

**ALANYA'DA YETİŞTİRİLEN GRAND
NAİNE MUZLARININ A VİTAMİNİ, C
VİTAMİNİ VE BAZI AĞIR METAL
DERİŞİMLERİNİN TAYİNİ**

Süleyman KILINÇ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Ekim-2016

T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALANYA'DA YETİŞTİRİLEN GRAND NAİNE MUZLARININ A VİTAMİNİ, C
VİTAMİNİ VE BAZI AĞIR METAL DERİŞİMLERİNİN TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Süleyman KILINÇ

Anabilim Dalı: Kimya
Programı : Analitik Kimya

Tez DanıŐmanı: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

KARAMAN-2016

TEZ ONAYI

Süleyman KILINÇ tarafından hazırlanan “Alanya’da Yetiştirilen Grand Naine Muzlarının A Vitamini, C Vitamini ve Bazı Ağır Metal Derişimlerinin Tayini” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

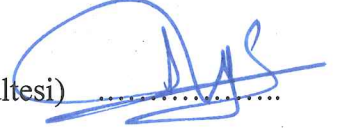
Jüri Üyeleri

İmza

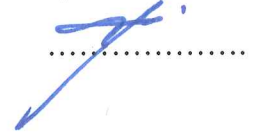
Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.
Kimya Bölümü)



Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU
(Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi)



Yrd. Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.
Kimya Bölümü)



Tez Savunma Tarihi: 28/10/2016

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Ahmet İPEK
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Süleyman KILINÇ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALANYA'DA YETİŞTİRİLEN GRAND NAİNE MUZLARININ A VİTAMİNİ, C VİTAMİNİ VE BAZI AĞIR METAL DERİŞİMLERİNİN TAYİNİ

Süleyman KILINÇ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Ekim, 2016, 70 sayfa

Bu çalışmada, 2016 yılı Nisan ve Mayıs aylarında toplanarak olgunlaştırılmış olan muz örneklerinde A vitamini, C vitamini ve bazı ağır metal (Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Ag, Cr, Au, Pb ve Cd) derişimlerinin tayini yapılmıştır. A vitamini ve C vitamini miktarları Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC) tekniği ile, ağır metal miktarları Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) tekniği ile ölçülmüştür. Alanya'dan 10 farklı bahçeden alınan 50 örnek laboratuvara getirilmiştir. Olgunlaştırıldıktan sonra, muz örneklerinden ekstraksiyon yapılarak vitamin ve ağır metal miktarlarını belirlemek için uygun şekilde HPLC ve AAS cihazlarına verilmiştir. Bulunan değerler bitkide bulunması gereken standart değerler ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Muz, A Vitamini, C Vitamini, Ağır Metal, AAS, HPLC.

ABSTRACT

Ms. Thesis

THE DETERMINATION OF VITAMIN A, VITAMIN C AND SOME HEAVY METAL CONCENTRATIONS OF GRAND NAIN BANANAS GROWN IN ALANYA

Süleyman KILINÇ

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

October, 2016, 70 pages

In this study, the concentrations of vitamin A, vitamin C and some heavy metals (Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Ag, Cr, Au, Pb and Cd) were investigated in banana samples that have collected and matured in 2016 April and May. The amounts of vitamin A and vitamin C by using High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) method, the amounts of heavy metals by using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) method were measured. 50 banana samples that have collected from 10 different gardens in Alanya were brought to the laboratory. After ripening, the extractions made from banana samples to determine the amounts of vitamins and heavy metals were given the appropriately HPLC and AAS. The values obtained were compared with standard values to be included in the plant.

Key Words: Banana, Vitamin A, Vitamin C, Heavy metal, AAS, HPLC.

ÖN SÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim süresince yardımlarından dolayı danışmanım Sayın Prof.Dr. Fevzi KILIÇEL'e, teşekkürlerimi arz ederim.

Yüksek Lisans Tez aşamasında yardımlarını esirgemeyen Uzman Sayın Hacer Sibel KARAPINAR'a teşekkür ederim.

Süleyman KILIÇ

Ekim, 2016

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Ağır Metaller.....	3
2.1.1. Kadmiyum (Cd)	3
2.1.2. Kobalt (Co)	5
2.1.3. Krom (Cr)	6
2.1.4. Bakır (Cu)	8
2.1.5. Nikel (Ni).....	10
2.1.6. Kurşun (Pb).....	11
2.1.7. Çinko (Zn).....	13
2.1.8. Demir (Fe).....	13
2.1.9. Altın (Au)	14
2.1.10. Gümüş (Ag)	15
2.2. Vitaminler	16
2.2.1. A Vitamini	17
2.2.2. C Vitamini	18
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	19

2.3.1. Boltzmann Eşitliği.....	20
2.3.2. Beer-Lambert Kuralı	21
2.3.3. Işın Kaynakları	21
2.3.3.1. Monokromator (Dalgaboyu Seçici)	22
2.3.3.2. Dedektör.....	22
2.3.4. Atomlaştırıcılar	23
2.3.4.1. Alevli Atomlaştırıcılar	23
2.3.4.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar	23
2.3.4.3. Soğuk Buhar Yöntemi	24
2.3.4.4. Hidrür Yöntemi.....	24
2.3.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Görülen Girişimler ve Önlenmesi	24
2.3.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini	26
2.3.6.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi	26
2.3.6.2. Standart Ekleme Yöntemi	26
2.3.7. Doğruluk	27
2.3.8. Hassaslık	27
2.3.9. Duyarlık	27
2.3.10. Gözlenebilme Sınırı (LOD)	27
2.3.11. Tayin Sınırı (LOQ)	28
2.4. İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)	28
2.4.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP).....	28
2.4.2. Optik Kısım.....	29
2.4.3. Atomik Spektroskopi Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	29
2.5. Kromatografi	30
2.5.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	31
2.5.1.1. Pompa Sistemi.....	32

2.5.1.2. Kolonlar	34
2.5.1.3. Dedektörler.....	34
2.6. Kaynak Araştırması.....	36
3. MATERYAL VE METOD	40
3.1. Analizde Kullanılan Numuneler	40
3.1.1. A Vitamini ve Ağır Metal Tayini İçin Numunelerin Numaralandırılması	41
3.1.2. C Vitamini Tayini İçin Numunelerin Numaralandırılması	43
3.2. Kullanılan Aletler ve Kimyasallar	45
3.3. Ağır Metal Standartları Hazırlanması	46
3.4. A Vitamini Standartları Hazırlanması.....	46
3.5. C Vitamini Standartları Hazırlanması	46
3.6. Ağır Metal Miktarlarının Belirlenmesi	47
3.7. A Vitamini Miktarının Belirlenmesi	48
3.8. C Vitamini Miktarının Belirlenmesi	48
4. BULGULAR	49
4.1. Ağır Metal Miktarları.....	49
4.2. A Vitamini Miktarı.....	57
4.3. C Vitamini Miktarı.....	60
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	63
6. KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Bazı toprak ve bitki eser elementlerinin kabul edilebilme sınırı ve yer kabuğundaki oranları (ppm).....	39
Çizelge 2.2: Bazı ağır metallerin bitkilerde toksik etki gösterme sınırları (ppm)	39
Çizelge 3.1: Kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart karışım çözelti konsantrasyonları (ppm)	46
Çizelge 3.2: Ağır Metal Ölçümü için AAS Yöntem Parametreleri	47
Çizelge 3.3: A Vitamini Tayini için HPLC Yöntem Parametreleri	48
Çizelge 3.4: C Vitamini Tayini için HPLC Yöntem Parametreleri	48
Çizelge 4.1: Muzda bulunan bazı ağır metallerin miktarları (ppm)	49
Çizelge 4.2: Muzda bulunan bazı ağır metallerin ortalama miktarları (ppm)	50
Çizelge 4.3: Muzda bulunan A Vitamini miktarları (ppm)	58
Çizelge 4.4: Muzda bulunan C Vitamini miktarları (ppm)	61
Çizelge 5.1: Toprakta bulunan ortalama element miktarları ve değerlendirme (ppm)	63
Çizelge 5.2: Muzda ölçülen vitamin A ve vitamin C aralıkları ve değerlendirme (ppm).....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Muz ticari renk skalası	2
Şekil 2.1: Vitamin A'nın yapısı	17
Şekil 2.2: . L- Askorbik asitin yapısı	18
Şekil 2.3: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Genel Şeması	19
Şekil 2.4: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı	20
Şekil 2.5: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazının şematik gösterimi	32
Şekil 2.6: Analizlerde kullanılan HPLC cihazı.....	32
Şekil 3.1: Muz numunelerinin alındığı yerleri gösterir harita	40
Şekil 3.2: Muz numunelerinin alındığı yerleri gösterir harita	41
Şekil 4.1: Muzda bulunan Fe elementi konsantrasyonları (ppm)	51
Şekil 4.2: Muzda bulunan Ni elementi konsantrasyonları (ppm)	51
Şekil 4.3: Muzda bulunan Co elementi konsantrasyonları (ppm)	52
Şekil 4.4: Muzda bulunan Zn elementi konsantrasyonları (ppm)	52
Şekil 4.5: Muzda bulunan Cu elementi konsantrasyonları (ppm)	53
Şekil 4.6: Muzda bulunan Ag elementi konsantrasyonları (ppm)	53
Şekil 4.7: Muzda bulunan Cr elementi konsantrasyonları (ppm)	54
Şekil 4.8: Muzda bulunan Au elementi konsantrasyonları (ppm)	54
Şekil 4.9: Muzda bulunan Pb elementi konsantrasyonları (ppm)	55
Şekil 4.10: Muzda bulunan Cd elementi konsantrasyonları (ppm)	55
Şekil 4.11: Muzda bulunan elementlerin ortalama konsantrasyonları (ppm)	56
Şekil 4.12: A Vitamini standartlarının HPLC kalibrasyon grafiği	57
Şekil 4.13: Vitamin A (retinol) standartlarına ait HPLC kromatogramı.	57
Şekil 4.14: Muzda bulunan A vitamini konsantrasyonları (ppm).....	59
Şekil 4.15: C Vitamini standartları ile oluşturulan HPLC kalibrasyon grafiği.....	60
Şekil 4.16: Vitamin C standartlarına ait HPLC kromatogramı.....	60
Şekil 4.17: FB1K ve VG3K bahçeleri muzlarında C Vitamini tayinine ait HPLC kromatogramı	61
Şekil 4.18: Muzda bulunan C vitamini konsantrasyonları (ppm)	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Fe	Demir
Ni	Nikel
Co	Kobalt
Zn	Çinko
Cu	Bakır
Ag	Gümüş
Cr	Krom
Au	Altın
Pb	Kurşun
Cd	Kadmiyum
HNO₃	Nitrik Asit
NaH₂PO₄	Sodyum Dihidrojen Fosfat
MgCO₃	Mağnezyumkarbonat
Na₂SO₄	Sodyum Sülfat
<	Küçüktür
>	Büyüktür
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
THF	Tetrahidrofur
ACN	Asetonitril
MeOH	Metanol
MPA	Meta Fosforik Asit
EDTA	Etilendiamin Tetra Asetik Asit

MPA	Meta Fosforik Asit
°C	Santigrat Derece
DAD	Diode Array Dedector
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FID	Alev İyonlaştırma Dedektörü
g	gram
LD	Letal Doz
LOD	Tespit Limiti
m	Kütle
mg	Miligram
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
Ort.	Ortalama
ppb	Part Per Billion (µg/kg)
ppm	Parts Per Million (mg/kg)
SD	Standart Sapma
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
LOQ	Tayin Sınırı
LOD	Gözlenebilme Sınırı
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-AES	İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
pH	Asitlik derecesi
M	Molarite
UV	Ultra Viyole

1. GİRİŞ

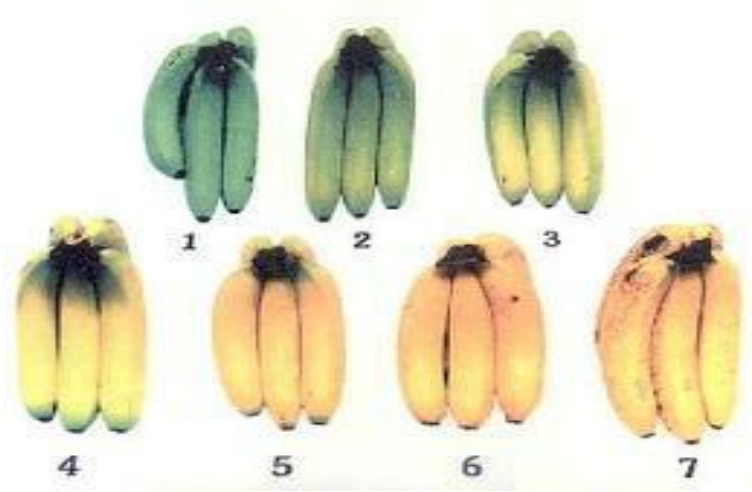
Muz, Güneydoğu Asya'nın tropikal bölgelerinde doğal olarak yetişen bir ağaçsı bitkiye ve bu bitkinin yeşil kabuklu (bazı türlerinde kırmızı veya pembe kabuklu) uzun meyvelerine denir. Türkiye'de daha çok Bozyazı ile Alanya arasında üretilmektedir. Dünya üzerinde meyvesi belki de en fazla tüketilen bitkilerden biridir. Muzun bu kadar aranmasının sebebi sadece kolay erişilebilen ve kolay tüketilebilen bir bitki olması değildir. Bu tüketimin ardında muzun çok besleyici bir besin kaynağı olması, birçok vitamin, protein, mineral ve aminoasiti içeriyor olması yatmaktadır. Batı Avrupa ülkelerinde sadece tadı ve kokusu için aranan bir meyve konumunda ise de üçüncü dünya ülkelerinde çok önemli bir besin maddesidir. Az gelişmiş ülkelerde çocuklar ihtiyaçları olan proteini muz yiyerek almaktadırlar. Faydaları şunlardır: Muz kemik gelişimini sağlar, sinir zafiyeti ve yorgunluğu giderir. Böbrek ve mafsallı iltihabında, bağırsak hastalıklarında faydalıdır. Müzmin kabızlık çekenler fazla yememelidir. B1, B2, C, A ve E vitaminlerini içeren muz, potasyum, kalsiyum, fosfor, sodyum ve iyot açısından da çok zengindir. Muzun kalori düzeyi çok yüksek olmasına karşılık hiç kolesterol içermemektedir. Kalp kaslarını geliştiren sodyum ve potasyum maddeleri içermektedir. Potasyum terleme sebebiyle kapasitesini yitirmeye başlayan kasları canlandırır ve daha kolay hareket etmelerini sağlar. B1 vitamini sayesinde sinir dokularının normal çalışmasına da etki eder. İçerdiği iyot sayesinde de tiroid bezinin dengeli çalışmasına yardım eder. Muz bitkisi en büyük çiçekli otsul bitkidir. Bitkileri sıkça ağaçlarla karıştırılır ve 7.6 metreye kadar çıkabilirler. Yaprakları sarmal bir biçimde yer alır ve 2.7 metre uzunluğa, 60 cm genişliğe kadar büyüyebilir.

Muzda meyve etinin su içeriği kabuktan daha yüksektir. 100 g olgun muz meyvesi %75.7 oranında su, %22.2 oranında karbonhidrat, %1.1 oranında protein, %0.2 oranında yağ ve %0.8 oranında kül içermektedir. Mineral maddeler bakımından meyvenin potasyum içeriği, kalsiyum, fosfor, magnezyum ve kükürt içeriğinden daha yüksektir (Robinson, 1996).

Muz tropik iklim meyvesi olmasına karşın, Fas, Mısır, İspanya, İsrail, Portekiz gibi ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de subtropik iklim koşullarına sahip ve mikroklima özelliği gösteren bazı lokasyonlarda uzun yıllardan bu yana ekonomik olarak yetiştirilmektedir (Gübbük, 1990). Muz ülkemizde Antalya ve Mersin illerinin kıyı şeritlerinde, Alanya, Gazipaşa, Anamur ve Bozyazı ilçelerinde denize paralel olarak uzanan dağların güney bölgelerinde, soğuk kuzey rüzgârlarından korunan bölgelerde yetişmektedir.

Ülkemizde muz yetiştiriciliği alanları ve miktarı giderek artmaktadır. 1988 yılında 13.380 Dekar alanda 35.000 ton muz üretimi yapılırken, 2014 yılında 53.497 Dekar alanda 251.994 ton muz üretimi yapılmıştır (Anon., 2016).

Ülkemizde hasat seviyesine ulaşan muzların hasadı bahçeden yeşil iken yapılmakta, muz işleme tesislerinde veya üreticilerin kendi imkanları ile paketlenerek büyük oranda iç piyasaya sürülmekte, kısmen de ihracatı yapılmaktadır. Olgun muz meyvesinin raf ömrü kısa olduğu için, paketlenen ve piyasaya sunulan muzlar alıcıya ulaşmadan önce doğal yollar ve etilen uygulaması ile olgunlaştırılmaktadır. İthalatı yapılan muzlarda yeşil olarak ülkemize gelmekte veya ithalat esnasında olgunlaştırılmaktadır. Muz tüketiciye tam olarak sarı rengi almayan hafif yeşilimsi renkte, sapı ve uç kısmı yeşil olarak sunulur. Yeşil iken tamamen sert olan muz olgunlaşma esnasında yumuşar. Olgunlaşma süreci 3 ile 7 gün arasında değişir. Muz ticari olarak, olgunluk açısından kabuk rengi dikkate alınarak yedi farklı sınıfta incelenmektedir (Şekil 1). Bunlar; 1. sınıf koyu yeşil muz, 2.sınıf açık yeşil muz, 3. sınıf sarımsı yeşil muz, 4. sınıf yeşilimsi sarı, 5. sınıf yeşil uçlu sarı muz, 6. sınıf tam sarı ve 7. sınıf kahverengi benekli sarı muzdur (Boudhrioua ve ark., 2003).



Şekil 1.1. Muz ticari renk skalası

Ülkemizde Alanya'da yetiştirilen Grand Naine muzlarının A Vitamini, C Vitamini ve bazı ağır metallerin (Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Ag, Cr, Au, Pb ve Cd) miktarları ile ilgili herhangi bir bilimsel araştırma bulunmamaktadır. Bu çalışmada Alanya'da yetiştirilen Grand Naine muzlarının A Vitamini, C Vitamini ve bazı ağır metallerin (Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Ag, Cr, Au, Pb ve Cd) miktarlarını belirlemek amacıyla ele alınmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ağır Metaller

Özgül ağırlıkları 5 g/cm^3 den, atom numarası 20 den fazla olan elementler periyodik cetvelin geçiş elementleri olarak tanınan geniş bir gruba aittirler. Aslında ağır metal terimi, literatüre çevre kirliliği ile girmiştir. Kirlenme ve toksisite bakımından bir anlam olarak kullanılmaktadır. Bu grubun içine 70 kadar element girmekle birlikte ekolojik bakımdan önemli 20 element dikkati çekmektedir (Fe, Mn, Zn, Cu, V, Mo, Co, Ni, Cr, Pb, Be, Cd, Tl, Sb, Se, Sn, Ag, As, Hg ve Al). Bunların bir kısmı (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo ve Ni) bitki ve hayvanlar için mikrobesein maddesi olabilmekte, izin verilebilir sınırı aşmadığı sürece toksik olmamaktadırlar (Yıldız, 2004).

2.1.1. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmektedir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yer almaktadır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Kadmiyum empürüte olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunup ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliğine neden olmaktadır. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır (www.msceast.org; Kahvecioğlu ve ark., 2007) Kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada ve benzer yapılarda bulunmaktadır. Bu iki metal insan vücudunda da benzer strüktürel ve fonksiyonel özellikler göstermektedirler.

Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmektedir ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Zn ve Cd'un vücut içindeki oranları Cd zehirlenmesi Zn yetersizliğiyle arttığından çok önemli olmaktadır.

Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte ve dolayısıyla Zn eksikliği ve Cd zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir. Kadmiyum diğer ağır metallerle içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd⁺² halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınıp akümüle olma özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50'li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlamaktadır. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmayıp ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta yada kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg' a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilmektedir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Yiyecekler yoluyla alınan kadmiyumun yanı sıra su boruları yoluyla, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir. Kadmiyum vücutta %20'lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orana sahiptir. Kadmiyum içeriği 0,01 mg/m³ havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0,05 mg/kg kadmiyum alınımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0,005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır (www.epa.gov.tr; Kahvecioğlu ve ark., 2007). Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmede öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıya beraber kusmayla 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek 1 hafta içinde yeni bir yüklenme söz konusu değil ise kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük molekülü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alınımı (60-480 µg/g böbrek) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açmaz ve etki kuşlarda dâhil olmak üzere tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülmektedir. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyusunun yitilmesi de önemli etkilerdir (www.epa.gov.tr; www.osha-slc.gov;

Kahvecioğlu ve ark., 2007). Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1993) kurşun 1. sınıf kansorejendir (Duffus, 1980).

2.1.2. Kobalt (Co)

Kobalt adını ortaçağ avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, erimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “Kobold” tanımlamasından almaktadır. M.Ö. 2000’li yıllardan beri kobalt bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmasına rağmen, element olarak 1742 yılında İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından yeni bir metal olarak ve 1780’de Torbern Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır (Habashi, 1997; Sibley, 1986; Küchler, 1986; Kartal ve ark., 2007). Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (%0,25 Co) dışında, tahmini rezervi $5,7 \times 10^6$ ton olarak tahmin edilmektedir (Sibley, 1986). Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılabilir. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar (eritem) şeklinde; özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar kobalt bileşikleriyle temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır (www.inchem.org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007). Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmış ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır. Buna rağmen kobalt, krom ve molibden içeren alaşımların, kobalt (II) sülfat ve kobalt (II) klorürün, kobalt-alüminyum-krom spinel oksit, kobalt (II, III) oksit, kobalt naftanat ve kobalt (III) asetatın kansere sebep olduğunu gösteren kesin veriler mevcut değildir (www.inchem.org; Kobalt Metal ve Kobalt Erbindungen, 2001; Kartal ve ark., 2007).

Kobalt-oksitler (CoO , Co_3O_4), Kobalt karbonat (CoCO_3), kobalt klorür hegzahidrat ($\text{CoC}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt nitrat hegzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) ve kobalt asetat tetrahidrat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) için akut oral zehirlenme sınırları sırasıyla; 1750, 630, 766, 691 ve 821 mg/kg'dır (Habashi, 1997; Kartal ve ark., 2007).

