

**T.C
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAMSUN ÇEVRESİNDE YETİŞEN
BAZI YEŞİL BİTKİLERDEKİ
AĞIR METALLERİN TAYİNİ**

AYTÜL GÜNEŞ TANAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Ş. Fatma AYGÜN
SAMSUN 2006**

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından/...../..... tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim dalında **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof. Dr. A. Nur ONAR

Üye :Doç. Dr. Ş. Fatma AYGÜN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÖZDENER

ONAY :

Yukarıdaki bilgilerin adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. A. Nur ONAR

SAMSUN ÇEVRESİNDE YETİŞEN BAZI YEŞİL BİTKİLERDEKİ AĞIR METALLERİN TAYİNİ

ÖZET

Bu çalışmada ağır metal kirliliğine neden olarak düşünülen etkenlerin minimum seviyede bulunduğu kırsal ve maksimum seviyede bulunduğu yoğun trafik ve endüstriyel etkinliklerin olduğu yerleşim bölgelerindeki bazı sebzelerde (marul, maydanoz, kara lahana ve kırçan) bulunan ağır metal miktarlarının tayin edilmesi amaçlanmıştır. İncelenen sebzeler yıkanıp kurutulup küçük parçalar haline getirildikten sonra, HNO_3 , HClO_4 eklenerek yaş yakma yöntemi uygulanmış ve ağır metal miktarları belirlenmiştir.

Analizler sonucunda bitkilerde bulunan Cu, Mn, Ni, Zn ve derişimleri her bir yeşil bitkiden üçer numune alınarak AAAS ile Pb ise Voltametri ile saptanmıştır. Buna göre kırsal bölgeden alınan maruldaki Cu, Mn, Ni, Zn derişimleri sırasıyla $11,17 \pm 1,62$; $10,17 \pm 3,55$; $10,17 \pm 2,85$; $200,37 \pm 18,59$; $6,13 \pm 0,66$ mg/kg, endüstriyel bölgeden alınan maruldaki Cu, Mn, Ni, Zn ve Pb derişimleri sırasıyla $17,32 \pm 3,2$; $25,43 \pm 4,47$; $23,82 \pm 3,43$; $356,22 \pm 101,13$; $17,57 \pm 1,82$ mg/kg olarak bulunmuştur. Kırsal bölgeden alınan maydanozda aynı metallerin derişimleri sırasıyla $7,81 \pm 1,42$; $7,27 \pm 3,15$; $1,57 \pm 0,31$; $83,61 \pm 23,58$; $6,69 \pm 0,34$ mg/kg, endüstriyel bölgeden alınan maydanozdaki metal derişimleri ise $15,72 \pm 3,93$; $15,71 \pm 6,54$; $7,57 \pm 1,66$; $252,61 \pm 101,44$; $13,39 \pm 2,33$ mg/kg olarak bulunmuştur. Kırsal bölgeden alınan yaprak lahanadaki Cu, Mn, Ni, Zn ve Pb derişimleri sırasıyla $4,17 \pm 1,4$; $8,85 \pm 1,55$; $2,37 \pm 0,56$; $83,63 \pm 24,53$; $3,45 \pm 0,83$ mg/kg, endüstriyel bölgeden alınan yaprak lahanadaki Cu, Mn, Ni, Zn ve Pb derişimleri sırasıyla $10,11 \pm 0,3$; $15,23 \pm 2,32$; $5,65 \pm 1,45$; $293,25 \pm 14,75$; $5,46 \pm 0,75$ mg/kg olarak bulunmuştur. Kırsal bölgeden alınan kırçandaki Cu, Mn, Ni, Zn ve Pb derişimleri sırasıyla $12,27 \pm 4,4$; $9,01 \pm 2,16$; $1,77 \pm 0,89$; $92,61 \pm 11,81$; $0,37 \pm 0,029$ mg/kg, endüstriyel bölgeden alınan kırçandaki Cu, Mn, Ni, Zn ve Pb derişimleri sırasıyla $20,13 \pm 1,66$; $22,01 \pm 9,53$; $8,47 \pm 1,68$; $168,02 \pm 56,6$; $2,95 \pm 1,15$ mg/kg olarak belirlenmiştir.

Yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla çalışmada kullanılan yaş yakma yöntemi sertifika edilmiş referans oryantal tütün yaprağı (CTA-OTL-1) numunesine uygulanmıştır.

Çalışmada sonuç olarak, endüstriyel bölgelerin çevreye ağır metal saldıkları ancak çalışılan bitkilerdeki ağır metal miktarlarının literatür ve resmi değerleri genellikle aşmadığı bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Samsun, ağır metaller, yeşil sebzeler, AAAS

DETERMINATION of HEAVY METALS in SOME GREEN VEGETABLES NEAR SAMSUN

ABSTRACT

In this research, heavy metal contents of some vegetables (lettuce, parsley, kale and kırçan) in rural areas which have the minimum effects to heavy metal pollution and intensive traffic and areas of industrial activities which have maximum effects to heavy metal pollution were determined. Following the washing, drying and cutting the vegetables, HNO_3 and HClO_4 were added and using dry ash method, heavy metal concentrations were determined.

The concentrations of the heavy metals such as Cu, Mn, Ni, Zn were determined by FAAS, but Pb was determined by polarography. In the resulting analysis, the concentration of Cu, Mn, Ni, Zn and Pb in lettuce from rural area were found $11,17 \pm 1,62$; $10,17 \pm 3,55$; $10,17 \pm 2,85$; $200,37 \pm 18,59$; $6,13 \pm 0,66$ mg/kg, and $17,32 \pm 3,2$; $25,43 \pm 4,47$; $23,82 \pm 3,43$; $356,22 \pm 101,13$; $17,57 \pm 1,82$ mg/kg from industrial area respectively. The same metals in parsley from rural area were found $7,81 \pm 1,42$; $7,27 \pm 3,15$; $1,57 \pm 0,31$; $83,61 \pm 23,58$; $6,69 \pm 0,34$ mg/kg, and $15,72 \pm 3,93$; $15,71 \pm 6,54$; $7,57 \pm 1,66$; $252,61 \pm 101,44$; $13,39 \pm 2,33$ mg/kg from industrial area respectively. The concentration of Cu, Mn, Ni, Zn and Pb in Kale from rural area were found $4,17 \pm 1,4$; $8,85 \pm 1,55$; $2,37 \pm 0,56$; $83,63 \pm 24,53$; $3,45 \pm 0,83$ mg/kg and $10,11 \pm 0,3$; $15,23 \pm 2,32$; $5,65 \pm 1,45$; $293,25 \pm 14,75$; $5,46 \pm 0,75$ mg/kg from industrialized area respectively. The results for Cu, Mn, Ni, Zn and Pb in kırçan were found $12,27 \pm 4,4$; $9,01 \pm 2,16$; $1,77 \pm 0,89$; $92,61 \pm 11,81$; $0,37 \pm 0,029$ mg/kg from rural area, and $20,13 \pm 1,66$; $22,01 \pm 9,53$; $8,47 \pm 1,68$; $168,02 \pm 56,6$; $2,95 \pm 1,15$ mg/kg from industrialized area respectively.

The accuracy of the method was tested with certified reference oriental tobacco leaves (CTA-OTL-1).

We conclude that however the industrial areas emit some heavy metals to the environment, but the heavy metal content of the studied vegetables were not exceeded the literature and official values.

Key Words: Samsun, heavy metals, green vegetables, FAAS

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, yardımını, zamanını ve hoş görüsünü hiçbir zaman benden esirgemeyen ve bana her zaman destek olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan danışmanım Sayın Doç. Dr. Ş. Fatma AYGÜN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Polarografik çalışmalar sırasında yardımlarını gördüğüm Sayın Prof.Dr. Necati MENEK'e ve doktora öğrencisi Serpil BAŞARAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana çok büyük desteği olan Sayın Arş. Gör. Başak CANER'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. En zor günlerimde bile fedakarlıktan kaçınmadan her zaman bana destek olan eşim Sayın Arş. Gör. Hasan TANAK'a ve beni bu günlere getirebilmek için yoğun çaba sarf eden anne ve babama teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Kimya Bölümü'nün tüm öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine, teknisyenlerine ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Çinko.....	5
2.1.1. Çinkonun çevresel etkileri ve kullanımı.....	5
2.1.2. Çinkonun insan sağlığına etkileri.....	6
2.2. Bakır.....	10
2.2.1. Bakırın çevresel etkileri ve kullanımı.....	12
2.2.2. Bakırın insan sağlığına etkileri.....	13
2.3. Mangan.....	16
2.3.1. Manganın çevresel etkileri ve kullanımı.....	16
2.3.2. Manganın insan sağlığına etkileri.....	16
2.4. Nikel.....	18
2.4.1. Nikelin çevresel etkileri ve kullanımı.....	18
2.4.2. Nikelin insan sağlığına etkileri.....	19
2.5. Kurşun.....	22
2.5.1. Kurşunun çevresel etkileri ve kullanımı.....	22
2.5.2. Kurşunun insan sağlığına etkileri	23
2.6. Yaprak Lahana.....	25
2.7. Maydanoz.....	28
2.8. Marul.....	30
2.9. Kırçan.....	32
2.10. Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi Hakkında Genel Bilgiler.....	35
2.11. Voltametri Hakkında Genel Bilgi	37
2.11.1. Voltametrik Yöntemler	37
2.11.1.a. Hidrodinamik Voltametri	37
2.11.1.b. Polarografi	38
2.11.2. Modifiye Edilmiş Voltametrik Yöntemler	39
2.11.2.a. Akım Örnekleme Polarografisi.....	39
2.11.2.b. Normal Puls Polarografisi	40

2.11.2.c. Diferansiyel Puls Polarografisi	
2.11.2.d. Hızlı Doğrusal Tarama	40
2.11.2.e. Dönüşümlü Voltametri	41
2.11.2.f. Sinüzoidal Alternatif Akım Polarografisi	41
2.11.2.g. Kare-Dalga Voltametrisi	41
2.11.2.h. Sıyırma Voltametrisi	41
2.12. Gıdalarda Ağır Metal Tayin Yöntemleri	42
2.12.1. Kuru Yakma Yöntemi.....	42
2.12.2. Yaş Yakma Yöntemi.....	43
 3. MATERYAL VE YÖNTEM	44
3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	44
3.2. Kullanılan cihazlar.....	44
3.3. Metal standartlarının hazırlanması.....	44
3.4. Yöntem	45
 4. BULGULAR ve TARTIŞMA	50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
6. KAYNAKLAR	61
7. ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. TÜGSAŞ'ın uzaktan görünüşü.....	1
Şekil 2. KBI'nin uzaktan görünüşü.....	2
Şekil 3. Atmosferik emisyonlar ile bazı iz elementlerin topraklara bulaşması.....	3
Şekil 4. 65 kg bir insan için öngörülen doğal kaynaklardan/besinlerden alınması gereken çinkonun dağılımı.....	7
Şekil 5. Çinko eksikliği ve fazlalığına maruz kalan populasyon yüzdesi...	9
Şekil 6. Bakır eksikliği ve fazlalığına maruz kalan populasyon yüzdesi....	15
Şekil 7. Yaprak lahanası bitkisi.....	26
Şekil 8. Maydanoz bitkisi.....	29
Şekil 9. Marul bitkisi.....	31
Şekil 10. Kırçan bitkisi.....	33
Şekil 11. Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	36
Şekil 12. Oyuk katot lambası.....	36
Şekil 13. 1M HCl(B)ve 1M HCl içerisinde $5 \cdot 10^{-4}$ M Cd^{2+} (A) için polarogramlar	39
Şekil 14. Samsun ili ve ilçelerini gösterir harita.....	45
Şekil 15. Standart ekleme ile maruldaki bakır kalibrasyon grafiği.....	46
Şekil 16. Standart ekleme ile maruldaki mangan kalibrasyon grafiği.....	47
Şekil 17. Standart ekleme ile maruldaki nikel kalibrasyon grafiği.....	47
Şekil 18. Standart ekleme ile yaprak lahanadaki çinko kalibrasyon grafiği.....	48
Şekil 19. Kırsal ve endüstriyel bölgelerden alınan marulda metal derişimleri.....	52
Şekil 20. Kırsal ve endüstriyel bölgelerden alınan maydanozda metal derişimleri.....	52

Şekil 21. Kırsal ve endüstriyel bölgelerden alınan yaprak lahanada metal derişimleri.....	53
Şekil 22. Kırsal ve endüstriyel bölgelerden alınan kırçada metal derişimleri.....	53

TABLOLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1. Çinko için günlük referans değerler (mg/gün)	10
Tablo 2. Bir porsiyon taze, pişirilmiş yaprak lahananın besin içeriği	26
Tablo 3. Yaprak Lahananın mineral içeriği	28
Tablo 4. Bir porsiyon maydanozdaki besin içeriği	29
Tablo 5. Bir porsiyon maruldaki besin içeriği	32
Tablo 6. Kırçanın kimyasal içeriği.....	34
Tablo 7. Cu, Mn, Ni, Pb, Zn metalleri için gözlenebilme ve tayin sınırı	49
Tablo 8. Tekkeköy Aşağıçinik (kırsal bölge) sebzelerindeki metal derişimleri (mg/kg) (n=3)	51
Tablo 9. Tekkeköy merkez (endüstriyel bölge) sebzelerindeki metal derişimleri (mg/kg) (n=3)	51
Tablo 10. Voltametre ile belirlenen Pb derişimleri (n=3)	51
Tablo 11. Sertifika edilmiş standart oryantal tütün yaprağında metal tayini	54
Tablo 12. Gıdalarla insan vücuduna alınan günlük ortalama eser element miktarı (µg/kişi)	55
Tablo 13. Bazı Metallerin Sınır Standart Seviyeleri	55
Tablo 14. Ağır metallerin risk seviyeleri (mg/kg/gün)	55
Tablo 15. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen metal derişimleri	56

1. GİRİŞ

Samsun yüksek turizm potansiyeli, yerleşimi, üretim alanları ve ekonomisi ile Karadeniz Bölgesinin en gelişmiş şehri durumundadır. Şehir her geçen gün endüstriyel açıdan gelişme göstermektedir ve kamuya ait 4 adet Sanayi Tesisleri bulunmaktadır. Bunlar Samsun Karadeniz Bakır İşletmeleri (KBİ), Gübre Sanayi A.Ş. (TÜGSAŞ), Sigara fabrikası ve Çarşamba şeker fabrikasıdır. Ayrıca il merkezinde 5, ilçelerde 11 adet olmak üzere toplam 16 küçük sanayi sitesi bulunmaktadır. İl genelindeki sanayi sitelerinde toplam işyeri sayısı 5279'dur. Bu büyük sanayi kuruluşlarından en büyük iki tanesi, TÜGSAŞ ve KBİ Tekkeköy ilçesinde, Samsun-Ordu karayolu üzerinde il merkezine 14 km uzaklıkta yer almaktadır. Bu iki endüstriyel işletmenin dış görünüşleri Şekil 1 ve Şekil 2 de verilmektedir [1].



Şekil 1. TÜGSAŞ'ın uzaktan görünüşü



Şekil 2. KBI'nin uzaktan görünüşü

Endüstriyel İşletmeler; gaz, parçacık emisyonu, atık sular ve katı atıklar üretmektedir. Bunlar hava, su ve toprak sistemlerinde birikmektedirler. Endüstriyel işletmelerin çeşitli şekillerde ürettikleri atık ürünler içerisinde, önemli düzeylerde ağır metaller ve iz elementler bulunmaktadır. Endüstriyel işletmelerin baca emisyonlarından başlıca; kükürt dioksit, azot dioksit, hidrojen florür, klorür, etilen, ozon gibi gazların yanı sıra, ağır metaller gibi kirleticiler yayılmaktadır [1].

Endüstriyel İşletmelerden çevreye yayılan ağır metal kirliliği Şekil 3. de gösterilmektedir [1].

Şekil 3. Atmosferik emisyonlar ile bazı iz elementlerin topraklara bulaşması

Özkütlesi 4' ten büyük ve atom ağırlığı 63,546 'dan 200,590 'a kadar olan metaller ağır metal denmektedir. Bu metaller hava, su ve toprak yoluyla bitki, sebze ve meyvelere işleme esnasında ulaşp kirliliğe sebep olabilir [2].

Ağır metaller, mineral maddelerin doğal kaynaklarından çıkarılma, işlenip dağıtılma aşamasında ve birçok etkenle (hava, su ve özellikle de alınan besinlerle) birlikte canlı bünyesine girdiğinde ona zarar veren metallerdir.

Bu metallerden bazıları, kobalt, bakır, mangan, çinko gibi, sağlık için gerekli [3], fakat kadmiyum, nikel, kurşun, arsenik gibi metaller ise kanserojen etkiye sahiptir [4]. Çinko, bakır, nikel ve mangan gibi ağır metallerin fazlalığı bitkilerde demir esikliği oluşturabilir ya da bu eksikliği tetikleyebilir [5].

Ağır metaller geniş oranda yerkabuğuna ve okyanuslara yayılmış olup bütün bitki ve hayvan organizmalarında bulunur. Dolayısıyla da yiyeceklerimizdeki varlığı kaçınılmaz hale gelmiştir.

