

B.KURT

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

MUĞLA YÖRESİNDE KÖY TAVUĞU VE
YUMURTALARINDA SELENYUM MİKTARLARI İLE
ÇİFTLİK TAVUĞU VE YUMURTALARINDAKİ
SELENYUM MİKTARLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜNYAMİN KURT

HAZİRAN 2019

MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

MUĞLA YÖRESİNDE KÖY TAVUĞU VE
YUMURTALARINDA SELENYUM MİKTARLARI İLE
ÇİFTLİK TAVUĞU VE YUMURTALARINDAKİ
SELENYUM MİKTARLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜNYAMİN KURT

HAZİRAN 2019
MUĞLA

MUGLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

BÜNYAMİN KURT tarafından hazırlanan **MUĞLA YÖRESİNDE KÖY TAVUĞU VE YUMURTALARINDA SELENYUM MİKTARLARI İLE ÇİFTLİK TAVUĞU VE YUMURTALARINDAKİ SELENYUM MİKTARLARININ KARŞILAŞTIRILMASI** başlıklı tezinin, 20/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Müşerref ARDA (Jüri Başkanı)

Kimya Anabilim Dalı,
Ege Üniversitesi, İzmir

İmza:



Doç. Dr. Ahmet DEMİRAC (Danışman)

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Prof. Dr. Mehmet ÖZTÜRK (Üye)

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

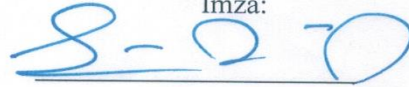


ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Mehmet Emin DURU

Kimya Anabilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

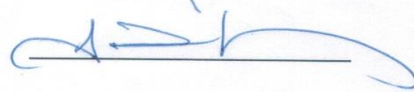
İmza:



Doç. Dr. Ahmet DEMİRAC

Danışman, Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Savunma Tarihi: 20/06/2019

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.


Bünyamin KÜRT

20/06/2019

ÖZET
MUĞLA YÖRESİNDE KÖY TAVUĞU VE YUMURTALARINDA
SELENYUM MİKTARLARI İLE ÇİFTLİK TAVUĞU VE
YUMURTALARINDAKİ SELENYUM MİKTARLARININ
KARŞILAŞTIRILMASI

Bünyamin KURT

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet DEMİRRAK

Haziran 2019, 56 sayfa

Bu çalışmada, köy tavuğu, çiftlik tavuğu, köy tavuğu yumurtası ve çiftlik tavuğu yumurtası örneklerinde Se miktarları belirlenmiştir. Tavuk ve tavuk yumurtası numuneleri Türkiye'nin Muğla yöresinden temin edilmiştir. Gıda örnekleri, Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (HG-AAS) kullanılarak belirlenmiştir. HG-AAS tekniğinde HCl, NaBH₄ ve NaOH konsantrasyonu sırasıyla 10.0 mol/L, % 0.6 (w/v) ve % 0.4 (w/v) olarak kullanılmıştır. Argon gazının akış hızı 50 psi (4 bar) olarak ayarlanmıştır. Bu koşullar altında, 4 µg/L-70 µg/L arasında derişime sahip Se standart çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Daha sonra, gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 1,32 µg/L ve 4,39 µg/L olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğunu test etmek için standart referans materyali olarak DOLT: 5 Dogfish Liver kullanılmıştır. Çiftlik tavuğu ve köy tavuğu kas ve ciğer örneklerinde en düşük Se miktarı 20,3 µg/kg, en yüksek Se miktarı ise 1883,1 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Çiftlik tavuğu yumurtası ve köy tavuğu yumurta numunelerinin sarı kısmında ise Se miktarları sırasıyla 1160,4 µg/kg-2784,6 µg/kg ve 2239,7 µg/kg-2921,1 µg/kg olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: HG-AAS, Eser Element Analizi, Se Tayini

ABSTRACT
**COMPARISON OF SELENIUM QUANTITIES AT VILLAGE GROUSE AND
EGGS WITH FARM CHICKEN AND EGGS IN MUĞLA REGION**

Bünyamin KURT

Doctor of Science (Dr.Sc.)

Institute of Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Ahmet DEMİRAK

June 2019, 56 pages

In this study, the amounts of Se element were determined in some samples of free range hen, farm grouse, free range hen egg and farm chicken egg. Chicken and chicken egg samples were obtained from the Muğla region of Turkey. Food samples were determined by using Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy (HG-AAS). The concentration of HCl, NaBH₄ and NaOH in HG-AAS technique was 10.0 mol/L, 0.6% (w/v) and 0.4% (w/v), respectively. The flow rate of the argon gas was 50 psi (4 bar) Under these conditions, a calibration graph was obtained using standard solutions with 4 µg/L-70 µg/L Se concentration. After that, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) values were determined as 1,32 µg/L and 4,39 µg/L respectively. In order to confirm accuracy of this method, DOLT:5 Dogfish Liver was used as standard reference material. Muscle and liver samples of farm chicken and village grouse the lowest of Se was 20,3 µg/kg, the highest of Se was 1883,1 µg/kg. In the yellow part of the farm chicken eggs and the village grouse samples, Se amount was 1160,4 µg/kg-2784,6 µg/kg and 2239,7 µg/kg - 2921,1 µg/kg, respectively.

Keywords: HG-AAS, Trace Element Determination, Se Determination

ÖNSÖZ

Tez danışmanlığımı üstlenen, yüksek lisans çalışmalarım boyunca, bilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen sayın hocam Doç Dr. Ahmet DEMİRRAK'a yol göstericiliği, kıymetli tavsiyeleri ve yapıcı eleştirileri ile çalışmama sağladığı katkılarından dolayı; ayrıca çalışmam boyunca bana duyduğu güven için sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuar çalışmalarım süresince bana yardım eden, kıymetli bilgilerini benimle paylaşan, karşılaşılan problemlerde çözüm yolu bulan, araştırmamda büyük bir titizlikle uğraş veren, değerli hocam Uzm. Dr. Dilek YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca lisans öğrenimimden bu yana her zaman yanımda olan, çıkar gözetmeksizin kaynaklarını ve çalışmalarını paylaşarak, araştırmalarımda benden yardımını esirgemeyen, kıymetli zamanını benim için harcayan değerli dostum Dr. Muhammet KARABAŞ'a çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca çalışmalarımı destekleyen, aldığım kararların arkasında duran, karşılaştığım her türlü zorluklarda maddi manevi destek olup, bana güç veren ve dimdik ayakta durabilmemi sağlayan, hakkını asla ödeyemeyeceğim değerli babam Celal KURT'a, annem Naciye KURT'a, ablam Zeynep SÖKÜTLÜ'ye ağabeylerim Yusuf KURT, Veysel KURT ve Muhsin KURT'a çok teşekkür ederim.

Gece gündüz yaptığım her çalışmada var gücüyle hep yanımda olan motivasyon kaynağım sevgili eşim Ümmügülsüm KURT'a sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Selenyumun Genel Özellikleri.....	1
1.2. Selenyumun Kullanım Alanları	2
1.3. Selenyumun Sağlık Açısından Önemi.....	4
1.4. Selenyum Bakımından Zengin Gıdalar	9
1.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS).....	10
1.5.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile kantitatif analiz.....	11
1.5.2. Karakteristik konsantrasyon.....	14
1.5.3. Gözlenebilme sınırı	14
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Bileşenleri.....	16
1.6.1. Işın kaynakları	17
1.6.2. Atomlaştırıcılar.....	19
1.6.3. Monokromatörler.....	19
1.6.4. Dedektörler	21
1.7. Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri	22
1.7.1. Tek ışın yollu cihazlar	23
1.7.2. Çift ışın yollu cihazlar	24
1.8. Hidrür Oluşturma Tekniği	25
2. KAYNAK ÖZETLERİ	28

3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1. Materyal.....	33
3.2. Hidür Oluşturmalı-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	33
3.3. Reaktifler	34
3.4. Numunelerin Hazırlanması.....	34
3.5. Standart Referans Madde	36
3.6. Yöntem	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	39
4.1. Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi	41
4.2. Yöntemin Doğruluğunun Belirlenmesi	42
4.3. Tavuk Yumurtası ve Tavuk Numunelerindeki Selenyumun HG-AAS Yöntemi ile Analizi.....	42
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	46
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı selenyum bileşikleri ve kullanım alanları (Fisher, 2003)	3
Çizelge 3.1. HG-AAS için çalışma koşulları	33
Çizelge 3.2. Mikrodalga Yakma Ünitesi Food Program Prosedürü	34
Çizelge 3.3. Mikrodalga Yakma Ünitesi Animal Tissue Program Prosedürü	35
Çizelge 4.1. HG-AAS yöntemindeki parametrelerin değerleri	39
Çizelge 4.2. HG-AAS yöntemiyle Se ölçümüne karşılık gelen absorbans değerleri	39
Çizelge 4.3. HG-AAS yöntemi kör ölçüm değerleri	41
Çizelge 4.4. HG-AAS yöntemi ile Se tayini için sertifikalı referans maddenin analiz sonuçları.....	42
Çizelge 4.5. Çiftlik tavuğu kas numunelerindeki Se miktarları	43
Çizelge 4.6. Köy tavuğu kas numunelerindeki Se miktarları.....	43
Çizelge 4.7. Çiftlik tavuğu ciğer numunelerindeki Se miktarları.....	43
Çizelge 4.8. Köy tavuğu ciğer numunelerindeki Se miktarları	44
Çizelge 4.9. Çiftlik tavuğu yumurta numunelerinin sarı kısımlarındaki Se miktarları	44
Çizelge 4.10. Köy tavuğu yumurta numunelerinin sarı kısımlarındaki Se miktarları	45
Çizelge 5.1. Numunelerdeki Se miktarlarının maximum, minimum ve ortalama değerleri	47
Çizelge 5.2. Literatürde yer alan bazı tavuk kası, tavuk ciğeri ve tavuk yumurtası numunelerindeki bazı Se değerleri.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Atomik absorpsiyon prosesi (Beaty ve Kerber, 1993)	12
Şekil 1.2. Absorbansa karşı konsantrasyon grafiği (Beaty ve Kerber, 1993)	13
Şekil 1.3. Gözlenebilme sınırlarına yakın AA ölçümleri (Beaty ve Kerber, 1993) ...	15
Şekil 1.4. Temel bir AAS spektrometresi (Beaty ve Kerber, 1993)	16
Şekil 1.5. Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti (Skoog vd., 1998)	18
Şekil 1.6. Tipik bir monokromatörün şekli	20
Şekil 1.7. Tipik bir fotoçoğaltıcı tüpün şekli	22
Şekil 1.8. Tek Işın Yollu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	23
Şekil 1.9. Çift Işın Yollu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	24
Şekil 3.1. CEM marka Mars6 model yakma ünitesinin görüntüsü	35
Şekil 3.2. Yakılan gıda örneklerinin süzme işlemi görüntüsü	36
Şekil 3.3. Hidrür sisteminin şematik görünümü	37
Şekil 3.4. HG-AAS cihazının genel görüntüsü	38
Şekil 4.1. HG-AAS yöntemiyle Se analizi için kalibrasyon grafiği	40
Şekil 4.2. HG-AAS yöntemiyle Se analizi için doğrusallık grafiği	40

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AFS	Atomik Floresans Spektrometrisi
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
EPA	Çevre Koruma Ajansı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
HCl	Hidroklorik Asit
HG-AAS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HG-AFS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Floresans Spektrometrisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
Se	Selenyum
NaBH ₄	Sodyum Bor Hidrür
NaOH	Sodyum Hidroksit
RSD	Bağıl Standart Sapma
SRM	Standart Referans Madde

1.GİRİŞ

Selenyum, doğal olarak bulunan, ancak yer kabuğunda eşit dağılmamış katı bir maddedir. Selenyum, saf metalik gri ve siyah kristaller biçiminde, genellikle elementel selenyum veya selenyum tozu olarak adlandırılır. Elementel selenyum, ticari olarak en başta bakır arıtımında bir yan ürün olarak üretilmektedir. Selenyum, çevrede temel formunda bulunmaz. Kayaçlardaki selenyumun birçoğu sülfür mineralleri ya da gümüş, bakır, kurşun ve nikel mineralleri ile birlikte bulunur. Selenyum ayrıca oksijen ile birleşerek beyaz veya renksiz kristaller olan çeşitli bileşikler oluşturur (Risher, 2003).

Deniz ürünleri ve hayvansal ürünler, selenyumun en zengin besin kaynaklarıdır (Sunde, 2012). Diğer kaynaklar kas etleri, tahıllar ve süt ürünleridir. İçme sularındaki selenyum miktarı çoğu coğrafi bölgede beslenme açısından önemli değildir (Sunde, 2006). Amerikan diyetinde selenyumun başlıca gıda kaynakları ekmek, tahıl, et, kümes hayvanları, balık ve yumurtadır (Chun vd., 2010).

Bu çalışmanın amacı, Muğla yöresindeki köy tavuğu ve Muğla piyasasında satışa sunulan çiftlik tavuğunun; kas, ciğer ve yumurtalarındaki (yumurtaların sarı ve beyaz kısımlarındaki) selenyum miktarlarının tespit edilmesi, köy tavuğu ve çiftlik tavuğu örneklerinin selenyum zenginliği bakımından birbirleriyle karşılaştırılmasını ve insanların selenyum eksikliğine karşı daha pahalı yöntemler kullanmadan selenyum ihtiyacının tavuk kası ciğeri ve yumurtalarından karşılayabilmelerinin ortaya konması amaçlanmıştır.

1.1. Selenyumun Genel Özellikleri

Selenyum, periyodik cetvelin VIA grubunda sülfür ve tellür arasında yer alan bir ametaldir. Herhangi bir selenyum bakımından zengin bir maden yatağı bulunmamaktadır. Daha ziyade selenyum, sülfür içeren bakır minerallerinin rafine

edilmesinde yan ürün olarak elde edilmektedir. Selenyumun kimyasal ve fiziksel özellikleri çoğu zaman sülfürlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine benzerdir, ancak özel uygulamalarda selenyumun kimyasal ve fiziksel özellikleri farklılıklar gösterir.

Selenyum, atom numarası 34 olan ve atomik kütlesi 78.96 olan ametal bir elementtir (Lide, 2000). Selenyumun altı kararlı izotopu ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se ve ^{82}Se 'dir. Bu izotop doğal olarak sırasıyla % 0.87, % 9.02, % 7.58, % 23.52, % 49.82 ve % 9.19'lük bolluklarla oluşur. Yapay radyoaktif selenyum izotopları da nötron aktivasyonu ile oluşturulmuştur. Gama yayan izotop ^{75}Se , tıptaki tanınmış uygulamalarda kullanılmıştır (Hoffmann ve King, 1997). Selenyum çeşitli allotropik formlarda bulunur. Üç allotropik form genel olarak kabul edilir, ancak altı tane allotropik formundan söz edilmektedir (Lide, 2000). Oda sıcaklığında kararlı form, erime noktası 220.5 °C olan gri veya altıgen yapısıdır (Lide, 2000). Diğer iki önemli form, erime noktası 221 °C olan kırmızı (monoklinik) ve siyah formda bulunan amorf selenyumdur. Siyah amorf selenyum camsı ve sıvı selenyumun hızlı soğutulması ile oluşur. Kırmızı amorf selenyum koloidal olup redüksiyon reaksiyonlarında oluşur. Selenyum oksidasyon durumları -2, 0, +4 ve +6'dır (Hoffmann ve King, 1997).

Selenidler, görünüş, bileşim ve özellikleri bakımından sülfürlere benzemektedir (Hoffmann ve King, 1997). Selenyum, flor ve klor ile şiddetle reaksiyona girerek halojenürleri oluşturabilir ancak brom ve iyodür ile reaksiyonları o kadar hızlı değildir. Selenyum doğrudan hidrojen florür veya hidrojen klorür ile reaksiyona girmez, ancak iyodürü serbest bırakmak ve hidrojen selenidi vermek üzere hidrojen iyodürü parçalamaktadır. Selenyum, oksijen ile tepkimeye girerek bir dizi oksit oluşturur; bunların en kararlı olanı selenyum dioksittir (Hoffmann ve King, 1997).

1.2. Selenyumun Kullanım Alanları

Selenyum canlı organizmalarda rol oynar ve küçük dozlar tıpta ve bir diyet takviyesi olarak kullanılır. Selenyum eksikliği dünyanın bazı yerlerinde görülmüştür ve bu eksiklikle ilgili hastalıklar incelenmiştir. Selenyum, cam ve seramikte renk giderme

maddesi olarak kullanılır. Metalürjik uygulamalar da ise alaşım katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Selenyumun diğer kullanım alanları ise organik kimya, ilaç ve beslenme, pigmentler, kauçuk üretimi ve tarımda önemli bir mikro besleyici olarak yer alırken elektriksel ve optik uygulama alanlarını da kapsamaktadır. (Hoffmann ve King, 2010).

Bazı selenyum bileşikleri ise gaz formundadır. Selenyum ve bileşikleri bazı fotografik cihazlarda, tabanca temizleme sıvısı olarak ayrıca plastiklerde, boyalarda, kepek önleyici şampuanlarda, vitamin ve mineral takviyelerinde ve mantar sporlarını öldürmede kullanılır. Örneğin selenyum sülfür, kepek önleyici şampuanlarda ortak ticari isim olan “Selsun Blue” ile kullanılmaktadır. Selenyum ayrıca kanatlı hayvan ve hayvancılık için besleyici bir yem katkısı olarak da kullanılır (Risher, 2003).

Çizelge 1.1. Bazı selenyum bileşikleri ve kullanım alanları (Fisher, 2003)

Selenyum Bileşiği	Kullanım alanı
Elementel Selenyum	Fotoelektrik hücreler, patlatma başlıkları, kserografi, bir dehidrojenasyon-katalizör olarak paslanmaz çeliklerde
Sodium selenat (Na_2SeO_4)	Böcek öldürücü olarak, cam imalatında, Hayvan hastalıklarını kontrol altına alan ilaçlarda
Sodyum selenit (Na_2SeO_3)	Cam imalatında, Selenyum eksik bölgeler için bir toprak katkı maddesi olarak
Selenyum dietilditiyokarbamat	Fungisit; vulkanize edici ajan
Selenyum Sülfür (SeS)	Kepek önleyici şampuanlarda ve veteriner hekimlikte
Selenyum dioksit (SeO_2)	Organik bileşiklerin oksidasyonu, hidrojenasyonu veya dehidrojenizasyonu için katalizör olarak
Selenyum heksaflorür (SeF_6)	Gaz halindeki elektrik izolatörü olarak
Selenyum oksiklorür (SeOCl_2)	Kükürt, selenyum, tellür, kauçuk, bakalit, zamklar, reçineler, tutkal, asfalt ve diğer materyaller için çözücü olarak
Alüminyum selenit (Al_2Se_3)	Yarı iletkenler için hidrojen selenit hazırlanmasında
Amonyum selenit ($(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$)	Kırmızı cam imalatında
Kadmiyum selenit	Fotokondüktörler ve fotoelektrik hücrelerde
Kuprik selenat (CuSeO_4)	Bakır ve bakır alaşımlarının boyanmasında
Tungsten diselenür	Yağlayıcılarda

Selenyum, EPA tarafından 1973 yılında, radyoaktif olmayan tehlikeli bir element olarak listelenmiştir ve bu nedenle birçok düzenlemeler yapılmıştır (Dawson ve

Mercer, 1986). Örneğin selenyum bileşikleri, suyun selenyum ile kirlenmesini önlemek ve insanların selenyumla kirlenmiş suya maruziyetinden kaynaklanabilecek tehlikeleri azaltmak için kuru bir alanda depolanmıştır (ITII, 1976).

