

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

**MALATYANIN FARKLI YÖRELERİNDE YETİŞTİRİLEN BAZI KIRMIZI
RENKLİ MEYVELERİN MİNERAL MADDE MİKTARLARININ ICP
(İNDÜKSİYONLA EŞLEŞMİŞ PLAZMA) İLE TAYİNİ VE YÖNTEMİN
VALİDASYONU ÜZERİNE ÇALIŞMALAR**

HATİCE YUMUŞAKBAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
ARALIK-2013**

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

**MALATYANIN FARKLI YÖRELERİNDE YETİŞTİRİLEN BAZI KIRMIZI
RENKLİ MEYVELERİN MİNERAL MADDE MİKTARLARININ ICP
(İNDÜKSİYONLA EŞLEŞMİŞ PLAZMA) İLE TAYİNİ VE YÖNTEMİN
VALİDASYONU ÜZERİNE ÇALIŞMALAR**

HATİCE YUMUŞAKBAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
ARALIK-2013**

Tezin Başlığı: Malatyanın Farklı Yörelerinde Yetiştirilen Bazı Kırmızı Renkli Meyvelerin Mineral Madde Miktarlarının ICP (İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma) ile Tayini ve Yöntemin Validasyonu Üzerine Çalışmalar

Tezi Hazırlayan: **Hatice YUMUŞAKBAŞ**

Sınav Tarihi: 26.12.2013

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Bayram Murat ASMA

İnönü Üniversitesi Ziraat Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Serap TİTRETİR

İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi



Danışmanı : Doç. Dr. Selim ERDOĞAN

İnönü Üniversitesi Eczacılık Fakültesi



İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Mehmet ALPARSLAN
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Malatyanın Farklı Yörelerinde Yetiştirilen Bazı Kırmızı Renkli Meyvelerin Mineral Madde Miktarlarının ICP (İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma) ile Tayini ve Yöntemin Validasyonu Üzerine Çalışmalar**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrula

Hatice YUMUŞAKBAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MALATYANIN FARKLI YÖRELERİNDE YETİŞTİRİLEN BAZI KIRMIZI RENKLİ MEYVELERİN MİNERAL MADDE MİKTARLARININ ICP (İNDÜKSİYONLA EŞLEŞMİŞ PLAZMA) İLE TAYİNİ VE YÖNTEMİN VALİDASYONU ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

Hatice Yumuşakbaş

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ix+75

2013

Danışman: Doç. Dr. Selim Erdoğan

Bu çalışmada, ülkemiz ekonomisi ve insan sağlığı açısından yüksek değere sahip Malatya ilimize bağlı ilçelerde yetiştirilen kırmızı renkli meyvelerin (çilek, kiraz ve üzüm) toplam element içeriklerinin ICP-OES(İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi) ile tayini yapılmıştır.

Doğru örnekleme için Malatya ilinde yaygın olarak kırmızı meyve yetiştiriciliği yapan Yeşilyurt, Kale ve Arapgir ilçelerinden meyveler ve tüm meyve örneklerinin toprak ve yaprak numuneleri de bütünü temsil edecek şekilde toplanmıştır. Tüm örneklerindeki toplam element analizleri için; mikrodalga sisteminde asit hacmi, sıcaklık, örnek miktarı, güç, zaman gibi parametrelerin optimizasyonları; NIST 1547, IAEA 359, NCS DC 73319 üç sertifikalı referans materyaller ile belirlenmiştir. Meyve ve yaprak örnekleri için; HNO₃: H₂O₂ (6:3), toprak örnekleri için ise HNO₃:H₂O₂:HF (3:9:2) karışımının uygun olduğu belirlenmiştir.

Analiz bulguları sonucunda, kiraz bahçelerinin meyve, yaprak ve toprak örneklerinin kalsiyum ve potasyum içeriklerinde herhangi bir noksanlık bulunmadığı tespit edilmiştir. Üzüm meyvesi (K: 2644 mg/kg, Mg: 198.380 mg/kg), toprağında (K: 1645.476 mg/kg, Mg: 7927.515 mg/kg) ve yaprağında (K: 2473.775 mg/kg, Mg: 2420.0975 mg/kg); çilek meyvesi (K: 3242 mg/kg, Mg: 753.903 mg/kg), toprağında (K: 6378.597 mg/kg, Mg: 9025.412 mg/kg) ve yaprağında (K: 5684.332 mg/kg, Mg: 2673.177 mg/kg) olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre bahçelerin belirtilen sınır değeri üzerinde K ve Mg içerdiği bulunmuştur. Diğer meyve, toprak ve yaprak analiz bulgularında ise, besin elementleri bakımından herhangi bir noksanlık bulunmamasına rağmen, üzüm meyvesi (Fe: 95.375 mg/kg), toprağı (Fe: 170.85 mg/kg) ve yaprağında (Fe: 105.760 mg/kg) belirlenen sınır değerleri aşan Demir (Fe) içerdiği tespit edilmiştir. Ağır metal yönünden incelendiğinde ise krom, kurşun, kadmiyum (Cr, Pb, Cd) yönünden kirlilik gözlenmemiştir. ICP-OES ile metal analizlerinde validasyon parametreleri; doğruluk (% Geri kazanım), kesinlik (%RSD), korelasyon katsayısı, LOD (Gözlenebilme Sınırı) ve LOQ (Tayin Sınırı) belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitki besin elementleri, ağır metaller, kiraz, çilek, üzüm, yaş yakma, mikrodalga çözünürleştirme, ICP-OES

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SOME RED COLORED FRUIT GROWN IN DIFFERENT PARTS OF
MALATYA THE MINERAL CONTENT OF WITH ICP (INDUCTION COUPLED
PLASMA) DETERMINATION AND METHOD VALIDATION STUDIES ON

Hatice Yumuşakbaş

İnönü University
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

ix + 75 pages

2013

Advisor: Selim ERDOĞAN, Assoc. Prof.,

In this study, our economy and human health in terms of high value grown in a district of Malatya red fruits (strawberries, cherries and grapes) of the total element contents were determined by ICP-OES.

Correct for sampling red fruit cultivation in Malatya which is widely Yesilyurt, Kale and the town of Arapgir fruit and all fruit samples of soil and leaf samples were collected to represent the whole. All specimens total elemental analysis for; microwave system, the acid volume, temperature, sample amount, strength, time parameters such as optimizations; NIST 1547, IAEA 359, NCS DC 73319 with three certified reference materials were determined. Fruit and leaf samples; HNO₃: H₂O₂ (6:3), for soil samples, the HNO₃: H₂O₂: HF (3:9:2) mixture was determined to be appropriate.

According to the findings of the analysis, the cherry orchards of fruit, leaf and soil samples, there is a deficiency in calcium and potassium content were determined. Grape fruit (K: 2644 mg/kg, Mg: 198.380 mg/kg), soil (K: 1645.476 mg/kg, Mg: 7927.515 mg/kg) and leaf (C: 2473.775 mg/kg, Mg: 2420.0975 mg/kg), strawberry fruit (K: 3242 mg/kg, Mg: 753.903 mg/kg), soil (K: 6378.597 mg/kg, Mg: 9025.412 mg/kg) and leaf (C: 5684.332 mg/kg, Mg: 2673.177 mg/kg), respectively. Gardens specified limit value based on these values of K and Mg was found to contain on. Grape berry (Fe: 95.375 mg/kg), soil (Fe: 170.85 mg/kg) and in leaf (Fe: 105.760 mg / kg) that exceeds the limits established Iron (Fe) was found to contain although other fruit, soil and leaf analysis nutrient elements are not deficient. In samples of fruit, soil and leaves there is no pollution of heavy metals (Cd, Cr, Pb) The validation parameters in metal analysis by ICP-OES which accuracy (% recovery), precision (RSD%), correlation coefficient, LOD (Limit of Detection) and LOQ (Limit of Quantification) were determined.

Key words: Plant nutrient elements, heavy metals, cherries, strawberries, grapes, wet digestion, microwave digestion, ICP-OES

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli fikirleri ve önerileri ile beni yönlendiren, en iyi şekilde yetişmem için beni her konuda destekleyen, bana her zaman doğru yolu gösteren, vaktini ve sabrını benden esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Selim ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her koşulda yanımda olduğu gibi Yüksek Lisans çalışmalarım süresince de benden maddi ve manevi desteklerini asla esirgemeyen Değerli AİLEM' e ve özellikle Canım ANNEM'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Beslenmemizde Meyvelerin Rolü	4
2.2. Üzüm Meyvesinin Özellikleri.....	4
2.2.1. Üzüm Meyvesinin Biyokimyasal Bileşimleri	7
2.3. Çilek Meyvesinin Özellikleri.....	7
2.3.1. Çilek Meyvesinin Biyokimyasal Bileşimleri	8
2.4. Kiraz Meyvesinin Özellikleri.....	8
2.4.1. Kiraz Meyvesinin Biyokimyasal Bileşimleri	9
2.5. Meyvelerde Bulunan Mineraller ve Etkileri	9
2.5.1. Kalsiyum (Ca)	11
2.5.2. Magnezyum (Mg).....	11
2.5.3. Demir (Fe).....	11
2.5.4. Çinko (Zn).....	12
2.5.5. Bakır (Cu)	12
2.5.6. Potasyum (K)	12
2.5.7. Mangan (Mn)	12
2.5.8. Alüminyum (Al).....	13
2.5.9. Kadmiyum (Cd).....	13
2.6. Örneklerin Analize Hazırlanması.....	13
2.6.1. Örnek Alınması	13
2.6.2. Eleme	14
2.6.3. Örnek Numunelerinin Kurutulması.....	14
2.6.4. Tartım Alma	15

2.7. Örnek Çözünürleştirme Teknikleri	15
2.7.1. Kuru Yakma	15
2.7.2. Yaş Yakma	16
2.7.2.1. Çözünürleştirmede Kullanılan Asitler	17
2.7.2.1.1. Nitrik Asit	17
2.7.2.1.2. Sülfürik Asit	17
2.7.2.1.3. Hidroklorik Asit	17
2.7.2.1.4. Hidroflorik Asit	18
2.7.2.1.5. Perklorik Asit	18
2.7.2.1.6. Hidrojen Peroksit	18
2.7.3. Mikrodalga Enerjisi ile Örnek Çözünürleştirme Yöntemi	19
2.7.3.1. Mikrodalga Enerjinin Tanımı ve Oluşumu	19
2.7.3.1.1. Mikrodalga Enerjinin Elde Edilmesi	21
2.7.3.1.2. Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemi ve Klasik Çözünürleştirme Yöntemleriyle Çarşılaştırılması	22
2.8. Çalışmada Kullanılan Yöntem ve Teknikler	23
2.8.1. Optik Emisyon Spektrometresi (OES)	23
2.8.1.1. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi	23
2.8.1.1.1. Doğru Akım Plazması (DCP)	24
2.8.1.1.2. Mikrodalga Uyarmalı Plazma (MIP)	24
2.8.1.1.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)	25
2.8.1.1.4. ICP-OES Cihazı	26
2.9. Validasyon	27
2.9.1. Metot Validasyonu	27
2.9.2. Metot Validasyon Parametreleri	27
2.9.2.1. Doğruluk (Accuracy)	28
2.9.2.2. Kesinlik (Precision)	28
2.9.2.3. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)	28
2.9.2.4. Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)	28
2.9.2.5. Duyarlılık (Sensitivity)	28
2.9.2.6. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD)	28
2.9.2.7. Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)	29
2.9.2.8. Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)	29
2.9.2.9. Doğrusal Aralık (Linear Range)	29