Yer kabuğundaki bolluğu binde birden daha az olan metaller eser (iz) elementler denir (Yer kabuğu yeryüzünden 30 km kadar derine inen bir tabakadır). Yer kabuğunda en çok bulunan element oksijendir ve derişimi en az bulunan altının derişiminin 100 milyon katıdır.

Eser elementlerin bazıları, bakır, nikel, krom, demir vb. düşük derişimlerde bütün yaşam türleri için gereklidir. Fakat gerekli olduğu belirtilen bu metallerin yüksek derişimleri ile kurşun, kadmiyum, cıva gibi ağır metallerin düşük derişimleri bile toksik özellik gösterir ve metabolik anormalliklere sebep olur.

Bu çalıřmada ađır metal kirliliđine sebep olarak dűřűnűlen etkenlerin minimum seviyede bulunduđu kırsal kesimlerdeki ve maksimum seviyede bulunduđu trafik ve endűstriyel etkinliklerin yođun olduđu bűlgelerdeki marul ve maydanoz gibi genel bitkilerin yanı sıra Karadeniz bűlgesine has olan kara lahana ve kıran bitkilerinde bulunan ađır metal miktarlarını alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) ile belirleme amaçlandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Çinko

Kompleks cevherlerden yapılan bakır bazlı alaşımların üretiminde ortaya çıkmasına rağmen, metalik çinkonun üretimi hakkında kesin bir bilgi mevcut değildir. M.Ö. 1000 yıllarında Çinlilerin ve 14. yy da Hindistanlıların metalik çinko ürettikleri ileri sürülmektedir.

Avrupa'da Löhyenns ilk kez Goslar da metali bulmuştur (1617) ve muhtemelen ismini de vermiştir. İlk çinko üretimi destilasyonla yapılmış ve işletme 1743' de Bristol' de açılmıştır. Miktar olarak en çok üretilen 3. renkli metal olan çinkonun yeryüzündeki ortalama derişimi 70 ppm' dir. Toplam rezerv 180x106 ton olarak tahmin edilmektedir [6].

2.1.1. Çinkonun kullanımı ve çevresel etkileri

Çinko demir konstrüksiyon malzemelerinininkine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak kullanılır [6].

Çinko metali ve birçok bileşdiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{2+} yüzünden değil anyonik CrO_4^{2-} bileşeni sebebiyledir [6].

Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süre ZnO buharı soluyanlarda "Çinko-Ateşi" olarak

adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ve belirtiler herhangi bir yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur. Akut zehirlenme belirtileri sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklinde ortaya çıkar. Aşırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik (zayıf) ve yazmada zorluk çekme gibi semptomlar gözlenir. İşyerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; 10 mg/m^3 eşik sınır değeri/zaman ağırlıklı ortalama (ESD-ZAO) ve çinko oksit dumanı için izin verilen değerler ise 5 mg/m^3 ESD-ZAO ile 10 mg/m^3 Eşik Sınır Değer- Kısa Süreli Maruziyet Sınırı (ESD-KSMS)'dir [5].

Diğer taraftan, çinko insanlar ve tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve yaşamsal elementlerden biridir (günlük doz 10 - 20 mg). Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi ve karbohidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik işlemler için gereklidir. Alkol dehidrojenazı, karbonik anhidraz ve karboksipeptidaz gibi 70' den fazla metaloenzim fonksiyonu için ko-enzim bileşeni olarak gereklidir. Fizyolojik miktarlardaki çinko Cd, Hg, Pb ve Sn gibi diğer ağır metal iyonlarının zehirleyici etkilerini azaltmaktadır [6].

2.1.2. Çinkonun insan sağlığına etkileri

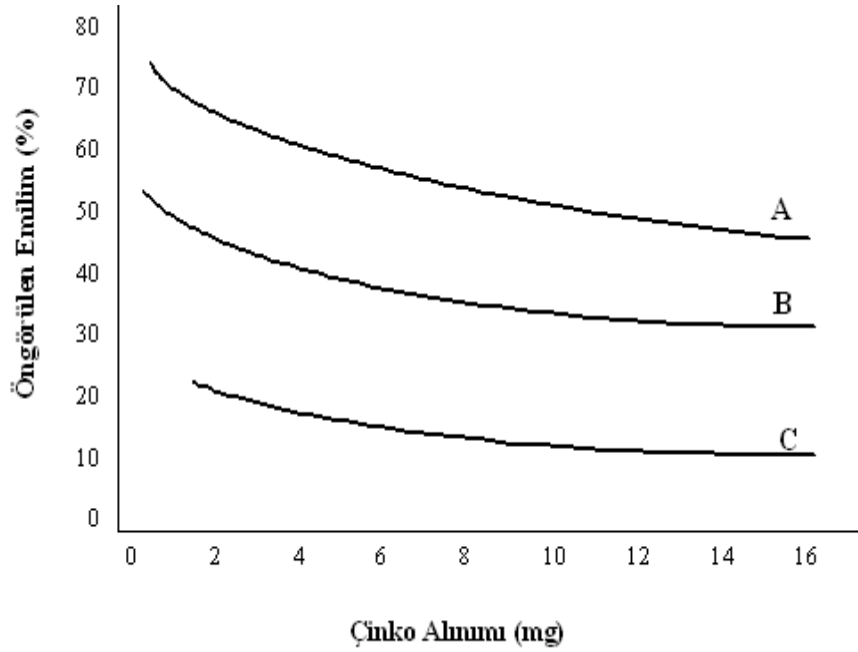
Vücuttaki pek çok fonksiyonda görev alan çinko, vücuttaki her hücrede bulunur. Çinko günlük anlamda alınması gereken bir mikro kimyasaldır.

RNA ve DNA oluşumu ve proteinlerin enerjiye dönüştürülmesi için çok önemlidir. Özellikle kalp, beyin ve üreme sistemi çinkoya ihtiyaç duyar. Zihinsel fonksiyonlarda, vücudun kendi kendini iyileştirmesi ve yenilemesi gereken durumlarda, kanın stabilizasyonunda, vücuttaki alkali dengesinin korunmasında önemli roller üstlenir. Vücuttaki yoğunluğu demirden sonra en fazla olan ikinci madde olan çinko, büyümenin ve cinsel gelişimin normal olmasını, yaraların iyileşmesini sağlar. Vücudumuzda en çok erkeklerde prostat bezinde bulunur. Her iki cinste de bulunduğu diğer dokular göz retinası, kalp, dalak, deri, beyin ve böbrek üstü bezidir. Dışkı ile atılır. Az miktarda idrar ile de atılabilir. Ter ile doğal olarak kaybolur [7].

Çinko yetersizliği, gelişim bozuklukları, cinsiyet ve iskeletin gelişmemesi, kol ve bacak gibi uzuvlarda ve açık yerlerde deri iltihabı, ishal, kellik, iştah azalması ve davranışlarda değişikliklere yol açmaktadır [6].

Çinko kan harici dokularda ve vücut sıvılarında rastlanan en yaygın metal iyonudur. 70 kg ağırlığında bir insanın kanında 2,3 g çinko bulunmaktadır. Bu miktarın % 64'ü kaslarda ve % 28'i de kemiklerde bulunmaktadır. En yüksek çinko derişimleri üretken organlarda, özellikle prostat bezlerinde (87 µg/g yaş ağırlık) görülmekteyken tüm vücuttaki ortalaması 33µg/g yaş ağırlıktır [6].

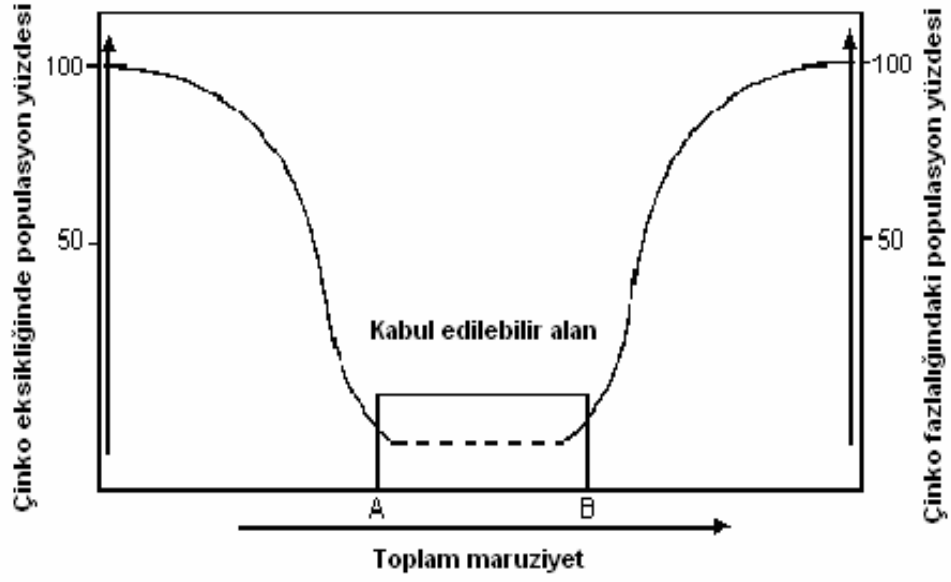
65 kg bir insan için öngörülen doğal kaynaklardan/besinlerden alınması gereken çinkonun dağılımı Şekil 4' te verilmektedir [6].



Şekil 4. 65 kg bir insan için öngörülen doğal kaynaklardan/besinlerden alınması gereken çinkonun dağılımı (%). **A:** yüksek oranda çinko içeren (et, balık v.b. % 50-55), **B:** orta seviyede çinko içeren (süt, sebze v.b. % 30-35), **C:** Az oranda çinko içeren (pirinç, buğday, baklagiller v.b. %15)

Alkol dehidrogenaz enziminin yapısına girerek içki ile alınan ve ayrıca vücuttaki kimyasal olaylarla oluşan alkolü etkisizleştirir. A vitamini fonksiyonlarında etkilidir. Deri sağlığına yararlıdır. Deri hücrelerinin üremesine, yağ bezlerinin çalışmasına ve kollajen dokuya etki eder. Böylelikle hem cildin sağlığının korunmasına hem de yanık gibi nedenlerle oluşan hasarların tamir edilmesine yardımcı olur. Enerji üretiminde ve fosforun kemiğe tutunmasında etkilidir. Kemik ve dişlerin yapısında rol alır. Antioksidan özelliği ile hem hücreleri serbest radikallerden korur, hem de hücre zarı ve fonksiyonlarına yardım eder. Bağışıklık sistemine oldukça büyük destek verir. Kış aylarında soğuk algınlığı ve gribe karşı oldukça etkili olan çinko, bakterilere ve virüslere karşı direnci artırır, dış enfeksiyon etkenlerine karşı antikor üretimine katkıda bulunur. Aşıların etkilerini göstermesinde yardımcıdır. A vitamininin kimyasal bileşimini harekete geçirir ve mikrop öldürücü etkisi vücuttaki aknelerin kaybolmasını sağlar. Hücre yenilenmesinde payı olduğu için cildi güzelleştirerek el tırnaklarını sertleştirir, nörodermitisi ve uçukları hafifletir. Ayrıca saç dökülmesi üzerinde olumlu etkileri vardır.

Hücre büyüme ve bölünmesi, seksüel olgunlaşma ve üreme, karanlığa adaptasyon ve gece görme, yara iyileşmesi, vücut bağışıklığı, tat ve muhtemelen koku alma duyusunun tamlığı gibi fizyolojik fonksiyonların gerçekleşebilmesi için vücudumuz çinkoya bağımlıdır. Çocukların büyüme ve gelişmelerinin desteklenmesinde, bağışıklık sistemlerinin güçlendirilmesinde, akut alt solunum yolu enfeksiyonlarının önlenmesinde kullanılır. Ayrıca çocuklarda çinko takviyesi gustin enzimi üzerindeki etkileri ile tat alma duyusunu arttırmakta ve iştah arttırıcı etkisini göstermektedir [7]. Çinko en fazla dana karaciğerinde, ıspanak (pişirilmiş ve tuz eklenmiş) ve mantarda bulunur. Taze, yenilebilir besinlerin 1 porsiyonunda bulunan çinko miktarı 10 -150 mg/kg arasında değişmektedir. Genel olarak et, yumurta ve günlük ürünlerde, bitkilerden daha fazla çinko bulunduğu görülmektedir. Ciğer, ortalama 44–84 mg/kg çinko içeriği ile oldukça zengin bir çinko kaynağıdır [8]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından yiyecekler için izin verilen çinko seviyesi 60 mg/kg'dır [7]. Çinko metalinin fazlalığı kadar eksikliğinin de sorun olduğunu Şekil 5'de görebiliriz.



Şekil 5. Çinko eksikliği ve fazlalığına maruz kalan popülasyon yüzdesi. Çinko alımı A'nın altına düştükçe çinko eksikliği, B'nin üzerine çıktıkça zehirlilik etkisi artar.

Çinko metali alımının bazı ülkelerde ve WHO tarafından belirlenen günlük referans değerler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çinko için günlük referans değerler (mg/gün)

Yaş	İngiltere	Amerika	WHO	Avrupa
Çocuk				
0 – 3 ay	4,0	5,0		
4 – 6 ay	4,0	5,0		
7 – 12 ay	5,0	5,0	5,6	4,0
1 – 3 yaş	5,0	10,0	5,5	4,0
4 – 6 yaş	6,5	10,0	6,5	6,0
7 – 10 yaş	7,0	10,0	7,5	7,0
Erkek				
11 – 14 yaş	9,0	15,0	12,1	9,0
15 – 18 yaş	9,5	15,0	13,1	9,5
19 – 50 yaş	9,5	15,0	9,4	9,5
Kadın				
11 – 14 yaş	9,0	12,0	10,3	9,0
15 – 18 yaş	7,0	12,0	10,2	7,0
19 – 50 yaş	7,0	12,0	6,5	7,1

2.2. Bakır [6]

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 kullanılmıştır. 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 ülkeler

olmak üzere yaklaşık 650x106 ton olarak tahmin edilmektedir. Yıllık üretim miktarı, 14 milyon ton (2001 yılı) civarındadır .

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. 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 vd.) değişik amaçlı kullanılmaktadır. Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır derişimi 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. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır derişimi 5 to 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.

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 kullanılır. Örneğin % 1 - 20 arasında CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı “Bordo-Karışımı” olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. 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 bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır. Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortalama 50 – 120 mg bulunan bakır, amino asitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki tepkimelerinin vazgeçilmez ögesidir. Bir çok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir.

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır içeren maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir [7]. Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LDLo, 100 mg/kg' dır, ancak 600 mg/kg' a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için MAK ve TLV değerleri 1 mg/m³'dür. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamamanın artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12mg/gün, erkeklerde 10mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür.

2.2.1. Bakırın çevresel etkileri ve kullanımı

İlk olarak 1870'lerde kanda bulunan normal bir bileşen olarak tanınmıştır, eser bir element olup metabolizmamızda önemli bir role sahiptir. Dünya çapında yılda yaklaşık olarak 15.10⁶ ton bakır kullanılmaktadır. Bunun üçte biri geri

dönüşümlü metallerden, kalan kısmı ise madenlerinden ve çıkarılan bakırın işlenmesinden elde edilir. Dayanıklılığı, dövülebilirliği, elektrik ve termal iletkenliği gibi özellikleri bu yüksek kullanım oranını belirleyen faktörlerdir [9].

Dünyada en geniş bakır kullanımı elektrik telleri, kabloları ve diğer elektrik uygulamalar içindir. Bu da toplam yıllık bakır üretiminin % 65'ine bedeldir. Bakır, çatı yapımı, yağmur suyu malzemeleri, kaplama ve araç radyatörlerinde geniş kullanım alanına sahiptir. Bakırın % 15'i binalarda ve inşaatlarda kullanılır, örneğin, sıhhi tesisatçılıkta, mimari uygulamalarda, yağmur suyuna karşı konulan sac örtülerde. Geri kalan % 20 ise taşıma araç gereçlerinde, klima, buzdolabı, aydınlatma vb. için kullanılır [8].

Tarımda bakır bileşikleri, özellikle de bakır sülfat, mantar ilacı, böcek ilacı, algisitlerde, hayvan yiyeceklerinde ek besin olarak ve gübrelerde kullanılır.

Bakır sülfat dünya çapında, belediyelere ait depolarda oluşabilecek algleri engellemek ve yok etmekte, toprak sulama araçlarında, yüzme havuzlarında ve endüstriyel soğutma sistemlerinde kullanılır. Ayrıca hayvan besinlerinde gelişmeyi hızlandırıcı ve katkı maddesi olarak ve kümes hayvanlarında meydana gelebilecek hastalıkların kontrolü için kullanılır [8].

Bakır, ilaçlarda pek kullanılmaz fakat diş hekimliğinde kullanılan metalik amalgamların, özellikle civa amalgamları, önemli bir bileşenidir. Ayrıca kadınlara kullanılan spirallerin (intra uterine device) yapımında kullanılır [8].