2.1.3. Krom (Cr)

Vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her yerde bulunan bir metal olup havada $> 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve kirlenmemiş suda ortalama $1 \mu\text{g}/\text{L}$ bulunmaktadır. Pek çok toprakta az miktarda krom (2 -60 mg/kg) bulunurken, kirlenmemiş bazı topraklarda bu değer $4 \text{ g}/\text{kg}$ 'a kadar çıkabilmektedir (www.inchem.org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007). İlk kez 1789'da Fransız L. N. Vauquelin tarafından üretilmiş ve çok renkliliğinden dolayı yunanca renkler anlamına gelen krom olarak adlandırılmıştır. Günümüzde özellikle alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kâğıt ürünlerin yanması neticesinde doğada altı değerlikli (hexavalent) krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri indirgeniyor. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çöker. Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı oksidasyon kademesine ve oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına bağlıdır. Günde ortalama krom alımı (tüm değerliklerde) ortalama 30-200 μg 'dır ve bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar. Günde 250 μg 'a kadar alınan kromun vücut sağlığına zararı yoktur. Yaklaşık olarak alınan Cr^{3+} ün % 0.5 - 3'ü vücut tarafından adsorbe edilirken Cr^{6+} 'nın sindirim sistemindeki adsorbsiyonu Cr^{3+} 'ün 3-5 kat (yaklaşık %3-6 Cr^{6+}) daha fazla olmaktadır. Adsorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak atılır ve günlük atılan krom 0.5 - 1.5 μg olup bu da günlük alınan kroma yaklaşık olarak eşittir. Çözeltideki krom deri tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbrekler gider ve dışarı atılır (www.inchem.org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007). Günlük alınan krom miktarı tüketilen besin maddeleri ile ilişkilidir. Et, hububat, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır, süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve ise az miktarda krom ihtiva eder. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker

hastalığı olarak kendini gösterir. (WHO, 1996; Kartal ve ark., 2007). Krom eksikliği, kurşunun toksikliğini artırırken, biyolojik sistemlerdeki aşırı Cr^{6+} farklı tipte kanser oluşumuna neden olmaktadır. Kromat bilenen en genel alerjen maddedir. Ancak krom kaynaklı cilt kanserine rastlanmamıştır. Pek çok araştırma sonucunda, solunum ve deri teması sonucunda kroma maruz kalan kişilerin sağlık sorunu ile karşılaştıkları tespit edilmesine rağmen kesin sınır değerleri belirlenmemiştir. Cr^{6+} 'nın hava yoluyla vücuda alınması ile burun akmaları, burun kanamaları, kaşınma ve üst solunum yollarında delinmelerin yanı sıra kroma karşı alerji gösteren insanlarda da astım krizleri görülmektedir. Cr^{3+} 'nın havayla alınması solunum yollarına Cr^{6+} kadar negatif etki yapmamaktadır. Yetişkin bir insan için ağızdan alınan öldürücü doz 50 - 70 mg Cr^{6+}/kg 'dır (www.inchem.org; Kartal ve ark., 2007). Hegza valent krom (Cr^{6+}) tri valent kroma (Cr^{3+}) göre daha toksiktir (Merts, 1987; WHO, 1996; Kartal ve ark., 2007). Kromun üç bileşikleri kullanılan işletmelerde çalışan insanlarda kanser vakalarına rastlanmamıştır. Ayrıca Cr^{3+} ile yapılan testlerde deney hayvanları üzerinde her hangi bir negatif etki gözlenmemiştir. Kimyasal ve biyolojik olarak stabil özellik gösteren Cr^{3+} (oksidant değildir, tahrip edici değildir ve hücre zarına geçmez.) kanserojen bir madde olarak düşünülmemektedir. Ancak Cr^{6+} hücre zarından kolaylıkla geçerek Cr^{3+} 'a indirgenir hegzavalent kromun biyolojik etkisi bu indirgenmede reaksiyonundan kaynaklanır. Cr^{6+} hücre içindeki öğelere Cr^{3+} gibi bağlanarak bu öğelerin fonksiyonlarına zarar ve bu redüksiyonun toksik özellik taşıdığı varsayılmaktadır (www.inchem.org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007) . Yüksek dozda Cr^{6+} bileşiklerinin alınmasına bağlı olarak şiddetli ve sıklıkla ölümle sonuçlanan patolojik değişimler ortaya çıkar. Günlük doz sınırları içinde alınan Cr^{3+} bileşiklerinin insanlara veya hayvanlara zararları görülmemiştir. Altı değerlikli krom bileşikleri deri, sindirim sistemi ve akciğerler için temas ettikleri durumlarda tahriş edici ve korozif özellik gösterirler. Hegzavalent krom bileşiklerinden en yaygın olanı kromik asit (H_2CrO_4) tir. Kromik asit banyolarının, laboratuvar cam malzemelerinin ıslatılmasında ve temizlenmesinde kullanılmaktadır ve ortak laboratuvar koşullarında bu uygulama hayati risk oluşturmaktadır (Kartal ve ark., 2007). Laboratuvar denemelerinde $Cr(VI)$ 'nın kanserojen özelliği tespit edilmiştir ve kanserojen etki özellikle bronş sisteminde etkindir. Kromatlama yapan ve krom üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, cevherden dikromatların ($Cr_2O_7^{2-}$) üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçilerde bronşit kanserinin arttığı tespit edilmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr^{6+} 'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asit (DNA) ile bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr^{6+} gen kopyalanmasını, onarımını ve

duplikasyonunu değiştirmektedir (www. inchem. org; Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2007).

2.1.4. Bakır (Cu)

Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan 2 metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır ve adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın Latincesinden (aes cyprium=Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra Cuprum) almıştır. İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmaktadır. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir ve dünya bakır rezervlerinin % 68'ine şili, ABD, Sovyetler Birliği, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada; %32'sine ise diğer ölkeler olmak üzere yaklaşık 6.5×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir. Yıllık üretim miktarı, 14 milyon ton (2001 yılı) civarındadır (www. inchem. org; Komisyon Raporu, 2001; Kartal ve ark., 2007). Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır (Komisyon Raporu, 2001; Handbook, 1978; Kartal ve ark., 2007). Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından "Atmofil" (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır "Lithofil" (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1'i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çökelir (Merian, ISBN). Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 ile 50 ng/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0.15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çökelir ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16 – 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2 - 740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir (www. inchem. org; Kartal ve ark., 2007).

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılmaktadır (www. cda. org; Kartal ve ark., 2007). Örneğin % 1 - 20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılmaktadır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir. Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0,1 - 2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3,7 - 5,0 mg/kg'a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3 - 19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200-400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bileşikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır (www. inchem. org; W. H. O., 1996; Kartal ve ark., 2007). Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortama 50 - 120 mg bulunan bakır, aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir. Birçok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenmektedir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir (www. cda. org; Kartal ve ark., 2007). Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak biliniyor (Merts, 1987; Kartal ve ark., 2007). Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LD_{Lo}, 100 mg/kg'dır, ancak 600 mg/kg'a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılanmasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilmektedir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (WHO, 1996; Habashi, 1997; Kartal ve ark., 2007).

2.1.5. Nikel (Ni)

Ni kolaylıkla mobilize olup Fe ve Mn oksitlerle birlikte çökmektedir. Fakat Ni^{2+} sulu çözeltilerde oldukça kararlı olduğu için Fe^{2+} ve Mn^{2+} ye benzemez. Organik maddenin Ni' i absorplama kapasitesi güçlü olduğundan, bu metal kömür ve yağlarda konsantre olur. Bu konsantrasyon organizmalarca zengin sedimenlerde ve indirgeyici şartlarda nikelin sülfütlü şeklinde çökmesinde etkileyicidir. Topraklardan Ni ekstraksiyonu için EDTA önerilir. Çünkü Ni toprak tarafından Co'ya göre daha az kuvvetle bağlanır. Toprak profilinde Ni dağılımı toprak çeşitine bağlı, organik madde, amorf oksitler ve kil fraksiyonlarıyla ilişkilidir. Yüzey topraklarında Ni konsantrasyonları 3-25 $\mu g/L$ arasında değişmektedir (Bakırcıoğlu, 2009). Organik maddenin nikeli, karbonat ve oksitlerden mobilize etmesine rağmen, aynı zamanda killer üzerinde Ni sorpsiyonu düşürdüğü ifade edilmektedir. Çünkü bu metalin organik ligantlara bağlanması çok güçlü değildir. SO_4^{2-} gibi kompleksleştirici ligantlar ve organik asitler Ni sorpsiyonu azaltır (Bakırcıoğlu, 2009). Nikelin diğer iki değerlikli katyonlar (Co^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+}) gibi organik bileşikler ve kompleksler oluştuğu bilinir. Nikelin depolanması ve taşınımının metabolik olarak kontrol edildiği bilinmesine rağmen, bu metal bitkilerde mobildir ve hem yapraklarda ve hem de tohumlarda toplanmaktadır (Bakırcıoğlu, 2009). Ni, topraktan bitkiler tarafından hemen alınır ve bitki dokusuna ulaşan Ni konsantrasyonu topraktaki Ni konsantrasyonuna bağlıdır. Hem bitki ve hem de iklim faktörleri bitkilerle Ni alımını etkiler. Fakat en önemlisi toprağın pH'ıdır. Oldukça uzun zaman zarfında bu metalin aşırısı bitki büyümesini yavaşlatıp, zarar vermeye neden olmasına rağmen nikelin bitkilere toksiklik mekanizmaları üzerine etkisi iyi anlaşılmamıştır. Nikelin aşırı ve toksik miktar aralıkları 10-100 ppm arasındadır (Bakırcıoğlu, 2009). Buğday tanelerinde nikelin ortalama değeri 0.2-0.6 ppm dir. Yulaf tanelerinde Ni miktarı çok fazladır ve 0.3-2.8 ppm arasındadır. Tahıllarda bulunan Ni ortalama değeri 0.50 ppm'dir (Bakırcıoğlu, 2009). Çevresel Ni kirlenmeleri, bu metalin bitkilerdeki konsantrasyonunu etkilemektedir. Aerosol kirliliği olan ekosistemlerde bu metal bitkinin yukarı kısımlarda fazla konsantre olur. Fakat yaprak yüzeylerinde yıkamayla kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Kanalizasyon çamurları bitkilerde Ni kirliliğinin çok ciddi kaynaklarıdır (Kabata-Pendias ve Pendias, 2001).

2.1.6. Kurşun (Pb)

Kurşunun oksidasyon durumu Pb^{4+} , olmasına rağmen genelde Pb^{2+} şeklindedir ve doğal sularda güç çözünen diğer bazı mineralleri oluşturur. Havalanma sırasında Pb sülfürleri yavaşça okside olur ve karbonatları oluşturarak kil mineralleri, Fe ve Mn oksitleri ve organik maddeler ile birleşir. Pb^{2+} 'nin jeokimyasal özellikleri iki değerlikli toprak-alkali grup metallerine benzer: bu nedenle kurşun hem minerallerde ve hem de sorpsiyon bölgelerinde K, Ba, Sr ve hatta Ca ile yer değiştirme yeteneğine sahiptir (Bakırcıoğlu,2009). Toprağın doğal Pb miktarı komşu kayalardan miras kalmıştır. Fakat geniş anlamda kurşun kirlenmesi yüzünden çoğu topraklar bu metalle zenginleşmiştir (özellikle üst kısımlar). Toprakta Pb üzerine çok fazla data bulunmamasına rağmen, yüzey topraklarında kurşunun antropojenik etki miktarlarını, topraktaki diğer Pb'den ayırmak zordur (Bakırcıoğlu, 2009). Pb çözünürlüğü, kireçlenmeyle düşürülmektedir. Yüksek toprak pH'ında Pb, hidroksit, fosfat veya karbonatları şeklinde çökebilir, aynı zamanda oldukça kararlı Pb-organik kompleksleri oluşturabilir. Asitlik artırılarak Pb çözünürlüğü arttırılabilir, fakat bu mobilizasyon topraklarda organikçe zengin tabakada birikmeden daha yavaştır (Bakırcıoğlu, 2009). Topraklarda Pb'nin durumu son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Çünkü bu metal insan ve hayvanların yiyecek zincirinde yer almasından dolayı tehlikelidir (Bakırcıoğlu, 2009). Hem işlenebilir ve hem de işlenmeyen topraklarda Pb miktarının düzenli bir şekilde arttığı gözlenilmektedir. Topraklarda (bitkiler için toksik olan) Pb miktarlarını tayin etmek o kadar kolay değildir. Çürümüş bitkilerden elde edilen yakacaklar (turbalıklar) bu metali toplama yeteneklerinin büyük olması ve sıkıca tutması yüzünden, atmosferik Pb depolaması için oldukça iyidirler. Son yıllarda bu tip yakacaklarda Pb konsantrasyonu, eskiye göre 100 kat artmıştır. Madenlerden yayılan esas Pb kirleticileri mineral şeklinde olurken (örneğin PbS, PbO, PbSO₄ ve PbSO₄), ekzoz Pb partikülleri kararsızdır ve hemen oksit, karbonat ve sülfatlarına dönüşür (Bakırcıoğlu, 2009). Bitkiyle Pb alındığında, Pb'nin bitkinin yukarı kısımlarına doğru gitme olasılığı çok zayıftır. Pb'nin büyük bölümü kök hücrelerinde birikir. Bazı bitkiler (mısır, ayçiçeği) büyük miktarda Pb'yi köklerinde biriktirir. Köklerdeki Pb miktarı, topraktaki Pb miktarıyla ilişkilidir. Çünkü bitkiler topraktan Pb'yi alır. Bazı toprak ve bitki faktörleri (örneğin; düşük pH, toprakta düşük Pb miktarı, organik ligandlar) köklerle Pb alımını ve bitkinin yukarı kısmına kadar Pb'nin transferinden sorumlu olduğu bilinmektedir. Yüzey toprağında Pb'nin birikmesi ekolojik olarak çok önemlidir. Çünkü bu metal toprağın biyolojik aktivitesini büyük oranda etkiler (Bakırcıoğlu, 2009). Pb, bütün bitkilerde olmasına

rağmen, bitkilerin metabolizmasında önemli bir rol oynamamaktadır. Bitkiler için Pb konsantrasyonu 2-6 ppb olması yeterlidir. Pb son zamanlarda çevre için önemli bir kimyasal kirlenici olması ve bitkiler için toksik olması bakımından çok dikkat çekmektedir. Pb absorpsiyonun köklerle olduğunu ve Pb'nin bitkiler tarafından alım hızının kireç ve düşük sıcaklıkta azaldığı bulunmuştur. Pb toprakta çözünabilir olmamasına rağmen kök kılcalıyla absorbe olur ve hücre duvarlarında depolanır (Bakırcıoğlu, 2009). Kirliliğin esas kaynağı olan havadan gelen Pb, bitkiler tarafından alınarak yapraklara geçmektedir. Çok sayıda çalışmada yaprak yüzeyinde biriken Pb'nin bu hücreler tarafından adsorbe olduğu görülmektedir. Pb kirlenmelerin toprak yüzeyinden uzaklaştırılması için deterjanla yıkama önerilmesine rağmen önemli miktarda Pb bitki hücrelerine hareket etmektedir. Bitkilerdeki toplam Pb'nin %95 havadan gelen Pb'nin bitki yapraklarında birikmesinden kaynaklanmaktadır (Bakırcıoğlu, 2009). Pb, çevrenin en önemli kimyasal kirlenicisidir. Bazı ülkelerde son yıllarda insan aktivitesiyle bitkilerde Pb konsantrasyonu artmıştır. Bitkilerde Pb miktarının değişimi çeşitli çevresel faktörlerden etkilenmektedir. Örneğin, jeokimyasal anormallikler, kirlenme, mevsimsel değişiklikler ve Pb biriktirme yeteneği gibi. Kontamine olmamış topraklarda yetişen bitkilerde Pb miktarı 0.1-10 ppm arasındadır ve ortalama 2 ppm'dir (Bakırcıoğlu, 2009). Yiyecek maddeleri ve kontaminasyon komitesinin (Committee of Food Additives and Contamination) yiyecekler için önerdiği Pb seviyeleri aşağıda verilmiştir. Tahıllar için 0.2 ppm ve patates için 0.1 ppm'dir. Almanyada buğday tanesi ve patates için 0.02 ve 0.06 ppm verilmektedir (1989-1993 yılları arasında). Polonya için buğday ununda Pb konsantrasyonu 0.07 ppm'dir. Amerika için buğday tanelerinde Pb miktarı ise 0.037 ppm'dir (Bakırcıoğlu, 2009). Tahıl tanelerindeki görülür yüksek Pb konsantrasyonu patatesle karşılaştırıldığında, tahıl tanelerinin aerosol kaynaklı Pb'yi almasından kaynaklanmaktadır. Kurşunla kirlenmiş topraklarda yetişen tahıllarda Pb-miktarının artması, yüksek toprak pH'sı (7.2-7.8) ve karbonat miktarlarının artmasındandır. Bu toprak parametreleri bitkiler tarafından Pb alımına engel olmamaktadır (Bakırcıoğlu, 2009). Pb'nin bitkilerde bioavailitesi en az metal olması ve özellikle kök hücrelerinde toplanmasına rağmen bitkiler bu metali iki kaynaktan alma yeteneğindedirler. Bunlar toprak ve havadır. Tarımsal aktiviteler yüzünden kontamine olmuş topraklarda yetişen bitkiler için Pb konsantrasyonu oldukça düşüktür. Pb'ce zengin çamurların uzun süre kullanımı henüz denenmemiştir. Bu nedenle Pb'ce zengin çamur uygulamasıyla Pb miktarının çevresel anlamda arttırılması için birşeyler söylemek henüz erken olup şehirsal ve endüstriyel

bölgelerde yetişen oldukça yüksek Pb konsantrasyonlu sebzeler insanlar için risk oluşturmaktadır (Bakırcıoğlu, 2009).

2.1.7. Çinko (Zn)

Çinko ZnS şeklindedir. Fakat silikatlarda Mg^{2+} ile yer değiştirdiği bilinilmektedir. Havalanma işlemleri sırasında özellikle asit oksitleyici çevrelerde Zn mineralinin çözünmesiyle mobil Zn²⁺ oluşur. Fakat Zn mineral ve organik maddelerce kolayca adsorbe olur ve böylece tüm toprak çeşitlerinde yüzeyde Zn birikimi gözlenir (Bakırcıoğlu, 2009). Toprak çözeltilerinde Zn konsantrasyonu toprağa ve kullanılan tekniğe bağlı olarak 4-270 µg/L arasındadır. Bazı araştırmacılar oldukça kirli topraklarda Zn'yi 17.000 µg/L olarak bulmuşlardır. Fakat doğal ve asidik topraklarda (pH<4), toprak çözeltisindeki Zn konsantrasyonu ortalama 7137 µg/L'dir. Rusya'da toprak çözeltisindeki Zn konsantrasyonu 20-350 µg/L arasında değişmektedir (Bakırcıoğlu, 2009). İnsan tarafından (antropojenik) kaynaklı Zn, metal endüstrisi ve tarımla ilişkilidir. Kanalizasyon çamuru ile ıslah edilen Zn'ce zengin topraklarda Zn türlerinin %3'den - %21'e arttığı ve zayıf bağlı veya değişebilir Zn türlerinin %21'den %34'e arttığı gözlenmektedir. Zn ile kirlenmiş toprakların iyileşmesi kireç veya organik madde ilavesi kontrolüne dayalı olmaktadır. Çözünebilir Zn-organik kompleksleri kanalizasyon çamurunda olur ve bunlar toprakta hareketlidir. Bu nedenele kolaylıkla bitkilerde bulunur. Zn ile kontamine topraklar çok ciddi çevresel problemler yaratabilir (Bakırcıoğlu, 2009). Çevresel Zn kirlenmesi bu metalin bitkilerdeki konsantrasyonunu büyük oranda etkilemektedir. Aeroselle Zn kirlenmesi bulunan ekosistemlerde bitkilerin tepesinde oldukça fazla Zn birikir. Fakat Zn konsantrasyonlu topraklarda yetişen bitkilerin köklerinde bu metal daha çok toplanmaktadır (Bakırcıoğlu, 2009).

2.1.8. Demir (Fe)

Topraklarda Fe, genelde yüzeyde oksit ve hidrooksitleri şeklinde bulunur. Fakat toprağın organik madde bölümünde genelde şelatları şeklinde bulunur. Hem mineral ve hemde Fe'nin organik bileşikleri toprakta kolayca dönüşür ve organik madde Fe oksitlerin oluşumu üzerine etkileyici rolü vardır. Toprakta çözünebilir Fe miktarı, toplam Fe miktarına göre oldukça düşüktür. Çözünebilir inorganik şekilleri: Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $FeOH^{2+}$, Fe^{2+} , $Fe(OH)_3^-$ ve $Fe(OH)_4^{2-}$ dir. Toprak çözeltisinde Fe konsantrasyonu 30-550 µg/L arasındadır. Fakat asidik topraklarda 2000 µg/L'yi

geçebilir. Bazik pH'da çözünebilir Fe minimum seviyededir. Asidik topraklarda inorganik çözünebilir Fe çok yüksektir. Bu nedenle asidik topraklarda Fe^{2+} katyonu toksik olabilir fakat bazik-iyi-havalandırılmış topraklarda çözünebilir Fe konsantrasyonu çok düşüktür. Toprak iyi sulandığında, Fe^{3+} ün Fe^{2+} ye indirgenme reaksiyon oluşur ve Fe'nin çözünürlüğü artar. Toprakta Mn bileşikleri gibi, Fe bileşikleri bazı makro besleyicilerin ve çoğu eser elementlerin davranışında yer alır. Ağır metallerin Fe'nin bulunabilirliğini etkilediği bilinir. Topraklarda Fe miktarı hem komşu kayaların mirasından ve hemde bazı toprak proseslerinden miras kalmıştır. Toprakta Fe aralığı %0.5-5`dir. Fe-bakımından fakir topraklar bitkiler için zararsızdır, fakat çözünebilir miktara zarar verebilir. Araştırmacılar Fe'nin bitki-availabilite seviyesini tespit etmek için araştırmalar yapmışlardır. Fakat bitkilerde-bulunabilir Fe'nin belirlenmesi için uygun method daha hala bulunamamıştır. Şelatlayıcı reaktiflerden DTPA ve EDTA bitkilerde- bulunabilir Fe'nin ölçülmesi için çoğu kez önerilmiştir. Bitkilerde uygun Fe miktarı hem bitki sağlığı ve hemde insan ve hayvanlara besi sağlama açısından önemlidir. Bitkiler arasında Fe absorpsiyonu toprak, iklim ve bitki yetiştirme basamaklarına bağlıdır. Fe kolaylıkla çözünür, bitkiler oldukça fazla miktarda Fe`yi alabilir. Amerika`da yiyecek tüketimi için bazı katogorilere göre verilen Fe içerikleri aşağıda sıralanmıştır. 1-) sebzeler: 3-31 ppm; 2-) meyveler :1-11 ppm, 3-) tahıllar: 3-37 ppm, ve 4-) kabuklu yemişler: 11-47 ppm` dır.Çeşitli tahıl tanelerinde Fe konsantrasyonu çok farklı değildir. Çeşitli ülkelerin buğdayları için verilen Fe miktarı 25-80 ppm arasında değişmektedir (Bakırcıoğlu, 2009).

2.1.9. Altın (Au)

Saf altın, yansıma nedeniyle sarı, saydamlığı yüzünden yeşil görünümlü, yüksek yoğunluğa sahip ($19,3 \text{ g/cm}^3$) ve yumusak bir metaldir. Periyodik tabloda IB grubunda gümüş ve bakırın altında ve periyodik tablonun 79. elementi olan altının +1 ve +3 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Saf halde yumusaklığı yüzünden kullanılmayan altın sertliğini ve dayanıklılığını artırmak için, bakır ile (kırmızı altın), gümüş ile (yeşil altın) ve birçok elementle alayım halinde kullanılır. Altın en kolay dövülen metaldir bu yüzden kolayca dövülerek biçimlendirilebilir $0,1 \mu\text{m}$ kalınlığında yapraklar elde edilebilir (Adak, 1987). Genellikle altının değerliliği +2 olarak belirtilmiş olsa da, tuzlarının Au^+ ve Au^{3+} karışımlarından oluştuğu kanıtlanmıştır. Tek doğal izotopu $197Au$ olmasına karşın, $185Au$ 'dan $203Au$ 'ya kadar yapay olarak üretilmiş 19 izotopu vardır. Bu izotoplar radyoaktif olup, yarılanma süreleri birkaç saniye ile 199 gün

arasında değişmektedir. Altının tıp alanında kullanılan en önemli olan izotopu ^{195}Au 'dır. α ve γ ışınları yayar ve yarılanma ömrü 183 gündür (Roberts, 1994). Altın madeni para yapımında, kuyumculukta, dekorasyonda ve diş hekimliğinde kullanılır. Kararlı olması ve kızılötesi ışığı iyi yansıtması nedeniyle, uzay uydularında kaplama maddesi olarak kullanılır. Kolay işlenebilirliği nedeniyle, elektronik endüstrisinde de kullanımı vardır (Anonim, 2008).