2.9.2.10. Sağlamlık (Robustness).....	29
2.9.2.11. Geri Kazanım (Recovery)	29
2.9.3. Validasyon Araçları.....	29
2.9.4. Standart Metodun Validasyonu	30
2.9.5. Metodun Tekrar Validasyonu	30
3. ÇALIŞMAYLA İLGİLİ KAYNAK ÖZETİ	31
4. MATERYAL VE METOT	39
4.1. Materyalin Hazırlanması	39
4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler	41
4.2.1.Element Analizinde Kullanılan Stok ve Çalışma Standartlarının Hazırlanması.....	41
4.2.2. Standart Referans Materyaller.....	41
4.2.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Stok Çözeltilerin Hazırlanması....	42
4.3.Çalışmada Kullanılan Aletler.....	42
4.3.1. Mikrodalga Enerjisi ile Çözünürleştirme.....	42
4.3.2. ICP-OES Cihazı ve Çalışma Koşulları.....	43
4.3.3. Çalışmada Kullanılan Diğer Yardımcı Aletler.....	44
5. METODLARIN UYGULANMASI	45
5.1. Yöntem	45
5.2. Meyve Örneklerinin Liyofilizasyonu (Dondurarak Kurutma).....	46
5.3. Örneklerde Nem Tayini	46
5.4. Örneklerde Önemli Makro ve Mikro Elementlerin Tayini.....	46
5.4.1. Mikrodalga ile Çözünürleştirme İşlemi ile Örnek Hazırlama Basamağı.....	46
5.4.2. Uygun Çözünürleştirme Koşullarının Meyve, Yaprak ve Toprak Örneklerine Uygulanması.....	51
6. SONUÇLAR VE YORUM.....	53
6.1. Meyve, Toprak ve Yaprak Nem Miktarları	53
6.2. ICP-OES ile Toplam Element Derişimlerinin Tayini	53
6.3. Element Analizi Sonuçları.....	55
6.4. ICP-OES Tayin Yöntemi İçin Metot Validasyonu	60
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Köhnü asma çeşidi meyvesinden bir görünüm	6
Şekil 2.2. Çilek meyvesinden bir görünüm	7
Şekil 2.3. Kiraz meyvesinden bir görünüm	8
Şekil 2.4. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri	20
Şekil 2.5. ICP-OES tekniğinde plazma oluşumu ve gösterimi	25
Şekil 2.6. ICP-OES Spektrometrisi	27
Şekil 3.1. Mikrodalga enerjisi ile çözünürleştirme fırını	43
Şekil 4.1. Sertifikalı lahana referans maddesinin mikrodalga ile çözünürleştirme işlem basamakları	47
Şekil 4.2. Sertifikalı şeftali yaprağı referans maddesinin mikrodalga ile çözünürleştirme işlem basamakları	48
Şekil 4.3. Toprak referans maddesinin mikrodalga ile çözünürleştirme işlem basamakları	49
Şekil 4.4. Meyve ve yaprak numuneleri için mikrodalga çözünürleştirme işlem basamakları	51
Şekil 4.5. Toprak numuneleri için mikrodalga çözünürleştirme işlem basamakları ..	52
Şekil 5.1. Üzüm örneklerinde Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn için toplam element derişimleri ..	56
Şekil 5.2. Üzüm örneklerinde Ca, K, Mg, Na için toplam element derişimleri	56
Şekil 5.3. Çilek örneklerinde Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn için toplam element derişimleri ..	58
Şekil 5.4. Çilek örneklerinde Ca, K, Mg, Na için toplam element derişimleri	58
Şekil 5.5. Kiraz örneklerinde Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn için toplam element derişimleri	59
Şekil 5.6. Kiraz örneklerinde Ca, K, Mg, Na için toplam element derişimleri	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 100 g Taze Üzüm meyvesinin Besin Değerleri	7
Çizelge 2.2 100 g Taze çilek içerisindeki besin değerleri.....	8
Çizelge 2.3 100 g Taze kiraz meyvesinin besin değerleri.....	9
Çizelge 2.3 Ortalama 70 kg ağırlığındaki bir insanın günlük alması gereken element miktarları.	10
Çizelge 2.4 Yaş yakma işleminde kullanılan mineral asitlerin ve oksitleyici maddelerin yaygın fiziksel özellikleri.....	19
Çizelge 3.1 Hasatı yapılan meyve çeşitleri, yaprak ve topraklar ve hasat tarihleri....	40
Çizelge 3.3 Çözünürleştirme amaçlı kullanılan asitler ve özellikleri	42
Çizelge 3. 4 ICP-OES ile yapılan element tayinindeki analiz parametreleri	43
Çizelge 4.1 Toprak için mikrodalga çözünürleştirme koşulları	50
Çizelge 4.2. Yaprak için mikrodalga çözünürleştirme koşulları	50
Çizelge 4.3. Meyve için mikrodalga çözünürleştirme koşulları.....	50
Çizelge 5.1. Meyve, toprak ve yaprak örnekleri.....	53
Çizelge 5.2. Sertifikalı referans örneklerinde toplam element derişimleri (n=5).....	54
Çizelge 5.3. Üzüm örneklerinde toplam element derişimleri (n=5)	55
Çizelge 5.4. Çilek örneklerinde toplam element derişimleri (n=5)	57
Çizelge 5.5 Kiraz örneklerinde toplam element derişimleri (n=5).....	59
Çizelge 5.6. ICP-OES ile metal analizleri için belirlenen bazı validasyon parametreleri.....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

CRM	: Sertifikalı referans malzeme
DCP	: Doğru Akım Plazması
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
HG-AFS	: Hidrür oluşturmali Atomik Floresans Spektrometrisi
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-AES	: İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	: İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	: İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Tayin Sınırı
MIP	: Mikrodalga Uyarmalı Plazma
OES	: Optik Emisyon Spektrometresi

1. GİRİŞ

Son yıllarda nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gelişen teknolojik ilerlemeler, çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir. Çevre kirliliği veya kirlenmesi bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen, cansız çevre öğeleri üzerinde yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır [1,2].

Çevre kirliliği 16. Yüzyıldan sonra başlamıştır. Bu tarihe kadar tarımsal üretim potansiyelinin düşük olması, kıtlıklar ve salgınlar nedeni ile dünya nüfusunda kayda değer bir artış olmamıştır. Bu tarihten sonra; tıpta, endüstride ve tarımda görülen gelişmeler doğrudan dünya nüfusunun artmasına yol açmış, artan nüfusun ve kentleşmenin gereksinimlerini karşılayabilmek için tarımda ve endüstride “daha çok üretim” zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Bu kez daha çok üretim daha çok atık oluşmasına neden olmuş ve bunun sonucu olarak çevre kirlenmesi görülmeye başlamıştır. Özellikle 1970’li yıllarla başlayan dönemde teknolojideki gelişmelere bağlı olarak üretimde ve tüketimde görülen baş döndürücü artışlar ekolojik dengede ciddi bozulmalara yol açmıştır [3].

Çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atık sularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir. Bu metaller içerisinde kurşun, çinko, bakır, kobalt kadmiyum, krom, nikel, arsenik, civa ve gümüş gibi metal iyonları, kalıcı etkilerinden dolayı canlı sistemleri ve çevre sağlığı yönünden önem taşımakta olup belirli bir sınırı aşınca da son derece toksik etki göstermektedir. Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda bu tür atıkların göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara deşarj edilmesi, suda yaşayan ve kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça toksik olmaktadır. Ayrıca, arıtım sistemlerinde hiçbir zaman parçalanmayan bu tür maddeler, temel arıtımda etkin olan; özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde önemli rolü bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb.) için de çok küçük miktarlarında bile toksik etki yaptığı için arıtımın gerçekleşmediği görülmektedir [1].

Hem doğal nedenlerle, hem de insan etkinliği sonucunda ortaya çıkan ağır metallerin bazı kaynakları bulunmaktadır. Çevrede ağır metallerin doğal kökenli kaynaklarının başında toprak ana maddesi gelir. İnsan etkisinin olmadığı bölgelerde toprağın metal içeriği sadece kökenini oluşturan ana materyale ve onun parçalanıp, ayrışma derecesine bağlıdır.

Ticari gübreler de toprak, su ve gıdaların kirleticilerinde diğer bir kaynak durumundadır. Bu gübrelerin içerdikleri iz elementlerden bazıları bitkiler için gerekli (Fe, Cu, Zn, Mn) mikro elementler olarak değerlendirilirken, bazıları da (Cd, As, Cr, Hg, Pb vb) kirlilik kaynağı olabilmektedir [4].

Ağır metallerin bir kısmı baca gazları ve motorlu taşıtların egzoz gazlarından yayılarak havada partiküller halinde bulunurlar. Toksik metal tozlarının havada bulunması insan, hayvan ve bitki sağlığı açısından istenmeyen etkiler yapmaktadır [5].

Doğal ve yapay yollarla ortama katılan ağır metaller kolayca birikip çevrede ve toprakta kompleks yapılar oluşturmaları nedeniyle tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Ağır metaller, çoğunlukla bulundukları ortamda biyodegradasyona uğramadıklarından kolayca birikirler ve çok kompleks yapılar oluşturarak zehirlilik etkilerini de arttırabilirler. Günümüzde endüstrileşmenin artmasıyla çevrede ve toprakta ağır metal kirliliği yüksek miktarlara ulaşmıştır [6].

Çevre kirliliği endüstriyel, nükleer atıklar, ses ve hava kirliliği gibi nedenlerin yanında, özellikle hızlı nüfus artışının yaşandığı ve tarımsal ürünlere talebin fazla olduğu bölgelerde, uygulanan konvansiyonel tarım teknikleri nedeniyle insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmaktadır [7].

Tarımda verimliliği yükseltmek için topraklara uygulanan DAP, TSP ve diğer fosforlu gübrelerin aşırı ve kontrolsüz kullanılması ile toprakların en verimli olan üst kısımlarında başta Cd olmak üzere bazı ağır metaller önemli miktarlarda birikebilmektedir [6].

Bitkiler atmosferden, gübrelerden, atık su ve çamurdan veya tarımda kullanılan inorganik pestisitlerden toprağa bulaşmış olan ağır metalleri derişimlerine göre biriktirme eğilimindedirler. Tarım ürünlerinde insan ve hayvan beslenmesinde olumsuzluk meydana getirecek düzeyde ağır metal birikimine rastlanmaktadır. Bu tür elementler solunum ile veya diğer yollardan bünyeye artan dozlarda alındığında, sözü edilen kaynakların içerdiği düşük miktarlar bile risk etmeni sayılabilecek nitelik taşımaktadır [8].

Dünya nüfusunda son zamanlardaki artışa paralel olarak endüstriyel faaliyetlerin yoğunlaşması sonucunda su, hava ve toprak kirlenmesi canlı yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Ülkemizde hızlı sanayileşme ve nüfus artışı sonucu bu sorunlar daha sık gündeme gelmeye başlamıştır. Endüstriyel faaliyetlerle çevreye sızan ağır metaller çok önemli kirlilik unsuru olup, canlı ekosisteme zarar vermektedirler [6].

Bu çalışmada ilimiz ve ülkemiz ekonomisi ve insan sağlığı açısından yüksek değere sahip ilimize bağlı ilçelerde yetiştirilen kırmızı renkli meyvelerin (çilek, kiraz ve üzüm) ve bu meyvelerin yetiştirildiği toprak ve numune alınan ağaç yapraklarının toplam element içeriklerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla; Malatya ilinde yaygın olarak kırmızı meyve yetiştiriciliği yapan ilçelerden temin edilen kiraz, çilek ve üzüm meyvelerinin bazı makro ve mikro element içeriklerinin ortaya konması amacıyla, özellikle Yeşilyurt, Kale, Arapgir yörelerindeki bu meyvelerin yetiştirildiği entegre üretim alanlarından alınan yaprak, meyve ve toprak örneklerinin analiz verilerine dayanmaktadır. Bu amaçla kapsamlı kırmızı meyvelerin örnekleme yapılması ve ayrıca tüm örneklerin toprak ve yaprak numunelerinin de kullanılarak ayrıntılı örnek çözünürleştirme optimizasyonu sağlandıktan sonra tüm örneklere uygulanarak toplam element içerikleri belirlenmiştir. Tüm örnekler bazı ön hazırlıklardan geçirildikten sonra, çeşitli asit karışımları kullanılarak mikrodalga sistemi ile yaş yakma çözünürleştirme işlemleri uygulayıp ICP-OES ile toplam element içerikleri tayin edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Beslenmemizde Meyvelerin Rolü

Gün geçtikçe sağlığa ve sağlıklı gıdaya verilen önem artmaktadır. Meyveler, şüphesiz ki sağlıklı ve dengeli beslenmede önemli bir yere sahiptir. Meyvelerin beslenme fizyolojisi ve sağlık açısından önemleri; vitamin ve mineral gibi önemli bazı maddeleri içermelerinden, diğer gıdalarda az veya çok miktarlarda eksik olan, insan organizması için gerekli maddeleri yapılarında bulundurmalarından ve olumsuz özellikleri olan bazı maddeleri diğer gıdalardan daha az düzeyde içermelerinden kaynaklanmaktadır [9].

İnsan sağlığı ile beslenme arasındaki ilişki araştırıldıkça, gıdaların temel beslenme için gerekliliğinin yanı sıra; pek çok önemli hastalığı engelleyen ya da geciktiren fizyolojik yararlılıkları da ortaya çıkmaktadır. “Fonksiyonel gıdalar” adını verebileceğimiz bu tür gıda ürünleri; doğal antioksidanlar, lifli yapılar gibi fitokimyasallardan oluşmaktadır. Özellikle meyve ve sebzelerde bulunan fitokimyasallar, insan vücudundaki “serbest radikaller” ile birleşerek, hücreleri zararlı radikallerin saldırılarından korumaktadırlar. Meyveler ve meyve suları günlük enerji ve protein gereksinmesine çok az katkıda bulunurlar. Yapılarının büyük bir kısmı sudan oluşur. Buna karşın mineraller ve vitaminler yönünden zengindirler. Yalnız içerdikleri vitamin çeşidi ve miktarı bakımından farklılık gösterirler. Çeşitli meyveler bir enerji kaynağı olmasının yanında, organizmanın büyümesi ve yaşamını sürdürebilmesi için gerekli olan, karbonhidratlar, proteinler, aminoasitler, lifler, yağlar, vitamin, ve mineraller gibi birçok besin öğelerini içermektedir. Meyve ve sebze tüketiminin kansere karşı korunmada oldukça etkin bulunmuştur. Meyve ve sebze tüketimi düşük olan insanlarda kanser riski, sebze ve meyve tüketimi iyi olan insanlara göre iki kat daha fazladır. Meyve tüketimi, özellikle akciğer, ağız boşluğu, pankreas, kolon, mesane kanserlerine karşı koruyucudur [10].