2.2.2. Bakırın insan sağlığına etkileri

Bakır, demir ve çinkodan sonra vücudumuzda en fazla bulunan üçüncü eser elementtir. Bakır, insan vücudunda yaklaşık 100–150 g kadar bulunur. Bunun %10' u karaciğer ve beyinde, geri kalanı ise kanda toplanmaktadır. Bakır, kanda hem plazmaya hem de alyuvarlara dağılmıştır. Demir ile beraber kandaki hemoglobinleri meydana getirirler. Kan için gereken hemoglobin yapımına etkisinin yanında başka işlevleri de vardır. Bunun da çoğu karaciğer ve beyindedir. Karaciğerde depolanan bakır, vücut dokusunun yeniden oluşması için gerekli enzimlerin yapımında oldukça önemli bir rol oynar. Hemoglobine bağlı demirin korunması ve vücuttaki C vitamininin kullanılabilmesi için gereklidir. Yeni doğmuş bir bebeğin karaciğerinde çok

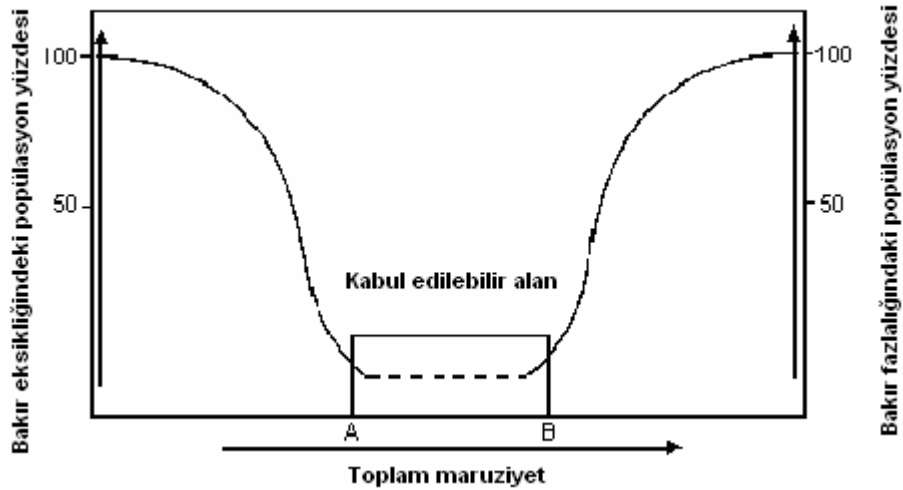
yoğun olarak bulunurken 10 yaşına geldiğinde erişkinlerle aynı orana ulaşmaktadır.

Bakır ayrıca birçok enzimin fonksiyonunu, kalp çalışması, beyin sinirleri ve bağ dokusu için de oldukça önemlidir. Başta SOD olmak üzere birçok enzim için önemli rol oynar, ayrıca tirozinin saç ve deriye renk veren melanine dönüşümünü sağlar. İyi bir iletken olan bakır, bu özelliği ile elektrik akımına dayalı olan sinirlerdeki aktivitelerin gerçekleştirilmesine katkıda bulunur. Histaminaz enzimine olan etkisi ile alerjik olaylarda rol alan histaminin kan düzeylerini ayarlamasına katkıda bulunur. Bunun yanı sıra bazı uzmanlar artan bakır derişiminin, özellikle de çinko eksikliğinde, şizofreni, yüksek tansiyon, kekeleme, bitkinlik, kas ve eklem ağrısı, baş ağrısı, çocuklarda hiperaktiflik, depresyon, uykusuzluk ve bunama gibi rahatsızlıkların da içinde bulunduğu birçok tıbbi probleme yol açacağına inanmaktadır. Doğum sonrası depresyonu da yüksek bakır seviyesi ile ilişkilendirilmiştir. Bunun sebebi ise hamilelik esnasında bakır derişiminin normal seviyesinin iki katına çıkması ve doğumdan sonra bu derişiminin normale dönmesi için üç ay gibi bir sürenin gerekmesidir. Vücuttaki fazla bakır safra yoluyla atıldığı için genellikle bakır zehirlenmesi karaciğer hastalığı olan bireylerde görülmektedir. Bakır içeren her bir enzimin önemli bir görevi vardır. Bakır, demirin kullanımı, serbest radikallerden arınma, kemik ve bağli doku gelişimi ve deri ve saç pigmenti olan melaninin üretimi gibi fizyolojik süreçlerde büyük rol oynar. Son yıllarda beslenme uzmanları bakır zehirlenmeleriyle, bakır eksikliğinden daha fazla ilgilenmişlerdir. Bunun sebeplerinden biri, galvanizli su boruları yerine bakır su borularının kullanımının hızla artması sebebiyle içme sularındaki artan bakır derişimidir. Bakırın fazla miktarda alımı, karın ağrısı ve kramplar, mide bulantısı, ishal, kusma ve akciğer rahatsızlığına sebep olabilir.

Bazı ülkelerde sütü bakır kaplarda kaynatma geleneği vardır. Bu sütlerdeki, bakır miktarının 60 mg/L ye kadar çıktığı belirtilmektedir. Yapılan çalışmalar bakırın süt proteinin en önemli bileşeni olan caseine bağlandığını göstermiştir. Asidik pH larda, casein bu bağlanan bakırı, bakır iyonu olarak salar ve kolayca emilir hale getirir. Yiyecek ve içeceklerde bulunan gerçek bakır

derişimleri, gıdaların yetiştirilme koşullarına (toprak, yüksek oranda bakır içeren gübre kullanımı, su, bakır mantar ilaçları gibi) ve işleme tabi tutulma şekli, özellikle de pH seviyesi ve bakır kapların kullanımı, bakımından ülkeden ülkeye büyük farklılık göstermektedir [8]. Bakır metali için en iyi gıda kaynakları dana ciğeri, mantar, şalgam ve pekmezdır.

Gıdalarda bulunan bakırın alımı ile ilgili olarak WHO evrensel verilerin yetersizliğini belirtmiş (1996) ve Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) araştırmaları sonucu elde edilen verilerle bir özet yapmıştır. Buna göre, bütün IAEA verileri göz önüne alındığında, belirtilen ortalama bakır alımının %10 u, yetişkinler için alınması önerilen ortalama günlük bakır değeri olan 1,2 mg'ın altında olduğu, %25 inin ise ortalama bakır değeri olan 1,4 ün altında olduğu belirtilmiştir. Bazı toplumlarda günlük alınan bakır değerinin önerilen değerin 5 katı olduğu gözlenmiş fakat bu alımın yinede bakır alımındaki günlük maksimum sınırı 12 mg aşmadığı belirtilmiştir [8]. Bir dal sigarada bulunan yaklaşık bakır miktarı 0.05 µg dır.dolayısıyla 20 adet sigarada bulunan bakır miktarı 1 µg dır. WHO ve FAO tarafından yiyecekler için izin verilen bakır seviyesi 4 mg/kg'dır [9]. Çinko metalinde olduğu gibi bakır metalinin de fazlalığı kadar eksikliği de zararlıdır. Bu karşılaştırma şekil 6'da görölmektedir.



Şekil 6. Bakır eksikliği ve fazlalığına maruz kalan popülasyon yüzdesi. Bakır alımı A'nın altına düştükçe bakır eksikliği, B'nin üzerine çıktıkça zehirlilik etkisi artar.

2.3. Mangan

Doğal olarak oksit, karbonat ve silikat hâlinde dağılmış olarak bulunan, metalik bir element. En önemli bileşiği MnO_2 , 1774'e kadar bir demir bileşiği olarak biliniyordu. Ancak bu tarihte K.W.Scheele tarafından yeni bir element ihtiva ettiği keşfedildi. 1856 yılına kadar manganın ticari bir önemi yokken, Sir Henry Bessemer tarafından çeliğe bir katkı maddesi olarak katılarak önem kazandı. Aşağı yukarı her bir ton çelik için 7 kg kadar mangan kullanılmaktadır [9].

2.3.1. Manganın kullanıldığı yerler ve çevresel etkileri

Üretilen manganın %90 ı çelik yapımında, kimya endüstrisinde yükseltgen olarak da kullanılan mangan dioksit halinde kuru pillerde kullanılır. Permanganat bileşiği (MnO_4) bileşiği çok kuvvetli bir yükseltgen olduğu için birçok titrimetrik yöntemde ve element analizinde, tıpta kullanılır.

Birçok mangan bileşiği, potasyum permanganat, mangansülfat, mangandiklor gibi gübrelerde, hayvan yemlerinde, ilaçlarda, boyalarda ve küçük miktarlarda da cam ve seramik içeriğinde kullanılır [9].

2.3.2. Manganın insan sağlığına etkileri

Mangan insanlar ve hayvanlar için oldukça gerekli bir eser elementtir. Doku ve kemiklerin oluşumunda, karbonhidrat ve lipid metabolizmasında, iç kulak gelişiminde, üreme fonksiyonlarında gerekli bir eser elementtir [9].

Mangan vücutta birçok enzim sisteminde bulunan eser bir elementtir ve doğada çok miktarda bulunmasına rağmen, dokularımızda sadece eser orandadır. İnsan vücudu toplam 15-20 mg mangan içerir, bunun çoğu kemiklerde, geriye kalanı ise böbrekler, akciğer, pankreas, hipofiz bezlerinde toplanmıştır [10]. İnsan vücudunda bir metaloenzim bileşeni olarak enzim aktive eder. Metaloenzim, yapısında metal iyonu bulunduran bir enzimdir [9].

Mangan biyotin, tiamin, askorbik asit ve kolin gibi bazı önemli besinlerden yararlanmada sorumlu enzimleri aktif hale getirir. Yağ asitleri ve kolesterol sentezinde bir katalizördür. Protein ve karbonhidrat metabolizmasını kolaylaştırır. Seks hormonlarının üretimine katılır ve üreme sağlığını korur. Mangan, ayrıca kemik yapımında önemli olan glikosil transterferazlar ve ksilosil transferazlar diye bilinen enzimleri aktive eder, kemikleri güçlü ve sağlıklı kılar ve tiroksin adındaki tiroid hormonunun yapımında bulunur, tiroid bezinin görevini en iyi şekilde yerine getirmesini sağlar, sinir sağlığını korur ve hücrelerin serbest radikaller tarafından zarar görmesini engeller [9]. Araştırmalar mangan yönünden eksik beslenen kobaylarda zayıf gelişim ve üreme sisteminde bozukluk olduğunu göstermiştir.

Genellikle hayvanlarda görülen mangan eksikliği, K vitamini eksikliği ile birlikte görülür. İnsanlarda mangan eksikliğinden kaynaklanan kesin bir sendrom belirlenememiştir [9].

Çeşitli enzim sistemlerinde önemli role sahip olduğu için mangan eksikliği, birçok fizyolojik süreci etkiler. Deneysel hayvanlarda mangan eksikliği, gelişme bozukluğu, bedensel anormallikler ve karbonhidrat ve yağ metabolizmasında eksikliklere yol açtığı görülmüştür. İnsanlarda, bulantı, kusma, yüksek kan şekeri seviyesi, kurdeşen, saç rengi kaybı, düşük kolesterol seviyesi, üreme sisteminde sorun, baş dönmesi ve işitme kaybına sebep olur. Fakat şunu da belirtmek gerekir ki, mangan eksikliği insanlarda çok nadir görülür, tüketilen gıdalardan özellikle bir şekilde çıkarılmamışsa böyle bir sorun olası değildir. Mangan zehirlenmelerinin çoğu, mangan tozuna maruz kalan çalışanlarda görülmektedir. Bu çalışanlarda Parkinson hastalığına benzer bir sinir sistemi problemi ortaya çıkar. Mangan zehirlenmesi belirtilerinin yüksek miktarlarda mangan alınımında bile ortaya çıkmamasına rağmen, nadir de olsa çok fazla tüketiminde mangan deliliği diye bilinen halüsinasyon, şiddet eğilimi ve çevreye hasar verme şeklinde bir sendrom meydana gelebilir. Aşırı dozda mangan tüketimi güçsüzlük ile bağdaşmıştır. Mangan zehirlenmesi genelde kronik akciğer hastalığı olan insanlarda görülür sebebi ise akciğerin fazla mangani vücuttan atmada önemli bir rol almasıdır.

En iyi mangan kaynakları, hardal yaprakları, yaprak lahana, pazı, ahududu, ananas, marul ve Akçaağaç pekmezidir.

İnsanlar için gerekli minimum mangan değerini belirlemenin zorluğu yanı sıra bir WHO uzman ekibi tarafından yetişkinler için günlük 2-3 mg mangan alımının yeterli olacağı sonucuna varmıştır [7].

2.4. Nikel

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli minerolojist tarafından, gersdorfit ($NiAsS$) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Nikelin başlı başına bir element olduğu 1775’de Torbern Bergman ve arkadaşları tarafından kanıtlanmış ancak 1804’e kadar herhangi bir üretimi yapılmamıştır. İlk saf metal üretimi Jeremias Richter (1804) tarafından yapılmıştır. İlk bulunuşundan sonra uzun bir süre boyunca nikel içeren alaşımlar üretilmiştir. 1830’larda “Alman Gümüşü” olarak bilinen bakır-nikel-çinko alaşımları İngiltere ve Almanya’da büyük miktarlarda üretilmiştir. 1870’de çelik alaşımlandırma elementi olarak önem kazanan nikel daha sonra elektrolitik olarak kaplama teknolojisinin geliştirilmesiyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Toprakta eser element olarak bulunan nikel, demir ve alüminyum silikatların latisinde yer almaktadır. Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama derişimi % 0.008’dir. Toplam rezerv 130×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir [6]. Parlak gümüşümsü sert bir ferromanyetik olan nikel metali nitrik asitte çözünebilirken seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünabilmekte, sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünürlük göstermemektedir.

2.4.1. Nikelin kullanımı ve çevresel etkileri

Nikel; demir üretiminde, diğer metallerin alaşımlarında, metallerin elektrolizle kaplanması katalizör olarak, paranın basılması sırasında, bazı bataryalarda, elektronik aksam bileşimlerinde, propilen ve renkli camların boyanması sırasında kullanılır. Atmosferdeki başlıca nikel oluşum kaynaklarını,

fueloil ve bunun kalıntılarının yakılması, nikel madenin işlenmesi ve rafinerasyonu, belediye atık insineratörleri, kömürün yakılması oluşturur. Kömür yanması ile oluşan nikel sülfat emisyonu, havadaki nikel sülfat emisyonunun %20- 80'ini oluşturur.

Nikelin büyük bir çoğunluğu (% 80), korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır [5]. Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların külleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0 – 0,51 µg/sigara) bulunmaktadır. Derideki etkileşim nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Nikel madenciliği ve ergitme endüstrisinde mesleki maruziyet görülmektedir. Kimyasal endüstride ise nikel elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır [6].

Bazı bitki türleri, örneğin; baklagiller, için yararlı bir element olan nikel, belli bir doz aşımında (0,18 - 5 ppm) zehirleyici olmaktadır [6].

Nikel hem altın için mükemmel bir beyazlaştırıcı olduğu gibi hem de bakır ile birlikte kullanıldığında mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri iyi olan bir alaşım eldesini mümkün kılan önemli bir alaşım elementidir. Kompakt nikel ve nikel alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki nikel ve nikelin kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1 (kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar [6].

2.4.2. Nikelin insan sağlığına etkileri

Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı

ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır. Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar; Kanserojen etki, Solunum sistemine etki ve Dermatolojik (alerjik) etkidir. Kadınlar tarafından sık ve sürekli olarak kullanılan takıların nikel veya nikel alaşımları içermesi nedeniyle özellikle kadınlar nikel alerjisi tehlikesi altındadır. İlk kez 1923 yılında tanımlanan ve 1930 yıllarında araştırılmaya başlanan nikel alerjisi özellikle 1970'li yılların sonlarından itibaren bu alerjinin yaygınlaşarak artmakta olduğunu ve günümüzde bazı araştırmacılara göre kadınlarda % 40, erkeklerde % 5 - 10 seviyelerine ulaştığını ileri sürmektedir. Diğer ilginç bir bulgu ise kulağı delinmiş kişilerde nikel alerjisi görülme sıklığının, kulağını deldirmemiş kişilere nazaran kesinlikle daha yüksek olmasıdır. Aynı etki kulağını deldiren erkeklerde de söz konusudur. Bu nedenle, küpe, kolye, bilezik, saat kayışı gibi deriyle sürekli ve yakın teması olan eşyalarla ilgili olarak Avrupa'da bir takım yasal düzenlemeler yapılmıştır. Örneğin, Danimarka Haziran 1989' dan itibaren, çözünen nikel miktarının $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ hafta değerinden fazla olan mücevherlerin satışını yasaklamıştır. Almanya küpe saplarında nikel kullanımını yasaklamakla beraber diğer ürünlerin satılmasını yanlarında uyarıcı bir etiket bulunması kaydıyla serbest bırakmıştır. İsveç ise küpelerde kullanılabilecek nikel miktarını maksimum % 0,05 ile sınırlandırmıştır.

Nikel; solunum, deriden emilim ve beslenme yoluyla alınır. Havadaki nikel bileşikleri, solunum savunma sistemi ile ilgili olarak; soluk borusu iritasyonuna sebep olmaktadır.