1.3. Selenyumun Sağlık Açısından Önemi

Selenyum, insan vücudu için son derece hayati bir mineraldir ve sağlıklı bir metabolizmanın korunmasında kilit rol oynamaktadır. Bağışıklığı artırır, serbest radikal hasarını önler ve iltihaplanmaya karşı savunma yapan antioksidan aktiviteye katılır (Rayman, 2012).

Yapılan çalışmalara göre, doğal olarak bulunan selenyumun tüketimi pozitif antiviral etkilere sahiptir. İnsanlarda üreme için gereklidir, kanser, otoimmün ve tiroid hastalıkları riskini de azaltır (Rayman, 2012).

Selenyum, antioksidan özelliklerini ve kan akışının kalitesini arttırdığı için vücut sağlığı için önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle vücudun hastalıklara ve strese karşı direncini artırır (Rayman, 2012).

Selenyumun, glutatyon peroksidaz enziminin yapısında bulunur. Glutatyon peroksidaz enziminin etkinliği için selenyum elementine ihtiyaç duyulmaktadır. Glutatyon peroksidaz enzimi, doymamış yağ asitlerinin yükseltgenmesi sonucu oluşan peroksitleri suya dönüştürür. (Çetin vd., 2002). Böylece selenyum serbest radikal hasarını ve iltihabı düşürmektedir (Rayman, 2012).

Selenyum, insan sağlığı için temel önem taşımaktadır. Selenyum, 21. aminoasit olan Selenosistein gibi bazı önemli enzimatik fonksiyonlara sahip olan selenoproteinlerin bir bileşenidir. Bu enzimlerin aktif bölgede selenosistein ile selenyuma bağımlı olduğu bilinmektedir (Sunde, 1997). Bu durum en çok aktif tiroid hormonunun üretimi için bir antioksidan ve katalizör olarak bilinir. Selenyum, bağışıklık sisteminin düzgün bir şekilde çalışması için gereklidir ve virülans gelişimine karşı koymada ve HIV'in AIDS'e ilerlemesinin önlenmesinde önemli bir besin maddesi olarak görülmektedir. Sperm hareketliliği için gereklidir ve düşük yapma riskini azaltmaktadır. Selenyum eksikliği, depresif durumlarıyla bağlantılıdır. Bulgular, oksidatif stres ve inflamasyon içeren diğer koşulların daha yüksek selenyum

statüsünün faydalarını göstermesine rağmen, selenyumun kardiyovasküler hastalık riskiyle ilişkilendirilmesinde kesin bir delil yoktur. Yüksek oranda selenyum alımı kanser riskinin azalması ile ilişkili olabilir. Bu hipotezi doğrulamak veya çürütmek için büyük klinik çalışmalar planlanmaktadır (Rayman, 2012).

Selenyum, besin zincirine toprakta yetişen bitkiler yoluyla girer. Bu nedenle, volkanik bölgeler ve selenyum zenginliği bakımından yetersiz toprağa sahip olan dünyanın bazı bölümlerinde selenyum yetersizliği tespit edilmiştir. Asitli topraklar ve demir veya alüminyum içeren topraklar selenyumun bitkiler tarafından alımını azaltır (Reilly, 1996).

İnsanların beslenme alışkanlıkları, bulundukları coğrafyaya göre değişkenlikler gösterir. Bazı bölgelerde selenyum eksikliğine dayalı hastalıklar görülmektedir. Keshan hastalığı ve Kashin-Beck hastalığı; toprakları selenyum bakımından aşırı düşük olan Çin'de tespit edilmiştir (Reilly, 1996).

ABD'de normal beslenmede selenyum seviyesi günde (120-134 µg/L) kabul edilirken 200 µg selenyum takviyesi oldukça fazla bağışıklık artırıcı etkiye sahiptir (Kiremidjian-Schumacher vd., 1994).

Selenyum eksikliği, bazı viral enfeksiyonların oluşumu veya bazı hastalıkların ilerlemesini doğurabilir (Taylor, 1997). Beck ve arkadaşları, selenyum eksikliğinde, zararsız virüslerin öldürücü hale gelebileceğini, bu durumun Keshan hastalığının gelişimi ile ilişkili olabileceğini göstermişlerdir (Beck vd., 1995). Selenyum, HIV ile enfekte olmuş kişiler için çok önemli bir besin kaynağı gibi görünmektedir (Sappey vd., 1994). Selenyum eksikliği, 85,0 µg/L'nin altında veya daha düşük olması durumu plazma konsantrasyonu olarak tanımlanır. Bu durum, birçok Kuzey Avrupa ülkesinde görülmüştür. Örneğin İskoçlular üzerine yapılan çalışmalarda ortalama selenyum konsantrasyonu 60,0 µg/L'lerde bulunmuştur (Shortt vd., 1997).

Selenyum aynı zamanda karaciğer kanserinde ilerlemeye karşı ve hepatit virüsü (B veya C) ile enfekte olmuş bireylerde koruyucu gibi görünmektedir (Yu vd., 1997). Yeterli selenyum miktarı, konakçı bağışıklık yetkinliğini ve uygun redoks kontrolünü sürdürerek HIV ilerlemesine karşı koruma sağlayabilir. Taylor'un önerdiğine göre yeterli miktarda selenyum bulunduğu sürece hücrel bağışıklık üst düzeyde olmaktadır ve konakçı hücrenin ölme olasılığı da düşecektir (Taylor, 1997).

Hayvan yetiştiriciliğinde başarılı bir üreme için selenyumun zorunlu olduğu uzun süredir bilinmektedir (Underwood, 1977). Nedeni bilinmeyen düşüğün, veteriner hekimliğinde selenyum eksikliği ile ilişkili olduğu gösterilmiştir. Koyunlarda selenyum takviyelerinin erken gebelik kaybını önlediği gösterilmiştir (Stuart, 1982; Hidiroğlu, 1979). Barrington ve arkadaşları, bunun insanlar için de uygun olup olmadığını araştırarak, ilk üç aylık dönemde veya tekrarlayan düşüklerde düşüğü önlemek için selenyum içeren serum bulmuşlardır (Barrington vd., 1996). DNA ve biyolojik membranlardaki selenyuma bağlı olan glutasyon peroksidaz enziminin düşük miktardaki konsantrasyonlarında, antioksidan korumasının azalmasına bağlı olabileceğini önermişlerdir. Ayrıca yapılan bir araştırmada, tekrarlayan düşük yapan kadınlarda daha düşük miktarlarda selenyum tespit edilmiştir (Nicoll vd., 1999).

Selenyum, testosteron biyosentezi, spermatozoa oluşumu ve normal gelişimi için gereklidir (Behne vd., 1996). Selenyum eksikliği bulunan diyetlerle beslenen hayvanların, sperm orta parçasında zayıf hareketlilik ve kuyruk kırılma eğilimi ile bağlantılı yapısal anormallikleri ortaya çıkmıştır ve böylece dölleme şansının azaldığı tespit edilmiştir (Rayman, 2012). Scott ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda erkeklerin 3 ay süreyle günlük 100 µg selenyum takviyesi, sperm hareketliliğini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir (Scott ve MacPherson, 1998).

Selenyumun beyin için önemli olduğuna dair birkaç durum tespit edilmiştir. Selenyum eksikliğinde bazı nörotransmitterlerin devir hızı değişmektedir. Selenyum takviyesi çocuklarda dirençli sara nöbetlerini azaltmaktadır. Yaşlılarda düşük plazma selenyum konsantrasyonları, yaşlılıkla birlikte ve unutkanlığı hızlandırmıştır ve Alzheimer hastalarında beyinde ki selenyum konsantrasyonlarının düşük olduğu tespit edilmiştir (Hawkes ve Hornbostel, 1996; Castano vd., 1997; Weber vd., 1991; Ramaekers vd., 1994; Berr vd., 2000). Dahası, beyin katalaz enzimi bakımından yetersizdir, bu nedenle hidrojen peroksit ve birincil peroksitler gibi peroksidasyon ürünleri, antioksidan selenoenzimler tarafından uzaklaştırılmalıdır (Ramaekers vd., 1994). Düşük selenyum konsantrasyonu durumu, depresyon ve diğer anksiyete, birbirine karıştırma ve karışıklık gibi diğer olumsuz ruh durumlarının görülme sıklığı ile ilişkilendirilmiştir (Hawkes ve Hornbostel, 1996; Finley ve Penland, 1998; Benton ve Cook, 1991). ABD'de yapılan bir çalışmada, selenyum eksikliği depresyona maruz kalmaya ve düşmanca davranışlara yol açtığı gözlemlenmiştir

(Hawkes ve Hornbostel, 1996). Düşük ya da yüksek bir selenyum diyeti ile beslenen ruh hastalığı olan bireyler üzerine yapılan ikinci bir çalışmada, düşük selenyum diyeti uygulanan kişilerin durumlarında önemli ölçüde gerileme görülmüştür. Bu bulguların aksine, yüksek diyetli selenyum veya selenyum takviyesi ruh halini iyileştirmiştir (MAFF, 1997). Benzer bir bulgu, Birleşik Krallık'ta yapılan bir çalışmada elde edilmiştir. 100 µg selenyum takviyesi anksiyete, depresyon ve yorgunluğu önemli ölçüde azaltmıştır (Benton ve Cook, 1991).

Tiroid fonksiyonundaki selenyumun hayati rolü, iyot ve selenyum eksikliği, hipotiroidizm, Zaire'de (Kongo Demokratik Cumhuriyeti) açıklanan zihinsel engellilik durumu nedeniyle sorgulanmaya başlandı ve o andan itibaren, bu besin maddesinin tiroitteki rolünü araştırmak için daha fazla çalışma yapılmıştır (Goyens vd., 1987). Aslında, Selenoproteinlerin, özellikle de T4'ün T3'e dönüşmesinden sorumlu olan iyodotironin deiyodinazlar (DIO) işlevini azalttığı için, selenyum eksikliğinin tiroid hormon sentezini azalttığı bulunmuştur (Kohrle, 1990).

Tiroid bezi selenoproteinlerin çoğunu ihtiva etmektedir (Duntas ve Benvenga, 2015; Dickson, 1967). Önemli bir antioksidan aktivitesine sahip olan selenoproteinlere dahil olduğundan, selenyum tiroid hormonlarının üretimi sırasında oluşan oksijensiz radikalleri uzaklaştırarak tiroitteki antioksidan savunmaya katkıda bulunur (Schomburg, 2012; Saranac, 2011).

Selenyum kardiyovasküler hastalığa karşı koruyucu olabilir (Néve, 1996). Glutatyon peroksidaz, lipoproteinler ile ilişkili fosfolipidlerin ve kolesteril esterlerin hidroperoksitlerini azaltır ve bu nedenle Arter duvarındaki oksidize olmuş düşük yoğunluklu lipoproteinlerin birikimini azaltmaktadır (Sattler vd., 1994).

Yaklaşık 100 yıldır Çin'de selenyum duyarlılığı ile ortaya çıkan bir kardiyomiyopati bilinmektedir. Keshan hastalığı olarak adlandırılan kardiyomiyopati, bölgesel olarak Çin'in kuzeydoğusunda ve güneybatısındaki bir bölgede görülür. Özellikle çocuklar ve doğum sonrasında kadınlar hastalıktan etkilenmektedir (Chen vd., 1980). Hastalık mevsimsel değişiklikler gösterir. Keshan hastalığından etkilenen bölgelerde yaşayan insanların kan ve saçlarının selenyum konsantrasyonları, Keshan hastalığından etkilenmeyen bölgelerde yaşayan insanlara göre selenyum konsantrasyonları çok daha düşüktür (Keshan Disease Research Group, 1979). Keshan hastalığından etkilenen bölgede yaşayan çocuklara selenyum (çoğunlukla sodyum selenit)

takviyesi, Keshan hastalığının görülme sıklığını önemli ölçüde azaltmıştır (Wen vd., 1987; Chen vd., 1980).

Kardiyovasküler hastalıkta selenyum rolünün ilk belirtileri; tüketilen bitkilerinin selenyum içeriği, içme suyu ve kanın araştırılması ile ortaya konmuştur. Kardiyovasküler hastalığın ölüm oranı ile ilişkilendirilen kısmı alan karşılaştırmaları arasında bulunur. Bir beslenme faktörünü bir hastalığın ortaya çıkışı ile ilişkilendiren ekolojik araştırmalar çok önemlidir, ancak epidemiyolojik ve klinik çalışmalarla doğrulanmalıdır. Şimdiye kadar, kardiyovasküler hastalıkta selenyumun rolüne ilişkin altı epidemiyolojik çalışma bildirildi; bunlardan dördü Finlandiya, biri Norveç'ten, diğeri de Hollanda'dandır (Oster ve Prellwitz, 1990).

Salonen ve arkadaşları (1982) serum selenyum konsantrasyonunun 35 µg Se/L veya daha az olduğu, serum selenyumunun 45 µg Se/L veya daha fazla olduğu kişilerle karşılaştırıldığında 6.9 kat kalp hastalığı ölümü riski ile ilişkili olduğunu bulmuşlardır. 35-44 µg Se/L serum selenyum seviyeleri için göreceli risk 2.2 kattır (Oster ve Prellwitz, 1990).

DNA onarımı, hücre ölümü ve endokrin ve bağışıklık sistemleri ile antioksidan özellikleri de dahil olmak üzere diğer mekanizmalar üzerindeki etkileri nedeniyle selenyum kanserin önlenmesinde rol oynamaktadır (Sunde, 2006; Rayman, 2012; Allen, 2008; Combs ve Gray, 1998).

Selenyumun organik ve inorganik formlarının kronik yüksek alımları benzer hastalık yapıcı etkilere sahiptir. Aşırı alımın erken göstergeleri, ağızda sarımsak kokusu ve ağızda metalik bir tattır. Kronik yüksek selenyum alımı ya da selenozun en yaygın klinik belirtileri saç ve tırnak kaybı ya da kırılگانlıktır. Diğer semptomlar deride ve sinir sistemi lezyonları, mide bulantısı, ishal, deri döküntüleri, benekli dişler, yorgunluk, huzursuzluk ve sinir sistemi anormalliklerini içerir. (Şimsek vd., 2004).

Brezilya fıstığı çok miktarda selenyum içerir ve düzenli tüketildiğinde selenyum toksisitesine neden olabilir. Akut selenyum toksisitesi, çok miktarda selenyum içeren yanlış formüle edilmiş tezgah üstü ürünlerin yutulmasından kaynaklanır (Sunde 2006). Örneğin, 2008 yılında, 201 kişi, etiketlenmiş miktardan 200 kat daha fazla sıvı içeren bir diyet takviyesi aldığıında ciddi olumsuz etkilere maruz kalmıştır (MacFarquhar, 2010). Akut selenyum toksisitesi ciddi gastrointestinal ve nörolojik semptomlar, akut solunum sıkıntısı sendromu, miyokard enfarktüsü, saç dökülmesi,

kas hassasiyeti, titreme, baş dönmesi, yüz sızıntısı, böbrek yetmezliği, kardiyak yetmezlik ve nadir durumlarda ölümle sonuçlanabilir (Sunde, 2006; Şimşek, 2004).

1.4. Selenyum Bakımından Zengin Gıdalar

Selenyum birçok gıdada doğal olarak bulunan, başkalarına eklenen ve besin takviyesi olarak bulunan eser elementtir. İnsanlar için gerekli olan Selenyum, üreme, tiroid hormonu metabolizması, DNA sentezi ve oksidatif hasar ve enfeksiyona karşı korunmada kritik rol oynayan iki düzineden fazla selenoproteinin bir unsurudur (Sunde, 2012).

Selenyum iki biçimde bulunur: inorganik (selenat ve selenit) ve organik (selenometiyonin ve selenosistein) (Sunde, 2006). Her iki form da selenyumun besleyici iyi kaynakları olabilir. Topraklar, bitkilerin birikip organik formlara dönüştüğü inorganik selenitler ve selenatlar, çoğunlukla selenosistein ve selenometiyonin ve bunların metillenmiş türevlerini içerir (Terry ve Diamond, 2012).

Çoğu selenyum, hayvanlarda ve insan dokularında selenometiyonin formunda olup vücut proteinlerinde amino asit metiyonin ile nonspesifik olarak birleştirilebilir. İskelet kası, toplam selenyum havuzunun yaklaşık % 28 -% 46'sını oluşturan selenyum depolama alanının başlıca yeridir (Terry ve Diamond, 2012). Hem selenosistein hem de selenit indirgenerek selenoprotein biyosentezi için selenofosfata dönüşen hidrojen selenit üretilir (Davis, 2012).

Selenyum miktarı en yaygın olarak plazma ve serum selenyum konsantrasyonlarının ölçümleriyle tespit edilebilmektedir (Sunde, 2012). Kan ve idrardaki konsantrasyonlar, son selenyum alımını yansıtır. Saç veya tırnak selenyum içeriği analizleri, aylar veya yıllar boyunca daha uzun vadeli alımları izlemek için kullanılabilir. Bir veya daha fazla selenoprotein (glutasyon peroksidaz ve selenoprotein P gibi) miktar tayini, selenyum miktarının fonksiyonel bir ölçümü olarak da kullanılır (Terry ve Diamond, 2012). Sağlıklı kişilerde 8 mikrogram (mcg)/dL veya daha yüksek plazma veya serum selenyum konsantrasyonları genellikle selenoprotein sentezi için ihtiyaçları karşılar (Terry ve Diamond, 2012).

Bitkisel gıdalarda bulunan selenyum miktarı, topraktaki selenyum miktarına, toprağın pH'sına, topraktaki organik madde miktarına ve selenyumun hangi formda olduğuna bağlıdır (Sunde, 2006; Rayman, 2012; Rayman, 2008). Sonuç olarak, bitki esaslı gıdalardaki selenyum konsantrasyonları coğrafi bölgelere göre değişir (Sunde, 2006; Sunde 2012).

