

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAKARYA İLİNDEKİ NEHİR, GÖL, AKARSU VE DENİZ
SULARINDAN TOPLANAN BALIK TÜRLERİNİN KAS
DOKULARINDA ESER ELEMENT DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tülay KÜPELİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Ekim 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAKARYA İLİNDEKİ NEHİR, GÖL, AKARSU VE DENİZ SULARINDAN
TOPLANAN BALIK TÜRLERİNİN KAS DOKULARINDA ESER ELEMENT
DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tülay KÜPELİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 21.10.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mustafa Ş. DÜNDAR
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Hüseyin ALTUNDAĞ
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Sezen SİVRİKAYA
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Tülay KÜPELİ

21/10/2016

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanmasından yazılmasına kadar değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a ilgi ve alakasından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın deneysel aşamasında laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a ve bu çalışmanın yürütülmesi sırasında desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na ve tez yazım kurallarında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Sezen SİVRİKAYA'ya teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen değerli aileme ve çalışmam boyunca her konuda yardımda bulunan değerli arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu çalışmamın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2014-50-01-034) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
AĞIR METALLER.....	3
2.1. Ağır Metallerin Özellikleri.....	3
2.2. Bazı Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Yönünden İncelenmesi.....	3
2.2.1. Alüminyum.....	3
2.2.2. Bor.....	4
2.2.3. Baryum.....	4
2.2.4. Krom.....	4
2.2.5. Bakır.....	5
2.2.6. Demir.....	5
2.2.7. Mangan.....	6
2.2.8. Nikel.....	6
2.2.9. Stronsiyum.....	6
2.2.10. Çinko.....	7

BÖLÜM 3.

İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKROMETRESİ.....	8
3.1. ICP-OES Cihazı.....	8
3.1.1. İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı ve özellikleri.....	9
3.1.2. Cihazın parçaları.....	11
3.1.3. Örnek giriş üniteleri.....	11
3.1.3.1. Nebulizer.....	11
3.1.3.2. Püskürtme odaları.....	12
3.1.3.3. Tahliye boruları.....	13
3.2. ICP-OES Cihazının Avantajları ve Dezavantajları.....	13
3.2.1. ICP tekniğindeki bazı temel girişimler.....	14

BÖLÜM 4.

NUMUNE HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ.....	16
4.1. Kül Etme Yöntemi.....	16
4.2. Yaş Yakma Yöntemi.....	17
4.3. Mikrodalga Yöntemi.....	19

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
5.1. Örneği Analize Hazırlama.....	21
5.2. Kullanılan Reaktifler.....	21
5.3. Kullanılan Cihazlar.....	22
5.4. Numune Çözünürleştirme İşlemleri.....	23
5.4.1. Mikrodalga ile çözünürleştirme.....	23
5.4.2. Yaş yakma ile çözünürleştirme.....	24
5.5. Doğruluk.....	24

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE SONUÇ.....	25
6.1. Elementlerin Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	28

KAYNAKLAR.....	33
ÖZGEÇMİŞ.....	39



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
AFS	: Atomik Floresans Spektrometresi
°C	: Santigrat derece
cm	: Santimetre
dak.	: Dakika
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAO	: Gıda Tarım Örgütü
g	: Gram
HCl	: Hidroklorik asit
HClO ₄	: Perklorik asit
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfirik asit
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
K	: Kelvin
kg	: Kilogram
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MW	: Mikrodalga sistemi
ppb	: Bir milyar çözeltilerde çözünmüş madde miktarı
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
TFC	: Türk Gıda Koteksi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
w/w	: Ağırlıkça yüzde
W	: Güç birimi
µg	: Mikrogram

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Enerji geçişleri	9
Şekil 3.2. İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı	10
Şekil 3.3. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi	10
Şekil 3.4. ICP-OES cihazının yapısı	11
Şekil 3.5. Plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirci	12
Şekil 5.1. Örneklem alanını gösteren harita.....	22

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Birçok atomik spektral yöntemlerin gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması.....	14
Tablo 5.1. ICP-OES cihazının çalışma şartları	23
Tablo 6.1. DORM-3 balık proteininde sertifikalı ve gözlenen eser element konsantrasyonları.....	25
Tablo 6.2. <i>Silurus Glanis</i> balığında mikrodalga ve yaş yakma yöntemleri ile eser element konsantrasyonları.....	26
Tablo 6.3. Mikrodalga ile çözünürleştirme sonucunda balık örneklerindeki eser element konsantrasyonları	27

ÖZET

Anahtar kelimeler: Sindirim, balık, ICP-OES, eser elementler.

Bu çalışmada; Sakarya Nehri, Çark Deresi, Sapanca Gölü ve Batı Karadeniz’de yaşayan 17 farklı balık türünde Al, B, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr ve Zn gibi bazı eser elementlerin konsantrasyonları yaş yakma ve mikrodalga ile çözünürleştirme teknikleri karşılaştırılarak ICP-OES ile tayin edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca örneklerin analize hazırlanması esnasında yaş yakma ve mikrodalga teknikleri ile karşılaştırılmıştır. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans CRM, DORM-3 (Fish Protein Certified Reference Material for Trace Metals) maddenin analizi ile kontrol edilmiştir.

Çalışma sonunda, Al: 6,5 – 48,5, B: 0,06 – 3,30, Ba: 0,09 – 2,92, Cr: 0,02 – 1,64, Cu: 0,13 – 2,28, Fe: 7,28 – 39,9, Mn: 0,08 – 11,4, Ni: 0,01 – 26,1, Sr: 0,17 – 13,5 ve Zn: 11,5 – 52,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Sonuçlar, Türkiye ve Dünya çapında yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Sakarya bölgesinden alınan örneklerden elde edilen sonuçlar Türk Gıda Kodeksi (TFC), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) standartları ile karşılaştırıldığında sınır değerlerinin altında bulunmuştur.

ASSESSMENT OF TRACE ELEMENT LEVELS IN MUSCLE TISSUES OF FISH SPECIES COLLECTED FROM A RIVER, STREAM, LAKE, AND SEA IN SAKARYA, TURKEY

SUMMARY

Keywords: Digestion, fish, ICP-OES, trace elements

Levels of some trace and essential elements, including Al, B, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, and Zn, were determined in 17 different fish species from Sakarya River, Çark Stream, Sapanca Lake and Western Black Sea using ICP-OES after microwave (MW) digestion procedure. During preparation of samples for analysis, wet and MW digestion methods were also compared. Accuracy of the digestion methods was checked by the analysis of DORM-3 reference material (Fish Protein Certified Reference Material for Trace Metals).

Concentrations of trace elements were found as Al: 6,5 – 48,5, B: 0,06 – 3,30, Ba: 0,09 – 2,92, Cr: 0,02 – 1,64, Cu: 0,13 – 2,28, Fe: 7,28 – 39,9, Mn: 0,08 – 11,4, Ni: 0,01 – 26,1, Sr: 0,17 – 13,5, and Zn: 11,5 – 52,9 $\mu\text{g g}^{-1}$. The obtained results were compared with other studies published in the literature.

Trace element levels in various fish species collected from waters in Sakarya region were found to be below limit values provided by Turkish Food Codex (TFC), Food and Agriculture Organization (FAO), and World Health Organization (WHO).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin ve sanayinin gelişmesi ile birlikte hızlı nüfus artışı ve kentleşme beraberinde yaşamımız için büyük bir sorun olan çevre kirliliğini getirmektedir. Çevre kirliliğinden en çok etkilenen ekosistemlerin başında göller ve akarsular gelmektedir. Bu yüzden su ürünlerinde çok önemli yeri olan bir konu da ağır metal birikimidir [1,2].

Sanayinin gelişmesi ve endüstri atıklarının çeşitli su kaynaklarına boşaltılması neticesinde farklı sulardaki metal iyonlarının (Al, Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn, vb.) konsantrasyonu artmaktadır. Bu sulara yaşayan canlıların metal iyonlarını bünyesine katmasıyla canlı organizmalarda toksik etki meydana gelmektedir. Toksik etki ile sucul ortamda yaşayan canlıların hayatları tehlikeye girmektedir. Bu canlılar ile beslenen diğer canlı gruplarının bünyesine alınması ile düşük konsantrasyonlarda bile sağlığının olumsuz etkilemesi söz konusu olmaktadır. Bu etki hastalanmalara hatta ölümlere bile sebep olmaktadır. Öte yandan, önemli kirleticilerden olan bazı ağır metaller (Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Mo) düşük konsantrasyonlarda canlı organizmaların yaşamını sürdürebilmesi için gerekmektedir [3].

Birçok kaynaktan nehir, dere, göl ve denize dökülen kimyasal maddeler, boyalar, petrol ürünleri, endüstriyel, evsel ve modern tarım atıkları bu suları hızla kirletmektedir [4]. Sularda partikül, metal iyonları, organik ve inorganik bileşikler şeklinde bulunan kirletici metaller, canlı ekosistemini ise zehirlemektedir. Karaciğer, iç organ, böbrek ve dalak gibi organlarında biriken ağır metaller ise tüketimle insanlara geçebilmektedir. Suda bulunabilecek kirleticilerin zamanla birikmesiyle faydalarına rağmen, balık ve deniz ürünleri insan sağlığı için risk teşkil etmektedir [5,6].

Beslenme değeri ve özellikle protein kalitesi açısından oldukça yüksek bir et olan balık eti, sağlıklı yaşam için tüketilmesi gereken en önemli gıdaların başında gelmektedir.

Özellikle son yıllarda, balık ve ürünlerinin tüm dünyada hızla tüketimi sebebiyle birçok hastalığın önlenmesi gibi sağlık yararları artmıştır [7]. Mineral değerinin yüksek, enerji değerinin düşük olması sebebiyle, özellikle bebekler, yaşlılar, kalp hastaları, beyin kanaması geçirenler ve sindirim problemi yaşayan kişilerin balıkla beslenmesi tavsiye edilmektedir.

Türkiye'nin üç tarafı denizlerle çevrili olmasına rağmen kişi başına düşen su ürünleri tüketimi miktarı düşük seviyededir. Su ürünlerinin tüketimi daha çok kıyı bölgelerinde yoğunlaşmıştır ve yapılan araştırmalar son yıllarda balık tüketiminin arttığını göstermektedir [8]. Kişi başına düşen yıllık ortalama su ürünleri tüketimi 2004 yılına kadar 5 kg, 2009 yılında 7,589 kg, 2010 yılında 8,5 kg ve 2012 yılında 9 kg seviyelerine yükseldiği görülmektedir [9]. Türkiye'nin su ürünleri potansiyeli de dikkate alındığında Türkiye'deki balık tüketimi 2004 - 2012 yılları arasında %80 oranında artmasına rağmen birçok Avrupa ülkesinin ortalama tüketim düzeylerinden oldukça düşüktür. Araştırmalara göre Avrupa Birliği ülkelerinde kişi başına düşen su ürünleri tüketimi, Türkiye'den 1,2 - 6,7 kat daha fazladır [10].