Nikelin deriden alınımı sonucunda alerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Havada bulunan nikel uzun süreli maruziyetin insan sağlığına etkileri hakkında güvenilir kanıtlar tespit edilememişse de; nikel işinde çalışanlarda astım gibi olumsuz sağlık etkilerinin yanı sıra, burun ve gırtlak kanserlerine neden olduğu kanıtlanmıştır. Kanserojen etkisi nedeni ile güvenilirlik sınırının belirtilmesi mümkün değildir. Nikel bileşikleri için çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; nikel bazında $0.015 \text{ mg}/\text{m}^3$ (TWA-8 saat) iken nikel-karbonil için $0.007 \text{ mg}/\text{m}^3$ (TWA-8 saat)'dür. Metalik nikel için TWA değeri $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ve soluma durumunda TLV değeri $1,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 'dür [4].

Besin olarak toplam nikel alınımları, hayvan yiyecekleri veya bitkilerin tükettikleri miktarlara bağlıdır. Günlük nikel alımının yaklaşık yarısı ekmek, içecek ve tahılların tüketilmesiyle olmaktadır. Besinlerin günlük 150 µg' dan az nikel içermesi tavsiye edilmektedir [5]. İngiltere'de günlük değer; yetişkinler için 140-150 µg, çocuklar için 14-250 µg, A.B.D'de 69-162 µg, ve Danimarka'da ortalama 130 (60-260) µg'dır [6].

Nikel miktarı farklı bölgelerde farklı çalışmalarla zaman zaman belirlenmeye çalışılmıştır. Örneğin, 1978 de Ellen ve arkadaşları Hollanda'da EAAS ile gıdalardaki nikel miktarını, kakao ürünleri ve fındık hariç, birçok ürün için 0,5 mg/kg olarak belirlemiştir. Kakao ürünlerinde 9,8 ve fındıkta 5,1 mg/kg' a kadar belirlenmiştir. Pennington & Jones, 1987 de 234 gıda üzerinde ICP-AES ile yaptığı çalışma sonucunda bu gıdaların % 91'inin nikel seviyesini 0,4 mg/kg olarak, % 66,2'sinin nikel seviyesini ise 0,1 mg/kg dan daha az olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu gıdalardan sadece 7 tanesindeki nikel oranı 1 mg/kg'ı aşmıştır.

En yüksek nikel oranına sahip olan gıdalar fındık, çikolata içeren maddeler, konserve yiyecekler ve tahıl ürünleridir. Yiyeceklerin işleme tabi tutulma ve saklanma yöntemlerinin günlük nikel alımına katkısı göz ardı edilemeyecek kadar fazladır. Grandjean (1984) pişirme kapları, mutfak malzemeleri ve su borularının günlük nikel maruziyetine katkısını yaklaşık 1 mg olarak hesaplamıştır ki bu da yiyecek ve içeceklerin barındırdığı nikel oranından çok daha fazladır.

Schroeder ve arkadaşları (1962) Amerikadaki yetişkinlerin ortalama nikel alımını 300-600 µg/gün olarak belirlemiştir, ancak son zamanlarda bu değerler daha düşük olduğu tahmin ediliyor. Myron ve arkadaşları (1978) Amerikadaki 9 çeşit diyeti değerlendirip ortalama nikel alımını 165 µg/gün olarak belirlemiştir. Clemente ve arkadaşları (1980) batı ülkelerindeki normal yetişkinlerin günlük ortalama nikel alımını 200-300 µg/gün olarak belirlemiştir. Fakat yiyeceklerdeki nikel içeriği büyük oranda değiştiği için beslenme alışkanlığına göre günlük nikel alımı oldukça büyük farklılıklar (100-800 µg/gün) gösterir. Smart & Sherlock'un (1987) İngiltere için belirlediği günlük nikel seviyesi bu değerler arasında olup 250-270 µg/gün'dür. Bu değer kullanılan metal kaplardan gelen (tahmini 100

$\mu\text{g/gün}$) nikel miktarını da içermektedir. Yiyeceklerin hazırlanma aşamasında cam kapların kullanıldığında elde edilen nikel seviyesi sadece 140 -150 $\mu\text{g/gün}$ 'dür.

2.5. Kurşun [10]

Kullanılmakta olan en eski metallerden biridir. Simyacılar kurşunu, en eski metal olarak düşünüp Satürn gezegeniyle özdeşleştirmişler ve onun simgesiyle göstermişlerdir. Çanakkale yöresindeki tarihi "Abydos" şehrinde bulunan bir figür M.Ö. 3000 yılına aittir. İlk üretim yapılan kurşun madenlerinden en iyi bilineni Balıkesir'de Balya-Karaaydın madenidir. Mısır'da eski Mısır medeniyetine ait kurşun borular bulunmuş ve kurşun lehimlerin çeşitli alanlarda kullanıldığı saptanmıştır. Finikeliler Kıbrıs, Sardunya ve İspanya'da kurşun madenleri işletmişlerdir. Nabit (doğal) olarak bulunabilen metaller arasında yer alır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO_3) ve anglezit'dir (PbSO_4). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS_2) ile birleşik halde bulunur. Kullanımdaki kurşunun yarısından fazlası geri dönüştürülmüş ürünlerden gelmektedir.

2.5.1. Kurşunun kullanımı ve çevresel etkileri

Sanayiinin vazgeçemediği metallerden birisi olan kurşun piyasada; ham kurşun, rafine kurşun ve antimonlu kurşun olmak üzere üç değişik bazda işlem görür. Kurşun ve ürünlerinin başlıca kullanım alanları şöyle sıralanabilir:

- a** : Akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretimi,
- b** : Kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi, kurşun yünü yapımında,
- c** : Mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,
- d** : Paket mühürü kurşunu, muhtelif ambalaj malzemesi imalatında,
- e** : Matbaa harfleri imalatı ve kalıp yapımında,
- f** : Kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, üstübeç, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde,

g : Aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşim önleyici bloklar, X-ışınlarından korunma amaçlı araç gereçler, lehim olarak, anot olarak, av saçması yapımında kullanılır.

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayii atık sularında da istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 125-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır .

2.5.2. Kurşunun insan sağlığına etkileri

Yiyeceklerin kurşun alımına katkısı yıllardır araştırma konusu olmuştur. Kehoe ve arkadaşları(1933) ilkel veya endüstriyel bütün toplumlarda bütün gıdalarda kurşun bulunduğunu iddia etmiştir. Çeşitli gıdalardaki kurşun derişimleri oldukça farklılık gösterir. Schroeder ve arkadaşları 1961 balık ve deniz ürünleri için bu oranı 0.2-2.5 mg/kg olarak, et ve yumurta için 0-0.37 mg/kg , tahıllar için 0-1.39 mg/kg ve sebzeler için 0 -1.3 mg/kg olarak bulmuştur.

Farklı ülkelerdeki günlük kurşun alımı oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıkların gerçek mi yoksa kullanılan farklı yöntemlerden mi kaynaklandığı henüz bilinmemektedir. Bu farklılıkların çoğu örneklemelerdeki ve kullanılan yöntemlerin yetersizliğinden kaynaklanıyor olabilir. Çalışmaların çok azı yaş, cinsiyet ya da fiziksel aktivite seviyesi hakkında bilgi vermektedir. Bunlar oldukça önemli verilerdir. Sütteki kurşun derişimi özel bir ilgi gerektirmektedir, çünkü süt bebeklerin başlıca besin kaynağıdır. Anne sütündeki

kurşun derişimini Murthy & Rhea 12 µg/litre, Lamm & Rosen ise 5 µg/litre bulmuştur. Hammond & Aronson (1964) inek sütündeki kurşun derişimini ineklerden direk alındığında 9 µg/litre, süt işleme tabi tutulduğunda ise daha yüksek olduğunu belirtmiştir.

Bitkiler direk topraktan bünyelerine kurşun almazlar fakat tasfiyehane kıyılarında yetişen bitkiler oldukça büyük oranda kirlenebilir. Kerin (1972) bu tür bir fabrika yakınlarındaki köylülerin diyetlerini incelemiş ve gıdalardan alınan günlük kurşun derişiminin 670 -2640 µg olduğunu belirlemiştir.

Sularda klinik olaylara neden olacak kadar kurşun bulunmaz. Yalnız metal endüstrilerine yakın sulardaki kurşun derişimi, diğerlerine göre daha yüksektir. Yakın bir geçmişte endüstriyel açıdan gelişmiş Avrupa ülkelerinde kurşun zehirlenmelerine rastlanmıştır ancak yapılan araştırmalar bunun sulardaki kirlilikten değil kullanılan kurşun borulardan ileri geldiğini göstermektedir. Oysa aynı şekilde gelişmiş olan Amerika'da bu tür olaylara hiç rastlanmamıştır bunun sebebi iç tesisatlarında kurşun değil, bakır ve galvanizli demir borular kullanılmasıdır. Kurşunlu sırlarla kaplanmış olan toprak kaplar da bazen zehirlenme olaylarına sebep olmaktadır.

Metal kirlenmesi trafik hacmiyle de ilgilidir. Yakın geçmişte yapılan çalışmalar işlek yollara yakın topraklarda ve bitkilerdeki kurşun kirlenmesinin, bu yollardan uzaklardakinden daha fazla olduğunu ortaya koymuştur.

Yol kenarındaki kurşun kirlenmesinin büyük bir kısmı yüzey kirlenmesi şeklindedir. Böyle kirlenmelerdeki kurşun düzeyi iyi bir yıkama ile yola çok uzak yerlerden alınan bitkilerdeki kurşun düzeyine getirilebilir. Ancak, yola yakın bitkilerin yıkanması, hele etkili bir şekilde yıkanması (kar ve yağmur bir derecede) mümkün olmadığından kurşun, bu otları yiyen hayvanlara (koyun, keçi, inek) geçer ve vücutlarında birikir.

Günlük kurşun alımı yeme alışkanlığı ve suların kurşun içeriğine göre farklılıklar gösterir. Tahminlerin büyük bölümü, yetişkinlerin gıda yoluyla aldıkları kurşun derişiminin yaklaşık olarak 100 µg ile 500 µg arasında olduğu yönündedir. Birçok çalışma günlük kurşun alımını 200–300 µg olarak göstermiştir.

İçme sularındaki kurşun derişiminin tahmini zor olmakla birlikte maksimum 50 µg/litre (kurşun su boruları ve diğer katkılı etkenler varlığında) olduğu bilinmektedir. Bu miktar en yüksek değer olsa da yiyeceklerden bağımsız olarak suda ki kurşunun daha hızlı emildiği ve kandaki kurşun seviyesini oldukça etkiler.

2.6. Yaprak Lahana (*Brassica oleraceae* L. var. *acephala* DC.) [11]

Brokoli ve karnabahar gibi yaprak lahana (karalahana), lahana soyundan gelmektedir. Asya çıkışlı ve bir grup Kelt tarafından Avrupa'ya getirildiği düşünülmektedir. Yaprak lahananın bir fotoğrafı Şekil 7 'de verilmektedir.



Şekil 7. Yaprak lahana bitkisi

Yaprak lahanası sahip olduğu çok az kaloriye rağmen besin değeri oldukça yüksek olan nadir bir sebzedir. Tablo 2.'de yaprak lahanaya ait besin içerikleri verilmiştir. Bir porsiyon taze, pişirilmiş yaprak lahanada 36,4 kalori bulunmaktadır.

Tablo 2. Bir porsiyon taze, pişirilmiş yaprak lahananın besin içeriği

Besin	A vitamini	C vitamini	Mangan	Bakır	Kalsiyum	B ₆ vitamini	Potasyum
Miktar (mg)	9620,00*	53,30	0,54	0,20	93,60	0,18	296,40

* IU

Yaprak lahananın anti kanser bir sebze olması ilk etapta dikkat çekmektedir. İçerdiği organosülfür bileşikler, glikosilatlar ve metil sistein sülfoksitler bitkisel besin araştırmalarının başlıca konusu haline gelmiştir. Bitkilerde glikosilatların 100 den fazla vardır. Bu kadar fazla sayıdaki glikosilatın 10 -15 tanesi yaprak lahanası ve diğer lahanalar türlerinde bulunmaktadır. Bu miktar bile başta göğüs ve rahim kanseri olmak üzere birçok kanser çeşidinin meydana gelme olasılığını büyük oranda azaltır.

Tam olarak yaprak lahananın sülfür içeren bileşiminin kanseri nasıl önlediği bilinmemekle birlikte bazı araştırmacılar içindeki glikosinolatların ve sistein sülfoksitlerin karaciğerdeki toksikliği azaltan enzimleri harekete geçirdiğini söylemektedir. Bu enzimler kinon reduktazları ve glutatyon -S-transferazları olup potansiyel kanserojen maddeleri etkisiz hale getirmeye yardımcı olur.

Dünyanın En Sağlıklı Gıdaları (World's Healthiest Foods) gıda sıralama sisteminde yaprak lahananın A vitamini, C vitamini, B₆ vitamini ve mangan gibi geleneksel besinler açısından mükemmel bir kaynak olduğu belirtilmiştir.

Yaprak lahana beta-karoten içeriğinden dolayı iyi bir A vitamini kaynağıdır ve vücuda girdiğinde beta-karoten A vitaminine dönüştürülebilir. Bir porsiyon yaprak lahana sadece 36,4 kalori içermesine rağmen günlük A vitamini ihtiyacının çoğunu karşılar.

A vitamini ve beta-karoten oldukça önemli iki besindir. Yaşları 45-67 arasında 50 kadın arasında yapılan bir çalışmada A vitamini yönünden en zengin beslenme alışkanlığına sahip kadının % 39 daha az katarakt riski taşıdığı gözlenmiştir.

Eşsiz organosülfür bileşiklerinin yanı sıra yaprak lahana özellikle de lutein ve zeaksantin karotenleriyle de bilinir, Bu karotenler güneş gözlüğü görevi yapar ve gözü yoğun mor ötesi ışıklardan korur. Yapılan bir araştırma, geçmişlerinde yaprak lahana gibi lutein yönünden zengin gıdaları fazla tüketen insanlarda katarakt olma riskinin % 50 daha az olduğu belirlenmiştir.

Kansas Eyalet Üniversitesi'nde Beslenme Bölümü'nden Doç. Richard Baybutt tarafından yapılan bir çalışmada A vitamini, akciğer iltihabı ve amfizem arasındaki ilişkiyi araştırılırken ilginç bir sonuçla da karşılaşmış, sigara dumanında bulunan ve genel bir kanserojen olan benz(a)piren'in A vitamini eksikliğine neden olduğu saptanmıştır. Baybutt'un daha önceki çalışması A vitamini eksikliğinde beslenen farelerde amfizemin ortaya çıktığı görülmüştü. Hayvanlarla yaptığı en son çalışma sadece sigara dumanındaki benz(a)pirenin A vitamini eksikliğine sebep olduğu değil aynı zamanda A vitamini yönünden zengin bir beslenmenin bu problemi önleyebileceğini dolayısıyla amfizemin büyük ölçüde azaltılabileceğini göstermiştir.

Bir porsiyon yaprak lahana vücudun günlük ihtiyacı olan manganın %27 sini karşılar. Yaprak lahana lifli yapısıyla da gayet sağlıklı bir bitkidir. Bir porsiyon yaprak lahana günlük lif ihtiyacının % 10,4 ünü sağlar ki bu lifler yüksek kolesterol seviyesini düşürür ve kan şekeri seviyesini kontrol altında tutar dolayısıyla yaprak lahana diyabetli insanlar için mükemmel bir sebzedir.

Yaprak lahananın mineral içeriği Tablo 3'de verilmiştir[12].

Tablo 3. Yaprak Lahananın mineral içeriği

Mineral	İçerik (mg/g kuru ağırlık)
Ca	19,7 ± 0,6
Mg	2,4 ± 0,4
Na	1,7 ± 0,3
K	13,5 ± 0,7
P	5,73 ± 0,9
Co	0,2 ± 0,0
Cu	5,1 ± 0,1
Fe	72,6 ± 1,3
Mn	53,5 ± 1,9
Zn	39,4 ± 1,2
Al	29,3 ± 0,4
As	0,7 ± 0,2
Ba	15,9 ± 0,0
Cd	0,1 ± 0,0
Cr	2,6 ± 0,5
Pb	0,2 ± 0,0
Li	0,1 ± 0,0
Mo	2,9 ± 0,1
Ni	2,0 ± 0,0
Sr	252 ± 9,1
Ti	0,4 ± 0,0

2.7. Maydanoz (*Petroselinum crispum*) [11]

Maydanoz güney Avrupa Akdeniz bölgesi çıkışlıdır. Yetiştirilmeye başlandığından beri, 2000 yıldır, ilaç niyetine tüketilmektedir. Antik yunanlılar maydanozu inançları için, sportif aktivitelerde kazanan kişileri ve ölülerinin mezarlarını süslemek için kullanmışlardır. Şekil 8'de maydanoza ait fotoğraf verilmiştir.



Şekil 8. Maydanoz bitkisi

Maydanozun sofralarda garnitür olarak kullanımı oldukça eskiye, Antik Roman uygarlığına kadar dayanır. Taze 1,00 ons ($\cong 28,4g$) maydanoz 10,21 kaloriye sahiptir. Tablo 4'te bir porsiyon maydanozdaki besin içeriği verilmektedir.