Toprağın selenyum içeriği, hayvanların yediği bitkilerdeki selenyum miktarını etkiler; bu nedenle, hayvansal ürünlerdeki selenyum miktarları da değişkendir. Bununla birlikte, hayvanlarda selenyum konsantrasyonu, hayvansal ürünler açısından bitki kaynaklı gıdalardaki selenyum seviyelerinden daha düşüktür (Sunde, 2006; Davis, 2012).

1.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), çevresel numunelerde bulunan elementlerin miktarlarını absorplanan ışının ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Bu, numunelerin elektromanyetik ışın kullanılarak uyarılmasıyla oluşturulan spektrumların okunması ile yapılır. Atomlar mor ötesi veya görünür ışığı absorplar ve daha yüksek enerji seviyelerine geçişler yapar. Atomik absorpsiyon yöntemi, örnek tarafından absorbe edilen ışığın fotonları biçimindeki enerji miktarını ölçer. Bir detektör, numune tarafından iletilen ışığın dalga boylarını ölçer ve onları başlangıçta numuneden geçen dalga boylarına kıyaslar. Bir sinyal işlemcisi, daha sonra, absorplanan dalga boyundaki değişiklikleri birleştirir. Bir elektronun bir atomdan ayrılması için gereken enerji, iyonlaşma enerjisi olarak bilinir ve her bir kimyasal element için iyonlaşma enerjisi spesifikdir. Bir elektron atom içinde bir enerji seviyesinden diğerine geçtiğinde, bir foton enerjili “E” ile yayılır. Bir elementin atomları karakteristik bir spektral çizgi yayar. Her atomun dış kabuğundaki elektronların benzersiz konfigürasyonundan dolayı, enerjiyi absorplayebileceği bir dalga boyuna sahiptir. Bu, bir numunenin kalitatif analizini sağlar. Konsantrasyon, Lambert-Beer yasasına göre hesaplanır. Absorbans, absorplanan analit konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Konsantrasyon genellikle konsantrasyonu bilinen standartlar kullanılarak elde edilen bir kalibrasyon grafiğinden belirlenir (A. Báez vd., 2007).

Kullanılan kimyasal yöntemler, madde etkileşimlerine yani kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Uzun süre bu yöntemler esasen ampirikti ve çoğu durumda büyük deneysel becerilere sahipti. Analitik kimyada, AAS, çoğunlukla, bir numunedeki belirli bir metal element konsantrasyonunun saptanması için kullanılan bir tekniktir. AAS, bir çözeltideki 62 farklı metalin konsantrasyonunu analiz etmek için kullanılabilir (A. Báez vd., 2007).

AAS, on dokuzuncu yüzyıla kadar uzanmasına rağmen, bu tekniğin modern biçimi büyük oranda Alan Walsh ve Avustralya'nın Melbourne kentinde bulunan CSIRO (Federal Bilim ve Endüstri Araştırma Örgütü) Kimyasal Fizik Bölümü'nde çalışan Avustralya kimyagerlerinden oluşan bir ekip tarafından 1950'lerde geliştirildi. Tipik olarak, bu teknik numuneyi atomize etmek için bir alev kullanır, ancak bir grafit fırını gibi diğer atomizerler de kullanılır. Sıvı bir numuneyi atomik bir gaza dönüştürmek için üç adım söz konusudur:

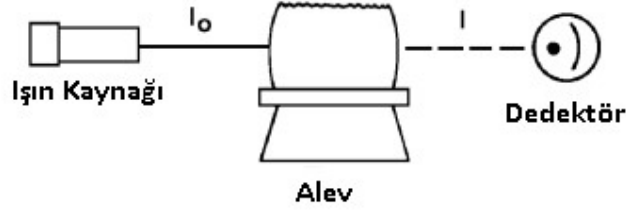
1. Desolvasyon - sıvı solvent buharlaştırılır ve kuru numune kalır,
2. Buharlaştırma - katı örnek buharlaşarak bir gaz oluşturur ve,
3. Uçucu hale getirme - numuneyi oluşturan bileşikler serbest atomlara ayrılmıştır.

Belirli bir elementin bir numunede ne kadarının mevcut olduğunu ölçmek için, önce bir kalibrasyon eğrisi üretmek için bilinen element miktarları kullanılarak karşılaştırma için bir temel oluşturmalıdır. Bu eğriyi oluşturmak için belirli bir dalga boyu seçilir ve dedektör yalnızca o dalga boyunda iletilen enerjiyi ölçmek üzere ayarlanır. Numunedeki hedef atom konsantrasyonu arttıkça absorpsiyon da orantılı olarak artar. İlgili bileşiğin bilinen konsantrasyonlarını içeren bir dizi numune analiz edilir ve iletilen ışığın ters yüzdesine karşılık gelen absorpsiyon kaydedilir (A. Báez vd., 2007).

1.5.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile kantitatif analiz

Atomik absorpsiyon prosesi Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Başlangıç şiddetine sahip rezonans dalga boyundaki ışık (I_0), temel haldeki atomlarını içeren alev hücresine gönderilir. İlk ışık şiddeti, alev hücresindeki atom konsantrasyonu tarafından belirlenen bir miktarda azaltılır. Işık, daha sonra, azaltılmış şiddetin (I) ölçüldüğü

dedektöre yönlendirilir. Absorplanan ışık miktarı I ile I_0 karşılaştırılarak belirlenir (Beaty ve Kerber, 1993).



Şekil 1.1. Atomik absorpsiyon prosesi (Beaty ve Kerber, 1993)

Meydana gelen absorplanan ışık miktarını tanımlamak için birkaç ilgili terim kullanılır. "Geçirgenlik" nihai şiddetin başlangıç şiddetine oranı olarak tanımlanır.

$$T = I/I_0$$

Geçirgenlik, alev hücresinden geçen dedektöre düşen başlangıçtaki ışık fraksiyonunun bir göstergesidir. 'Geçirgenlik yüzdesi' sadece yüzde terimiyle ifade edilen geçirgenliktir.

$$\% T = 100 \times I/I_0$$

Yüzde absorbans, alevde absorbe edilen başlangıç ışık yoğunluğunun yüzdesini tanımlayan yüzde geçirgenliğin tamamlayıcısıdır.

$$\% A = 100 - \%T$$

Bu terimlerin fiziksel temellere dayandırılması kolaydır. Dördüncü terim olan "absorbans" tamamen matematiksel bir niceliktir.

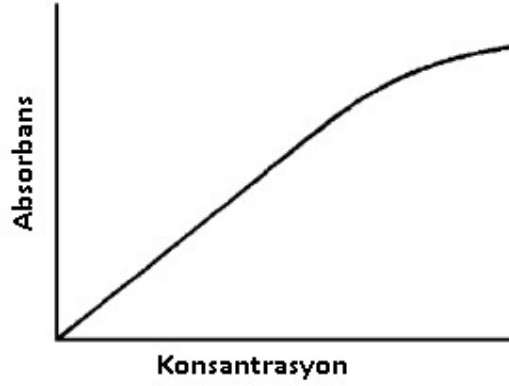
$$A = \log (I_0/I)$$

Absorbans absorpsiyon spektrofotometresinde ışık absorpsiyonunu karakterize eden en uygun terimdir, çünkü bu miktar konsantrasyon ile doğrusal bir ilişki içindedir. Beer Yasası bu ilişkiyi tanımlar:

$$A = abc$$

Burada " A " Absorbanstır; " a " absorpsiyon katsayısı, belirli bir dalga boyundaki absorplanan türlerin karakteristik bir sabitidir; " b " absorpsiyon hücresindeki absorplanan tür tarafından yakalanan ışık yolunun uzunluğudur; ve " c " absorplanan

türlerin konsantrasyonudur. Bu denklem, basitçe belirli bir enstrümantal koşullar altında absorpsiyonun, absorplanan türlerin konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu belirtmektedir (Beaty ve Kerber, 1993).



Şekil 1.2. Absorbansa karşı konsantrasyon grafiği (Beaty ve Kerber, 1993)

Absorbans ve konsantrasyon arasındaki bu doğru orantılı davranış atom absorpsiyonunda gözlemlenir. Bilinen analit konsantrasyonlarını içeren standart çözeltilerin absorbansları ölçülür ve absorbans verileri konsantrasyona karşı çizildiğinde, Şekil 1-2'deki gibi bir kalibrasyon grafiği oluşturulur. Beer Yasası ilişkisinin geçerli olduğu bölge üzerinde kalibrasyon düz çizgi verir. Konsantrasyon ve absorbans arttıkça, absorpsiyon sürecinde ideal olmayan davranış gösterildiği gibi doğrusallıktan sapmaya neden olabilir (Beaty ve Kerber, 1993).

Böyle bir kalibrasyon yapıldıktan sonra, bilinmeyen konsantrasyonlar, çözeltilerin absorbansı ölçülerek konsantrasyona karşı absorbans grafiğinden tespit edilebilir. Modern cihazlarda, bilinmeyen konsantrasyonların doğrudan okunması için cihazda kalibrasyon yapılabilir (Beaty ve Kerber, 1993).

Karakteristik konsantrasyon ve gözlenebilme sınırı, bir analit elementi için alet performans özelliklerini tanımlayan terimlerdir. Her iki parametre element için gözlemlenen absorbansa bağlı olsa da, her biri farklı bir performans özelliğini tanımlar ve her birinden elde edilecek bilgiler farklıdır.

1.5.2. Karakteristik konsantrasyon

"Karakteristik konsantrasyon" (bazen "duyarlılık" olarak adlandırılır) belirli bir analit konsantrasyonu tarafından üretilen absorpsiyon sinyalinin büyüklüğünü tanımlamak için kullanılır. Alevli atomik absorpsiyonu için bu terim, % 1 absorpsiyon (0.0044 absorpsiyon) sinyali üretmek için gereken bir element konsantrasyonu mg/L olarak ifade edilir.

$$\text{Karakteristik konsantrasyon (mg/L)} = \frac{\text{Standardın konsantrasyonu (mg/L)} \times 0,0044}{\text{Ölçülen absorpsiyon}}$$

Doğrusal çalışma alanında ölçüm yapıldığı sürece, bir elementin karakteristik konsantrasyonu, elementin bilinen bir konsantrasyonuyla üretilen absorpsiyon okur ve yukarıdaki denklemi kullanarak belirlenebilir.

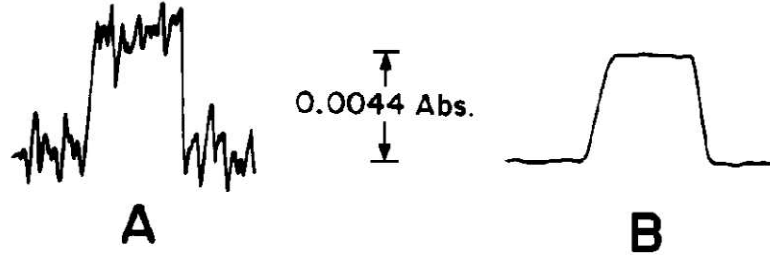
Bir elementin karakteristik konsantrasyonun değerini belirlemek için birkaç pratik neden vardır. Beklenen karakteristik konsantrasyonun bilinmesi bir araştırmacıya, tüm enstrüman koşullarının optimize edilip edilmediğini ve enstrümanın, bilinen bir konsantrasyonun absorpsiyonunu basitçe ölçerek ve sonuçları beklenen değere kıyaslayarak spesifikasyonlara göre performans gösterdiğini belirlemesine izin verir. Bilinen bir karakteristik konsantrasyon değeri, bilinen bir konsantrasyon aralığından gözlemlenen absorpsiyon aralığını tahmin etmeye veya optimum absorpsiyon seviyeleri üretecek konsantrasyon aralığını belirlemesine olanak tanır (Beatty ve Kerber, 1993).

1.5.3. Gözlenebilirlik sınırı

Absorplanan sinyalin büyüklüğü, karakteristik konsantrasyon için verilen değerden tahmin edilebilirken, bir absorplanan sinyalin büyüklüğünün ne ölçüde olabileceğine ilişkin hiçbir bilgi verilmemektedir. Bu nedenle, bilinen bir karakteristik konsantrasyon değerinden minimum ölçülebilir konsantrasyonu tahmin etmek mümkün değildir. Bu miktarı belirlemek için, ölçülen absorpsiyon sinyalinin niteliğine ilişkin daha fazla bilgi gerekmektedir.

Bir elementin ölçülebilen en küçük konsantrasyonu element için gözlemlenen absorpsiyon büyüklüğü (karakteristik konsantrasyon) ve absorpsiyon sinyalinin kararlılığı ile belirlenecektir. Kararsız veya "gürültülü" bir sinyal, küçük

konsantrasyon farklılıklarına bağı olarak gözlemlenen absorbanstaki küçük değişiklikleri "temel gürültüye" bağı rastgele değışkenlerden ayırt etmeyi daha zor hale getirir. Şekil 1.3. gürültünün küçük absorbans sinyallerinin nicelendirmesine olan etkisini göstermektedir. Sinyal "A" ve sinyal "B" aynı büyüklüğe sahiptir.



Şekil 1.3. Gözlenebilme sınırlarına yakın AA ölçümleri (Beaty ve Kerber, 1993)

Bununla birlikte, "B" sinyalinin çok daha düşük değışkenliğı (gürültü) daha küçük sinyaller algılanmasına izin verir. İki sinyal hassasiyeti aynı, ancak saptama limitlerinde gerçek bir fark vardır (Beaty ve Kerber, 1993).

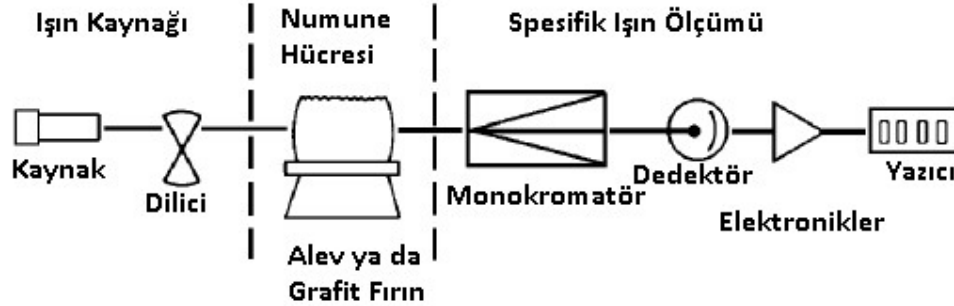
Gözlenebilme sınırı, ölçülebilen bir elementin en düşük konsantrasyonunun bir göstergesi olarak, hem sinyal boyutu hem de temel gürültüyü dikkate almaktadır. Gözlenebilme sınırı, IUPAC tarafından, temel gürültünün üç katına bir absorbans sinyali verecek konsantrasyon olarak tanımlanmaktadır. Temel gürültü istatistiksel olarak, bir analitik kör çözelti için gözlemlenen temel absorbans sinyalinin 10 veya daha fazla ölçülmesiyle ve ölçümlerin standart sapmasını belirlemek suretiyle nicelendirilebilir. Gözlenebilme sınırı daha sonra, körün standart sapmasının üç katı kadar bir absorbans sinyali üreten konsantrasyon olarak tanımlanır (Beaty ve Kerber, 1993).

Tanım olarak gürültünün toplam ölçülebilen sinyalin önemli bir yüzdesini oluşturması gerçeğinden dolayı gözlenebilme sınırında rutin analitik ölçümler yapmak zordur. Tanım olarak, üç standart sapma kriteri kullanıldığında, gözlenebilme sınırı seviyelerinde elde edilen kesinlik $\pm \% 33$ RSD (göreceli standart sapma) 'dır. Bu nedenle, gözlenebilme sınırındaki analit konsantrasyonlarını sıfırdan ayırmak mümkün olsa da, iyi kesinlik için, rutin analitik çalışma gözlenebilme sınırından daha yüksek konsantrasyonlarda yapılması gerekmektedir (Beaty ve Kerber, 1993).

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Bileşenleri

Atomik absorpsiyon spektrometresi cihazları genel olarak bir ışın kaynağı, bir numune taşıyıcı, bir dalga boyu seçici, bir dedektör ve bir sinyal işlemcisinden oluşur. Atomik absorpsiyon cihazlarındaki numune taşıyıcısı, gaz halindeki atomlaşmış numuneyi içeren atomlaştırma hücresidir (Skoog vd., 1998).

Belirlenecek elementin keskin atomik çizgilerini yayan bir ışık kaynağı gereklidir. En çok kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambasıdır. Bu lambalar, belirli bir elementin atomik spektrumunu yayacak şekilde tasarlanmıştır ve belirlenecek olan elemente bağlı olarak belirli lambalar seçilir (Beaty ve Kerber, 1993).



Şekil 1.4. Temel bir AAS spektrometresi (Beaty ve Kerber, 1993)

Aynı zamanda kaynak radyasyonun kaynak lambadan yayılan ışığı seçici olarak yükseltmek ve numune hücresinden emisyonu göz ardı etmek için bir kaynak sağlamak üzere modüle edilmesi (hızlı bir şekilde açılıp kapatılması) gereklidir. Kaynak modülasyonu, kaynak ve numune hücresi arasında yer alan dönen bir dilici ile veya gücü kaynağa göndererek gerçekleştirilebilir.

Atomik absorpsiyonda bir numune hücresi için özel hususlar da gereklidir. Kaynaktan gelen ışık ışını içerisinde bir atomik buhar oluşturulmalıdır. Bu genellikle, numunenin, spektrofotometrenin optik yolunda hizalanmış bir yakıcı sistemine veya elektrikle ısıtılan fırına gönderilmesiyle gerçekleştirilir.

Spesifik bir ışık ölçümü için birkaç bileşen gereklidir. Bir monokromatör, kaynaktan yayılan ışığın çeşitli dalga boylarını dağıtmak ve kullanılacak olan dalga boyunu seçmek için kullanılır. Belirli bir kaynağın ve bu kaynaktaki belirli bir dalga boyunun

seçilmesi, diğer dalga boylarının varlığında belirli bir elementin belirlenmesini sağlayan etkidir (Beaty ve Kerber, 1993).

Monokromatör tarafından izole edilen ışığın dalga boyu, aletin "gözü" olarak işlev gören detektörün üzerine yönlendirilir. Bu normalde ışık yoğunluğuna bağlı elektrik akımı üreten bir fotoçoğaltıcı tüptür. Fotoçoğaltıcıdan arttırılarak gelen elektrik akımı daha sonra numune hücresinde meydana gelen ışık azalmasının bir ölçüsü olan bir sinyal üretmek için gösterge elektroniği tarafından işlenir. Bu sinyal doğrudan konsantrasyon birimlerinde bir cihaz çıktısı üretmek için işlenebilir (Beaty ve Kerber, 1993).