Bu çalışmada, 2012 yılı Eylül ve Ekim aylarında, Sakarya ili sınırları içerisinde bulunan nehir, dere, göl ve deniz sularında eser ve gerekli elementlerin (Al, B, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr ve Zn) bazı balık türlerinde yaş yakma ve mikrodalga çözünürleştirme işlemlerinden sonra ICP-OES ile tayin edilmesini amaçlanmıştır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar hem Türkiye ve Dünya çapında daha önce ki çalışmalarla hem de Türk Gıda Kodeksi (TFC), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) standartları ile karşılaştırılarak verilmiştir.

BÖLÜM 2. AĞIR METALLER

2.1. Ağır Metaller ve Özellikleri

Metaller, doğal olarak yer kabuğunun yapısında bulunan elementlerdir. Periyodik cetvelde hidrojenden uranyuma kadar 90'ın üzerinde element mevcuttur ve bunların 20'si hariç diğerleri metal olarak karakterize edilmektedir. Ancak bu metallerin 59 tanesi “ağır metaller” olarak sınıflandırılmaktadır [11].

“Ağır metal” tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g cm^{-3} ten daha yüksek olan ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik olan metal anlamındadır [12]. Normal limitlerin üzerindeki derişimlerde, ağır metaller insan vücudunda büyük zararlar meydana getirmektedir. Bunun sebebi ise bu metallerin vücuttaki metabolik proseslere katılarak zehir olarak davranmalarındır. Ağır metaller yiyecek, su ve hava yollarıyla vücuda alınmaktadırlar [13]. Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi, ağır metalin konsantrasyonu, alınan organizma ve metal iyonun yapısına çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığına bağlı olarak değışmektedir [14].

2.2. Bazı Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Yönünden İncelenmesi

2.2.1. Alüminyum

Alüminyum (Al) periyodik cetvelin 3A grubunda yer almaktadır. Atom numarası 13, atom ağırlığı $26,98 \text{ g/mol}$ 'dür. Gümüş beyazı rengine hafif ve yumuşak bir elementtir. Doğada elementel halde bulunmayıp bileşikleri halinde yer kabuğunun %15'ini oluşturmakta ve besin zinciri yoluyla dağılmaktadır. Su alüminyumun taşınmasında en önemli etkenlerin başında gelmektedir [15]. İnsan vücuduna fazla

alındığında beyin hücrelerinde birikerek merkezi sinir sistemini parçalamaktadırlar. Alüminyumun beyin hücrelerinde birikmesi durumunda Parkinson hastalığı ve Alzheimer hastalığı gözlenmektedir [16]. Alüminyumun günlük alım değeri 2 - 10 mg arasındadır [17].

2.2.2. Bor

Bor (B) periyodik cetvelin 3A grubunda yer almaktadır. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 g/mol'dür. Kahverengi-siyah renge katı halde bir elementtir. Bor doğada elementel halde değil bileşikler halinde bulunmaktadır. Yeryüzünde toprak, kayalar ve suda az miktarda bulunmaktadır. İnsan vücudunda sentezlenemediği için besinler yoluyla vücuda alınmaktadır. Çevre ve insan kaynaklı olarak toprak ve tortuların ayrışması ile serbest kalmaktadır. Nispeten yüksek konsantrasyonlarda insan hayatı, su kuşları ve diğer yabani canlılar için tehlikeli olarak kabul edilmektedir [18].

2.2.3. Baryum

Baryum (Ba) periyodik çizelgenin 2A grubunda yer almaktadır. Atom numarası 56, atom ağırlığı 137,34 g/mol'dür. Yumuşak, gümüş beyazı renge bir metaldir. Baryum doğada serbest halde değil bileşikler halinde bulunmaktadır. Bazı baryum bileşikler suda kolayca çözündüğü için göl, nehir ve akarsularda bulunmaktadır. Böylece suda yaşayan organizmalar tarafından baryum bileşikler absorbe edilerek vücutlarında birirmektedir [19].

2.2.4. Krom

Krom (Cr) periyodik çizelgenin 4B grubunda yer almaktadır. Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,99 g/mol'dür. Gümüş beyazı renkte, sert ancak kolay kırılabilen bir metaldir. Krom temel eser element olarak kabul edilmektedir. Kan şekeri ve kolesterol seviyesini kontrol etmede ve dengede tutmada rol oynamaktadır. Ayrıca glikoz metabolizmasında yer almaktadır. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker

hastalığı olarak kendini göstermektedir [20]. İnsanlar, soluma yolu, yeme, içme, derinin krom veya krom bileşikleri ile temasıyla kroma maruz kalmaktadırlar.

2.2.5. Bakır

Bakır (Cu) periyodik çizelgenin IB grubunda yer almaktadır. Atom numarası 29, atom ağırlığı 63,54 g/mol'dür. Kırmızımsı, parlak, dövülebilir ve çekilebilir bir metaldir. İnsan sağlığı için temel elementtir. Bakır, sinir sisteminin yapısında bulunmaktadır ve biyolojik elektron transferi sürecinde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca kırmızı kan hücrelerinin sentezi için hayati önem taşımaktadır. Fazla alınan bakır, vücut için toksiktir ve vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engellemektedir. Bakır eksikliği yetişkinlerde kan ve sinir sistemi hastalıkları ile sonuçlanmaktadır [21]. Bir kişinin sağlıklı bir şekilde etkinliklerini yerine getirebilmesi için günde 0,2 – 1,3 mg bakır alması gereklidir. Bebeklerde günlük 0,2 – 0,22 mg, çocuklarda 0,34 – 0,44 mg ve yetişkinlerde ortalama 0,9 mg bakır alınması günlük ihtiyacı karşılamaktadır. Normal bir diyetle günde ortalama 1,5 – 4 mg Cu alınmaktadır [17].

2.2.6. Demir

Demir (Fe) periyodik çizelgenin 8B grubunda yer almaktadır. Atom numarası 26, atom ağırlığı 55,84 g/mol'dür. Gümüş beyazı renginde ya da gri, yumuşak, çekilebilir ve dövülebilir bir metal olup hafif manyetik özellik göstermektedir. Demir, vücudumuzda sentezlenemeyen ve besinlerle alınması zorunlu bir besin ögesidir. İnsan vücudu için önemli ve faydaları bakımından vazgeçilmez bir mineraldir [22]. Demir dünyada olduğu gibi ülkemizde de özellikle çocuklarda ve kadınlarda yetersizliği en fazla görülen minerallerdir. Balıklar, yetişkinler ve çocuklar için en önemli demir kaynağıdır. Demir eksikliği anemiye neden olmaktadır. Yüksek miktarda demir, doku parçalanması, koroner kalp rahatsızlığı ve kansere neden olmaktadır. Yetişkin bir kadının günlük demir gereksinimi ortalama 15 mg, yetişkin erkekte ise ortalama 8 - 10 mg olarak bildirilmektedir [17].

2.2.7. Mangan

Mangan (Mn) periyodik cetvelin 7B grubunda yer almaktadır. Atom numarası 25, atom ağırlığı 54,83 g/mol'dür. Mangan doğada öteki elementlerle oluşturduğu bileşikler halinde bulunmaktadır. İnsan vücudunda mangan tüm dokularda bulunmakta ve çok sayıda organik sistemlerin işlevlerini yerine getirilmesinde gerekli eser metaldir. Normal bağışıklık fonksiyonu için kan şekerinin düzenlenmesinde, üreme, sindirim ve kemik büyümesinde önemli role sahiptir. Mangan aynı zamanda hücresel antioksidan görevi görmektedir [23]. Yetişkinlerde günlük mangan ihtiyacı ortalama 2 mg kadardır [17].

2.2.8. Nikel

Nikel (Ni) periyodik çizelgenin 8B grubunda yer almaktadır. Atom numarası 28, atom ağırlığı 58,96 g/mol'dür. Gümüş beyazı renğinde, oldukça sert ve ağır bir elementtir. Nikel bileşikleri pratik olarak suda çözünmemektedir. Suda çözünebilir tuzları klorür, sülfat ve nitrattır. Nikel biyolojik sistemlerde adenozin trifosfat, amino asit, peptid, protein ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluşturmaktadırlar. İncelemelere göre bitkisel besinler hayvansal besinlere göre daha fazla miktarda nikel içermektedirler. Nikel, diğer geçiş metalleri ile karşılaştırıldığında orta derecede toksik bir elementtir. Yüksek nikel içerikli gıdaların tüketilmesi birçok hastalığın gözlenmesinde ciddi sorunlar yaratabilmektedir [24].

2.2.9. Stronsiyum

Stronsiyum (Sr) periyodik çizelgenin 2A grubunda yer almaktadır. Atom numarası 38, atom ağırlığı 87,62 g/mol'dür. Doğada yaygın bulunan, osteoporoz tedavisi için önerilen bir eser elementtir. Stronsiyum solunum havasında, toprakta, içme suyu ve besin maddelerinde bulunmaktadır. Bu elementin başlıca alınımı su ve yiyeceklerle olmaktadır [25].

2.2.10. Çinko

Çinko (Zn) periyodik izelgenin 2B grubunda yer almaktadır. Atom numarası 30, atom ağırlığı 65,38 g/mol'dür. Mavimsi beyaz renkte parlak, çok eskiden bu yana bilinen bir metaldir. İnsan metabolizmasında ve beslenmesinde çinko önemli bir eser elementtir. Birçok biyokimyasal fonksiyonların yerine getirmesinde büyük role sahiptir. Çinko eksikliğinde, bağışıklık sistemi zayıflayarak sindirim, solunum ve iskelet sistemleri etkilenmektedir. Çinkonun insan organizmasındaki eksikliği çeşitli bozukluklara yol açtığı gibi aynı zamanda aşırı çinko alınımı da yan etkilere yol açabilmektedir [26]. Yetişkinlerde ortalama 8 - 13 mg kadardır. Gebelikte ve sporcularda çinko ihtiyacı daha fazladır. Bununla birlikte günde 50 mg dan fazla çinko almak yan etkilere neden olabilmektedir [17].

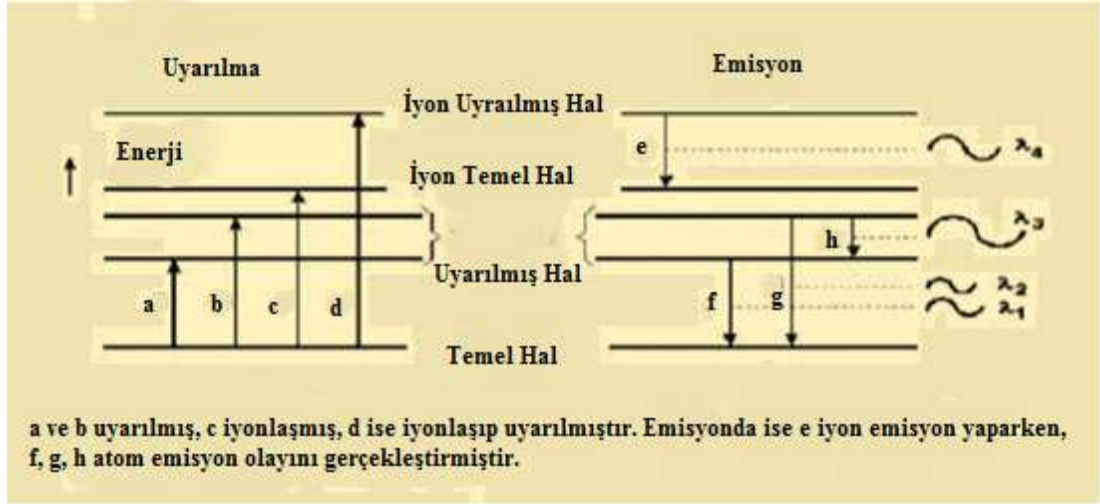
BÖLÜM 3. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA – OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES)

3.1. ICP-OES Cihazı

Cihazın çalışma prensibi, analizi yapılacak çözelti halindeki örnek, yüksek sıcaklıkta plazmaya püskürtülerek burada sırasıyla kuruma, parçalanma, atomlaşma, iyonlaşma ve oluşan atom ve iyonların uyarılması gerçekleşmektedir. Plazmada uyarılan atomlar kendine özgü ışın yayar ve bu ışınlar uygun bir dedektörle ölçülerek çözeltideki elementlerin miktarı belirlenmektedir [27].