Tablo 4. Bir porsiyon maydanozdaki besin içeriği

Besin	C vitamini	A vitamini	Demir
Miktar(mg)	37,71	1474,20*	1,76

* IU

Maydanozdaki tatlandırıcılar, özellikle de luteolinin, anti-oksidan görevi gördüğü yani oldukça aktif oksijen içeren molekülleri (oksijen radikalleri) ile birleşir ve hücrelerin oksijen kaynaklı hasar görmesini engellemeye yardımcı olur. Uçucu yağları ve tatlandırıcıları yanında maydanoz birçok hastalığın önlenmesinde önemli üç besini de barındırır, bunlar C vitamini, beta-karoten ve folik asittir. C vitamininin birçok fonksiyonu vardır, vücudun suda çözünebilen başlıca anti- oksidandır, aksi halde tehlikeli serbest radikaller oluşur.

Yüksek oranda oluşan serbest radikal kolon kanseri, diyabet, astım vb. birçok hastalığın meydana gelmesine neden olur. C vitamini bağışıklık sistemi için de gereklidir ve kronik kulak iltihabı ve soğuk algınlığının önlenmesinde rol oynar. Diğer önemli anti-oksidan olan beta-karoten, vücudun yağda çözünebilen bölümünde çalışır. Beta-karotenin önemi yaprak lahana konusunda anlatılmıştı.

En önemli B vitaminlerinden biri olan folik asitin vücudumuzda şüphesiz önemli bir yeri vardır fakat kalp damar sağlığı açısından en önemli görevi homosisteinin iyi huylu moleküllere dönüştürülme işlemine katılımıdır. Yüksek oranda homosistein kan damarlarına direk zarar verebilecek, oldukça tehlikeli bir moleküldür ve diyabet ve kalp hastası olan insanlarda kalp krizi riskini önemli derecede artırır. Vücut sıvısında yoğun olarak bulunduğunda kristalleşebilen ve sağlık problemlerine sebep olabilen okzalit doğal olarak insan, hayvan ve bazı bitkilerde bulunan bir maddedir, maydanoz da bu bitkilerden biridir. Bu yüzden böbrek ya da safra kesesi problemi olan insanlar bu bitkiyi fazla tüketmemelidir. Okzalitler ayrıca vücudun kalsiyum depolamasını da engelleyebilir. Kalsiyum desteği alarak vücuttaki kalsiyum eksikliğini gidermeye çalışan insanlar da maydanoz yemekten kaçınmalıdır.

2.8. Marul (*Lactuca sativa*) [11]

Marul ve salata kelimeleri günümüzde neredeyse aynı anlama gelmektedir, sofralarımızdaki salataların büyük bir oranını marul oluşturur. Yaprakları kırıldığında beyaz, süte benzer bir sıvı ortaya çıktığından marulun

bilimsel adı Latince süt kelimesinden türeyen lactuca sativa dır. Bu süte benzer sıvı marula acımsı bir tat da verir.

Marul doğu Akdeniz ve Batı Asya kökenli bir sebze olup oldukça eski bir geçmişe sahiptir. Antik Mısır mezarlarındaki çizilmiş resimlere göre marulun yetiştirilmesi en az M 4500'lere dayanır. Antik Mısır'lılar ve Roma'lılar marulu hem yemek için hem de tedavilerinde kullanmışlardır. Marul yetiştirmeye 5. yüzyıldan sonra başlayan in'de marul iyi şans anlamına gelir ve doğum günü, yeni yıl ve diğer önemli günlerinde marul servisi yapılır. Kristof Kolomb marulun çeşitlerini 1493'te Kuzey Amerika'ya ikinci seferinde tanıtımıştır. şekil 9'da marul grlmektedir.



şekil 9. Marul bitkisi

Marul besin yönünden oldukça zengin bir sebzedir. Bir porsiyon marul 7,84 kaloriye sahiptir. Bir porsiyon maruldaki besin içeriği Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Bir porsiyon maruldaki besin içeriği

Besin	A vitamini	C vitamini	Mangan	Potasyum	B ₁ vitam.
Miktar (mg)	1456,00*	13,44	0,36	162,40	0,06

* IU

İçeriğindeki C vitamini ve Beta- karoten, marulu kalbin dostu yapar. C vitamini ve Beta- karoten birlikte kolesterolün oksidasyonunu engellemek için çalışır. Kolesterol okside olursa yapışkan bir hal alır ve atardamar çeperlerinde plaklar oluşturmaya başlar. Bu plaklar çoğaldığında kanın akışını engeller ve pıhtılaşmaya dolayısıyla da kalp krizine ve felce sebep olabilir.

Marulun folik asit içeriği de kalp sağlığı için aynı derecede önemlidir. Bu B vitamini vücudun, zararlı bir kimyasal olan homosisteini diğer iyi huylu maddelere dönüştürmesi için gereklidir. Bunun yanı sıra marul iyi bir potasyum kaynağıdır. Birçok araştırma da bunun yüksek kan basıncını düşürdüğünü göstermişti .

2.9. Kırçan (*smilax*)

Dikenli ve tırmanıcı bir bitki olup özellikle Orta Amerika, Meksika ve Brezilya'nın bataklık ormanlarında yetişmektedir. Genellikle kalem kalınlığında, üzeri boyuna buruşuklu, grimsi esmer veya sarımtırak kırmızı renkli çubuklar veya parçalar halindedir. Üzerlerinde yan köklerin artıkları azdır. Kokusuz ve hafif acı lezzetlidir. Halen Avrupa ilaç piyasasında Honduras, Jamaika ve Veracruz olmak üzere üç cins sparna bulunmaktadır. Kırçan bitkisine ait bir fotoğraf şekil 10'da verilmektedir. Nişasta, vezin ve saponin türevlerini taşımaktadır. Terletici, idrar artırıcı, kuvvet verici ve kan temizleyici özellikleri bulunmaktadır. Önceleri frengi hastalığının iyileştirilmesinde kullanıldığı bilinmektedir[13].



Şekil 10. Kıran bitkisi

Kıran bitkisi incelendiğinde zengin bir metal içeriğine sahip olduğu Tablo 6.'da verilmektedir[14].

Tablo 6. Kırçanın kimyasal içeriği

Kimyasal	Düşük (ppm)	Yüksek (ppm)
Alüminyum	157	745
Kül	13230	63000
Beta karoten	8	36
Kalsiyum	626	2980
Krom	0,4	1,7
Kobalt	3	14,2
Yağ	4410	21000
Demir	19	91
Mağnezyum	351	1670
Mangan	1,2	5,7
Fosfor	372	1770
Potasyum	2001	9530
Protein	14700	70000
Saponin	5000	20000
Selenyum	0,7	3,1
Silikon	2	8,8
Sodyum	4,4	21
Nişasta	52500	250000
Steroid saponinler	5000	30000
Tiamin	0,2	0,9
Kalay	4	18
Su		790000
Çinko	0,5	2,6

2.10. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Hakkında Genel Bilgiler [15]

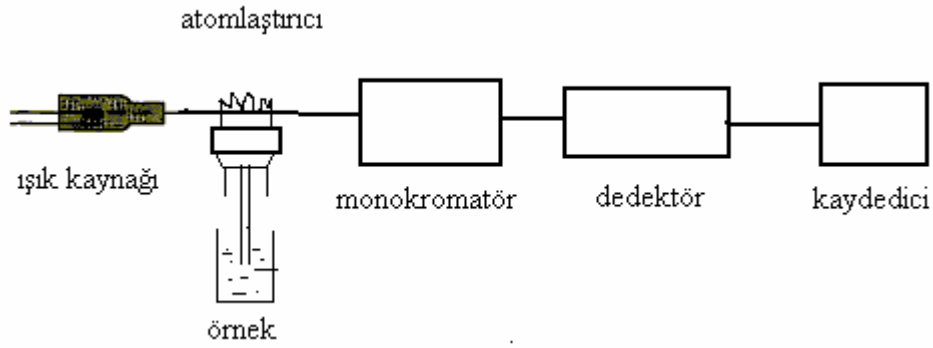
ASS tekniği ile analiz işleminde, aranan elementin çözeltisi (numune) ile o elemente ait standart çözeltilerin absorpsiyonlarının karşılaştırılmasından faydalanılır. Maksimum duyarlığı sağlamak için standartların ve örneğin matriks bileşeninin birbirine uyumlu olması gerekir. Bazı durumlarda matriks maddesinin bileşimi veya derişimindeki kontrol edilemeyen değişimler, örneklerle uyum gösteren standartların hazırlanmasını güçleştirmektedir. Örneği seyrelterek ve skala genişletmesi yöntemini kullanarak bu güçlüklerin azaltılması mümkün olmakla birlikte standart ve örnek arasında yeterli uyum sağlanamadığı durumlarda standart ekleme metodu kullanılır.

Işık saçılma etkisinden veya farklı kompozisyondaki moleküllerin absorpsiyonundan dolayı ortaya çıkan hatalar, standart ekleme yöntemi ile düzeltilemez. Örnek içinde kimyasal engelleme yapabilecek az miktarda maddelerin bulunması bir hata oluşturabilir. Böyle durumlarda büyük bir ayırma tekniği ile veya bazı elementler için hidrüre çevirme, soğuk buhar yöntemi gibi işlemlerle tayin edilecek element matriks ortamından ayrılır. Bu ön ayırma işlemlerinin avantajları şu şekilde sıralanabilir .

- Matriksin uzaklaştırılması ve bozucu etkilerin önlenmesi.
- Eser madde derişimini arttırarak duyarlılığın ve tayin kapasitesinin artırılması.
- Büyük örnek miktarı ile çalışarak numunenin homojan olmayışından gelecek hataların önlenmesi.
- Kalibrasyon işleminde kullanılan standart maddelerin örnek ile aynı tür (uyumlu) olmasını sağlayarak doğruluğun artırılması.

Bu avantajları sağlamak için ön ayırma işlemlerinde genellikle buharlaştırma, iyon değiştirme, çöktürme, adsorpsiyon ve en çok da ekstraksiyon tekniklerinden faydalanılır.

Genel bir atomik absorpsiyon spektrometresi Şekil 11.'de verilmekte olup, ışık kaynağı, atomlaştırıcı monokromatör, dedektör, yazıcı ve kaydediciden oluşur.



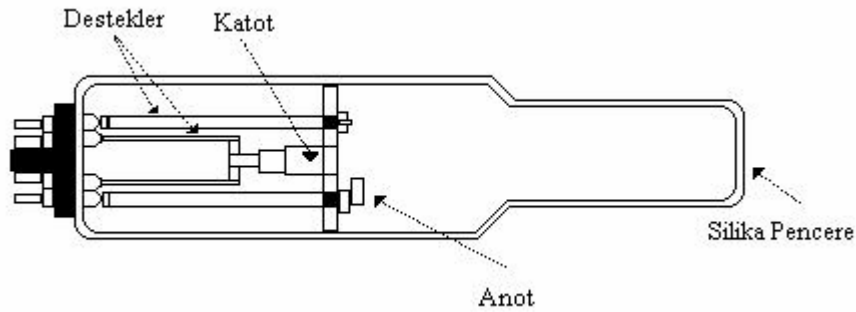
Şekil 11. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Işık Kaynakları

AAS de incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak yerine absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlamaktadır. Bu amaçla değişik ışık kaynakları kullanılmaktadır.

Oyuk katot lambaları

AAS de en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Şekil 12.'de verilmektedir. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir.



Şekil 12. Oyuk katot lambası

Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise genellikle tungsten veya nikel bir teldir. Lamba düşük basınçta argon veya neon gazı ile doldurulmuştur ve elektrotlar arasında yeterli gerilim uygulanarak 1 ila 50 mA lik bir akım oluşturulur. Bu gerilimle inert gaz, anotta iyonlaşarak yüksek bir hızla katoda doğru çekilir ve katoda çarparak bir metal atomu bulutu oluşturur. Daha sonra serbest atomlarla olan çarpışmalarla uyarılmış metal atomları elde edilir. Bunlar temel hale geçerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

Lambanın yaydığı ışığın şiddeti akım arttıkça belli bir noktaya kadar artar. Yüksek akımda ortaya çıkan Dopler genişlemesi ve self-absorpsiyon hattın orta kısmının şiddeti azalırken yan kısımların genişlemesine neden olur. Hat şiddeti ölçülen absorbans etkilemese de hat genişlemesi etkileyecektir. Dolayısıyla hat genişlemesini önleyecek ve iyi bir lamba kararlılığı verebilecek en iyi bir çalışma akımı seçilmelidir .

2.11. VOLTAMETRİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Voltametri bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar [15].

2.11.1. Voltametrik Yöntemler

2.11.1.a. Hidrodinamik Voltametri [16]

Hidrodinamik voltametriyi uygulamanın birkaç yolu vardır. Bunlardan biri hücre içerisinde destek elektrolit ve analitten oluşan çözeltiyi bir manyetik karıştırıcı ile karıştırmaktır. Bundan başka manyetik olmayan bir karıştırıcı ile karıştırmak ve analit çözeltisinin hareketini sağlamak da söylenebilir.

Voltametrde sadece analitin difüzyonundan kaynaklanan akım ölçülmek istenir. Fakat karıştırılan çözeltilerde analitin, difüzyondan başka güçler ile de elektroda ulaşması da söz konusudur. Bunlar elektriksel göç ve konveksiyondur. Elektriksel göç, daha önce bahsedildiği gibi iyonların elektriksel

alan etkisi altında hareket etmesinden kaynaklanır. Konveksiyon ise maddenin çözeltiden elektroda mekanik aktarılmasıdır. Bu işlem karıştırma ile olabileceği gibi sıcaklık farkından da olabilir. Karıştırılan çözelti ve elektrot arasında (arayüzeyinde) türbülent akış bölgesi, laminar akış bölgesi ve Nernst difüzyon tabakası olmak üzere üç kısım vardır. Karıştırılan çözeltilerde, difüzyon tabakası (Nernst tabakası δ 0,1-0,01 mm) elektroda çok yakın oluşur. Akım işte bu son kısımda ölçülür.

2.11.1.b. Polarografi

Polarografi, ilk kullanılan voltametrik tekniktir. Polarografiyi voltametri içerisinde ayrı kılan özelliği kullanılan elektrodun damlayan civa elektrot olmasıdır. Polarografinin hidrodinamik voltametriden diğer bir farkı karıştırmanın olmamasıdır. Akım sadece difüzyon kontrollüdür. Civa damlası büyürken ve de düşerken akım değişir [16].

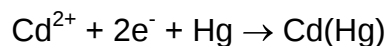
Polarografide uygulanan potansiyel pozitif veya negatif yönde arttırılır. Her potansiyele karşı bir akım gözlenir. Potansiyel yeteri kadar büyük olduğunda, analitik elektrotta akıma neden olan bir indirgenme veya yükseltgenme olur. Elektrot hızlı bir şekilde, oluşan ürün tarafından doyurulur. Akım analitin elektroda difüzyonu ile sınırlıdır [16].

Polarografide indirgenen veya yükseltgenen türler civa elektrodunun yüzeyini değiştirir. Civa yüzeyi, problemleri önlemek için taze bir yüzey sağlayan bir damla düşürücü ile yenilenir [17].

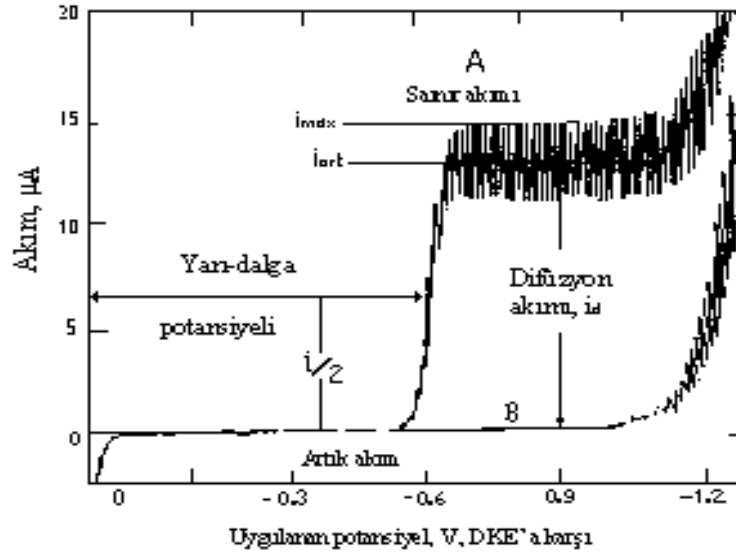
Doğrusal Taramalı Polarografi

İlk polarografik yöntemlerde, damlayan civa elektrodu bir doğru akım kaynağının negatif ucuna bağlanmış ve potansiyelin arttırılmasıyla akım ölçümü yapılmıştır.

Aşağıda verilen örnek polarogramda 1 M HCl ve 1 M HCl içerisinde 5×10^{-4} M derişiminde bulunan Cd^{+2} için polarogramlar verilmiştir. A eğrisi ile gösterilen polarogram için indirgenme yükseltgenme tepkimesi:

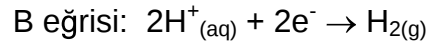


şeklindedir.



