar tarafından tatlandırıcı ve besin kaynağı olarak kullanılmaktadır. Balların bileşimi arının nektar topladığı bitkilerin türüne, çevresel koşullara göre değişim göstermektedir (15). Balın diğer komponentleri;

Balmumu: Arıcılık sektöründe temel petek yapımında, marangozculukta ağaçtan yapılmış eşyaların parlatılmasında, parke verniği yapımında ve boya endüstrisinde, ışık kaynağı olan mum üretiminde, parfümeri endüstrisinde, kozmetikte kullanılmasının yanı sıra insan sağlığı açısından çeşitli merhem türü ilaçların, kremlerin yapımında bal mumu kullanılmaktadır.

Polen: Arıların büyüyüp gelişmelerini tamamlamaları, salgı bezlerinin gelişmesi için gerekli olan başlıca protein kaynağıdır. Polen insan beslenmesi için çok büyük bir öneme sahiptir. Büyümeyi hızlandırma, yorgunluğu giderme, kansızlığı önleme, metabolizmayı düzenleme özelliğinin yanı sıra polen, polen alerjisi olan kişilerin tedavisinde, prostat karaciğer, hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır.

Arı Zehiri: Arılarda zehir torbasına bir kanal ile bağlanan asit ve alkali salgı bezlerinde üretilerek zehir torbasında depolanır. Avrupa'da uzun yıllar arı zehiri, eklem rahatsızlıklarında, romatizmal hastalıklarda, gribal enfeksiyonlarda ve ortopedik hastalıklara karşı kullanılmakta, iltihap kurutucu ve analjezik (ağrı kesici) etkileri bulunmakta, epilepsiye, bazı kanser çeşitlerine, boğaz enfeksiyonlarına, migrene, ülsere, astıma kullanılmaktadır. Amerikan Apiterapi Birliği, doku sertleşmesi, deri veremi, kronik yorgunluk sendromu, yara izi, deri kanseri, ekzema gibi hastalıkların tedavisinin arı zehiri ile yapıldığını bildirmiştir.

Arı Sütü: En fazla bronş astımı, damar sertliği, mide ve bağırsak hastalıkları, romatizma hastalıkları tedavisinin yanı sıra yüksek tansiyonu önleyici, böbrek ve idrar yolu rahatsızlıklarını düzenleyici özellikleri vardır. Zihinsel ve bedensel yorgunlukların giderilmesine karşı ve ciltteki kırışiklık ve sivilcelere karşı da etkili şekilde kullanılmaktadır.

Propolis: Gram pozitif bakterilere karşı antibakteriyel etkiye sahiptir. Spreyleri solunum yoluyla alındığında romatizmaya ve astıma iyi gelmekte, gut hastalığının tedavisinde ve sinirleri yatıştırma amacıyla kullanılmakta, doku yenilenmesini sağlamak ve kötü huylu tümör hücrelerinin gelişimini engellemektedir.

2.2.2.Beslenmemizde Balın Önemi

Bileşiminde yaklaşık 200 bileşik bulunan balın şifa kaynağı olması açısından önemi ve kullanımı son yıllarda artmıştır (16). Süzölmüş balın içeriğinde, % 79,59 oranında şeker, % 0,57 oranında asitler, % 0,26 oranında protein, % 0,17 oranında mineral maddeler ve % 2,21 oranında şeker alkollerini, taninler, asetilkolin, enzimler, vitaminler, pigmentler, aroma ve tat maddeleri bulunduğu belirlenmiştir (17). Bunun yanı sıra bal için önemli bir yapı da polendir. Polenin bileşiminde, mineral maddeler, karbonhidratlar, protein ve lipit bulunmaktadır. Ayrıca, polen içerisinde, eser elementlerden 87 ppm çinko, 14 ppm bakır ve 4,5 ppm nikel olduğu tespit edilmiştir (18).

Bal, sadece besin maddesi olarak değil aynı zamanda çeşitli hastalıkların tedavisinde de kullanılmaktadır. Eski çağlardan beri bal besin değeri yanı sıra yanık, gastrointestinal bozukluk, astım, enfeksiyonlu yaralar ve deri ülserlerinin tedavisinde kullanılmıştır. Sulandırılmamış bal sahip olduğu pH değeri sayesinde iyi bir antibakteriyel özellik göstermektedir (19). Bunun yanı sıra bal, yara ve yanıkların tedavisinde, kronik sindirim sistemi hastalıklarında, özellikle peptik ülser ve hazımsızlıkta, ağız ve boğaz enfeksiyonlarında, üst solunum yolları enfeksiyonlarında ve larenjit gibi bir çok hastalığın tedavisinde tercih edilen bir gıdadır (20-23). Ayrıca, bal gıda ve ilaç olarak kullanılmasının yanı sıra, ağır metal (24), radyoaktivite ve pestisitler (25,26) tarafından kirletilen ortamlarda çevre kalitesi tayini için biyomonitör

olarak kullanılmaktadır (27). Ağır metaller çevre kirliliğinde önemli fonksiyonlara sahiptir. Polonya’da yapılan bir araştırma sonucuna göre, yoğun trafiğin ve metal işletmeciliğinin olduğu bölgelerin yakınlarında bulunan kovanlardan alınan bal örnekleri yüksek oranda ağır metal içerdiği tespit edilmiştir (12).

Eser elementler günlük diyetle alınması gereken önemli maddelerdir. Demir, bakır, çinko ve manganez gibi esansiyel elementler biyolojik sistemlerde önemli role sahip elementler iken kurşun ve kadmiyum gibi non esansiyel elementlerin bazen küçük miktarları bile toksik olabilmektedir. Balda bulunan demir, bakır, potasyum, kalsiyum, magnezyum, fosfor, silisyum, alüminyum, krom, nikel ve kobalt gibi elementler ve mineraller balın küçük bir komponentini oluşturmakla birlikte günlük olarak düzenli tüketimi organizmanın ihtiyacı olan mineral ve elementlerin önemli bir kısmını karşılayabilmekte, güven sınırlarının üzerindeki konsantrasyonları veya günlük fazla miktarda alımı element intoksikasyonlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle günlük alınacak balın içerdiği element konsantrasyonlarını bilmek beslenme açısından önem arz etmektedir (28-30).

2.2.3. Türkiye’nin Bal Üretimindeki Durumu

2001 yılı ölçümlerine göre Dünyada 1.264.758 ton bal üretilmiştir. En büyük bal üreticisi ülke Çin olup onu ABD, Arjantin ve Türkiye izlemektedir. Türkiye de arıcılık bir sosyo-ekonomik faaliyet olup 4 milyon civarında kovan ve 70 bin ton dolayında bal üretimi yapılmaktadır. Ancak Türkiye de kovan başına düşen bal üretimi ve bal ihracatından aldığı pazar payı çok düşük ve Dünya ortalamasının altındadır. Bal ihracatındaki temel sorun sahte bal üretimi ile kötü niyetli kimselerin arılara çeşitli kimyasal katkı madde vermeleridir. Arı görmemiş veya az miktar bal ile karıştırılmış glikoz şurupları sürekli piyasaya sürülmektedir.

2.2.4. Türkiye’de Üretilen Temel Bal Çeşitleri

Dünyada bal üreten bitki türleri bakımından ön sıralarda yer alan ülkemizde çeşitli kır ve yayla çiçekleri, sanayi ürünleri ve orman ürünlerinden bal üretimi yapılmaktadır. Ülkemizin hemen her bölgesinde bal üretimi yapılmasına rağmen Karadeniz, Ege ve Akdeniz bölgesindeki üretim payı daha fazladır. Türkiye de üretilen balları iki sınıfta toplamak mümkün. Tek tip bitki florasından toplanan monofloralı ve karışık floradan toplanan heterofloralı ballar. Genelde heterofloralı ballar yayla çiçek balları olup monofloralı ballar daha çok sanayi ürünleri ve orman ürünlerinden elde edilen ballardır. Türkiye de üretilen bal türlerini şöyle sıralamak mümkün;

2.2.4.1. Yayla Balları: İç Anadolu, Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgesi ile Doğu Karadeniz bölgesinin yüksek yaylalarında karışık yayla çiçeklerinden elde edilen ballardır açık sarı ve kehribar renkte olup en lezzetli ballardır.

2.2.4.2. Anzer Balı: Doğu Karadeniz bölgesi Rize İkizdere ilçesine bağlı Anzer yaylasında (2850 m) üretilen bal ülkemizde ve Dünyada oldukça ünlü olup, pek çok derde deva olduğuna inanılmaktadır. Balın şifa kaynağı olduğuna inanılması ve üretiminin sınırlı olması ve ayrıca, diğer ballardan farklı bir tada (lezzet) sahip olması balın oldukça yüksek fiyatla satılmasına neden olmaktadır (yaklaşık 300–500 YTL). Seksen kadar endemik bitki türüne sahip Anzer yaylasından üretilen bal açık sarı renkte ve çok hoş bir aromaya sahiptir.

2.2.4.3. Erzincan ve Bayburt Yayla Balları: Erzincan ve Bayburt arasında Demirözü ve Otlukbeli yaylasından toplanan heterofloralı ve karışık yayla çiçeklerinden oluşmuş ballardır. Gezginci arıcıların uğrak yeri olan Erzincan ovası bal üretimi bakımından çok zengindir.

2.2.4.4. Kestane Balı: Koyu kahve renkte, buruk acı tadı ve kendine özgü bir aromaya sahip balın solunum yolu hastalıklarına iyi geldiğine inanılmaktadır. Doğu ve batı Karadeniz bölgesinde en fazla üretimi yapılan (600.000 ton) bal türü olup

kristalleşmeyen baldır. Antiseptik ve antibakteriyel özelliği ile özellikle mide hastalıklarında tedavi edici olduğu bildirilmektedir.

2.2.4.5. Çam Balı: Çam ağaçlarında bulunan bazı canlıların, basra, salgıladıkları bal şerbetinin (basura) bal arıları tarafından toplanarak değişikliğe uğratılarak elde edilir. Kristalleşmeden kalabilen tek bal olup koyu renge sahiptir. Ege ve Akdeniz yöresinin temel balı olup dünya çam üretiminin % 90 bu bölgeden yapılmaktadır. Solunum ve sindirim yolu hastalıklarına iyi geldiğine inanılmaktadır.

2.2.4.6. Kekik Balı: Kırsal bölgelerde ve özellikle Ankara, Afyon, Çankırı, Kastamonu, bolu, Trabzon dağlarında yetişen kekik türlerinden oluşur. Kekik bileşiminde timol uçucu bileşeni içeren ve antiseptik özelliği yüksek bir bitkidir. Kekik balının soğuk algınlığı ve yaraların iyileşmesine iyi geldiğine inanılır.

2.2.4.7. Orman Gülü Balı: Doğu Karadeniz bölgesinde Trabzon, Rize ve Artvin çevresinde üretilen orman gülü balı (*Rhododendron luteum* ve *ponticum*) dan üretilmektedir. Deli bal olarak ta dünya literatürüne giren bu balın fazla tüketilmesiyle ani tansiyon düşüklüğü ve kalp çarpıntısı gibi hastalıklara neden olmaktadır.

2.2.4.8. Narenciye Balı: Akdeniz bölgesine özgü bal olup narenciye çiçeklerinden (portakal, mandalina, limon) üretilmektedir. Kalsiyum fosfat ve demir fosfatça zengin olduğu söylenen bu balın yüksek C-vitamini içeriğine sahip olduğu bildirilmektedir.

2.2.4.9. Diğer Sanayi Balları: Pamuk balı, Ege ve Akdeniz bölgesinde geniş pamuk tarlalarından, Ayçiçeği balı Trakya yöresinde ayçiçeği tarlalarından üretilen ballardandır.

2.2.5. Türk Gıda Kodeksine Göre Bal ve Balın Özellikleri Nasıl Olmalıdır?

Bal, bal arılarının çiçek nektarlarını, bitkilerin veya bitkiler üzerinde yaşayan bazı canlıların salgılarını topladıktan sonra, kendine özgü maddelerle karıştırarak değişikliğe uğratarak, bal peteklerine depoladıkları tatlı maddeye verilen addır. Türk gıda kodeksi bal tebliğine, balın tekniğine uygun ve hijyenik şekilde üretimi, hazırlama, işleme, muhafaza, depolama, taşıma ve pazarlamasını sağlamak üzere çeşitli analizleri içerir ve *Apis mellifera* tarafından üretilen balları kapsar. Bu kodekse göre bala hiçbir katkı maddesi katılamaz ve ayrıca; İnsan tüketimine sunulacak olan bal, sağlıklı arı kovanlarından elde edilmiş olacaktır. Bal, doğal yapısında bulunan organik ve inorganik maddeler haricinde herhangi bir yabancı madde, parazit, arı, arı parçaları ve yavru arı içeremez. Hidroksimetilfurfural (HMF) kristalize balın ısıtılması işleme sıcaklığını, Diastaz aktivitesi ise tazeliğini gösteren değerlerdir.

- Balda insan sağlığını tehdit eden hiç bir patojen mikroorganizma bulunamaz.
- Balda nişasta bulunamaz.
- Balın tadı ve aroması, balın menşesine ve üretildikleri bitkinin türüne bağlı olarak değişmekle birlikte, bal kendine ait doğal koku ve tada sahip olmalıdır. Yabancı koku ve tat içeremez.
- Balın rengi su beyazından koyu amber renge kadar değişebilir. Çam balının rengi pfund skalaya göre minimum 60 olmalıdır.
- Bala herhangi bir madde katılamaz ve yapısında bulunan herhangi bir madde uzaklaştırılmaz.
- İvert şeker miktarı; çiçek balında %65 oranından, salgı balında %60 oranından az olamaz.
- Balda rutubet miktarı %21'den fazla olamaz. Bu oran "süpürge çalı -*Calluna*" ve "üç gül-*Trifolium sp.*" ballarında %23, üretimin doğal yapısından kaynaklanan rutubet miktarı fırıncılık veya sanayi ballarında ise en fazla %25'dir.
- Sakkaroz miktarı; çiçek balında %5, salgı balında %10'dan fazla olamaz. Akasya balı, lavanta balı ve *Banksia menziesii* çiçek balları ile salgı balının karışımında ise en fazla %10'dur
- Suda çözünmeyen madde miktarı balda %0.1 pres balında ise %0.5 oranından fazla olamaz.