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak uyarılmış enerji düzeyine çıkmaktadırlar. Uyarılmış haldeki atom kararsız haldedir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. ICP-OES cihazı, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerjili düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır (Şekil 3.1.). Tabiatda bulunan elementleri atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır [28].

ICP-OES cihazında yüksek düzeyde enerji söz konusudur. Atomik emisyon spektrometresinin yüksek sıcaklıktaki plazma ile donatılmasıyla geliştirilmiştir. Plazma, katyon ve elektronları içeren ve elektrik akımını ileten bir gaz karışımıdır. Plazmayı genellikle inert bir gaz olan argon gazı oluşturmaktadır. Kullanılan argon gazının plazmayı oluşturmak, numuneyi sürüklemek, dışarıdan geçirilerek tüplerin soğumasını sağlamak gibi 3 temel görevi vardır.

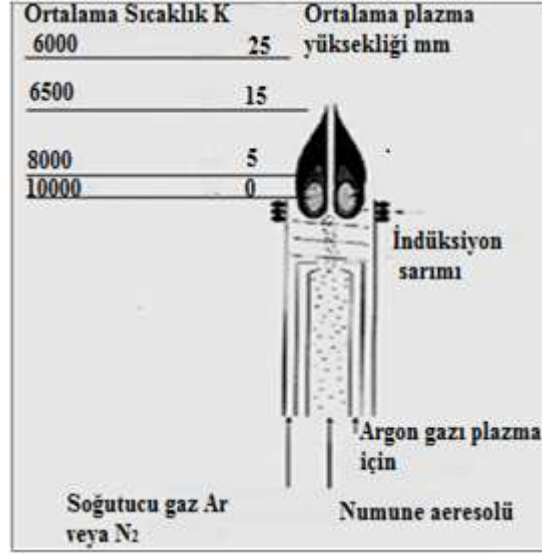


Şekil 3.1. Enerji geçişleri [29]

3.1.1. İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı ve özellikleri

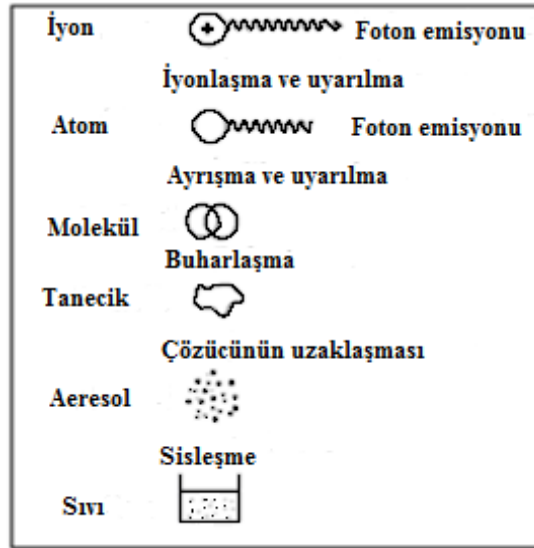
İndüktif olarak eşleşmiş plazma kaynağı (hamlaç), Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi iç içe geçmiş üç kuartz borudan (torch) yapılmıştır. En geniş boru çapı 2,5 cm'dir. En dıştaki boru, 15 L/dak hızla argon gazı taşımakta ve böylelikle plazmayı besleme, koruma ve soğumasını sağlayarak kuartz tüpünün erimesini önlemektedir. Ortadaki boru, organik numunelerle çalışırken yardımcı gaz olarak plazmaya 1L/dak argon gazı taşımaktadır. En içteki boru ise 0,3 - 1,5 L/dak aralığında numuneyi plazmaya taşımaktadır [27,30,31].

Cihaza genellikle sıvı fazda verilen numune aerosol tanecikleri halinde 10000K kadar çıkan yüksek sıcaklıkta plazmaya gönderilmektedir. Plazmayı oluşturan argon gazı yandığında 10000K kadar oluşan radyofrekans elektrik akımı metal indükleme sarmalından geçmekte ve oluşan bu akım sarmalın içine yerleştirilmiş kuartz tüplerden geçerek manyetik bir alan meydana getirmektedir. Tesla sarmalından çıkan kıvılcım çekirdek elektron ve iyonlar meydana getirmektedir [32].



Şekil 3.2. İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı [33]

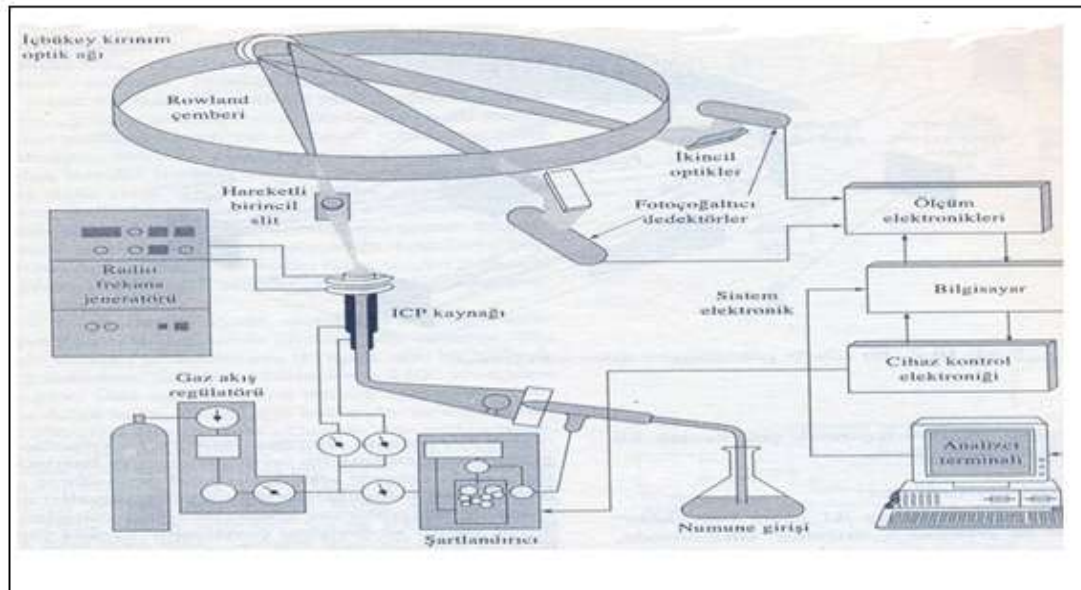
Elektronların kuartz tüp içinde dairesel orbital halinde hareket etmeleri için gerekli hız oluşturulan manyetik alan vasıtası ile sağlanmaktadır. Enerji elektronların gazla çarpmasıyla aktarılmakta ve gaz ısınmaktadır. Bu noktada ulaşılan sıcaklık yüksek konsantrasyonlarda uyarılmış atom ve iyonların oluşmasını sağlamaktadır. Bunun sonucunda elementler kendilerine özgü ışın yaymaktadırlar. Bu ışın şiddeti elementlerin derişimleri ile doğru orantılıdır ve spektrometre ile ölçülmektedir [34]. Atomlaşma ve uyarılmanın basamakları Şekil 3.3.'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi [34]

3.1.2. Cihazın parçaları

ICP-OES cihazında analizi yapılacak sıvı numuneyi püskürtmek için çeşitli nebülizerler (sisleştirciler) kullanılmaktadır. Bunlar çapraz akış, konsantrik veya babington tipi sisleştirciler olarak bilinmektedir. Sisleştirme teknikleri genel olarak basittir ve güvenilirdir. Bunun yanında yavaş olması ve girişimlerin oluşması dezavantajları olarak gösterilmektedir [35]. Örnek genellikle akıntı halinde cihazın içine taşınmaktadır. Cihazın içinde, sıvı nebulizasyon olarak bilinen işlem vasıtasıyla aerosole çevirilmektedir [36]. Bu aşamadan sonra aerosol plazmaya taşınarak desolvatasyona, buharlaşmaya, uyarılmaya ve iyonlaşmaya uğramaktadır. Uyarılan atomlar ve iyonlar kendi karakteristik ışımlarını yayınlayarak dalga boyu seçici bir cihaz tarafından sınıflandırılmaktadırlar [37]. Saptanan ışıma elektronik sinyallere çevrilerek derişim olarak bilgisayarda okunmaktadır. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı Şekil 3.4.'de verilmiştir.



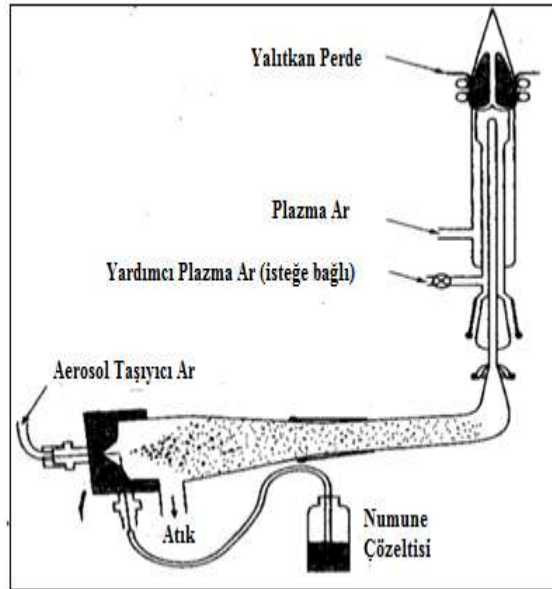
Şekil 3.4. ICP-OES cihazının yapısı [34]

3.1.3. Örnek giriş üniteleri

3.1.3.1. Nebulizerler

ICP-OES cihazında hassas basamaklardan biri nebulizasyon işlemidir. Nebulizerler diğer bir deyişle sisleştirciler sıvıyı aeresole çevirip plazmaya gönderen cihazlardır (Şekil 3.5.). İdeal bir numune iletim sistemi bütün maddeyi uygun yapıda plazmaya iletip plazmanın sürekli olarak desolvatasyon, buharlaşma, atomlaşma, iyonlaşma ve uyarılma işlemlerini yapmasına olanak sağlamalıdır. ICP-OES cihazında sadece küçük damlalar kullanışlı olduğu ve ölçülebildiği için, geniş çeşitlilikteki maddelerin küçük damlalar halinde üretilebilme kabiliyeti nebulizerin bu cihaz için önemli bir yeri olduğunu göstermektedir [13].