Altın bileşiklerinde +1 ve +3 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Bütün bileşiklerinden kolayca metalik hale indirgenebilir. Organik tuzları da bilinmekte olup kararsızdırlar. Altının +3 yükseltgenme basamağındaki bileşikleri genellikle kararlıdır. AuBr_3 alkol ve eterde çözünür. Altının, AuCl , Au_2S , AuCN gibi +1 yükseltgenme basamağına sahip bileşikleri sulu çözeltilerde kararsız olup, +3 yükseltgenme basamağına yükseltgenir veya metalik hale indirgenir. Bununla beraber sodyum ve potasyum siyanür ile verdiği kompleks tuzlarının sulu çözeltileri hazırlanabilir ve endüstride özellikle kaplamacılıkta kullanılır. Altın (III)hidroksit, $\text{Au}(\text{OH})_3$, ışığa karşı hassas kahverengi bir tozdur. Suda çözünmez, hidroklorik asit ve diğer asitlerde çözünür. Yıldız yapımı ve kaplamacılıkta kullanılır. Altının organik bileşikleri genellikle dialkil tuzlarıdır. Bu tuzlar R_2AuX şeklindedir. Burada R organik molekül X ise halojen, kükürt, azot veya oksijendir.

2.1.10. Gümüş (Ag)

Gümüş, elementlerin periyodik cetvelinde birinci grupta bulunan soy metallerden olup simgesi Ag olan, beyaz, parlak, değerli bir metalik element. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gramdır. Özgül ağırlığı $10,5 \text{ g/cm}^3$, ergime noktası $961,9 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $1950 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Çoğu bileşiklerinde +1 değerlidir, ayrıca +2 değerliğine de rastlanmaktadır. Ag sembolü Latince argentum kelimesinden gelir. Gümüş çok eski zamanlardan beri bilinmekle birlikte yine de altın ve bakırdan sonra keşfedilmiştir. Altın az olmasına rağmen, dünyanın her yanına yayılması sebebiyle daha önce kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca tabii halde gümüş az olup, çok derinlerde bulunuyordu. Gümüşün M.Ö. 3100 yıllarında Mısırlılar ve M.Ö. 2500 yıllarında Çinliler ve Persler tarafından kullanıldığı belirtilmiştir. Yunan tarihinde Atina'daki gümüş madenlerine rastlanır. M.Ö. 800 yıllarına doğru gümüş, Nil nehri havalisinde para olarak kullanılmaya başlanmıştır. Gümüşü ilk olarak Romalıların işlemeye başladıkları iddia edilmektedir. Endüstri ilerledikçe daha karışık ve saf olmayan gümüş filizleri üzerinde çalışılmaya

başlandı. Bugün gümüş büyük bir nispette bakır, kurşun ve çinko üretimindeki yan ürünlerden elde edilir.

Çok eskiden gümüş, dünyanın birçok yerlerinde az miktarda bulunan doğal gümüş kaynaklarından elde ediliyordu. Doğal gümüş; saf veya daha çok altın, bakır, cıva ve diğer metallerle alaşımlar halinde bulunuyordu. Norveç'te, Güney Peru'da, Colorado'da kazılarda işlenmiş büyük külçeler bulunmuştur. İspanya'da 1860'ta sekiz tonluk bir külçe çıkartılmıştır. Gümüş, daha çok yer kabuğuna dağılmış bileşikler halinde bulunur. En çok rastlanan gümüş filizleri; argentit (Ag_2S) ve gümüş klorür ($AgCl$) olmaktadır. Arsenik veya antimonla karışmış gümüş filizleri de bulunmaktadır (tr.wikipedia.org) Gümüş, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen, sünek bir metaldir. Bir gram gümüşten 2 km uzunluğunda ince tel çekilebilir. Elektrik sistemde küp ve altıgen olarak kristallenir. Koordinasyon sayısı altı olduğu hallerde, yaklaşık atom çapı 1,444 angström değerini alır. Atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet gösterir. Bakırdan daha zor, altından ise daha kolay oksitlenir. Standart elektrot potansiyeli 0,7978 V dur. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır. Fakat nitrik asit ve derişik sıcak sülfürik asitte kolayca eritilir. Ayrıca kükürt ve birçok kükürt bileşikleriyle hemen birleşir. Gümüş eşya üzerindeki kararmanın sebebi, havadaki hidrojen sülfür ve yumurta gibi bazı yiyeceklerde bulunan kükürttür. Periyodik tabloda ağır metaller grubu içinde yer alan gümüşün, çoğu özellikleri bakırın özelliklerine benzemekle beraber bakır, çoğu bileşiklerinde iki değerlikli olması ile gümüşten farklıdır.

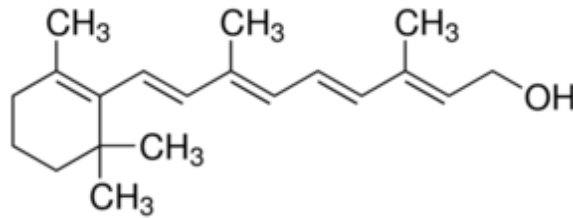
2.2. Vitaminler

Vücudumuz için mutlaka gerekli olan ve vücudumuzdaki katalizör görevli en basit organik maddelerdir. Vitaminler besinlerimizde bulunmadığı zaman, metabolizmada bozukluklara yol açabilirler. Vitaminler vücudun sağlıklı gelişimi, sindirim fonksiyonları, enfeksiyonlara karşı bağışıklık kazanması açısından oldukça gereklidir. Ayrıca vücudumuzun karbonhidrat, yağ ve proteini kullanmasını da sağlarlar. Vitaminler vücutta "yakılmaz", yani vitaminlerden doğrudan enerji (kalori) alınmaz. Vücut, her vitaminden gerekli olan miktarın kan dolaşımında sürekli mevcut olmasını sağlar. Suda çözünen vitaminlerin fazlası vücut sıvıları ile atılırken, yağda çözünen vitaminlerin fazlası ise yağ dokusunda depolanır. Depolandıkları için yağda çözünen vitaminlerin aşırı dozu zararlı olabilir. Özellikle vitamin A ve D'nin tüketiminde dikkatli olmak gerekir. Vitaminler bütün hücrelerde az miktarda depolanır. Bazı vitaminler ise büyük ölçüde karaciğerde depolanır. Örneğin karaciğerde depolanan A vitamini hiç

vitamin almayan bir kişiye 5-10 ay kadar yetebilir ve karaciğerin D vitamini deposu dışarıdan hiç D vitamini almayan bir kişi için genellikle 2-4 ay kadar yeterlidir. Suda çözünen vitaminlerin vücutta depolanma oranı nispeten düşüktür. Bu, özellikle B vitaminlerinin birçoğu için geçerlidir. B kompleks vitaminleri eksik alan bir kişide bu eksikliğin belirtileri bazen birkaç günde ortaya çıkar. B₁₂ vitamini bunun dışındadır, çünkü B₁₂'nin karaciğerdeki deposu kişiye bir yıl veya daha uzun süre yetebilir. Suda çözünen bir başka vitamin olan C vitamininin yokluğu birkaç haftada belirtilerin ortaya çıkmasına yol açabilir. C vitamini eksikliğinden kaynaklanan skorbut hastalığı ise 20-30 hafta içinde ölümle sonuçlanabilir.

2.2.1. A Vitamini

Vitamin A'nın ön maddesi olan β -karotenin singlet oksijeni bastırabildiği, süperoksit radikalini temizlediği ve peroksit radikalleriyle direkt olarak etkileşerek antioksidan görev gördüğü saptanmıştır (Akkuş, 1995). Besinler içinde çeşitli vitamerler ve prekürsörler halinde bulunur. Vitaminlerin vücutta en yaygın olanı retinol (A vitamini)'dür. Bu madde kimyaca, izopren birimlerinden oluşan doymamış bir alifatik zincirin ucunda β -iyon (sikloheksenil) halkası içeren ve yağda çözünen bir primer alkoldür (Şekil 2.1).



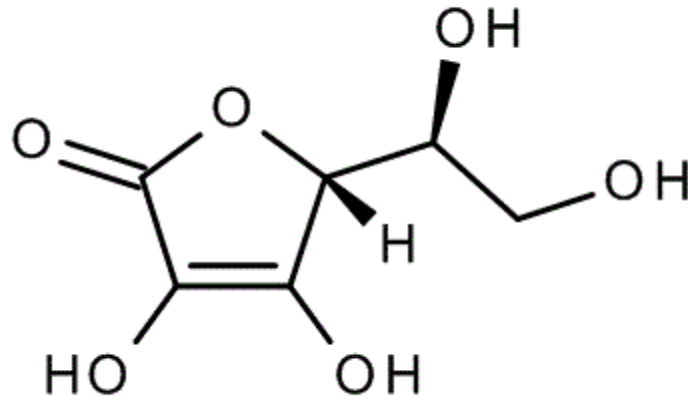
Şekil 2.1. Vitamin A'nın yapısı.

A vitamini insanda ve diğer memelilerde, birçok dokuların normal şekilde çalışabilmesi ve gelişebilmesi için gereklidir. Özellikle görme, üreme, epitelin farklılaşmış şekilde kalması, ekzokrin bez salgısı ve mukus salgılanması gibi fizyolojik fonksiyonlarda önemli rol oynar (Champe ve Harvey, 1997). A vitamini eksikliğine en duyarlı hücreler, gözyaşı bezlerinin ve korneanın epitel hücreleridir. Bu vitaminin eksikliğinde adı geçen bu hücreler kururlar ve keratinize olurlar. Sonuçta kserofitalmi ve daha ileri dönemde korneanın yumuşaması (kseroftalmi) nedeniyle delinme olur, körlükle sonuçlanır. Yağda Çözünür olması nedeniyle bu etkisini sitoplazmadan daha çok lipid fazı

antioksidan olarak hücrenin ve subzellüler yapıların membranında gösterir. Singlet oksijeni inaktif oksijene indirger (Kayaalp, 2000).

2.2.2. C Vitamini

1790 yıllarından beri bilinen vitamin C izole edilmesinden hemen sonra kimyasal yapısı açıklanmıştır (Şekil 2.2). Vitamin C (askorbik asit) organizmada birçok hidroksilasyon reaksiyonunda indirgeyici ajan olarak görev yapar. Kollajen sentezinde lizin ve prolinin hidroksilasyonu için gereklidir (Padayatty ve ark., 2003). Tirozinden epinefrin sentezinin dopamin 3-hidroksilaz basamağında görev alır. Tirozin yıkımında p-hidroksi fenil pirüvatın homogentizata oksidasyonunda rol alır. Safra asitlerinin sentezindeki 7-a-hidroksilaz başlangıç basamağında rol alır. Lizinden karnitin sentezinde rol alır. Demirin emiliminde enzimatik olmayan bir yol ile indirgeyici olarak rol oynar, midede ferri demiri ferro demire indirger (Harris, 1996). İmmünite ve yara iyileşmesinde etkilidir. Askorbik asit, güçlü indirgeyici aktivitesinden dolayı aynı zamanda güçlü bir antioksidandır. Süperoksit radikali ($\cdot O_2^-$) ve hidroksil radikali ($OH\cdot$) ile reaksiyona girerek onları ortamdaki temizler.



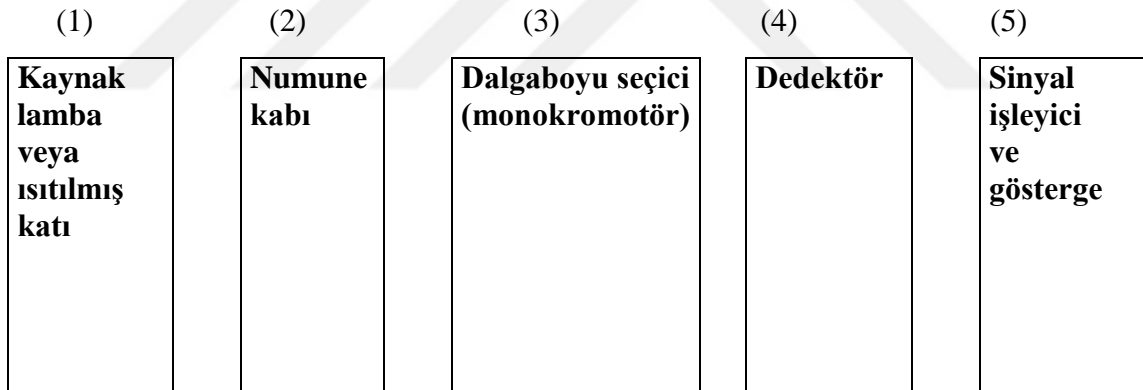
Şekil 2.2. L- Askorbik asitin yapısı (Kalaycıoğlu ve ark. 2006).

Askorbik asit antioksidan etkisinin yanında oksidan etki de gösterir. Askorbik asit proteine bağlı ferri demiri uzaklaştırarak ya da doğrudan ferri demiri indirgeyerek Fenton reaksiyonunda hidrojen peroksit ile etkileşmeye ve sonunda hidroksil radikali ($OH\cdot$) oluşturmaya uygun ferro demire dönüştürür. Bu özelliğinden dolayı vitamin C, serbest radikal reaksiyonlarının önemli bir katalisti veya bir prooksidan olarak değerlendirilir.

Ancak bu tip etkisinin sadece düşük konsantrasyonlarda görüldüğü, yüksek konsantrasyonlarda güçlü bir antioksidan olarak etki ettiği kaydedilmiştir. Vitamin C'nin fagositoz için de önemli olduğu gösterilmiştir (Harris, 1996).

2.3.Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

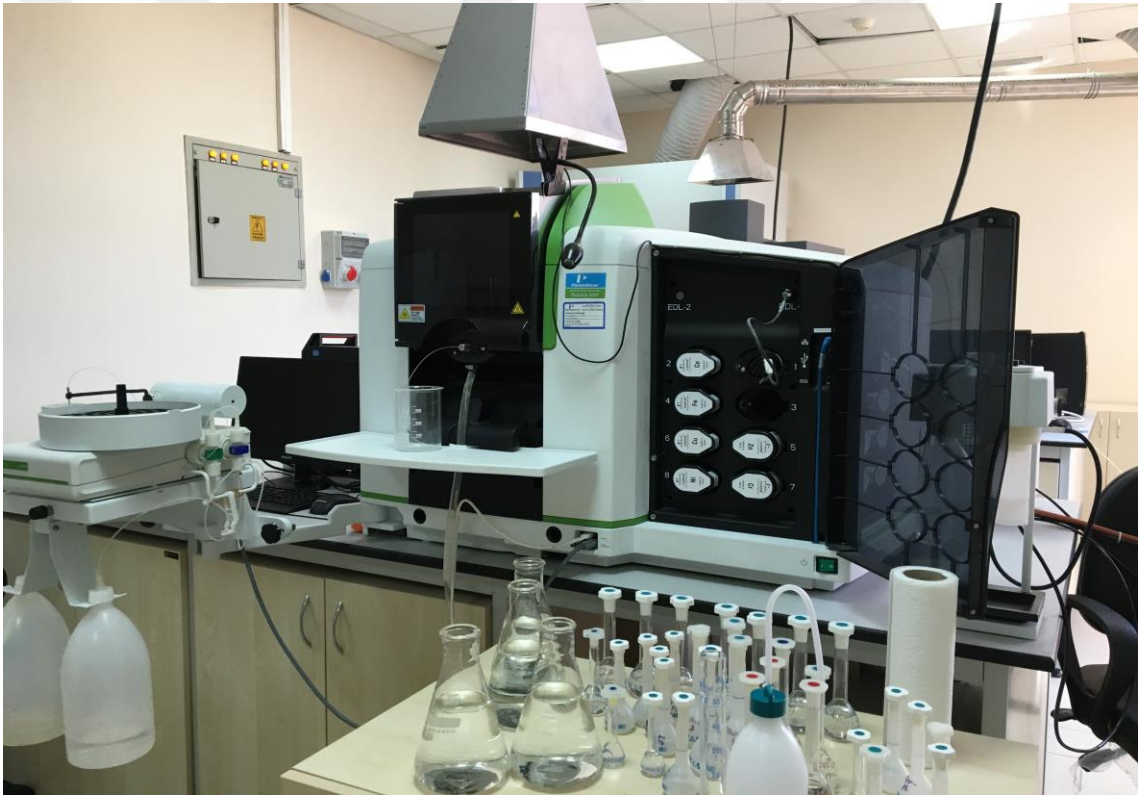
Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS), temel düzeydeki element atomlarının kendilerine özgü dalga boylarında ışını absorplamalarına dayanır. Absorpsiyonun büyüklüğü, temel düzeydeki atomların derişimi ve analit derişimine bağlıdır. Absorbans ölçülmesiyle, analit derişimi bulunabilir. Denge de bulunan bu sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin temel prensipleri ise, 1860'da Kirchhoff tarafından kurulmuştur. Bununla birlikte, 1953'te Alan Walsh, AAS'nin nicel element analizinde kullanılabileceğini göstermiştir. Bugün, AAS, analitik kimyada en yaygın kullanılan metotlardan birisidir. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin genel şeması Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Genel Şeması

AAS, örnekteki analite ait serbest atomların elde edilmesi ve oluşan bu atomların elektromanyetik ışını absorplamaları olmak üzere iki ana bölüme ayrılabilir. Örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarının oluşturması, atomlaştırıcıda gerçekleştirilir. Temel düzeyde bulunan atomların elektromanyetik ışını absorplamalarıyla atomlar, uyarılmış elektronik düzeye geçerler. Temel düzeyle ilk uyarılmış düzey arasındaki geçiş "rezonans geçişi" olarak bilinir. Rezonans hat, en şiddetli absorpsiyona sahip olan hattır. Temel enerji düzeyiyle, uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı gittikçe azalır. Dolayısıyla elementin absorpsiyon şiddeti de azalır. Duyarlılığı yüksek analizler için, analitin rezonans hattı kullanılır. Bütün

metallerin ilk rezonans hattının dalga boyu 220 nm'den daha büyüktür. Pek çok non-metaller için rezonans hattın dalga boyu UV (ultraviyole) bölgededir. Bu nedenle, AAS ölçümleri, yaygın olarak metallerin analizinde kullanılır. Absorpsiyon olayı, Beer tarafından açıklanmıştır ve Beer Kanunu olarak bilinir. Buna göre, serbest gaz atomlarının yaydıkları elektromanyetik ışın monokromatiktir ve ışın şiddeti $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot l \cdot c}$ formülüyle verilir. I_0 , gelen ışın şiddeti; I , geçen ışının şiddeti; ϵ , molar absorplama katsayısı; l , ışın yolu; c , analit derişimidir. Bu eşitliğin geçerli olabilmesi için, örnek üzerine gelen ışının emisyon hat genişliği analit atomlarının absorpsiyon hat genişliğinden daha dar olması gerekir. Primer ışın kaynağının absorpsiyon hat genişliği çok dardır (<0.001 nm). Bu temele dayanarak ticari atomik absorpsiyon spektrometreleri üretilmiştir.



Şekil 2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı

2.3.1. Boltzmann Eşitliği

Bohr atom modeline göre, E temel enerji düzeyinde bir atom, enerjisi E^* olan bir enerji düzeyine geçişini ya enerjisi $h\nu$ olan bir fotonu soğurarak ya da ısısal yolla sağlayabilir. Bunun tersi olarak da E^* enerji düzeyine geçmiş bulunan bir atom, E düzeyine dönebilir. Atomların temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine

geçişlerinde absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Denge de bulunan bir sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının, temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzman Eşitliği ile verilir.

$$N^*/N = P^*/P_0 \cdot e^{-E_j/k \cdot T}$$

Burada P^* uyarılmış, P_0 ise temel düzeyin istatistik ağırlıkları, E_j uyarılma enerjisi, k Boltzman sabiti ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 1,381 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$) ve T mutlak sıcaklıktır. Genellikle 3000 OK'den düşük sıcaklıklarda uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerdedir. Buna göre absorpsiyon için oluşan atomların tümünün temel seviyede olduğu varsayımı yapılabilir.

2.3.2. Beer-Lambert Kuralı

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile kantitatif analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi Beer-Lambert kuralına dayanır, yani ortama gelen ışık şiddetinin (I_0), ortamdaki ışık şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A), ilgilenilen elementin derişimiyle orantılıdır. I/I_0 oranına geçirgenlik denir ve T ile gösterilir. Geçirgenlik genellikle % olarak ifade edilir. Beer – Lambert kuralına göre absorpsiyon, çözeltinin konsantrasyonu (c) ve çözeltinin içinde bulunduğu hücrenin genişliği (l) ile orantılıdır.

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Buradaki orantı katsayısı ϵ 'na absorpsiyon katsayısı denir. Eğer konsantrasyon mol/L cinsinden ise, ϵ molar absorpsiyon katsayısı adını alır. Verilen bir konsantrasyon ve sabit bir hücre için, absorpsiyon ve absorpsiyon katsayısını dalga boyuna karşı grafiğe geçirmekle aynı eğri elde edilmesi ile mümkün olmaktadır.

2.3.3. Işın Kaynakları

AAS'de en yaygın olarak kullanılan primer ışın kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambasının katodu iç çapı 2-5 mm olacak şekilde analiz edilecek elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren alaşımdan yapılır. Katot ve anot, cam silindir içine yerleştirilmiştir. Yüksek voltaj ve 30 mA'e kadar akım, oyuk katotta tamamen boşalım sağlamak için kullanılır. Dolgu gazı olarak 1-5 torr basınçla Ar veya Ne gazı kullanılır. Ne gazı, yüksek iyonlaşma potansiyelinden dolayı tercih edilmektedir. Elektrotlar arasına yeterli gerilim uygulanarak inert gazın anotta iyonlaşması sağlanır. Bu iyonlar, iki elektrot arasında bulunan elektriksel potansiyel ile katot yüzeyine doğru hızlandırılır.

Pozitif yüklü iyonlar, negatif yüklü katot yüzeyine şiddetle çarpınca, hareket eden gaz iyonları ile çarpışarak enerji absorplarlar. Böylece, uyarılmış elektronik enerji düzeyine çıkarlar. Tekrar temel enerji düzeyine dönerken, katot elementinin karakteristik ışınını yayarlar. Primer ışın kaynağının yaydığı ışının şiddeti AAS tayinlerinde önemli bir parametredir. Belirli bir optimum değer ötesinde lamba akımını arttırmak, pek çok elementin duyarlılığını azaltır. Yüksek akımda self-absorpsiyon ve hat genişlemesi artar. Doppler genişlemesi ışın yayan atomların termal hareketi nedeniyle oluşur. Hat genişlemesini önleyecek ve iyi bir lamba kararlılığı verebilecek optimum bir çalışma akımı seçilmelidir. AAS'nin en önemli dezavantajı analiz edilebilecek her bir element için farklı oyuk katot lambasının kullanılmasıdır. Bu nedenle çok elementi oyuk katot lambalarının yapılması düşünülmüştür. Multi element içeren lambalar birkaç elementin kombinasyonu şeklinde kullanılır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Diğer bir sorun da, üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır. Bunun sonucunda, sinyal/gürültü oranının azalması ile kesinlik ve gözlenebilme sınırı etkilenebilir.

2.3.3.1. Monokromator (Dalgaboyu Seçici)

Atomik absorpsiyonda iki hattın birbirinden ayrılması sadece oyuk katot lambasının emisyon hatlarının yarı genişliği ile absorpsiyon hatlarının yarı genişliğine bağlıdır. AAS'de monokromatör analitin rezonans hattını alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Yapılan çalışmalar 0,2 nm'lik bant genişliğinin pratik olarak bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir.

2.3.3.2. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde foto çoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcının kullanacağı spektral aralık, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Foto çoğaltıcılarda, çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise selenyum katot kullanılır. Foto alıcılar yardımıyla elde edilen elektrik sinyalleri dijital, analog ya da bir yazıcıdan absorbans olarak kaydedilir. Gerekirse, bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişim olarak okunabilir.