- Mineral madde - kül miktarı çiçek balında %0.6' yı, salgı balında ise %1.2'yi geçemez.
- Balda asitlik miktarı 40 meq/kg' dan fazla olamaz.
- Balda diastaz sayısı 8 den az olamaz. Ancak narenciye balı gibi yapısında doğal olarak düşük miktarda enzim içeren ve doğal olarak HMF miktarı 15 µg/gr'dan fazla olmayan balda diastaz sayısı 3'den az olamaz.
- Balda HMF miktarı 40 µg/gr 'dan fazla olamaz.
- Temel petek levhalarının kalınlığı 3 mm'den fazla olamaz.
- Temel petek de balmumunun doğal yapısında bulunmayan, parafin, serezin, iç yağ, reçine, oksalik asit gibi organik maddeler ile ağartıcı maddeler gibi inorganik maddeler bulunamaz.
- Bal ticari glikoz içeremez.
- Balın şeker protein oranını ölçen C13 analizi sonucu -1'den düşük olmalıdır.
- Balda naftalin bulunamaz.
- Bal, doğal enzimlerine hasar verecek veya inaktive edecek şekilde ısıtılamaz.
- Balın doğal olan asiditesi yapay yollarla değiştirilemez.
- Bal insan sağlığını tehdit eden düzeyde hiçbir madde içeremez.

Zengin bitki florasına sahip olan ülkemizde çok farklı türde bal üretimi yapılmaktadır. Bu balların bir kısmı tek tip bitki florasından oluşurken bir kısmı karışık floralardan oluşmaktadır. Ülkemizde üretim miktarlarına göre, çam, kestane, yayla çiçek balları, akasya, narenciye, orman gülü, pamuk ve ayçiçeği balları yer alır. Ancak bal üzerine ülkemizde yapılan çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır.

Dünyanın hemen her yerinde bitki florasına göre çok çeşitli bal tipleri mevcuttur ve bu balların yapıları üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça artış göstermektedir. Bal üzerinde daha çok yapılan çalışmalar balın antibakteriyel özelliği üzerine olup, bu konudaki ilk çalışma 1982 yılında yapılmıştır. Bu çalışmalarda balın bazı bakteriler üzerine antibakteriyel, antifungal, aktiviteye sahip olduğu ve fakat bu aktivitelerin balın florasına ve içerdiği fenolik madde cinsine ve bileşimine bağlı olduğu bildirilmektedir. Balın antioksidan aktivitesi üzerine yapılan çalışmalarda son

yıllarda artış göstermekte olup bu konuda yapılan çalışmalarda balların antioksidan, antiradikal aktivitesinin yine balın toplandığı bitki florasına ve içerdiği fenolik maddelerin cinsine ve miktarına bağlı olduğu bazı çalışmalarda bildirilmektedir (31). Balın kalitesinin belirlenmesinde rutin kimyasal testler değil aynı zamanda biyolojik aktivitesine bağlı olduğunu bildirmektedir. Bal üzerine yapılan çalışmaların bir kısmı ise balların karakterize edilmesi amacıyla ülkelere özgü balların markerlerini arama çalışmaları üzerine olup bu çalışmalarda balların HPLC ve GC-MS ile analizleri sonucu bulunan bazı bileşik veya bileşiklerin varlığı ve miktarları belirlemektedir.

2.2.6. Ayırıştırma ve Çözünürleştirme Teknikleri

Ayırıştırma; mineral/oksidleyici asitler ya da eritiş maddeleri gibi ayraçlar veya ısı kullanarak ilgili analitin (metal) girişim yapan bir matriksten serbest hale geçirilmesi anlamına gelir. Ancak, alev ya da ICP (inductive coupled plasma) gibi sıcak bir kaynağın kullanıldığı Atomik Spektrometri' de olduğu gibi her zaman komple bir parçalama gerekmez. Bu da ikinci bir parçalama yöntemidir.

Parçalama ve çözme terimleri yapılan iş açısından aynı anlama gelmesine karşın, işlem açısından farklılıkları vardır. İkisinde de amaç metallerin serbest hale geçirilmesidir. Ancak parçalama, numune matriksinin tamamen yıkımı anlamına gelir. Matriks bileşenleri ortamda kalmaz. Örneğin organik matriksler CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülerek ortamdan elimine edilirler. Ancak çözme, analitin matriksten ayrılması, serbest hale geçmesidir. Burada matriks yıkıma uğramaz, bileşimini aynen korur. Bu durumda uygun teknikler kullanarak organik matriks kısımlarını tayin etmek ve bileşimini aydınlatmak mümkün olabilir (32). Numunenin parçalanması basamağında birçok hata kaynağına rastlanır. Hatta bu tip hatalar genellikle, bir analizde gerçekleşebilen doğruluğu sınırlar. Bu hata kaynakları şunlardır (33).

2.2.6.1. Analitin tam olarak çözülmemesi: Numunenin çözülmesi işleminde ideal olarak, numunenin tam olarak çözülmesi istenir. Çünkü, çözünmeyen bir kalıntıdan analitin kantitatif olarak kazanılması için yapılan çabalar, kalıntıda kalabilecek analit kısımları sebebiyle genellikle başarılı olmaz.

2.2.6.2. Analitin uçucu hale gelerek kaybolması: Bazı elementler, sıcak HCl çözeltisinden kısmen veya tamamen kaybolan uçucu klorürleri oluşturur. Bunlar arasında Sn (IV), Ge (IV), Sb (III), arsenik (III) ve civa (II) klorürleri vardır. Se ve Te'ün oksiklorürleri de sıcak HCl'den bir miktar uçucu hale gelerek uzaklaşabilirler. Sıcak derişik H₂SO₄ veya HClO₄ çözeltilerinde klorür iyonunun varlığı, Bi, Mn, Mo, Tl, V ve Cr'un uçucu hale gelerek kaybolmasına sebep olabilir.

2.2.6.3. Analitin bir çözücü safsızlığı olarak bulunması: Normal olarak, bir numuneyi çözmek için gerekli olan çözücünün kütlesi, numune kütlesinin bir veya iki katını aşar. Bunun sonucu olarak, çözücüde çok küçük konsantrasyonlarda bile analit türlerinin varlığı, özellikle analitin numunede eser miktarda bulunması durumunda, önemli hataya sebep olabilir.

2.2.6.4. Çözücünün kap çeperleri ile reaksiyonundan gelen safsızlıklar: Bu hata kaynağına genellikle yüksek sıcaklık eritişlerin kullanıldığı parçalama işlemlerinde rastlanır. Yine bu hata kaynağı da özellikle eser analizlerde önemlidir.

2.2.6.5. Kuru kül etme: Katyonların tayininden önce bir organik numunenin parçalanması için en basit metot; numunenin açık bir kapsül veya kroze içinde 400–800°C' de ısıtarak tüm karbonlu maddelerin karbon dioksite yükseltgenmesidir. Yükseltgenmenin tamamlanması için ekseriya kızıl ısı gereklidir. Ayrıştırımadan sonra oluşan kalıntı bir asitte çözülür ve analizden önce bir volumetrik balona aktarılır. Bu işlem organik maddenin tamamen parçalanmasını sağlar. Ancak kuru kül etme yönteminin bazı dezavantajları vardır. Örneğin Hg, Pb, Cd, Ca, As, Sb, Cr, Fe, V ve Cu gibi uçucu hale gelebilen elementlerin kaybına neden olabilir. Bu yüzden uçucu elementlerin kaybını en aza indirmek için ortama bazı bileşikler ilave edilse de, bu yöntemin kullanımını sınırlıdır.

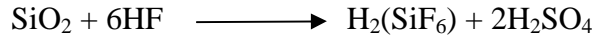
Kuru kül etme yönteminin bazı dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Buharlaşmadan dolayı kayıplar
- Bazı materyallerin kül edilmeye karşı dirençleri
- Kül edilmiş materyallerin asitlerde zor çözünmesi

- Yüksek kirlenme riski

Bu gibi dezavantajlarından dolayı numunelerin ayrıştırılması için kuru kül etme yöntemi yerine yaş kül etme yöntemi daha fazla tercih edilir (34).

2.2.6.6. Yaş kül etme (Yaş Yakma): Asitlerle yaş yakma, numune matriksini ayrıştırmak için mineral ya da oksitleyici asitler ve dışarıdan ısı kaynağı kullanımını gerektirir. Ayrıştırılacak matriksin doğasına bağlı olarak tekli ya da çoklu asitler kullanılabilir. Örneğin silika (SiO₂) içeren jeolojik bir numunede silikanın ayrıştırılması için tek uygun asit HF'dir. Diğer asitler ya da kombine asitler silika matriksinden ilgili metalleri serbest hale geçiremez. Silikatlar HF ile çözültide uçucu hale getirilir;



Asitlerle yaş yakma için önce uygun asit seçimi yapılır ve daha sonra numune uygun bir kap içerisine yerleştirilir. Ancak kap seçimi uygulanacak ısı kaynağının doğasına bağlıdır. Yaygın bir şekilde katı matrikslerin asitlerle parçalanması bir ısıtıcı tabla üzerinde açık cam kaplarda (beher ya da ısıtma tüpleri) ya da çok kanallı numune parçalayıcıları kullanılarak uygulanmaktadır. Daha sonra numune tüplere konur ve tüpler ticari bir parçalayıcının blokları içerisine yerleştirilir. Bu durumda aynı anda çok fazla numunenin parçalanması sağlanır.

2.2.6.7. Mikrodalga ile parçalama: Numunelerin yaş yakma ile parçalanması esnasında uygulanan geleneksel ısıtma işlemine alternatif bir yaklaşım, mikrodalga ısıtma sisteminin kullanımudur. Metal analizleri için numunelerin asitle parçalanmasında bir mikrodalga fırın ilk kez 1975'te kullanılmıştır (35). Teknolojideki gelişmelerin paralelinde bugün ticari olarak kullanılan iki tip mikrodalga ısıtma sistemi vardır: açık ayarlı ve kapalı kaplı sistemler. Açık stilli sistemde aynı anda 8 numune kabına kadar ısıtma yapılabilir. Kapalı sistemlerin kullanımı daha yaygındır ve aşağıdaki açıklamalar kapalı sisteme göre yapılmıştır.

Mikrodalgalar, 1 mm ile 1 m arasında tipik dalga boylu ve yüksek frekanslı elektromagnetik ışınlardır. Hem endüstriyel hem de evsel bir çok mikrodalga sistemleri,

radio iletimli girişimleri engellemek için 12.2 cm civarındaki bir dalga boyunda çalıştırılır (36). Mikrodalga ışınlar metallere yansır. Cam, kâğıt, plastik ve benzeri eşyalardan direkt geçerler. Bitki, besin ve benzeri materyaller tarafında absorbe edilebilirler. Mikrodalgalar, mikrodalga fırın içindeki magnetron tarafından üretilir. Magnetron, 60 Hz'lik elektrik enerjisini mikrodalgaya dönüştürür. Mikrodalgalar, materyallerdeki polar veya polarlaşabilen bileşikler (su gibi) ısıtarak parçalama sağlarlar.

Mikrodalga ısıtma sistemlerinin, geleneksel ısıtma sistemlerine göre (ısıtıcı tabla), numunelerin parçalanma zamanı açısından bir takım avantajları vardır; Bir mikrodalga fırın kullanarak, özellikle de parçalama işlemi kapalı kaplarda (basınç ve sıcaklık etkisi) uygulandığında ısıtma ve çözünürleştirme işlemleri çok daha kısa zamanda gerçekleşir. Tipik olarak, zor numunelerin bile mikrodalga ile parçalama işlemi beş ila on dakikada tamamlanabilir. Buna karşılık, parçalama bir alev veya ısıtıcı tabla ile ısıtılarak yapıldığında aynı sonuçlar için bir kaç saat gerekebilir. Bu fark, enerjinin iki metotta farklı bir mekanizma ile çözelti moleküllerine aktarılmasından kaynaklanır. Alışılmış metotlarda ısı aktarımı iletme yolu ile olur. İletme ile ısıtmada kullanılan kaplar ekseriye zayıf iletken olduklarından, kabı ısıtmak ve ısıyı iletme ile çözeltiye aktarmak için uzun zaman gerekir. Ayrıca çözeltideki konveksiyon sebebiyle, sadece sıvının küçük bir kısmı kabın sıcaklığına ve böylece kendi kaynama noktasına ulaşır. Buna karşılık mikrodalga enerjisi, hemen hemen kabı hiç ısıtmadan doğrudan çözelti moleküllerinin tümüne aktarılır. Bu yüzden çözeltinin her yerinde çok hızlı bir şekilde kaynama sıcaklığına ulaşılır (37).