Sıvıyı aeresol haline getirmek için parçalama işlemi yapılırken birçok farklı kaynak kullanılabilir, fakat ICP için sadece pnömatik ve ultrasonik mekanik kuvvetler başarılı olarak kullanılabilmiştir [13].



Şekil 3.5. Plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirci [38]

3.1.3.2. Püskürtme odaları

Sıvı numune nebulizer tarafından aerosol hale geldikten sonra, plazmaya enjekte edilebilmesi için indüktif eşleşmiş plazma kaynağına (hamlaç) taşınmalıdır. Bu plazmaya aerosol içindeki çok küçük damlalar enjekte edilebileceğinden, nebulizer ile hamlaç arasına püskürtme odası yerleştirilmiştir. ICP-OES cihazındaki püskürtme odasının öncelikli görevi aerosol içindeki büyük damlaları ayırmaktır. İkinci görevi ise nebulizerden kaynaklanan akış düzensizliklerini gidermektir. Püskürtme odasının hangi malzemeden yapıldığı önemlidir. Aşınmaya dayanıklı malzemeden yapılan püskürtme odaları cam olarak yapılan püskürtme odalarına oranla daha dayanıklıdır ve hidroflorik asit içeren örneklerde de kullanılabilirler [39].

3.1.3.3. Tahliye boruları

ICP-OES cihazının performansında önemli etkisi olan diğer bir parçadır. Tahliye borusu püskürtme odalarından gelen fazla sıvıyı atık kabına taşıyan fazla numuneyi sürüklemenin yanında, tahliye sistemi geri basınç sağlayarak örneğin aerosol taşıyan gaz akış sistemi yoluyla hamlacın enjekte tüpüne ve plazma içine daha kolay bir şekilde akmasını sağlamaktadır. Tahliye borusu dengeli şekilde çalışmazsa ve sistemin içerisinde kabarcık oluşmasını sağlarsa, numunenin plazma içine enjeksiyonu aksayabilmekte ve gürültülü emisyon sinyalleri oluşabilmektedir. ICP-OES cihazı için kullanılan tahliye sistemleri çember, makara, U-tüpü ya da peristaltik pompaya bağlanmış borular şeklinde olabilmektedir [13].

3.2. ICP-OES Cihazının Avantajları ve Dezavantajları

Çok sayıda kimyasal elementin eser, minör ve majör konsantrasyon düzeylerinde hızlı bir şekilde sıralı olarak ölçülebilmesine olanak tanıdığından genellikle çevresel analizler için tercih edilen bir yöntemdir. Analiz sonuçlarının doğruluğunun, kesinliğinin ve duyarlılığının yüksek olması, çok düşük derişimlerde bile çalışma

imkanı sağlaması, diğer enstrümantal cihazlara kıyasla girişimlerin çok az olması gibi avantajları vardır [27].

Numune çözeltisinin ve gazın plazmaya akışındaki düzensizlikler, optik aksamda kaymalar ve elektronik aksamlardaki düzensizlikler veya sistemin kilitlenmesi gibi problemlerle karşılaşılabilir. ICP-OES cihazında kullanılan argon gazının kalitesi de çok önemlidir. Düşük kalitedeki argon gazının kullanımında plazma oluşumu zor olmakta veya hiç oluşmamaktadır [27].

ICP kaynaklarıyla elde edilen gözlenebilirlik sınırları, diğer atomik spektral işlemlerden elde edilenlerden daha iyidir. Birçok elementin 10 ppb düzeyinde veya daha az düzeyde tayini yapılabilmektedir (Tablo 3.1.).

3.2.1. ICP tekniğindeki bazı temel girişimler

ICP'de karşılaşılan kimyasal girişimler ve matriks etkileri diğer atomlaştırıcılara göre önemli derecede düşüktür. Bununla beraber, düşük analit derişimlerinde elektronlarla argon iyonlarının yeniden birleşmesinden kaynaklanan zemin emisyonu dikkatli düzeltme gerektirecek kadar büyüktür [40].

Tablo 3.1. Birçok atomik spektral yöntem ile gözlenebilirlik sınırlarının karşılaştırılması [40]

Yöntem	Aşağıdaki derişimlerde tayin edilen elementlerin sayısı				
	< 1 ppb	1-10 ppb	11-10 ppb	10-500 ppb	< 500 ppb
ICP	9	32	14	6	0
AES	4	12	19	6	19
AFS	4	14	16	4	6
FAAS	1	14	25	3	14

Ortam girişimi: Numunedeki katı miktarı, yüzey gerilimi ve viskozite numune giriş sisteminin etkinliğini yakından etkilemektedir. Numune ve standart çözelti arasındaki bu farklılıklar sisleştirici alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde farklılıklar meydana getirebilmektedir. Ortam girişimleri; ortam

benzetilmesi, iç standart veya standart ekleme metotlarının kullanımıyla giderilebilmektedir [31,34].

Kimyasal girişimler: Plazmanın yüksek sıcaklıkta olmasından dolayı kimyasal girişimler engellenmiş olmaktadır. Bu sıcaklık (10000K), birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için yeterlidir [31,34].

Fiziksel girişim: Numune tüketimi, numune taşınma hızındaki değişimler ve damlacık oluşum işlemleri sebebiyle oluşmaktadır. Numune akış hızı ICP-OES cihazında peristaltik pompa ile kontrol edildiğinden fiziksel girişimler en aza düşürülmektedir [31,34].

İyonlaşma girişimleri: Numune içerisindeki analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve tayin edilecek türlerin atom veya iyon derişimlerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. İyonlaşmış argon gazının elektronca zengin olması yüksek sıcaklık ortamının iyonlaşma etkisini tamponlar ve ICP-OES cihazında oluşan iyonlaşma oranının sabit kalmasını sağlanmaktadır [31,34].

Zemin değer ve spektral girişimleri: Zemin değer girişimi, uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yaymasından kaynaklanmaktadır. Spektral girişimler, numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşmaktadır. Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltilmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılmasıyla en aza indirgenebilmektedir [31,34].

BÖLÜM 4. NUMUNE HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Kullanılacak tayin yöntemine ve incelenmesi istenilen elemente göre numune hazırlama yöntemi seçilmelidir. Analizi yapılacak numuneler uygun olarak toplandıktan sonra kurutulmalı ve homojen hale getirilmesi için öğütme işlemleri uygulanmalıdır. Gıdaların homojenlendirilmesi, organik maddeler bozundurularak ağır metallerin izole edilmesi ile sağlanmaktadır [41].

4.1. Kuru Kül Etme Yöntemi

Gıdalarda bulunan su buharlaştırılarak uzaklaştırılmakta ve örnek 400-550°C arasında kül edilmektedir. Kül etme işlemi normal basınçta açık fırınlarda hava ile yapılabildiği gibi, yüksek basınçta bombalarda oksijen ile de yapılmaktadır. Elde edilen kül seyreltik bir asit içinde çözündürülmektedir. Kuru yakmada örneğin organik kısmı yakılmaktadır. Organik maddelerin tamamı parçalanarak ilgili elementlerin karbonat veya oksitleri haline dönüştürülmektedir. Kuru yakma yöntemi; organik materyallere, biyolojik dokulara, bitki ve gıda örneklerine, atıklara uygulanabilmektedir [42].

Kuru kül etmenin basit olması, az bir dikkat gerektirmesi ve kirlenmenin az olması gibi avantajları vardır. Bu işlemin dezavantajı çoktur. Uçucu madde kaybı, seyreltmeden kaynaklı analiz esnasında düşük sonuçlar elde etme, küllenme sırasında bazı metallerin klorürleri, bazılarının ise organometalik bileşikleri halinde buharlaşması gibi bazı dezavantajlara sahiptir [43,44,45]. Kül etme sırasında önemli derece element kaybı yaşanabilmektedir. Kül etme işlemi ve geri asitlerle çözünürleştirilmesi uzun zaman aldığı için fazla miktarda örnek ile çalışılması çok zordur. Potanın kirlenmesi ve aşınması da ayrı bir sorundur [41].

4.2. Yaş Yakma Yöntemi

Yaş yakma yönteminde organik aksamın parçalanması ve yakılması, numunenin asitteki süspansiyonu katı faz kayboluncaya kadar ısıtıcı yardımıyla ısıtılması sonucunda gerçekleştirilmektedir. Buradaki parçalanmanın gerçekleşmesi için asitin kaynama noktasına ulaşılması gerekmektedir. Bu yöntem, ağız açık bir sistem olduğu için kaynama esnasında madde kaybını dikkatle önlemeyi gerektiren bir yöntemdir.

Yaş yakmada örnek miktarı ve kullanılan asit hacmi önemli iki parametredir. Element analizi, düşük miktarda örnek kullanılarak hazırlanan çözeltiler yüksek miktarda örnek kullanılarak hazırlananlara göre daha doğru yapılmaktadır. Yaş yakmada numuneler çoğunlukla HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 gibi asitlerle ayrı olarak parçalanabileceği gibi çeşitli asit karışımları kullanılarak da parçalanabilmektedir [46].

Yaş yakma yöntemi gıda, tarım ürünleri gibi kolay örnekler için kullanışlıdır fakat çözünmesi 1 - 24 saat süren örnekler için uygun değildir.

Hidroklorik Asit (HCl);

Bu asitin yüksek konsantrasyonları organik maddelerin parçalanmasında sınırlı olarak uygulanabilmesine karşın inorganik maddeler için ideal bir çözücüdür. Bu asit aynı zamanda bazı iyonları indirgemek için de kullanılmaktadır.

Nitrik Asit (HNO_3);

Yaş yakma işleminde organik aksamın parçalanması için gereken oksijen nitrik asit tarafından sağlanır ve düşük sıcaklıkta yapılmalıdır. Bu asit çözünürleştirme işlemi için tek başına kullanıldığı gibi diğer asitlerle karışım oluşturarak da kullanılabilir. Derişik HNO_3 ün oksidasyon sonucu tamamen uzaklaştığı ve en etkili olduğu sıcaklık, kaynama noktasına ulaştığı 120°C 'dir. HNO_3 ile yapılan yaş yakma ile çözünürleştirme işlemlerinde asidin en iyi şekilde çözünürleştirmeyi

sağlayabilmesi için yakma işlemine mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta başlanmalıdır. Böylece asidin uzaklaşması çözünürleştirmenin başında engellenmiş olmaktadır.

Sülfürik Asit (H_2SO_4);

Sıcak derisik sülfürik asitte çok sayıda madde yükseltgenerek parçalanabilmektedir. Bunun nedeni sülfürik asitin sahip olduğu yüksek kaynama noktasıdır. Kaynama noktası $339^{\circ}C$ olan %98,7'lik sülfürik asit teflon kapların yüzeyinde korozyona neden olduğu için daha çok kuartz kaplarla çalışma tercih edilmektedir. Sülfürik asit de diğer asitlerle beraber kullanılmaktadır. Daha çok perklorik asit ve hidrojen peroksit tercih edilmektedir.