Şekil 13. 1 M HCl (B) ve 1 M HCl içerisinde 5×10^{-4} M Cd^{2+} (A) için polarogramlar²

B eğrisi ile gösterilen polarogramda ise çözeltideki hidronyum iyonlarının indirgenmesi içindir.²



Polarografide difüzyon akımı için kullanılan eşitlikte damlayan civa elektrodunun küresel özellikleri de hesaba katılmalıdır. Bu değişken İlkoviç Eşitliğinde vardır.

$$i_{d \max} = 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_A$$

Bu eşitlikte yer alan terimler: $m^{2/3} t^{1/6}$ elektrottan bağımsız kapiler sabit, n elektron sayısı, C_A analit derişimi (mM), D difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1}), t damla ömrü (s) [16]

2.11.2. Modifiye Edilmiş Voltametrik Yöntemler

Polarografik sonuçları geliştirmek, mahsurlarını ortadan kaldırabilmek ve yeni yaklaşımları incelemek için klasik polarografide çeşitli değişiklikler yapıldı. Bu yeni yaklaşımlar şu şekilde sınıflandırılabilir [17]:

2.11.2.a. Akım Örnekleme Polarografisi

Akım örnekleme polarografisi klasik polarografiden akım ölçme yönünde farklılık gösterir. Uygulama klasik polarografide olduğu gibidir. Klasik

polarografide akım sürekli ölçülürken, akım örnekleme polarografisinde akım damla ömrünün sonuna doğru ölçülür ve bir dahaki damlaya kadar aynı değerde tutulur. Diğer damlada da aynı işlem tekrarlanır. Böylece klasik polarogramdan daha düzgün, net ve kolay yorumlanabilir polarogramlar elde edilir. Aşağıdaki şekilde klasik bir polarogram ve akım örnekleme polarogramı için verilen örnekler yer almaktadır [16].

2.11.2.b. Normal Puls Polarografisi

Eğer elektroliz damla ömrü süresince engellenebilirse, duyarlılıkta büyük bir artış mümkündür, bu da ölçüm anına kadar potansiyelin düşük bir voltajda tutulmasıyla olur. Bu Normal Puls Polarografisinin (NPP) temelidir. Potansiyel damla ömrünün sonuna kadar uygun bir sabit temel potansiyelde tutulur. Damla ömrünün sonuna doğru (yaklaşık 60 ms) seçilen potansiyel sinyali çok kısa bir puls olarak bindirilir. Böylece çok küçük elektroliz ve tüketim olur. NPP de Faradaik akım genel olarak klasik doğru akım polarografisinininkinin yaklaşık 10 katıdır [17].

2.11.2.c. Diferansiyel Puls Polarografisi

Geleneksel polarografi faradaik olmayan akımlarla sınırlıdır. DPP faradaik olan ve olmayan akımlar arasındaki farkın en büyük olduğu anda 2 ölçümle ilgilidir. Gözlenebilme sınırları 10^{-7} - 10^{-8} M dır. Damla ömrünün sonuna doğru doğrusal eğriye küçük kısa voltaj pulsları uygulanır. Hg damlası yüklenmesi nedeniyle (faradaik olmayan olmayan akım) iç potansiyel artar fakat hızla sıfıra düşer. İndirgenebilir türlerin varlığında, faradaik akım da oluşur (daha yavaş bozulur). Hızlı indirgenme potansiyeli, küçük voltaj pulsu difüzyon limitinde çok fazla fark oluşturmaz [17].

2.11.2.d. Hızlı Doğrusal Tarama

Akım bir damla ömrü süresinde 0.5 V luk bir potansiyel aralığında hızla arttırılır. Sonuçlar daha büyük damlalarda alınır ve artık akımlar daha küçüktür.

Difüzyon akımları, klasik polarografininkinden 10 kez daha büyüktür. Burada pik yüksekliği tayin için kullanılabilir [17].

2.11.2.e. Dönüşümlü Voltametri

Hızlı doğrusal taramalı voltametriye benzerdir. Potansiyel bir damla süresince her iki yönde taranır. (tipik olarak $< 1s$) DME , camı karbon veya Pt elektrotlar kullanılabilir. Yöntem, eğer tepkime tersinir ise hem yükseltgenme hem de indirgenmeyi inceler.Yöntem organik ve organometalik maddelerin YÜKSELTGENME-İNDİRGENME süreçlerini çalışmak için kullanılır [16].

2.11.2.f. Sinüzoidal Alternatif Akım Polarografisi

Bu yöntemde normal doğru akım potansiyel eğrisi üzerine birkaç mV luk sabit sinüzoidal alternatif akım potansiyeli bindirilir.

Bu yöntem için pik yüksekliği konsantrasyonla orantılıdır. Bir avantaj da gürültüyü azaltmak için yükseltecin kilitlenebilmesidir. Yalnızca uygun frekanstaki sinyal gözlenebilir[17].

2.11.2.g. Kare-Dalga Voltametrisi

Kare-dalga voltametrisinde diferansiyel puls polarografisinde olduğu gibi iki ölçüm alınır. Bir potansiyel eğrisi üzerinde hem ileri yönde hem de geri yönde pulsar uygulanır. Bu pulsarla birlikte akım da ileri ve geri yönde olmak üzere iki yönde örneklenir. Her bir voltaj pulsundan sonra akım bileşenlerinden faradaik olmayan akım zamanla faradaik akımla birlikte artar. Puls ömrünün sonuna doğru her iki bileşende de azalma olur fakat faradaik olmayan akım, faradaik akımdan daha hızlı azalır. Böylece faradaik olmayan akım içermeyen bir zaman boyunca ölçümlerin yapılması sağlanır. Pulsu dalga şekli nedeniyle aynı analit türlerinin indirgenme ve yükseltgenmesi tekrarlandığından duyarlılık zenginleşir. Kare-dalga voltametrisi hızlı bir tekniktir, bu nedenle kromatografik dedektör olarak kullanılabilir. Bu yöntem kullanıldığında gözlenebilme sınırı 10^{-7} - 10^{-8} M aralığında sağlanır [17].

Bu yöntem aynı zamanda kinetik bilgi de sağlar. Kare-dalga voltametrisi ileri ve geri akımları net akım kadar iyi analiz edebildiğinden, tepkimenin tersinirliği ve elektrot yapısı hakkında kolaylıkla bilgi verebilir [17].

2.11.2.h. Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma voltametrisi 10^{-6} - 10^{-9} M lık çok duyarlı bir yöntemdir. İki basamaktan oluşur:

- (i) Ön biriktirme basamağı (ii) Voltametrik / sıyırma basamağı

Ön biriktirme basamağında çözelti uygun biriktirme süresi ve biriktirme potansiyelinde karıştırılır. Daha sonra karıştırma durdurulur ve sıyırma denemesinden önce çözeltinin durgun duruma gelmesine izin verilir.

Voltametrik/ sıyırma basamağında ise potansiyel uygun bir voltametri modunda, pozitif veya negatif yönde taranır [16].

2.12. Gıdalarda ağır metal tayin yöntemleri

Gıda örneklerindeki organik kısım, kuru yakma yönteminde kül fırını, yağ yakma yönteminde ise asit yardımı ile tamamen yakılır. Geriye kalan kısımda mineral aranması yapılır.

2.12.1. Kuru Yakma Yöntemi

Homojen hale getirilen örnekten 2 – 4 g veya 2 - 4 mL alınarak kroze konulur. Örnek sıvı ise 1 gece 110°C ' da etüvde bekletilir. Eğer örnek katı ise üzerine 2 mL etil alkol konularak 400°C ön yakma işlemi yapılır. Krozeler kül fırına yerleştirilir. Daha sonra kül fırının sıcaklığı $525 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ' ye ayarlanır. 3 – 4 saat sonunda krozeler dışarı alınıp üzerine yavaşça 0,5 mL nitrik asit ve 1 mL deiyonize su eklenerek tekrar kül fırınına yerleştirilir. Krozede yanmamış madde kalmayınca kadar yakma işlemine devam edilir. Daha sonra krozeler oda sıcaklığına kadar soğutulur. Üzerine 5 mL nitrik asit eklenir. Seyreltilme yapılacak balonjojelerin üzerine huni ve Whatman no:42 süzgeç kâğıtları yerleştirilir. Süzgeç kâğıdının içerisine bir miktar deiyonize su konulup krozedeki çözelti dökülür. Kroze deiyonize su ile bir kaç kere yıkanarak süzgeç kâğıdına dökülür. Daha sonra süzgeç kâğıdı birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak balonjoje hacim çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlanır.

2.12.2. Yaş Yakma Yöntemi

Homojen hale getirilen örnekten 2 - 4 g veya mL (analiz yapılacak örnekteki aranılan mineralin miktarına göre ayarlanmalıdır) alınarak Kjeldahl tüpüne yerleştirilir. Üzerine 21 mL derişik nitrik asit (HNO_3), 3 mL sülfürik asit (H_2SO_4), 3 mL perklorik asit (HClO_4) eklenir ve yakma ünitesine bağlanır.

Yakma düzeneği yoksa bu işlem erlende ısıtıcı üzerinde yapılabilir. Fakat gaz çıkışları çok yoğun olacağından çeker ocakta veya davlumbazın altında çalışılmalıdır. Kahverengi duman çıkışı bitene kadar düşük ısıda çalışılır sonra sıcaklık yükseltilir. Erlendeki çözelti berraklaşınca kadar ve duman çıkışı azalana kadar yakma işlemine devam edilir. Seyreltilme yapılan balonjojelerin üzerine huni ve Whatman no:42 süzgeç kâğıtları yerleştirilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltinin içerisine yaklaşık 15 mL deiyonize su eklenir ve süzgeç kâğıdından süzülür. Deney kabı deiyonize su ile bir kere yıkanarak süzgeç kâğıdına dökülür. Daha sonra süzgeç kâğıdı birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak balonjoje hacim çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlanır.

Eğer numune çok yağlı ise ağırlığı bilinen örnek erlene alınarak üzerine 100 mL eter ilave edilerek 2-3 saat çalkalayıcıda karıştırılır. Eter fazı dökülerek numune, madde kaybı olmaksızın Kjeldahl tüpüne veya erlene alınır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada Nitrik asit (69 -70 % Merck $d=1,42$ g/ml), Perklorik asit (70-72 % Merck $d=1,68$), $Pb(NO_3)_2$, $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $ZnCl_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck) kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, metal içeriklerinin belirlenmesinde UNICAM 929 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Kullanılan oyuk katot lambaları UNICAM marka bakır, mangan, kurşun, çinko ve CATHODEON marka nikel lambalarıdır. Tartımlar, Avery Berkel 0,0001 duyarlılıkta terazi ile yapılmıştır. Polarografik voltametrik çalışmalar Metrohm 757 Computrace Voltametrik analiz cihazı ile yapılmıştır. Polarografik ve voltametrik cihazıyla birçok elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırma geliştirme analizler yapılabilmektedir. Bu çalışma kare dalga sıyırma voltametrisi tekniği kullanılarak yapılmıştır. pH ölçümleri Jenway 3040 model pH metre ile yapılmıştır pH ölçümleri sürekli izlenerek denge konumuna geldiğinde hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

3.3. Metal Standartlarının Hazırlanması

$Cu(II)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$, $Zn(II)$ iyonlarının 500 mg/L'lik stok çözeltileri $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ den hesaplanan miktarlarda tartılarak deiyonize suda çözülerek hazırlandı. Bu çözeltilerden 0,5 mg/L, 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L'lik derişimlerde standart çözeltiler seyreltmelerle hazırlandı.

3.4. Yöntem

Sebzeler kırsal ve endüstriyel bölge olarak nitelendirdiğimiz Tekkeköy Aşağıçinik beldesi, Çarşamba Saraçlı köyü ve Tekkeköy merkezinden temin edildi. Numunelerin temin edildiği bölgelerin gösterildiği bir harita Şekil 13'te verilmiştir.



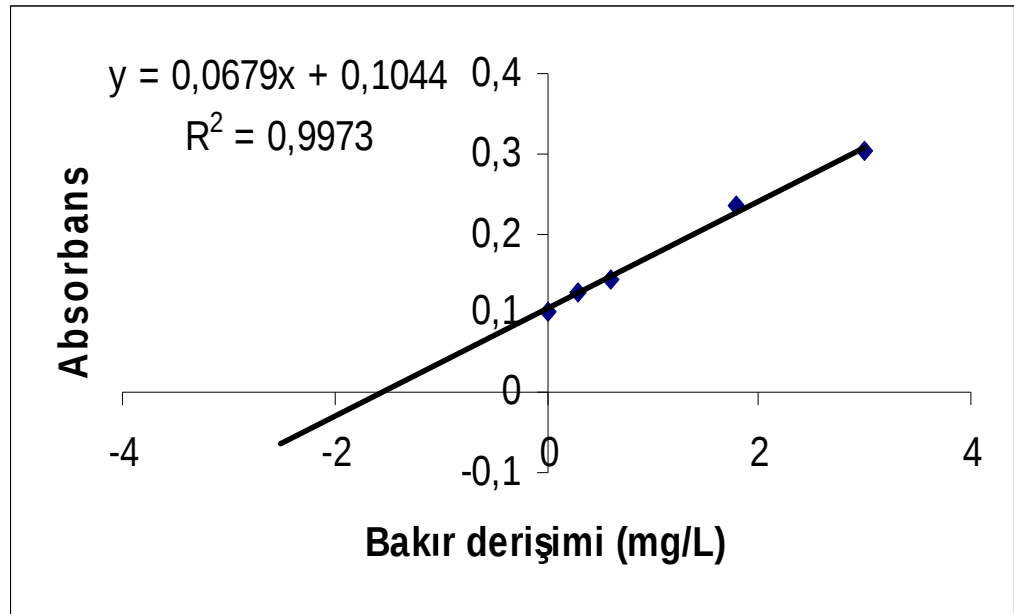
Şekil 14. Samsun ili ve ilçelerini gösterir harita

Kırsal ve endüstriyel bölgelerden alınan bütün bitkiler, üzerlerinde biriken toz, kir, olası parazitler ve bunların yumurtalarından arındırılmak üzere önce çeşme suyu daha sonra da deiyonize su ile yıkandı.

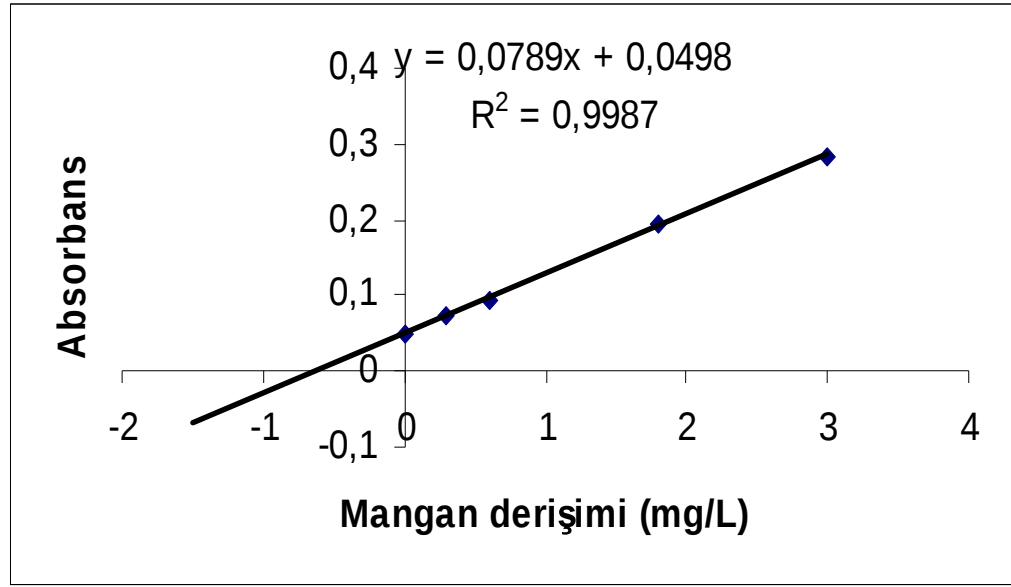
Sonra 24 saat boyunca 90 °C etüvde kurutuldu ve plastik bıçak yardımı ile küçük parçalara bölündükten sonra 5 g tartılarak yaş yakma yöntemi uygulandı. HNO_3 ; HClO_4 4:1 oranında 50 ml asit karışımı eklenip üzeri saat camı ile kapatıldı, bir gece bekletildi. Karışım 4 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı, aynı oranda asit karışımı eklenerek işlem tekrarlandı.

Soğutulduktan sonra kalıntı üzerine 20 mL nitrik asit eklendi ve süzöldü. Elde edilen süzöntüden her biri 4er ml olmak üzere 5'e bölündü. Bunlardan biri deiyonize su ile diğerleri daha önce 0,5 mg/L, 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L hazırlanan standart çözeltiler eklenerek 10'ar mL'ye tamamlandı. Standart ekleme yöntemi kullanılarak kalibrasyonlar çizilmiş ve bu kalibrasyonlar yardımıyla örneklerdeki ağır metallerin tayini alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir. Bu kalibrasyon grafiklerinden birer örnek Şekil 14, Şekil 15, Şekil 16 ve Şekil 17'de verilmiştir.