2.3.4. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının görevi, örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Analizin başarılı olup olmaması, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı ise, incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

2.3.4.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevde örneğin atomlaştırılmasında ilk işlem örnek çözeltilisinin aleve püskürölmesidir. Aerosol halinde aleve örnek girdikten sonra çözücü buharlaştırılır. Kuruyan küçük parçacıklar ayrılır. Katı madde kalır. Katı madde buharlaştırılır. Bu moleküllerin bir kısmı, nötr atomlar vermek üzere ayrılır. Alev, elektrotermal atomlaşmada gelişmelere rağmen, atomik spektroskopü için atomlaştırıcı olarak oldukça faydalıdır. Alevde atomlaşma verimi uygulanan yanıcı ve yakıcı gaz oranına dolayısıyla sıcaklığa bağlıdır. Alevin maksimum çalışma sıcaklığı absorpsiyon veya emisyon hattı ile karışmamalıdır. Alevli AAS'de hava/yakıt oranı ve alev yüksekliği, temel düzeyde serbest atomların sayısını maksimum yapacak, emisyon, iyonlaşma veya bileşik oluşumunda kaynaklanacak bozucu etkileri minimuma indirgeyecek şekilde sečilir. AAS'de en iyi bilinen ve kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaşma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıktaki geçirendir. 230 nm'ye kadar self absorpsiyonu yoktur. Ayrıca, emisyonu çok düşüktür. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri gibi çok kararlı oksitler oluşturan elementlerin atomlaşması için ise sadece yüksek sıcaklık veren oksijen/asetilen veya nitroz oksit/asetilen alevleri kullanılır.

2.3.4.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılara alternatif olarak elektrotermal atomlaştırıcılar geliştirilmiştir. Grafit fırın ve karbon çubuk gibi elektriksel ısıtmalı cihazlar AAS'de alevsiz atomlaştırıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Çünkü bu maddeler yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek iç dirence ve uzun süre dayanıklılığa sahiptirler.

2.3.4.3. Soğuk Buhar Yöntemi

Bu yöntem oda sıcaklığında buharlaşabilen civa için kullanılan bir yöntemdir. Kalay(II)klorür ve sülfürik asit ile reaksiyona sokulan civa buharları, inert bir gaz yardımıyla atomlaştırıcıya taşınır. Herhangi bir ısıtma işlemine gerek olmadan, çok düşük derişimlerdeki civanın, AAS'de soğuk buhar yöntemi ile tayini mümkündür. Bu amaç için ticari olarak geliştirilen aynı zamanda HGAAS için de kullanılan pompalar kullanılabilir.

2.3.4.4. Hidrür Yöntemi

Hidrojenle kovalent hidrürleri oluşturulabilen öncelikle arsenik olmak üzere periyodik tabloda grup IV, V ve VI elementlerinin hidrürleri, yüz yıldan fazla bir zamandan buyana bilinmektedir. Gaz halindeki hidrürün reaksiyon ortamından kolayca uzaklaşabilme özelliği nedeniyle analiz elementi matriksten tamamen ayrılmakta ve girişimlerden uzaklaşabilmektedir. 1950'lerin başlarında arsenik ve diğer hidrürü oluşturulabilen elementlerin kolorimetrik metodlarla tayini için bazı yöntemler geliştirilmiştir (Welz, 1985). Hidrür asit çözeltisi içinde çinko ile oluşturulmuş ve reaksiyon sonucunda ortaya çıkan gaz ürünler amonyum molibdat veya hidrazin sülfat çözeltisi içinden geçirilerek oluşan renkli kompleksin kolorimetrik tayini yapılmıştır. Bu yöntemlerin bazıları hâlâ kullanılmaktadır. Hidrür yöntemi atomik absorpsiyon ilk olarak Holak (1969) tarafından arsenik tayini için uygulanmaktadır. Holak hidroklorik asitle asitlendirilmiş örneğe çinko ekleyerek hidrojen oluşturmuş ve arsini sıvı azot içinde tutarak toplamıştır. Reaksiyonun sonunda hafif ısıtarak azot buharları ile arsini argon hidrojen alevine taşımış ve atomik absorpsiyon ile ölçmüştür.

2.3.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Görülen Girişimler ve Önlenmesi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından örneğin referans maddesine göre herhangi bir farklı davranışı girişimlere yol açmaktadır. Girişim kelimesi ile analizde hataya neden olan etmenlerin tümü kastedilmektedir. Girişimler nedenlerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal girişimler, birim hacimde oluşan atom sayısını etkilediği halde, zemin ve spektral girişimler sinyal ölçümüne dayanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır:

Bunlardan birisi, zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz. Diğer bir neden serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Birçok kimyasal girişim, alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Bu pratik değilse, kimyasal girişimler, kimyasal olarak giderilebilir. Bunun için en çok kullanılan yöntemler şunlardır:

1. Girişim yapan iyon, standart çözeltiye eklenir veya daha genel olarak, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

Spektral girişim, tayini istenen elementin rezonans çizgisinin ışık kaynağında veya alevde oluşan çizgilerle etkilenmesi sonucu ortaya çıkar. Emisyon ve absorpsiyon çizgilerinin karşılıklı durumu dikkate alınır, bu tür girişimi meydana getirebilecek sebepler şöyle sıralanabilir:

1. Analitin rezonans çizgisinin ışık kaynağındaki diğer emisyon çizgileri ile çakışması, Tek element içeren oyuk katot lambaları için, girişime neden olabilecek emisyon çizgilerinin kaynağı, katot safsızlıkları veya dolgu gazıdır. Çok element içeren oyuk katot lambaları için, komşu elementlerden safsızlık gelebilir.
2. Analitin rezonans çizgisinin alevde oluşan absorpsiyon çizgileri ile çakışması. Çakışma şiddeti üzerinde absorpsiyon ve emisyon profillerinin maksimumlarının yakınlığı ve profil şekilleri etkin olan faktörlerdir.

Bir atomik buhar kuvvetli manyetik alana tutulduğu zaman atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan bir yarıma gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorbansları toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorbansına tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0,01 mm'ye kadar ayrılır. Bu durum genel olarak bütün atomik spektrumlarında Zeeman etkisi olarak tanımlanır (Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ, 1988). 1975'li yıllardan sonra Zeeman etkisinden yararlanmada gelişme olmuş ve ilk defa ticari aletlere uygulanmıştır. Günümüzde çoğu ticari aletlerde bu sistemler bulunmaktadır. Zeeman etkisinin ana ilkesi şöyledir. Magnetik alan etkisine konulan bir atomun kuantum hallerinde değişim olur ve spektral hatlar üç veya daha fazla hatta ayrılır. Bunlardan orta alanı Π bileşeni, bunun iki yanında simetrik $\sigma +$ ve $\sigma -$ bileşenleri olarak bilinir. Lamba ile atomlaştırıcı arasına bir polarizör konur ve belirli frekansta lambadan bir Π bileşeni (toplam absorbansı ölçer) ve birde σ bileşeni (zemin absorbansını ölçer) Π ve σ bileşenleri ile ölçülen absorbanslar farkı düzeltilmiş atomik absorbans değeridir. Zeeman etkili

cihazlar, zemin için daha önce belirtilen yöntemlerden daha doğru düzeltme oluşturur. Bu cihazlar özellikle elektrotermal atomlaştırıcı türü için yararlı olup, idrar ve kan numunelerindeki elementlerin doğrudan tayinlerine izin verir.

2.3.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalga boylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı da denir. AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır.

2.3.6.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

AAS'de kantitatif analizler Beer-Lambert yasasına dayanarak yapılır. Derişimleri bilinen Standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.

2.3.6.2. Standart Ekleme Yöntemi

Numunenin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Numunenin matriksinin tam olarak bilinmediği durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimlerini verir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerler, bu değer doğruluğunu ve güvenilirliğini belirtecek şekilde verilir. Bu tür istatistiksel değerlendirmede karşımıza çıkan kavramlar aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

2.3.7. Doğruluk

Alınan sonucun gerçek değere yakın olma özelliğidir. Mutlak hata gerçek değerden sapmayı verir. Bir sonucun doğruluğu, şüphesiz güvenilirliğinin ölçüsüdür. Ancak gerçek değer genellikle bilinmediğinden, sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Bunun için ayrı yöntemle analiz edilen uluslar arası sertifikalı standart örnekler esas alınır (Gündüz, 1997). Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlar olup, ideal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve yüksek tekrarlanabilirlik niteliklerini birlikte taşırlar.

2.3.8. Hassaslık

Sonuçların tekrarlanabilirliğine veya aynı metot ve teknikle elde edilen sonuçların birbirlerini tutarlılığına hassaslık denir (Gündüz, 1997). Bir analizde elde edilen sonuçların hassaslığını belirtmek için çeşitli metotlar şunlardır:

Ortalama değerden sapma, orta değerden sapma, yayılma, bağıl hassaslık, standart sapma.

2.3.9. Duyarlılık

Derişime (c) karşı responsun (I) değişimi, yani $\Delta I/\Delta c$ duyarlılık olarak tanımlanır. AAS için duyarlılık $\Delta I/\Delta c$ olarak alınır ve genelde 0.0044 absorbans değeri veren derişim, duyarlılık olarak tanımlanır (Gündüz, 1997).

2.3.10. Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı derişim birimleri ile verilir. Belirsizlik taşıyan iki değer arasında önemli bir fark olup olmadığı istatistiksel bir yöntem olan t-testi ile saptanabilir. Bir analitik ölçümde derişim çok düşük ise kör (blank) ile aynı değerde respons tepki alınır. Belirlenen bu derişim değerine gözlenebilme sınırı adı verilir (Harris, 1995).

$$LOD = 3 \sigma/m$$

σ : kör noktasından sapma, m: kalibrasyon grafiğinin eğimi

2.3.11. Tayin Sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan gerçek tayinler için LOD değerinin bazen 5, bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı adı verilir. Bu sınır için önemli bir ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma değeridir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırınının 3 katı kadar bir derişim gereklidir (Harris, 1995).

$$LOQ=10 \sigma/m$$

σ : kör noktasından sapma, m: kalibrasyon grafiğinin eğimi.

2.4. İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)

En çok kullanılan plazma türü ICP (İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma)'dir. Plazma katyon ve elektron (bu ikisinin net toplam elektrik yükü sıfır olmalıdır) içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur. Çok çeşitli yöntemlerle plazma oluşturmak mümkün olmakla beraber bu yöntemde elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. ICP-OES cihazı, ICP kaynağından oluşan serbest atom yada iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir (Skoog ve ark, 1991).

2.4.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

Plazma, içinde iyonlaşan atomların oluşturduğu iletken bir gazdır (Ar plazma Ar⁺ ve e⁻ içerir). Plazma genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile uyarılmasıyla elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir. Plazma oluşumu, bir radyo frekansı yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda

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

2.4.2. Optik Kısım

Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağ, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır. ICP’de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında birçok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir (Skoog ve ark., 2007).

2.4.3. Atomik Spektroskopi Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Atomik absorpsiyon spektrometresinin avantajları; hızlı bir teknik olması, rutin kullanımlar için basit bir yöntem olması, bütün metaller için standart reçetelerin olması, analizlerin bozucu etkilerden büyük ölçüde bağımsız olması ve kolaylıkla giderilebilmesi, sulu çevresel örneklerin bir ön hazırlık gerekmeksizin analiz edilebilmesi ve yüksek duyarlılığa sahip bir yöntem olması şeklinde özetlenebilir. Grafit fırınlı AAS ile daha düşük derişimlerini ($\mu\text{g/L}$) belirlenebilmesi, bir çözücü ekstraksiyon adımı gerektirmemesi nedeniyle analiz zamanının kısılması, çok az örnekle çalışılabilmesi gibi avantajları nedeniyle daha iyi sonuçlar alınması mümkündür. Atomik absorpsiyon spektrometresi, çeşitli elementlerin, değişik derişimlerde yer aldığı örneklerin analizinde, bir defada ancak bir elementin analizine olanak sağlaması ve dolayısıyla çok sayıda elementin analizinin uzun zaman alması, bazı elementlerin (Sn, As, Sb, Hg) özel teknikler gerektirmesi gibi dezavantajlara sahip olduğundan bu tip

durumlarda ICP tekniklerinden yararlanılır. ICP-OES ve ICP-MS tekniklerinin her ikisinde de örnek, plazma alevinde 6000-10000 ⁰K'de atomize edilir ve uyarılır. Önce ICP-OES ile emisyon spektrumu görüntülenir. Dalga boylarının belirlenmesiyle aynı anda 60 veya daha fazla element analiz edilebilir. ICP yönteminin dezavantajı yüksek bakım maliyeti ve cihaz enstrümanlarının pahalı olması nedeniyle rutin analizlerin yapılamamasıdır. ICP-AES çok düşük gözlene bilme sınırına sahiptir. Fakat yüksek metanol ya da asetonitril (>%10) içeriği kolaylıkla tolere edilemez. ICP-AES'nin avantajı metallere birlikte sülfürlerinde takip edilebilmesidir (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1999).

2.5. Kromatografi

Kromatografi, karışımı oluşturan maddelerin, biri sabit bir diğeri de hareketli olan faz yardımı ile birbirleriyle karışmayan, iki farklı fazlı bir sistemle saflaştırılması ve ayrıştırılması yöntemidir. Farklı maddelerin hareketli faz marifiyeti ile sabit faz üzerinde, farklı hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri temelini esas alır.

Kromatografinin sınıflandırılması:

a) Ayrılma mekanizmalarına göre:

- 1) Adsorpsiyon kromatografisi
- 2) Partisyon (dağılma) kromatografisi
- 3) İyon değıştirme kromatografisi
- 4) Jel filtrasyon (moleküler eleme) kromatografisi
- 5) İyon çifti kromatografisi
- 6) Afinite kromatografisi

b) Uygulama biçimine göre

- 1) Düzlemsel kromatografi
 - Kağıt kromatografisi
 - İnce tabaka kromatografisi
- 2) Kolon kromatografisi
 - Gaz kromatografisi (GC)
 - Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

c) Faz tipine göre:

- 1) Sıvı kromatografisi

- Sıvı-Katı kromatografisi
- Sıvı-Sıvı kromatografisi
- 2) Gaz kromatografisi
- Gaz-Katı kromatografisi
- Gaz-Sıvı kromatografisi
- 3) Süperkritik akışkan kromatografisi

2.5.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi, tüm analitik ayırma teknikleri arasında duyarlılığı, kantitatif tayinlere kolayca uyarlanması, uçucu olmayan türlerin veya sıcakta kolay bozulan türlerin ayrılmasına uygun olması en önemlisi de çoğu bilimdalı ve sanayinin ilgilendiği maddelere uygulanabilir olması sebepleri ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Amino asitler, proteinler, nükleik asitler, hidrokarbonlar, karbohidratlar, ilaçlar, terpenoidler, pestisitler, antibiyotikler, steroidler, metal-organik türler ve çeşitli inorganik bu maddelere örnek bileşikler olarak sayılabilir. Günümüzde HPLC, kimya, biyokimya, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp kimyası, bitki kimyası, tarım ve kimya mühendisliğini ilgilendiren alanlarda ayırma ve analiz için araç olarak kullanılmaktadır. Özellikle, diğer kromatografik tekniklerle ayrılması ve analizi yapılamayan bileşiklerin ayrılması ve analizi için kullanılmaktadır (Munir ve ark., 2013).

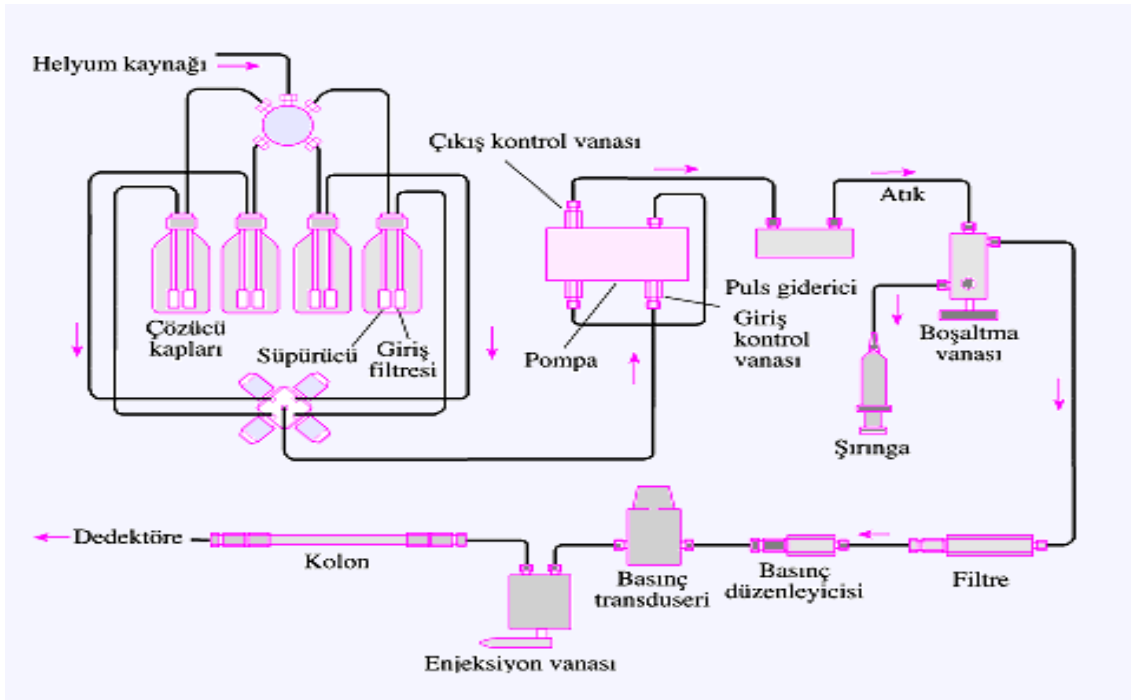
HPLC'nin avantajları:

- HPLC kolonu, yenilemeye ihtiyaç duyulmadan çok defa kullanılabilir.
- HPLC tekniği kullanıcının becerisine daha az bağımlıdır ve tekrarlanabilirlik daha yüksektir.
- Nicel analiz için kullanılabilir.
- Analiz süresi kısadır.
- Duyarlılık yüksektir.

HPLC tekniğinde üç çeşit sistem mevcuttur:

İzokratik sistem: Tek pompa ve tek çözücü kullanılır. Çözücü olarak bir karışım kullanılabilir. Ayırım bu sistemde yetersiz olabilir. Düşük basınçlı dereceli sistem: Tek pompa ve farklı dört hareketli faz dan meydana gelen polariteleri farklı fazlardan oluşur. İzokratik sisteme göre ayırım özelliği yüksektir. Yüksek basınçlı dereceli sistem: Bu sistemde iki yada üç pompa ve polariteleri önemli derecede birbirinden farklı iki yada üç hareketli faz vardır. Karışma pompadan sonra meydana gelir. HPLC cihazı çözücü

dağıtma bölümü, ayırma kolonu, dedektör ve kaydedici sistem olmak üzere başlıca üç bölümden oluşur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazının şematik gösterimi



Şekil 2.6. Analizlerde kullanılan HPLC cihazı

2.5.1.1. Pompa sistemi

Çözücü pompalama sistemi HPLC’de en önemli kısımlardan biridir. Kolon giriş ve çıkışı arasında oluşturulması gereken yüksek basınç farkı, kolon girişine bir pompa

yoluyla uygulanan basınç ile sağlanır. Pompanın performansı, analitik sonuçlardaki tekrarlanabilirliği, nicel değeri, gözlenebilme sınırı vb. değerleri büyük ölçüde etkiler.

Pompalama sistemlerinin farklı tipleri şunlardır:

- Doğrudan gaz basınç pompaları
- Pnömatik hızlandırıcı pompalar
- Pistonlu pompalar
- Şırınga tipi pompalar

Doğrudan gaz basınç pompalarında, yüksek basınçta sıvı akışının sağlanması, genellikle azot veya helyum gazının kullanılmasıyla olur. Gaz basıncı, hareketli fazın yüzeyine doğrudan veya bir diyafram yoluyla uygulanır. Bu sistem sınırlı bir hacme sahiptir, bu yüzden durdurularak tekrar çözücü ile doldurulmalıdır. Avantajı, ucuz ve tek hareketli faz kullanıldığında güvenilir olmasıdır.

En basit pnömatik (havalı) pompalarda, sıvı hareketli, sıkıştırılmış bir gaz ile basınçlandırılabilen bir kap içine yerleştirilmiş, portatif bir kap içine konur. Bu tip pompalar, pahalı değildir ve pulssuzdur, ancak kapasitesi sınırlı olup, çıkış basıncı düşüktür ve çıkış hızı çözücü viskozitesine ve kolon geri basıncına bağlıdır. Ayrıca bunlar, dereceli elüsyona uygun değildir. Ve basınçları 135 atm' den daha düşüktür.

Pistonlu (sabit akış) pompalar genellikle motor kontrollü bir pistonun ileri ve geri hareketiyle çözücünün pompalandığı küçük bir silindirden meydana gelmiştir. Sırasıyla açılıp kapanan iki tane küresel kontrol musluğu, çözücünün silindir içine giriş ve çıkış akışını kontrol eder. Çözücü piston ile doğrudan temas etmektedir. Bir alternatif olarak, basınç, gidip-gelen pistonla hidrolik olarak kumanda edilen esnek bir diyafram yardımıyla çözücüye iletilebilir. Pistonlu pompaların üstünlüğü; küçük iç hacimleri (35-400 µL), yüksek çıkış basıncı (700 atm' e kadar), dereceli elüsyona uyarlanmaya hazır oluşları ve kolon geri basıncından ve çözücü viskozitesinden büyük ölçüde bağımsız olan sabit akış hızlarıdır. Şırınga tipinde pompalarda, elektriksel olarak hareket eden kurşun vida, verilen çözücü hacmini yeterli basınçta tutan bir pistonu hareket ettirir. Bu pompaların başlıca avantajı, yüksek basınçta (7500 psi'a kadar) serbest pulslu akış sağlama yetenekleridir ve akış hızı, çalışılan basınçtan bağımsızdır.

2.5.1.2. Kolonlar

HPLC cihazı kolonları normal olarak düzgün iç çaplı paslanmaz çelik borulardan yapılır. Kolonların büyük çoğunluğu 10-30 cm arasındadır. Bir kromatografik sistemin performansı, kolonda gerçekleştirilen ayırma ile yani, kolon dolgu maddesinin seçilmesi ve kullanılmasıyla tayin edilir. İyi bir kolon dolgu maddesi kararlı olmalıdır ve hem hareketli faz çözücülerine hem de örnek çözeltilere karşı inert olmalıdır. Geniş yüzey alanına, düzgün olarak dağılmış ve hareketli faza kolay erişebilir açık yapısal yüzeye sahip olmalıdır. Yüksek basınç ve yüksek akış hızlarından etkilenmemelidir. Normal fazlı HPLC çalışmalarında sabit faz olarak genellikle silika jel kullanılır. İçerdiği SiOH grupları nedeniyle zayıf asidik özellik gösteren silika jel, bazik özellik gösteren bileşikler bazlık kuvvetlerine göre tutar. Yani, kuvvetli bazlar silika jel kolonlarda zayıf bazlara oranla daha kuvvetli tutulurlar. Silika jel doğrudan dolgu maddesi olarak kullanıldığı gibi bir katı yüzeyine film halinde kaplanabilir. Bu katının cam boncuk olması durumunda bu ince tabaka, yüzeye kimyasal bağlarla bağlanır. Asidik özellik gösteren bileşiklerin ayrılmasını sağlayan, yani bazik özellik taşıyan bir kolon dolgu maddesi de alüminadır. Bu dolgu maddesi de katı bir yüzeye film halinde kaplanarak kullanılır. Analitik kolonun ömrünü artırmak amacıyla, analitik kolondan önce genellikle kısa bir kolon (emniyet kolonu) yerleştirilir. Bu kolonun görevi, sadece partikül haldeki maddeleri ve çözücü içindeki yabancı maddeleri tutmak değil, aynı zamanda numune içinde bulunan ve durgun faza tersinmez olarak bağlanan bileşenleri de tutmaktır. Emniyet kolonundaki dolgu maddesinin bileşimi, analitik kolondakine çok benzer olmalıdır; bununla beraber, basınç düşüşünü en aza indirmek için tanecik boyutu genellikle daha büyüktür. Birçok uygulama için kolon sıcaklığının yakından kontrolü gerekli değildir ve kolonlar oda sıcaklığında kullanılırlar. Ancak, çoğu zaman, kolon sıcaklığı, derecenin onda birkaçı hata ile sabit tutulduğu zaman daha iyi kromatogramlar elde edilmektedir. Birçok modern ticari cihaz, kolon sıcaklığını oda sıcaklığından, 100-150°C' ye kadar her sıcaklıkta onda birkaç derece hata ile sabit tutabilen kolon ısıtıcıları ile donatılmıştır (Skoog ve ark, 1998).