Önceden belirtildiği gibi mikrodalga parçalanması için kapalı kap kullanımının bir üstünlüğü, artan basıncın bir sonucu olarak daha yüksek sıcaklıkların oluşmasıdır. Ayrıca buharlaşma kayıpları önlediği için, Önemli derecede az reaktif kullanımı yeterlidir ve böylece reaktiften gelen kirlenmelerin bozucu etkileri azalır. Bu tip parçalamaların diğer bir üstünlüğü de, numunedeki uçucu bileşenlerin kayıplarının tamamen önlenmesi ve açık sistemlere göre dışarıdan gelebilecek her hangi bir kirliliğin engellenmesidir. Son olarak, kapalı kap mikrodalga parçalanması kolaylıkla otomatikleştirilebilir ve böylece analiz için numune hazırlama zamanı azaltılabilir (33).

Mikrodalga parçalamaya kapları, mikrodalgalara karşı geçirgen olan düşük kayıplı malzemelerden yapılır. Bu malzemeler aynı zamanda ısıya karşı ve parçalamada kullanılan çeşitli asitlerin kimyasal etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır. Çözmede yaygın olarak kullanılan birçok asit için teflon, hemen hemen ideal bir malzemedir. Teflon, mikrodalgalar için geçirgen olup, yaklaşık 300°C' lik bir erime noktasına sahiptir ve yaygın asitlerin herhangi birinden etkilenmez. Bununla beraber, sülfirik ve fosforik asitlerin kaynama noktaları teflonun erime noktasının üstündedir. Bu durum, parçalama sırasında sıcaklığın kontrolü için dikkat edilmesi gerektiği anlamına gelir. Bu asitler için bazen teflon yerine kuartz veya borosilikat cam kaplar kullanılır.

2.3. Atomik Spektrometri

Numune hazırlama işlemlerinin ardından numunede hangi elementten ne kadar olduğunu tayin etmek için günümüzde Atomik Spektrometri, X-Işınları Floresans Spektrometri, Kütle Spektrometri, Elektrokimyasal Yöntemler ve Kromatografi gibi çok değişik enstrümental metotlar geliştirilmiştir. Özellikle Atomik Spektrometri bu yöntemler arasında önemli bir yer tutmaktadır. Atomik spektrometri 70 kadar elementin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılır. Atomik metotların tipik duyarlılığı milyonda bir ile milyarda bir arasında değişir. Bu metotların diğer üstün yönleri arasında hız, kullanışlık, az bulunan yüksek seçicilik ve fazla yüksek olmayan cihaz fiyatları da sayılabilir.

Atomik türlerin spektrometrik tayini, ancak tek atomların (veya bazen Fe^+ , Mg^+ , Al^+ gibi element iyonlarının) birbirlerinden iyice ayrılmış bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektrometri işlemleri için ilk aşama atomlaştırmadır. Atomlaşma, bir numunenin gaz halindeki atomlara dönüşmesi işlemidir. Bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Dolayısıyla atomlaştırma atomik spektrometride en önemli aşamadır (33).

Atomik spektrometri çalışmalarında numunelerin atomlaşması için kullanılan bazı metotlar Tablo 1’de gösterilmektedir. Ayrıca Şekil 4’ de başlıca Atomik Spektrometri bölümlerini özetlemektedir. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanı alev atomlaştırması olup, burada ayrıntılı olarak verilecektir. Alevle atomlaşmış numuneler, atomik absorpsiyon, emisyon ve floresans spektrumlarının elde edilmesinde kullanılır. Bu bölümde başlıca AAS ve AES ile ilgili açıklamalar üzerinde durulacaktır.

Tablo 1. Atomik Spektrometri’nin sınıflandırılması

Atomlaştırma Metodu	Atomlaştırma Sıcaklığı, °C	Metodun Temeli	Metodun Temel Adı ve Kısaltması
Alev	1700–3150	Absorpsiyon	Atomik absorpsiyon spektrometri, AAS
		Emisyon	Atomik emisyon spektrometri, AES
		Floresans	Atomik floresans spektrometri, AFS
Elektrotermal	1200–3000	Absorpsiyon	Elektrotermal atomik abs. spektrometri
		Floresans	Elektrotermal atomik flor. spektrometri
Endüktif eşleşmiş argon plazma	6000–8000	Emisyon	Endüktif eşleşmiş plazma spektrometri, ICP
		Floresans	Endüktif eşleşmiş plazma floresans spektrometri
Doğru-akım plazma	6000–10000	Emisyon	DC plazma spektrometri, DCP
Elektrik arkı	4000–5000	Emisyon	Ark kaynaklı emisyon spektrometri
Elektrik kıvılcımı	40000	Emisyon	Kıvılcım kaynaklı emisyon spektrometri

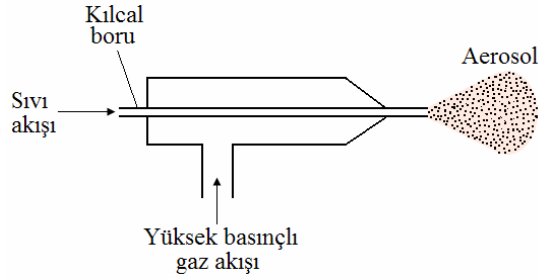
2.3.1. Atomik Absorpsiyon ve Atomik Emisyon Spektrometri

Tablo 1’de gösterildiği gibi atomik absorpsiyon ve atomik emisyon için alevli ve alevsiz olmak üzere iki tip atomlaştırma tekniği mevcuttur. Alev atomlaştırmasında genellikle sulu ortamdaki analit çözeltisi, sisleştirme işlemiyle bir buluta dönüştürüldükten sonra gaz halindeki yükseltgen veya yakıt akışıyla alev taşınır. Böylece, oluşan sıcak gaz ortamında emisyon ve absorpsiyon spektrumları elde edilir.

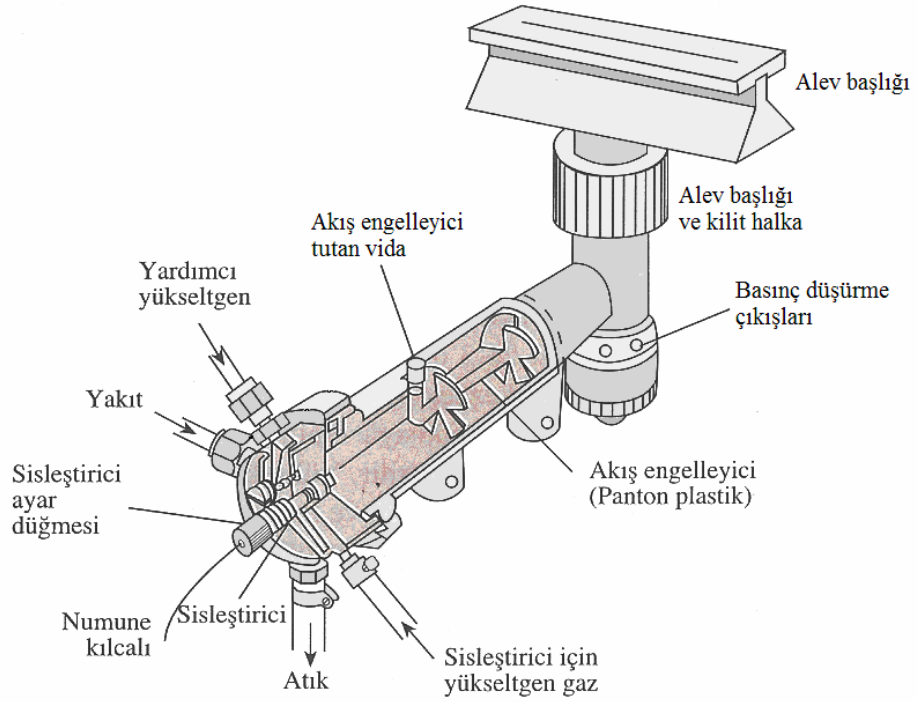
2.3.2. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcı, numuneyi bir bulut veya aerosol şekline dönüştürdüktan sonra alev başlığına yollayan bir sisleştiriciden ibarettir. Bir sisleştirici türü Şekil 1’de gösterilen eş merkezli borulardan oluşan bir sistemdir. Sıvı numune, merkezdeki kılcal borudan bu borunun ucunun çevresinde yüksek basınçla verilen gazın etkisiyle emilir. Sıvının bu şekilde aktarılmasına püskürtme adı verilir. Yüksek hızdaki gaz, sıvıyı çeşitli büyüklüklerde damlacıklara dönüştürerek aleve taşır. Atomlaştırıcıların çoğunda yüksek basınçlı gaz yükseltgen olup, aerosolü içeren bu gaz daha sonra yakıt gazı ile karıştırılır.

Şekil 2 laminer akışlı bir alev başlığı ve tek merkezli boru türü sisleştirici içeren tipik bir ticari sistemi göstermektedir. Aerosol, yakıt gazı ile karıştıktan sonra ancak en küçük boyuttaki damlacıkların aşabildiği bir dizi engelden geçirilir. Bu engellemeler sonucu numunenin büyük bir bölümü karıştırma odacığının altında toplanarak atık kabına akıtılır. Aerosol, yükseltgen ve yakıt gazları daha sonra yarıklı bir alev başlığına ve buradaki yaklaşık 5 veya 10 cm uzunluğundaki aleve yöneltilir.



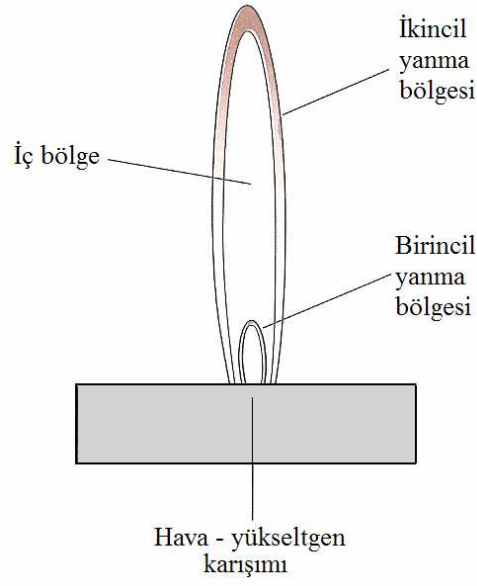
Şekil 1. Eş merkezli borulu bir sisleştirici



Şekil 2. Laminer akışlı bir alev başlığı

2.3.3. Atomik Spektrometride Alev Türleri

Tablo 1, alevli atomik spektrometride kullanılan bazı yaygın yakıt ve yükseltgen gazlar ile bu karışımlarla oluşan ortalama sıcaklık aralıklarını içermektedir. 1700–2400 °C arasındaki sıcaklıkların hava yükseltgen olduğu zaman çeşitli yakıt gazlarla elde edilebildiği görülmektedir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla uyarılabilen alkali ve toprak alkali metalleri gibi türler kullanılabilen emisyon spektrumlarını oluşturabilir. Daha zor şekilde uyarılan ağır metal türleri için ise yükseltgen olarak oksijen veya diazot monoksit kullanılması gereklidir. Bu yükseltgenler yaygın olarak kullanılan yakıtlarla birlikte 2500 °C ile 3100 °C arasında sıcaklıklar oluştururlar.



Şekil 3. Alevin bölgeleri

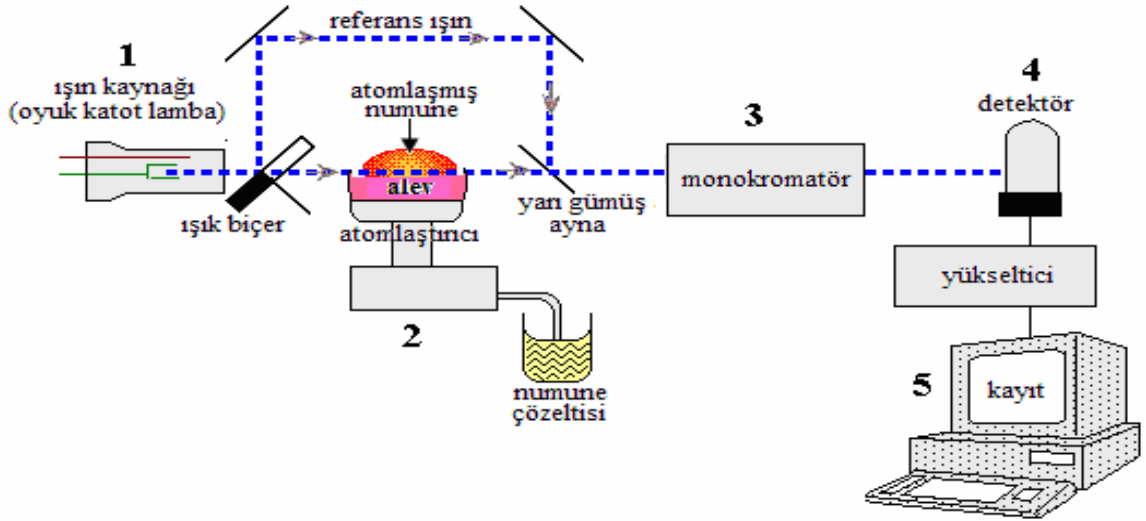
2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometri

Alevli atomik absorpsiyon spektrometri basitliği, verimliliği ve diğerlerine göre düşük maliyeti nedeniyle atomik metotlar arasında en yaygın kullanılanıdır. Bu tekniğin element analizi için kimyacılar tarafından kullanımı 1950’li yılların başlarında başlayıp bundan sonra da hızla artmıştır.

AAS, izole ve temel haldeki atomların ışını absorplaması ilkesine dayanır. Bu nedenle yöntemin uygulanması absorpsiyon ilkelerinin bilinmesini gerektirir.

2.3.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometre’nin Kısımları

Temel olarak bir alevli atomik absorpsiyon spektrometresi 5 parçadan oluşur; Işın kaynağı (oyuk katot lamba), atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir. Çok sayıda üretici tarafından hem tek, hem de çift ışınli cihazlar sunulmaktadır (Şekil 4).