2.2. Üzüm Meyvesinin Özellikleri

Asma (*Vitis vinifera*), Vitaceae familyası içinde yer alan bir bitki olup dünya üzerinde kültürü yapılan en eski meyve türlerinden birisidir. Yeryüzünde bağcılığın

tarihçesi M.Ö. 5000 yılına kadar dayanır. Asmanın anavatanı Anadolu'yu da içine alan ve Küçük Asya denilen bölgedir. Bu bölge Kafkasya'yı da kapsamaktadır.

Anadolu, asmanın anavatanı olarak bilinen bölgeler içerisinde yer alan, hem çeşit zenginliğine, hem de geniş bağ alanlarına ve üzüm üretimine sahip dünya üzerindeki önemli bağcılık merkezlerinden birisidir. Asma ise; hem meyve üretimi hem de genetik materyal bakımından yurdumuzun önemli bir bitkisidir. Bu nedenle Bağcılık Anadolu'da yaşayan insan topluluklarının binlerce yıldır uğraşlarından biri olmuştur.

Asma, diğer meyvelerle kıyaslandığında en fazla çeşide sahip olan türlerden biridir. Dünyada 10.000'nin üzerinde üzüm çeşidi olduğu tahmin edilmektedir. Yurdumuz ise asmanın anavatanı olması nedeniyle 1200'ün üzerinde üzüm çeşidine sahiptir. Fakat bunlardan ancak 50-60 kadarının ekonomik önemi olup, geniş çapta yetiştirilmektedir [11,12].

Arapgir Köhnü üzümü Malatya ili Arapgir ilçesine bağlı köylerde yetiştiriciliği yapılmaktadır. İlçede 790 hektar bağ alanı bulunmaktadır. Bunun 765 hektarında serpene, 25 hektarında ise telli terbiye sistemiyle üretim yapılmaktadır. Yıllık 6000-7000 ton üretim yapılmakta ve bunun yaklaşık 2500 tonunu Arapgir Köhnü çeşidi oluşturmaktadır [13].

Arapgir'in batısında püskürük kökenli andezit, spilit ve porfiritle yer almakta olup kuzey, doğu ve güneyinde permokarbonifer ve alt miosen kalkerleri bulunmaktadır. Bağ alanları büyük ölçüde 'Kahverengi Topraklar' sınıfında yer alır. Rüzgârlar en fazla batı ve güneyden olup en kuvvetli rüzgârlar kuzeybatı ve güneybatıdan eser [14].

Nitekim, Düzgüneş ve Ekingen (1983); ağırlık, en ve boy gibi kantitatif ve renk, tüylülük ve şekil gibi kalitatif özelliklerin oluşumunda hem genlerin, hem de çevrenin farklı düzeylerde etkili olduğunu bildirmektedirler.

Arapgir Köhnü asma çeşidi sofralık ve şaraplık olarak kullanılmaktadır. Tane şekli yumurta, tane rengi siyah, tane iriliği büyük, kabuk kalınlığı orta çekirdek sayısı 2-3, salkım şekli konik, salkım sıklığı sık ve çiçek yapısı erdişidir. Orta derecede kuru madde oranı (%17-18) ve düşük derecede asitlik (6,5 g/L) bulunmaktadır. Yüksek sıra randımanı (%73) ve meyve etrafındaki sis tabakası belirgin özellikleridir [11-12].



Şekil 2.1 Köhnü asma çeşidi meyvesinden bir görünüm

Üzüm meyvesi yüksek şeker içeriğinden dolayı, kalori değeri yüksek bir besin maddesidir. Ayrıca mineral maddelerden kalsiyum, potasyum, sodyum ve demir yönünden zengin olduğu gibi bazı vitaminler (A, B1, B2, Niacin ve C vitaminleri) yönünden de önemli bir kaynak olarak kabul edilmektedir.

Ancak üzümün beslenme değerini oluşturan maddelerin niteliği ve miktarı, taze veya işleme sonucunda dönüştüğü mamul ürüne bağlı olarak değişmektedir. Yaş üzüm ile karşılaştırıldıklarında, kuru üzüm ve pekmez, daha az su içerdiklerinden daha yüksek kalorili, demir ve kalsiyum mineralleri bakımından daha zengindirler. Kurutma ve üzüm suyuna işleme sırasında, özellikle A ve C vitaminlerinde önemli kayıplar meydana gelmektedir. Verilen besin değerleri ile ilişkili olarak üzüm, bazı karaciğer hastalıkları ile kansızlığın tedavisinde etkilidir. Yüksek tansiyonu kontrol altında tutar. Ayrıca içerdiği meyve asitleri ve lifli yapısı ile mideye zarar vermeden böbrek ve barsak sisteminin çalışmasını düzenler, kanın temizlenmesine yardımcı olur. Yüksek kalori içeriğine karşın, çok düşük miktarlarda yağ ve protein içeriğinden ideal bir diyet besinidir [11,12].

2.2.1. Üzüm Meyvesinin Biyokimyasal Bileşimleri

Çizelge 2.1 100 g Taze üzüm meyvesinin besin değerleri

Enerji	63 Kcal
Karbonhidrat	15.38 g
Protein	1.4 g
Toplam Yağ	0.41 g
Lif	4.3 g
Niasin	0.300 mg
Pantotenik asit	0.398 mg
Piridoksin	0.066 mg
Riboflavin	0.050 mg
Thiamin	0.050 mg
Vitamin A	230 mg
Vitamin C	181

2.3. Çilek Meyvesinin Özellikleri

Üzümsü meyveler içerisinde önemli bir yer tutan çilek (*Fragaria x ananasa*), gülgiller (*Rosaceae*) familyası içinde yer alan bir bitki türü olup dünyanın birçok yerinde yetiştirilmektedir. Dünyada adlandırılmış 20’den fazla çilek türü vardır. Çileğin meyvesi gerçek bir meyve olmayıp yenen kısmı pistilin birleştiği çiçek tablasıdır [15,16].



Şekil 2.2 Çilek meyvesinden bir görünüm

Çilek, hem sanayiye elverişli hem de taze olarak tüketilebilen çok lezzetli ve hoş kokulu bir meyve türüdür. Bol miktarda A, B, C vitaminleri, kalsiyum, demir ve fosfor gibi mineral madde içeriğiyle dünyada oldukça çok tüketilmektedir [15].

2.3.1. Çilek Meyvesinin Biyokimyasal Bileşimleri

Çizelge 2.2 100 g Taze çilek içerisindeki besin değerleri

Vitamin A	60 mg
Tiamin	0.03 mg
Vitamin C	60 mg
Ca	28 mg
P	27 mg
K	220 mg
Karbonhidrat	8.3 gr
Kalori	37

2.4. Kiraz Meyvesinin Özellikleri

Kiraz (*Prunus avium* L.) *Rosaceae* familyasından bir meyve olup anavatanı Hazar Denizi ile Karadeniz arasındaki bölgedir. Bu açıdan ülkemiz kirazın orijin merkezlerinden biridir.



Şekil 2.3 Kiraz meyvesinden bir görünüm

Ilıman iklim meyvesi olan ve erken olgunlaşmasıyla ayrıcalıklı bir yere sahip bulunan kiraz, geliştirilen yeni çeşitleriyle çok erkenden, çok geç döneme kadar süren uzun zaman aralığında, daha geniş bir yetiştirilme dönemine sahip olmuştur. Dünyada 1500 civarında kiraz çeşidinin var olduğu bilinmekte, süren ıslah çalışmaları bu sayının daha da artmasına neden olmaktadır [4].

2.4.1. Kiraz Meyvesinin Biyokimyasal Bileşimleri

Çizelge 2.3 100 g Taze kiraz meyvesinin besin değerleri

Su	%80.4
Kalori	70
Protein	1.3 gr
Yağ	3 gr
Karbonhidrat	17.4 gr
Vitamin A	110 mg
B1	0.5 mg
B2	0.6 mg
B Vitamini	4 mg
Vitamin C	10 mg

2.5. Meyvelerde Bulunan Mineraller ve Etkileri

Meyveler, şüphesiz ki sağlıklı ve dengeli beslenmede önemli bir yere sahiptir. Meyvelerin sağlık ve beslenme fizyolojisi açısından değerleri vitamin ve mineral gibi önemli bazı maddeleri içermelerinden, diğer gıdalarda az veya çok miktarlarda eksik olan, insan organizması için gerekli maddeleri yapılarında bulundurmalarından, olumsuz etkileri olan bazı maddeleri diğer gıdalardan daha az düzeyde içermelerinden kaynaklanmaktadır.

İnsan vücudunun temel yapıtaşları su, protein, yağ ve anorganik bileşenlerden oluşmaktadır. Sağlıklı bir beslenme için bu bileşenlerin belli bir oran ve denge içerisinde çeşitli gıdalarla alınması gerekir. Gıdaların bileşiminde yer alan mineraller büyük ve karmaşık bir element grubunu kapsar. Bunlardan birçoğu insanlar için gerekli iken bazıları da, özellikle eser elementler, fazla miktarlarda tüketildiklerinde sağlığa zararlıdır. Mineral maddeler gıdaların besleyici değerlerini önemli ölçüde

arttırlar. Bu öğeler genellikle bulundukları kaynaklarda vitaminler ile birlikte çalışarak vücudumuzun en fazla ihtiyaç duyulan bölgelerine etkin bir şekilde ulaşmalarını sağlarlar. Dolayısıyla insan vücudunun en az vitaminler kadar minerallere de ihtiyacı vardır. Minerallerin çoğu vücudun hayati fonksiyonları çalışması için gereklidir. Vücudun sağlıklı olarak büyümesi ve yaşamını sürdürmesi için elzem olarak bilinen minerallerin başında kalsiyum, fosfor, potasyum, klor, magnezyum, manganez, kükürt, demir, bakır, iyot, çinko, flor, kobalt, krom, selenyum, gelmektedir. Minerallerin her birinin vücut çalışmasında ayrı ve birbiriyle ilişkili görevleri vardır. Kemik ve dişlerin normal büyümesi, asit baz dengesinin korunması, vücut sıvılarının dengelenmesi, sinir sistemi, kasların ve organların düzenli çalışması, enzimlerin etkinliği ve bazı maddelerin sentezi gibi değişik yaşamsal olaylarda mineraller önemli rol oynar [17].

Besin elementleri, canlıların gelişimini ve hayatlarını devam ettirebilmeleri açısından hayati önem taşırlar. Canlı sağlığı açısından, özellikle de insan sağlığı açısından mineral elementlerin çeşitli gıdalar aracılığı ile günlük belli oranlarda vücuda alınmaları zorunludur.

Çizelge 2.3 Ortalama 70 kg ağırlığındaki bir insanın günlük alması gereken element miktarları.

Element	Miktar (mg/gün)	Element	Miktar (mg/gün)
Zn	15	Co	0.04
Mn	2.8 (2-5)	Ni	0.025
Fe	15 (10-28)	Cr	0.05-0.20
Cu	2.5 (2-3)	Pb	0.415
Al	5 (2-10)	Cd	0.057
Sr	1.6 (0.98-2.2)	Mg	300
Ba	1.1 (0.65-1.7)	Ca	500

Ayrıca, artan nüfusun gıda ihtiyaçlarını karşılamak için geliştirilen bazı yeni üretim modelleri asla doğa ile bütünleşmeyecek inorganik maddelerin ortaya çıkışına neden olmaktadır. Üretim sürecinde ve bu süreç sonunda ortaya çıkan atık maddeler, çok yoğun bir biçimde çevre kirliliğine neden olmakta ve canlı varlıkların hayatlarını

sürdürmelerini tehdit etmektedir [18, 19, 20]. Bundan dolayı insan vücuduna yararlı olan minerallerin yanı sıra çevreye ve insanlara toksik etkisi olan mineraller içerisinde yer alan ağır metaller de (Pb, Cd, As, Hg gibi) mevcuttur. Ağır metaller pek çok endüstriyel atıkta ve atıkların neden olduğu yer altı sularının kirlenmesi sonucu, yer altı sularında, toprakta ve havada bulunmaktadır [21].