2.5.1.3. Dedektörler

Dedektör HPLC' de aletin en önemli kısımlarından birini oluşturur. Kolondan çıkan maddelerin derişimi kolon çıkışına yerleştirilen uygun bir dedektör ile ölçülür. Dedektör seçimi doğru ve hassas bir analiz yapabilmek için son derece önemlidir. Bir dedektörde bulunması gereken önemli karakteristikler:

- Duyarlılık
- Doğrusallık
- Seçici cevap
- Doğru cevap, koşulların değişiminden etkilenmeme
- Numuneyi tahrip etmeme
- Ucuzluk ve kolay kullanım

Dedektörlerin bazıları, numunedeki bütün bileşenlere karşı duyarlıdır. Bazı dedektör türleri ise bileşenlerden sadece bazılarını seçici olarak ölçer.

HPLC dedektörlerinin iki tipine rastlamak mümkündür.

1. Genel dedektörler

2. Seçici dedektörler

Genel dedektörler, hareketli faz ve örnek çözeltisinin özelliklerindeki değişimi ölçer. Seçici dedektörler ise yalnız örnek çözeltisi için duyarlık ve seçicilik gösterir. Genel özellikli dedektörlere örnek olarak kırılma indisi ölçen dedektörler ve kütle spektrofotometreleri verilebilir. Seçici dedektörlere örnek olarak da UV, FT-IR, floresans, elektrokimyasal, radyokimyasal, iletkenlik dedektörleri verilebilir. Dedektörün görevi örnek konsantrasyonu ile orantılı elektriksel bir cevap üretmektir.

2.6. Kaynak Araştırması

Wall (2006) tarafından yapılan araştırmada; muz (*Musa sp.*) ve papaya (*Carica papaya*) çeşitleri Hawaii içinde farklı yerlerden toplanmış ve C vitamini (askorbik asit), provitamin A (β -karoten, α -karoten, β -kriptoksantin) ve mineral bileşimi için analiz edilmiştir. Bodur Brazilian (“apple”) muz cinsinde Williams muz cinsine oranla neredeyse 3 kat daha fazla C vitamini vardır. 100 g Bodur Brazilian muzda 96.9 μ g β -karoten, 104.9 μ g α -karoten varken, 100 g Williams muzda 55.7 μ g β -karoten, 84.0 μ g α -karoten vardır. Bodur Brazilian muz, Williams muz cinsine oranla daha fazla P, Ca, Mg, Mn, ve Zn içerir. 100 g Havaii muzunu 330.6 mg K içermektedir.

Aquino ve ark. (2014) tarafından yapılan araştırmada; olgun ve olgun olmayan 15 muz çeşidinde, meyve ve kabuğunda kuru madde yüzdesi, mineral içeriği ve besin değerlerinin belirlenmiştir. Çeşit başına dört hevenk ve örnek birimden altı meyve kullanıldı. Taze meyve ve kabuk örnekleri sülfürik (0.2 g) ve nitrik perklorik (0.5 g) içinde çözünmesi için toplanmıştır. Ardından sülfirik ekstrakt içinde Kjeldahl yöntemi ile toplam N, nitro perklorik ekstrakt içinde P, K, Ca, Mg, Cu, Mn, Fe, Zn, ve Se, belirlenmiştir. P kolorimetre ile ve diğer besinler atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

Kalagbor ve ark. (2014) tarafından yapılan araştırmada; Nijerya, River State, Khana, Sii ve Zaakpon bölgesinde yetişen tatlı portakal (*citrus sinensis*), avokado (*persea americana*), papaya (*carica papaya*) ve muz (*Musa spp*) tarım arazileri hasat edilmiştir. Toplanan numuneler uygun metodlarla çözeltilerine getirilerek AAS spektroskopisinde analiz edilmiştir. Analizlerde Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Pb derişimleri belirlenmiştir. Metal konsantrasyonları Cr >Pb> Cu > Ni > Zn >Fe olarak sıralanmıştır. Sonuçlar hem meyvede ve hem de kabuğunda bu metalleri kabul edilebilme sınırın üzerinde içerdiğini göstermektedir.

Omer (2015) tarafından yapılan araştırmada; Sudan’da tüketilen muz, portakal, domates ve karpuz da bulunan bazı ağır metallerin konsantrasyonlarının bulunması hedeflenmiştir. Bu meyveler Hartum eyaletinde rastgele üç yerleşim yeri olan, Hartum, Bahri ve Omdurman’nın yerel pazarlarından toplanmıştır. Diğer örnekler temsilen orijinal çiftlikten toplanmıştır. XRF yöntemi ile Br, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr ve Zn metallerini konsantrasyonları ppm, K, Ca ve Fe metallerin konsantrasyonları g/kg cinsinden karşılaştırılmıştır.

Lu ve ark. (2013) tarafından yapılan araştırmada; sanayi bölgesi yakınlarındaki Dongguan City’de toprak ve tarım ürünleri ağır metaller konsantrasyonları araştırılmıştır. Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, ve As konsantrasyonlarını, toprak, sebze ve muz bahçelerinin tarımsal ürünlerinde belirlemişlerdir.

Salleh (2009) tarafından yapılan araştırmada; Malezya, Sarawak’ta, Kuching evresinde Serian ve Trat’ta yürütülmüştür. Çiftlik ve pazardan gelen muz (*Musa paradisiacal*), Ananas (*Ananas comosus*), Yıldız Meyvesi (*Averrhoa carambola*), Papaya (*Carica papaya*), Limon da (*Persian Lime*), bulunan Zn, Cu, Ni, Fe, Co, Cd, Mg ve Pb gibi ağır metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için yapılmıştır. Meyveler kabuk, meyve ve tohum olarak ayrılmıştır. Ağır metallerin konsantrasyonları Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir.

Salihu ve ark. (2014) tarafından yapılan araştırmada; Nijerya’da Minna şehrindeki marketlerde Pirinç (*Oryza sativa*), Mısır (*Zea maize*), Gine mısır (Sorghum bicolor), Ak darı (*Panicum miliaceum*), Muz (*Musa spp*), Portakal (*Citrus auratium*), Ananas (*Ananas comosus*), Karpuz (*Citrullus lanatus*) ve Elmada (*Malus domestica*) iz elementler olan Fe, Pb, Cr, Mn, Cu ve Zn’ nin konsantrasyonları Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Muzun 218.000 ± 0.925 mg/kg Fe, 20.800 ± 0.002 mg/kg Pb, 1.680 ± 0.002 mg/kg Cr, 14.520 ± 0.003 mg/kg Mn, 8.960 ± 0.035 mg/kg Cu, 4.600 ± 0.012 mg/kg Zn içerdiği tespit edilmiştir.

Radwan ve ark. (2006) tarafından yapılan araştırmada; Mısır’da pazarda satılan sebze ve meyvelerde Pb, Cd, Zn ve Cu konsantrasyonlarını Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Muzda 0,02-0,07 mg/kg Pb, 0,009-0,015 mg/kg Cd, 2,14-2,68 mg/kg Cu, 4,00-6,12 mg/kg Zn konsantrasyonu tespit edilmiştir.

Englberger ve ark. (2003) tarafından yapılan araştırmada; Mikronezya Federe Devleti ve diğer Pasifik Ada lkelerinde provitamin A ve kültürel kabul edilebilirlik düzeyi yüksek olan diğer karotenoidler açısından zengin yerel bitkisel gıdaları belirlenmiştir. ogunlukla eşitleri daha önce analiz edilmeyen 12 tür muz, 13 tür gleviz, 10 tür Ekmek Ağacı meyvesi ve diğer dört yerel gıda yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile analiz edilmiştir. Birçok muz çeşidinde β -karoten, α -karoten önemli düzeyde bulunmuştur; β -karoten konsantrasyonu 30 ile 2780 $\mu\text{g}/100$ g aralığındadır.

Forster ve ark. (2003) tarafından yapılan araştırmada; kül, protein ve bitki besin maddeleri dağılımını meyvenin farklı kısımları (merkez, orta ve dış) için araştırmışlar

ve meyvelerin merkezinden alınan örneklerde diğer kısımlardan alınan örneklere oranla daha yüksek kül ve protein konsantrasyonuna sahip olduğunu saptamışlardır. Ancak askorbik asit miktarının dıştan merkeze doğru azalma gösterdiğini ve Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn ve Zn minerallerinin ise meyvenin merkezi kısmından alınan örneklerde daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Adebayo (2015) tarafından yapılan araştırmada; mango, papaya, armut, muzdaki askorbik asit düzeyleri çözücü olarak oksalik asit ve ortofosforik asitle ekstre edilerek, titrimetrik ve spektrofotometrik yöntem ile belirlenmiştir. Titrimetrik metod ile askorbik asit miktarı 0.20 ± 0.02 mg/100g ile 13.20 ± 0.05 mg/100g aralığında iken spektrofotometrik yöntemde 7.76 ± 4.7 mg/100g ile 87.1 ± 6.3 mg/100g aralığındadır. Sonuçlar, Askorbik asit içeriğinin pawpaw ve mangoda yüksek iken, muz ve armutta düşük olduğunu göstermiştir. İki yöntem karşılaştırıldığında, seçilen tüm örneklerde askorbik asit miktarı spektrofotometrik yöntemle titrimetrik yöntemle göre daha fazla tespit edilmiştir.

Yousaf ve ark. (2006) tarafından yapılan araştırmada; Meyvelerin vitamin C içeriğini Berangan muz çeşidinde 8.85 mg/100g, Mas muz çeşidinde ise 7.19 mg/100g olarak belirlemişlerdir.

Akhter ve ark. (2012) tarafından yapılan araştırmada; Bangladeş'in güney batı bölgesinde 13 farklı yerel muz çeşidinin fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. C vitamini içeriğini Sagor kola-1 çeşidinde 11.53 mg/100g, Chapa Kola çeşidinde 20.90 mg/100g, Sobri Kola çeşidinde 12.28 mg/100gr, Zin Kola çeşidinde 26 mg/100gr, Kathali Kola-1 çeşidinde 29.61 mg/100g, Seeded Kola çeşidinde 14.44 mg/100g, Kabli Kola çeşidinde 10.04 mg/100g, Dudh Sagor Kola çeşidinde 11.53 mg/100g, Thota Kola çeşidinde 15.80 mg/100g, Chini Champa Kola1 çeşidinde 15.08 mg/100g, Deshi Sagor Kola çeşidinde C vitamini içeriğini 6.5 mg/100g, Kathali Kola-2 çeşidinde ise 13.72 mg/100g olarak belirlemişlerdir.

Bazı toprak ve bitki eser elementlerinin kabul edilebilme sınırı, yer kabuğundaki oranları ve toksik etki aralıkları Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı toprak ve bitki eser elementlerinin kabul edilebilme sınırı ve yer kabuğundaki oranları (Güçer, 1981; Demir, 1986; Baucell ve ark., 1985; Jornat ve ark., 1977; Milberg ve ark., 1980; Abdel ve Sabour, 1991; Herrick ve ark., 1990; Anna ve Terzy, 1979; Thomas, 1980; Kılıçel, 1992; Özbek, 1993 ; Kabata-Pendias, A. 2010; <http://www.tarim.gov.tr>)

Element	Kabul edilebilme sınırı (bitki)	Kabul edilebilme sınırı (toprak)	Yer kabuğundaki miktarı
Pb	6-9 µg/g kuru madde	2-13.4 µg/g Toprak	2-200 µg/g Toprak
Cd	<0.5 µg/g kuru madde	-	1≤ µg/g Toprak
Cu	2-20 µg/g kuru madde	5-5.6 µg/g Toprak	2-100 µg/g Toprak
Ni	1-10 µg/g kuru madde	10-50 µg/g Toprak	10-1000 µg/g Toprak
Zn	5-100 µg/g kuru madde	60-780 µg/g Toprak	10-300 µg/g Toprak
Cr	0.1-1 µg/g kuru madde	10-80 µg/g Toprak	5-3000 µg/g Toprak
Co	0.02-0.5 µg/g kuru madde	1-20 µg/ g Toprak	1-40 µg/g Toprak
Fe	2.2-2.6 µg/g muz(yenen kısım)		%4.5-%5 Toprak
Ag			0.07–0.08 mg/kg Toprak
Au			3–4 µg/kg Toprak

Çizelge 2.2. Bazı ağır metallerin bitkilerde toksik etki gösterme sınırları (ppm) (Mosguera ve Carral, 2000).

	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Toksik Etki aralığı	5-30	10-100	20-100	100-400	5-30	1-3	30-300

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Analizlerde kullanılan numuneler

Grand Naine çeşidi muzlar, Antalya ili, Alanya ilçesindeki bahçelerden alındı. Örnekler, gelişigüzel örnekleme yöntemine göre toplandı. 2016 yılı Nisan ve Mayıs aylarında 10 farklı bahçeden alınan 50 örnek araştırmanın materyalini oluşturdu. Muzların olgunlaştırılma işlemi, etilen uygulaması yöntemi ile gerçekleştirildi. Daha sonra ticari muz renk skalasının 5. ve 6. sınıf olgunluk aşamasındaki muz örnekleri Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'ne getirilerek kimyasal analizler için hazırlandı. Muz örneklerinin alındığı yerler Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Muz numunelerinin alındığı yerleri gösterir harita



Şekil 3.2. Muz numunelerinin alındığı yerleri gösterir harita

3.1.1. A Vitamini ve Ağırmetal Tayini İçin Numunelerin Numaralandırılması

1	AİKB	Ali İhsan Kır Batı
2	AİKD	Ali İhsan Kır Doğu
3	AİKG	Ali İhsan Kır Güney
4	AİKK	Ali İhsan Kır Kuzey
5	AİKO	Ali İhsan Kır Orta
6	BSB	Bahri Saruhan Batı
7	BSD	Bahri Saruhan Doğu
8	BSG	Bahri Saruhan Güney
9	BSK	Bahri Saruhan Kuzey
10	BSO	Bahri Saruhan Orta
11	FB1B	Fahri Baysal 1 Batı
12	FB1D	Fahri Baysal 1 Doğu
13	FB1G	Fahri Baysal 1 Güney
14	FB1K	Fahri Baysal 1 Kuzey
15	FB1O	Fahri Baysal 1 Orta
16	FB2B	Fahri Baysal 2 Batı
17	FB2D	Fahri Baysal 2 Doğu
18	FB2G	Fahri Baysal 2 Güney

19	FB2K	Fahri Baysal 2 Kuzey
20	FB2O	Fahri Baysal 2 Orta
21	MBB	Mehmet Baysal Batı
22	MBD	Mehmet Baysal Doğu
23	MBG	Mehmet Baysal Güney
24	MBK	Mehmet Baysal Kuzey
25	MBO	Mehmet Baysal Orta
26	MGB	Mehmet Gülpınar Batı
27	MGD	Mehmet Gülpınar Doğu
28	MGG	Mehmet Gülpınar Güney
29	MGK	Mehmet Gülpınar Kuzey
30	MGO	Mehmet Gülpınar Orta
31	RBB	Rahime Baysal Batı
32	RBD	Rahime Baysal Doğu
33	RBG	Rahime Baysal Güney
34	RBK	Rahime Baysal Kuzey
35	RBO	Rahime Baysal Orta
36	VG1B	Vehbi Gülpınar 1 Batı
37	VG1D	Vehbi Gülpınar 1 Doğu
38	VG1G	Vehbi Gülpınar 1 Güney
39	VG1K	Vehbi Gülpınar 1 Kuzey
40	VG1O	Vehbi Gülpınar 1 Orta
41	VG2B	Vehbi Gülpınar 2 Batı
42	VG2D	Vehbi Gülpınar 2 Doğu
43	VG2G	Vehbi Gülpınar 2 Güney
44	VG2K	Vehbi Gülpınar 2 Kuzey
45	VG2O	Vehbi Gülpınar 2 Orta
46	YSB	Yaşar Saruhan Batı
47	YSD	Yaşar Saruhan Doğu
48	YSG	Yaşar Saruhan Güney
49	YSK	Yaşar Saruhan Kuzey
50	YSO	Yaşar Saruhan Orta

3.1.2. C Vitamini Tayini İçin Numunelerin Numaralandırılması

1	FB1B	Fahri Baysal 1 Batı
2	FB1D	Fahri Baysal 1 Doğu
3	FB1G	Fahri Baysal 1 Güney
4	FB1K	Fahri Baysal 1 Kuzey
5	FB1O	Fahri Baysal 1 Orta
6	FB2B	Fahri Baysal 2 Batı
7	FB2D	Fahri Baysal 2 Doğu
8	FB2G	Fahri Baysal 2 Güney
9	FB2K	Fahri Baysal 2 Kuzey
10	FB2O	Fahri Baysal 2 Orta
11	İKB	İrfan Korkmaz Batı
12	İKD	İrfan Korkmaz Doğu
13	İKG	İrfan Korkmaz Güney
14	İKK	İrfan Korkmaz Kuzey
15	İKO	İrfan Korkmaz Orta
16	MBB	Mehmet Baysal Batı
17	MBD	Mehmet Baysal Doğu
18	MBG	Mehmet Baysal Güney
19	MBK	Mehmet Baysal Kuzey
20	MBO	Mehmet Baysal Orta
21	MGB	Mehmet Gülpınar Batı
22	MGD	Mehmet Gülpınar Doğu
23	MGG	Mehmet Gülpınar Güney
24	MGK	Mehmet Gülpınar Kuzey
25	MGO	Mehmet Gülpınar Orta
26	RBB	Rahime Baysal Batı
27	RBD	Rahime Baysal Doğu
28	RBG	Rahime Baysal Güney
29	RBK	Rahime Baysal Kuzey
30	RBO	Rahime Baysal Orta
31	RKB	Ramazan Korkmaz Batı
32	RKD	Ramazan Korkmaz Doğu
33	RKG	Ramazan Korkmaz Güney

34	RKK	Ramazan Korkmaz Kuzey
35	RKO	Ramazan Korkmaz Orta
36	VG1B	Vehbi Gülpınar 1 Batı
37	VG1D	Vehbi Gülpınar 1 Doğu
38	VG1G	Vehbi Gülpınar 1 Güney
39	VG1O	Vehbi Gülpınar 1 Orta
40	VG2B	Vehbi Gülpınar 2 Batı
41	VG2D	Vehbi Gülpınar 2 Doğu
42	VG2G	Vehbi Gülpınar 2 Güney
43	VG2K	Vehbi Gülpınar 2 Kuzey
44	VG2O	Vehbi Gülpınar 2 Orta
45	VG3B	Vehbi Gülpınar 3 Batı
46	VG3D	Vehbi Gülpınar 3 Doğu
47	VG3G	Vehbi Gülpınar 3 Güney
48	VG3K	Vehbi Gülpınar 3 Kuzey
49	VG3O	Vehbi Gülpınar 3 Orta

3.2. Kullanılan Aletler ve Kimyasallar

HPLC cihazı: Vitamin analizleri için, Agilent Technologies 1260 Infinity marka kullanıldı.

Saf su cihazı: Millipore marka ultra saf su cihazı kullanıldı. (Seri no: FONA81849)

Karıştırıcı: Waring Commercial marka kullanıldı. (Seri No: 8010ES)

Enjektör: Genject marka kullanıldı. (Seri No: 20002)

Satirifuj: Sigma 2-16 KC ve zentaifugen marka santrifujler kullanıldı.

Vial: Agilent marka kullanıldı. (Serial No:5182-0714)

Askorbik asit: Merck marka kullanıldı. (Seri No:100468)

Asetik asit: Merck marka kullanıldı. (Seri No:100063)

Meta fosforik asit: Merck marka kullanıldı. (Seri No: 100546)

EDTA: Tekkim marka kullanıldı. (Seri No: 118040)

Asetonitril: Merck marka kullanıldı. (Seri no: 100030)

C-18 Sep-Paks: Waters SEP-PAK Classic C18 50BX. (Seri no: 051910)

Sodyum Dihidrojen Fosfat: Merck marka kullanıldı. (Seri no: 106345)

Retinol: Sigma marka kullanıldı. (Seri no: 7632-100)

Magnezyum Karbonat: Tekkim marka kullanıldı. (Seri No: 201776)

Sodyum Sülfat: Merck marka kullanıldı. (Seri no: 106643)

Tetrahidrofuran: Merck marka kullanıldı. (Seri no: 108114)

Asetonitril: Merck marka kullanıldı. (Seri no: 100003)

Metanol: Merck marka kullanıldı. (Seri no: 106009)

AAS aleti: Ağır Metal tayini için, Perkin-Elmer PinAAcle 900T

Nitrik asit: Merck marka kullanıldı. (Seri no: 100456)

Elektronik terazi: Uni Bloc ATX224

Hot-plate ısıtıcı: Heidolph MR Hei-Tec

Beherler (5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 600 mL, 1000 mL)

Mavi band süzgeç kağıdı (125 mL)

Analitik huni

Saat camı (80 mm)

Dereceli silindirler (5 mL, 10 mL, 50 mL)

Kurşun, Kadmiyum, Bakır, Nikel, Çinko, Kobalt, Krom, Demir, Altın, Gümüş standartları.

3.3. Ağır Metal Standartları Hazırlanması

Konsantrasyonu belli olan sertifikalı standartlar kullanıldı. Ağır metal standartları Merck firmasından temin edilmiştir. Ana stok olarak 1000 ppm'lik çözeltilerden 2 M HNO₃ ortamında stok çözeltiler hazırlandı.

Çizelge 3.1. Kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart karışım çözelti konsantrasyonları (ppm).

STANDART NO					
ELEMENT	1	2	3	4	5
Cd	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
Fe	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Cu	0.5	1.0	2.0	3.0	-
Ni	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Zn	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Pb	1.0	5.0	10.0	25.0	-
Co	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Cr	1.0	3.0	6.0	12.0	-
Ag	1.0	2.0	3.0	4.0	-
Au	0.1	0.5	1.0	2.0	-

3.4. A Vitamini Standartları Hazırlanması

Saf retinol'den tam olarak 10 mg hassas terazide tartılarak bir miktar metanolde çözüldürüldü. 100 mL'ye tamamlanarak 100 ppm ana stok çözelti hazırlandı. Çalışma standartları olarak ana stok çözeltilerden 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 ppm standart çözelti olarak balon jodede 50 mL olacak şekilde metanolla tamamlanarak hazırlandı.

3.5. C Vitamini Standartları Hazırlanması

%3 Meta fosforik asit çözeltisi: 15 g meta fosforik asit su ile 500 mL balon jode içinde çözülerek hazırlandı. 0.2 g askorbik asit hassas terazide tartılarak %3'lük meta fosforik asit ile çözülerek 100 mL balon jodede ana stok çözelti olarak hazırlandı. Çalışma standartları ana stok çözeltilerden 20.0, 40.0, 60.0, 80.0, 100.0 ppm standart çözeltiler olarak balon jodede 50 ml olacak şekilde %3'lük meta fosforik asit ile tamamlanarak hazırlandı.

3.6. Ağır Metal Miktarlarının Belirlenmesi

Ağır Metallerin ölçümü Perkin-Elmer PinAAcle 900T marka AAS ile yapılmıştır. Analizde kullanılan AAS yöntem parametreleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Ağır Metal Ölçümü için AAS Yöntem Parametreleri

Ağır Metal Ölçümü için AAS Yöntem Parametreleri			
Element	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Akım Şiddeti (mA)
Pb	283.31	0.7	440
Cd	228.80	0.7	230
Cu	357.87	0.2	15
Ni	232.00	0.2	25
Zn	213.86	0.7	15
Cr	324.75	0.7	25
Co	240.73	0.7	30
Fe	248.30	0.2	13
Ag	328.10	0.7	10
Au	242.80	0.7	10

Numune ön işlemi 30 g harmanlanmış muz örneği üzerine 2 g MgCO₃, 40 g susuz Na₂SO₄ ve 75 mL THF ilave edilerek 3 dakika süre ile çelik karıştırıcıda karıştırılır. Ekstraktlar süzgeç kağıdından süzülür. Üzerine tekrar 100 mL THF ilave edilerek yıkanır. Bu çözülden 10 mL alınır ve 4°C'de buzdolabında saklanır. Analizden önce örneklere (0,4 mL THF ve eşit miktarda ACN ve MeOH) ile hazırlanan 4 mL çözelti ilave edilir. Örnekler 0.22 µm membranda süzülür ve HPLC viallerine enjekte edilir.