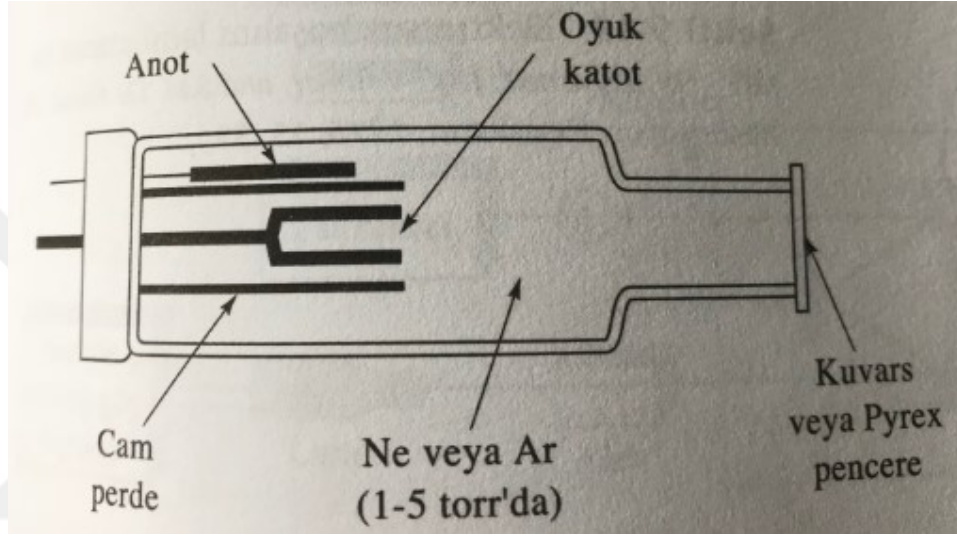
1.6.1. Işın kaynakları

Atomik soğurmaya dayalı analitik yöntemler potansiyel olarak oldukça spesifikdir çünkü atomik absorpsiyon çizgileri oldukça dardır (0,002 ila 0,005 nm) ve elektronik geçiş enerjileri her element için farklıdır. Diğer yandan, sınırlandırılmış çizgi genişlikleri, moleküler absorpsiyon spektroskopisinde normal olarak rastlanmayan bir problem oluşturmaktadır. Bununla birlikte, iyi kalitede monokromatörler bile, atomik absorpsiyon hatlarının genişliğinden önemli ölçüde daha büyük etkili bant genişliklerine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorbans ölçümleri, sürekli bir ışın kaynağı ile donatılmış bir sıradan spektrofotometre ile yapıldığında lineer olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Ayrıca, bu ekipmanla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür, çünkü monokromatör yarığından gelen ışının sadece küçük bir kısmı numune tarafından absorplanır, sonuç zayıf duyarlılıktır (Skoog vd., 1998).

Atomik absorpsiyon piklerinin sınırlı genişliğinden yaratılan problem, absorpsiyon zirvelerinden bile daha dar olan bant genişlikleri ile hat kaynaklarının kullanılmasıyla çözülmüştür. Örneğin, sodyumun 589.6 nm'deki pikinin absorbansı, bu elementi belirlemek için temel olarak görev yapacaksa, aynı dalga boyunda bir sodyum emisyon piki izole edilir ve kullanılır. Bu durumda hat, sodyum atomlarının bir elektriksel deşarj tarafından uyarıldığı bir sodyum buhar lambası vasıtasıyla üretilir. Kaynaktan yayılan diğer sodyum hatları daha sonra filtrelerle veya nispeten ucuz bir monokromatörle çıkarılır. Kaynak için çalışma koşulları, yayılan hatların

doppler genişlemesinin, alev veya diğer atomlaştırıcılarda meydana gelen absorpsiyon pik genişlemesinden daha az olacak şekilde seçilir. Yani kaynak sıcaklığı atomlaştırıcı sıcaklığının altında tutulur. Açıklanan prosedürün dezavantajı her element için ayrı bir lamba kaynağına ihtiyaç duyulmasıdır (Skoog vd., 1998).

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kaynak Şekil 1.5'te gösterilen oyuk katot lambasıdır.



Şekil 1.5. Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti (Skoog vd., 1998)

Oyuk katot lambaları, bir tungsten anodundan ve 1 ila 5 torr basınçta neon veya argonla doldurulmuş bir cam tüp içinde kapatılmış bir silindirik katottan oluşur. Katot, spektrumu istenen metalden yapılır veya bu metalin bir tabakasını desteklemeye yardımcı olan başka bir metalden yapılır.

İnert gazın iyonizasyonu, elektrotlar arasında 300 V'luk bir potansiyel uygulandığında oluşur. Bu iyonlar ve elektronlar elektrotlara göç ederken yaklaşık 5 ila 15 mA'lık bir akım üretir. Potansiyelin yeterince büyük olması halinde, katot yüzeyinden metal atomlarının bir kısmının koparılması için yeterli kinetik enerjiyi elde eder ve gaz fazına geçirir. Bu olaya sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomların bir kısmı uyarılmış haldedir ve bu nedenle temel hallerine dönerken yaydıkları ışınlar karakteristiktir. Sonunda, metal atomları katot yüzeyine veya borunun cam duvarlarına geri difüzlenir ve yeniden ayrılır.

Katotun silindirik konfigürasyonu ışını metal tüpün sınırlı bir bölgesinde yoğunlaştırmaya meyillidir; Bu tasarım aynı zamanda cam duvarlardan ziyade yeniden konumlandırmanın katotta meydana gelme olasılığını da artırır.

Oyuk katot lambalarının verimliliği, geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyeller ve dolayısıyla yüksek akımlar, daha büyük şiddetli ışımalarla yol açar. Bu avantaj, lambadan yayılan emisyon hatlarının Doppler genişlemesinde bir artışla dengelenmektedir. Dahası, daha büyük akımlar atom bulutunda artan sayıda istenmeyen atom üretir. Beklenmeyen atomlar, uyarılmış atomlar tarafından yayılan ışını absorplayabilir. Bu kendi kendine absorplama, özellikle emisyon bandının merkezinde daha düşük şiddete yol açmaktadır.

Çeşitli oyuk katot lambaları ticari olarak temin edilebilir. Bazılarının katotları birkaç metalden oluşur; Bu tür lambalar, tek bir elementten daha fazlasının tayin edilmesine izin verir (Skoog vd., 1998).

1.6.2. Atomlaştırıcılar

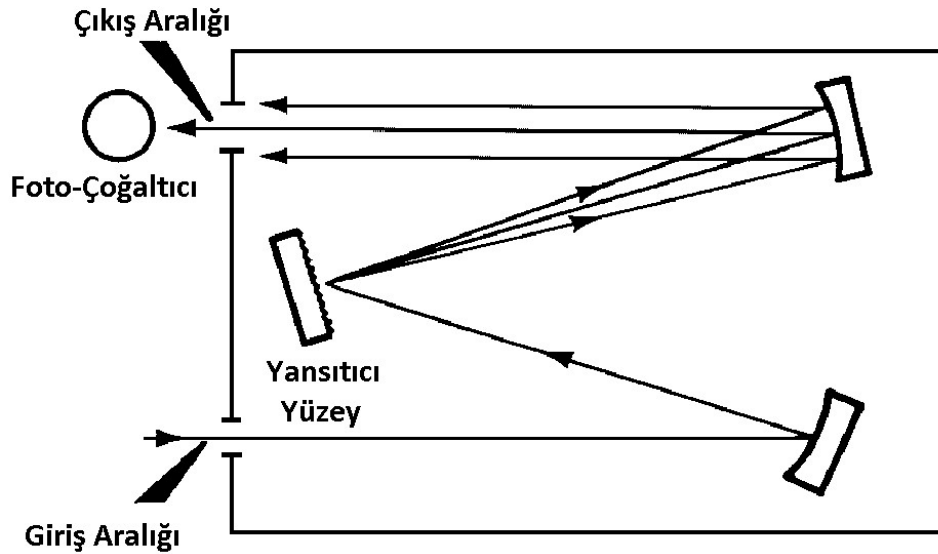
Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde alev atomlaştırma ve elektrotermal atomlaştırma olmak üzere iki ana tip atomlaştırıcı kullanılmaktadır. Atomlaştırıcılar, enstrümanın doğruluğunu, kesinliğini ve tayin sınırını belirler. Atomlaştırma basamağının amacı, analitin uygun bir şekilde temsil edildiği tekrarlanabilir miktarda gaz halindeki serbest atomlara dönüştürülmesi sağlamaktır.

1.6.3. Monokromatörler

Birçok spektroskopik yöntemde ışınların dalga boyunlarını sürekli olarak değiştirmek istenir veya gerekir. Bu işlem spektrum taranması olarak ifade edilir. Monokromatörler spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemlerdir. Ultraviyole, görünür ve infrared ışınlar için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı tasarlanmış olup yapılarında slitler, mercekler ve optik ağ ve prizmalar içerirler. Ancak bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir (Skoog vd., 1993).

Kaynaktan gelen ışık, numune hücresine odaklanmalı ve ışığın dalga boylarının dağıldığı ve analitik çizginin dedektöre odaklandığı monokromatöre yönlendirilmelidir. Yol boyunca her optik yüzeyde bir miktar enerji kaybolur. Ön yüzeyli, yüksek yansıtıcı aynalar, kaynak lambasının odağını ve ışık detektörünün görüş alanını hassas bir şekilde ve minimum ışık kaybıyla kontrol etmek için kullanılabilir. Alternatif olarak odaklama, bir lens sistemi kullanılarak yansıma yerine kırılma ile gerçekleştirilebilir. Bir objektifin odak uzunluğu dalga boyu ile değiştiği için, atomik absorpsiyon için tam spektral aralığın üzerinde uygun odaklama elde etmek için ek optikler (enerji üretimini daha da azaltabilir) veya karmaşık optik ayarlamalar kullanılmalıdır.

Aşırı ışık kaybını önlemek için monokromatörde özel dikkat gösterilmelidir. Tipik bir monokromatör, Şekil 1.6.'da gösterilmektedir. Dalgaboyu dağılımı, birbirine çok yakın olan birçok ince paralel çizgi ile hizalı bir yansıtıcı yüzey ile yapılır. Bu hizalı yüzeyden gelen yansıma, farklı dalga boylarındaki ışığın farklı açılarda ızgaradan ayrıldığı difraksiyon olarak bilinen bir girişim fenomeni oluşturur. Kaynaktan gelen ışık giriş yarığındaki monokromatöre girer ve dispersiyonun gerçekleştiği ızgaraya yönlendirilir. Işığın farklı dalga boyları çıkış yarığına doğru yönlendirilir. Izgaranın açısını ayarlayarak, kaynaktan seçilen bir emisyon hattının çıkış yarığından geçmesine ve detektörün üzerine düşmesine izin verilebilir. Diğer tüm hatların çıkması engellenir (Beaty ve Kerber, 1993).

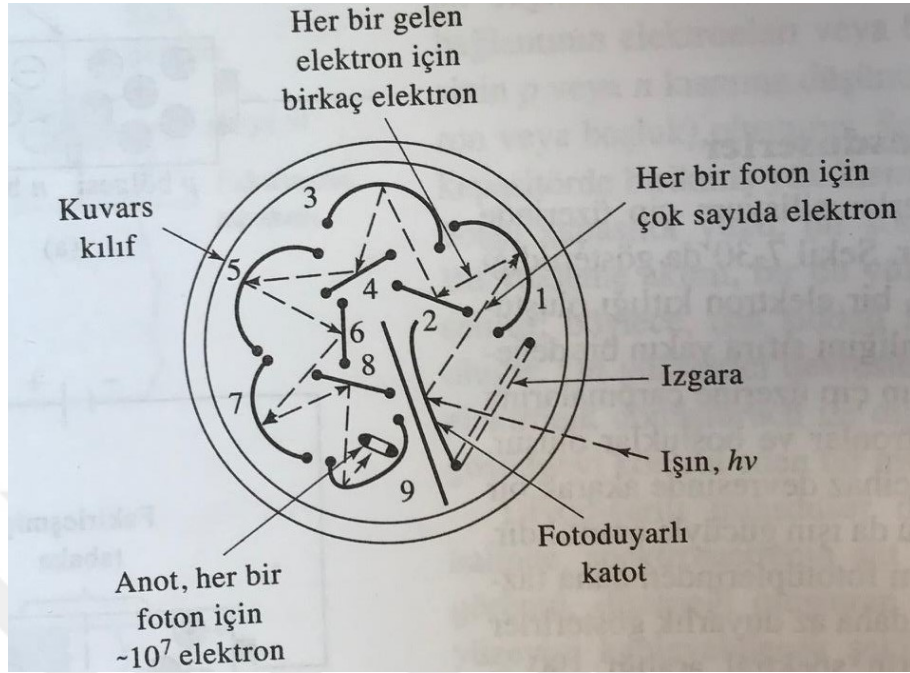


Şekil 1.6. Tipik bir monokromatörün şekli

1.6.4. Dedektörler

Dedektörler oyuk katot lambasından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan sistemlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. İdeal bir dedektör yüksek duyarlılık göstermeli, sinyal/gürültü oranı yüksek olmalı ve geniş bir dalga boyu aralığında sabit, orantılı cevap verme özellikleri gösterebilmelidir. Ayrıca dedektörler hızlı cevap vermeli ve ışın gelmediğinde çıkış sinyali sıfır olmalıdır. Son olarak dedektörlerin oluşturduğu elektrik sinyali ışın gücü ile doğru orantılı olarak artmalıdır (Skoog vd., 1993).

AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için en çok fotoçoğaltıcılar kullanılır. Geleneksel saptama araçları, foton akısını elektron darbelerine dönüştüren ve daha sonra amplifiye edilen bir foto-çoğaltıcı tüpün kullanımı yoluyla olmuştur. Elektromanyetik radyasyona çarptığında elektronları çıkaran bir foto katodu içeren kısmen boşaltılan şeffaf bir tüpten oluşur. Çıkarılan elektronlar bir dinoda doğru hızlandırılır, bu da daha sonra her vuruş için yaklaşık beş elektron çıkarır. Bu elektronlar daha sonra bir başka dinoda vurur, daha fazla elektron çeker ve böylece 9 ile 16 dinod aşamasına ulaşılır. Dokuz dinod foto-çoğaltıcı tüpün foto katotuna çarpan bir foton eyleminden 106'ya kadar ikincil elektron atılabilir. Anotta ölçülen elektrik akımı, foto-çoğaltıcı tüpe ulaşan radyasyon ile doğru orantılıdır. Şekil 1.7. bir foto-çoğaltıcı tüp tarafından üretilen amplifikasyonu şematik olarak göstermektedir. Katot kaplamak için kullanılan doğru ışığa duyarlı malzeme seçimi önemlidir. Genellikle alkali metal içeren yarı iletken bir malzemedir. Farklı katot materyalleri farklı tepki eğrilerine sahiptir. Sezyum-antimon katotlarının 550 nm'ye kadar iyi işlediği görülebilir, ancak kırmızı ucundaki yanıtları zayıftır (Ebdon vd., 1998).



Şekil 1.7. Tipik bir fotoçoğaltıcı tüpün şekli

Fotoçoğaltıcı tüpler ultraviyole ve görünür bölge ışınlarına karşı oldukça hassas olup, ayrıca hızlı yanıt oluşturabilirler. Spektrofotometrelerde kullanılan fotoçoğaltıcıların duyarlılığı, karanlık akım emisyonu ile sınırlıdır. Karanlık akım elektronlarının başlıca kaynağı termal emisyonlar olması sebebiyle, bu fotoçoğaltıcıların verimi soğutularak artırılabilir. Termal karanlık akım, dedektörün $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğutulması ile giderilebilir. Uygun bir soğutucunun sirkülasyonu ile soğutma yapabilen dedektör yuvaları piyasada bulunmaktadır. Fotoçoğaltıcı tüplerde, şiddeti yüksek olan ışınlar fotoelektrik yüzeye tersinir olmayan zararlar verdiği için, düşük şiddete sahip ışınları tespit edemezler. Bu nedenle düzenek, ışığı sızdırmayan bir bölme içine yerleştirilir ve gün ışığından veya başka kuvvetli ışınlar maruz kalmaması için tedbir alınır. Uygun olan diğer dış devrelerin yardımıyla, fotoçoğaltıcılar, fotokatoda ulaşan tek bir fotonu bile ölçebilirler (Skoog vd., 1993).

1.7. Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri

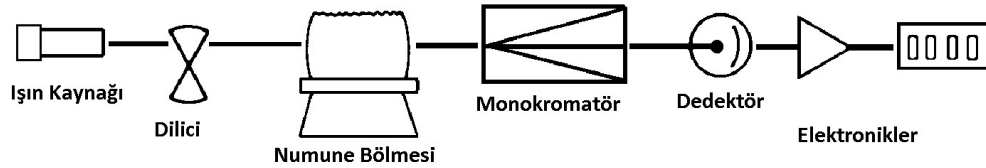
Tek ve çift ışın yollu atomik absorpsiyon cihazları mevcuttur. Cihazlar analizin duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden ölçüm çizgisini ayırmak

için yeterli darlığa sahip bant genişliği oluşturabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Kolaylıkla değiştirilebilir girişim filtresiyle donatılmış cihazlar piyasada mevcuttur. Her bir element için ayrı bir filtre ve kaynak kullanılır (Skoog vd., 1993).

Çoğu atomik absorpsiyon spektrometre cihazında dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Elektronik sistemleri, alevden gelen sürekli sinyal ve ışın kaynağından gelen modüle sinyal arasındaki ayırmayı yapabilecek durumdadır (Skoog vd., 1993).

1.7.1. Tek ışın yollu cihazlar

Şekil 1.8’de gösterilen cihaz, tamamen işlevsel bir "tek ışın" atomik absorpsiyon spektrometresini temsil eder. “Tek ışınlı” olarak adlandırılır çünkü tüm ölçümler tek bir optik yoldaki tek bir ışık demetinin değişen yoğunluğuna dayanır.