Perklorik Asit ($HClO_4$);

Çok etkin bir yükseltgen maddedir. Perklorik asit kimi organik bileşikleri daha basit bileşiklere parçalanmasını sağlayarak bunların nitrik asit tarafından kolaylıkla yükseltgenmelerini sağlar. Perklorik asidin diğer bir görevi de nitrik asit ile sülfürik asidin yalnız kullanılmaları durumunda yakma durumunda oluşabilecek köpürmeyi ve kabarıp taşmayı önlemektir.

Hidrojen peroksit (H_2O_2);

çözünürleştirilmenin artırılması için ek bir katkı maddesi olarak kullanılır. Genelde çözeltinin şiddetli reaksiyon vermesini engellemek için kullanılmaktadır. Hidrojen peroksitli asit karışımları bilhassa oksidasyonun verimini artırmaktadır. [43].

Genel olarak dezavantajları;

1. Çok uzun zaman alması
2. Çözünürleştirme sağlanmamışsa daha fazla asit ilave edilmesi

3. Asit konsantrasyonunun AAS'ye ve diğer spektroskopik cihazlara verilecek sınırın çok üstünde olması durumunda kuruluğa kadar buharlaştırma gerekmesi
4. Cam kapların kullanıldığı durumlarda, camın yapısındaki elementlerden kirlenmesi
5. Mutlaka çeker ocak gerektirmesi, buna rağmen asit buharlarının laboratuvar ortamını kirletmesi
6. Çok fazla miktarda ve yüksek konsantrasyonda asit kullanılması
7. Potansiyel kirliliklere açık olması

4.3. Mikrodalga ile Parçalama

Bu teknik ilk defa 1975 yılında Abu Samra ve arkadaşları tarafından biyolojik örnekleri parçalamak amacıyla kullanılmıştır. Diğer parçalama tekniklerine göre daha kontrollü, etkili, hızlı ve pratik olduğundan günümüzde oldukça popülerlik kazanmıştır.

Mikrodalga ile parçalama yöntemi hem organik hem de inorganik maddelerin parçalanabildiği bir yöntemdir. Bu parçalama işlemi hem açık hem de kapalı kapta yapılabilmesine rağmen yüksek basınç ve sıcaklık elde edilebilmesi bakımından kapalı kaplar daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca kapalı kaplarda buhar kaybının önüne geçilebilirken daha az reaktif kullanılarak reaktif kirliliği de önlemiş olmaktadır.

Bu yöntem örneklerin ve asitlerin teflon tüplere konularak mikrodalga ile ısıtılması şeklinde uygulanmaktadır. Bu yöntemde numune miktarı çok önemlidir. Bu miktar parçalama esnasında oluşacak aşırı basıncı önlemek için dikkatli bir şekilde belirlenmelidir. Genelde 0,5 – 1,0 g dan fazla alınmamalıdır. Örneklerle asit veya asit karışımları eklenmesinden sonra uygun mikrodalga basınç ve sıcaklık koşulları uygulanarak çözünürleştirilmeleri sağlanmaktadır.

Bir alev veya ısıtıcı tabla kullanılarak yapılan parçalama işlemi için birkaç saat gerekirken mikrodalga yöntemi ile son derece hızlı bir şekilde yapılarak beş ile on dakika yeterlidir. Klasik ısıtma teknikleri bir kütleyi dıştan içe doğru tabaka tabaka ısıtırken, mikrodalga tüm kütlenin her yerini aynı anda ısıtır. Parçalanma işlemi için gereken enerji mikrodalga kabına ısı verilmeden yapılabildiği için hızlı bir şekilde işlem tamamlanmaktadır.

Mikrodalga çözünürleştirme yönteminin avantajları;

1. Çözünürleştirme süresi
2. Tekrarlanabilirlik
3. Minimum enerji ve kimyasal madde sarfıyatı
4. Uçucu bileşenlerin ortamda tutulması
5. Çevresel kirlenmeden sakınılması
6. Basit olması
7. Güvenli olması (avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurularak)
8. Blank (kör) hacminde azalma olması
9. Çözünürleştirilebilir örnek sayısının ve miktarının fazla olması
10. Çözünürleştirme kapları (teflon) tarafından mikrodalga enerjinin absorbe edilmemesidir [47, 48, 49, 50, 51, 52].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Örneği Analize Hazırlama

Bu çalışmada 2012 Eylül ve Ekim aylarında Sakarya ilinin 5 farklı bölgesinden alınan alınan 24 adet 17 farklı balık türünden (*Silurus Glanis*, *Blicca Bjoerkna*, *Gökmen*, *Cyprinus Carpio*, *Scardinius Erythrophtholmus*, *Mugil Cepholus*, *Kum Balığı*, *Esox lucius*, *Tinca Tinca*, *Trachurus Mediterraneus*, *Sadra Sarda*, *Mullus Barbatus*, *Engraulis Encrasicolus*, *Gobius Niger*, *Merlangius Merlangus*, *Belone Belone*, *Pamatomus Saltarix*) örnekler alınarak analiz edilecek laboratuvara getirilmiştir. Balık örnekleri paslanmaz çelik bıçakla iç organları, baş, kuyruk ve pulları temizlenerek yenilebilir kısımları ultra saf su ile yıkanarak filtre kağıdı ile kurutulmuştur. Hazırlanan örnekler 110°C de yaklaşık 4 saat etüvde üzerindeki su buharı uzaklaştırılarak kurutulmuştur. Kurutulan numuneler porselen havanda homojenizasyonları sağlandıktan sonra polietilen poşetlerde -20°C de analiz gününe kadar saklanmıştır. Örnekleme alanını gösteren harita Şekil 5.1.'de verilmiştir.

5.2. Kullanılan Reaktifler

Bu çalışmanın tüm aşamalarında kullanılan cam ve plastik malzemeler %10'luk HNO₃ çözeltisi içinde bir gece bekletilip ultra su ile durulandıktan sonra kullanılmıştır. Tüm sulu çözeltilerin hazırlanması için ultra saf su (Milli-Q Millipore 18.2 M Ω .cm) kullanılmıştır. Analizde kullanılan kimyasallar yüksek kalitede seçilmiştir. Ultra saf nitrik asit (HNO₃) (%65, w/w), Ultra saf hidroklorik asit (HCl) (%30, w/w) ve analitik kalitede hidrojen peroksit (H₂O₂) (%30, w/w) Almanya Merck firmasından satın alınmıştır. Kalibrasyon çözeltileri için Merck firmasından tedarik edilen 1000 μ g L⁻¹ lik ICP multi-element standart çözeltisi kullanılmıştır.

Örnek sonuçlarının doğruluğu ve kesinliği standart referans madde (NRC-CNRC Dorm-3 Fish) kullanılarak kontrol edilmiştir.



Şekil 5.1. Örnekleme alanını gösteren harita

5.3. Kullanılan Cihazlar

ICP-OES cihazı (The Spectro Arcos Optical Emission Spectrometer, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Germany) elementlerin konsantrasyon analizlerinin yapılması için kullanılmıştır. Katı numuneleri çözmek amacıyla Milestone Ethos D marka mikrodalga kapalı sistem (maksimum basınç 1450 psi, maksimum sıcaklık 300°C) kullanılmıştır. Numunelerin yaş yakma ile çözünürleştirilmesinde IKA RCT klasik model manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır. Numuneleri çözünürleştirme işlemine hazırlarken üzerindeki nemin kurutulması için etüv kullanılmıştır. Numunelerin tartımını yapmak için hassas terazi kullanılmıştır. ICP-OES cihazında kullanılan deney koşulları Tablo 5.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. ICP-OES cihazının çalışma şartları [53]

Cihazlar	Koşullar
ICP-OES	
RF gücü	1450 W
Yardımcı argon akış hızı	0,7 L dak ⁻¹
Plazma akış hızı	13 L dak ⁻¹
Nebulizer akışı	0,8 L dak ⁻¹
Nebulizer	Modified Lichte
Sprey haznesi	siklonik
Örnek aspirasyon hızı	2,0 mL dak ⁻¹
Örnek pompa hızı	25 rpm

5.4. Numune Çözünürleştirme İşlemi

Bu çalışmada numune parçalama işlemi olarak hem yaş yakma hem de mikrodalga sistemi kullanılmıştır. Çalışmada her iki yöntemde de referans maddelerden 0,25 g, numunelerden ise 1 g tartılarak dublike olarak çalışılmıştır. Ayrıca her iki metodunda performansını görmek için gerçek balık örneği olarak *Silurus Granis* balığının kas dokusundaki eser elementlerin konsantrasyonlarının seviyeleri belirlenmiştir.

5.4.1. Mikrodalga ile çözünürleştirme

Bu yöntem için; HNO₃/H₂O₂ (6:2) ve HCl/HNO₃ (6:2) şeklinde farklı asit karışımları kullanılmıştır. Balık örnekleri temizlenerek kas dokuları etüvde kuruldu ve porselen havanda homojenize edilmiştir. Hazırlanan örnekler 1 g tartılarak üzerlerine 6 mL %65'lik HNO₃ ve 2 mL %30'luk H₂O₂ eklenerek mikrodalga sisteminde çözünürleştirilmiştir. Çözünürleştirme işleminde 31 dakikalık bir program (2 dak 250 W, 100°C; 2 dak 250 W, 100°C; 5 dak 300 W, 120°C; 5 dak 550 W, 170°C; 6 dak 700 W, 200°C; soğutma 12 dak) kullanılmıştır. İşlem sonunda çözeltiler ultra saf su ile 10 mL'lik hacime tamamlanmıştır.

5.4.2. Yaş yakma ile çözünürleştirme

Bu yöntem için; $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (6:2) asit karışımı kullanılmıştır. Balık örnekleri temizlenerek kas dokuları etüvde kuruldu ve porselen havanda homojenize edilmiştir. Hazırlanan örnekler 1 gram tartılarak üzerlerine 6 mL %36'lık HCl ve 2 mL %65'lik HNO_3 eklenerek 3,5 - 4 saat boyunca ısıtıcı üzerinde 130°C ' ye kadar ısıtılmıştır. Tartılan balık kas dokularının tamamı olarak çözünürleşmesi için kullandığımız asit karışımından ilaveler yapılarak çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler küçük gözeneklere sahip olduğu için mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek ultra saf su ile 10 mL'lik hacime tamamlanmıştır.

5.5. Doğruluk

Kullanılan yöntemlerin performansı doğruluk, geri kazanım ve kesinlik açısından değerlendirilmiştir. Cu, Cr, Fe, Ni, Pb elementlerin konsantrasyonları için Balık Protein (DORM-3) sertifikalı referans malzemeler kullanılarak yöntemlerin doğruluğu kontrol edilmiştir.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Sakarya ilinin beş farklı bölgesinden alınan on yedi farklı türü olmak üzere toplam yirmi dört adet balıkla çalışılmıştır. Örneklerle duplikeli olarak yaş yakma ve mikrodalga ile çözündürme yöntemleri uygulanmıştır. ICP-OES ile analiz edilen elementlerinin konsantrasyonları belirlenmiştir.