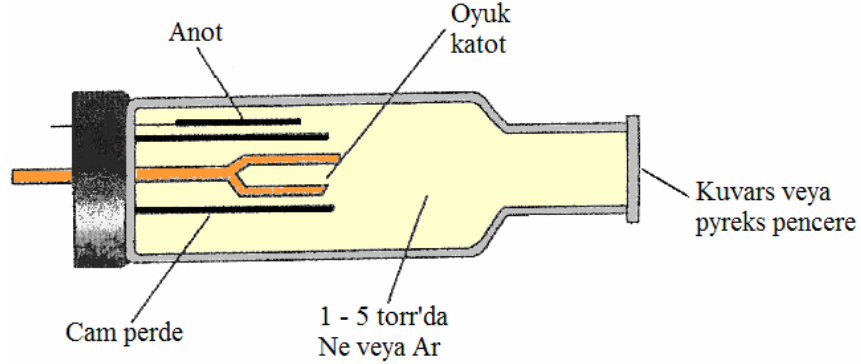
Şekil 4. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin başlıca kısımları

2.3.5.1. Işın kaynağı: Atomik absorpsiyon cihazlarında ışın kaynağı olarak iki tür lamba kullanılır: Oyuk katot lambalar ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır.

2.3.5.2. Oyuk katot lambaları: Atomik absorpsiyon spektrometride en kullanışlı ışık kaynağı olan oyuk katot lamba, şematik olarak Şekil 5'de gösterilmektedir. Bu kaynak, 1–5 torr arasında basınca sahip argon gibi inert bir gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır.

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5–10 mA'lık bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyükse, argon katyonları katoda yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir. Bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlarından bazıları uyarılmış halde olup, temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyonla neden olurlar. Hatırlanması gerekli önemli bir nokta, emisyonun oluşturulduğu lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişlerler. Lambada sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar.

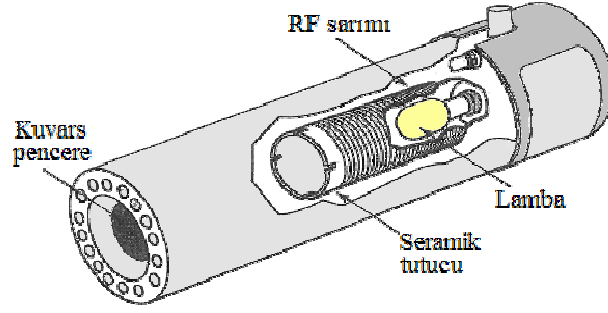
Ticari olarak yaklaşık 40 element için oyuk katot lambası bulunabilir. Bazılarının katodu, birden fazla element içerebilir. Böyle kaynaklar birkaç analitin tayini için gerekli spektrum çizgilerini aynı anda verebilir. Oyuk katot lambalarının geliştirilmesi, genellikle atomik absorpsiyon spektrometrinin doğuşunda rol oynamış en önemli olay olarak kabul edilir.



Şekil 5. Oyuk katot lambanın şematik görünümü

2.3.5.3. Elektrotsuz Boşalım Lambaları: Elektrotsuz boşalım lambası, atomik çizgi spektrumu için yararlı bir kaynak olup, aynı element için yapılmış oyuk katot lambalarına göre 10 ila 100 kat fazla ışın şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi inert bir gaz ortamında, analiti metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez, bunun yerine şiddetli bir radyo frekansı veya mikrodalga ışınım alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda argon iyonlaşır ve iyonlar, alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılırlar. Böylece spektrumu istenilen metalin atomlarını uyaracak enerjiye ulaşırlar.

Ticari olarak elektrotsuz boşalım lambaları birkaç element için bulunabilir. Performansları oyuk katot lambalar kadar güvenilir değildir. Şekil 6, 27 MHz'lik radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şemasıdır.

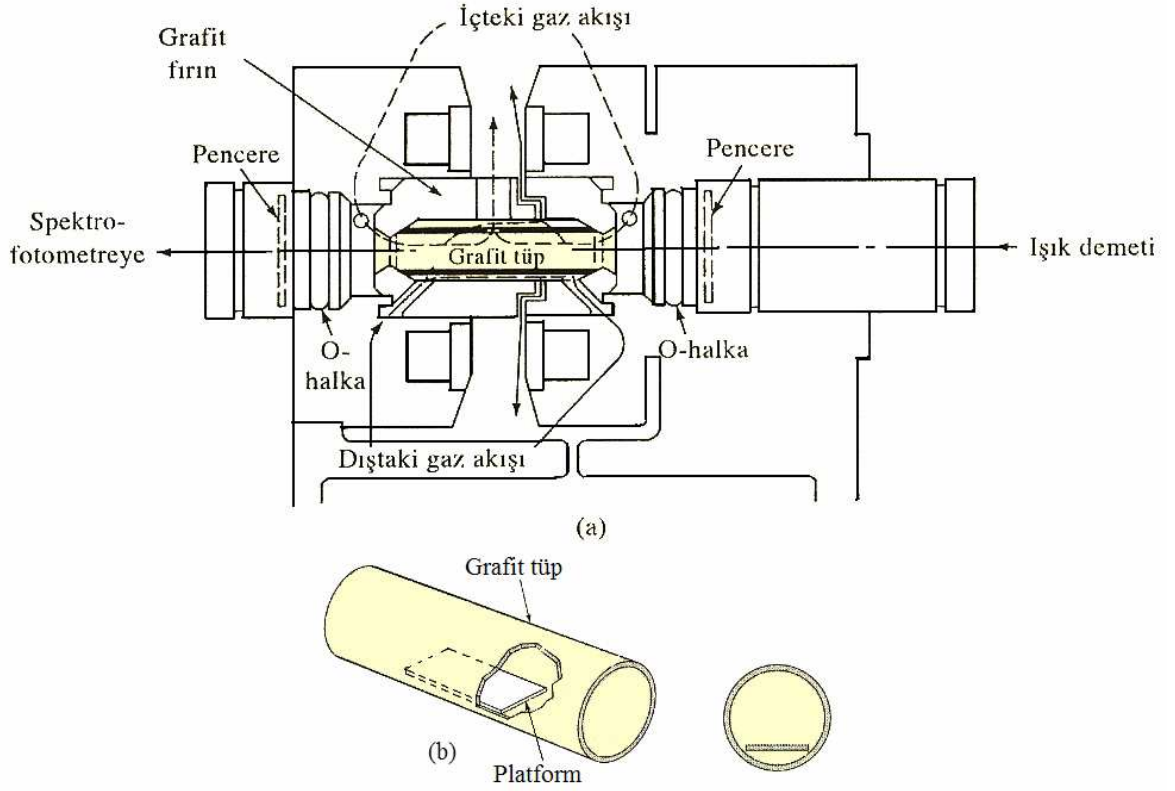


Şekil 6. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti

2.3.5.4. Atomlaştırıcı: Tablo 1’de de özetlendiği gibi AAS’de iki tip atomlaştırma tekniği vardır; alevli ve alevsiz. Alevli atomlaştırma sistemi bölüm açıklandığı gibidir. Alevsiz atomlaştırma başlıca, elektrotermal atomlaştırma, hidrür oluşturma ve soğuk buhar tekniklerini içerir.

2.3.5.5. Elektrotermal atomlaştırıcılar: Alevle göre çok daha fazla duyarlılık sağlarlar. Çünkü numunenin tümü kısa bir sürede atomlaştırılır ve ışın yolunda atomların ortalama kalış süresi bir saniye veya daha uzundur. Elektrotermal atomlaştırıcılarda, elektrikle ısıtılmış bir grafit tüpü veya kap içerisinde önce düşük sıcaklıkta buharlaştırılan birkaç mikrolitre numune, sonra daha yüksek bir sıcaklıkta kül edilir. Kül etme aşamasından sonra elektrik akımının hızla birkaç yüz ampere yükseltilmesi sonucu, 2000 °C–3000 °C arasındaki bir değere ulaşan sıcaklıkla numunenin atomlaşması birkaç milisaniye ile saniye arasındaki bir süreçte gerçekleşir. Atomlaşmış analitin absorpsiyon sinyali ısıtılmış yüzeyin hemen yukarısındaki bir bölgede kaydedilir.

Şekil 6’da ticari bir elektrotermal atomlaştırıcının kesit görünümü verilmektedir. Atomlaşmanın yer aldığı silindirik şeklindeki grafit tüpün iki ucu açık olup, merkezinde numunenin bir mikropipet ile konulması için bir delik bulunmaktadır. Tüpün uzunluğu 5 cm kadar olup, iç çapı ise 1 cm’ den azdır.

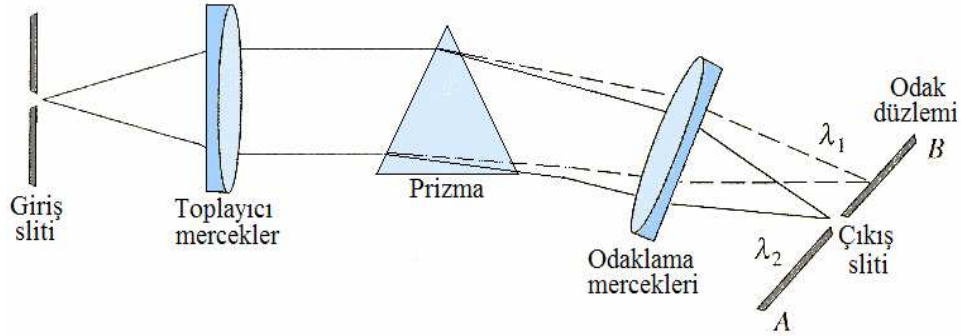


Şekil 7. Bir grafit fırın kesiti (b) Grafit tüp

2.3.5.6. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici): Spektroskopik analizlerin çoğunda bant adı verilen ve dar, sürekli dalga boyu gösteren ışınlar ihtiyaç duyulmaktadır. Dar bant genişlikleri absorpsiyon ölçümlerinin duyarlılığını artırır, absorpsiyon ve emisyon yöntemlerine seçicilik sağlar ve optik sinyal ile derişim arasında doğrusal ilişki elde etmede aranan özellikler arasındadır ($A=abc$). Dalga boyu seçicisinden çıkan ışınların tek dalga boyu veya frekanslı olması ideal olarak beklenebilir. Ancak bu isteği hiçbir dalga boyu seçicisi yerine getiremeyip, aksine bir bant oluşturmaktadır.

Monokromatörler, spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemlerdir. Ultraviyole, görünür ve infrared ışınları için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağı veya prizmalar içerirler. Ancak bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir. Şekil 8, dalga boyu ayırıcı olarak prizma sistemini göstermektedir. Dalga boyu ayırımının anlaşılması açısından λ_1 ve λ_2 gibi iki dalga boyu alınmış ve $\lambda_1 > \lambda_2$ varsayılarak gösterilmiştir. Bu ışınlar monokromatöre dar bir slitten geçerek girer ki, paralel ışın demeti olarak yönlendirilen bu ışınlar ayırma

elemanının üzerine belirli bir açıyla düşürülürler. Prizmalı sistemlerde yüzeydeki kırılma, ışının şekilde görüldüğü gibi açısal dispersiyonunu oluşturacaktır. Ayrılan ışınlar AB odak düzlemi üzerinde giriş slitinin (λ_1 ve λ_2 için birer) dik görüntülerini oluşturacaktır. Ayırıcı eleman döndürülerek çıkış slitine düşen bantlar birbiri arkasına odaklanabilir (38).



Şekil 8. Bunsen prizmalı bir monokromatör ($\lambda_1 > \lambda_2$)

2.3.5.7. Detektör: Detektörler, ışın enerjisini elektrik sinyallerine çeviren cihazlardır. İdeal bir detektör yüksek duyarlılık göstermeli, sinyal/gürültü oranı yüksek olmalı ve geniş bir dalga boyu aralığında sabit, orantılı cevap verme özellikleri gösterebilmelidir.

2.3.5.8. Kaydedici: Detektörden çıkan sinyallerin belli bir düzende anlaşılabilir şekilde gösterildiği düzeneklerdir. Bu bir yazıcı, dijital bir ortam veya bir bilgisayar olabilir.

2.4. Analiz ve Yöntem

Özetlenen numune alma, saklama, çözünürleştirme (N ve P tayinleri hariç) işlemleri ile çeşitli metal analizleri için hazırlanan çözeltilerin, Atomik Spektrometri ile konsantrasyonlarının tayini ve elde edilen verilerin doğru bir şekilde işlenmesi, bir analizin en önemli basamaklarından biridir. Bu nedenle Atomik Spektrometri ölçümlerinde bazı temel kavramların iyi bilinmesi gerekir.