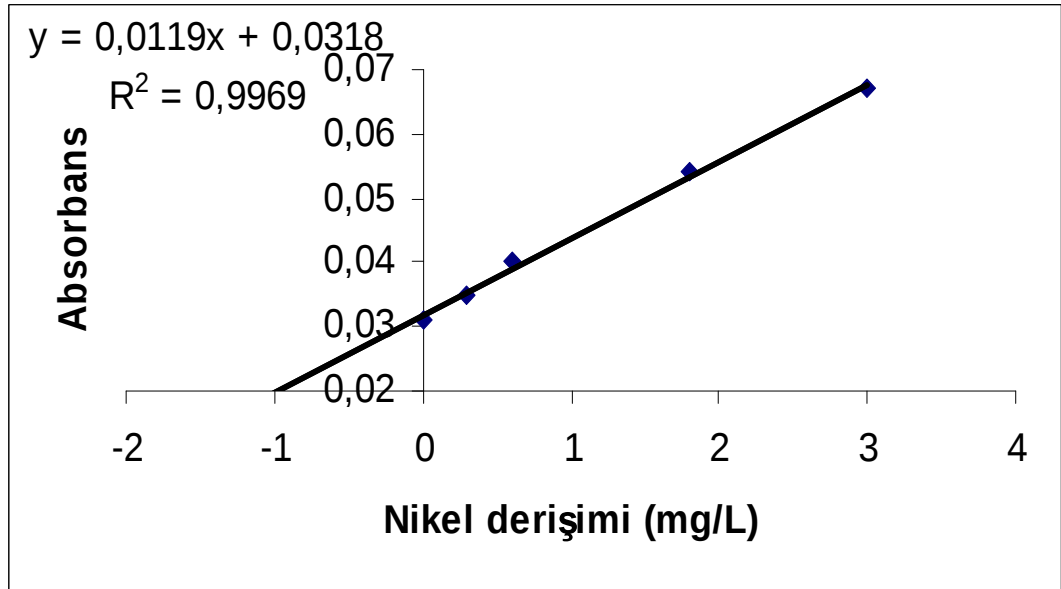
Kare dalga voltametrisi için 0,5 M asetat tamponu hazırlanmıştır. Voltametrik hücreye 10 ml pH sı 4,50 ye ayarlanmış tampon çözelti konuldu. Her bir numuneden 100'er µl ilave edilerek voltamogramlar alındı. Numunenin üzerine 100,200,300 µl çözeltilde 0,1, 0,2 ve 0,3 pbb olacak şekilde kurşun iyonları ilave edildi. Bu amaçla 1,00 ppm stok çözeltisi kullanıldı. Standart ekleme yöntemi kullanılarak elde edilen voltamgramlardan kalibrasyon grafikleri elde edildi. Oluşturulan grafikler yardımıyla her bir numune için Pb tayinleri yapıldı. Yapılan deneylerin tümü oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



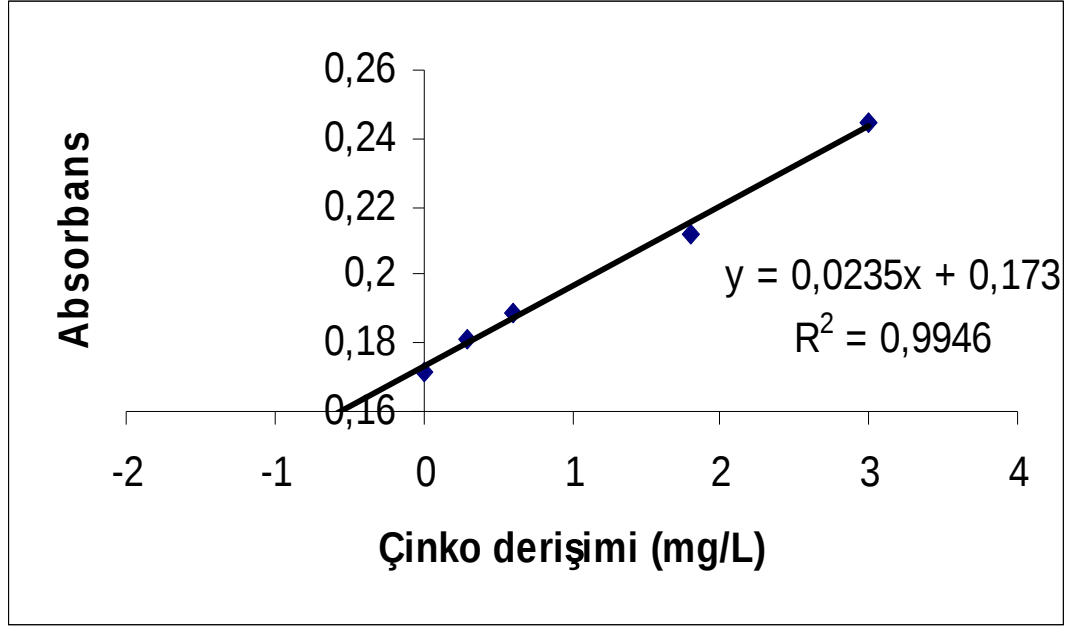
Şekil 15. Standart ekleme ile maruldaki bakır kalibrasyon grafiği



Şekil 16. Standart ekleme ile maruldaki mangan kalibrasyon grafiği



Şekil 17. Standart ekleme ile maruldaki nikel kalibrasyon grafiği



Şekil 18. Standart ekleme ile yaprak lahanadaki çinko kalibrasyon grafiğı

Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı

- **Gözlenebilme sınırı**

Numunelerin yakılma işleminde izlenen genel prosedür izlenerek numune içermeyen (kör) 10 adet çözeltinin absorbansları AAAS de ölçülerek standart sapmaları hesaplandı. Standart sapmanın üç katı tanık absorbansların ortalamasına eklenmiştir.

- **Tayin Sınırı**

Gözlenebilme sınırı tayininde elde edilen standart sapmanın on katı, tanık absorbansının ortalamasına eklenerek, bu değere karşılık gelen Cu, Mn, Ni, Zn ve Pb derişimi tayin sınırı olarak hesaplanmıştır. İncelenen metaller için gözlenebilme ve tayin sınırları Tablo 7' de verilmiştir.

Tablo 7. Cu, Mn, Ni, Pb, Zn metalleri için gözlenebilme ve tayin sınırı

Metal	Gözlenebilme sınırı(mg/kg)	Tayin sınırı (mg/kg)
Cu	0,338	0,436
Mn	1,478	1,737
Ni	0,266	0,616
Pb	0,206	0,375
Zn	0,412	0,497

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Ağır metallerin canlı bünyesine giriş yollarından birisi de alınan gıdalardır. Sebzeler vücudumuz için gerekli olan metalleri doğal olarak bünyesinde barındırır fakat bunun yanı sıra toprak, hava, su gibi değişik yollarla taşınabilen ve oldukça zehirli olan ağır metalleri de barındırır.

Şüphesiz gıdalar çevreyi oluşturan üç bileşen olan hava, su ve topraktaki kimyasal kirlilik hakkında bize oldukça ayrıntılı bilgi verebilir. Gıdaların eser elementlerle kirlenmesinde temelde dört kaynak vardır. Bunlar tarımda kullanılan teknoloji, endüstriyel kirlilik, jeolojik kaynaklar ve gıdaların tabi tutulduğu işlemlerdir. Eser elementler tarım ilaçlarının ya da kullanılan gübrelerin bir bileşeni olabilmektedir. Çinko, nikel, krom, civa ve diğer eser elementlerin doğal olarak varlığı da eser elementlerin gıda zincirine katılmasını sağlar. Gıdaların saklanma şartları da önemli bir eser element kirliliği sebebidir. Örneğin sırlı kaplara konan asitli yiyecekler kurşun ve kadmiyum metallerine maruz kalır. Bogen (1968) de konserve sebzelerdeki kurşun miktarının taze sebzelerdekine 3,6 kadar fazla olduğunu belirtmiştir [3]. Aynı şekilde teneke kutularda saklanan bebek mamalarındaki kurşun derişimi 0,1-0,3 ppm, cam kavanozda saklanan mamalarda ise bu oranın 0,04-0,08 ppm arasında olduğu bulunmuştur [3].

En önemli konulardan birisi de, toksik metallerin gıda yapısında birikmesidir. Birikme sonucu metallerin derişimleri sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Ayrıca insan vücudunun bazı toksik metalleri biriktirme özelliği de vardır.

Yiyeceklerin tabi tutulduğu işlemler de ağır metal içeriğini değiştirebilir. Örneğin ıspanak dondurulup çözülürse çinko içeriği %20 azalır; buğdayın değirmende öğütülmesi undaki çinkonun % 80 azalmasına neden olur. Fakat bazen de metal içeriği artabilir. Galvanizli çinko kaplarda saklanan asitli yiyeceklerde çinko miktarında artış görülmektedir [7].

Çalışmada Samsun ilinin Tekkeköy merkez, Aşağı Çinik ve Çarşamba Saraçlı köyü olmak üzere üç bölgesinden alınan bazı yenilebilir bitkilerdeki ağır metal (Cu, Mn, Ni, Zn) derişimlerinin alevli AAS ve voltametre (Pb için) ile

standart ekleme yöntemi kullanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 8 ve Tablo 9 ve Tablo 10'da sunulmuştur. Verilen tablolardan yola çıkarak kırsal bölge ve endüstriyel bölgedeki sebzelerdeki metal içeriklerini karşılaştırır grafikler Şekil 18, Şekil 19, şekil 20 ve Şekil 21 de verilmiştir.

Tablo 8. Tekkeköy Aşağıçinik (kırsal bölge) sebzelerindeki metal derişimleri (mg/kg) (n=3)

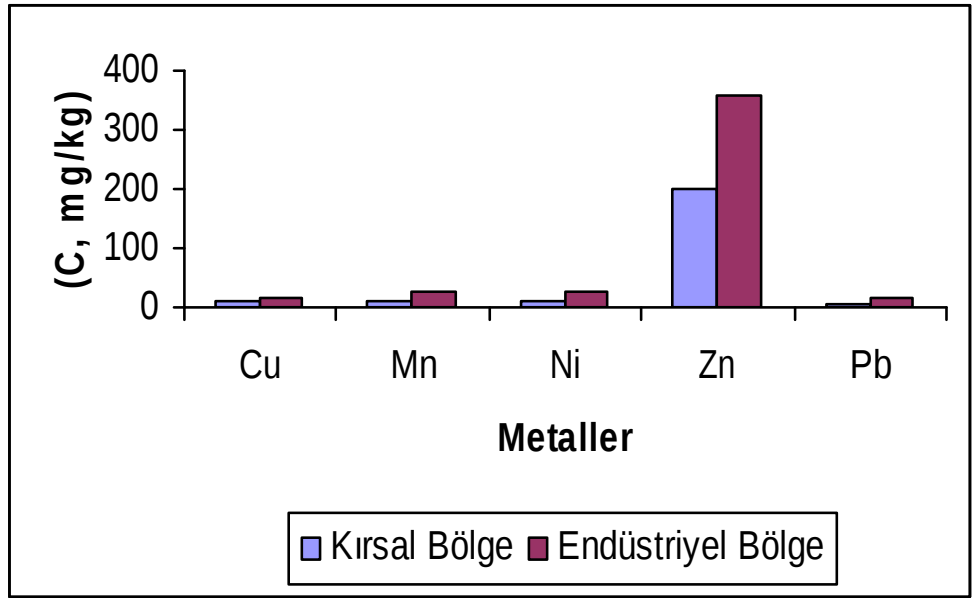
Sebzeler	Cu	Mn	Ni	Zn
Marul	11,17 ± 1,62	10,17 ± 3,55	10,17 ± 2,85	200,37± 18,59
Maydanoz	7,81 ± 1,42	7,27 ± 3,15	1,57 ± 0,31	83,61 ± 23,58
Y.Lahana	4,17 ± 1,4	8,85 ± 1,55	2,37 ± 0,56	83,63 ± 24,53
Kırçan	12,27 ± 4,4	9,01 ± 2,16	1,77 ± 0,89	92,61 ± 11,81

Tablo 9. Tekkeköy merkez (endüstriyel bölge) sebzelerindeki metal derişimleri (mg/kg) (n=3)

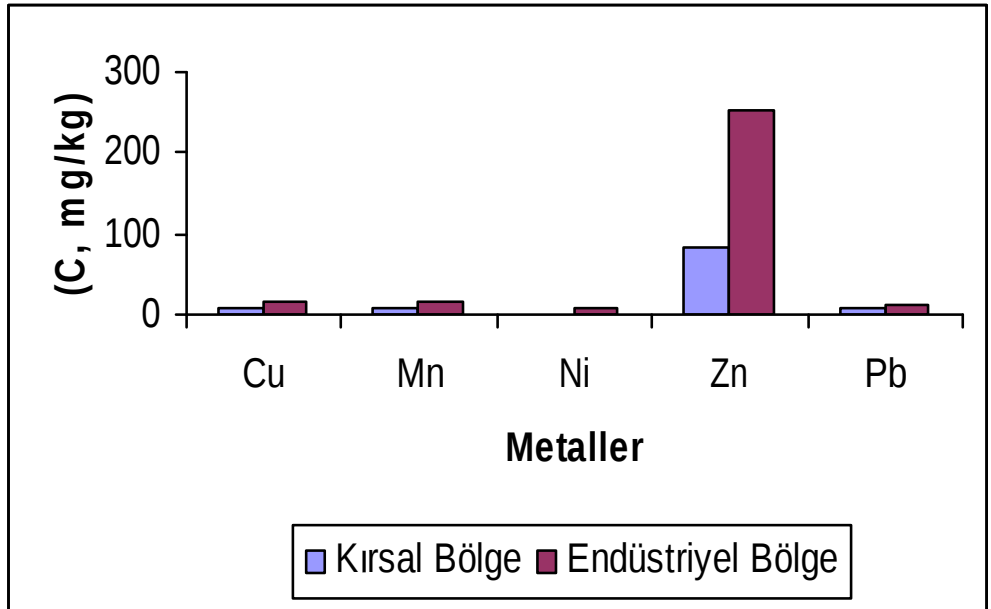
Sebzeler	Cu	Mn	Ni	Zn
Marul	17,32±3,2	25,43±4,47	23,82±3,43	356,22±101,13
Maydanoz	15,72±3,93	15,71±6,54	7,57±1,66	252,61±101,44
Y.Lahana	10,11±0,3	15,23±2,32	5,65±1,45	293,25±14,75
Kırçan	20,13±1,66	22,01±9,53	8,47±1,68	168,02± 56,6

Tablo 10. Voltamerte ile belirlenen Pb derişimleri (n=3)

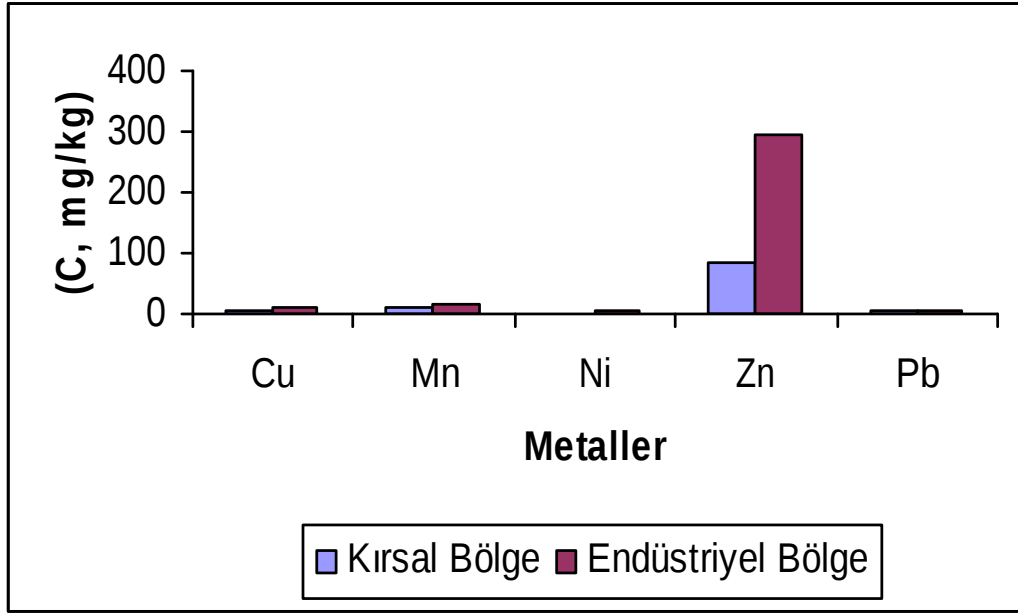
Bölgeler	Kırçan	Maydanoz	Y.Lahana	Marul
Kırsal Bölge	0,37±0,029	6,69±0,34	3,45±0,83	6,13±0,66
Endüstriyel Bölge	2,95±1,15	13,39±2,33	5,46±0,75	17,57±1,82