3.7. A Vitamini Miktarının Belirlenmesi

A Vitamini HPLC yöntemi ile tayin edilmiştir. Yöntem parametrelerine ilişkin veriler Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. A Vitamini Tayini için HPLC Yöntem Parametreleri

A Vitamini Tayini için HPLC Yöntem Parametreleri	
Numune ön işlemi	30 g harmanlanmış muz örneği üzerine 2 g MgCO ₃ , 40 g susuz Na ₂ SO ₄ ve 75 mL THF ilave edilerek 3 dakika süre ile çelik karıştırıcıda karıştırılır. Ekstraktlar süzgeç kağıdından süzülür. Üzerine tekrar 100 mL THF ilave edilerek yıkanır. Bu çözeltilerden 10 mL alınır ve 4°C'de buzdolabında saklanır. Analizden önce örnekler (0,4 mL THF ve eşit miktarda ACN ve MeOH) ile hazırlanan 4 mL çözelti ilave edilir. Örnekler 0.22 µm membranda süzülür ve HPLC viallerine enjekte edilir.
Enjeksiyon	20 µL
Kolon	ACE 5 C18 (250×4.6 mm id, 5µm)
Hareketli faz	%85 ACN + %12.5 THF + %2.5 H ₂ O
Akış hızı	0.3 mL/dk
Kolon fırını	40 °C
Dedektör	DAD (fotodiyod array dedektör); 380 nm

3.8. C Vitamini Miktarının Belirlenmesi

C Vitamini HPLC yöntemi ile tayin edilmiştir. Yöntem parametrelerine ilişkin veriler Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. C Vitamini Tayini için HPLC Yöntem Parametreleri

C Vitamini Tayini için HPLC Yöntem Parametreleri	
Numune ön işlemi	40 g harmanlanmış muz örneği alınır. Üzerine 100 mL soğuk meta fosforik asit-EDTA-Asetik Asit çözeltisi (30 g MPA + 0.5 g EDTA + 80 mL glasiyal asetik asit saf su ile 1 L' ye tamamlanır) ilave edilir. Blender de 3 dakika karıştırılarak ekstre edilir. Bulamaç 50.000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilir. Sıvı faz toplanır. Örnekler (5 mL), 2 mL asetinitril (ACN) ve ardından 5 mL damıtılmış su ile C-18 Sep-Paks'tan geçirilir. Örnekler 0.22 µm membrandan geçirilerek 5-15 µL olacak şekilde HPLC viallerine konulur.
Enjeksiyon	5-15 µL
Kolon	ACE 5 C18 (250×4.6 mm id, 5µm)
Hareketli faz	pH 2.14 olan 0.2 M NaH ₂ PO ₄
Akış hızı	0.25 mL/dk
Kolon fırını	4 °C
Dedektör	DAD (fotodiyod array dedektör); 254 nm

4. BULGULAR

4.1. Ağır Metal Miktarları

Antalya İli, Alanya İlçesinde gelişigüzel örnekleme yöntemine göre 10 farklı muz bahçesinden alınan 50 adet örnekteki bazı ağır metallerin (Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Ag, Cr, Au, Pb ve Cd) miktarları AAS cihazı ile ölçülmüş ve bulunan değerler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ayrıca ölçüm merkezlerindeki değerler ile ortalama değerler aynı grafikte Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11’de gösterilmiştir.

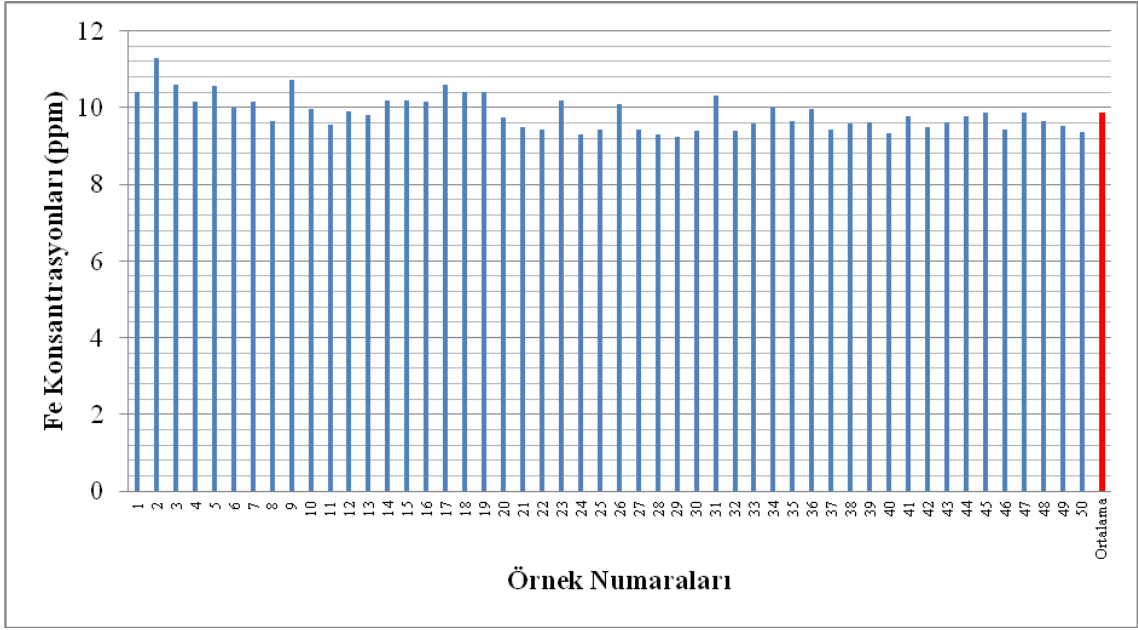
Çizelge 4.1. Muzda bulunan bazı ağır metallerin miktarları (ppm)

Örnek	K. Adı	Fe	Ni	Co	Zn	Cu	Ag	Cr	Au	Pb	Cd
1	AİKB	10.4	27.46	15.87	8.61	2.07	1.94	3.96	11.54	16.34	4.76
2	AİKD	11.29	28.82	16.48	8.75	2.9	2.3	5.71	12.72	16.57	5.01
3	AİKG	10.58	27.61	16.13	8.62	2.35	2.05	4.5	12.2	17.71	4.82
4	AİKK	10.14	26.73	15.5	7.8	1.71	1.75	2.75	10.83	15	4.64
5	AİKO	10.56	27.76	16.13	8.64	2.02	1.96	3.65	11.51	17.61	4.78
6	BSB	10	27.52	15.87	8.47	0.38	1.42	1.73	10.5	15.18	4.65
7	BSD	10.14	27.08	15.5	7.83	1.98	1.84	3.75	11.4	14.94	4.71
8	BSG	9.64	27.19	15.35	8.47	0.37	1.36	1.5	10.23	14.42	4.55
9	BSK	10.72	27.44	15.81	8.62	2	1.96	4.16	11.86	16.74	4.75
10	BSO	9.96	27.25	15.68	8.56	1.35	1.79	2.59	11.01	17.84	4.7
11	FB1B	9.56	26.8	15.22	8.46	1.22	1.7	1.93	10.68	16.93	4.68
12	FB1D	9.89	27.07	15.48	8.55	1.4	1.88	2.35	10.84	17.07	4.64
13	FB1G	9.8	27.38	15.59	8.32	0.39	1.35	1.77	10.21	14.28	4.6
14	FB1K	10.19	27.25	15.78	8.59	1.72	1.93	3.15	11.92	18.78	4.71
15	FB1O	10.17	27.7	15.93	8.5	0.72	1.51	2.51	11.09	16.59	4.68
16	FB2B	10.14	27.69	16	8.6	1.55	2.03	2.98	11.51	19.27	4.76
17	FB2D	10.6	28.12	16.42	8.57	1.89	2.02	3.45	12.09	17.98	4.8
18	FB2G	10.42	28.27	16.29	8.61	1.68	2.12	3.43	12.14	20.14	4.79
19	FB2K	10.42	27.38	15.97	8.58	1.7	1.95	2.93	11.59	16.58	4.73
20	FB2O	9.74	27.18	15.45	8.54	0.44	1.4	2.42	10.57	15.39	4.65
21	MBB	9.48	26.51	15.22	8.07	0.58	1.46	1.97	10.56	15.91	4.68
22	MBD	9.41	26.55	15.14	8.44	0.85	1.38	1.94	10.56	15.75	4.56
23	MBG	10.18	26.73	15.49	8.5	1.83	1.8	3.21	11.05	15.01	4.66
24	MBK	9.31	26.76	14.9	8.42	0.87	1.54	2.06	10.57	16.7	4.61
25	MBO	9.44	26.76	15.29	8.37	0.11	1.07	0.75	9.85	12.29	4.55
26	MGB	10.09	27.4	15.54	8.51	2.44	1.86	3.98	11.28	15.59	4.72
27	MGD	9.41	26.71	15.22	8.44	0.27	1.25	1.2	9.98	13.64	4.56
28	MGG	9.3	26.32	14.99	8.34	0.65	1.43	1.44	9.84	14.5	4.49
29	MGK	9.22	26.55	14.91	8.42	0.81	1.57	1.94	10.23	15.87	4.58

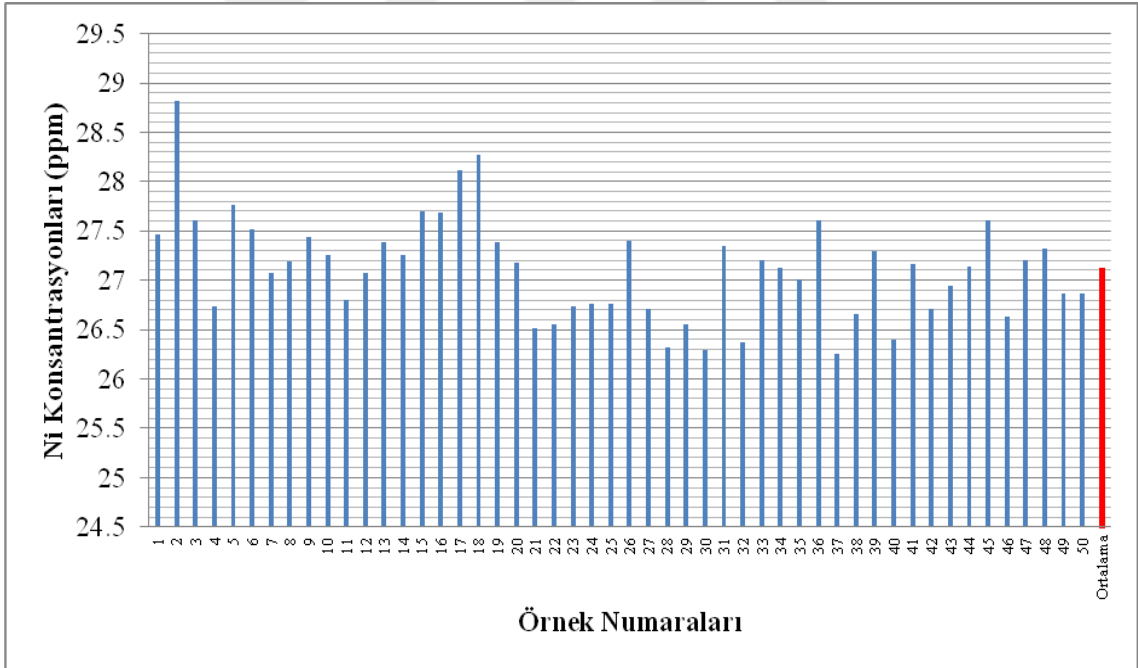
30	MGO	9.39	26.29	15.06	8.32	0.07	1.1	0.99	9.67	12.05	4.47
31	RBB	10.32	27.35	15.81	8.46	1.29	1.84	2.68	11.26	13.62	4.71
32	RBD	9.39	26.37	15	8.38	0.94	1.61	1.6	10.07	15.35	4.51
33	RBG	9.59	27.21	15.48	8.42	0.69	1.63	2.16	10.27	16.43	4.58
34	RBK	9.99	27.13	15.78	8.52	1.38	1.87	2.8	10.95	18.5	4.68
35	RBO	9.64	27.01	15.5	8.37	0.89	1.61	2.08	10.59	16.09	4.62
36	VG1B	9.95	27.61	15.9	8.43	1.03	1.72	2.48	10.68	17.17	4.68
37	VG1D	9.44	26.25	15.14	8.38	0.83	1.48	1.5	10.23	15.12	4.57
38	VG1G	9.57	26.66	15.25	8.37	0.96	1.58	2.21	10.21	15.78	4.58
39	VG1K	9.63	27.29	15.35	8.36	0.61	1.35	2.03	9.92	15.62	4.36
40	VG1O	9.34	26.4	14.98	8.25	0.87	1.51	1.54	9.86	14.78	4.54
41	VG2B	9.76	27.16	15.45	8.4	0.73	1.56	1.84	10.13	16.12	4.54
42	VG2D	9.48	26.71	15.25	7.86	0.82	1.52	1.96	10.13	15.55	4.58
43	VG2G	9.62	26.94	15.31	1.67	0.45	1.41	1.6	10.21	14.36	4.58
44	VG2K	9.77	27.14	15.61	8.57	1.51	1.74	2.44	11.23	17.03	4.65
45	VG2O	9.86	27.61	15.93	8.54	0.69	1.61	2.28	10.79	16.72	4.68
46	YSB	9.43	26.63	15.07	1.33	0.32	1.26	1.2	9.84	14.01	4.51
47	YSD	9.86	27.2	15.69	8.26	0.37	1.37	1.84	10.25	14.83	4.63
48	YSG	9.66	27.32	15.69	8.41	0.13	1.18	1.33	10.08	13.52	4.64
49	YSK	9.53	26.87	15.42	8.41	0.28	1.24	1.28	10.04	13.42	4.5
50	YSO	9.36	26.87	15.07	8.39	0.58	1.47	1.83	10	14.81	4.57

Çizelge 4.2. Muzda bulunan bazı ağır metallerin ortalama miktarları (ppm)

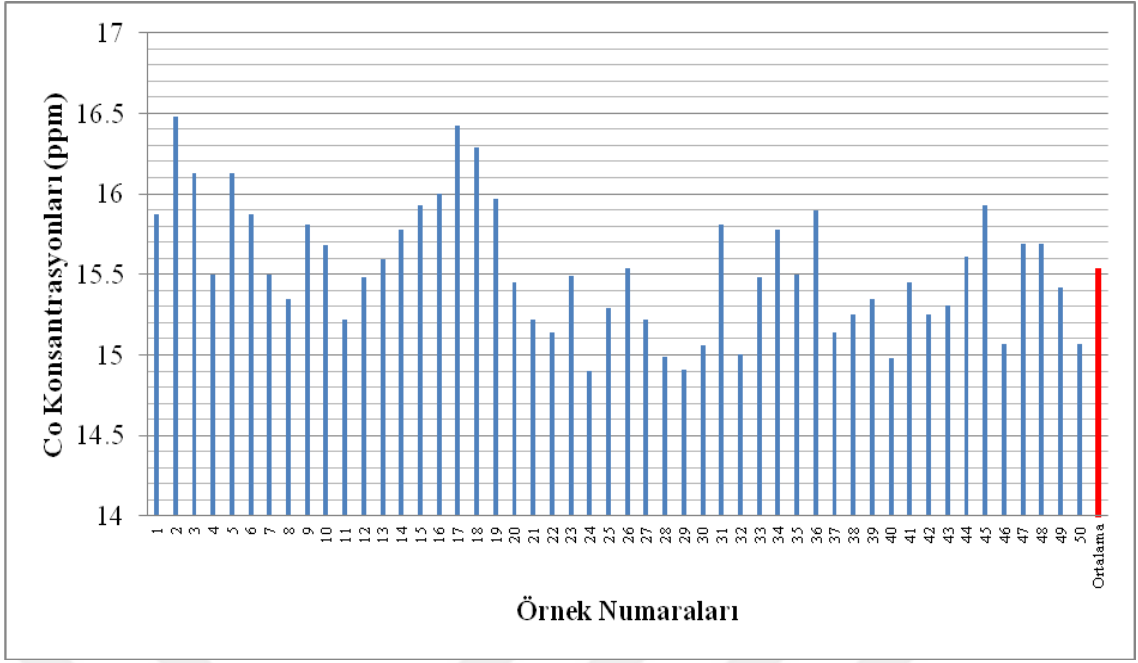
Element	Fe	Ni	Co	Zn	Cu	Ag	Cr	Au	Pb	Cd
Ort.	9.86	27.12	15.54	8.15	1.07	1.63	2.39	10.73	15.83	4.64
±SD	±0.45	±0.53	±0.40	±1.38	±0.69	±0.28	±1.00	±0.74	±1.68	±0.11



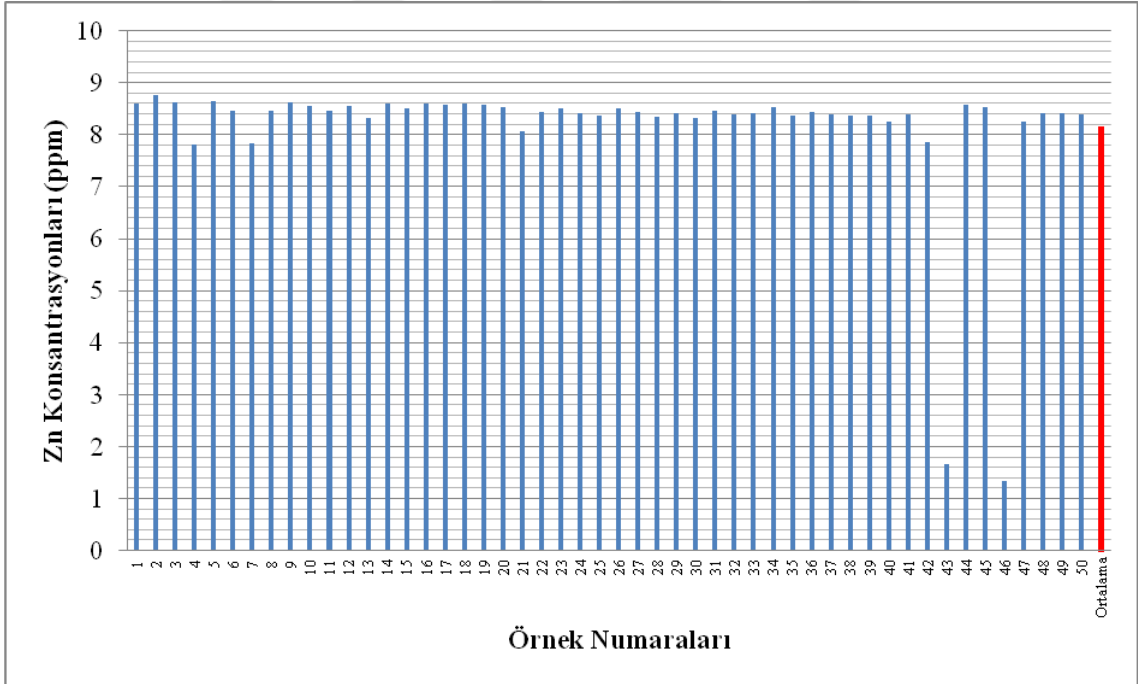
Şekil 4.1. Muzda bulunan Fe elementi konsantrasyonları (ppm)



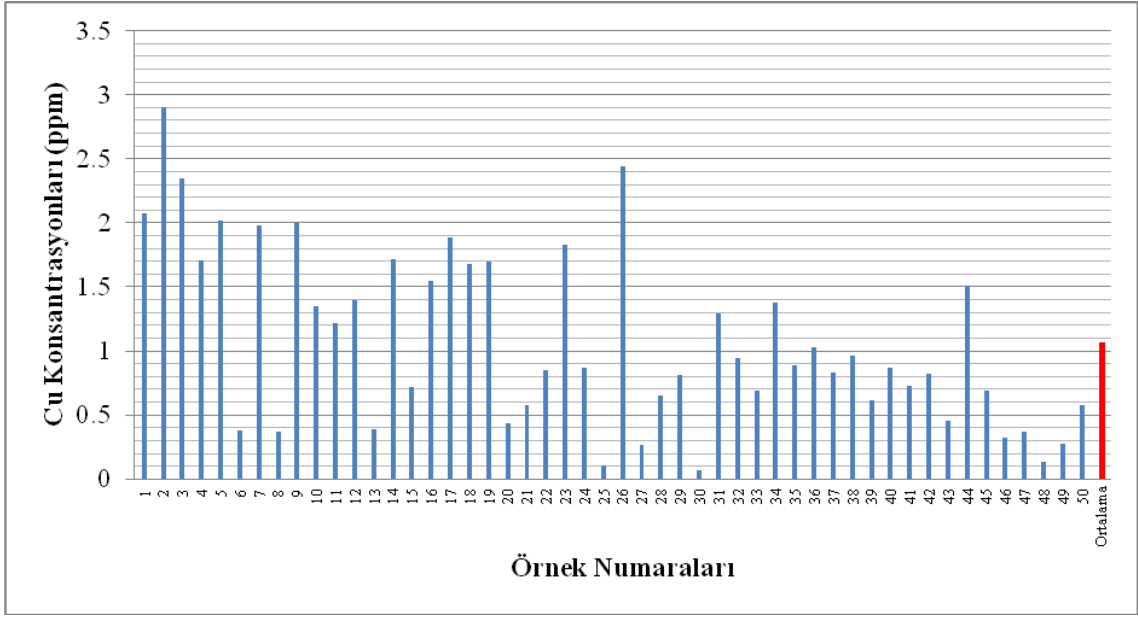
Şekil 4.2. Muzda bulunan Ni elementi konsantrasyonları (ppm)



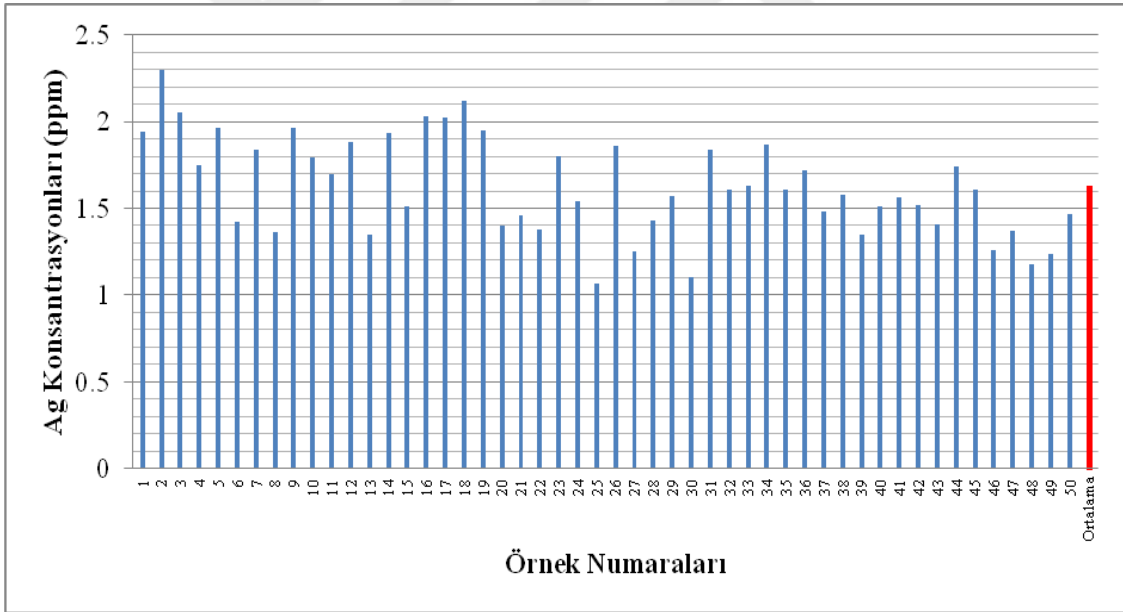
Şekil 4.3. Muzda bulunan Co elementi konsantrasyonları (ppm)