Balık numunelerini çözünürleştirmede kullanılan mikrodalga ve yaş yakma yöntemlerinin doğruluğunu karşılaştırmak için sertifikalı referans madde DORM-3 Fish kullanılmıştır ve Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. DORM-3 balık proteininde sertifikalı ve gözlenen eser element konsantrasyonları

Element	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mikrodalga ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Geri kazanım (%)	Yaş yakma ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
Al	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-
Cu	$15,5 \pm 0,63$	$14,9 \pm 0,23$	96	$14,3 \pm 0,26$	92
Cr	$1,89 \pm 0,17$	$1,80 \pm 0,11$	95	$1,78 \pm 0,14$	94
Fe	347 ± 20	338 ± 12	97	330 ± 16	95
Mn	-	-	-	-	-
Ni	$1,28 \pm 0,24$	$1,21 \pm 0,17$	95	$1,19 \pm 0,19$	93
Zn	$51,3 \pm 3,1$	$50,5 \pm 2,8$	98	$48,7 \pm 3,1$	95

Yöntemlerin performansını karşılaştırmak için çalıştığımız balık numunelerinden gerçek balık örneği olarak *Silurus Granis* balığının kas dokusundaki eser elementlerin konsantrasyonlarının seviyeleri belirlenerek Tablo 6.2.'de verilmiştir.

Tablo 6.2. *Silurus Glanis* balığında mikrodalga ve yaş yakma metodu ile eser element konsantrasyonları

Yöntem	Konsantrasyonlar ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
	Al	B	Ba	Cr	Cu
Mikrodalga	15,9 $\pm$ 1,4	0,20 $\pm$ 0,05	0,44 $\pm$ 0,03	1,64 $\pm$ 0,05	0,35 $\pm$ 0,05
Yaş Yakma	15,1 $\pm$ 0,5	0,17 $\pm$ 0,02	0,39 $\pm$ 0,01	1,58 $\pm$ 0,02	0,31 $\pm$ 0,03
	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn
Mikrodalga	26,5 $\pm$ 1,3	0,33 $\pm$ 0,03	0,70 $\pm$ 0,05	0,80 $\pm$ 0,04	12,9 $\pm$ 2,1
Yaş Yakma	25,7 $\pm$ 1,5	0,30 $\pm$ 0,02	0,66 $\pm$ 0,04	0,75 $\pm$ 0,05	12,2 $\pm$ 2,5

Yapılan bütün çalışmalar incelendiğinde MW çözünürleştirme metodunun geri kazanım verileri %95 - 98 oranında değişmektedir. Yaş yakma çözünürleştirme metodunun geri kazanım verileri %92 - 95 oranında değişmektedir. En uygun ve güvenilir yöntem daha kısa zamanda çalışma olanağı sağlayan ve numune kaybının en az olduğu mikrodalga yöntemi olarak belirlenmiştir.

Çözünürleştirme işlemlerinden sonra elementlerin konsantrasyonları ICP-OES cihazı kullanılarak kuru bazda belirlenmiştir. Belirlenen metallerin konsantrasyonları Al: 6,5 – 48,5, B: 0,06 – 3,30, Ba: 0,09 – 2,92, Cr: 0,02 – 1,64, Cu: 0,13 – 2,28, Fe: 7,28 – 39,9, Mn: 0,08 – 11,4, Ni: 0,01 – 26,1, Sr: 0,17 – 13,5 ve Zn: 11,5 – 52,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın sonuçları Tablo 6.3.'de verilmiştir.

Tablo 6.3. Mikrodalga ile çözünürleştirme sonucunda balık örneklerindeki eser element konsantrasyonları

Örnek Yeri	Balık Türü	ELEMENTLER ($\mu\text{g g}^{-1}$)									
		Al	B	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn
Sapanca Gölü	<i>Esox Lucius</i>	48,5±2,1	2,16±0,03	TSA	0,28±0,07	0,34±0,06	26,8±3,1	0,23±0,03	0,58±0,05	0,17±0,03	22,3±1,2
	<i>CyprinusCarpio</i>	14,3±1,1	0,40±0,05	TSA	0,08±0,02	1,12±0,07	22,3±1,7	0,38±0,06	0,52±0,06	1,44±0,02	23,1±2,5
	<i>Scardinius</i>	27,2±2,4	0,88±0,15	0,20±0,02	0,12±0,08	0,66±0,03	21,1±2,3	0,57±0,10	0,19±0,02	1,64±0,05	25,7±2,4
	<i>Erythrophtholmus</i>										
	<i>TincaTinca</i>	6,50±0,07	TSA	TSA	0,26±0,05	0,65±0,07	12,2±1,2	TSA	TSA	0,52±0,04	12,6±1,7
Sakarya Nehri	<i>SilurusGlanis</i>	15,9±1,4	0,20±0,05	0,44±0,03	1,64±0,05	0,35±0,05	26,5±1,3	0,33±0,03	0,70±0,05	0,80±0,04	12,9±2,1
	<i>BliccaBjoerkna</i>	9,85±0,12	3,3±0,1	1,24±0,04	0,08±0,02	1,10±0,04	11,6±0,7	1,06±0,02	0,44±0,01	12,3±1,1	23,8±0,4
	<i>Gökmen</i>	13,5±1,1	0,80±0,03	0,15±0,02	0,12±0,01	1,08±0,03	12,5±0,4	1,64±0,04	0,30±0,03	13,5±1,5	52,9±5,2
	<i>CyprinusCarpio</i>	23,6±2,1	0,06±0,01	0,09±0,01	0,24±0,03	1,14±0,07	25,4±1,1	11,4±0,1	0,16±0,02	11,1±0,5	45,7±2,0
	<i>CyprinusCarpio</i>	9,24±0,12	0,52±0,03	TSA	0,04±0,01	0,13±0,06	18,5±1,2	0,65±0,03	0,26±0,01	3,52±0,04	21,3±1,4
	<i>Scardinius</i>	7,76±0,18	3,13±0,12	0,57±0,03	0,12±0,03	0,22±0,04	7,28±1,7	TSA	TSA	2,84±0,07	12,9±0,7
	<i>Erythrophtholmus</i>										
	<i>Mugil Cepholus</i>	10,3±1,1	0,92±0,04	1,42±0,02	0,14±0,06	0,60±0,05	10,8±0,6	0,24±0,04	0,08±0,02	2,68±0,03	16,2±0,4
	<i>BarbusCapito</i>	23,6±0,5	0,40±0,02	TSA	0,02±0,01	0,92±0,12	12,5±0,5	0,08±0,03	11,6±0,1	7,48±1,12	11,5±1,5
	<i>BliccaBjoerkna</i>	11,9±1,2	0,08±0,02	2,92±0,03	0,84±0,04	1,24±0,04	16,1±1,3	1,00±0,03	23,4±3,1	10,1±1,0	13,1±0,6
Çark Deresi	<i>Mugilcepholus</i>	12,5±0,4	1,12±0,03	TSA	0,16±0,02	1,48±0,03	23,7±2,5	0,56±0,07	26,1±1,2	7,95±0,41	24,0±2,6
	<i>Scardinius</i>	9,40±1,17	0,20±0,01	0,60±0,02	0,04±0,02	0,80±0,07	17,9±1,2	1,01±0,06	0,16±0,04	2,88±0,03	18,8±2,1
	<i>Erythrophtholmus</i>										
	<i>Trachurus</i>	10,0±1,1	0,92±0,03	TSA	0,72±0,04	1,52±0,05	39,9±2,5	TSA	0,84±0,05	6,04±0,05	40,4±4,2
Bati Karadeniz	<i>Mediterraneus</i>										
	<i>Sadra Sarda</i>	8,80±1,21	0,60±0,07	TSA	1,32±0,08	1,12±0,02	26,6±1,4	TSA	0,01±0,01	1,42±0,02	12,9±1,5
	<i>MullusBarbatus</i>	11,9±2,5	0,36±0,05	TSA	0,16±0,01	2,28±0,03	17,4±0,5	0,08±0,02	0,20±0,03	7,68±0,04	36,4±3,2
	<i>Engraulis</i>	9,92±2,32	0,28±0,03	TSA	0,14±0,06	1,34±0,04	25,0±3,9	0,76±0,09	0,34±0,07	3,52±0,02	37,6±0,7
	<i>Encrasicolus</i>										
	<i>GobiusNiger</i>	19,2±3,0	0,50±0,08	1,28±0,02	0,20±0,04	1,16±0,05	28,4±2,1	0,40±0,01	0,36±0,08	1,12±0,03	20,6±1,8
	<i>Merlangius</i>	8,20±1,31	0,22±0,01	TSA	0,24±0,07	1,28±0,07	11,7±1,0	TSA	0,35±0,03	5,64±0,04	18,1±0,3
	<i>Merlangus</i>										
	<i>BeloneBelone</i>	12,3±2,5	0,48±0,04	TSA	0,04±0,02	1,08±0,01	21,8±1,4	0,57±0,03	0,01±0,01	6,48±0,09	29,3±2,6
	<i>PamatomusSaltarix</i>	7,84±1,14	0,25±0,02	0,59±0,02	0,12±0,01	0,33±0,04	21,7±2,7	0,48±0,04	0,84±0,04	0,84±0,07	18,1±0,5

TSA: tespit sınırının altında

6.1. Elementlerin Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Alüminyum;

Balık türlerinde tayin edilen Al konsantrasyonun en düşük ve en yüksek değerleri Sapanca Gölü'nden alınan balıklarda bulunmuştur. En düşük Al konsantrasyonu $6,5 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde *Tinca Tinca* türünde, en yüksek $48,5 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde *Esox Lucius* türünde bulunmuştur. 2011 yılında Fransa'da yapılan çalışmalarda Al konsantrasyonu ortalama $1,35 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak bulunmuştur [54]. Total vücut Al düzeyi 30 - 40 mg kadardır. Şehirde yaşayan ve ortalama 70 kg ağırlığında olan bireyde yiyeceklerle birlikte vücuda giren günlük alüminyum miktarı kg başına ortalama 0,01 - 1,4 mg'dır [55].

Bor;

Örneklerdeki B konsantrasyonu en düşük $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Çark Deresi'nden alınan *Scardinius Erythrophthalmus* türünde, en yüksek $3,30 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Sakarya Nehri'nden alınan *Blicca Bjoerkna* türünde bulunmuştur. Literatürde balık çalışmalarında bor konsantrasyonuna ait bir bilgiye rastlanmamıştır. İnsanların beslenmesinde FAO tarafından günlük 10 - 20 mg borun vücuda alınabileceği belirtilmiştir [56].

Baryum;

Balık türlerinde tayin edilen Ba konsantrasyonu en düşük $0,09 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Sakarya Nehri'nden alınan *Gökmen Balığı* türünde, en yüksek $2,92 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Çark Deresi'nden alınan *Blicca Bjoerkna* türünde bulunmuştur. Bazı balık türlerinde Ba konsantrasyonu tayin sınırının altında bulunmuştur. Özellikle Karasu'dan alınan balık türlerinde bu durum söz konusudur. Diğer çalışmaları incelediğimizde Fransa'da yapılan bir balık çalışmasında Ba konsantrasyonu ortalama $0,065 \text{mg kg}^{-1}$ seviyesinde bulunmuştur [54]. Ayrıca İnsan vücuduna yiyecekler ve içecekler tarafından alınabilen Ba miktarı 1,24 mg/gün olarak belirtilmiştir [57].