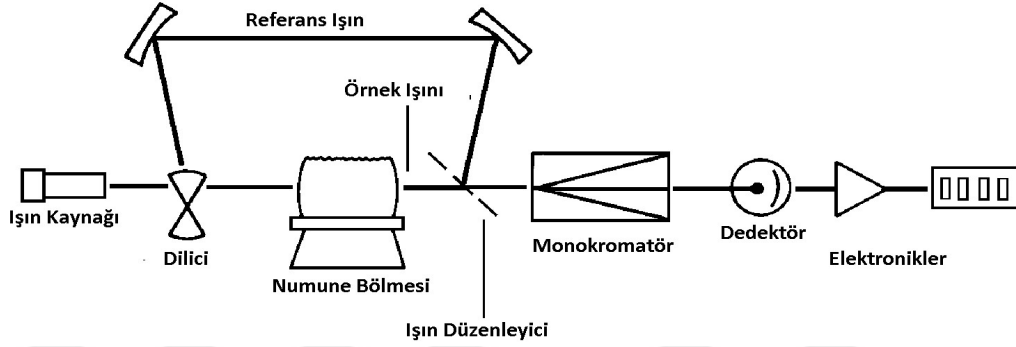


Şekil 1.8. Tek Işın Yollu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Tek ışınlı konfigürasyonun birincil avantajı, daha az bileşene sahip olması ve alternatif tasarımlardan daha az karmaşık olmasıdır. Bu nedenle diğer fotometrelerin türlerine göre daha ucuzdur. Tek ışık yolu ve minimum sayıda optik bileşenle, tek ışınlı sistemler tipik olarak çok yüksek ışık verimi sağlar. Tek ışınlı fotometrenin birincil sınırlaması, kaynak yoğunluğundaki değişiklikler gibi bir analiz sırasında enstrümental varyasyonları telafi etmek için hiçbir yol sağlamamasıdır. Ortaya çıkan sinyal değişkenliği, tek ışınlı sistemin performans yeteneklerini sınırlayabilir (Beaty ve Kerber, 1993).

1.7.2. Çift ışın yollu cihazlar

Şekil 1.9’da gösterilen bilinen bir alternatif fotometre konfigürasyonu, lambadan gelen ışığı bölmek için ek optik bileşenler kullanır. Çift ışınlı sistemde referans ışını, lamba yoğunluğunun bir monitörü ve ortak elektronik devrelerin cevap karakteristiği olarak hizmet eder. Bu nedenle, numune ışınının ve referans ışını okumalarının bir oranından saptanan gözlemlenen absorpsiyon, hem örnek hem de referans ışınlarını benzer şekilde etkileyen sürüklenen lamba yoğunlukları ve diğer elektronik anomalilerden dolayı etkilerden daha serbesttir.



Modern atomik absorpsiyon spektrometreleri sıklıkla yüksek oranda otomatiktir. Lambaları otomatik olarak değiştirebilir, cihaz parametrelerini sıfırlayabilir ve yüksek verimli çoklu-ölçüm analizi için örnekleri tanıtabilirler. Kaynak ve yaygın elektronik dalgalanmayı otomatik olarak telafi eden çift ışın teknolojisi, bu aletlerin lambaları değiştirmesine ve birçok element için az ısınan veya hiç ısınmadan hemen bir analize başlamasını sağlar. Bu sadece analiz süresini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda lamba ısınma süresini de uzattığından lamba ömrünü uzatır. Manuel analizlerde bile, bir lamba monte etme veya cihazı açma ve neredeyse anında analiz başlatma yeteneği, çift ışınlı sistemler için kararlaştırılmış bir avantajdır.

Çift ışınlı fotometreler, referans ışınını oluşturmak için bazı ışın demetlerini örnek ışından ayırır. Analitik performansı belirleyen örnek ışının sinyal: gürültü oranı olduğu için, modern çift ışınlı aletler tipik olarak, referans ışınından çok daha yüksek bir oranda, örnek ışına kaynak emisyonunun yüzdesini ayırmaktadır. Örneğin, numune ve referans ışınlarını üretmek için bir ışın ayırıcı kullanan modern bir çift ışın sistemi, örnek ölçümü için kaynak emisyonunun % 75'ini ve referans ölçümü

için sadece % 25'i kullanabilir. Bu tür teknikleri kullanarak, modern çift ışınlı enstrümanlar, yüksek huzmeli sistemler ile neredeyse aynı sinyal-gürültü oranını sunarken, yüksek hızda otomasyon yararları ve çift ışın işleminin operasyonel basitliğinden faydalanılır (Beaty ve Kerber, 1993).

1.8. Hidrür Oluşturma Tekniği

Atomik absorpsiyon absorpsiyon spektroskopisi (AAS), metaller ve bazı metaloidlerin analizleri için en yaygın yöntemlerden biridir. Ancak kötü tekrarlanabilirlik ve düşük analitik duyarlılığı yüzünden, bazı elementler için alternatif bir yöntem geliştirmiştir. Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi (HGAAS), birçok modern AAS cihazı için bir seçenek ile kullanılabilir. Bu "sadece" hidrür oluşturma modülünü gerektirir (Chasteen, 2000).

Antimon, arsenik, selenyum ve tellür gibi metaloidler artık HGAAS tarafından rutin olarak analiz edilmektedir. İndüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP) de bu elementler için güçlü bir analitik araçsal yöntemdir, ancak bu noktada çok daha yüksek maliyet, AAS veya HGAAS ile karşılaştırıldığında yaygın kullanımı sınırlandırmaktadır. HGAAS sisteminin ana parçalarının birçoğu AAS ile aynıdır: oyuk katot lambası, hava/asetilen alevi ve optik sistem (çoğu sistemde) bir optik hücre ve nispeten karmaşık hidrür oluşturma sistemi. AAS'de gerekli olan nebülizer HGAAS'ta kullanılmaz (Chasteen, 2000).

Oyuk katot lambası (HCL), düşük bir iç basıncı ile doldurulmuş inert bir gaz ve tayin edilecek olan elementden yapılmış olan bir katotdan oluşur. Düşük bir elektrik akımı (~10 mA), metalin harekete geçeceği ve bu elementin bir kaç spektral çizgisini (örneğin, Te 214.3 nm ve diğer birkaç çizgi; Se 196 nm ve diğer hatlar) oluşturacak şekilde uygulanır. Işık, lambanın camından, UV ve görünür dalga boylarında saydam bir camdan yapılmış bir pencere içinden yönlendirilir (Chasteen, 2000).

Pek çok metaloid oksianyonun sodyum bor hidrür ve HCl ile reaksiyonu, uçucu bir hidrür: H_2Te , H_2Se , H_3As , H_3Sb vb. üretir. AAS ile olduğu gibi, metaloidin oksidasyon durumu çok önemlidir ve numune hidrür üretim sistemine gönderilmeden önce spesifik metalloid oksidasyon durumunun oluşturulması için özen

gösterilmelidir. Reaktifin karıştırılma zamanı ve uçucu hidrür sıvıdan ayrıldığında ve optik hücreye gönderildiğinde önemlidir. Bu işlemin zamanlaması, belirli uzunluklardaki bir peristaltik pompa ve tüp kullanılarak reaktifleri birlikte akıtmak suretiyle kontrol edilir. Birlikte karıştırıldıktan sonra sıvı karışım belirli bir uzunlukta bir tüp içinden akar (bunu kontrollü bir reaksiyon süresi olarak kabul edilmelidir) ve sonunda hidrür ve bazı gaz halindeki hidrojenin ($\text{NaBH}_4 + \text{H}_2$ reaksiyonu ile üretildiği) bir gaz-sıvı ayırıcıya akması sağlanır. Gaz-sıvı ayırıcının üst kısmına hidrür ve bazı gaz halindeki hidrojen ($\text{NaBH}_4 + \text{H}_2$ reaksiyonu ile üretilir) çıkar ve bir gaz transfer hattı vasıtasıyla optik hücreye (yüksek saflıkta inert gaz yoluyla) gönderilir. Sistem içine sokulan reaktiflerin çoğu bir atık kabına akar ve asit içeriği çok yüksek olduğundan, genellikle AAS ile olduğu gibi % 50'ye yaklaşır (Chasteen, 2000).

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IVA, VA ve VIA gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu uçucu hidrürlerden yararlanılarak bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. Analizi yapılacak elementin AsH_3 , BiH_3 , SbH_3 , H_2Se , SnH_4 gibi gaz halinde hidrürünü oluşturarak örnek çözeltisinden ayırmak, birçok engellemeyi önlediği için bu yöntem hidrür oluşturabilen elementlerin analizinde çok yaygın kullanılır. Hidrür oluşturma yöntemi olarak bilinen bu yöntemde, hidrür oluşturabilmek için Zn metali ile HCl arasındaki tepkimede ürün olarak elde edilen hidrojen analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur (Yıldız and Genç, 1993).

Daha duyarlı sonuçların alındığı bir başka yöntemde ise, asitlendirilmiş örnek çözeltisine NaBH_4 çözeltisi eklenerek hidrürün oluşumu sağlanır. Oluşan hidrür kuvarstan yapılmış absorpsiyon hücresine gönderilir. Absorpsiyon hücresi 850-1000 °C arası bir sıcaklığa ısıtılarak hidrürün ayrışması ve analizi yapılan elementin gaz halindeki atomlarını elde edilmesi sağlanır (Yıldız and Genç, 1993).

Çevre sağlığı ve kalite kontrol amacıyla içme, kaynak, nehir, göl, deniz ve fabrika atık sularında eser element analizleri için en yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntem atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemidir. Bu sulardaki Ca ve Mg analizleri hava-asetilen alevi ile gerçekleştirilebilir. Derişi daha düşük elementler için ise grafit fırın kullanılır. Deniz suyu gibi aşırı tuz içeren örneklerde oluşacak engellemelerin önüne geçmek için özel yöntemler geliştirilmiştir. NaCl bileşiğinin

etkisinin giderilebilmesi için ortama NH_4NO_3 eklenir ve külleme basamağının sıcaklığı $500\text{ }^\circ\text{C}$ civarında tutulur. Eklenen NH_4NO_3 kaynama sıcaklığı $1400\text{ }^\circ\text{C}$ olan NaCl ile tepkimeye girerek, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında bozunan NaNO_3 ve NH_4Cl bileşiklerini oluşturur ve NaCl bileşiğinin atomlaşmaya etkisi engellenir. Su örneklerinde Hg analizi için soğuk buhar yöntemi, As, Bi, Sn ve Se analizleri için hidrür oluşturma yöntemleri uygulanmaktadır (Yıldız and Genç, 1993).



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Türker ve Erol (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, selenyumla zenginleştirilmiş yemlerin, tavuk eti ve yumurtaların selenyum içeriği üzerine etkisi araştırıldı. Selenyum, hidrür oluşturma atomik absorpsiyon spektrometresi (HG-AAS) ile belirlendi. Çözündürme prosedürlerinin selenyum konsantrasyonuna olan etkisi de incelenmiştir. HCl ve NaBH₄ konsantrasyonu gibi HG-AAS yöntemi için uygulanan değişkenlerin optimum değerleri ve taşıyıcı gazın akış hızı da deneysel olarak belirlenmiştir. Seçicilik, doğruluk, kesinlik, hassasiyet, gözlenebilirlik sınırı ve tayin sınırı gibi analitik parametreler de belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 0,78 g/L ve 2,35 g/L olarak belirlenmiştir. Selenyumun geri kazanımı üzerine analiz edilen örneklerde girişim yapabilecek olan türlerin etkisi de araştırılmıştır. Yöntemin doğruluğu, çeşitli tipte sertifikalı referans materyalleri (IRMM IMEP 19, LGC 7160 ve GBW 08572) kullanılarak test edilmiştir. Yöntemin doğruluğu ve kesinliği tatmin edicidir ve göreceli standart sapması % 4'ten azdır ve 10 g/L selenyum içeren 500 L'lik bir numune için bağıl hata % 10'dan azdır. Tavuk eti ve yumurtaların güçlendirilmiş yemle beslenen tavuklardan elde edilen selenyum içeriğinin takviye edilmiş yem olmayanlardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Türker ve Erol, 2009).

Tavuk etindeki selenyumun atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için dört farklı prosedür incelenmiştir. Bunlar, yağ ekstraksiyonu ile ilişkili olan veya olmayan örnek kurutmadan önce ve sonra gerçekleştirilen geleneksel ortam basıncı asit çözündürülmesinden oluşmaktadır. Tüm işlemler için kas ve deri ayrı ayrı analiz edilmiştir. Kurutma, geleneksel bir fırında 24 saat 65 ° C'de gerçekleştirilmiştir. Yağ ekstraksiyonunda, farklı AAS ölçümleri için hem ekstraksiyon verimi hem de numune yeterliliği göz önüne alınarak farklı çözücüler ve çözücü karışımları araştırılmıştır. Asit çözündürme HNO₃ ve HClO₄ karışımları ile gerçekleştirilmiştir. Çözündürülme işleminden sonra selenyum tayini ya Hidrür Oluşturma (HG-AAS) ya da Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS) ile yapılmıştır. HG-

AAS tayini öncesinde Se(VI) 'nın indirgenmesi için, % 8 (w/v) NaBr, 6 mol/L HCl ve ayrıca UV radyasyonu araştırıldı. Spike edilen numunelerle yapılan testler, ya UV radyasyonunun (pH=8) ya da NaBr/sülfamik asidin iyi geri kazanım sağladığını göstermiştir. Bu şekilde, dokudaki selenyumun HG-AAS tayini, müdahale olmaksızın gerçekleştirilirken, yağlı fraksiyon için, sonuçlar sadece GF-AAS kullanıldığında tatmin edicidir. Göreceli standart sapma olarak ifade edilen hassasiyet, sırasıyla GF-AAS ve HG-AAS ölçümleri için yaklaşık % 6.5 ve % 0.8 idi. Körün standart sapmasının 3 katına eşit olan gözlenebilirlik sınırı HG-AAS ve GF-AAS için sırasıyla 1 µg/L ve 0.6 µg/L olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, tavuk etinde selenyumun % 59'unun kas dokusunda bulunduğunu, cilt ise % 41'inde olduğunu göstermiştir (Bohrer vd., 2007).

Tavuk eti ve yem örneklerinde Fe, Zn, Cu ve Se'nin belirlenmesi için mineralizasyon prosedürleri incelenmiştir. Bu unsurları ICP-AES ve ICP-MS ile belirlemek için üç farklı örnek hazırlama prosedürü uygulanmıştır. Tavuk eti analizi için açık bir kap ıslak mineralizasyon prosedürü kullanılmıştır. Burada, eser elementler Cu ve Se olduğunda, asit matriks etkilerini konsantre etmek ve azaltmak gerektiği görülmüştür, böylece numuneler kuruyana kadar ısıtıldı. Bununla birlikte, bu prosedür düşük geri kazanımlara ve yüksek değişkenliğe yol açan uçucu Se kayıplarına neden olur. Bu nedenle, tavuk eti örnekleri için mikrodalga çözündürme prosedürü geliştirilmiştir. Bu prosedür kullanılarak elde edilen sonuçlar çok daha düşük bir değişkenlik göstermiştir (sırasıyla Zn, Fe ve Se için RSD'nin % 2.5, 2.0 ve % 3.1'i) ve değerlendirilen referans materyalin onaylanmış değerleri ile tutarlı olduğu tespit edilmiştir. Spike edilen tavuk etinde yapılan geri kazanım çalışmaları, Zn için % 103-105, Fe için % 107-108, Se için % 97-100 ve Cu için % 89-94 olarak belirlenmiştir (Bou vd., 2004).

Başka bir çalışmada, hidrür oluşturmali atomik floresans spektrometrisi (HG-AFS) kullanılarak yumurtalardaki toplam selenyumun belirlenmesi için bir yöntem önerilmiştir. Ön-indirgeme zamanı, ön-indirgeme hacmi, hidroklorik asit ve sodyum bor hidrür konsantrasyonu gibi selenyumun miktarını etkileyebilecek olan parametreler deneysel olarak optimize edilmiştir. Numune çözündürme işlemleri prosedürü, nitrik asit ve hidroklorik asitler ve hidrojen peroksit kullanılarak yapılmıştır. Optimum koşullar altında, geliştirilen yöntem, 0.2 g'lık bir

numune kütlesi için gözlenebilme sınırı 0,04 ng/g ve tayin sınırı 0.13 ng/g olarak belirlenmiştir. Göreceli standart sapma olarak ifade edilen kesinlik % 4.7'den daha düşüktür. Yöntemin doğruluğu Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü tarafından temin edilen ve ayrıca toplama/geri kazanım testlerinin geliştirilmesiyle onaylanmış bir referans malzemesinin analizi ile teyit edilmiştir. Yöntem, tavuk ve bıldırcın yumurta örneklerinde toplam selenyumun belirlenmesi için uygulanmıştır. Toplam selenyum içeriğinin 0.35 ila 0.88 µg/g arasında değiştiği görülmüştür. Önerilen yöntemle elde edilen sonuçlar, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) yöntemi ile karşılaştırılmıştır. İstatistiksel bir yöntem, iki yöntemle bulunan sonuçlar arasında anlamlı bir fark olmadığını göstermiştir (Dos Santos vd., 2016).

Sigrist vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, seçilen yüksek tüketimli gıdalarda (balık, sığır eti, tavuk, süt, pirinç, buğday unu, yumurta) toplam selenyum konsantrasyonlarını belirlemek için optimize edilmiş bir FI-HG-AAS yöntemi önerilmiştir. Birçok optimizasyonun gerçekleştirilmesi ile, tüm matrisler için tatmin edici değerler gösteren uygun bir yöntem elde edilmiştir. Ortalama geri kazanım % 96, göreceli standart sapma ise % 5'ten daha düşük elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırları (LOD) ise 2.0-7.0 µg/kg arasında değişmektedir. Yöntemin doğruluğu ise DOLT-3 NRC sertifikalı referans materyal kullanılarak değerlendirilmiştir. Et ve yumurtanın en yüksek değerleri gösterdiği deneysel olarak tespit edilmiştir (sığır eti: 42-153 µg/kg; tavuk: 62-205 µg/kg; balık: 94-314 µg/kg; konserve ton balığı: 272-282 µg/kg; yumurtalar: 134-217 µg/kg; buğday unu: 22-42 µg/kg, pirinç: <22 µg/kg, makarna: 47-64 µg/kg ve süt: <7-9 µg/kg). Yetişkin erkekler ve kadınlar için sırasıyla günlük 32 µg/g ve 24 µg/g'lık tahmini bir alım, selenyum için yetersiz olduğu tespit edilmiştir ve bu da Arjantin'de Selenyumun daha kapsamlı araştırmalarına yol açmıştır (Sigrist vd., 2012).