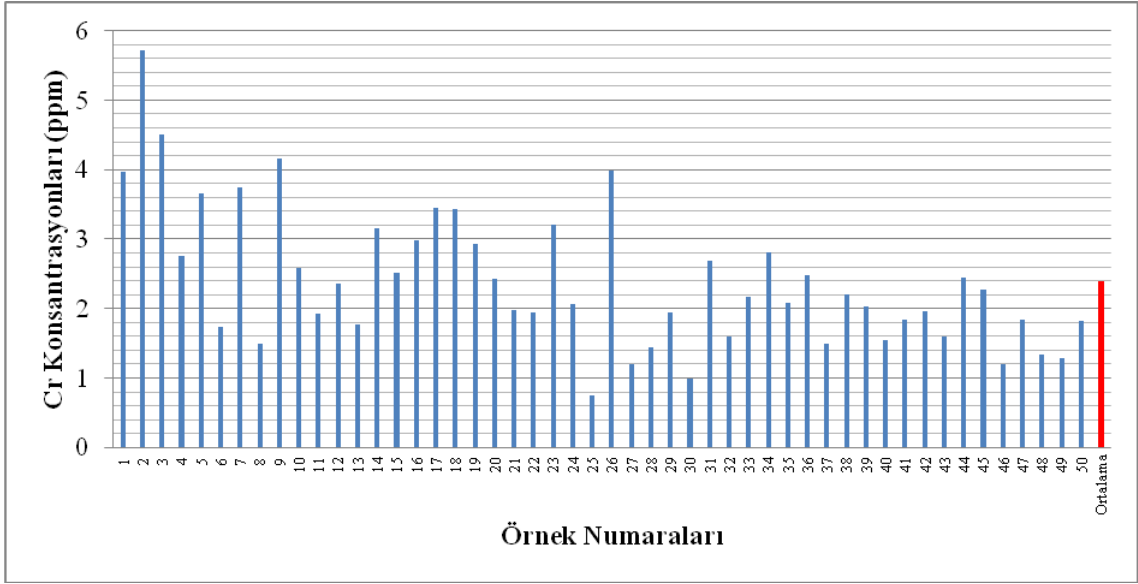
Şekil 4.4. Muzda bulunan Zn elementi konsantrasyonları (ppm)



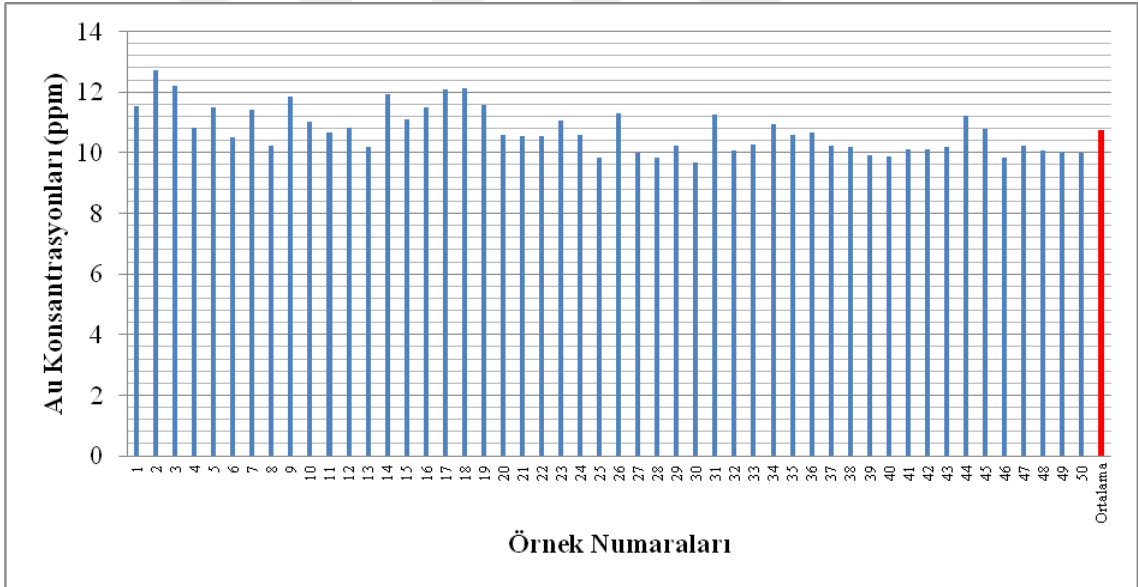
Şekil 4.5. Muzda bulunan Cu elementi konsantrasyonları (ppm)



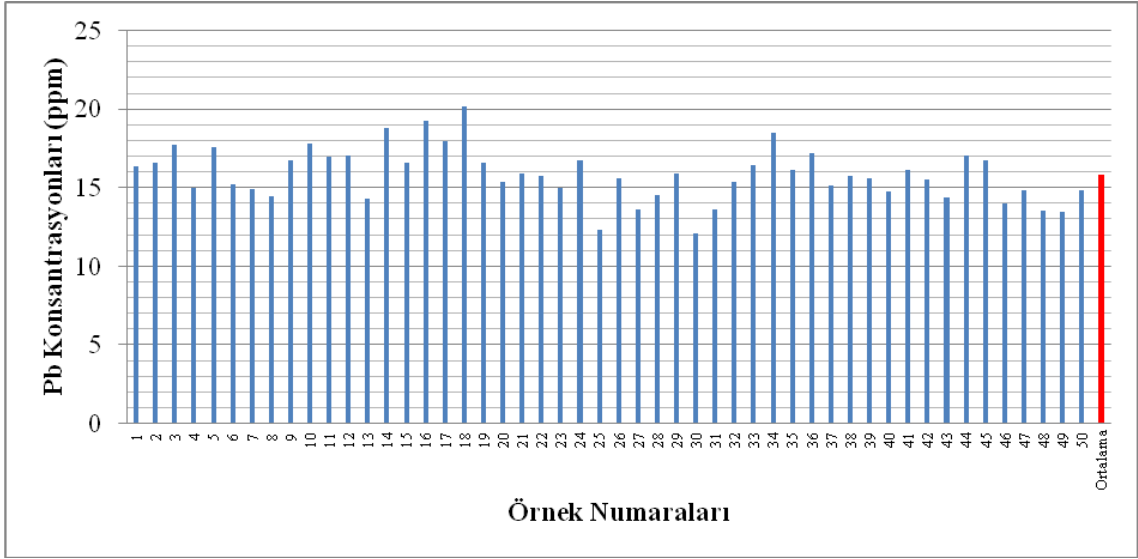
Şekil 4.6. Muzda bulunan Ag elementi konsantrasyonları (ppm)



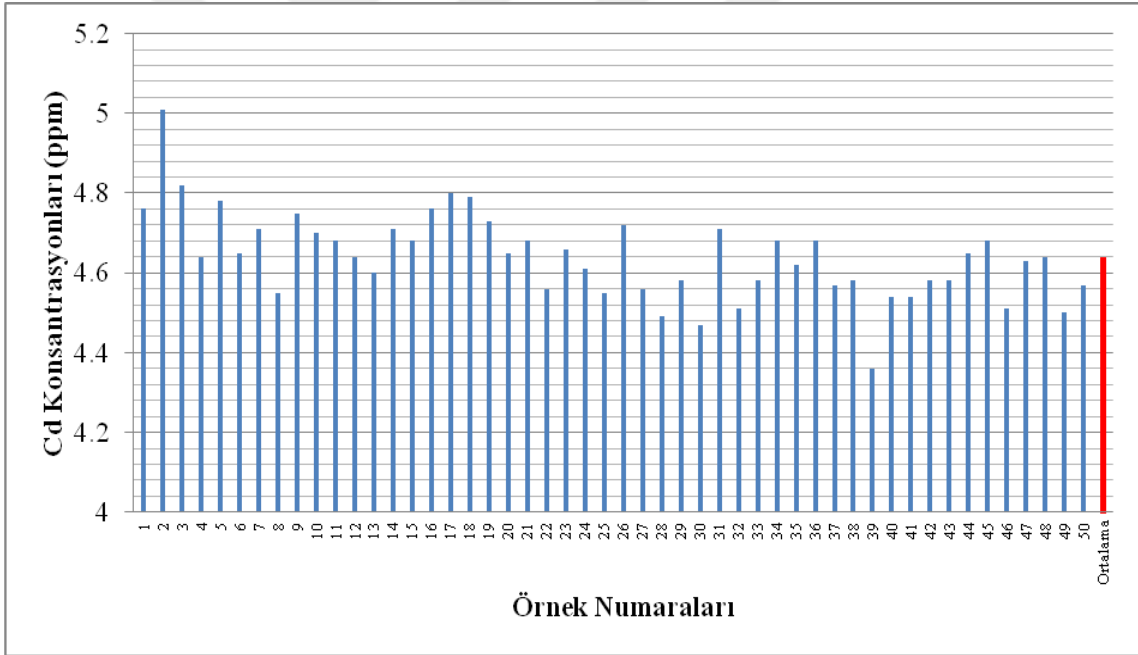
Şekil 4.7. Muzda bulunan Cr elementi konsantrasyonları (ppm)



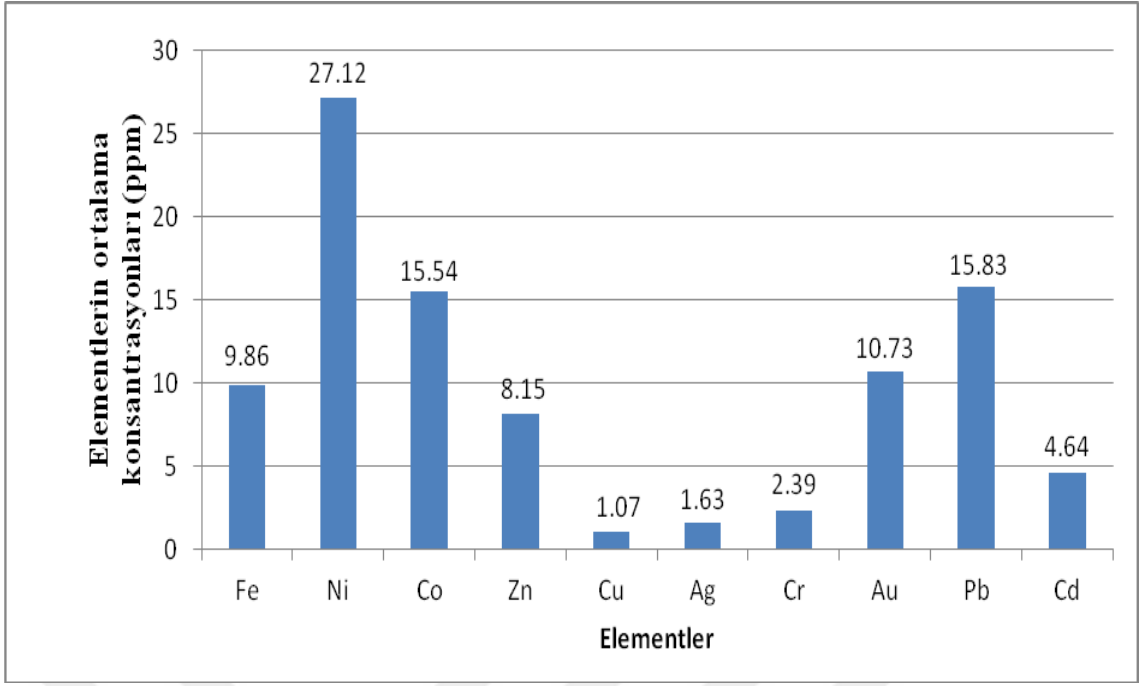
Şekil 4.8. Muzda bulunan Au elementi konsantrasyonları (ppm)



Şekil 4.9. Muzda bulunan Pb elementi konsantrasyonları (ppm)



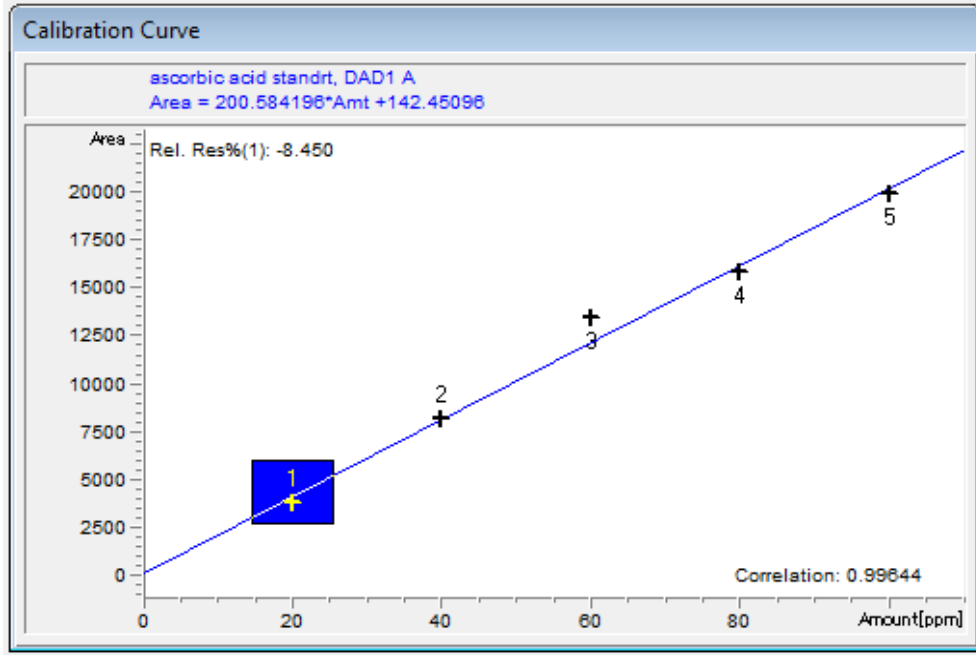
Şekil 4.10. Muzda bulunan Cd elementi konsantrasyonları (ppm)



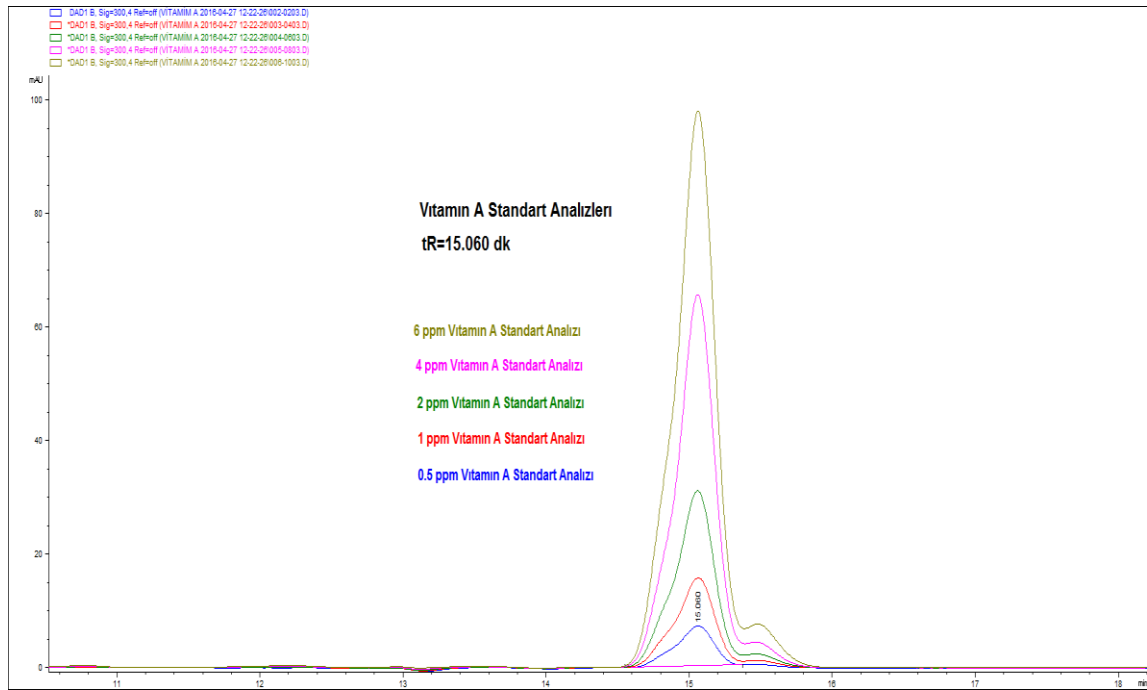
Şekil 4.11. Muzda bulunan elementlerin ortalama konsantrasyonları (ppm)

4.2. A Vitamini Miktarları

Antalya İli, Alanya İlçesinde gelişigüzel örnekleme yöntemine göre 10 farklı muz bahçesinden alınan 50 adet örnekteki A Vitamini miktarları HPLC cihazı ile tayin edilmiştir. Analizlerde kullanılan standart maddelere ait kalibrasyon eğrisi Şekil 4.12'de elde edilen kromatogramlar, Şekil 4.13'de ve bulunan değerler Çizelge 4.3 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.



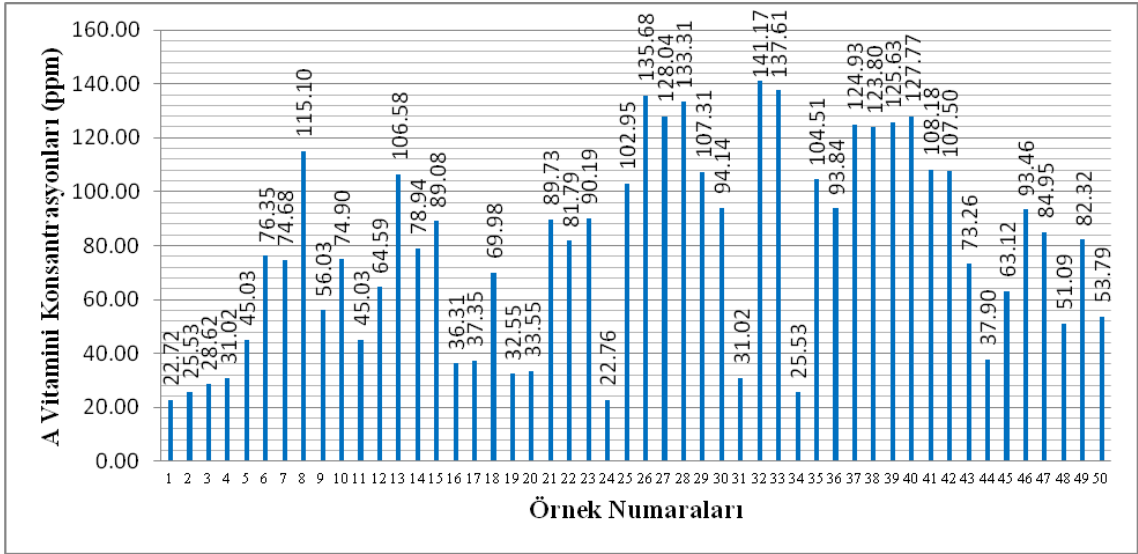
Şekil 4.12. A Vitamini standartlarının HPLC kalibrasyon grafiği



Şekil 4.13. Vitamin A (retinol) standartlarına ait HPLC kromatogramı.

Çizelge 4.3. Muzda bulunan A Vitamini miktarları (ppm)

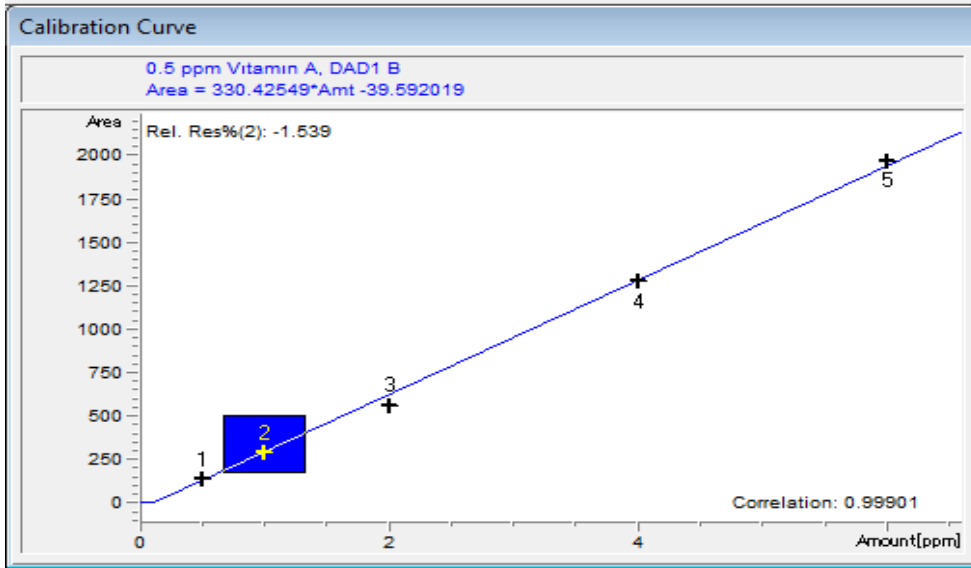
Sıra no	Bahçe Adı	A Vitamini miktarı
1	AİKB	22.72
2	AİKD	25.53
3	AİKG	28.62
4	AİKK	31.02
5	AİKO	45.03
6	BSB	76.35
7	BSD	74.68
8	BSG	115.10
9	BSK	56.03
10	BSO	74.90
11	FB1B	45.03
12	FB1D	64.59
13	FB1G	106.58
14	FB1K	78.94
15	FB1O	89.08
16	FB2B	36.31
17	FB2D	37.35
18	FB2G	69.98
19	FB2K	32.55
20	FB2O	33.55
21	MBB	89.73
22	MBD	81.79
23	MBG	90.19
24	MBK	22.76
25	MBO	102.95
26	MGB	135.68
27	MGD	128.04
28	MGG	133.31
29	MGK	107.31
30	MGO	94.14
31	RBB	31.02
32	RBD	141.17
33	RBG	137.61
34	RBK	25.53
35	RBO	104.51
36	VG1B	93.84
37	VG1D	124.93
38	VG1G	123.80
39	VG1K	125.63
40	VG1O	127.77
41	VG2B	108.18
42	VG2D	107.50
43	VG2G	73.26
44	VG2K	37.90
45	VG2O	63.12
46	YSB	93.46
47	YSD	84.95
48	YSG	51.09
49	YSK	82.32
50	YSO	53.79



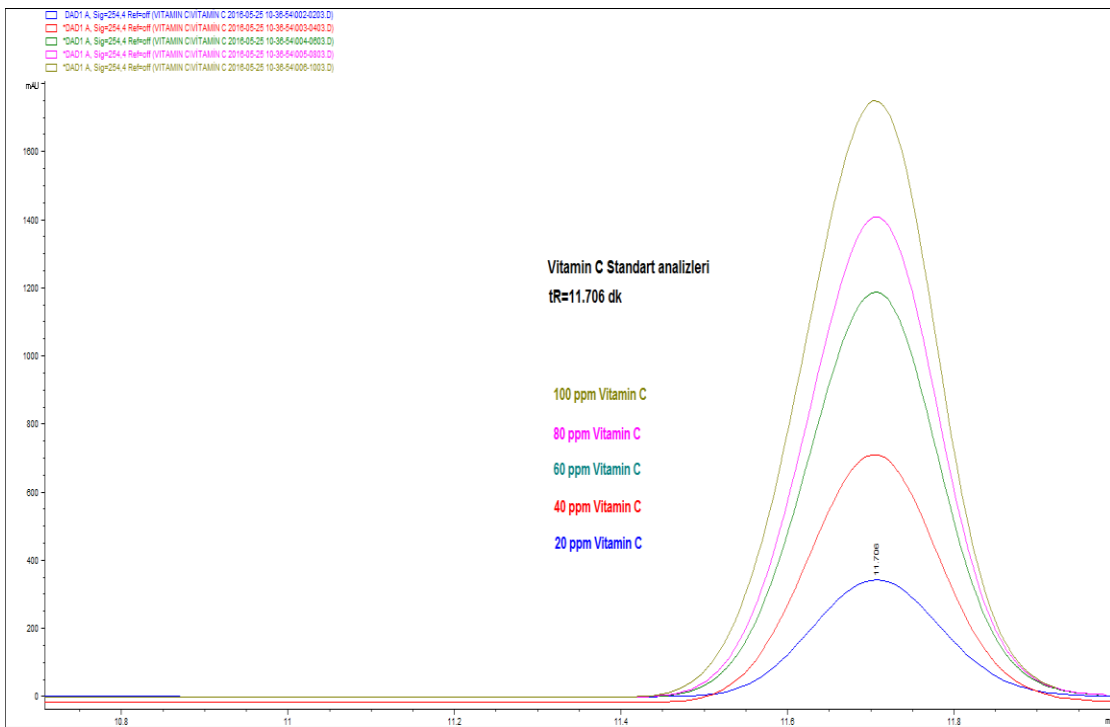
Şekil 4.14. Muzda bulunan A vitamini konsantrasyonları (ppm)