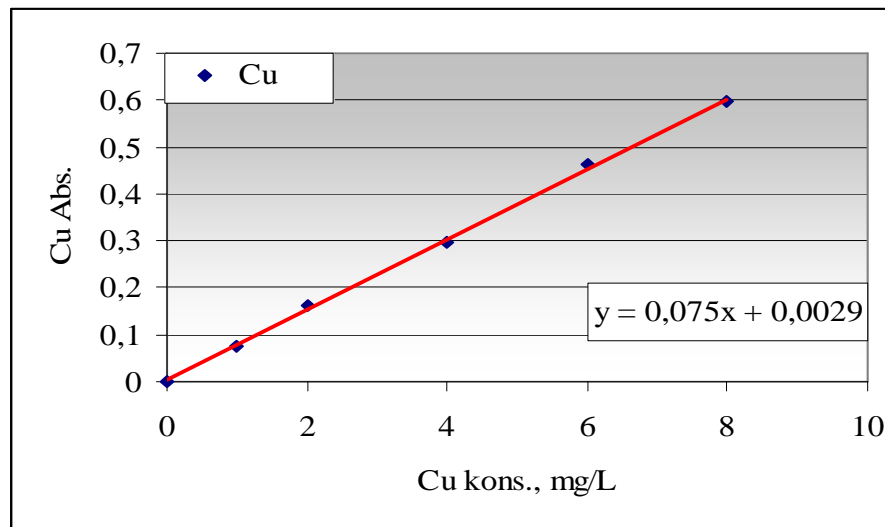
2.4.1. Standart Kalibrasyon Eğrisi

Birçok analitik teknik için miktarları belli standartlara karşı, bilinmeyen bir numunenin cevabının değerlendirilmesi gerekir. Tüm spektroskopik yöntemler birer mukayese yöntemleridir. Örneğin, Cu^{2+} 'nin bilinen konsantrasyonlarda 6 farklı çözeltisi hazırlanmış olsun. Daha sonra bu 6 çözeltinin, tayini yapılacak elementin (Cu^{2+}) rezonans hattında (primer dalga boyunda) uygun bir cihazla absorbansları ölçülür ve kaydedilir. Sonuçların aşağıdaki gibi olduğu farzedilsin (Tablo 2):

Tablo 2. Farklı konsantrasyonlarda bir seri standart Cu çözeltileri için absorbans değerleri

Cu konsantras. mg L^{-1}	Absorbans	Düzeltilmiş Absorbans
0	0.002	0.000
1	0.078	0.076
2	0.163	0.161
4	0.297	0.295
6	0.464	0.462
8	0.600	0.598

Düzeltilmiş Absorbans = Standardın Absorbansı – Tanık Çözeltinin Absorbansı



Şekil 9. Cu için kalibrasyon grafiği

Yukarıdaki doğrusal kalibrasyon grafiği çizildikten sonra bilinmeyen numune çözeltilisinin absorbansı cihazdan okunur ve grafikten ölçülen bu absorbansa karşılık gelen konsantrasyon bulunur.

Bilinmeyen numunenin absorbansının 0.418 ve tanık numunenin absorbansının 0.003 olduğu düşünülürse;

Düzeltilmiş Absorbans = $0.418 - 0.003 = 0.415$ 'dir. Bu absorbans grafikte işaretlenir ve buna karşılık gelen konsantrasyon (5.49 mg L^{-1}) bulunur. Ya da doğrunun denklemi ($y = 0.0750 x + 0.0029$) hesaplanır. y; absorbansı ve x; konsantrasyonu temsil ettiğine göre; $0.415 = 0.0750 x + 0.0029$ 'ten x (bilinmeyen konsantrasyonu) = 5.49 mg L^{-1} bulunur.

3. MATERYAL ve METOD

2009 yılı sonbaharında, bal hasadından hemen sonra Türkiye'nin çeşitli yörelerinden alınan 25 adet bal örneği çiçek balı ve çam balı olmak üzere iki ana gruba ayrıldı (19 adet çiçek balı, 6 adet çam balı). Bal örnekleri deiyonize sudan geçirilmiş cam kavanozlarda oda ısısında çalışılıncaya kadar muhafaza edildi.

Deneyde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup % 65 HNO₃ ve % 30 H₂O₂ Merck Co. 'dan temin edilmiştir. Kullanılan tüm cam ve porselen malzemeler % 20 lik sıcak HNO₃ çözeltisi içerisinde 24 saat bekletildikten sonra deiyonize sudan geçirilerek kullanıma kadar ağızları parafilm ile kapatıldı. Çalışmada balda bulunan element konsantrasyonları Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinde (AAS) (VARIAN® AA 240FS, Australia) tayin edildi.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Copper (Cu) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)
2. Cadmium (Cd) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)
3. Zinc (Zn) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)
4. Mangan (Mn) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)
5. Cobalt (Co) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)
6. Antimony (Sb) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)
7. Crom (Cr) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)
8. Nickel (Ni) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)

9. Lead (Pb) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)
10. Iron (Fe) Atomic Absorbtion Standart Solution (Sigma®)
11. Nitric Acid %65 (CARLO ERBA®)
12. Asetilen Gazı

3.2. Örneklerin Hazırlanması

Balda bulunan elementlerin tayini için bir hassas terazi kullanılarak krozelerin darası alındıktan sonra deneylerimizde kullanılan bal numunelerinin her birinden 5 gr tartıldı. Her bal numunesi için kül fırınında numaralandırılmış 13 bölme belirlendi. Her bölmeye sırayla bir numara verildi. Böylece numunelerin birbiriyle karıştırılması engellendi.

3.3. Küllendirme

Numuneler kül fırınına yerleştirildikten sonra 12 saat boyunca 150°C' de bal numunelerinin sıvı kısmının buharlaşması ve siyah kül haline dönüşmesi sağlandı. Siyah küllerin beyaz kül haline dönüşünceye kadar krozeler 600 °C' lik kül fırınında 5 saat tutuldu. Böylece beyaz küller elde edildi ve küller ölçüm işlemine kadar bu halde muhafaza edildi (39).

3.4. Ölçüm

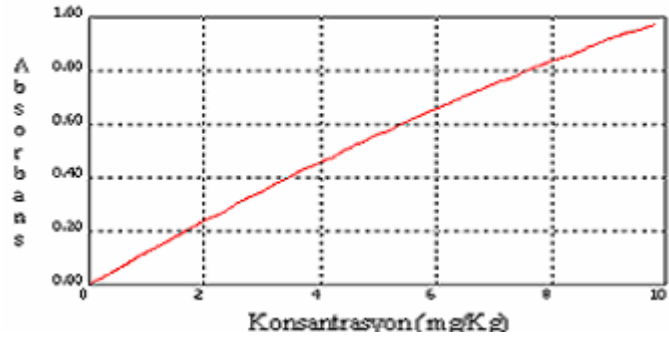
3.4.1. Numunelerin Hazırlanması

Elde edilen beyaz küller önce %5'lik nitrik asit çözeltisi içerisinde vortekslenerek çözüldü. Numuneler tüplere alındı ve etiketlendi.

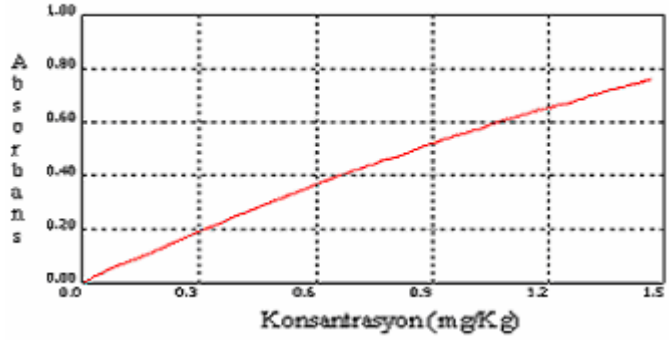
3.4.2. Kalibratörlerin Hazırlanması

Her bal numunesi için deneylerimizde ölçümü yapılacak maddeler için kalibratörler hazırlandı. Atomik Absorbsiyon spektrofotometri cihazı (VARIAN® AA

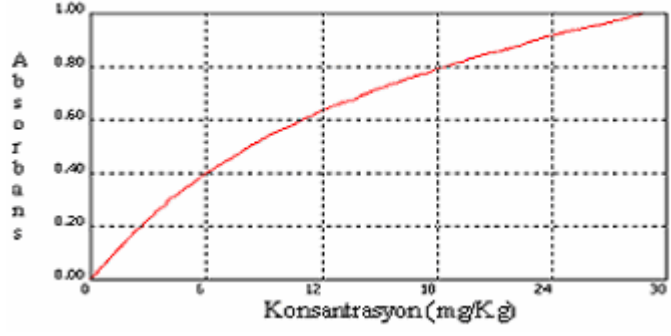
240FS)' nın yazılımına yüklü olan element absorpsiyon-konsantrasyon grafiklerinden yararlanıldı. Her element için uygun minimum ve maksimum ölçüm konsantrasyonları belirlendi ve kalibratör solüsyonları bu konsantrasyonlara göre yapıldı. Her elementin ölçümü için kalibrasyon eğrisi çizildi ve numunelerin element içeriğinin konsantrasyonları bu kalibrasyon eğrisine göre belirlendi. Elementlere ait kalibrasyon eğrileri aşağıda verilmiştir. Ölçümü yapılan elementler Cu, Zn, Fe, Cd, Pb, Sb, Cr, Ni, Co ve Mn' dir.



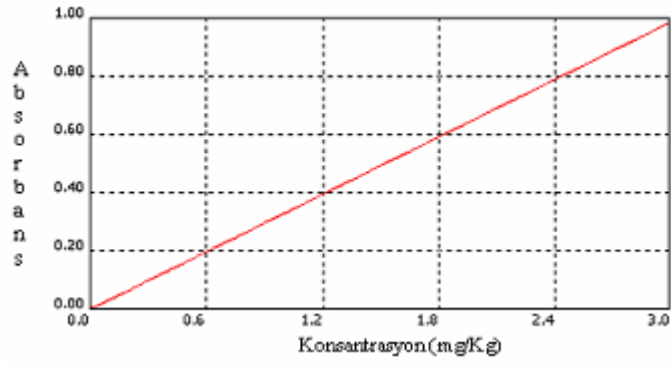
Şekil 10. Bakır (Cu) Elementi Kalibrasyon grafiği



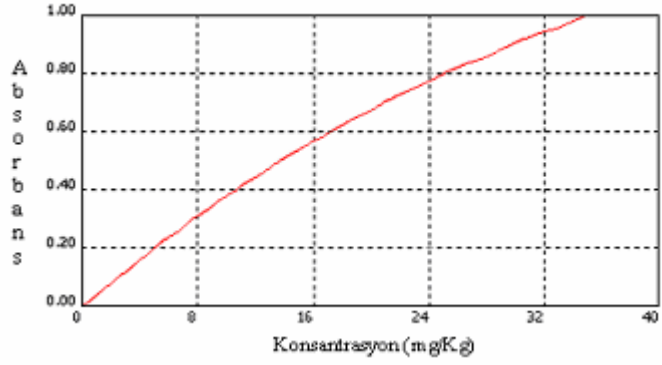
Şekil 11. Çinko (Zn) Elementi Kalibrasyon grafiği



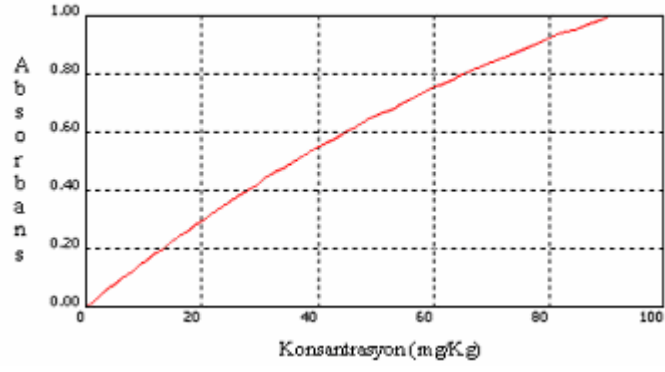
Şekil 13. Demir (Fe) Elementi Kalibrasyon grafiği



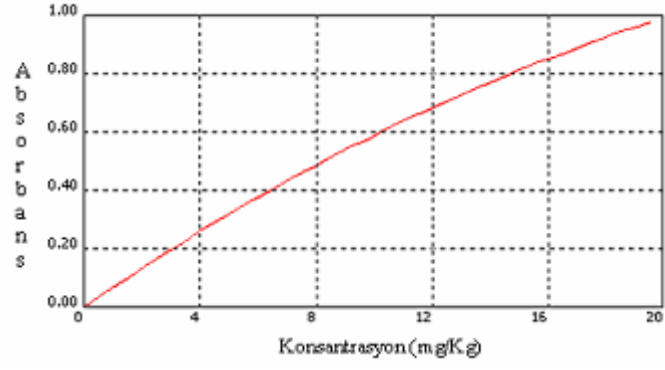
Şekil 14. Cadmium (Cd) Elementi Kalibrasyon grafiği



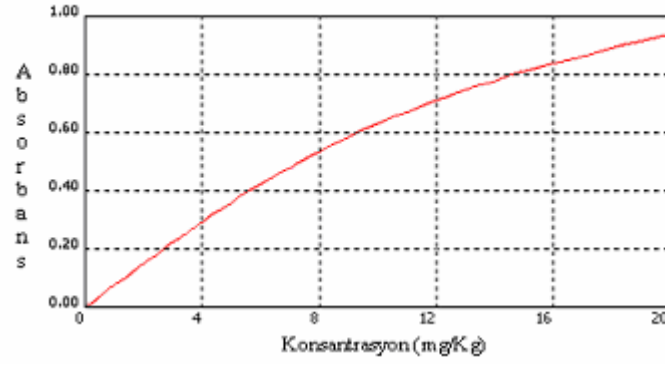
Şekil 15. Kurşun (Pb) Elementi Kalibrasyon grafiği



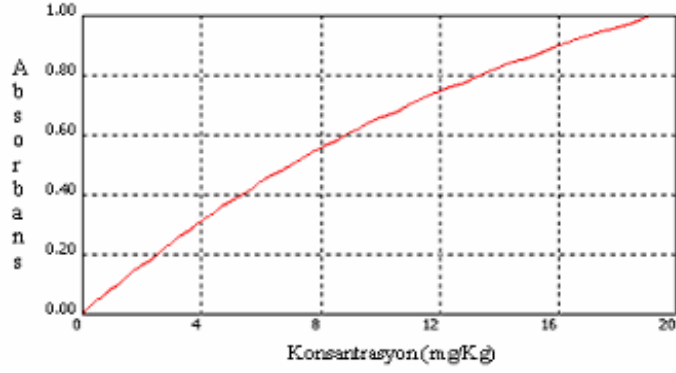
Şekil 16. Antimoni (Sb) Elementi Kalibrasyon grafiği



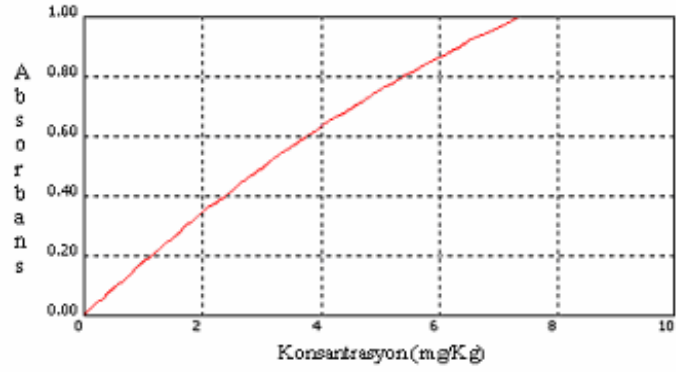
Şekil 17. Krom (Cr) Elementi Kalibrasyon grafiği



Şekil 18. Nikel (Ni) Elementi Kalibrasyon grafiği



Şekil 19. Kobalt (Co) Elementi Kalibrasyon grafiği



Şekil 20. Manganez (Mn) Elementi Kalibrasyon grafiği

3.4.3. Sonuçların Hesaplanması

Bal numunelerindeki eser element miktarları, kalibrasyon eğrisinde numune absorbansına karşılık gelen konsantrasyona göre hesaplanır. Dilüsyon faktörleri hesaplanarak sonuçlar $\mu\text{gr}/\text{gr}$ (ppm) olarak verilir.