Vücut için önemli olan bazı elementler ve bunların fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

2.5.1. Kalsiyum (Ca)

Kalsiyum, vücudun hemen tüm işlevlerinde iyonize bir şekilde tepkimelerde, kasların kasılma işlevlerinde, kanın pıhtılaşmasının sağlanmasında veya kompakt bir şekilde kemiklerin ve dişlerin yapısında önemli roller üstlenen yaşamsal bir maddedir. Her bireyin günlük belli miktarlarda kalsiyum alması gerekir. Ancak günde 2.5 g kadar kalsiyum alan kişilerde herhangi bir yan etki gözlenmezken daha yüksek miktarlarda kalsiyum alan kişilerde kalsiyumun; demir, çinko ve diğer gerekli minerallerin emilimini azaltmasına bağlı bazı yan etkiler gözlenmiştir [9, 22].

2.5.2. Magnezyum (Mg)

Magnezyum besin öğelerinin metabolize edildiği ve yeni ürünlerin oluşturulduğu pek çok enzimatik basamakta görev alır. Kemik ve dişlerin yapısında kalsiyum ve fosforla birlikte bulunur. Vücut sıvılarındaki magnezyum, osmotik basıncın ve asit-baz dengesinin sağlanmasında yardımcı olur [9, 23, 24].

2.5.3. Demir (Fe)

Vücudun enzim sisteminde hayati önem taşıyan bir element olup ortalama olarak vücutta 4-5 g kadar demir elementi bulunmaktadır. Hemoglobin, miyoglobin ve transferin proteininin yapısında bulunur. Hemoglobin yapısına katılan demir minarelinin oldukça önemli bir görevi vardır. Bu görev, hücrelerin yaşamını devam ettirmesi için bu yapılara oksijen taşımaktır. Vücutta demir eksikliği olması durumunda anemi olarak da adlandırılan kansızlık görülmektedir [25].

2.5.4. Çinko (Zn)

Çinko elementi, A vitamini metabolizması için oldukça gerekli bir mineraldir. Kötü beslenme ile ortaya çıkan ve çok ender rastlanan bir deri hastalığı olan kalıtsal akrodermatit enteropatikaya yakalanan çocuklarda büyümenin sağlanması için çinko çok gereklidir. Birçok araştırmacıya göre, gerek gebelik gerekse emzirme sırasında bebeğin bağışıklık sisteminin tam olarak gelişebilmesi için yeteri miktarda çinko alması gerekmektedir. Yetişkin bir insanın günlük alması gereken çinko miktarı 12-15 mg olarak belirlenmiştir [26].

2.5.5. Bakır (Cu)

Metabolizmanın uygun şekilde çalışması için gerekli olan bir elementtir. Normal bir yetişkinin bedeninde yaklaşık olarak 60-110 mg bakır bulunmalıdır. Bazı bakırlı enzimlerin beyin metabolizması ile ilişkili olduğu bilinir. Ayrıca bakır, enzim aktivatörü olarak görev yapmaktadır. C vitamininin oksitlenmesinde de rol oynar. Beslenme yoluyla alınan bakırın yaklaşık % 10'luk kısmı emilir [26].

2.5.6. Potasyum (K)

Hayati minerallerden biridir ve hücre içerisindeki osmotik basıncı düzenler. Normal bir gıdada potasyum alımı bir günde 2-5.9 g'dır. Potasyum, sodyumla birlikte vücuttaki su dengesinin sağlanmasına yardımcı olur ve gıdaların hücre içine geçişini sağlar. Potasyumun önemli görevlerinden biri de sinir sistemindeki mesajları iletmesidir [9,22,23].

2.5.7. Mangan (Mn)

İnsan vücudu yaklaşık olarak 10-40 mg Mn içermektedir. Mangan, vücutta farklı yoğunluklarda olmak üzere kemikte, yumuşak dokularda, hipofiz bezinde, karaciğerde ve böbrekte bulunur. Ayrıca aminoasit ve karbonhidrat metabolizmaları içinde çok gereklidir. Mn eksikliğinde büyüme geriliği, iskelet bozuklukları ve üreme bozuklukları gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkabilmektedir. Vücutta fazla miktarda Mn birikmesi sonucunda ise nörolojik ve hormon bozuklukları görülmektedir [23].

2.5.8. Alüminyum (Al)

Toksik elementlerden olan alüminyumun aşırı miktarda alınmasına bağlı olarak merkezi sinir sistemi üzerine olumsuz etkileri saptanmıştır. Diğer taraftan Alzheimer hastalığının da vücutta aşırı alüminyum birikmesi sonucunda ortaya çıktığı tahmin edilmektedir. Çünkü bu hastalığa yakalanan hastaların beyin dokularındaki alüminyum miktarı diğerlerinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir [27].

2.5.9. Kadmiyum (Cd)

Toksik bir metal olan kadmiyum en saf halde bile Zn ile karışık olarak bulunur. Bu element vücuda alındıktan sonra kolayca uzaklaştırılmaz. Zehirli etkisini genellikle enzim sistemlerinde çinko ile yer değiştirerek bu sistemleri çalışmaz hale getirmek suretiyle gösterir. İnsanlarda kadmiyumun esas biriktiği yer böbreklerin korteks bölgesidir [28].

2.6. Örneklerin Analize Hazırlanması

2.6.1. Örnek Alınması

Bitkilerde ve ürünlerinde bulunan metallerin biyolojik veya toksik etkilerini belirlemek ve bunların besin zincirindeki rolünü değerlendirmek gereklidir. Bu amaçla da örnekler analize hazırlanırken çeşitli teknikler kullanılarak parçalama işlemi uygulanıp çözelti haline getirilir [29]. Analizlerden olumlu sonuç alınması örnek alınmasına bağlı olduğu için analize başlamadan önce yapılması gereken ilk işlem örnek alınmasıdır. Alınan örneğin bileşimi toplam kütlenin bileşimini yansıtmalıdır. Analizi yapılacak örnek bütün bir örneğin özelliklerini temsil etmiyorsa yapılan analizler hiçbir anlam ifade etmez. Bundan dolayı örnek alma işlemi standart yöntemler kullanılarak ve çok dikkatli çalışılarak yapılmalıdır.

Analiz işleminde kullanılacak örnek küçük miktarda ise; örnekte var olan kirlilikler (toz, sap, çürük örnekler vs) temizlenir, öğütme işlemi yapılır, kurutulur ve en son olarak da numaralandırılmış polietilen şişelerde saklanır. Ancak çalışılacak örneğin madde miktarı fazla yani tonlarca ise durum değişir. Bunun için izlenmesi gereken ilk işlem basamağı ilk (primer) örnek alınması kısmıdır. Burada ilk (primer) örnek olarak adlandırılan kısım örnek kütlesinin bir noktasından veya doldurma veya

boşaltma sırasında belli bir zamanda alınan örnek kısımdır. İkinci işlem basamağı alınan ilk örneklerin karışımı olan bileşik örnek kısımdır. Son basamak ise bileşik örneğin dikkatli bir şekilde tekrar tekrar bölünmesiyle elde edilen ve esas kısmı temsil eden az miktardaki örnek olan son örnek kısımdır. Bu şekilde alınan örnekler metal kirliliği içermeyen agat havanda veya değirmenlerde toz edilir. Ezme ve toz etme işlemleri çok dikkatli yapılmalı ve dışarıdan herhangi bir şekilde yabancı maddelerin girmemesine, saklama sonucu kayıpların olmamasına dikkat edilmelidir. Örneklerin çeşitli değirmenlerde öğütülmeleri genellikle makro elementler bakımından önemsizken mikro elementler bakımından büyük önem taşıyan kirlenmelere yol açmaktadır [30, 31, 32].

2.6.2. Eleme

Bazı durumlarda örneklerin elenmesi gerekir. Bunun için istenilen boyutta elek kullanılır. Örnekler eleme işleminden sonrada iyice karıştırılır.

2.6.3. Örnek Numunelerinin Kurutulması

Örnekler genellikle nemli veya ıslak olduklarından analiz sonuçlarının doğru olması için mutlaka kurutulmaları gerekmektedir. Katı örnekler genellikle 70-105°C'de kurutulur. Fakat biyolojik ve bitkisel örneklerin kurutulması işleminde 100°C'nin üstüne çıkılmamalıdır. Aksi takdirde bu örneklerde bulunan bazı bileşenlerin yapısında bozulmalar oluşabilir. Toprak veya silika jel gibi yapılarda bulunan nemin uzaklaştırılması için suyun kaynama noktasının üzerindeki bir sıcaklıkta kurutma yapılması gerekmektedir. Kurutulan örnekler ağzı kapaklı polietilen kaplar içinde muhafaza edilmelidirler. Isıtmaya duyarlı örneklerin kurutulmasında ise dondurarak kurutma yapılmalıdır. Dondurarak kurutma meyve sebzelerin bünyesindeki % 80-95 oranlarındaki suyun % 10-15 oranlarına düşürülerek uzun süre dayanmasını sağlama işlemidir. Nemi uzaklaştırılmamış bir katının suda çözünen bileşenleri, oluşan su fazına geçme eğilimi gösterebilirler ve organik faz verimini düşürürler. Örnekteki suyun varlığı, katının yapısını değiştirerek akışkan difüzyonunu da engellemektedir. Söz konusu sorunları aşmak için değişik kurutma yöntemleri üzerinde çalışılmıştır. Ancak bu sırada tat, görünüş, renk, besin değeri gibi kalite özellikleri mümkün olduğunca az değişmelidir. Dondurarak kurutma farmakolojik ürünler, serumlar, bakteri kültürleri, plazma, organ naklinde

kullanılacak çeşitli dokular, enzimler, proteinler gibi pek çok biyolojik materyal bu yöntemle korunabildiği gibi gıda sanayinde özellikle meyve, meyve suları, sebze, kahve ve çay sanayinde, et ve süt üretiminde uygulanabilir.

Değişik meyvelerin kurutulmasında uygulanan temel işlemler birbirine benzer olup şöyledir. Kurutulacak meyveler olgun, sağlam, yarasız beresiz, çürüksüz olmalı, böcek yeniği bulunmamalıdır. Yıkama ve yabancı maddelerden ayırma işleminden sonra, bu yöntemde kurutulacak madde önce dondurulur. Sonra meydana gelen buz, kondansatörlerinde dondurularak uzaklaştırılır. Bu yöntemle kurutulan ürün besin değeri yönünden üstündür [22, 33].

2.6.4. Tartım Alma

Doğrudan çözünürleştirme işlemi kullanılacak kaplar içinde yapılmalı veya pürüzsüz bir kağıt üzerinde tartım alınmalıdır [31, 32, 34].

Örneği analize hazırlarken, örnek önce öğütülerek homejenleştirilir ve sonrasında yakma veya parçalama metotları uygulanır. Hangi tekniğin kullanılacağına ilişkin karar numunenin derişimine ve yapısına bağlıdır [35].

2.7. Örnek Çözünürleştirme Teknikleri

Analizi yapılacak gıda örneklerinin inorganik ve organik içeriklerinin belirlenmesi için çözünürleştirme işlemleri uygulanmaktadır [33].

Örneklerin çözünürleştirilmesinde genellikle üç temel yöntem kullanılır.

Bunlar:

- 1) Kuru yakma
- 2) Yaş Yakma
- 3) Mikrodalga Çözünürleştirme kısımlarından oluşur [35].

2.7.1. Kuru Yakma

Kuru yakma yıllardır çoğu standart metotta ve hazır gıdalarda elementlerin belirlenmesi için kullanılan çok eski bir çözünürleştirme tekniğidir. Bu teknik mineral maddeyi belirlerken organik maddelerin etkisini en aza indirir veya ortadan kaldırır. Bu işlemde örneğin organik kısmı atmosfer basıncında hava yoluyla kömürleştirilir. Daha sonra kömür haline gelen bu organik kısım uygun bir kroze'ye alınır ve yüksek sıcaklıklarda (450- 550 °C) kül fırınında yakılarak kül şeklinde

kalır. Bazı örneklerde CO₂ gazı karbonat şeklinde kül içinde kalabilir. Bunu önlemek için örnek, oksijence zengin alevde veya saf oksijenle yakılmalıdır. Yanma sırasında ısı kararlı bileşikler oluşabilir. Yanma sırasında oluşacak bu zorlukları engelleyebilmek için yanma öncesinde ya da yanma esnasında ortama nitrik asit, sülfürik asit, amonyum nitrat, magnezyum nitrat gibi maddeler eklenebilir. Genel olarak kuru yakma işlemi basit olması, örnek miktarında sınırlama probleminin olmaması, daha az çözücü kullanılması ve daha az kirlenme riskinin olması gibi avantajlara sahiptir. Ancak bunların yanı sıra kuru yakma işlemi pek fazla tavsiye edilmemektedir. Bunun nedeni ise selenyum ve cıva gibi uçuculuğu fazla olan elementlerin kayba uğramasıdır. Ayrıca kuru yakma işleminin tam olarak gerçekleştirilebilmesinde gerekli olan sıcaklık değerlerine ulaşıldığı zaman sodyum ve potasyum kayıpları da meydana gelir. Küllenme süresince bazı metallerin klorürleri buharlaşır. Bu dezavantajlardan dolayı kuru yakma işlemi pek fazla tercih edilmez [36, 37,28].