Uluözlü vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, Türkiye'de yüksek oranda tavuk ve tavuk ürünlerinin tüketilmesinden dolayı, tavuk ve tavuk ürünlerinin metal içeriği, mikrobiyolojik sindirimden sonra atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, standart referans materyali (NIST SRM 1577b Sığır Karaciğeri) analizi ile doğrulanmıştır. Tavuk örneklerinin ve tavuk ürünlerinin çeşitli parçalarındaki eser element içeriği Cu için 0.10-114 µg/g, Cd için 0.25-6.09 µg/kg, kurşun için 0.01-0.40 µg/g, Se için 0,10-0.91 µg/g, Mg için 0.05-3.91 µg/g,

As için 0.06-0.10 µg/g, Cr için 0.01-0.72 µg/g, Ni için 0.01-2.08 µg/g, Co için -0.02 µg/g, Al için 0.10-1.90 µg/g, Zn için 1.21-24.3 µg/g, Fe için 2.91-155 µg/g olarak belirlenmiştir. Analiz edilen bazı tavuk ürünlerindeki kurşun seviyeleri, insan tüketimi için önerilen yasal sınırlardan daha yüksek tespit edilmiştir (Uluözlü vd., 2009).

Ekmekçi vd. (2003) tarafından yapılan başka bir çalışmada, tavuk karaciğerinde bakır, çinko ve selenyum tayini için bir diferansiyel puls polarografik yöntem tarif edilmiştir. Bu elementler asitle çözündürüldükten sonra tek bir örnek çözeltide belirlenmesi mümkün olmuştur. Yaklaşık 3,0 g ağırlığında kurutulmuş karaciğer numuneleri, HNO₃ ve HClO₄ asitleri kullanılarak çözündürülmüştür. Britton-Robinson veya asetat tamponu, destekleyici elektrolit olarak uygun bulunmuştur. Selenyumun belirlenmesi için, yaklaşık 3 pH'da tampon çözeltisine molibden (VI) ilavesinden sonra hidrojen katalitik pik kullanılmıştır. Daha sonra aynı çözeltinin pH'ı 4'e yükseltilerek çinko belirlenmiştir. Bakırın tayini için, EDTA eklenmiş ve -0.24 V'da tepe noktasından belirlenmiştir. Dört farklı kuru karaciğer numunesi için eser element miktarları, bakır için 15-30 mg/g, selenyum için 2.2-3.6 mg/g ve çinko için 0.4-0.9 mg/g olarak belirlenmiştir. Yöntemin validasyonu, bileşimde karaciğeri andıran sentetik bir örnek kullanılarak gösterilmiştir (Ekmekçi vd., 20013).

Tinggi (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, nitrik, sülfürik ve perklorik asit ve etkili ve hızlı bir şekilde ayrıştırılması için bir blok çözündürme sistemi kullanılarak Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılarak et numunelerindeki selenyum tayini yapılmıştır. %94-105 arasında selenyum geri kazanımları elde edilmiştir. Yöntemin doğruluğunda Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü Standart Referans Materyali kullanılarak test edildi ve yöntemin doğruluğunu onaylamak için spike edilmiş örnekler kullanıldı. Piyasadan elde edilen et ürünlerindeki selenyum seviyeleri, sığır eti, tavuk eti ve domuz eti için sırasıyla, 0.042-0.142, 0.081-0.42 ve 0.050-0.198 µg/g (yaş ağırlık) olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada bulunan selenyum seviyeleri genellikle Finlandiya'da bildirilenlerden daha düşük olmakla birlikte, Amerika Birleşik Devletleri'nin bazı bölgelerinde bildirilenlerle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu tespit edilmiştir (Tinggi, 1999).

Sun ve Feng (2011) tarafından yapılan başka bir çalışmada Hidrür Oluşturmalı-Atomik Floresans Spektrometrisi ile selenyum türlemesi için yeni bir yöntem

oluşturulmuştur. Selenyum zenginleştirilmiş yumurtalarda organik ve inorganik selenyumun etkili bir şekilde ayrılması, albümin trikloroasetik asit ile çöktürülerek elde edilmiştir. Selenyumun gözlenebilirlik sınırı 0.07 µg/L olarak belirlenmiştir. Önerilen metodun geri kazanımı % 90.1-112 oranında ve göreceli standart sapması (n=5) % 0.6-3.4 arasında elde edilmiştir. Geliştirilen yöntem selenyum zenginleştirilmiş yumurtalarda organik ve inorganik selenyum ve toplam selenyumun belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır. Selenyum zenginleştirilmiş yumurtalarda bulunan selenyum içeriği, esas olarak organik formda, inorganik selenyumun üç ila yedi katıdır (Sun ve Feng, 2011).

Lipiec vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, tavuk yumurtasındaki selenometiyonin (SeMet), selenosistein (SeCys) ve selenit [Se (IV)] 'nin eş zamanlı belirlenmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Numune hazırlama protokolü yağdan arındırma, protein denatürasyonu ve tam protein sindirimini sağlamak ve SeCys kayıplarını önlemek için optimize edilen karbamidometilelasyondan oluşmaktadır. Tayin işlemi, boyut dışlama sıvı kromatografisi ile selenyum içeren fraksiyonun kantitatif izolasyonundan sonra ters fazlı HPLC-indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP MS) ile gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilirlik sınırı SeCys, Se (IV) ve SeMet için sırasıyla 0.06, 0.003 ve 0.01 µg/g (kuru ağırlık) olarak tespit edilmiştir ve kesinlik % 5-10 civarında elde edilmiştir. Yumurtanın sarı kısmı ile beyaz kısmındaki selenyum türlerindeki farklılıklar vurgulanmış ve yumurtanın sarı kısmında daha fazla miktarda selenosistein, beyaz kısmında ise daha fazla miktarda selenometiyonin tespit edilmiştir (Lipiec vd., 2010).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

12 farklı köy tavuğu kas numunesi, 15 farklı çiftlik tavuğu kas numunesi, 11 farklı köy tavuğu ciğeri numunesi, 10 farklı çiftlik tavuğu ciğer numunesi, 12 farklı köy tavuğu yumurtası ve çiftlik tavuğu yumurtalarının beyaz ve sarı kısım numuneleri Muğla yöresinin çeşitli bölgelerinden temin edilmiştir. Köy tavuğu yumurtaları ve köy tavuğu numuneleri Muğla yöresine ait olan köylerden temin edilmiştir. Çiftlik tavuğu yumurtaları (selenyumlu olup olmadığına bakılmaksızın) ve çiftlik tavuğu numuneleri ise Muğla piyasasından temin edilmiştir. Tavuk numuneleri kas ve karaciğer kısımları olmak üzere iki ayrı kısım olarak incelenmiştir. Tavuk yumurtası numuneleri ise sarısı ve beyazı olmak üzere iki ayrı kısımda incelenmiştir.

3.2. Hidrür Oluşturmalı-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Deneyisel çalışmalarda döteryum düzeltme sistemine sahip Agilent Technologies 200 serisi hidrür oluşturma sistemli atomik absorpsiyon spektroskopi cihazı kullanılmıştır. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi cihazının çalışma koşulları Çizelge 3.1.'deki gibidir.

Çizelge 3.1. HG-AAS için çalışma koşulları

Parametre	Çalışma Koşulları
Dalga Boyu	196,0 nm
Lamba Akımı	10,0 mA
Bant Genişliği	0,5 nm
Işın Kaynağı	Selenyum Oyuk Katot Lambası
Yakıt Türü	Hava/Asetilen
Yakıt Oranı (L/dakika)	13,5/2,1
Taşıyıcı Gaz	Argon

3.3. Reaktifler

Deneyisel çalışmaların tümünde seyreltme işlemleri Milli-Q su arıtma sisteminden (Millipore) üretilen ultra saf su ($18,3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) ile yapılmıştır. Ayrıca kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Deneyisel çalışmalarda reaktif olarak standart selenyum çözeltisi (Merck), hidroklorik asit (Merck), sodyum bor hidrür (Merck), sodyum hidroksit (Merck) ve standart referans madde kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan standart selenyum çözeltisi Merck marka olup 1000 mg/L derişime sahiptir. Deneylerde $1,0 \text{ mg/L}$ derişime sahip ara stok çözeltisi kullanılmıştır. Bu ara stok çözeltisi standart selenyum çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında kullanılan standart selenyum çözeltileri de bu ara stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltiler daha sonra polietilen kaplara aktarılmış ve $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki buzdolabında saklanmıştır. NaBH_4 çözeltisi kolay bozunabilen bir çözelti olduğu için deneyisel çalışmalara başlamadan önce günlük hazırlanmıştır ve arta kalan çözeltiler bir sonraki deneyisel çalışmalarda kullanılmamıştır.

3.4. Numunelerin Hazırlanması

Muğla yöresinden temin edilen tavuk yumurtası ve tavuk numuneleri mikro dalga yakma ünitesi (CEM, Mars 6 Microwave Digestion System) kullanılarak çözünürleştirilmiştir. Yumurta numuneleri için “Food Program” kullanılmıştır. Her bir yumurta sarısı ve yumurta beyazı numunelerinden $0,5 \text{ g}$ tartıldıktan sonra üzerine $10,0 \text{ mL}$ derişik HNO_3 ilave edilmiştir. Yumurta numuneleri için mikrodalga yakma ünitesi Food Programı Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Mikrodalga Yakma Ünitesi Food Program Prosedürü

	Yakma Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Yakma Süresi (dakika)
1. Adım	0-210	25
2. Adım	210	15
3. Adım	Soğuma	15

Tavuk numuneleri için ise “Animal Tissue Programı” kullanılmıştır. Her bir tavuk karaciğeri ve tavuk kası numunelerinden 1,0 g tartıldıktan sonra üzerine 10 mL derişik HNO₃ ilave edilmiştir. Tavuk numuneleri için mikrodalga yakma ünitesi Animal Tissue Programı Çizelge 3.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Mikrodalga Yakma Ünitesi Animal Tissue Program Prosedürü

	Yakma Sıcaklığı (°C)	Yakma Süresi (dakika)
1. Adım	0-210	25
2. Adım	210	15
3. Adım	Soğuma	15

Tavuk yumurtası ve tavuk numunelerini çözünürleştirmek için kullanılan mikrodalga yakma ünitesinin görüntüsü Şekil 3.1.’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. CEM marka Mars6 model yakma ünitesinin görüntüsü

Çözündürülen gıda örnekleri filtre kağıdından (Sartorius-Stedim, partikül büyüklüğü=2-3µm) geçirilmiştir. Toplam hacim ultra saf su ile 50,0 mL’ye tamamlanmıştır. Uygulanan süzme işleminin görseli Şekil 3.2.’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Yakılan gıda örneklerinin süzme işlemi görüntüsü

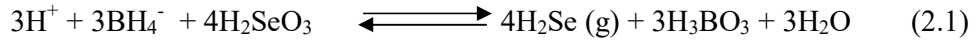
3.5. Standart Referans Madde

Tavuk yumurtası ve tavuk numunelerinde selenyum miktarını ölçmek için kullanılan Hidrür Oluşturma-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HG-AAS) tekniğinin doğruluğunu test etmek için “DOLT:5 Dogfish Liver” kodlu standart referans madde kullanılmıştır.

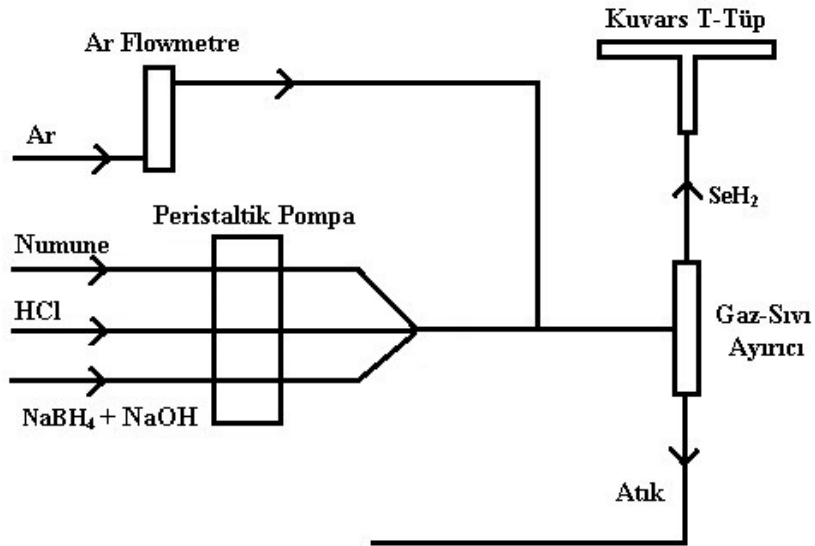
3.6. Yöntem

Gıda numunelerindeki selenyum miktarı HG-AAS tekniği kullanılarak tespit edilmiştir. İlk önce Muğla yöresinden toplanan tavuk yumurtaları ve tavuk numuneleri mikrodalga yakma ünitesi kullanılarak çözündürülmüştür. Çözündürülen numuneler daha sonra toplam hacimleri 50 mL olacak şekilde ultra saf su ile tamamlanmıştır.

Numune ve asit çözeltisi, hidrür sistemine ayrı tubingler kullanılarak gönderilmiştir. Yani Se standart çözeltileri bir tubingden, 10 mol/L HCl ise ayrı bir tubingden sisteme gönderilmiştir. HG-AAS tekniğinde hidrür kaynağı olarak NaBH₄ kullanılmıştır. Ayrıca NaBH₄ indirgeyici ajan olarak görev yapmaktadır. Numune çözeltileri ile NaBH₄ reaksiyona girerek selenyumun uçucu türlerini meydana getirmektedir. Oluşan uçucu selenyum hidrürün reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

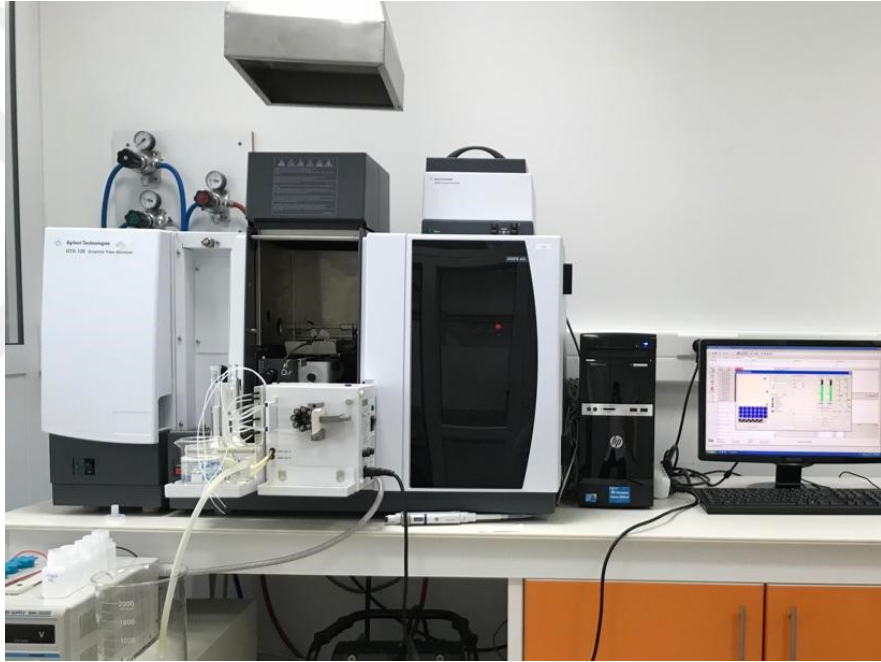


NaBH₄ çözeltilerine koruyucu olarak NaOH ilave edilmiştir. HG-AAS’de genellikle taşıyıcı olarak reaksiyona girmeyen inert bir gaz kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalarda taşıyıcı olarak argon gazı kullanılmıştır. Argon gazı, hidrür sisteminde oluşturulan selenyum hidrürü kuvars T tüpe sürüklemektedir. Geriye kalan sıvı kısım ise gaz-sıvı ayırıcısı sayesinde atığa gitmektedir. Gaz-sıvı ayırıcısı hidrür sisteminin en önemli kısımlarından biridir. Çünkü bu ayırıcı sayesinde kuvars T tüpe sadece selenyum hidrür gibi hidrür oluşturabilen elementler taşınmaktadır. Çözeltisi kısmı ise atığa gittiğinden matrix etkisiyle meydana gelebilecek olan girişimler böylece en aza indirgenebilmektedir. Hidrür sisteminin şematik görünümü Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Hidrür sisteminin şematik görünümü

4,0 µg/L ile 70 µg/L arasında bir dizi selenyumun standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin HG-AAS’de absorbansları ölçülmüştür. Ölçülen absorbanslar ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve yöntemin doğrusallık gösterdiği aralık belirlenmiştir. Daha sonra kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak selenyum tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğu standart referans madde kullanılarak test edilmiştir. Son olarak da tavuk yumurtaları ve tavuk numunelerindeki selenyum miktarı HG-AAS tekniği kullanılarak tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan HG-AAS cihazı Şekil 3.4.’te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. HG-AAS cihazının genel görüntüsü

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

HG-AAS tekniğindeki HCl, NaBH₄, NaOH konsantrasyonu ve argon akış hızının değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

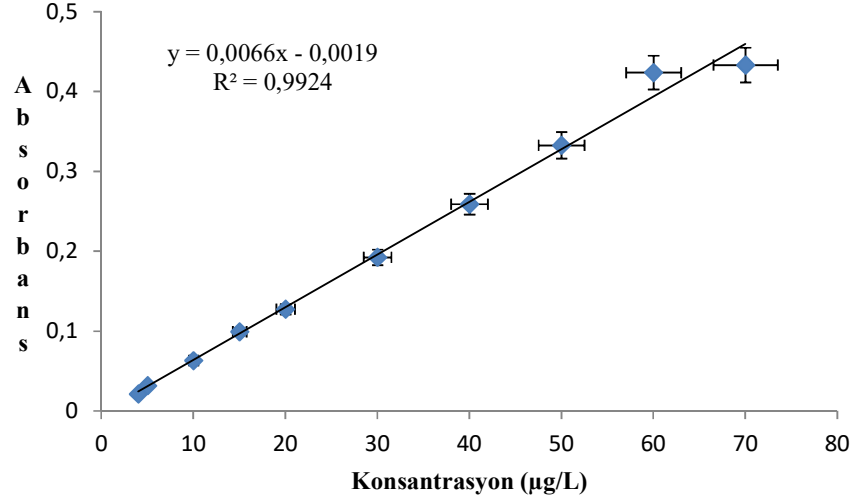
Çizelge 4.1. HG-AAS yöntemindeki parametrelerin değerleri

Parametre	Parametre Değeri
HCl Derişimi	10,0 mol/L
NaBH ₄ Derişimi	% 0,6 (w/v)
NaOH derişimi	% 0,4 (w/v)
Argon gazı akış hızı	50 PSI (4 Bar)

1000,0 mg/L derişime sahip selenyum standart çözeltisinden faydalanılarak 1,0 mg/L derişime sahip ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu ara stok çözeltisinin seyreltilmesiyle 4,0 µg/L ile 70,0 µg/L arasında değişen standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerdeki selenyum miktarı HG-AAS ile belirlenmiştir. Elde edilen absorbanslar Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Absorbansa karşı konsantrasyon grafiği çizilerek elde edilen kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.