3.5. Kullanılan İstatistikî Metotlar

İstatistiksel analizler SPSS Versiyon 11.5 (SPSS Inc. Chicago USA) bilgisayar programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gruplar arasındaki fark Mann-Whitney U testi ile karşılaştırılmış, parametreler arasındaki ilişki Spearman korelasyon analizi ile araştırılmıştır.

4. BULGULAR

Türkiye'nin farklı yörelerinde üretilen çiçek balı ve çam ballarının kuru külleme metoduna göre hazırlanan numunelerinden Atomik absorpsiyon spektrometresi ile toplam on farklı element konsantrasyonları tayin edildi. Bal numunelerinin element konsantrasyonları Tablo.3' de verilmiştir.

Tablodan da görüldüğü gibi çiçek ballarında en düşük Zn konsantrasyonu Elazığ çiçek balında tespit edilirken (5,49 $\mu\text{gr} / \text{gr}$) en yüksek konsantrasyon İstanbul çiçek balında tespit edildi (10,56 $\mu\text{gr} / \text{gr}$). Çam balında ise en düşük konsantrasyon Manisa çam balında (6.67 $\mu\text{gr} / \text{gr}$) ve en yüksek konsantrasyon Aydın çam balında idi (10.46 $\mu\text{gr} / \text{gr}$).

En düşük Cu seviyesi çiçek balında 0.0063 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Ordu iken çam balında 0.0056 ile Bolu, en yüksek seviye ise çiçek balında 0.86 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Karaman iken çam balında 0.63 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ Aydın oldu.

Çiçek balında en düşük Fe miktarı 2.1 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Polatlı iken çam balında Marmaris (0.31 $\mu\text{gr} / \text{gr}$), en yüksek miktar çiçek balında 14.3 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Mardin iken çam balında 15.7 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Aydın idi.

En düşük Cd seviyesi çiçek balında 0.016 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Muş, çam balında 0.0167 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Manisa bulundu. En yüksek Cd seviyesi ise çiçek balında 0.027 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Aydın, çam balında 0.026 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Ankara bulundu.

Pb bakımından çiçek balında en düşük oran 0.58 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile İstanbul iken çam balında 0.65 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Bolu'nun idi. En yüksek çiçek balı Pb seviyesinde 1.09 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Kırıkkale yer alırken çam balında 1.29 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Aydın yer aldı.

Çiçek balı Sb seviyeleri 0.50 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Muşta, çam balı ise 0.97 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Bolu'da en düşük bulunurken en yüksek seviye sırası ile 1.09 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Mardin ve 0.73 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Aydın'da bulundu.

En düşük çiçek balı Ni seviyesi 0.06 $\mu\text{g} / \text{gr}$ ile Bingöl iken çam balında 0.052 $\mu\text{g} / \text{gr}$ ile Muğla idi. En yüksek seviye ise çiçek balında 0.52 $\mu\text{g} / \text{gr}$ ile Mardin ve çam balında 0.54 $\mu\text{g} / \text{gr}$ ile Manisa bulundu.

Tablo 3. Çiçek ve Çam Ballarının Element Analiz Sonuçları

Balın Türü Yeri	Z (n=3)	Cu (n=3)	Fe (n=3)	Cd (n=3)	Pb (n=3)	Sb (n=3)	Cr (n=3)	Ni (n=3)	C0 (n=3)	Mn (n=3)
Ordu Çiçek Balı	7,98 ± 1.67	0,006±0.001	4,98 ± 1.16	0,02 ± 0.001	0,68 ±0.34	0,10±0.001	0,620.23	0,17 ± 0.01	0,03 ± 0.01	0,09 ± 0.02
Elazığ Çiçek Balı	5,49 ± 1.43	0,007 ± 0.001	3,81 ± 1.18	0,02 ± 0.001	0,74 ±0.24	0,08± 0.001	0,42±0.18	0,16 ± 0.01	0,03 ± 0.01	0,06 ± 0.01
Bolu Acı Balı (çiçek)	5,92 ± 1.51	0,01 ± 0.001	6,00 ± 1.23	0,02 ± 0.001	0,73± 0.16	0,08 ±0.01	0,88±0.11	0,12 ±0.01	0,03 ± 0.01	0,63 ± 0.01
Urfa Çiçek Balı	7,31 ± 1.89	0,06 ± 0.001	6,93 ± 1.24	0,02 ± 0.001	0,79±0.23	0,12±0.01	0,26±0.06	0,08 ±0.01	0,04 ± 0.01	0,16 ± 0.01
Van Çiçek Balı	6,52 ± 1.72	0,16 ± 0.001	3,91 ± 1.34	0,021 ± 0.00	0,69±0.27	0,15±0.01	0,187±0.01	0,11 ± 0.01	0,03 ± 0.01	0,17 ± 0.01
Erzurum Çiçek Balı	8,172 ± 1.67	0,16 ± 0.002	5,09 ± 1.54	0,02 ± 0.001	0,68±0.31	0,13±0.01	0,13±0.02	0,09 ±0.01	0,03 ± 0.01	0,22 ± 0.01
Bingöl Çiçek Balı	8,163 ± 1.97	0,192 ± 0.002	2,37 ± 1.34	0,02 ±0.001	0,74±0.24	0,17±0.02	0,008±0.001	0,06 ± 0.01	0,025 ± 0.01	0,06 ± 0.01
Diyarbakır Çiçek Balı	9,519 ± 1.56	0,20 ± 0.001	5,46 ± 1.45	0,018 ± 0.00	0,73±0.26	0,13 ±0.01	0,039±0.01	0,07 ± 0.01	0,035 ± 0.01	0,17 ± 0.01
Adana Çiçek Balı	9,486 ± 1.89	0,20 ±0.002	11,19 ± 1.64	0,025 ± 0.001	1,06±0.16	0,20 ±0.01	0,56±0.04	0,37 ±0.01	0,046 ± 0.01	0,21 ± 0.01
Polatlı Çiçek Balı	10,10 ± 2.1	0,29 ± 0.002	2,14 ± 1.12	0,022 ± 0.001	0,80±0.23	0,13±0.01	0,015±0.01	0,08 ± 0.01	0,03 ± 0.01	0,14 ± 0.01
Bitlis Çiçek Balı	9,16 ± 1.56	0,39 ± 0.01	7,44 ± 1.23	0,02 ± 0.001	0,60±0.25	0,08 ±0.01	0,023±0.01	0,08 ± 0.01	0,03 ± 0.01	0,43 ± 0.01
Ankara Çiçek Balı	7,91 ± 1.45	0,49 ± 0.02	13,51 ± 1.34	0,026 ± 0.001	1,041±0.43	0,21 ±0.01	0,69±0.14	0,30 ± 0.01	0,039± 0.01	0,28 ± 0.01
Ankara Çiçek Balı	7,91 ± 1.15	0,49 ±0.02	13,53 ± 1.23	0,026 ± 0.001	1,041 ±0.38	0,21± 0.01	0,69±0.22	0,30 ± 0.01	0,039 ± 0.01	0,28 ± 0.01
Kırıkkale Çiçek Balı	8,75 ± 1.56	0,51 ± 0.02	11,12 ± 1.35	0,023 ± 0.001	1,09±0.54	0,12 ±0.01	0,55±0.12	0,38 ± 0.01	0,041 ± 0.01	0,26 ± 0.01
Muş Çiçek Balı	10,10 ± 1.45	0,51 ±0.01	5,7 ± 1.36	0,016 ± 0.001	0,61 ±0.19	0,05 ± 0.01	0,069±0.02	0,12 ±0.02	0,027 ± 0.01	0,28 ± 0.01
Aydın Çiçek Balı	9,12 ± 1.67	0,55 ±0.01	5,76 ± 1.45	0,022 0.001	0,94±0.24	0,18±0.01	0,13±0.01	0,13 ± 0.01	0,035 ± 0.02	0,22 ± 0.01
Mardin Çiçek Balı	9,19 ± 1.68	0,69 ±0.02	14,3 ±1.46	0,019 ± 0.001	1,0 ± 0.12	0,15± 0.02	1,01 ±0.12	0,52 ± 0.02	0,052 ± 0.01	0,49 ± 0.01
Kayseri ÇiçekBalı	10,12 ± 1.98	0,73 0.03	10,04 ± 1.56	0,023 ± 0.001	0,96 ± 0.23	0,17 ± 0.01	0,54 ±0.03	0,45 ± 0.01	0,042 ± 0.01	0,23± 0.01
İstanbul Çiçek Balı	10,55 ± 1.6	0,80 ± 0.04	6,34 ± 1.67	0,021 ± 0.001	0,58 ± 0.18	0,07 ±0.01	0,053 ±0.02	0,17 ± 0.01	0,036 ± 0.01	0,25 ± 0.01
Karaman Çiçek Balı	8,63 ± 1.23	0,86 ± 0.05	6,43 ± 1.76	0,023 ± 0.001	1,02± 0.32	0,19 ± 0.02	0,28 ±0.03	0,20 ± 0.01	0,038 ± 0.01	0,22 ± 0.01
Bolu Cam Balı	7,68 ± 1.25	0,0056	1,83 ± 1.01	0,018 ± 0.001	0,65 ± 0.32	0,10 ±0.01	0,082±0.01	0,06 ± 0.01	0,022± 0.01	0,096 ± 0.01
Manisa Çam Balı	6,67 ± 1.45	0,04 ± 0.01	11,2 ± 1.67	0,017 ± 0.001	0,80±0.23	0,21± 0.02	0,36±0.01	0,54 ± 0.01	0,037 ± 0.01	0,39 ± 0.01
Marmaris Çam Balı	9,95 ± 1.67	0,10 ±0.01	0,31 ± 0.01	0,024 ± 0.001	0,72 ± 0.31	0,17 ±0.02	0,01± 0.00	0,05 ± 0.01	0,03 ± 0.01	0,036 ± 0.01
Muğla Çam Balı	9,42 ±1.56	0,31 ± 0.01	6,10 ± 0.14	0,023 ± 0.001	0,95 ±0.34	0,10 ±0.01	0,05 ±0.01	0,05 ± 0.01	0,029 ± 0.01	0,12 ± 0.01
Tarsus Çam Balı	9,29 ± 1.78	0,37 ± 0.02	10,16 ± 1.45	0,022 ± 0.001	0,99 ±0.43	0,17 ±0.02	0,076±0.01	0,07 ± 0.01	0,036 ± 0.01	0,238± 0.01
Aydın Çam Balı	10,46 ± 1.69	0,63 ±0.02	15,72 ± 2.31	0,027 ± 0.001	1,29 ±0.32	0,24 ±0.03	0,73±0.01	0,46 ± 0.01	0,054 ±0.01	0,46 ± 0.01

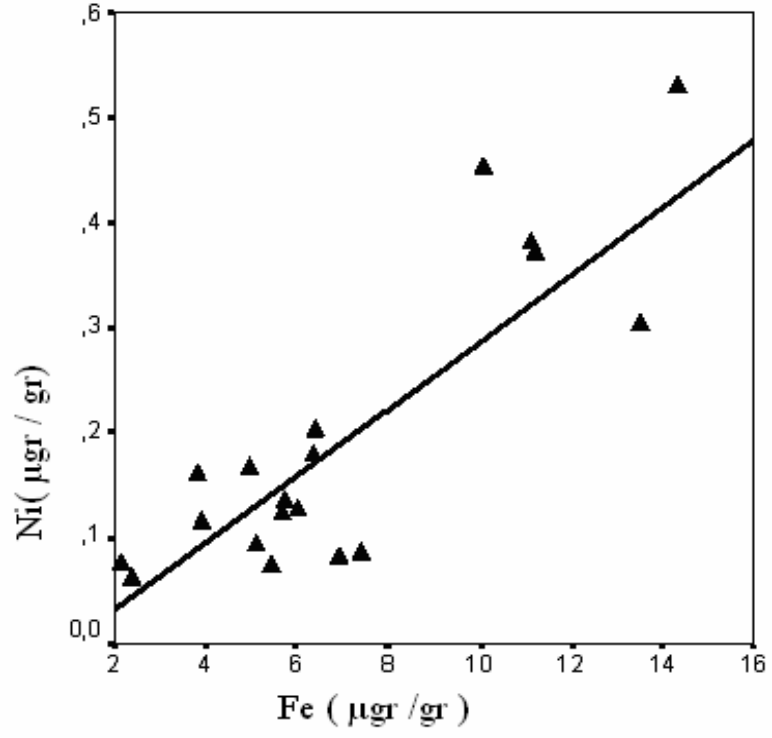
Çiçek balı ve çam balı ortalama element konsantrasyonları ve aralarında anlamlı bir farkın olup olmadığı Tablo 4.' de verilmiştir.