Krom;

Yapılan çalışmalara göre Cr konsantrasyonu en düşük $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Pamukova'dan alınan *Barbus Capito* türünde, en yüksek $1,64 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Sakarya Nehri'nden alınan *Silurus Glanis* türünde bulunmuştur. Balıkların genelinde Cr konsantrasyonu düşük bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda Cr konsantrasyonu $0,95 - 1,98 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde bulunmuştur [58]. Bir diğer konserve balık çalışması incelendiğinde Cr konsantrasyonu $0,97 - 1,70 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirtilmiştir [53]. Türk Gıda Koteksi'ne göre maksimum alınabilecek Cr konsantrasyonu hakkında net bir bilgi yoktur. Krom temel bir mineraldir ve günlük tavsiye edilen oran $50 - 200 \mu\text{g}$ 'dır [59].

Bakır;

Balıklardaki Cu konsantrasyonu, en düşük $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Pamukova'dan alınan *Scardinius Erythrophthalmus* türünde, en yüksek $2,28 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Karasu'dan alınan *Mullus Barbatulus* türünde bulunmuştur. Yapılan diğer balık çalışmalarında bakır konsantrasyonları $0,090 - 0,815 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirtilmiştir [60]. Ege ve Akdeniz bölgelerinde yapılan balık çalışmalarında bakır konsantrasyonları $0,51 - 7,05 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirtilmiştir [5]. Yapılan araştırmalar sonucunda literatürde balık çalışmalarındaki bakır konsantrasyonları ortalama Türkiye'de $1,0 - 2,5 \mu\text{g g}^{-1}$, Çin'de $0,06 - 0,22 \mu\text{g g}^{-1}$ olduğu gözlenmiştir. Bizim çalışmamızdan elde ettiğimiz bakır konsantrasyonları bu değerler arasında kalmaktadır. Ayrıca Karasu'dan alınan balık türlerindeki Cu konsantrasyonları Aucoin ve ark. [61] tarafından yapılan çalışmalarda belirtilen $1,09 - 2,75 \mu\text{g g}^{-1}$ Cu konsantrasyonları ile benzer olduğu gözlenmiştir. Çalışmamızın sonucunda Cu konsantrasyonları yasal limitlerin altında bulunmuştur. Türk Gıda Koteksi'nin izin verdiği maksimum bakır oranı $20 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirtilmiştir [62]. FAO/WHO vücut kilosuna dayalı (60 kilo vücut ağırlığına göre) günlük tolere edilebilir ağır metal alım limiti koymuştur. Bakır için bu değer 3 mg olarak belirlenmiştir [63].

Demir;

Yapılan çalışmalar sonucunda balık türlerinde, Fe konsantrasyonu en düşük 7,28 $\mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Pamukova'dan alınan *Scardinius Erythroptthalmus* türünde, en yüksek 39,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Karasu'dan alınan *Trachurus Mediterraneus* türünde bulunmuştur. Diğer balık çalışmaları Türkiye'deki balıklarda Fe konsantrasyonu 36,2 - 110 $\mu\text{g g}^{-1}$ [64] ve 5 - 70,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ [58] olarak belirtilmiştir. Verilen demir konsantrasyonları incelendiğinde bizim örneklerimizde bulduğumuz değerlere göre yüksektir. Balıklar üzerinde yapılan farklı çalışmalarda Fe konsantrasyonu 0,78 - 4,21 $\mu\text{g g}^{-1}$ [60] ve 1,55 - 6,71 $\mu\text{g g}^{-1}$ [65] olarak bildirilmiştir. Verilen değerler bizim demir konsantrasyonlarımızdan daha düşüktür. Türk standartlarına göre balık örneklerindeki maksimum demir oranı hakkında herhangi bir bilgi yoktur [62]. FAO/WHO tarafından vücut kilosuna dayalı (60 kilo vücut ağırlığına göre) günlük tolere edilebilir demir değeri 48 mg olarak belirlenmiştir [63].

Mangan;

Balıklardaki Mn konsantrasyonu en düşük 0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Sapanca Gölü'nden alınan *Esox Lucius* türünde, en yüksek 11,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Sakarya Nehri'nden alınan *Cyprinus Carpio* türünde bulunmuştur. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında mangan konsantrasyonu 2,76 - 9,10 $\mu\text{g g}^{-1}$ [64] ve 1,00 - 9,40 $\mu\text{g g}^{-1}$ [58] olarak belirtilmiştir. Bizim çalışmamızda elde ettiğimiz Mn konsantrasyon seviyeleri daha düşüktür. Türk standartlarına göre balık örneklerindeki mangan oranı hakkında herhangi bir bilgi yoktur [62]. ABD Ulusal Bilimler Akademisi (1980) bir yetişkin başına günlük tavsiye edilen mangan oranını 2,5 - 5 mg ve WHO tarafından günde 2 - 9 mg olarak önerilmiştir [66].

Nikel;

Balıklardaki Ni konsantrasyonu en düşük 0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Karasu'dan alınan *Sadra Sarda* ve *Belone Belone* balık türlerinde, en yüksek 26,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ değerinde

Pamukova'dan alınan *Barbus Capito* türünde bulunmuştur. Türkiye' de yapılan çalışmalarda ortalama Ni konsantrasyonu $1,1 - 10,2 \mu\text{g g}^{-1}$ arasında değişmektedir [58]. Sudaki doğal nikel miktarı çok düşüktür. Amerika' da yapılan çalışmalarda bu miktar $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Türk standartlarında balık örneklerinde maksimum nikel seviyeleri hakkında hiçbir bilgi yoktur [62]. WHO tarafından günlük alım için nikel miktarı $100 - 300 \mu\text{g}$ önerilmiştir [66].

Stronsiyum;

Balık türlerinde tayin edilen Sr konsantrasyonu en düşük $0,17 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Sapanca 'dan alınan *Tinca Tinca* türünde, en yüksek $13,5 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Sakarya Nehri'nden alınan *Cyprinus Carpio* türünde bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda stronsiyum balıklarda ortalama $1,52 \mu\text{g g}^{-1}$ düzeyinde bulunmuştur. En yüksek stronsiyum değeri *Engraulis Encrasicolus* türünde $16,2 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak gözlenmiştir [54]. Türk standartlarına göre balık örneklerindeki maksimum stronsiyum oranı hakkında net bir bilgi yoktur [62].

Çinko;

Balıklardaki Zn konsantrasyonuna bakıldığında en düşük $11,5 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Pamukova'dan alınan *Barbus Capito* türünde, en yüksek $52,9 \mu\text{g g}^{-1}$ değerinde Sakarya Nehri'nden alınan *Gökmen Balığı* türünde bulunmuştur. Farklı çalışmalarda çinko konsantrasyonu $4,62 - 14,6 \mu\text{g g}^{-1}$ [61] değerindedir ve bizim değerlerimizden düşüktür. Bir başka çalışmada çinko yoğunluğu $45,0 - 60,9 \mu\text{g g}^{-1}$ [67] olarak belirtilmiştir. Bu çalışmadaki değerler bizim değerlerimizden yüksektir. Türk Gıda Koteksi'nin balıklar için izin verdiği çinko oranı $50 \mu\text{g g}^{-1}$ dır. Çalışılan balık türlerinde yasal limitin üstünde konsantrasyonlara rastlanmamıştır. FAO/WHO tarafından vücut kilosuna dayalı (60 kilo vücut ağırlığına göre) günlük tolere edilebilir çinko değeri 60 mg olarak belirlenmiştir [63].

Balık bünyesinde bulunan Al, B, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr ve Zn elementlerinin konsantrasyonları Türk Standartları, FAO ve WHO ile kıyaslandığında limit değer-

lerin altında bulunmuştur. Bu durumda örnek alanlardan alınan balıkların tüketimi insan sağlığı açısından önemli bir tehdit oluşturmamaktadır.

Ağır metaller insan hayatında önemli bir yere sahiptir ve sudaki ağır metaller genelde dipte birikmektedir [19]. Bu yüzden biyoakümülyasyon (zararlı maddelerin toplanması) çalışmaları gösterir ki derindeki su organizmalarının bünyesinde bu metallerin miktarı yüksektir. Sucul ortamlarda gerekenden fazla ağır metal bulunması, hem çevre hem de insanlar için ciddi problemdir. Ağır metaller kimyasal veya biyolojik yollarla parçalanamazlar ve suda çözünebilen bileşikler oluşturabilirler ve toksik etkiler meydana getirirler. Bazı ağır metaller uzun bir zaman diliminde insan vücudundan atılamadığı için insan hayatı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır [4]. Ağır metallerin doğaya salınmasında dikkatli ve kontrollü olunmalıdır. Bunun için bütün vatandaşlar bu konuda bilinçlendirilmelidir. Devlet gerekli mevzuat ve uygulamalar getirerek kontrol ve önlemlerini almalıdır. Ağır metal kirliliğinin başında gelen endüstriyel tesisler atık sularındaki ağır metal konsantrasyonlarını uygun arıtma üniteleri kullanarak olması gereken miktarda tutmaya çalışmalıdır.

Özellikle sucul ortamlara yakın arazilerde tarımsal ilaçları kullanırken dikkatli olunmalıdır. Evsel atık olarak doğada çözülen deterjanlar kullanılmalı ve atık yağlar kanalizasyona verilmemelidir. Sucul ortamları ve içerisinde yaşayan canlıları korumak konusunda bilinçli davranılmalıdır. Bizim için önemli bir besin kaynağı olan balıklardan vazgeçmek yerine suları ağır metal kirliliğinden korumak daha doğrudur.

KAYNAKLAR

- [1] Bat, L., Sezgin, M., Üstün, F., Şahin, F. Heavy metal concentrations in ten species of fishes caught in sinop coastal waters of the Black Sea, Turkey. *J. Fish. Aquat. Sci.*, 12, 371–376, 2012.
- [2] Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., Imamoglu, M. Separation, preconcentration and recovery of Pd (II) ions using newlymodified silica gel with bis (3-aminopropyl) amine. *Separ. Sci. Technol.*, 46(13), 2032–2040, 2011.
- [3] Kır, İ., Tuncay, Y., Tekin, S. Kovada Gölü'nün su ve sedimentlerindeki bazı ağır metallerin mevsimsel değişimi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 24(1-2), 155-158, 2007.
- [4] Altundag, H. and Dunder, M.S. Determination of thallium after pre concentration on Amberlite IR-120 by ICP-MS. *Fresen. Environ. Bull.*, 18(1), 98-101, 2009.
- [5] Turkmen, M., Turkmen, A., Tepe, Y., Tore, Y., Ates, A. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean Seas. *Food Chem.*, 113(1), 233–237, 2009.
- [6] Medeiros, R. J., Dos Santos, L. M. G., Freire, A. S., Santelli, R. E., Braga, A. M. C. B., Krauss, T. M., Jacob, S. C. Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil. *Food Control*, 23(2), 535–541, 2012.
- [7] Cahu, C., Salen, P., De Lorgeril M. Farmed and wild fish in prevention of cardiovascular diseases: assessing possible differences in lipid nutritional values. *Nutr. Metab. Cardiovas.*, 14(1), 34–41, 2004.
- [8] Dağtekin, M. and Ak, O. Doğu Karadeniz Bölgesinde Su Ürünleri Tüketimi, İhracat ve İthalat Potansiyeli. *SUMAE Yunus Araştırma Bülteni*, 7(3), 14-17, 2007.
- [9] TÜİK, Su ürünleri istatistikleri. Türkiye İstatistik Kurumu, Ankara, 2011.
- [10] Tanrıvermiş, H., Gündoğmuş, E., Sayın, C. Türkiye’de Hayvancılığın Genel Ekonomik Durumu ve Temel Sorunları. Yaşar Eğitim ve Kültür Vakfı Yayınları, İzmir, 1993.