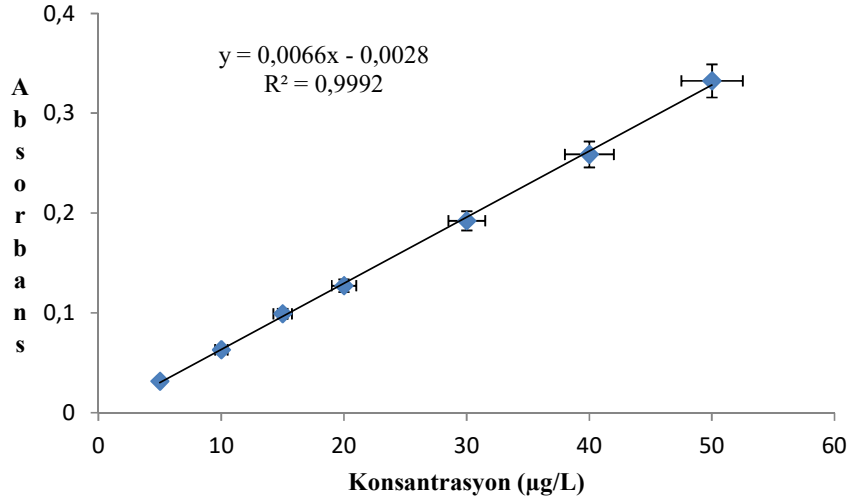
Çizelge 4.2. HG-AAS yöntemiyle Se ölçümüne karşılık gelen absorbans değerleri

Selenyum derişimi (µg/L)	Absorbans
4,0	0,0214
5,0	0,0318
10,0	0,0633
15,0	0,0994
20,0	0,1275
30,0	0,1925
40,0	0,2590
50,0	0,3326
60,0	0,4237
70,0	0,4332



Şekil 4.1. HG-AAS yöntemiyle Se analizi için kalibrasyon grafiği

Oluşturulan kalibrasyon grafiğinde ilk değer ile son iki değer doğrusallık aralığından sapma gösterdiği için çıkarılmıştır. HG-AAS yöntemiyle Se analizi için doğrusallık aralığı 5,0 µg/L-50,0 µg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen doğrusallık grafiği Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. HG-AAS yöntemiyle Se analizi için doğrusallık grafiği

4.1. Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi

Selenyum tayini için geliştirilen HG-AAS yöntemi 5,0 µg/L-50,0 µg/L arasında doğrusallık göstermiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri, kör çözeltinin 10 defa ölçülmesiyle hesaplanmıştır. LOD ve LOQ hesaplamalarındaki eğim için HG-AAS yönteminin doğrusallık gösterdiği grafiğin eğiminden yararlanılmıştır. Kör değerlerinin 10 defa ölçülmesiyle elde edilen absorbens değerleri Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

Kör	Absorbans
1.ölçüm	0,0077
2.ölçüm	0,0157
3.ölçüm	0,0121
4.ölçüm	0,0077
5.ölçüm	0,0116
6.ölçüm	0,0114
7.ölçüm	0,0089
8.ölçüm	0,0154
9.ölçüm	0,0094
10.ölçüm	0,0132

Çizelge 4.3. HG-AAS yöntemi kör ölçüm değerleri

$$LOD=3s/m$$

$$LOQ= 10s/m$$

s: standart sapma

m: doğrusallık grafiğinin eğimi

$$s= 2,90 \times 10^{-3}$$

$$m= 0,0066$$

$$\bar{x} = 0,01131$$

$$LOD= 3s/m$$

$$LOD= (3 \times 2,90 \times 10^{-3}) / 0,0066$$

$$LOD= 1,32$$

$$LOQ=10s/m$$

$$LOQ= (10 \times 2,90 \times 10^{-3}) / 0,0066$$

$$LOQ= 4,39$$

$$\% \text{ RSD} = s/\bar{x} \cdot 100$$

$$\% \text{ RSD} = (2,90 \times 10^{-3} / 0,01131) \times 100$$

$$\% \text{ RSD} = 25,64$$

4.2. Yöntemin Doğruluğunun Belirlenmesi

Tavuk yumurtası ve tavuk numunelerindeki Se tayini için geliştirilen HG-AAS yönteminin doğruluğunu belirleyebilmek için “DOLT:5 Dogfish Liver” standart referans maddesi kullanılmıştır. DOLT:5 standart referans maddesinden 1,0 gram alınmıştır. Tavuk yumurtası ve tavuk numunelerinde olduğu gibi mikrodalga yakma ünitesinde çözünürleştirilmiştir. Daha sonra filtre kağıdından geçirilmiştir (Sartorius-Stedim, partikül büyüklüğü=2-3µm) ve saf su ile 50 mL’ye tamamlanmıştır. DOLT:5 standart referans maddesinin selenyum için sertifikalı değeri $8,30 \pm 1,8$ mg/kg’dır. Geliştirilen HG-AAS yöntemi ile uygun koşullar altında ölçüldüğünde ve gerekli seyreltme faktörleri ile çarpıldığında $8,27 \pm 1,2$ mg/kg olarak ölçülmüştür. HG-AAS yöntemi ile sertifikalı standart referans maddelerin analiz sonuçlarının karşılaştırılması Çizelge 4.4.’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. HG-AAS yöntemi ile Se tayini için sertifikalı referans maddenin analiz sonuçları

SRM Adı	Sertifikalı değer (mg/kg)	Ölçülen değer (mg/kg)
DOLT:5	$8,30 \pm 1,8$	$8,27 \pm 1,2$

4.3. Tavuk Yumurtası ve Tavuk Numunelerindeki Selenyumun HG-AAS Yöntemi ile Analizi

HG-AAS ile Se tayini için doğrusallık grafiği belirlendikten sonra Muğla yöresinden temin edilen tavuk ve tavuk yumurtası numunelerindeki Se miktarı, geliştirilen teknik kullanılarak belirlenmiştir. Tavuk numuneleri için elde edilen değerler Çizelge 4.5, Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Çiftlik tavuğu kas numunelerindeki Se miktarları

Numune No	Konsantrasyon (µg /kg)
1	169,7 ± 1,4
2	195,3 ± 1,2
3	196,9 ± 1,4
4	551,6 ± 1,5
5	425,4 ± 1,3
6	1843,6 ± 2,3
7	766,2 ± 1,5
8	1228,6 ± 2,2
9	66,6 ± 0,5
10	1877,1 ± 2,3
11	27,0 ± 0,4
12	1883,1 ± 2,2
13	55,9 ± 0,2
14	23,4 ± 0,3
15	83,1 ± 0,6
ortalama	626,2

Çizelge 4.6. Köy tavuğu kas numunelerindeki Se miktarları

Numune No	Konsantrasyon (µg /kg)
1	419,2 ± 1,3
2	432,8 ± 1,2
3	321,2 ± 1,4
4	373,3 ± 1,1
5	232,1 ± 1,1
6	225,8 ± 1,3
7	338,8 ± 1,4
8	198,7 ± 1,2
9	225,8 ± 1,5
10	232,6 ± 1,3
11	315,4 ± 1,2
12	307,4 ± 1,2
ortalama	301,9

Çizelge 4.7. Çiftlik tavuğu ciğer numunelerindeki Se miktarları

Numune No	Konsantrasyon (µg /kg)
1	85,0 ± 0,7
2	46,1 ± 0,5
3	223,9 ± 1,1
4	241,4 ± 1,2
5	147,2 ± 0,8
6	ALA
7	20,3 ± 0,5
8	ALA
9	ALA
10	ALA
ortalama	76,39

*ALA: Analiz Limitinin Altında

Çizelge 4.8. Köy tavuğu ciğer numunelerindeki Se miktarları

Numune No	Konsantrasyon (µg /kg)
1	67,7 ± 0,5
2	110,8 ± 0,8
3	ALA
4	ALA
5	21,6 ± 0,4
6	153,7 ± 0,7
7	394,9 ± 0,9
8	ALA
9	129,4 ± 0,8
10	44,1 ± 0,4
11	ALA
ortalama	83,8

*ALA: Analiz Limitinin Altında

Muğla yöresinden temin edilen köy tavuğu yumurta numuneleri ve çiftlik tavuğu yumurta numunelerindeki Se miktarları da geliştirilen HG-AAS tekniği ile belirlenmiştir. Yumurtaların beyaz ve sarı kısımları ayrı ayrı incelenmiştir. Köy tavuğu yumurta numuneleri ve çiftlik tavuğu yumurta numunelerinin beyaz kısımlarındaki Selenyum miktarları analiz limitlerinin altında olduğundan tespit edilememiştir. İncelenen yumurta numunelerinin sarı kısımlarındaki Se miktarları Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Çiftlik tavuğu yumurta numunelerinin sarı kısımlarındaki Se miktarları

Numune No	Konsantrasyon (µg /kg)
1	2784,6 ± 1,5
2	1160,4 ± 1,7
3	ALA
4	ALA
5	ALA
6	ALA
7	1336,2 ± 1,6
8	ALA
9	ALA
10	ALA
11	ALA
12	ALA
ortalama	440,12

*ALA: Analiz Limitinin Altında

Çizelge 4.10. Köy tavuğu yumurta numunelerinin sarı kısımlarındaki Se miktarları

Numune No	Konsantrasyon (µg/kg)
1	ALA
2	ALA
3	2842,3 ± 1,7
4	ALA
5	2239,7 ± 1,8
6	ALA
7	ALA
8	2494,9 ± 1,7
9	ALA
10	2921,1 ± 1,8
11	ALA
12	ALA
ortalama	874,8

*ALA: Analiz Limitinin Altında

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Selenyum, insan sağlığı için önem arz eden temel elementlerden biri olup, hayati bir öneme sahiptir. Fakat insan vücudu çok dar bir aralıkta selenyuma ihtiyaç duymaktadır. Az miktarda alınan selenyum birçok sağlık problemlerine yol açarken, fazla miktarda alınan selenyum ise toksik etki yapmaktadır. Bu nedenle selenyumun dengeli bir şekilde vücuda alınması önemlilik arz etmektedir. Türkiye’de tavuk eti, kırmızı ete nazaran daha ucuza temin edilebilmektedir. Bu durum tavuk etini popüler bir gıda kaynağı haline getirmektedir.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile yaklaşık 70 kadar elementin ppm (mg/L) düzeyinde analizi yapılabilmektedir. Fakat tavuk eti ve tavuk yumurtası gibi gıda numunelerinde selenyum miktarı çok düşük konsantrasyonlarda (ppb-µg/L) bulunmaktadır. Bu yüzden duyarlılığı daha yüksek olan spektroskopik cihazlar (ICP-MS, ICP-OES, GC-MS) kullanılmaktadır. Veya AAS’de zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu çalışmada tavuk numuneleri ve tavuk yumurtası numunelerindeki Se miktarını belirleyebilmek için HG-AAS tekniğine başvurulmuştur.

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri, kör çözeltinin 10 defa ölçülmesiyle hesaplanmıştır. LOD ve LOQ hesaplamalarındaki eğim için HG-AAS yönteminin doğrusallık gösterdiği grafiğin eğimi kullanılmıştır. Kör değerinin 10 defa ölçüldükten sonra gerekli hesaplamalar yapılarak gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 1,32 µg/L ve 4,39 µg/L olarak belirlenmiştir.

Gıda numunelerindeki Se miktarı tayin edilmeden önce geliştirilen HG-AAS tekniğinin yöntemi standart referans madde kullanılarak test edilmiştir. Standart referans madde olarak “DOLT:5 Dogfish Liver” kullanılmıştır. Standart referans madde, gıda numunelerinde olduğu gibi mikrodalga yakma ünitesi ile çözündürülmüştür. Daha sonra geliştirilen HG-AAS tekniği ile içerisindeki Se miktarı ölçülmüştür. Ölçülen değer $8,30 \pm 1,8$ mg/kg olarak belirlenmiştir. Ölçülen

değer ile sertifikalı referans değer karşılaştırıldığında sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

HG-AAS tekniği için doğrusallık aralığı belirlendikten sonra, Muğla yöresinden temin edilen tavuk eti ve tavuk yumurtası numunelerindeki Se miktarı ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Numunelerdeki Se miktarlarının maximum, minimum ve ortalama değerleri

Numune	Standart sapma (s)	Max. değer (µg/kg)	Min. değer (µg/kg)	Ort. Değer (µg/kg)
Çiftlik tavuğu kası	751,6	1883,1 ± 2,2	23,4 ± 0,3	626,2
Köy tavuğu kası	79,7	432,8 ± 1,2	198,7 ± 1,2	301,9
Çiftlik tavuğu ciğeri	95,1	241,4 ± 1,2	ALA	76,4
Köy tavuğu ciğeri	117,6	394,9 ± 0,9	ALA	83,8
Çiftlik tavuğu yumurtası sarısı	882,2	2784,6 ± 1,5	ALA	440,1
Köy tavuğu yumurtası sarısı	1302,7	2921,1 ± 1,8	ALA	874,8

*ALA: Analiz Limitinin Altında

Çizelge 5.1’de elde edilen değerler incelendiğinde çiftlik tavuğu kas numunelerinin Se bakımından oldukça zengin olduğu görülmektedir. Bu durum çiftlik tavuklarının Se diyetli yemle beslenmiş olabileceğini göstermektedir. Ancak çiftlik tavuğu kas numunelerinden alınan numuneler kendi içerisinde değerlendirildiğinde max. ve min. değerler arasında büyük farkların olduğu görülmektedir. Bu durum bazı çiftlik tavuklarına Se diyetinin fazlaca uygulandığını, bazılarına ise Se diyetinin az uygulanmış olabileceğini düşündürmektedir. Köy tavuğu kas numunelerinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde çiftlik tavuğu kas numunelerinde olduğu gibi büyük farklılıklar görülmemektedir. Değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Köy tavuğu numuneleri sadece Muğla yöresinden elde edildiğinden bitki örtüsü, yükselti ve tavukların beslenme alanları aynı olduğu için bu değerlerin birbirine yakın olması beklenen bir durumdur. Çizelge 5.1’deki ciğer numuneleri incelendiğinde köy tavuğu ciğer numunelerinin Se bakımından daha zengin olduğu fakat köy tavuğu ve çiftlik tavuğu ciğer numunelerindeki ortalama Se değerleri arasında çok büyük bir farklılık olmadığı görülmektedir. Çiftlik tavuğu ve köy tavuğu yumurtalarının beyaz kısımlarındaki Se miktarı araştırılmış olup incelenen numuneler analiz limitlerinin altında olduğundan tespit edilememiştir. Yumurta numuneleri incelendiğinde köy tavuğu yumurta sarısı numunelerinin Se bakımından daha zengin olduğu görülmektedir. Bu durum köy tavuklarının çiftlik tavuklarından daha fazla selenyumu embriyoların gelişimi için yumurtanın sarı kısmında depolamış

olabileceğini düşündürmektedir. Buna karşın çiftlik tavuğu yumurtalarının sarı kısımları da Se bakımından oldukça zengindir.

Elde edilen sonuçlar ile literatürdeki sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Literatürde yer alan bazı tavuk kası, tavuk ciğeri ve tavuk yumurtası numunelerindeki bazı Se değerleri

Yöntem	Numune	Ölçülen değer (µg/kg)	Referans
HG-AAS	Selenyum diyet yemiyle beslenen tavuklardan alınan yumurta	550	Türker ve Erol, 2009
HG-AAS	Selenyum diyet yemi ile beslenmemiş tavuklardan alınan yumurta	260	Türker ve Erol, 2009
FI-HG-AAS	Tavuk yumurtası	134-217	Sigrist vd., 2012
HG-AFS	Selenyum ile zenginleştirilmiş tavuk yumurtası	93-152	Sun ve Feng, 2011
HG-AAS	Tavuk yumurtası sarısı	390	Türker ve Erol, 2009
GF-AAS	Tavuk yumurtası sarısı	290	Uluözlü vd., 2009
HG-AAS	Selenyum diyet yemle beslenen tavuklardan alınan numune	280	Türker ve Erol, 2009
HG-AAS	Selenyum diyet yemle beslenmeyen tavuklardan alınan numune	110	Türker ve Erol, 2009
GF-AAS	Tavuk kası	430	Uluözlü vd., 2009
HG-AAS	Tavuk kası	280-740	Bohrer vd., 2007
HG-AAS	Tavuk kası	81-420	Tinggi, 1999
FI-HG-AAS	Tavuk kası	62-205	Sigrist vd., 2012
GF-AAS	Tavuk ciğeri	910	Uluözlü vd., 2009

Bu çalışma kapsamında araştırılan tavuk yumurtası numunelerinden elde edilen Se miktarları, Çizelge 5.2’de verilen literatürdeki yumurta örnekleriyle karşılaştırıldığında daha fazla Se miktarı tespit edilmiştir. Bunun nedeni, Muğla yöresinden temin edilen yumurta örnekleri için, çiftlik tavuklarına uygulanan diyet yem miktarının daha fazla olabileceğidir. Ayrıca köy tavuklarının yumurtalarındaki Se miktarlarının daha fazla olmasının nedeni de Muğla Yöresindeki köy tavuklarının beslendiği bitki kaynaklı besinlerin ve toprakların Se bakımından daha zengin olabileceğini düşündürmektedir. Muğla yöresinde yetişen yenebilir bitkilerdeki ve topraktaki Se miktarları da araştırılması gerekmektedir. Böylece bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar daha anlamlı hale gelecektir.

Uluözlü vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada tavuk ciğer numunelerinden elde edilen Se miktarı, bu çalışmadaki tavuk ciğeri numunelerinden daha fazladır. Bu çalışmada araştırılan çiftlik tavuğu ciğer numunelerinde ortalama Se miktarı 76,4 µg/kg iken köy tavuğu ciğer numunelerinde ise ortalama Se miktarı 83,8 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar arasında önemli bir fark bulunmamaktadır.

Çizelge 5.2’de verilen literatürdeki tavuk kası numunelerinden elde edilen Se miktarları ile bu çalışmadaki tavuk kası numunelerindeki ortalama Se miktarları arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Çiftlik tavuğu ve köy tavuğu kası numunelerinden elde edilen ortalama Se miktarları literatürdeki değerlerle uyumludur.