Tablo 4. Çiçek ve Çam Balı Element Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

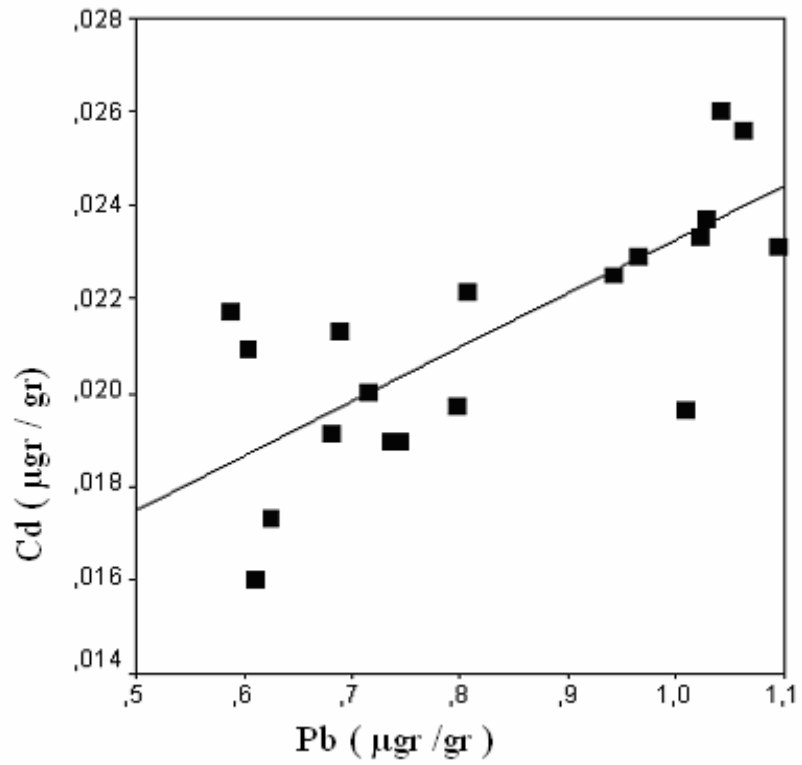
Elementler	Çiçek Balı (n=20)	Çam Balı (n=6)	<i>p</i>
Cu	0.36 ± 0.27	0.24 ± 24	>0.05
Zn	8.50 ± 1.4	8.91 ± 1.44	>0.05
Fe	7.3 ± 3.69	7.55 ± 5.9	>0.05
Cd	0.02 ± 0.00	0.021 ± 0.00	>0.05
Pb	0.84 ± 0.18	0.90 ± 0.23	>0.05
Sb	0.13 ± 0.05	0.17 ± 0.05	>0.05
Cr	0.36 ± 0.32	0.22 ± 0.32	>0.05
Ni	0.20 ± 0.13	0.20 ± 0.22	>0.05
Co	0.36 ± 0.00	0.34 ± 0.01	>0.05
Mn	0.24 ± 0.14	0.24 ± 0.17	>0.05

Tablodan da anlaşılacağı gibi element konsantrasyonları bakımından çam balı ve çiçek balı yakın değerlere sahipti, aralarında istatistiki bakımdan anlamlı bir fark bulunamadı.

Çiçek balı ve çam balı gruplarında ayrı ayrı element konsantrasyonları arasındaki ilişki araştırıldığında çiçek balı grubunda Ni ile Fe (0.845, $p<0.001$), Cd ile Pb (0.756, $p<0.001$), Ni ile Cr ($r= 0.744$, $p<0.001$) Cu ile Zn ($r=0.663$ $p<0.01$), Sb ile Pb (0.733, $p<0.001$) ve Cu ile Fe arasında ($r=0.5$, $p<0.05$) istatistiki bakımdan anlamlı pozitif ilişki bulunurken, negatif bir ilişki bulunamadı.

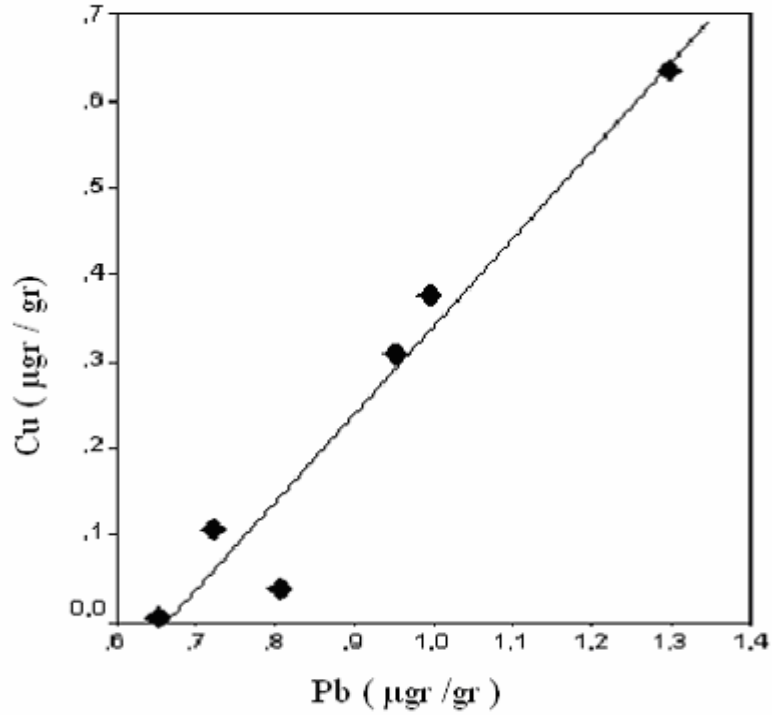


Şekil 21. Çiçek Balında Demir ile Nikel Arasındaki İlişki

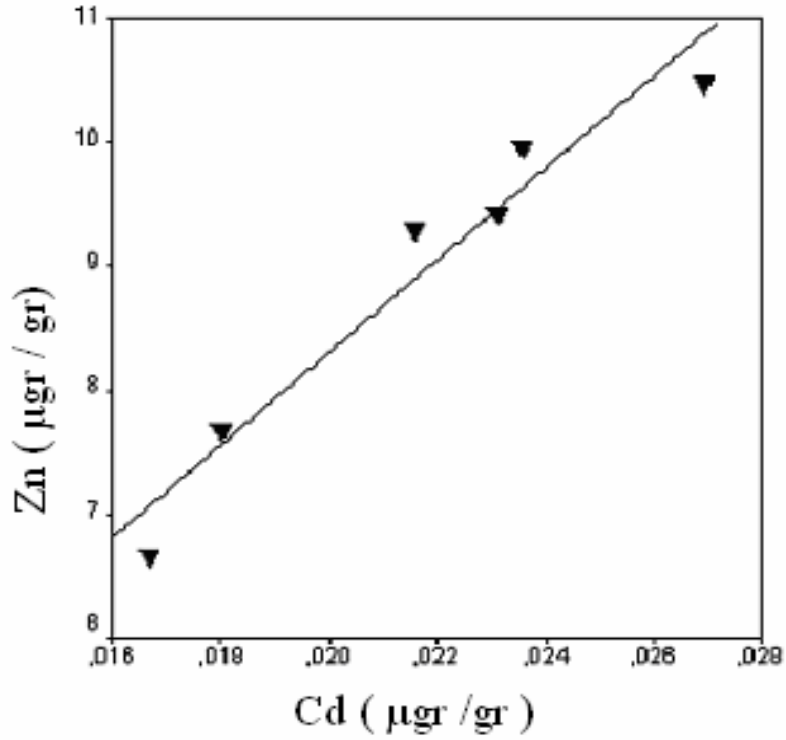


Şekil 22. Çiçek Balında Kadmiyum ile Kurşun Arasındaki İlişki

Çam balı grubunda ise Cu ile Pb ($r=0.973$, $p<0.01$), Zn ile Cd ($r=0.969$, $p<0.01$), Cr ile Ni (0.856 , $p<0.05$) ve Pb ile Fe arasında anlamlı pozitif korelasyon bulunurken elemen seviyeleri arasında anlamlı negatif korelasyon bulunamadı



Şekil 23 Çam Balında Kurşun ile Bakır Arasındaki ilişki



Şekil 24. Çabalında Kadmiyum ile Çinko Arasındaki ilişki

5. TARTIŞMA

Türkiye, bal üretimi için uygun mevsim şartları, topografik yapısı ve zengin bitki florasına sahip nadir ülkelerden biri olup, bal üretiminde dünyanın dördüncü büyük ülkesidir. Dünya’da bulunan bitki türlerinin dörtte üçüne sahip olmamıza rağmen, bal üretimi ve kalitesi ile ilgili fazla bilgi bulunmamaktadır. Çalışmanın ana hedefi, Türkiye’nin farklı yörelerinde ait farklı iki bal türünün element konsantrasyonlarını belirlemek, iki grubu element seviyeleri bakımından karşılaştırmak ve aralarındaki ilişkiyi analiz etmektir.

Balda element analizleri için numuneler kütleme fırınında ısıtılarak beyaz kül haline getirildikten sonra nitrik asit içerisinde çözülerek ölçüme analize hazırlanmıştır. Analiz için Atomik Absorbsiyon Spektrofotometri cihazı kullanılmıştır. Kullandığımız yöntemler araştırmacıların element tayininde kullandıkları konvansiyonel metotlar olup element seviyeleri doğru ve hassas bir şekilde tayin edilmektedir.

Elde edilen bulgulara göre hem çiçek balında hem de çam balında bulunan element konsantrasyonları balın elde edildiği yöreye göre farklılık göstermektedir. Balda en çok bulunan elementlerden Zn’nun miktarı 5.49 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile 10.55 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ arasında değişmektedir. İkinci derecede en çok bulunan Fe seviyeleri de 2.37 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile 11.20 $\mu\text{gr}/\text{gr}$ arasında yaklaşık 5 katı kadar farklı konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. Bilindiği gibi özellikle insan aktivitesinin olduğu bölgelerde evsel atıklar, çöpler ve trafik kökenli unsurlar gibi kirletici faktörlerin etkisi altında yetişen bitkilerde değişik oranlarda ağır metallere rastlanmaktadır. Arılar farklı türden çiçeklerin polenlerini topladığı için, bitki bünyesindeki fazla miktardaki ağır metal bal içeriğindeki

konsantrasyonun da artmasını neden olmaktadır. Her iki elementte insanlarda bazı metabolik aktiviteler için son derece önemlidir. Yiyeceklerle alınacak günlük Cu miktarının 30 mg olduğu bilinmektedir. Besinlerle gereğinden fazla miktarda alınması ise intoksikasyonlara neden olabilmektedir.

En düşük Mn seviyesi 0.358 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Marmaris çam balında bulunurken en yüksek Mn seviyesi 0.63 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Bolu çam balında bulunmuştur. Diğer çalışmalarda bulunan bazı Mn seviyeleri 0.32 ile 1.70 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ (40), 0.9 ile 10.2 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ dır (41). Bizim bulgularımız Türkiye'nin Karadeniz bölgesinde yapılan çalışma ile uyumlu idi (41).

Kadmiyum, insan sağlığını büyük ölçüde tehdit eden ve esansiyel olmayan toksik ağır bir metaldir. Kadmiyum kirliliğinin en önemli kaynakları arasında metal endüstrisi, plastikler ve seramikler yer almaktadır. Gıda yoluyla yüksek miktarda kalsiyum alınması, akut toksikasyonlara neden olarak kardiyovasküler ve iskelet sisteminin bozulmasına yol açar. WHO 'e göre gıdalarla alınmasına izin verilen günlük Cd miktarı, 60 mg/gündür (42). Çalışmamızda en düşük Cd 0.1 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Muş çiçek balında bulunurken en yüksek Cd 0.270 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Aydın çam balın bulunmaktadır. Yine toksik ağır bir metal olan Sb de en düşük seviye ile Muş balında 0.05 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ bulunurken, Aydın çam balında en yüksek konsantrasyonda 0.24 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ bulunmuştur. Muş balına göre Aydın balında Cd seviyesinin yaklaşık iki kat Sb seviyesinin beş kat yüksek bulunması, bir batı bölgesi ili olan Aydın'ın, bitki örtüsünün, bir doğu ili olan Muş'a göre sanayileşme ve endüstriyel atıklardan dolayı ağır metal kirliliğine daha fazla maruz kaldığını göstermektedir.

Gıdalarla alınması gereken Ni miktarının aşılması durumunda insanlarda intoksikasyona neden olabilmektedir. Ni bağırsaklarda az miktarda olmak üzere emilir ve vücuda yayılır. En fazla karaciğer ve beyinde depo edilir. Fazla miktarları burun boşluğunda kansere de neden olabilmektedir. Ni konsantrasyonu bakımından en düşük seviye 0.052 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Muğla çam balı iken, en yüksek seviyenin 0.54 $\mu\text{gr} / \text{gr}$ ile Manisa çam balında bulunması ve yaklaşık 10 kat fark bulunması balın sadece üretildiği bölgenin değil üretildiği bölgenin lokalizasyonu ve sanayi atıklara yakın olup olmamasının da bal içeriğini önemli derecede etkileyebileceğini düşündürmektedir.