- [11] Krenkel, P.A., Novotny, V. Water quality management. Academic Press., 235-255, 1980.
- [12] Masters, G.M. Introduction to environmental engineering and science, New Jersey. Pren. Hal., 1991.
- [13] Caner, C. Bazı metal iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilerek ICP-OES cihazı ile tayini. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [14] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. "Metallerin Çevresel Etkileri-I". TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, 136, 47-53, 2003.
- [15] Gerhardsson, L., Oskarsson, A., Skerfving, S. Acid precipitation- effects on trace elements and human health. Sci. Total. Environ., 153(3), 237–245, 1994.
- [16] Narin, I., Tuzen, M., Soylak, M. Aluminium determination in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on amberlite Xad-1180/ Pyrocatechol violet chelating resin. Talanta, 63(2), 411–418, 2004.
- [17] Tosun, E., Hastalık tedavisinde kullanılan bazı meyve ve sebzelerin dokularında eser element ve mineral tayini. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [18] Darcan C. and Kahyaoğlu, M. The effect of some boron derivatives on kanamycin resistance and survival of E. coli and P. aeruginosa in lake water. Biomed. Environm. Sci., 25(4), 476-482, 2012.
- [19] Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., Ghassabzadeh, H., Ghannadi Maragheh, M. Removal of strontium and barium from aqueous solutions by adsorption onto expanded Perlite. Canada. J. Chem. Eng., 89(5), 1247-1254, 2011.
- [20] WHO. Trace element in human nutrition and health, Geneva. 1996.
- [21] Dabbaghmanesh, M. H., Salehi, N. M., Siadatan, J., Omrani, G. R. Copper concentration in a healthy urban adult population of Southern Iran Mohammad. Biol. Trace Elem. Res., 144 (1-3), 217-224, 2011.
- [22] Baysal, A. Beslenme. Hatiboğlu Yayınevi, Ankara, 2004.
- [23] Aschner, J., Aschner, M. Nutritional aspects of manganese homeostasis. Mol. Aspects. Med., 26(4-5), 353-362, 2005.

- [24] Schiavino, D., Nucera, E., Alonzi, C.; Buonomo, A., Pollastrini, E., Roncallo, C., De Pasquale, T., Lombardo, C., La Torre, G., Sabato, V., Pecora, V., Patriarca, G. A clinical trial of oral hyposensitization in systemic allergy to nickel. *Inter. J. Immunopharmacol.*, 19(3), 593–600, 2006.
- [25] Özdemir, F., Esen, E. Strontium and osteoporosis. *Turk. J. Osteoporosis.*, 10(2), 77-79, 2004.
- [26] Scherz, H., Kirchhoff, E. Trace elements in foods: zinc contents of raw foods a comparison of data originating from different geographical regions of the world. *J. Food Compos. Anal.*, 19(5), 420-433, 2006.
- [27] Yılmaz, N.S., Aydın ve çevresindeki jeotermal sulardaki bazı elementlerin ve iyonların ICP-OES ve IC ile analizi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [28] Yörük, O. Ergene havzasında yetiştirilen Ayçiçek bitkisinde (*helianthus annuus* L.) bazı eser element içeriklerinin ICP-OES ile tayini. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [29] Gündüz, T. *İnstrümental Analiz*. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Ankara, 9-10, 2002.
- [30] Atakuru, İ. Emet ve Hisarcık bölgesi sularında arsenik ve bor tayini. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [31] Keleşoğlu, T. Trabzon ve yöresinde üretilen/tüketilen tereyağlarında bazı elementlerin atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ile tayinleri. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [32] Daş, Ö. B. ICP-OES kullanılarak bitkilerdeki makro ve mikro elementlerin birlikte tayininde çok değişkenli kalibrasyon tekniklerinin uygulanması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [33] Kacar, B., İnal, A. *Bitki Analizleri*, 1. Cilt, Nobel yayını, Ankara, 892, 2008.
- [34] Daşdemir, F. Şimşir bitkisinin hava kirliliğine sebep olan eser element takibinde bioizleyici olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

- [35] Aslantaş, N. Demir, bakır, krom, nikel ve stronsiyumun sulu çözeltilerde aktif karbonla komplekstiriciler varlığında zenginleştirilmesi, giderilmesi ve ICP-OES ile tayini. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [36] Boss CB., Fredeen KJ., Concepts, Instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, second edition. Perkin-Elmer, Norwalk, CT, 36-71, 1997.
- [37] Hou, X., Jones, B.T. "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy," in Encyclopedia of Analytical Chemistry, Meyers, R. A. Ed., John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 9468-9485, 2000.
- [38] Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, 1998.
- [39] Mosqueda Y., Pomares M. Determination of major, minor and trace elements in cobalt-substituted lithium nickelate ceramic powders by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Anal. Bional. Chem., 386(6), 1855-1862. 2006.
- [40] Skoog D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “ Enstrümantal Analiz İlkeleri ”, çeviri editörü: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz, H, Bilim Yayıncılık, ISBN: 975-556-041-6.
- [41] Demirel, Ş. Bazı gıda maddelerinde atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle eser metal tayini. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [42] Tosun, E. Hastalık tedavisinde kullanılan bazı meyve ve sebzelerin dokularında eser element mineral tayini. İnönü Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [43] Hoenig, M. Preparation steps in environmental trace element analysis – facts and traps. Talanta Els. Sci., 54, 1021–1038, 2001.
- [44] Hoenig, M., Baeten, H., Van Henten Rijk, S., Vassileva, E., Quevauviller, Ph. critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the Analysis of plant material by atomic spectrometric methods. Anal. Chim. Acta., 358, 85–94, 1998.
- [45] Sneddon, J., Hardaway, C., Bobbadi, K. K., Reddy, A. K. Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy–An overview and selected recent applications. Appl. Spectros Rev., 41(1), 1–14, 2006.

- [46] Oliva, S. R., Raitio, H., Mingorance, M. D. Comparison of two wet digestion procedures for multi-element analysis of plant samples. *Commun. Soil Sci. Plan.*, 34, 2913–2923, 2003.
- [47] Wu, S., Feng, X., Wittmeier, A. Microwave digestion of plant and grain reference materials in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 797 – 806, 1997.
- [48] Zhou, C. Y., Wong, M. K., Koh, L. L. Microwave – assisted dilute acid extraction of trace metals from biological samples for atomic absorption spectrometric determination. *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 585–590, 1996.
- [49] Wong, M. K., Gu, W., Ng, T. L. Sample preparation using microwave assisted digestion or extraction techniques. *Anal. Sci.*, 13, 97–102, 1997.
- [50] Burguera, M., Burguera, J. L. Microwave-assisted sample decomposition in flow Analysis. *Anal. Chim. Acta.*, 366, 63–80, 1998.
- [51] Kućak, A., Blanuša, M. Validation of microwave digestion method for determination of trace metals in mushrooms. *Arh. Hig. Rada Toksikol.*, 49, 335–342, 1998.
- [52] Marin, S.R. Sample preparation techniques for elemental analysis in aqueous matrices. Meyers, R. A. Ed., John Wiley & Sons Ltd. *Enc. Anal. Chem.*, 1-21., 2000.
- [53] Tuzen, M., Soylak, M. Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey. *Food Chem.*, 101(4), 1378–1382, 2007.
- [54] Guérin, T., Chekri, R., Vastel, C., Sirot, V., Volatier, J-L., Leblanc, J-C., Noël, L. Determination of 20 trace elements in fish and other sea food from the French market. *Food Chem.*, 127(3), 934–942, 2011.
- [55] Tayfur, M., Ünlüoğlu, İ., Bener, Ö. Aluminum and Health. *Food Magazine*, 27(4), 305-9, 2002.
- [56] Ayers, R.S., Westcot, D.W. Water quality for agriculture, by irrigation and drainage, FAO, Rome, 29- 1, 1985.
- [57] IPCS Barium, International programme on chemical safety, environmental health criteria 107, World Health Organization, Geneva, 1990.
- [58] Mendil, D., Ünal, ÖF., Tüzen, M., Soylak, M. Determination of trace metals in different fish species and sediments from the Yesilirmak in Tokat, Turkey. *Food Chem. Toxicol.*, 48(5), 1383-1392, 2010.

- [59] RDA, Recommended dietary allowance, 10th edition, Washington, DC, USA. National Academic Press., 1989.
- [60] Ashraf, M., Tariq, J., Jaffar, M. Contents of trace metals in fish, sediment and water from three freshwater reservoirs on the Indus River, Pakistan. *Fish. Res.*, 12 (4), 355–364, 1991.
- [61] Aucoin, J., Blanchard, R., Billiot, C., Partridge, C., Schultz, D., Mandhare, K., Beck, M.J., Beck, J.N. Trace metals in fish and sediments from lake Boeuf, Southeastern Louisiana. *Microchem. J.*, 62(2), 299–307, 1999.
- [62] Anonymous, 2002. Regulation of setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Gazette*, October 16, 24908, 2002.
- [63] Joint FAO/WHO Expert Committee on food additives, summary and conclusions in 53rd Meeting Rome. June 1-10, 1999.
- [64] Tuzen, M. Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey. *Food Chem. Toxicol.*, 47(8), 1785–1790, 2009.
- [65] Tariq, J., Jaffar, M., Ashraf, M. Trace metal concentration, distribution and correlation in water, sediment and fish from the Ravi River, Pakistan. *Fish. Res.*, 19(1-2), 1994.
- [66] World Health Organization. *Quality directive of potable water*, second ed. Geneva. 197, 1994,
- [67] Park, J., Presley, B. J. Trace metal contamination of sediments and organisms from the swan lake area of Galveston bay. *Environ. Pollut.*, 98(2), 209–221, 1997.

ÖZGEÇMİŞ

Tülay KÜPELİ, 09.01.1989'da Kütahya'da doğdu. İlköğrenimini Uşak Aybey ilköğretim Okulu'nda, ortaokulu Uşak Ömer Bedrettin ilköğretim Okulu'nda, liseyi Uşak İzzettin Çalışlar Lisesi'nde tamamladı. 2008 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü lisans eğitimini 2012 yılında bitirdi. 2012 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.