2.7.2. Yaş Yakma

Yaş yakma işlemi hem organik hem de inorganik maddelerde kullanılan bir yöntemdir. Yaş yakma yöntemi mineral asitlere (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HF, H₂O₂) ve ısıya dayalı olarak yürütülen bir parçalama tekniği olarak günümüzde kuru yakma işleminden daha çok kullanılmaktadır. Bu teknik, açık ve kapalı kaplarda, farklı sıcaklıklarda yürütülmektedir. Örnek parçalama için bu asitlerin genellikle kombinasyonları kullanılır. Örneğin; HNO₃-H₂O₂ karışımı organik örneklerin parçalanmasında en fazla kullanılan oksidasyon karışımıdır. Yaş yakma tekniğinde önemli olan noktalardan biri de uygun bir ısıtma işleminin uygulanmasıdır. Özellikle nitrik asit kullanıldığında bu daha da önem kazanır. Çünkü nitrik asitin uçuculuğu sülfürik asit ve perklorik asitin uçuculuğundan daha fazladır. Aromatik hidrokarbon, yağ, protein ve diğer organik bileşenleri içeren örneklerdeki yakma işlemi daha fazla dikkat gerektirmektedir. Çünkü bu bileşenler nitrik asit ve sülfürik asitle etkileştirildiklerinde sülfone ve nitrate olacaklar ve bu formlarını yakma işlemi boyunca koruyacaklardır.

Elementlerin toplam miktarını tayin etmek için yaş yakma yönteminde yaygın olarak 6 reaktif kullanılmaktadır. Bunların arasında HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₂O₂

organik maddelerin yapılarını bozundurmak için kullanılır. HCl ve HF genel olarak inorganik maddelerin çözündürülmesinde kullanılır [38,28].

2.7.2.1. Çözünürleştirmede Kullanılan Asitler

2.7.2.1.1. Nitrik Asit

Nitrik asit (HNO_3), organik maddelerin bozundurulmasında en fazla kullanılan yükseltgeyici reaktiftir. Aromatik ve alifatik organik bileşiklerle hızlı bir şekilde yükseltgenme, esterleşme, nitrolama reaksiyonları vererek basit karboksilik asitlerin oluşmasını sağlar. Derişik nitrik asit yaklaşık olarak $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynar, bu özelliği yükseltgenme işleminden sonra ortamdan kolay uzaklaşmasını sağlar. Nitrik asitin yükseltgeme özelliğini arttırmak için genellikle çözeltinin kaynama noktasını yükselterek daha dayanıklı olan bileşikleri bozundurabilmek için sülfürik asitle, nitrik asit ortamdan uzaklaştıktan sonra da yükseltgenmenin devam etmesini sağlamak için perklorik asitle ya da hidrojen peroksitle birlikte kullanılır [39].

2.7.2.1.2. Sülfürik Asit

Sülfürik asit (H_2SO_4), yaş yakma yönteminin en sık ve en fazla kullanılan reaktifidir. Sülfürik asitin organik maddelerle etkileşimi oldukça karışıktır; uygun şartlar altında yükseltgenmeye ve esterleşmeye, esterlerin hidrolizine, polimerlerin dehidrasyonuna neden olur. Yaş yakma yöntemi için düşünüldüğünde yükseltgenme ve dehidrasyon en önemli tepkimelerdir. Sülfürik asitin kendi aktivitesi ile organik maddeleri bozundurma fonksiyonuna ek olarak, diğer yükseltgeyici reaktiflerle bulunduğu kaynama noktasını yükseltir (H_2SO_4 'ün kaynama noktası $330\text{ }^\circ\text{C}$). Böylelikle diğer yükseltgeyici reaktiflerin (Hidrojen peroksit ve nitrik asit) de aktivitesini artırır. Sülfürik asitin kullanılmasında ortaya çıkabilecek en önemli sorun, yüksek kaynama noktasına rağmen, çözünmeyen bileşiklerin oluşturabilmesidir. Toprak alkali metal sülfatlarının çözünmemesi kemik ve süt gibi elementlerce zengin örneklerin analizinde problemlere neden olabilir. Bazı eser elementlerle de çözünmeyen sülfatlar oluşturabilir [39].

2.7.2.1.3. Hidroklorik Asit

Hidroklorik Asit (HCl), yükseltgeyici değildir. Metal karbonatlar, peroksitler ve alkali hidroksitler hidroklorik asitle çözülebilir. Altın, kadmiyum, demir ve kalay

gibi bazı metaller hidroklorik asitle çözülebilir ancak başka asitlerle çözünürlükleri arttırılabilir. Genellikle nitrik asitle kullanılır [39].

2.7.2.1.4. Hidroflorik Asit

Hidroflorik Asit (HF), silikatları çözebilen birkaç asitten biri olduğu için daha çok inorganik örnekleri çözmede kullanılır. Çözücü gücünü arttırmak için nitrik asit gibi başka asitlerle karıştırılır [39].

2.7.2.1.5. Perklorik Asit

Perklorik Asit (HClO_4), seyreltik perklorik asidin sıcak veya soğukta yükseltgeme gücü yoktur. % 60-72'lik Perklorik asit ise sadece sıcakta yükseltgeyicidir. Organik maddeleri ve bazı alaşımları çözebilir. Bazı organik matrislerle hızlı tepkime verir hatta patlayıcı olabilir. Bu nedenle genelde nitrik asitle karıştırılarak kullanılır ve organik maddelerin kontrollü çözünürleştirilmeleri sağlanır. Karışımdaki nitrik asit düşük sıcaklıkta yükseltgeme yapabilir. Sıcaklık çok artarsa, perklorik asit nitrik asidin çözünürleştirme gücünü azaltabilir. Ayrıca bazı metallerin susuz perklorat tuzları patlayıcıdır. Perklorik asidin organik maddeleri kapalı sistemde çözünürleştirmede patlama riski vardır [39].

2.7.2.1.6. Hidrojen Peroksit

Genelde %30'luk hidrojen peroksit çözünürleştirme için yeterlidir. Hidrojen peroksit yüksek derişimde tek başına birçok organik bileşikle patlayıcı reaksiyon verir. Hidrojen peroksit, oksitleme gücünü arttırmak için genelde başka asitlerle karıştırılarak kullanılır. Sülfürik asitle kombinasyonu olan monoperokso sülfürik asit çok güçlü bir yükseltgeyicidir. Bu nedenlerle hidrojen peroksit çözünürleştirme işlemlerinde en çok tercih edilen asittir. Perklorik asit kullanımındaki gibi mikrodalga kapalı bozundurma işlemlerinde patlama riski vardır [39]. Örnek hazırlamada yaygın olarak kullanılan mineral asitlerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Yaş yakma işleminde kullanılan mineral asitlerin ve oksitleyici maddelerin yaygın fiziksel özellikleri

Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı % (w/w)	Derişim	Yoğunluk (kg/L)	Kaynama noktası
			Molarite		
Nitrik asit	HNO ₃	63.01 68	16	1.42	122
Hidroklorik asit	HCl	36.46 36	12	1.19	110
Hidroflorik asit	HF	20.01 48	29	1.16	112
Perklorik asit	HClO ₄	100.46 70	12	1.67	203
Sülfirik asit	H ₂ SO ₄	98.08 98	18	1.84	330
Fosforik asit	H ₃ PO ₄	98.00 85	15	1.71	213
Hidrojen Peroksit	H ₂ O ₂	34.01 30	10	1.12	106

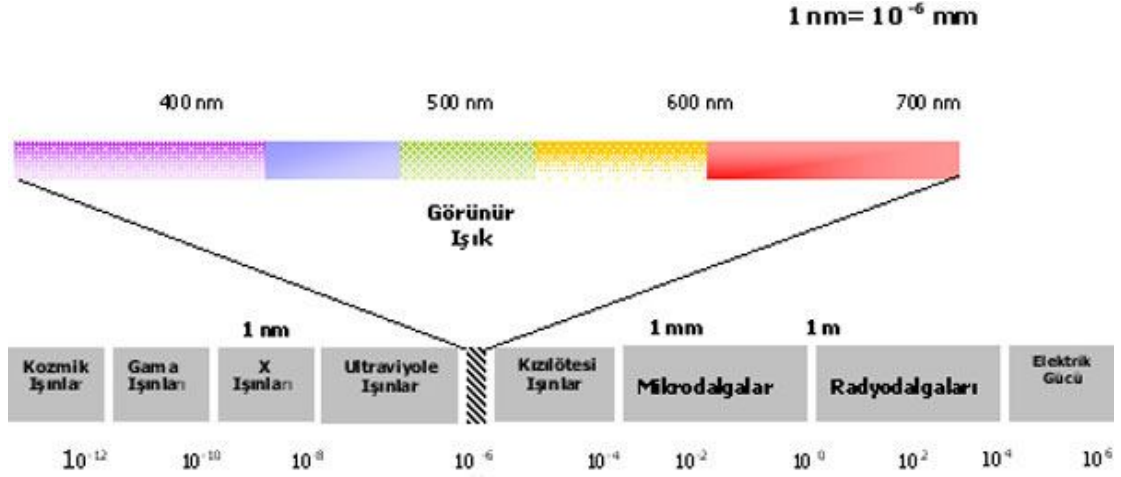
2.7.3. Mikrodalga Enerjisi ile Örnek Çözünürleştirme Yöntemi

2.7.3.1. Mikrodalga Enerjinin Tanımı ve Oluşumu

Elektromanyetik ışıma uzayda çok büyük bir hızla hareket eden bir enerji türüdür. Mikrodalga da elektromanyetik ışımanın bir türüdür. Elektromanyetik ışımanın girişim ve kırınım gibi davranışlarını tanımlamak için dalga özelliğinden yararlanılır. Bir metal yüzeyinden ışıma ile elektron koparılması ve ışıma enerjisinin bir madde tarafından soğurulması, yayılması olaylarını açıklamak için ise ışımanın tanecik özelliğini göz önüne almak gerekir. Bu bilgiler ışığında elektromanyetik ışıma bir enerji taşıyan ve foton adı verilen tanecikler olarak düşünülür [40].

Elektromanyetik ışımanın herhangi bir ortamdaki yayılma hızı, ortamın kırılma indisine, (n) bağlıdır. Elektromanyetik spektrum, çok geniş bir dalga boyu ve enerji

aralığını kapsar, şekil 2.4’de elektromanyetik spektrum bölgeleri logaritmik ölçek kullanılarak tanımlanmıştır.



Şekil 2.4 Elektromagnetik spektrum bölgeleri

Dalga boyu 10^{-3} - 10^{-4} cm arasını kapsayan mikrodalga ve radyo dalgaları her zaman atom veya molekül düzeyinde bir enerji salınması sonucu meydana gelmezler. Mikrodalgalar; bir iletken üzerinde şiddeti ve yönü zamana bağlı olarak değişen bir elektrik-manyetik alanının periyodik olarak bir değişime uğraması sonucunda oluşturulur. Bu esnada, periyodik bir kuvvet etkisinde kalan sıvı ve gaz ortamlardaki moleküller, alan değişimlerine ve ortamın yapısına bağlı olarak belirli yönelme hareketlerinde bulunurlar. Ortamında dielektrik sabiti (ϵ) ve kırılma indisi (n), moleküllerin alan içindeki yönelme dereceleriyle yakından ilgilidir. Moleküler dönme, moleküler titreşim, elektron spini gibi geçişlere sahip, dalga boyları 1mm ile 1m arasındaki elektromanyetik dalgalara “mikrodalgalar” denilmektedir. Mikrodalgaların özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

- Bu enerji türü, elektromanyetik spektrumun üyesidir.
- Elektromanyetik spektrumda 300-300.000 MHz arasındaki bölgeyi oluştururlar ve iyonlaşmaya neden olmayan ışınların bir parçasıdırlar.
- Mikrodalgalar, kızıl ötesi ışınlarıyla ultra yüksek frekanslı radyo dalgaları arasındaki bölgede kalan ve dalga boyları milimetreler mertebesinde olan elektromanyetik dalgalarıdır.

- Mikrodalgalar enine düzlem dalgalarıdır.
- Mikrodalgalarla ortama enerji salınır.
- Maddesel ortamlarda mikrodalgaların yayılma hızı, dalganın frekansına bağlıdır [40,41].

2.7.3.1.1. Mikrodalga Enerjinin Elde Edilmesi

Elektromagnetik teori yönünden maddeler iletken ve yalıtkan olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Bir iletken, yüksek frekanslı bir alan içerisinde sokulduğunda yüzeyinden bir yüzey akımı meydana gelir ve pratik olarak bu akım iletkenin içine nüfuz edemez.