Literatürde yapılan bir çalışmada Slovenya’daki tavuk numunelerindeki Se miktarı 97 µg/kg- 154 µg/kg arasında tespit edilmiştir (Srnkolj vd., 2005). Yunanistan’da yapılan başka bir çalışmada ise tavuk numunelerindeki Se miktarı 76,3 µg/kg- 82,4 µg/kg arasında tespit edilmiştir (Pappa vd., 2006) . Ayrıca Arjantin’de yapılan bir diğer çalışmada ise tavuk yumurtalarındaki ve tavuk numunelerindeki Se miktarları sırasıyla 134 µg/kg-217 µg/kg ve 62 µg/kg-205 µg/kg arasında tespit edilmiştir (Sigrist vd., 2012). Bu alışma kapsamında ise en yüksek Se miktarı köy ve çiftlik tavuğu yumurtası numunelerinde (sırasıyla ort. 874,8 µg/kg ve 440,1 µg/kg) daha sonra da çiftlik tavuğu ve köy tavuğu kas numunelerinden (sırasıyla ort. 626,2 µg/kg ve 301,9 µg/kg) elde edilmiştir. Literatürdeki diğer ülkelerde yapılan bu çalışmalardan da görüleceği üzere, Muğla yöresindeki tavuk yumurtası ve tavuk kası numuneleri Se bakımından daha zengindir. Genel olarak Avrupa Birliği’nde tavsiye edilen alınması gereken selenyum miktarı 55 µg/gün’dür (Ursel, 2001). Muğla yöresinden temin edilen bu gıdalar günlük alınması gereken Se miktarını karşılamaktadır.

Sonuç olarak; tavuk eti ve tavuk yumurtası numunelerindeki tespit edilen Se miktarları, bu gıdaların Se bakımından zengin gıdalar olduğunu ortaya koymuştur. Se eksikliği yaşayan insanlar için bu gıdaların besin kaynağı olarak tüketilmesi bu eksikliğin giderilmesi için önemli bir alternatif olabilir. Fakat Se bakımından zengin olan bu gıdaların insan sağlığı için toksik etki gösterebileceği de göz ardı edilmemelidir.

KAYNAKLAR

- Allen, N.E., Appleby, P.N., Roddam, A.W., Tjønneland, A., Johnsen, N.F. ve Overvad, K. (2008) Plasma selenium concentration and prostate cancer risk: results from the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC), *Am J Clin Nutr*, 88: 1567-1575.
- Báez, A., Belmont, R., García, R.M., Padilla, H. ve Torres, M.C. (2007) Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico, *Rev. Atmospheric Research*, 86: 61-75.
- Barrington, J.W., Lindsay, P., James, D., Smith, S. ve Roberts, A. (1996) Selenium deficiency and miscarriage: a possible link?, *Br J Obstet Gynaecol*, 103: 130-32.
- Beatty, R.D. ve Kerber, J.D. (1993) *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, 2. Baskı, The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, 96s.
- Beck, M.A., Shi, Q., Morris, V.C. ve Levander, O.A. (1995) Rapid genomic evolution of a non-virulent Cocksackievirus B3 in selenium-deficient mice results in selection of identical virulent isolates, *Nat Med*, 1: 433-36.
- Behne, D., Weiler, H. ve Kyriakopoulos, A. (1996) Effects of selenium deficiency on testicular morphology and function in rats, *J Reprod Fertil*, 106: 291-97.
- Benton, D. ve Cook, R. (1991) Selenium supplementation improves mood in a double-blind crossover trial, *Biol Psychiatry*, 29: 1092-98.
- Berr, C., Balansard, B., Arnaud, J., Roussel, A.M. ve Alperovitch, A. (2000) Cognitive decline is associated with systemic oxidative stress: the EVA study. Etude du Vieillissement Artériel, *J Am Geriatr Soc*, 48(10): 1285-1291.
- Bohrer, D., Becker, E., Nascimento, P.C., Dessuy, M. ve Carvalho, L.M. (2007) Comparison of graphite furnace and hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of selenium status in chicken meat, *Food Chem*, 104 (2): 868-875.
- Bou, R., Guardiola, F., Padro, A., Pelfort, E. ve Codony, R. (2004) Validation of mineralisation procedures for the determination of selenium, zinc, iron and copper in chicken meat and feed samples by ICP-AES and ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom*, 19 (10): 1361-1369.
- Castano, A., Ayala, A., Rodriguez-Gomez, J.A., Herrera, A.J., Cano, J. ve Machado, A. (1997) Low selenium diet increases the dopamine turnover in prefrontal cortex of the rat. *Neurochem Int*, 30: 549-555.
- Chasteen, T.G. (2000) *Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy*. Department of Chemistry, Sam Houston State University, Texas, ABD.
- Chen, X., G. Yang, J. Chen, X. Chen, Z. Wenn ve Ge, K. (1980) Studies on the relations of selenium and Keshan disease, *Biol. Trace Elem. Reso*, 2 (2): 91-107.

- Chun, O.K., Floegel, A., Chung, S.J., Chung, C.E., Song, W.O. ve Koo, S.I. (2000) Estimation of antioxidant intakes from diet and supplements in U.S. adults, *J Nutr*, 140: 317-324.
- Combs, G.F. Jr ve Gray W.P. (1998) Chemopreventive agents: Selenium, *Pharmacol Ther*, 79: 179-92.
- Çetin, M., Deniz, G., Polat, Ü. ve Yalçın, A. (2002) Broylerlerde İnorganik ve Organik Selenyum İlavesinin Biyokimyasal Kan Parametreleri Üzerine Etkisi, *Bursa Uludag Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 21: 59-63
- Davis, C.D. (2012) Selenium supplementation and cancer prevention. *Curr Nutr Rep*, 1: 16-23.
- Dawson, S.W. ve Mercer, B.W. (1986) *Hazardous waste management*, A Wiley-Interscience Publication, New York, 532s.
- Dickson, R. C. ve Tomlinson R. H. (1967) Selenium in blood and human tissues, *Clinica Chimica Acta*, 16 (2): 311–321.
- Dos Santos, W. N. L., Cavalcante, D.D., Gomes, P. D. N., Santos, D. C. M. B., Oliveira, L. B., Santos, G. S. ve Ferreira, S. L. C. (2016) Determination in Eggs of Different Birds Using Sample Digestion in a Reflux System and Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry, *Current Analytical Chemistry*, 12 (2): 102-107.
- Duntas, L. H. ve Benvenga, S. (2015) Selenium: an element for life, *Endocrine*, 48(3):756–775.
- Ebdon, L., Evans, E.H., Fisher, A.S. ve Hill, S.J. (1998) *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd., England, 193s.
- Ekmekci, G., Somer, G. ve Sendil, O. (2003) Simultaneous determination of copper, zinc and selenium in chicken liver by differential pulse polarography, *Turk J Chem*, 27 (3): 347-355.
- Finley, J.W. ve Penland, J.G. (1998) Adequacy or deprivation of dietary selenium in healthy men: clinical and psychological findings, *J Trace Elem Exp Med*, 11: 11–27.
- Goyens, P., Golstein, J., Nsombola, B., Vis, H. ve Dumont J. E. (1987) Selenium deficiency as a possible factor in the pathogenesis of myxoedematous endemic cretinism, *Acta Endocrinologica*, 114 (4): 497–502.
- Hawkes, W.C. ve Hornbostel, L. (1996) Effects of dietary selenium on mood in healthy men living in a metabolic research unit, *Biol Psychiatry*, 39: 121–28.
- Hıdıroğlu, M. (1979) Trace element deficiencies and fertility in ruminants: a review, *J Dairy Sci*, 62: 1195–206.
- Hoffmann, J.E. ve King, M.G. (1997) Selenium and selenium compounds. in *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 21: 686-719.
- Hoffmann, J.E. ve King, M. G. (2010) Selenium and Selenium Compounds, DOI: 10.1002/0471238961.1905120508150606.a01.

- Keshan Disease Research Group of the Chinese Academy of Medical Sciences. (1979) Epidemiologic studies on the etiologic relationship of selenium and Keshan disease, *Chin Med J*, 92 (7): 471-482.
- Kiremidjian-Schumacher, L., Roy, M., Wishe, H.I., Cohen, M.W., ve Stotzky, G. (1994) Supplementation with selenium and human immune cell functions, *Biol Trace Elem Res*, 41: 115–27.
- Kohrle, J. (1990) Thyrotropin (TSH) action on thyroid hormone deiodination and secretion: one aspect of thyrotropin regulation of thyroid cell biology, *Horm Metab Res Suppl*, 23: 18–28.
- Lide, D.R. (2000) *Handbook of chemistry and physics*, 81. Baskı, NY: CRC Press, New York, 2556s.
- Lipiec, E., Siara, G., Bierla, K., Ouerdane, L. ve Szpunar, J. (2010) Determination of selenomethionine, selenocysteine, and inorganic selenium in eggs by HPLC-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 397 (2): 731-741.
- MacFarquhar, J.K., Broussard, D.L., Melstrom, P., Hutchinson, R., Wolkin, A. ve Martin, C. (2010) Acute selenium toxicity associated with a dietary supplement, *Arch Intern Med*, 170(3): 256-261.
- Ministry of Agriculture Fisheries and Food (MAAF) (1997) *Food Surveillance Information Sheet*, London: Joint Food Safety and Standards Group, UK.
- Néve, J. (1996) Selenium as a risk factor for cardiovascular diseases, *J Cardiovasc Risk* 3: 42–47.
- Nicoll, A.E., Norman, J., MacPherson, A. ve Acharya, U. (1999) Association of reduced selenium status in the aetiology of recurrent miscarriage. *Br J Obstet Gynaecol*, 106: 1188–1191.
- Oster, O. ve Prellwitz, W. (1990) Selenium and Cardiovascular Disease, *Biol. Trace Elem. Res.*, 24: 91-103.
- Pappa, E.C., Pappas, A.C. ve Surai, P.F. (2006) Selenium content in selected foods from the Greek market and estimation of the daily intake, *Sci. Total Environ*, 372(1): 100–108.
- Ramaekers V.T., Calomme, M., Vanden Berghe, D. ve Makropoulos, W. (1994) Selenium deficiency triggering intractable seizures, *Neuropediatrics*, 25 (4): 217–223.
- Rayman, M.P. (2008) Food-chain selenium and human health: emphasis on intake, *Br J Nutr*, 100: 254-268.
- Rayman, M.P. (2012) Selenium and human health, *Lancet*, 379: 1256-1268
- Reilly, C. (1996) *Selenium in food and health*, Blackie Academic and Professional, London, 338s.
- Risher, J. (2003) *Toxicological Profile for Selenium*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology/Toxicology Information Branch, Atlanta, Georgia, ABD, 418s.
- Salonen, J.T., G. Alfthan, J. K. Huttunen, J. Pikkariainen, and P. Puska, (1982) Association between cardiovascular death and myocardial infarction and

- serum selenium in a matched-pair longitudinal study, *Lancet*, 2(8291): 175-179.
- Sappey, C., Legrand-Poels, S., Best-Belpomme, M., Favier, A., Rentier, B. ve Piette, J. (1994) Stimulation of glutathione peroxidase activity decreases HIV type 1 activation after oxidative stress, *AIDS Res Hum Retrovir*, 10: 1451–1461.
- Saranac, L., Zivanovic, S., Bjelakovic, B., Stamenkovic, H., Novak, M. ve Kamenov, B. (2011) Why is the thyroid so prone to autoimmune disease?, *Horm. Res. Paediatr*, 75(3):157–165.
- Sattler, W., Maiorino, M. ve Stocker, R. (1994) Reduction of HDL- and LDL-associated cholesterylester and phospholipid hydroperoxides by phospholipid hydroperoxide glutathione peroxidase and Ebselen (PZ 51), *Arch Biochem Biophys*, 309: 224–221.
- Schomburg, L. (2012) Selenium, selenoproteins and the thyroid gland: interactions in health and disease, *Nat. Rev. Endocrinol.*, 8 (3): 160–171.
- Scott, R. ve MacPherson, A. (1998) Selenium supplementation in sub-fertile human males, *Br J Urol*, 82: 76–80.
- Shortt, C.T., Duthie, G.G., Robertson, J.D., Morrice, P.C., Nicol, F. ve Arthur, J.R. (1997) Selenium status of a group of Scottish adults, *Eur J Clin Nutr*, 51: 400–404.
- Sigrist, M., Brusa, L., Campagnoli, D. ve Beldomenico, H. (2012) Determination of selenium in selected food samples from Argentina and estimation of their contribution to the Se dietary intake, *Food Chem.*, 134 (4): 1392-1397.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A. (1998) Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Thomson Learning Inc., USA, 849p Stuart LD, Oehme FW. Environmental factors in bovine and porcine abortion, *Vet Hum Toxicol*, 24: 435–441.
- Smrkolj, P., Pograjc, L., Hlastan-Ribic, C. ve Stibilj, V. (2005) Selenium content in selected Slovenian foodstuffs and estimated daily intakes of selenium, *Food Chem.*, 90: 691–697.
- Sun, H.W. ve Feng, B. (2011). Speciation of Organic and Inorganic Selenium in Selenium-enriched Eggs by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry, *Food Anal Method*, 4(2): 240-244.
- Sunde, R.A. (2006) Selenium, 480-497, Bowman, B., Russell, R. (editörler), *Present Knowledge in Nutrition*, 9. Baskı, DC: International Life Sciences Institute, Washington, 1493s.
- Sunde, R.A. (1997) Selenium, 493-556, O'Dell, B.L., Sunde, R.A. (editörler), *Handbook of nutritionally essential mineral elements*, Marcel Dekker Inc, New York, 712s.
- Sunde, R.A. (2012) Selenium, 225-237, Ross, A.C., Caballero, B., Cousins, R.J., Tucker, K.L., Ziegler, T.R. (editörler), *Modern Nutrition in Health and Disease*, 11. Baskı, Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, 1648.
- Şimsek, A., Sarı, F. ve Artık, N. (2004) Selenyumun İnsan Beslenmesi ve Sağlığı Açısından Önemi, *Anadolu University Journal of Science and Technology*, 5 (2): 245-251.

- Taylor, E.W., Nadimpalli, R.G. ve Ramanathan, C.S. (1997) Genomic structures of viral agents in relation to the biosynthesis of selenoproteins, *Biol Trace Elem Res* 56: 63–91.
- Terry, E.N. ve Diamond, A.M. Selenium, 568-587, Erdman, J.W., Macdonald, I.A., Zeisel, S.H. (editörler), *Present Knowledge in Nutrition*, 10. Baskı, Wiley-Blackwell, Washington, 1328s.
- The International Technical Information Institute (ITII) (1976) *Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual*. The International Technical Information Institute, Tokyo, Japan, 460s.
- Tinggi, U. (1999) Determination of selenium in meat products by hydride generation atomic absorption spectrophotometry, *Journal of AOAC International*, 82:(2), 364-367.
- Türker, A.R. ve Erol, E. (2009) Optimization of in chicken's meat and eggs by the hydride-generation atomic absorption spectrometry method, *Int J Food Sci Nutr*, 60(1): 40-50.
- Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Mendil, D. ve Soylak, M. (2009) Assessment of Trace Element Contents of Chicken Products from Turkey, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2-3): 982-987.
- Underwood, E.J. (1977) *Trace elements in human and animal nutrition*. 4. Baskı, Academic Press, New York, 560s.
- Ursel, A. (2001) *Natural Care - Vitamins & Minerals Handbook*, Dorling Kindersley, London, 324s.
- Weber, G.F., Maertens, P., Meng, X. ve Pippenger, C.E. (1991) Glutathione peroxidase deficiency and childhood seizures, *Lancet*, 337: 1443–1444.
- Wen, Z.M., Chen, Y.S., Fu, P., Quian, C.H., Liu, W.R., ve Huang, H.J. (1987) *Selenium in Biology and Medicine*, G. F. Combs, J. E. Spallholz, O. A. Levander, and J. E. Oldfield, eds., AVI Publishing, Part B, 902s.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö. Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 480s.
- Yu, S.Y., Zhu, Y.J. ve Li, W.G. (1997) Protective role of selenium against hepatitis B virus and primary liver cancer in Qidong, *Biol Trace Elem Res*, 56: 117–124.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

- **Adı/Soyadı** : Bünyamin KURT
- **Doğum Yeri** : Yeşilyurt/ TOKAT
- **Doğum Tarihi** : 10.07.1987
- **Uyruğu** : T.C.
- **Medeni Durumu** : Evli
- **Askerlik Durumu** : Yaptı
- **Ehliyet** : Var (B/A2)
- **Adres** :Yeniköy Mah. 504 sok Kısmet Sitesi. No:1/1
Menteşe / Muğla
- **Telefon No** : 05557372176
- **E-mail** : bunyamin_kurt@hotmail.com

İŞ TECRÜBELERİ

- **2011-2012** :TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu Geçici Sözleşmeli Personeli)
- **2012-2013** : Kasva Haşere İlaçlama ve Dezenfeksiyon Hizmetleri
- **2013-** : Muğla Gençlik ve Spor İl Müdürlüğünde Gençlik Lideri

ÖĞRENİM DURUMU

- **2005-2011** : Muğla Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü
- **2001-2004** :Gümüşhane Çok Programlı Lisesi
- **1993-2001** :Şehit İdris Kurt Ekinli İlk Öğretim Okulu

YABANCI DİL VE DÜZEYİ

- İngilizce (orta seviye)

BİLGİSAYAR BECERİLERİ

- Windows Excel (iyi derecede)
- Windows Word (iyi derecede)
- Powerpoint (iyi derecede)

AKTİVİTELER

- 2007-2009 Muğla Üniversitesi Kimya Topluluğu. (Kurucu Başkan)
- 2008-2010 Muğla Üniversitesi Genç Girişimciler Topluluğu. (üye)
- 2008-2011 Muğla Üniversitesi Münazara Demokrasi ve Gelişim Topluluğu (Başkan)
- 2008 - 2015 Muğla Üniversiteliler Gelişim Derneği. (Başkanı)
- 2013 -..... MÜSİAD Gençlik Kurulu Yönetimi Üyesi. (Muğla Şubesi)
- 2013 - 2016 Ak Parti Muğla İl Gençlik Kolları Başkanı
- 2018 - Türkiye Gençlik Vakfı Yüksek Öğrenim Koordinatörü

SAHİP OLUNAN BELGE VE SERTİFİKALAR

- Liderlik ve Motivasyon
- İş yaşamında etkili iletişim ve beden dili
- Fen ve Fizik Çalıştayı
- Pazarlama Zirvesi
- Siyaset Akademisi Demokrasi, Uluslar Arası İlişkiler ve Ekonomi Eğitimi
- Siyaset Akademisi Yerel Yönetimler Eğitimi
- Uygulamalı Girişimcilik Eğitimi ve Katılım Belgesi(KOSGEB-İŞKUR)
- Sağlık Bakanlığı Mesul Müdürlük Belgesi