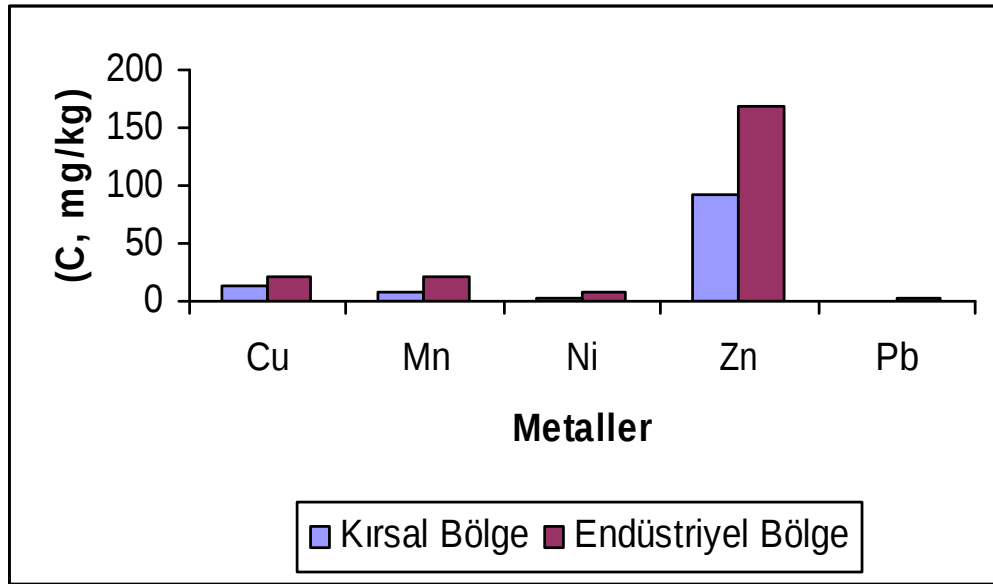
Şekil 19. Kirsal ve endüstriyel bölgelerden alınan marulda metal derişimleri



Şekil 20. Kirsal ve endüstriyel bölgelerden alınan maydanozda metal derişimleri



Şekil 21. Kırsal ve endüstriyel bölgelerden alınan yaprak lahanada metal derişimleri



Şekil 22. Kırsal ve endüstriyel bölgelerden alınan kırçanda metal derişimleri

Yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla çalışmada kullanılan yaş yakma yöntemi Sertifika edilmiş standart oryantal tütün yaprağına (CTA-OTL-1) uygulanmış ve elde edilen değerler Tablo 11’ de verilmiştir. Buna göre Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn için % de geri kazanım değerlerinin %95 güven sınırları sırasıyla $101,20 \pm 1,54$; $97,96 \pm 4,93$; $93,35 \pm 11,86$; $66,19 \pm 6,46$; $110,08 \pm 6,18$ olarak belirlenmiştir. Uygulanan yöntem Cu, Mn, Ni için yüksek geri kazanım değerleri sağlarken Pb için düşük, Zn için ise yüksek geri kazanım sağlamaktadır.

Tablo 11. Sertifika edilmiş standart oryantal tütün yaprağında metal tayini

Metal	Sertifika edilmiş metal ($\mu\text{g/g}$)	Bulunan metal ($\mu\text{g/g}$)	Geri kazanım %
Cu	$14,1 \pm 0,5$	$14,27 \pm 0,54$	$101,20 \pm 1,54$
Mn	412 ± 14	$403,61 \pm 49,49$	$97,96 \pm 4,93$
Ni	$6,32 \pm 0,65$	$5,90 \pm 1,74$	$93,35 \pm 11,86$
Pb	$4,91 \pm 0,80$	$3,25 \pm 0,53$	$66,19 \pm 6,46$
Zn	$49,9 \pm 2,4$	$54,93 \pm 0,84$	$110,08 \pm 6,18$

*Üç ölçümün ortalaması ve % 95 güven sınırı

Çalışmada elde edilen sonuçları karşılaştırma amaçlı daha önce yapılmış çalışmalardan Somers [3] tarafından 1970-1971 yıllarında yapılan bir takım araştırma sonucu bir kişinin günlük aldığı ortalama eser element miktarları Tablo12’da, Herrick ve arkadaşlarının [4] sebze ve meyveler için belirlediği kabul edilebilir metal sınır standart seviyeleri Tablo 13’da, Zehirli Maddeler ve Salgın İzleme Ajansı [18] (ATSDR) (2001) tarafından sunulan bazı ağır metallerin en düşük risk seviyeleri Tablo 14’de ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen metal derişimleri [19] Tablo 15’de sunulmuştur.

Tablo 12. Gıdalarla insan vücuduna alınan günlük ortalama eser element miktarı (µg/kişi)

Bakır	2100
Mangan	3300
Nikel	460
Kurşun	138
Çinko	16900

Tablo 13. Bazı Metallerin Sınır Standart Seviyeleri

Element	Standart, ppm
Pb	6–9
Cu	2–20
Ni	1–10
Mn	10–20
Zn	5–100

Tablo 14. Ağır metallerin risk seviyeleri (mg/kg/gün)

Cu	0,01
Mn	0,00004*
Ni	0,0002*
Pb	0,0002
Zn	0,3

* mg / m³

Tablo 15. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen metal derişimleri

Ağır Metaller	Miktar (mg/100g)
Cu	4,0
Pb	0,5
Zn	6,0

Yapılan çalışmada kırsal ve endüstriyel bölgede yeşil bitkiler arasında en yüksek çinko derişimi marulda görölmektedir. Kırsal bölge ve endüstriyel bölge karşılaştırıldığında ise endüstriyel bölgedeki çinko derişimi kırsal bölgenin yaklaşık iki katı kadardır. Literatür ve WHO değerleri ile karşılaştırıldığında bu derişimler marul hariç çalışılan tüm sebzeler için normal değerler arasında kalmaktadır. Ancak endüstriyel bölgede daha yüksek çıkması çevrede bulunan demir-çelik, döküm, bakır fabrikalarından, boyama atölyelerinden, araç trafiğinden kaynaklanabilir.

Kırsal bölge ile endüstriyel bölgelerdeki sebzelerde nikel derişimi karşılaştırıldığında ise yine en yüksek nikel derişimi marulda görölmektedir. Bu da marulun diğer yeşil bitkilere göre daha çok metal absorplamasına bağlanabilir. Endüstriyel bölgede nikelin daha yüksek çıkması ise yine çevrede bulunan organize sanayiden, evlerde yakıt olarak kömür kullanımından ve araç trafiğinden kaynaklanabilir.

Manganda çinko gibi canlılar için gerekli bir metaldir. Günlük beslenmede manganca zengin yiyeceklerin alımı önemlidir. Çünkü enzim sistemlerinde rolü olduğu için birçok fizyolojik süreci etkiler. Yapılan çalışmada en fazla mangan içeriğine marul sahiptir. Fakat yinede bu değer sınır standart seviye arasında

kalmaktadır. Diğer yeşil bitkilerden kırçan ikinci sırayı almakta ve alt sınır seviyesine yakın mangan içermektedir. Maydanoz ve yaprak lahanada ise temiz bölgede alt sınır seviyesinin altında bulunmuştur. Kirli bölgede marul ve kırçanda sınır aşılmaktadır.

Bakır metali de yine mangan ve çinko gibi eser miktarda alındığında canlılar için gereklidir. Diğer metaller en fazla marulda bulunurken bakır derişimi kırçanda hem kırsal bölgede hem de endüstriyel bölgede fazla bulunmuştur. Kırçandaki bakır derişimi toprağa ve araç trafiğine bağlı olarak yüksek çıkmıştır.

Yeşil bitkilerdeki kurşun metal derişimi voltametrik yöntemle belirlenmiş olup endüstriyel bölgede marul ve maydanozda standart seviyenin üzerinde bulunmuştur. Yine marul ve maydanoz için kırsal kesimdeki kurşun derişimleri standart seviye sınırları arasında diğer sebzelerde yaprak lahana ve kırçanda seviyenin altında bulunmuştur. Kırçanda düşük çıkmasının nedenini yetiştii bölgedeki araç trafiğinin diğer bölgelerden daha az yoğun olmasına ve fabrikalardan da uzak bölgede yetişmesine bağlayabiliriz. Yaprak lahananın ise diğerlerine göre daha az absorplama kapasitesi olabilir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Günlük yaşantımızın vazgeçilmez yiyecekleri olan sebzeler, ağır metalleri toprak ve havadan absorplamaktadır. Bunlardan krom, kobalt, mangan ve çinko eser miktarlarda alındığında faydalı, fazla miktarda alındığında zararlıdır. Çünkü bitki ve hayvan bünyesinde birikime uğrarlar.

Elde edilen en yüksek değerler Zn derişimine ait olup, en düşük çinko derişimi 83,61 mg/kg ile kırsal alandaki maydanoza (tablo 7) ve en yüksek çinko derişimi 356,22 mg/kg ile endüstriyel alandaki marula (tablo 8) aittir. Bu veriler tablo10'da verilen standart değerlerin (5-100 ppm) oldukça üzerindedir. Çinko ile kirlenmiş bölgelerde, bitkiler, özellikle de yapraklı sebzeler yüksek miktarda çinko depolar. Machholz & Lewerenz, kirli maruldaki çinko miktarını 301 mg/kg, temiz maruldakini ise 77 mg/kg olarak belirlemiştir. Diğer ürünler için temiz kabul edilen bölgelerde çinko miktarı 0,4 – 35 mg/kg iken kirli bölgede 4 – 400 mg/kg arasında bulunmuştur [8]. Yapılan bu çalışmada kirli bölgedeki Zn derişimi literatürle uyumlu olmakla birlikte kırsal bölgedeki çinko derişimi de oldukça yüksek çıkmaktadır. Diğer yenilebilir bitkilerdeki sonuçlar standart sınır seviyeyi aşmamaktadır. Maydanoz, yaprak lahanası ve kırçan için kırsal bölgede çinko derişimleri sırasıyla 83,61, 83,63 ve 92,61 mg/kg olarak bulunmuştur. Kirli bölgede ise literatürde verilen 4-400 mg/kg sınırı aşılmamıştır.

Günlük çinko alımında çinko miktarının günlük referans değerleri aşmaması gerektiği ve çinko bakır oranının ise, anne sütünde olduğu gibi, yaklaşık 7 olmasına dikkat edilmelidir [8].

Çinkonun gerekliliği ve insanlar üzerindeki oldukça düşük toksik etkisi, işyerlerinde yüksek oranda çinkoya maruz kalınmadığı sürece, göz önüne alındığında, çinko eksikliğinin çevre kaynaklı çinko maruziyetine oranla daha büyük risk taşıdığı söylenebilir [8].

Kırçan hariç diğer yeşil bitkilerdeki bakır derişimleri sınır standart seviyeyi aşmamaktadır. Kırçandaki bakır derişimi ise 20,13 mg/kg ile standart seviyenin (2-20 ppm) çok az üzerindedir.

Kırsal bölgedeki bütün yeşil bitkilerdeki mangan derişimi Tablo 10'da verilen standart seviye sınırları arasında olmakla beraber endüstriyel bölgede ve yol kenarındaki sebzelerde (marul, kırçan) biraz yüksek çıkmıştır.

Hesaplanan nikel derişimlerinden kırsal bölgede yine marul (10,17) hariç diğerlerinde Tablo 10.da verilen standart değerler (1-10 ppm) arasında kalmaktadır. Diğer metallerde olduğu gibi endüstriyel bölgeden alınan marul derişimi (23,82 mg/kg) standart seviyenin üzerinde bulunmuştur.

Kurşun derişimleri ise alevli AAS ile gözlenebilme sınırının altında kaldığı için tayin edilememiştir. Bu yüzden oldukça düşük derişimlere kadar tayin yapabilen polarografik yöntem tercih edilmiştir. Yapılan çalışmada maydanoz ve marulun kirli bölgedeki kurşun derişimi standart seviyenin üzerinde çıkmakta temiz bölgede ise standart seviye arasında kalmaktadır. Diğer sebzelerde ise standart seviye sınırlarının altında bulunmuştur. Lahana, marul ve maydanoz hariç temiz bölgede yetişen diğer sebzelerin kurşun içeriği WHO'nun belirlediği sınırın altında kalmaktadır.

Belirlenen metal derişimlerindeki farklılıklar toprağın fiziksel ve kimyasal doğasına ve bu metallerin bitkiler tarafından emilim kapasitesine bağlı olarak ortaya çıkar. Bu kapasiteyi sayısız çevre ve insan faktörü etkiler.

Çalışma sonucunda belirtilen endüstriyel işletmelerin çevreye ağır metal saldıkları ancak çalışılan bitkilerdeki ağır metal miktarlarının WHO tarafından belirlenen maksimum metal derişim değerlerini marul hariç genellikle aşmadığı görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar literatür ve sınır standart seviye sonuçları ile karşılaştırıldığında marul hariç diğer yeşil bitkilerdeki ağır metal içerikleri bildirilen sonuçlara yakın olduğu görülmektedir. Bulgulara bakıldığında fabrikalara ve araç trafiğinin yoğun olduğu bölgelere göre farklılıklar gözlenmektedir. Bu farklılıklar bitkilerin metalleri absorplanma kapasitesine, toprağa, bölgedeki fabrikaların farklılığına, klimatolojik etkenlere ve tarımsal uygulamalardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak Samsun, Tekkeköy çevresinde yetişen sebzelerden marulda çinko derişimi yine kirli bölgede marul ve maydanozda kurşun derişimi yüksek çıktığı için daha dikkatli bir şekilde tüketilmesi önerilmektedir. Diğer yeşil

bitkiler de sağlığa faydalı metalleri de standart seviyelerde içerdikleri için tüketilmeye devam edilmelidir.

6. KAYNAKLAR

1. **Kızılkaya, R., 1998.** Samsun Azot Sanayi (TÜGSAŞ) ve Karadeniz Bakır İşletmeleri (KBİ) Çevresindeki Tarım Topraklarında Ağır Metal Birikiminin Toprakların Bazı Biyolojik Özellikleri Üzerine Etkisi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
2. **Al-Eed, M. A., Assubaie, F. N., El-Garawany, M. M., EL-Hamshary, H., ElTayeb, Z. M.,** Determination of Heavy Metals in Common Spices,
3. **Somers, E., 1974.** The Toxic Potential of Trace Metals in Foods. A Review, 39, 215-217.
4. **Türkdoğan, M. K., Kilicel, F., Kara, K., Tuncer, I., Uygan, I., 2002.** Heavy Metals in Soil, Vegetables and Fruits in The Endemic Upper Gastrointestinal Region of Turkey. Environmental Toxicology and Pharmacology, 13, 175-179.
5. **Haghiri, F., 1973.** Cadmium Uptake by Plants. J. Environ. Quality, vol 2, no. 1, 93-96.
6. **www.metalurji.org.tr** metallerin çevresel etkileri II
7. International Programme on Chemical Safety (IPCS) Environmental Health Criteria 221 zinc. **www.inchem.org**
8. International Programme on Chemical Safety (IPCS) Environmental Health Criteria 200 copper. **www.inchem.org**
9. International Programme on Chemical Safety (IPCS) Environmental Health Criteria 17 manganez. **www.inchem.org**
10. **http://tr.wikipedia.org**
11. **www.whfoods.com/genpage.php**
12. **Ayaz, F. A., Glew, R.H., Millson, M., Huang, H. S., Chuang, L. T., Sanz, C., and Ayaz, S. H., 2006.** Nutrient Contents of Kale (*Brassica oleraceae* L. Var. *Acephala* DC). Food Chemistry, 96, 572-579.
13. **Baytop, T., 1984.** Geçmişte ve Bugün Türkiye’de Bitkiler ile Tedavi. İstanbul Üniversitesi Yayınları, Eczacılık Fakültesi.
14. **www.ebitki.com**
15. **Aksu, Ç., 2005.** Yeni Çöktürülmüş Ditiyokarbomat Bileşiklerinin Eser Metallerin FAAS ile Tayininde Önderiştirme İşlemlerinde

Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- 16. Skoog, Holler ve Nieman, 1997,** Enstrümantal Analiz İlkeleri, Birinci Baskı, , Bilim Yayıncılık, Ankara
- 17. Türköz, E., 2003,** VALPROİK Asitin Karedalga Voltametrisi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, OMÜ Fen Bil. Enst., Samsun.
- 18. ATDSR. 2001.** Agency for Toxic Substances and Disease Registry. www.atsdr.cdc.gov/mrls.html.
- 19. Bahemuka, T. E., Mubofu, E. B., 1999.** Heavy Metals in Edible Green Vegetables Grown along The Sites of The Sinza and Msimbazi Rivers in Dar Es Salam, Tanzania. Food Chemistry, 66, 63-66.

7. ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Kars'ta doğdum. İlköğretim ve liseyi Ankara Kalaba İlköğretim Okulu ve Ankara Kalaba Lisesi'nde okudum. Yüksek Öğrenimimi ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği'nde tamamladım (2000). Aynı yıl Samsun'un Tekkeköy ilçesi Atatürk İlköğretim Okulu'nda İngilizce Öğretmeni olarak göreve başladım. 2002 yılında Samsun merkezde İnönü İlköğretim Okulu'na tayinim çıktı. 2003 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Öğrenim hakkını kazandım. Halen İnönü İlköğretim Okulunda görev yapmaktayım. Evli ve bir çocuk annesiyim.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.