Bir dielektrik madde (yalıtkan), elektriksel bir alan içerisine yerleştirildiğinde yük hareketi olmamasına rağmen, dielektrik içindeki atomların elektron bulutu az da olsa bir yer değiştirmeye maruz kalır ve her atom kendi başına elektrik dipolüne benzer. Bu duruma dielektrik polarize olmuştur denir. Bir elektriksel dipol, aralarında bir uzaklığı bulunan pozitif noktasal yük (çekirdek) ve negatif noktasal yüklerden (elektron) meydana gelmiştir. Dielektrik içinde alanın zamanla değişmesi ile madde içinde oluşan elektrik alanı da değişir ve oluşan dipoller de salınım yaparlar, enerjinin korunumu prensibine göre bu salınımların devam edebilmesi için elektronlar elektromagnetik dalgadan enerji alırlar. Ortamda ısıya dönüşen bu enerjiye “Mikrodalga enerjisi” denir. İyonik iletme yani elektromanyetik alan uygulandığında iyonların elektroforetik güçleri sonucu oluşan iletme ve dipol dönme ile mikrodalgaanın molekülleri doğrudan etkilemesine dayanır. İyonların bu akışı çözeltinin direnciyle ve sürtünmesiyle sonuçlanır ve bunun sonucunda ısı açığa çıkar. Ticari sistemlerde 2450 MHz’de kullanılan frekanslarda dipoller her bir dakikada $4,9 \times 10^9$ kez aynı hizaya gelip, tekrar rastgele dağılırlar. Bu zorlama ile moleküllerin hareketleri ısınmaya sebep olur. Böylece ısıya dönüşen bu enerji, maddenin di elektrik sabiti, sapma açısı, frekansa ve elektrik alanın büyüklüğüne bağlıdır [42]. Çözgenimizin mikrodalga enerjiyi absorplama kabiliyeti ve onu enerji formunda diğer moleküllere aktarması dağılma faktörüyle ilişkilidir. Bu dağılma faktörünü veren denklem $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ şeklinde gösterilebilir. ϵ'' = di elektrik kaybı (Isıya dönüşen mikrodalga enerjinin veriminin bir ölçüsüdür.) ϵ' = di elektrik sabiti (bir elektrik alanda bir molekülün

polarizasyonunun bir ölçüsüdür. Suyun sapma açısı büyük olduğundan mikrodalga ile kurutulmak istenen yiyecek maddeleri içinde ısıya dönüşen güç de büyüktür [42].

2.7.3.1.2. Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemi ve Klasik Çözünürleştirme Yöntemleriyle Çarşılaştırılması

Mikrodalga tekniği ile örnek çözünürleştirme, analitik kimyada ilk defa 1975 yılında Abu Sarma ve arkadaşları tarafından biyolojik örneklerin asitlerle hızlı bir şekilde parçalamak amacıyla kullanılmıştır. Diğer parçalama tekniklerine göre daha kontrollü, etkili, hızlı ve pratik olduğundan dolayı günümüzde oldukça popülerlik kazanmıştır. Bu tekniğin en önemli parçası olan mikrodalgalar, kızıl ötesi ışınlarıyla ultra yüksek frekanslı radyo dalgaları arasında kalan bölgede bulunan dalgalardır [37]. Mikrodalga yardımıyla parçalamanın amaçları; örneklerde tam çözünürleştirmeyi sağlamak ve berrak bir çözelti elde etmek, girişimleri önlemek amacıyla matriksi tamamen gidermek, çözünürleştirme sırasında her türlü analit kaybını önlemek, bozucu etki yapan iyonları önleme yani daha düşük reaktif hacmi ile çalışmak şeklinde sıralanabilir. Mikrodalga parçalama işlemi sırasında uygulanan güç, parçalama sıcaklığı, ortamda parçalamayla oluşan basınç, zaman ve parçalama reaktifinin kimyasal gücü mutlaka kontrol edilmesi gereken parametrelerdir. Mikrodalga parçalama işlemi açık ve kapalı kaplarda olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Açık sistemlerde asit/asit karışımı ile örnek birlikte bir tüp içerisine alınır ve mikrodalga enerjisi gönderilerek ısıtma yapmak suretiyle çözünürleştirme yapılır. Kapalı sistemde ise asit/asit karışımı ile örnek yüksek basınç altında teflon tüp içerisinde etkileştirilir ve mikrodalga enerjisi gönderilerek ısıtma yapmak suretiyle çözünürleştirme gerçekleştirilir. Bu teknikte, yaklaşık 0.500-1.000 g kuru ağırlıktaki örnekler, kademeli sıcaklık ve basınç değerleri uygulanarak çeşitli asit veya asit karışımları ile kapalı bir sistemde etkileştirilmek suretiyle çözünürleştirme yapılır. Mikrodalga parçalama tekniğinin sahip olduğu avantajlar vardır. Bunlar ;

- Yüksek sıcaklıklara izin vermesi
- Uçucu bileşenlerin kaybını engellemesi
- Minimum enerji ve kimyasal sarfıyatı
- Hızlı ve kolay uygulanabilirliği
- Çevresel kirlilik oluşturmaması

- Teflon çözünürleştirme kaplarının mikrodalga enerjisini absorbe etmemesinden dolayı enerji kaybının minimum olması gibi avantajlara sahiptir.

Ayrıca mikrodalga tekniğinde karşılaşılan bazı problemler vardır. Bunlar ise;

- Sıcaklık ve basıncın daima kontrol edilmesinin gerekliliği
- Basınç düşürme mekanizmasının gerekliliği
- Mikrodalga enerjisini absorbe edecek kapların kullanılması sonucu enerji kaybı oluşur
- Kullanılan örnek miktarı sınırlıdır [43,44].

2.8. Çalışmada Kullanılan Yöntem ve Teknikler

2.8.1. Optik Emisyon Spektrometresi (OES)

Alevde ısıtıldığında her element belli frekanslarda karakteristik spektral çizgiler yayar. Bu çizgiler görünür ışık aralığında olduğu zaman renkleri görürüz. Optik Emisyon Spektrometresi bu prensibe dayanır. Ancak elde edilen spektral çizgilerin çoğu mor ötesi (UV) aralığında bulunur. Spektral çizgilerin birbirinden ayırt edilebilmesi için bir prizma yerine ızgara reflektör kullanılır. Çizgilerin şiddeti CCD (charge coupled device) sensörlerle ölçülür ve örneğin içinde bulunan elementlerin ağırlık yüzdesine dönüştürülür. Basit bir alevin sıcaklığı tüm elementleri buharlaştırmak ve spektral çizgilerin tamamını elde etmek için yeterli değildir. Bu nedenle optik emisyon spektrometrelerinde uyarma iki elektrot arasında akım darbesi (spark) veya elektrik boşalımı (ark) ile sağlanır. Ark/spark prosesi buharlaştırma sırasında örneğin bir kısmını tüketir ve örnek üzerinde koyu renkte pürüzlü bir nokta oluşturur. Bu nedenle OES ile bir örneğin test edilmesi “yakma” olarak da ifade edilir. Günümüzde birçok OES uygulaması ark/spark kaynağı yerine plazma ve lazer kaynağı kullanılmaktadır. Bununla beraber metal endüstrisinde ark/spark spektrometrelerinin kullanımı yaygındır. Demir, çelik, alüminyum, bakır, nikel, çinko, kurşun içindeki alaşım elementlerinin ve miktarlarının belirlenmesi yaygın uygulamalarıdır. Kısa test süreleri ve sonuçların kesinliğinin, doğruluğunun yüksek olması yöntemin önemli avantajlarıdır [45].

2.8.1.1. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

Kasyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Gaz halindeki iyon akımı olarak da tanımlanabilir. Plazmanın dışarıya

yükü sıfırdır. Yani negatif yüklerin toplamı yaklaşık olarak pozitif yüklerin toplamına eşittir. Plazmadaki katyonlar farklı katyonlardan meydana gelir. Örneğin argon plazmasında, argon katyonları, elektronlar ve analiz yapılan numuneden buharlaşan atomların katyonları bulunmaktadır. Numuneden buharlaşan atomların katyonları miktar olarak argon katyonları ve elektronlardan azdır. Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halini sürdürebilmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Yani argon katyonları enerji absorplayarak ortamın sıcaklığı yaklaşık 10000 °K’ de sabit olarak tutulur. Genel olarak ICP’de kullanılan tipik bir plazma, bir aleve benzer kuyruğu olan çok yoğun, parlak beyaz ve geçirgen olmayan bir merkeze sahiptir. Bu merkez, argonun atomik spektrumunu bastıran sürekli bir spektrum oluşturur. Sürekli ışımanın azaldığı merkezin üzerindeki 10-30 mm’lik plazma optik olarak geçirgendir. Spektral gözlemler genel olarak, indüksiyon bobininin üzerinde 15-20 mm’lik bir yükseklikte yapılır. Plazmanın bu bölgesinde duyarlı analit çizgilerinin birçoğu Ca^+ , Ca^{2+} , Cd^+ , Cr^{2+} ve Mn^{2+} gibi iyonlardan ileri gelmektedir [45].

Üç Tip Yüksek Sıcaklık Plazması Vardır. Bunlar:

- 1- Doğru akım plazma (DCP)
- 2- Mikrodalga plazma (MIP)
- 3- İndüktif eşleşmiş plazma (ICP)

2.8.1.1.1. Doğru Akım Plazması (DCP)

Bu plazma özellikle 1959’da Margoshes ve Schribner tarafından geliştirildi. Plazma iki eğik elektrot arasında yanma ile oluşur. Plazmanın bir kısmı elektrotlar arasında kalan gaz akımında oluşur. Kolay iyonlaşan alkali elementlerin eklenmesi ile elektrik iletkenliği değiştirilebilir. Akımsız bir plazmadır. Ancak özel düzenekli doğru akım arkı ile oluşturulan bir plazmadır.

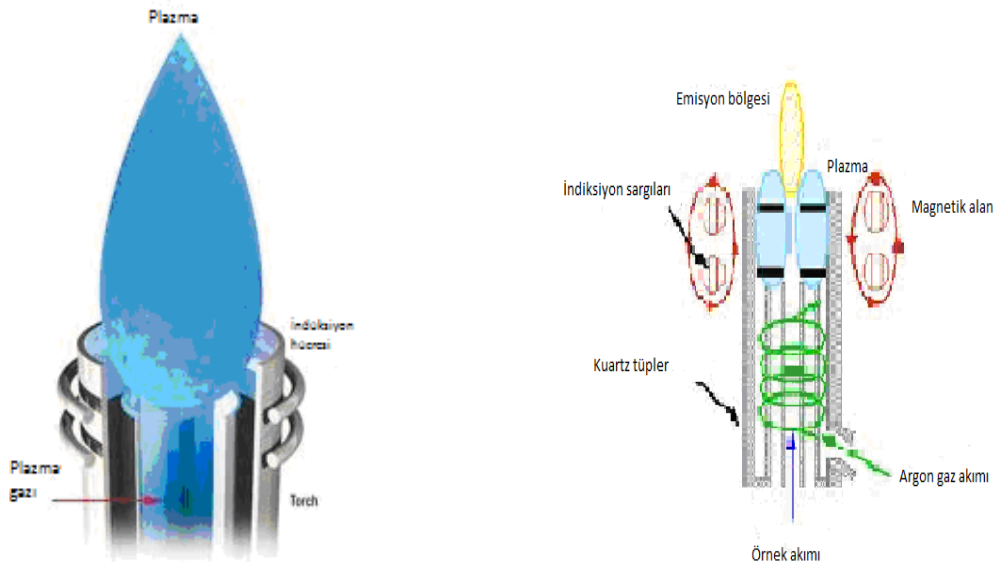
2.8.1.1.2. Mikrodalga Uyarmalı Plazma (MIP)

Bu plazma diğer plazmalardan oldukça farklı bir plazmadır. Oyuk bir ortamdaki Resonatörden değişken alanda bir dalga oluşturulur. Plazma elektrik alanın en yüksek olduğu yerde oluşturulur. Tipik güç 50-200 W ve frekans 2.45 Ghz’dir. Çalışma gazı olarak Ar veya He kullanılır. Düşük basınçta veya normal

basınçta plazma oluşturulabilir. Uyarma sıcaklığı çalışma koşullarına göre 4000-6000 °K ve gaz sıcaklığı 1500- 3000 °K (He’ da yüksek değerler) olup, örnek plazmaya girmeden önce kurutulmalıdır. Çok az örneklerin analizine uygun olup MIP çoklukla gaz kromatografisinde element seçici dedektör olarak kullanılır [46].

2.8.1.1.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

En çok kullanılan plazma türü ICP (Inductively Coupled Plasma) dır. Plazma kation ve anyon içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur. Birçok değişik yöntemle plazma oluşturmak mümkün olmakla birlikte; bu yöntemde plazma, elektromagnetik olarak argon gazının, indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı iç içe geçmiş üç kuvars borudan (torch) yapılmıştır (Şekil 2.5) . Bunların arasından dakikada 10-17 ml argon gazı geçer. En geniş borunun çapı 2.5 cm’dir. Bu borunun üst kısmında suyla soğutulan radyo indüksiyon bobini bulunur. Radyo indüksiyon jeneratörünün gücü 27 veya 41 Mhz de 0.5-2 kw tır. Akan argonun iyonlaşması bir Tesla bobininden kıvılcım ile başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımları ile etkileşir. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 10000 °K e kadar yükselir [45,47].