Çünkü, farklı araştırmacılara göre, çevresel kalitenin tayininde bal örneklerinin ağır metal içeriklerinden yararlanmak geçerli bir yöntem olarak kabul edilmektedir (43,44).

Türkiye’de en fazla üretilen ballardan çiçek balı ve çam balı element içerikleri bakımından karşılaştırıldığına iki grup arasında element konsantrasyonları bakımından önemli bir farkın bulunmadığı görüldü. Bitki florası bakımından çiçek balı ve çam balı arasında ciddi farklılıklar bulunmasına rağmen element konsantrasyonları bakımından anlamlı bir farkın bulunamaması, balın element içeriğinde oluşumunda bitkisel floradan ziyade balın elde edildiği çevresel ortamın etkili olduğu, endüstriyel atıklar ve sanayileşmenin fazla olduğu lokalizasyonlara göre balın element içeriğinde büyük farklılıklar oluşabileceği şeklinde yorumlanabilir.

Ballarda bulunan bazı mikroelement konsantrasyonlarından özellikle Cu ile Pb, Zn ile Cd, Cr ile Ni, Pb ile Fe, Cd ile Pb, Cu ile Zn, Sb ile Pb arasında önemli derecede pozitif ilişki tespit edildi. Elementler arasında anlamlı negatif bir ilişki ise bulunamadı. Literatürde bir bulguya rastlayamamakla birlikte, elementler arasında birebir denecek kadar güçlü pozitif ilişkilerin bulunması, endüstriyel atıklar ve sanayi ürünler ve eksoz dumanı gibi çevresel faktörlerden etkilenen bitkilerin yaprak veya çiçeklerinde metallerin hemen çoğunun birlikte veya birbirleriyle etkileşerek bir arada bulunduğu ve arı tarafından elde edilen balın da biriken bu metalleri birlikte yansıttığı sonucuna varılabilir.

Son zamanlarda birçok araştırmacı eser elementlerin malign hastalıklardaki biyolojik önemi ve bu elementlerin konsantrasyonlarının malign hastalıkların prognozu, hücre büyüme hızı, anaerob glikoliz ve tümör dokusundaki nükleik asit konsantrasyonu ile ilişkisi üzerinde çalışmaktadır. Literatürde az sayıda da olsa hastalar serebrospinal sıvı kan örnekleri, doku örnekleri ve temel besin örneklerindeki eser element düzeylerinin ölçümüne yönelik çalışmalar ve eser element düzeylerinin ölçümüne yönelik çalışmalar sınırlıdır. Bu bakımından insan sağlığı açısından son derece önemli olan aynı zamanda şifa kaynağı ve bir mikroelement kaynağı olan bal üzerinde bu araştırma yapılmıştır.

6. SONUÇ ve ÖNERİ

Türkiye zengin bitki florasına sahip olan ülkedir bu bakımından Türkiye de çok farklı türde bal üretimi yapılmaktadır. Bu balların bir kısmı tek tip bitki florasından oluşurken, diğer bir kısmı ise karışık floralardan oluşmaktadır. Türkiye’de üretim miktarlarına göre, çam, kestane, yayla çiçek balları, akasya, narenciye, orman gülü, pamuk ve ayçiçeği balları mevcuttur. Ancak bal üzerine ülkemizde yapılan çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır. Dünyanın çoğu yerinde bitki florasına göre çok çeşitli bal tipleri mevcuttur ve bu balların yapıları üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça artış göstermektedir. Bal üzerinde daha çok yapılan çalışmalar balın antibakteriyel özelliği üzerine olup, bu konudaki ilk çalışma 1982 yılında yapılmıştır (45). Yapılan bu çalışmalarda balın bazı bakteriler üzerine antibakteriyel, antifungal, antifungal aktiviteye sahip olduğu ve fakat bu aktivitelerin balın florasına ve içerdiği fenolik madde cinsine ve bileşimine bağlı olduğu bildirilmektedir (46).

Bu çalışmada, Türkiye’nin farklı yörelerinde bol miktarda üretilen iki grup ballardan çiçek ve çam ballarının mikro element içerikleri Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, Türkiye’nin farklı yörelerinde üretilen iki grup balın mikro element içeriklerinin birbirlerinden iki ile on kat arasında farklı olabildiği, element içeriklerindeki farklılıkta, balın üretildiği yerin bitkisel florasından ziyade, üretildiği bölge ve lokalizasyonun çevresel özelliklerinin etkili olduğu, dolayısı ile balda bulunan element konsantrasyonlarının, üretildiği yerin çevresel özellikleri gösteren bir indikatörü olabileceğini göstermektedir. Beslenmemizde önemli yeri olan ballar tüketilirken, balın türünden ziyade balın üretildiği yer ve lokalizasyonunun endüstriyel

atıklar sanayi bölgeleri ve trafiğin yoğun olduğu yollardan uzak olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca satışı sunulan balların gıda kodeksine uygunluğunun denetlenmiş olduğu kontrol edilmelidir.

7. KAYNAKLAR

1. Teng J. H, Wang T. L, Lin W. C, Chen M. T, Chen Z. S. Investigation on 4 heavy-metal constituents of commercial restorative Chinese medicines. *J. Food Drug Anal* 1995; 3: 193-202.
2. Dundar M. S, Deryaoglu N. Heavy metal determinations in outdoor atmospheric dust depositions. *Fresenius Environ. Bull.* 2005;14: 185-188.
3. Divrikli U, Mendil D, Tuzen M, Soylak M, Elci L. The date palm (Phoenix dactylifera) as biomonitor of traces heavy metals in Denizli-Turkey. *Biomed. Environ. Sci.* 2006; (In press).
4. Chen S. S, Chen C. M, Cheng C. C. Chou S. S. Determination of copper in edible oils by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Food Drug Anal.* 1999; 7: 207-214.
5. Cheng, Q, Dong H. Solvent sublation using dithizone as a ligand for determination of trace elements in water samples. *Microchimica Acta.* 2005; 150: 59-65.
6. Ashraf W. Accumulation of heavy metals in kidney and heart tissues of Epinephelus Microdon fish from the Arabian Gulf. *Environ. Monit. Assess.* 2005;101: 311-316.
7. Fuh C B Lin, H. Tsai H. Determination of lead, cadmium, chromium, and arsenic in 13 herbs of tocolysis formulation using atomic absorption spectrometry. *J. Food Drug Anal.* 2003;11: 39-45.

8. Huang W. B. Heavy metal concentrations in the common benthic fishes caught from the coastal waters of eastern Taiwan. *J. Food Drug Anal.* 2003; 11: 324-330.
9. Narin I, Tuzen M, Sari H, Soylak M. Heavy metal content of potato and corn chips from Turkey. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2005; 74: 1072-1077.
10. Tuzen, M. and Duran, M. Physicochemical analysis of Tokat region (Turkey) honeys. *Adv. Food Sci.* 2002; 24: 125-127.
11. Kayral N, G. Kayral. Yeni Teknik Arıcılık.S:425 Keskin, H., 1982. *Besin Kimyası*, 1984: (2):448-450.
12. Blunski R, Wyzogrodzka-Koma L, Marzec Z. Study of some trace elements content of home food products, *Brom. Chem. Toksykol*, 1995; (2): 151-160.
13. Bilici M. Van Yöresi Sanayi Sitesinde Çalışan İşçilerin Kan Serumlarında Bazı Elementler (Çinko, Krom, Kurşun, ve Kadmiyum) ile Bazı Karaciğer Enzimleri (ALT ve AST) Seviyesinin Tayini, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van 2005.
14. Tekbaş Ö F. Kalp Damar Hastalıkları ve Çevresel Faktörler, *TAF Prev Med Bull*; 2008;7(5):435-444.
15. Przybyłowski P, Wilczynska A. Honey as an environmental marker. *Food Chem.* 2001;74: 289-291.
16. White W. E. Crane, Editor, *Honey: A Comprehensive survey*, Heinemann, London, 1979; 157– 158.
17. White, J.R., “Honey”, *The Hive and Honey Bee (7th ed)* Dadant and Sons, Hamilton, II. USA, 1984; 491-530.

18. Schmidt J.O, Bee Product Chemical Composition and Application, International Conference on: Bee Product: Properties, Application and Apitherapy P: 15. Israel, (1997).
19. Molan P.C. "Honey as an Antimicrobial Agent. International Conference on Bee Product: Properties, Applications and Apitherapy, P:27 Israel, (1997).
20. Postmes Th.J, Bosch, N.M.C, Dutrieux , R, Van Baare, J. and Hoekstra, M.J. Speeding up the Healing of BursWiht. Honey as an Antimicrobial Agent, International Conference on Bee Product: Properties, Applications and Apitherapy P: 36, Israel, (1997).
21. Al Somai, N, Coley K, E, Molan, P.C, Hancockb, M., "Susceptibility of Heliobacter pylori to the Antibacterial activity of Manuka Honey". J. Royal Soc. Med. 1994; 87: 9-12.
22. Krell R. Value-Added Products from Beekeeping, FAO Agricultural Services Bulletin No. 124 Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome 1996.
23. Rosenblat G, Angonnet S, Gorosit A, Tbak, M, Neman, I. Antioxidan Properties of honey Produced by Bees fed with Medical Plant Extracts, Honey as an Antimicrobial Agent. International Conference on Bee Product: Properties, Applications and Apitherapy, P: 49 Israel, 1997.
24. Fodor P, Molnar, E. Honey as an environmental indicator: effect of sample preparation on trace element determination by ICP_AES, Mikrochim. Acta, 1993; 112, 113-118.
25. Tonelli D, Gattavecchia E, Ghinis, Porrini C, Celli G, Mercuri A.M. Honey bees and their products as indicators of environmental radioactive pollution, J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1990; 141:427-436

26. Celechovska O, Vorlova, L. Groups of honey-physicochemical properties and heavy metals, *Acta Vet. BRNO*, 2001; 70: 91-95.
27. Leita L, Muhlbackova G, Cresco S, Barbattini R, Mondini C. Investigation of the use of honey bees and honey bee product to assess heavy metals contamination, *Environmental Monitoring and Assessment*, 1996; 43: 1-6.
28. Hernandez OM, Fraga JMG, Jimenez AI, Jimenez F, Arias JJ. Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry, *Food Chem*, 2005; 93:449–458.
29. Ioannidou MD, Zachariadis GA, Anthemidis AN, Stratis JA Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Talanta*, 2005; 65:92–97.
30. Silici S, Uluozlu OD, Tuzen M, Soylak M) Assessment of trace element levels in Rhododendron honeys of Black Sea Region, Turkey. *J Hazard Mater*, 2008; 156: 612–616.
31. Küçük M, Kolayli S, Karaoglu Ş, Ulusoy E, Baltacı C, Candan F, *Food Chemistry*, 2007;100: 526-534.
32. Dean, J.R. *Methods for Environmental Trace Analysis*, Northumbria University, Newcastle, UK, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.
33. Skoog D.A, West D.M, Holler F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7. Edition, Saunders College Publishing, USA. *Analitik Kimya Temelleri–1*, Çeviri Ed: Esmâ Kılıç ve Fitnat Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, Ankara 1996.
34. Madejczyk M, Baralkiewicz D Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP-MS and F-AAS/AES. *Anal Chim Acta*, 2008; 617:11–17.

35. Abu-Samra, A. Morris, J.S. and Koityohann, S.R. *Anal. Chem.*, 47, 1475–1477.36. Zlotorzynski, A. *Critical Rev. Anal. Chem.*, 25, 43–76.
36. Zlotorzynski A. The Application of Microwave Radiation to Analytical and Environmental Chemistry *Critical Rev. Anal. Chem*, 1995; 25: 43–76.
37. Kingston, H.M. ve Jassie, L.B., 1988. (Eds), *Introduction to Microwave Sample Preparation*, ACS Professional Reference Books, American Chemical Society, Washington, DC.
38. Skoog, D.A., Holler, J.F. ve Nieman, T.A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Ed.; Saunders, Philadelphia. Çeviri: Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Ed.: Kılıç, E.; Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara.
39. Frías I, Rubio C, González-Iglesias T, Gutiérrez A.J, González-Weller D, Hardisson A. Metals in Fresh Honeys from Tenerife Island, Spain. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2008; 80:30–33.
40. Tuzen M. Determination of some metals in honey samples for monitoring environmental pollution. *Fresenius Environ. Bull*, 2002; 11:366-370.
41. Downey, G, Hussey K Kelly J.D. T.F. Martin P.G. Preliminary contribution to the characterisation of artisanal honey produced on the island of Ireland by palynological and physico-chemical data. *Food Chem*. 2005; 91:347-354.
42. World Health Organization, WHO Toxicological Evaluation of certain food additives, Joint FAO/WHO expert committee of food additives. WHO Food Additives, serial number 17 (Geneva: World Health Organization)(1982a).
43. Demirezen D, Aksoy. A. Determination of heavy metals in bee honey using by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) *G.U. Journal Of Science*, 2005; 18(4): 569-575.

44. Staniškienė B, Matusevičius P, Budreckienė R. Honey as an Indicator of Environmental Pollution. *Environmental research, engineering and management*, 2006;2(36):53-58.
45. Bose B. Honey or sugar in treatment of infected wounds? *Lancet* 1982; **1**(8278): 963.
46. Kartal M, Yıldız S, Kaya S, Kurucu S, Topçu G. *Journal of Ethnopharmacology*, 2003: 69-73.