4.3. C Vitamini Miktarları

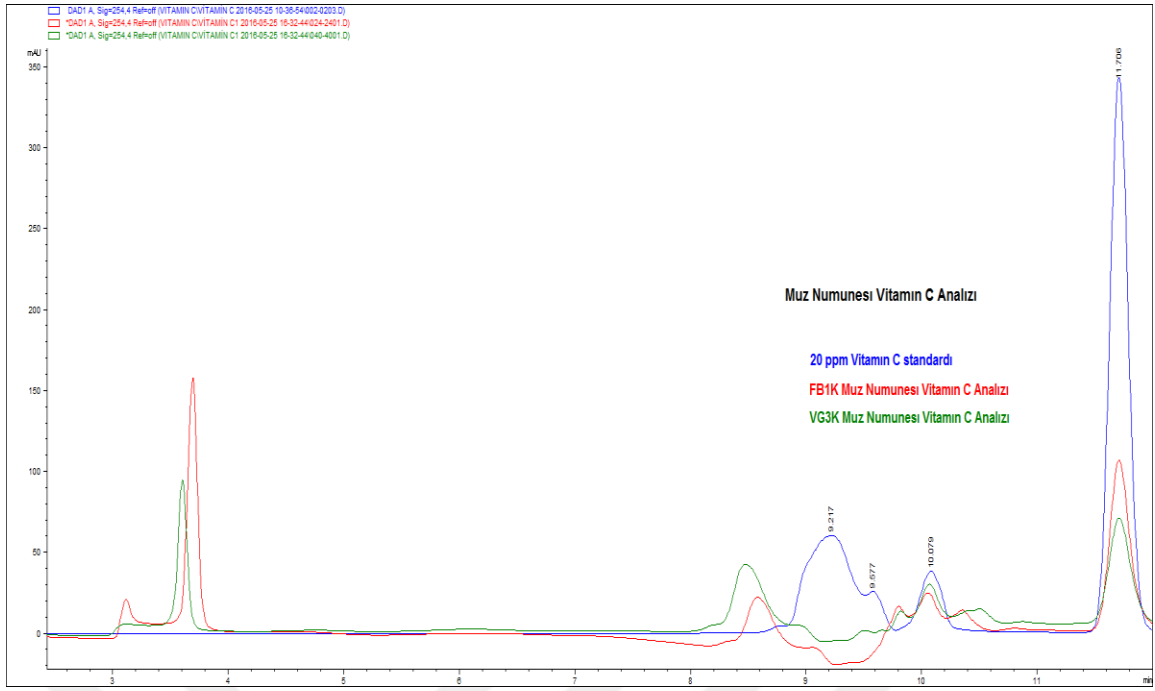
Antalya İli, Alanya İlçesinde gelişigüzel örnekleme yöntemine göre 10 farklı muz bahçesinden alınan 49 adet örnekteki C Vitamini miktarları HPLC cihazı ile tayin edilmiştir. Analizlerde kullanılan standart maddelere ait kalibrasyon eğrisi Şekil 4.15'de, elde edilen kromatogramlar Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de ve bulunan değerler Çizelge 4.4 ve Şekil 4.18'de verilmektedir.



Şekil 4.15. C Vitamini standartları ile oluşturulan HPLC kalibrasyon grafiği



Şekil 4.16. Vitamin C standartlarına ait HPLC kromatogramı

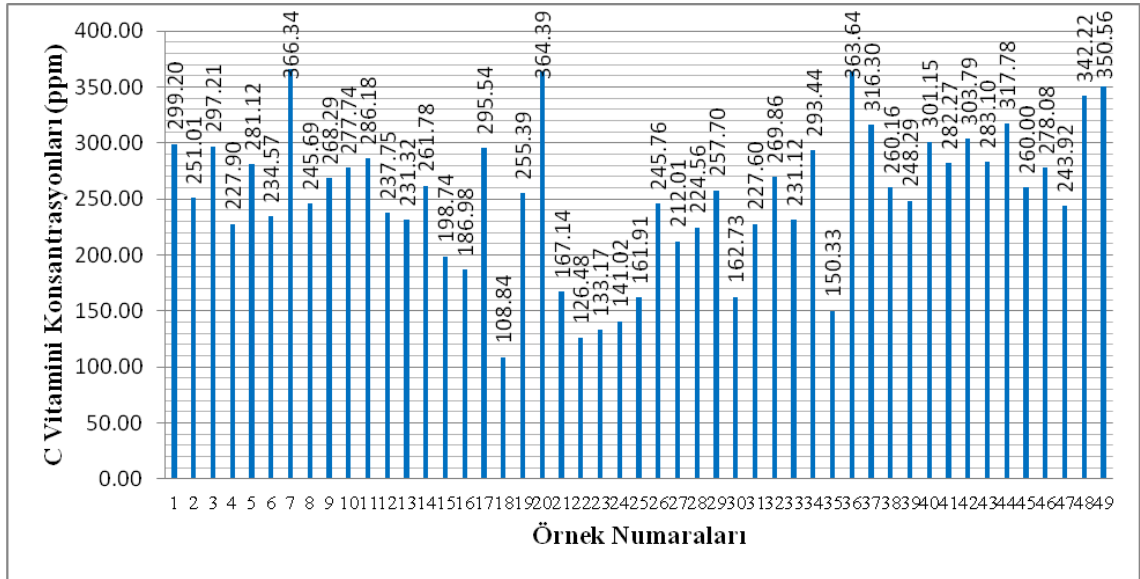


Şekil 4.17. FB1K ve VG3K bahçeleri muzlarında C Vitamini tayinine ait HPLC kromatogramı

Çizelge 4.4. Muzda bulunan C Vitamini miktarları (ppm)

Sıra no	Bahçe Adı	C Vitamini miktarı
1	FB1B	299.2
2	FB1D	251.01
3	FB1G	297.21
4	FB1K	227.9
5	FB1O	281.12
6	FB2B	234.57
7	FB2D	366.34
8	FB2G	245.69
9	FB2K	268.29
10	FB2O	277.74
11	İKB	286.18
12	İKD	237.75
13	İKG	231.32
14	İKK	261.78
15	İKO	198.74
16	MBB	186.98
17	MBD	295.54
18	MBG	108.84
19	MBK	255.39
20	MBO	364.39
21	MGB	167.14
22	MGD	126.48
23	MGG	133.17
24	MGK	141.02
25	MGO	161.91

26	RBB	245.76
27	RBD	212.01
28	RBG	224.56
29	RBK	257.7
30	RBO	162.73
31	RKB	227.6
32	RKD	269.86
33	RKG	231.12
34	RKK	293.44
35	RKO	150.33
36	VG1B	363.64
37	VG1D	316.3
38	VG1G	260.16
39	VG1O	248.29
40	VG2B	301.15
41	VG2D	282.27
42	VG2G	303.79
43	VG2K	283.1
44	VG2O	317.78
45	VG3B	260
46	VG3D	278.08
47	VG3G	243.92
48	VG3K	342.22
49	VG3O	350.56



Şekil 4.18. Muzda bulunan C vitamini konsantrasyonları (ppm)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda Alanya'da yetişen Grand Naine cinsi muzda bulunan bazı ağır metallerin ortalama miktarları ile, vitamin A ve vitamin C'nin miktarlarının bitkide kabul edilebilirlik durumları Çizelge 5.1. ve Çizelge 5.2'de gösterilerek değerlendirme yapılmıştır.

Çizelge 5.1. Bitkide ve toprakta bulunan ortalama element miktarları ve karşılaştırma (ppm)

Element	Bulunan	Kabul Edilen (Bitkide)	Yer Kabuğunda	Değerlendirme
Pb	15.83	6-9	2-200	Yüksek
Cd	4.64	< 0.5	1 <	Yüksek
Cu	1.07	2-20	2-100	Normal
Ni	27.12	1-10	10-100	Yüksek
Zn	8.15	5-100	10-300	Normal
Cr	2.39	0.1-1.0	5-300	Yüksek
Co	15.54	0.02-0.5	1-40	Yüksek
Fe	9.86	2.2-2.6	%4.5-5	Yüksek
Ag	1.63	---	0.07-0.08	---
Au	10.73	---	0.003-0.004	---

Çizelge 5.2. Muzda ölçülen vitamin A ve vitamin C aralıkları ve değerlendirme (ppm), Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı-TürKomp (<http://www.tarim.gov.tr>)

Vitamin Adı	Bulunan Aralık	Kabul Edilen	Değerlendirme
A Vitamini	22.72-141.17	130	Düşük
C Vitamini	108.84-366.34	87	Yüksek

Grand Naine cinsi Muzda bulunan ağır metallerin bazılarının derişimleri normal bulunurken, bazılarının derişimleri yüksek çıkmıştır. Yüksek çıkan element derişimlerinin toksik veya kanserojen etki gösterebilecek derişim aralığının altında kaldığı gözlenmektedir. Derişimlerin yüksek çıkması çeşitli sebeplere dayanabilir.

Bunların başında toprak yapısı gelmektedir. Toprağın yapısında bulunan ağır metal fazlalıkları belirli oranlarda bitkide de görülmektedir. Başka bir çalışma ile topraktaki ağır metal derişimlerine bakılması düşünülmektedir. Bunun dışında fazla verim alabilmek için bilinçsizce gübreleme yapılmaktadır. Ayrıca tarımsal zararlılarla yapılan mücadelede kullanılan ilaçlar, aşırı ve sağlıksız sularla yapılan sulamadan

kaynaklanabileceği ihtimali üzerinde durulmaktadır. Muz bahçeleri ve seraları genellikle karayolu kenarlarında veya yola yakın yerlerde bulunmaktadır. Bu bölgelerde trafik yoğunluğu aşırı olduğundan araç ekzozlarından çıkan bazı ağır metaller çevredeki toprak, su, hava ve bitkileride etkilemektedir. Bu etki gıda zinciri boyunca bitkilere, hayvanlara ve insanlara kadar uzanmaktadır. Bu konuda muz üretimi yapan çiftçilere yönelik ağır metal kirliliğine yol açan etmenlere ilişkin bilinçli tarım eğitim programları düzenlenerek çiftçilerin eğitimlere katılmasının sağlanmasının gerektiği, ilaçlar ve gübreler hakkında bilinçlendirilmesinin çözüme katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Vitamin A ve vitamin C tayinleri hassasiyet ile yapılmış ve değerleri bulunmuştur. A vitamini aralığı: 22.72-141.17 ppm, ; C vitamini aralığı: 108.84-366.34 ppm olarak hesaplanmıştır. Ölçüm merkezlerine göre miktarlar değişiklik göstermektedir. Bulunan değerlere göre bakıldığında 4 örnekte A vitamini miktarlarının standart değerlere göre yüksek ve 46 örnekte A vitamini miktarlarının standart değerlere göre düşük olduğu; 49 örnekte C vitamini miktarlarının standart değerlere göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu ise Alanya’ da yetiştirilen Grand Naine cinsi muzların C vitamini bakımından zengin olduğunu göstermektedir.

Sebze ve meyvelerin C vitamini ve A vitamini değerleri; ürünün türüne, yetiştiği toprağa, iklime ve olgunluk derecesine göre değişir. Genellikle ham meyve ve sebze olgunlaşmış meyve ve sebzeye göre daha çok askorbik asit (C vitamini) içerir. Çok güneş alan yerlerde yetişen bitkilerin askorbik asit değeri az güneş alan yerlerde yetişen bitkilerden daha yüksektir.

Yapılan bu çalışma Alanya’da yetiştirilen Grand Naine cinsi muzda ağır metal, A ve C vitaminleri bazında ilk çalışmalardan birisidir. Bu çalışma daha da geliştirilerek, ulusal projeler kapsamında daha kaliteli ve verimi yüksek muz üretiminin yapılmasına yönelik gayret gösterilecektir.

6. KAYNAKLAR

- Abdel, H. ve Sobour, M.F., 1991. Nickel Accumulation Parameters, Coefficient of Transfer Tolerances and Nutrient Uptake by red Elower Grown on Nickel Pollution Soil. *Int J. Environ, Stud*, 37, 25-34.
- Adak, L., 1987. *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği, İstanbul
- Adebayo, E.M. 2015 *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)* e-ISSN: 2319-2402,p- ISSN: 2319-2399, Volume 9, Issue 10 Ver. I , PP 44-46
- Akhter, S., Manan, A. ve Ghosho, S., 2012. Physico-Chemical Characterization and Product Development from Papaya (Carica Papaya) Germplasms Available in South Western Region of Bangladesh. *Scholars*, 1(2): p. 49 – 62.
- Akkuş, İ., 1995. *Serbest Radikaller ve Fizyopatolojik Etkileri*, 1. Mimoza yayınları, Konya, 395.
- Anna, Z. ve Zwozdziak, T., 1979. Effect of Dusts Containing Copper Compounds on Pollution of Soil and Surface Waters. *Woda Tech, Sarit*, 53, 176-178.
- Anonim, 1978. *Metals Handbook*, “Properties and Selection” Non Ferrous Alloys and Pure Metals”, 9th Edition, Vol. 2, s.239-248.
- Anonim, 1999. International Union Of Pure And Applied Chemistry. *Pure And Applied Chemistry* 71, 899-918.
- Anonim, 2008. <http://www.msxlabs.org>
- Anonim, 2016. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri. <http://www.tuik.gov.tr/PreTabloArama.do> (Erişim Tarihi:22.06.2016).
- Anonim, “Copper and Copper Alloys” <http://www.cda.org.uk/megab2/general/pub121/section7.htm#Product%20Forms> (Erişim Tarihi: 22.06.2016).
- Aquino , C.F., Salomão, L.C.C., Siqueira, D.L., Cecon, P.R. ve Ribeiro, S.M.R., 2014. Teores de Minerais em Polpas e Cascas de Frutos de Cultivares de Bananeira Pesq. *Agropec. Bras.*, Brasília, v.49, n.7, p.546-553.
- Bakırcıoğlu, D., 2009. Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini, *Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Doktora Tezi*, Edirne.
- Baucells, M. ve Kelipo, M.T., 1985. Cadmium Determination of Soil Extracts by Furnace AAS. *Anal. Chem.*, 1985, 22, 61-70.
- Boudhrioua, N., Giampaoli, P. ve Bonazzi, C. 2003. Changes in Aromatic Components of Banana During Ripening and Air-Drying, *Food Sciene Technology*, 36 (6), 633–642.

- Cemeroğlu, B. 2007. Gıda Analizleri. Ankara. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No:34.
- Champe, P.C. ve Harvey, R.A., 1997. (Çeviri Ed. Tokullugil A, Dirican M, Ulukaya E). Lippincott's illustrated reviews, *Biyokimya*: (2. Baskı), İstanbul. Nobel Tıp Kitabevleri. s.331-333.
- Demir, M., 1986. Toprak Örneklerinde Bazı Eser Elementlerin AAS ile Tayininde Halka Tekniğinin Yeri, (*Doktora Tezi*), İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Duffus, J.H., 1980. "Environmental toxicology", New York : Wiley.
- Englberger, L., Aalbersberg, W., Ravi, P., Bonnin, E., Marks, G. C., Fitzgerald, M. H. ve Elymor, J., 2003. Further Analyses on Micronesian Banana, Taro, Breadfruit and Other Foods for Provitamin A Carotenoids and Minerals, *Journal of Food Composition and Analysis*, 16, 219–236.
- Forster, M., Rodriguez, E.R., Martin, J.D. ve Romero, C.D., 2003. Distribution of Nutrients in Edible Banana Pulp., *Food Technol. Biotechnol.*, 41(2), 167-171.
- Gübbük, H., 1990. Cam Serada Yetiştirilen Cavendish ve Basrai Muz Klonlarının Beslenmesi Muhafazası ve Olgunlaştırılması Üzerinde Çalışmalar. *Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana.*
- Güçer, Ş., 1981. Atomik Soğurum Spektroskopisinin Çevre Kimyasındaki Önemi ve Sorunları. *Profesörlük tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.*
- Gündüz, T., 1997. *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Ankara.
- Gündüz, T. 2004. *Enstrümental Analiz*, 7. Baskı, s:1115-1119, 1177-1190, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Habashi, F., 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume II, Wiley-Vch, Germany.
- Harris, D.C.,1995. Quantitative Chemical Analysis 4th Edition.
- Harris, R., 1996. Editor. Haris R., Ascorbic Acid, *Subcellular Biochemistry*, (25): Springer.
- Herrick, G.T. ve Andrew, J., 1990. Patterns of Trace Metal Concentration and Acidity in Mountain Forest Soils of Northeastern U.S. *Water-Air-Soil Pollution* , 53, 151-7.
- Johnson, E.L. ve Stevenson, R. 1978. Basic Liquid Chromatography; Varian Associates: Palo Alto, CA, s 1-6.
- Jornat, Oskar, Trank, Stranice, N.P. ve Cesky, T., 1977. Zinc Emission and Their Unfavorable Effect on Plant Production and Crop Quality. *Cristota Ourdusia*, 3.10.

- Kabata-Pendis ve Pendias, H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press New York, 1, 30.
- Kabata-Pendias, A. 2010. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC pres.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2007. Metallerin Çevresel Etkileri –I. (erişim adresi: www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, erişim tarihi:(22.06.2016).
- Kalagbor, I.A., Naifa P.B., Umeh, J.N., 2014. Analysis of Heavy Metals in Four Fruits From Sii and Zaakpon Communities in Khana, Rivers State. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, Volume 4, Issue 5.
- Kalaycıoğlu, L., Serpek, B., Nizamlıoğlu, M., Başpınar, N. ve Tiftik, A.M., 2006. *Biyokimya*, 3. Baskı, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara.
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö. ve Timur, S., 2007. Metallerin Çevresel Etkileri –II. (erişim adresi: www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, erişim tarihi:(22.06.2016).
- Kayaalp, O., 2000. *Rasyonel Tedavi Yönünden Tıbbi Farmakoloji* 1.cilt. 9.baskı. Ankara: Hacettepe TAŞ. s.718.
- Kılıçel, F., 1992. Çinkur Çevresindeki Topraklarda Ağır Metal Kirliliğinin A.A.S. Yöntemi İle Tayini, (*Yüksek lisans tezi*), E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Küchler, W. ve Verlag, C. H., 1986. *Chemische Technolog*, Band 4, Wien, ISBN 3-446-13182-5.
- Lu, Y., Guo, Y., Feng, H., Chen, C., Jia, C. ve Xiong, F., 2013. Heavy Metal Concentrations in Soil and Agricultural Products Near an Industrial District, Pol. J. Environ. Stud. Vol. 22, No. 5, 1357-1362
- Mertz, W., 1987. “Trace Elements In Human and Animal Nutrition-Fifth Edition”, Vol. 1, *Academic Press*,
- Milberg, R.P., Logerwerff, John, V., Browes, Donald, L, Biersdoref, ve George, T., 1980. Soil Lead accumulation alongside a newly constructed roadway. *J. Environ.Qual.*, 9, 6-8.
- Mosquera, L.M.E. ve Carral, C.M.E., 2000. Use of Dairy-Industry Sludge as Fertiliser for Grasslands in Northwest Spain, Heavy Metal Levels in the Soil and Plants. *Resources Conservation and Recycling*. 30, 95-109.
- Munir S, Shah A, Rauf A, Badshah A, Hussain H, Zia-ur-Rehman, Ahmad Z. 2013. Redox behavior of juglon in buffered aq.: *Ethanol Media, Comptes Rendus Chimie*, 16, 1140-1146.
- Omer, M.B., 2015. Assessment of Some Heavy Metals in Fruit from Local Market in Khartoum State, *Al-Neelain University Sudan Academy of Sciences (SAS) Atomic Energy Council*, A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of

Requirements for the Degree of M.Sc. in Nuclear Sciences & Technology,
Hartum.

Özbek, T., 1993. Toprak Bilimi. *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fak.*, No:458, Adana. 225.

Padayatty, S. J., Katz, A., Wang, Y., Eck, P., Kwon, O. ve Lee, J., 2003. Vitamin C as An Antioxidant: Evaluation of Its Role in Disease Prevention, *J Am Coll Nutr.* 22(1), 18–35.

Radwan, M.A. ve Salama, A.K., 2006. Market Basket Survey for Some Heavy Metals in Egyptian Fruits and Vegetables, *Food and Chemical Toxicology*, 44, 1273–1278

Roberts. S.,1994. The Encyclopedia Americana, *International Edition*, Volume 13.

Robinson, J.C., 1996. Bananas and Plantains. In Crop Production Science in Horticulture Series, CAB International, , Wallingford, UK. p.238.

Salihu, S.O., Jacob, J.O., Kolo, M.T., Osundiran, B.J. ve Emmanuel, J., 2014. Heavy Metals in Some Fruits and Cereals in Minna Markets, *Pakistan Journal of Nutrition* 13(12), 722-727.

Salleh, N.B., 2009. Determination of Heavy Metals in Fruits from a Farm and Town Markets, *Universiti Malaysia Sarawak Faculty of Resource Science and Technology, Bachelor of Science with Honours (Resource Chemistry)*, Sarawak.

Sibley, S.F., 1986. “Cobalt”, *www.usgs.gov*.

Skoog, D. A., West, D. M. ve Holler, F.J., 1991. Analitik Kimya Temelleri, s. 87, 90-91, Ankara.

Skoog, D., Holler J. ve Niemann T., 1998. Enstrümantel Analiz İlkeleri, s: 498-531, 702-716, 725-768, *Bilim Yayıncılık*, Ankara.

Skoog, D.A., Nieman, T.A. ve Holler, F.J., 2007. Principles of Instrumental Analysis 5th Edition.

Thomas, L.C., 1980. *Toxic Metals and Their Anlaysia*. Heyden and Son Ltd.

Wall, M.M., 2006 *Journal of Food Composition and Analysis* 19, 434–445.

Welz, B., 1985. Atomic Absorption Spectrometry. *Federal Republic Of Germany*, 43-44, 69-75, 294- 295, 353-354, Weinheim, Germany.

Yıldız, N., 2004. Toprak ve Bitki Ekosistemindeki Ağır Metaller. ZT-531. Yüksek Lisans Ders Notları. Erzurum.

Yılmaz, E. ve Özkan, E., 2008. Toprakta Bulunan Zn, Cu, Pb Ve Cd Metallerini 4-Morfolinoasetofenon Tiyosemikarbazonla Ekstrakte Ettikten Sonra ICP-AES ile Tayini, *Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi*, sayı: 25, sayfa 1-19.

Yousaf, M.S., Yusof, S., Manap, Y.B.A. ve Aziz, S.A., 2006. Physico Chemical, Biochemical and Sensory Characteristics of Berangan and Mas Banana (Musa Sapientum) Cultivars and Their Suitability for Value Added Processing, *Journal of Food Technology*, 4(4), 229-234.

Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ. 1988. Trabzon.

<http://www.cda.org>.

<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf>.

<http://www.inchem.org>.

<http://www.msceast.org>.

<http://www.osha-slc.gov/SLTC/cadmium>.

<http://www.tarim.gov.tr>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Süleyman KILINÇ
Doğum Tarihi ve Yeri: 20.02.1978 / YEŞİLKÖY
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : Almanca
Telefon : 0 533 655 62 11
e-mail : incecumtr@hotmail.com

Eğitim:

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü	1999
Lise	Aksu Öğretmen Lisesi	1994

İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
1999-2014	İncecum Belediyesi	İşçi, Memur, Yönetici
2014-	Alanya Belediyesi	Memur, AR-GE Birimi