Şekil 2.5 ICP-OES Tekniğinde plazma oluşumu ve gösterimi

2.8.1.1.4. ICP-OES Cihazı

ICP-OES katı örneklerde element derişimlerinin belirlenmesi için uygun koşullar, çok iyi algılama gücü ve analitlerin belirlenmesi için hızlı ve güvenilir olan yaygın olarak kullanılan çoklu element metodudur.

ICP-OES, birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisi olduğu için ICP-OES birçok araştırma alanında kullanılmaktadır. Çok sayıda örneğin hızlı bir şekilde ölçülmesine olanak tanıdığından çevresel analizler için uygundur ve tercih nedenidir.

ICP-OES' in çevresel analizleri için uygunluğunu gösteren bazı özellikler şunlardır;

1. ICP-OES' in element analizi tekniğı yaklaşık yetmiş değişik kimyasal elementinin yüksek gerilimlerde izlenimlerine imkân sağlar.

2. ICP-OES çoğunlukla bilinen, izlenen metallerin (örneğin, Cu, Cr, Ni ve Zn) belirlenmesinde yeterli hassasiyete sahiptir. Diğer tekniklerden daha çok gözle görülen yüksek performans sağlar. Ti, W, V gibi elementlerin ve bazı ametallerin belirlenmesine de olanak sağlar.

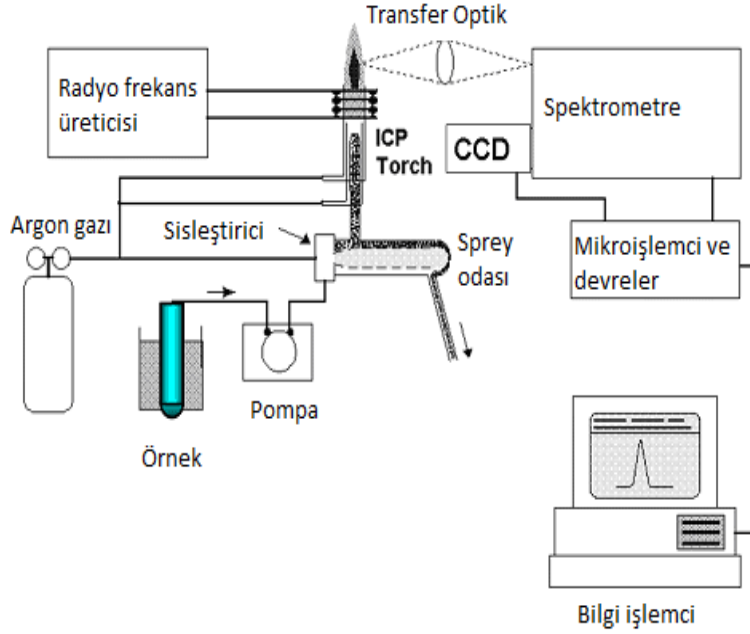
3. Teoride örnekler sıvı, gaz veya katı olarak sunulabilir. Fakat pratikte çoğu örnekler katı veya gaz çözelti değil de sıvı halde elde edilebilir. Gaz örneklerinin ölçümünde As, Se ve Sb gibi gaz halindeki kararlı hidrürler önemli ikincil (yardımcı) tekniktir.

4. ICP-OES oldukça geniş, dinamik, kalibrasyon aralığına sahiptir. Tek bir örnek hazırlanmasıyla yüksek ve düşük ppm seviyelerinde ölçüm yapılabilir.

Numune atomları taşıyıcı argon gazı sayesinde 4000-8000 °K sıcaklığındaki bölgeye ulaşır. Burada 2 ms kalırlar. Bu sıcaklıkta atomlaşma olur. Sıcaklığın bu kadar yüksek olması sonucunda diğer yöntemlerde karşılaşılan kimyasal girişim sorunu ile daha az karşılaşırken iyonlaşma girişimi yok denecek kadar az olur. Plazma sıcaklığı her bölgede aynıdır ve bu nedenle self absorpsiyon ve self dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz.

ICP-OES cihazı; ICP kaynağından oluşan serbest atom ya da iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir element analiz tekniğidir ICP-

OES cihazına ait şematik gösterim Şekil 2.6'de yer almaktadır [46].



Şekil 2.6 ICP-OES Spektrometrisi

2.9. Validasyon

Validasyon; bir cihazın, metodun veya sistemin performansının belirlenen koşullara uygun olduğunu göstermek için yapılan işlemlerdir [48]. Başka bir ifadeyle validasyon; bir cihazın, metodun veya ölçüm sisteminin belirlenen amaca uygun olduğunun test edilerek yazılı kayıtlarla onaylanmasıdır [49].

2.9.1. Metot Validasyonu

Bir ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı delillerle kanıtlanmasıdır [49].

2.9.2. Metot Validasyon Parametreleri

- Doğruluk (Accuracy)
- Kesinlik (Precision)
- Tekrarlanabilirlik (Repeatability)
- Tekrar Gerçekleştirilebilirlik (Reproducibility)
- Duyarlılık (Sensitivity)
- Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD)

- Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)
- Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)
- Ölçüm/Çalışma Aralığı (Working Range)
- Doğrusal Aralık (Linear Range)
- Sağlamlık (Robustness)
- Geri Kazanım (Recovery) [45].

2.9.2.1. Doğruluk (Accuracy)

Ölçülen değerin doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir. Doğruluk nitel bir kavramdır, rakamsal olarak ifade edilemez [50].

2.9.2.2. Kesinlik (Precision)

Ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür ve ölçüm sonuçlarının ortalama değer etrafındaki dağılımını gösterir. Standart sapma veya % RSD olarak ifade edilir [50].

2.9.2.3. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)

Bir metodun; aynı laboratuarda, aynı cihazla, aynı kişi tarafından kısa zaman aralığında yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür [48].

2.9.2.4. Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)

Bir metodun; farklı laboratuvarlarda, farklı cihazla, farklı kişi tarafından, farklı kimyasallar kullanılarak, farklı günlerde yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsü tekrar üretilebilirliği ifade eder [48].

2.9.2.5. Duyarlılık (Sensitivity)

Birim miktar için cihazın vermiş olduğu sinyalin büyüklüğüdür. Bir ölçüm cihazının veya metodunun duyarlılığı o metod veya cihazla yapılacak analizin en düşük tayin sınırını belirler [41].

2.9.2.6. Gözlenebilirlik Sınırı (Limit of Detection, LOD)

Örnekte ölçülebilen fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktardır [41].

2.9.2.7. Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)

Kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişimdir [41].

2.9.2.8. Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)

Metodun, bir karışım veya bir matrixsin içindeki belirli analitleri benzer davranış gösteren diğer bileşimlerin girişimi olmadan belirleme yeteneğini ifade eder [47].

2.9.2.9. Doğrusal Aralık (Linear Range)

Tayin edilebilen en düşük derişimden (LOQ), kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapma gösterdiği (doğrusallık sınırı veya LOL) derişime kadar olan aralığı kapsar [47].

2.9.2.10. Sağlamlık (Robustness)

Metodu uygularken koşullardaki değişimin analiz sonucuna etkisinin ölçüsüdür. Bir metod koşullardaki ufak değişimlerden ne kadar az etkileniyorsa o kadar sağlamdır [47].

2.9.2.11. Geri Kazanım (Recovery)

Analitik metotlar ile her zaman örnekteki analit miktarı tam olarak tayin edilemeyebilir. Geri kazanım, kullanılan metodun analit miktarının tamamını tespit edebilme etkinliğini ifade eden bir büyüklüktür. Geri kazanım üç şekilde yapılabilmektedir:

- 1- Numuneye bilinen miktarda analit eklenerek
- 2- Sertifikalı referans malzeme kullanılarak
- 3- Referans metotla analiz yapıp incelenerek [50].

2.9.3. Validasyon Araçları

Tekrarlanabilirlik için homojen test örneği, doğruluk ve geri kazanım testi için sertifikalı referans madde (aynı matrikste olmalı), kalibrasyon standardı, gerekli kimyasal reaktifler (istenen özelliklerde), test örneğinden analiz amacıyla alınan

kısmı olan örnek, analiz yapana kadar örnek hazırlamak için kullanılan tüm reaktifleri içeren reaktif körü çözeltisi, ölçülen bileşeni içermeyen örnek körü maddeleri gerekir.

2.9.4. Standart Metodun Validasyonu

Laboratuvar kullandığı her metodun valide edilmiş olduğunu yazılı belgelerle kanıtlamak zorundadır. Standart metotlar kullanılıyorsa, standart metodun validasyon sonuçlarının laboratuvarın analiz ihtiyaçlarına uygunluğu doğrulanmalıdır. Laboratuvarın metotta belirtilen performansı sağladığı doğrulanmalıdır. Standart metotta validasyon parametreleri ile ilgili yeterli bilgiler yoksa tam validasyon yapılmalıdır.

2.9.5. Metodun Tekrar Validasyonu

Bir metodun uygulama koşullarında veya kapsamında değişiklik olduğu zaman tekrar validasyonu gerekir. Metot ilk defa valide edilirken metodun sağlamlığı testlerinde metot parametrelerindeki değişikliğin metot performansına etkisi ölçülmeli ve hangi koşullarda yeniden validasyon yapılacağı belirlenmelidir. Metodun uygulama sınırları dışındaki değişiklikler için metodun yeniden valide edilmesi gerekir. Örneğin kolon çalışma sıcaklığı 30-40 °C için validasyon yapılmışsa ve parametre 45 °C olarak uygulanacaksa veya farklı bir matrikste analiz yapılacaksa yeniden validasyon gerekir [48].

3. ÇALIŞMAYLA İLGİLİ KAYNAK ÖZETİ

M. Hamurcu ve arkadaşları (2010) yapmış oldukları çalışmada son zamanlarda ekzos gazları, endüstriyel atıklar ve atık sular gibi birkaç faktör meyvelerin ve bitkilerin yenilebilen kısımları üzerinde ağır metal kirliliğine sebebiyet vermektedir bu amaçla yol kenarlarında yetiştirilen bazı meyvelerde ağır metal kirlilik oranlarının incelemesini yapmışlardır. Ağır metal içerikleri ICP-AES tekniği ile belirlenmiştir. Kurşun (Pb), çinko (Zn) ve bakır (Cu) seviyeleri meyve örneklerinde yüksek seviyelerde bulunmuştur. Buna göre; ortalama bakır seviyesi için 0.05-0.27 mg/kg, krom için 0.18-0,32 mg/kg, nikel için 0.26-0.68 mg/kg, kurşun için 1.54-2.86 mg/kg ve selenyum için 5.42-12.96 mg/kg arasında değiştiğini göstermektedir. Örneklerdeki bakır, kadmiyum ve krom seviyelerinin kirlilik seviyelerine ulaşmadığı görülmektedir [51].

P. Ekholm ve arkadaşları (2007) yapmış olduğu çalışmalarda, tahıl, meyve ve sebze örneklerinde mineral ve eser element miktarındaki değişimi incelenmiştir. Bu amaçla tahıl ürünleri, meyve ve sebzelerdeki kalsiyum, potasyum, magnezyum, fosfor, alüminyum, kobalt, bakır, demir, mangan, nikel, selenyum, çinko, kadmiyum ve kurşun elementlerini 30 yıl önce elde edilen tahıl, meyve ve sebze ürünlerinde ki element içerikleriyle karşılaştırmışlardır. Sonuçta eser elementlerde önemli değişiklikler olmuştur. Eser element içerikleri çoğu durumda 30 yıl önceki değerlerden düşük çıkmıştır. Yalnızca gıdaların selenyum içeriklerinde selenyum takviye edilmiş gübrelerin kullanımı sayesinde artma olmuştur. Mineral element içeriklerinde ise yalnızca potasyumda 30 yıl öncesine oranla önemli bir azalma olmuştur. Sebze gıdalarındaki eser element yoğunluğu son üç yılda azalmıştır. 1970'lerden beri sebze ve meyve tüketiminde artış olmasına rağmen kişi başına günlük mineral elementlerin alımı 2000'lerde 1970'lerdekinden daha düşüktür. Bu durum toprağın durumu, hava şartları, büyüme süresince gübrenin kullanımı ve olgunlaşmaya başlayan bitkinin erken hasat edilmesinden kaynaklanmış olduğu ifade edilmiştir [52].

M.N. Matos-Reyes ve arkadaşları (2010) yapmış olduğu çalışmalarda, antimon, arsenik, selenyum, tellür ve bizmut elementleriyle ilgili mevcut olan bilgiyi arttırmak amacıyla günlük alınan sebze, tahıl ve bakliyat ürünlerinde bu elementlerin miktarlarını incelemişlerdir. Elementlerin miktarları HG-AFS tekniği ile

belirlenmiştir. Örneklerin çözünürleştirilmesi işleminde kuru kül etme metodu kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı (LOD) 0.2-1.7 ng/g değişen aralıkta olduğu ve metodun doğruluğu sertifikalı referans maddenin analiziyle değerlendirilmiştir. Bulunan sonuçlar ve sertifika değerleri arasında iyi bir uyum gözlemlenmiştir. Örneklerde çeşitli seviyelerde bulunan antimon, arsenik, selenyum, tellür ve bizmut sırasıyla 1001, 47, 270, 104 ve 48 ng/g'e kadar gözlenebilme sınırı altında ki değerlerde analiz edilmiştir [53].

H. Altundağ ve arkadaşları (2011) yapmış oldukları çalışmada, bazı kurutulmuş meyve örneklerinde bulunan eser elementlerin (Ba, Pb, Cd, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr ve Fe) seviyelerini incelemişlerdir. Kuru meyve örnekleri yaş yakma, kuru yakma ve mikrodalga yöntemleriyle çözünürleştirildikten sonra eser elementler ICP-OES tekniğiyle belirlenmiştir. Önerilen metodun validasyonu sertifikalı referans maddenin kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş meyve örneklerindeki element derişimleri 0.33-1.77 (Ba), 0.12-0.54 (Cd), 0.25-1.03 (Co), 0.45-2.30 (Cr), 0.43-2.74 (Cu), 0.56-4.87 (Mn), 0.61-2.54 (Ni), 0.40-2.14 (Pb), 2.16-6.54 (Zn), 0.83-12.02 (Al), 11.82-40.80 (Fe) ve 0.16-6.34 (Sr) $\mu\text{g/g}$ 'dır. Analitik parametreler mikrodalga fırında çözünürleştirme yönteminin yaş yakma ve kuru yakma yöntemiyle çözünürleştirme işlemine göre en iyi sonuçlar elde edildiğini göstermektedir. Mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi ICP-OES için doğru, basit ve hızlı bir yöntemdir [54].

K. Bakkali ve arkadaşları (2009) yapmış oldukları çalışmada, sebzelerde mevcut olan eser metallerin (Kadmiyum, Krom, Bakır, Manganez ve Kurşun) belirlenmesi için hızlı ve basit bir metod önermişlerdir. Amaçlanan metodu Akdeniz ülkelerinde çokça tüketilen domates, biber ve soğan sebzelerinde uygulamışlardır. Sebze örnekleri kapalı kap mikrodalga parçalama yöntemiyle çözünürleştirilip eser metaller GFAAS tekniğiyle belirlenmiştir. Metodun doğruluğu NCS ZC85006 Tomato sertifikalı referans maddesinin kullanılmasıyla değerlendirilmiştir [55].

Y. Şahan ve arkadaşları (2007) yapmış oldukları çalışmada, marka, paketleme ve işleme yöntemlerini temel alarak siyah ve yeşil zeytin örneklerindeki Mg, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cd ve Pb metallerini incelemişlerdir. Metallerin derişimleri ICP-MS (İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi) tekniğiyle belirlenmiştir. Zeytin örneklerinde en yoğun metal Mg (125.11 ± 5.02) iken, en az yoğun Co (0.09 ± 0.01) metali olarak tespit edilmiştir. Analizi yapılan tüm metallerin kantitatif düzeyleri güvenli limitler dahilinde bulunmuştur. Bu çalışmadan elde edilen

verilerle, alınan besinlerdeki ağır metaller tahmin edilebilecek ve mevcut olan gıda verilerindeki bilgileri de tamamlayıcı nitelikte olabileceği belirtilmiştir. İki çeşit zeytin örneğindeki Mg, Fe, Zn, Sn ve Pb metal seviyelerinde önemli farklılıklar ($p < 0.05$) vardır. Bu farklılıklar marka, paketleme ve işleme yöntemlerinden kaynaklanmış olabileceği belirtilmiştir [56].

A.A. Momen ve arkadaşları (2006) yapmış oldukları çalışmada, baklagillerdeki temel (Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn) ve toksik (Al, Cd, Pb) elementlerin belirlenmesi için basit ve güvenilir çoklu element metodunu geliştirmişlerdir. Baklagillerdeki temel ve toksik elementler ICP-OES tekniğiyle belirlenmiştir. Bu amaçla, yaş yakma ve kuru kül etme çözünürleştirme yöntemleri ve 4 farklı asit karışımı uygulanmış ve metodun doğruluğu baklagillerin analizleriyle belirlenmiştir. Yaş yakmada $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ve $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, kuru kül etmede ise $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$ asit karışımları ayrı ayrı uygulanmıştır. En iyi sonuçlar yaş yakma işlemiyle çözünürleştirmede $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ asit karışımıyla sağlanmıştır. IAEA-331 ve IAEA-359 sertifika derişimleri ve ölçülen derişimler arasındaki uyum uygulanan analitik metodun uygun olduğunu göstermiştir. Uygulanan metod toksik ve besin elementlerinin ve muhtemelen benzer matrislerin belirlenmesi için uygunluğu belirlenmiştir [57].

I.Rodushkin ve arkadaşları (1999) yapmış oldukları çalışmada iki parçalama yöntemini majör, minör ve eser elementlerinin belirlenmesinde kullanmak için uygulama amaçlı olarak bitki örnekleri kullanılmıştır. Bitki örneklerindeki bu elementler ICP (ICP-AES, ICP-MS) teknikleriyle belirlenmiştir. İlk açık kap parçalama yöntemiyle nitrik asit, ikinci olarak mikrodalga parçalama yöntemiyle nitrik asit ve hidrojen peroksit karışımını kullanmışlardır. Belirlenmiş olan metot; hem gerçek örneklere hem de referans örneklere uygulanmıştır. Tayini yapılan elementler için kantitatif değerlerin uyumlu olduğu görülmüştür. Bitki örneklerinde 30'dan fazla element belirlenmiştir. İlk açık kap parçalama yöntemi ve ICP-AES tekniğiyle K, Ca, Na, Mg, P, S, Al, Fe, Ti, Mn, Zn, Cu, Ba, Sr, As, Pb, Cr, Mo, Ni, Cd, V, Co, ICP-MS tekniğiyle Al, Fe, Ti, Mn, Zn, Cu, Ba, Sr, Rb, Cs, As, Pb, Cr, Mo, Ni, Cd, V, Co, Ce, La, Th, Bi, U, Tl, ikinci olarak mikrodalga parçalama yöntemiyle ve ICP-AES tekniğiyle K, Ca, Na, Mg, P, S, Al, Fe, Ti, Mn, Zn, Cu, Ba, Sr, As, Pb, Cr, Mo, Ni, Cd, V, Co, ICP-MS tekniğiyle ise Al, Fe, Ti, Mn, Zn, Cu, Ba, Sr, Rb, Cs, As, Pb, Cr, Mo, Ni, Cd, V, Co, Ce, La, Th, Bi, U, Tl elementleri belirlemişlerdir [58].

S. A. Mansour ve arkadaşları (2009) yapmış oldukları çalışmada tarım ürünlerini üç farklı türde (sera, organik ve geleneksel üretim) temsil eden hıyar meyvesinde pestisit kalıntısı ve ağır metal analizi yapmışlardır. Organometalik pestisitler (OCPs), heksaklorobenzen (HCB), heptaklor, aldrin, endrin, dieldrin ve o,p-DDT ve bunun yanı sıra organofosfor pestisitler (OPPs), chlorpyrifos-methyl, thiometon ve phorate gibi pestisitler örneklerin çoğunda bulunmuştur. Analizleri yapılan üç farklı çeşit yetiştirilen hıyar örneklerinde Zn, Cu, Mn, Fe, Cd, Pb, Cr, Ni ve Co metalleri belirlenmiştir. Yalnızca Pb ve Cd metalleri örneklerin çoğunda mevcut bulunmuştur. Genellikle, seralarda yetiştirilen hıyarlarda toplam pestisit kalıntısı en yüksek 1.016 mg/kg, sonra organik yetiştirilen salatalık 0.442 mg/kg ve en son geleneksel yöntemlerle üretilmiş olan hıyar örneklerinde ise 0.415 mg/kg bulunmuştur. Üç çeşit hıyarlardaki ağır metal içeriği geleneksel, organik ve seralarda sırasıyla 4.968, 5.350 ve 6.248 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu çalışma günlük yaygın olarak tüketilen hıyar gibi gıda ürünlerindeki toksik maddelerin problemine ışık tutacaktır [59].

M. A. Radwan ve arkadaşları (2006) yapmış oldukları çalışmada çeşitli sebze ve meyvelerde kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), bakır (Cu) ve çinko (Zn) gibi ağır metallerin incelemesini yapmışlardır. Meyve ve sebze örneklerindeki ağır metal içerikleri AAS tekniği ile belirlenmiştir. Bu araştırmanın sonucunda tüm örneklerdeki ortalama değerler sırasıyla kurşun, kadmiyum, bakır ve çinko için 0.01-0.87, 0.01-0.15, 0.83- 18.3 ve 1.36-20.9 mg/kg aralığında değiştiği belirlenmiştir. Kurşun, kadmiyum, bakır ve çinko seviyeleri en yüksek sırasıyla çilek, hıyar, hurma ve ıspanakta bulunmuştur. Bulunan bu ağır metal değerleri farklı bölgelerde yetiştirilen benzer meyve ve sebze örneklerindeki ağır metal içerikleriyle karşılaştırılmıştır. Meyve ve sebzeler için yapılan bu analiz sonucuna göre günlük alınan kurşun, kadmiyum, bakır ve çinko miktarları tespit edilmiştir. Bu çalışmayla elde edilen değerler FAO/WHO tarafından belirlenmiş olan değerlerin altında olduğu bulunmuştur ve tüketici sağlığı için tehlike oluşturmadığı belirlenmiştir [60].

S. S. Mitic ve arkadaşları (2012) yapmış oldukları çalışmada kiraz ve sofralık üzümdeki çeşitli element içeriklerinin incelemesini yapmışlardır. Elementlerin miktarları ICP-OES tekniği ile belirlenmiştir. Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Cd, Co, Pb ve Ni içerikleri tüm örneklerde belirlenmiştir. K, Na, Ca ve Mg içeriklerinin yoğun olduğu, bunun yanında Cu, Fe, Mn ve Zn içeriklerinin ise daha az yoğun olduğu tayin edilmiştir. Cr, Cd, Co, Pb ve Ni <0.1 mg/kg'da iz

elementlerdir. Bu çalışmayla tayini yapılan 13 element arasında K tüm meyvelerde bol olarak bulunan element olduğu tespit edilmiştir. Mangan derişimi ise sofralık üzüm çeşitlerinde en yüksek bulunan elementtir [61].

Z. Feng-Mei ve arkadaşları (2012) yapmış oldukları çalışmada farklı bölgelerde yetiştirilen üzümlerde bulunan mineral madde ve ağır metal içeriklerini incelemişlerdir. Kalsiyum (Ca), kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), potasyum (K), magnezyum (Mg), mangan (Mn), sodyum (Na), nikel (Ni), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) derişimleri ölçülmüştür. Üzüm için minör ve ağır metal seviyeleri 5.68-15.11 mg/kg Cr, 6.56-19.85 mg/kg Cu, 96.79-172.15 mg/kg Fe, 6.54-25.23 mg/kg Mn, 3.70-5.89 mg/kg Ni, 0-1.64 mg/kg Pb, 4.29-13.44 mg/kg Zn arasında olduğu belirlenmiştir. K derişimi içeriği 7622-15276 mg/kg ve Na derişimi 8932-54343 mg/kg arasında değiştiği görülmüştür [62].

S. Khan ve arkadaşları (2008) yapmış oldukları çalışmada atık sularla sulanarak kirlenmiş topraklarda yetiştirilen gıda ürünlerindeki ağır metallerin (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) insan sağlığına zararlarını incelemişlerdir. Sonuçlar göstermiştir ki atık sularla sulanmış kirli topraklarda önemli ölçüde ağır metal birikimi olduğu görülmüştür. Atık sularla sulanmış topraklarda büyüyen bitkilerdeki ağır metal derişimi referans topraklarda yetişen bitkilerdekinden daha yüksek ($P \leq 0.001$) çıkmıştır ve WHO tarafından belirlenen sınırları aşmıştır [63].

E. S. Çetin ve arkadaşları (2011) yapmış oldukları çalışmada 10 farklı üzüm çeşidinden elde edilen üzüm meyve saplarının kimyasal bileşimlerini incelemişlerdir. Toplam polifenol, flavanol ve flavonollerin belirlenmesi için üzüm meyve sapları ve dalları spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Kafeik asit, kateşin, p-kumarik asit, epikateşin, gallik asit, luteolin ve trans-rezveratrolde oluşan üzüm saplarındaki polifenoller HPLC ile belirlenmiştir. Anthron metodu toplam karbonhidrat içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır. K, P, Ca, Fe, Mg ve Zn gibi mineraller ICP-OES ile belirlenmiştir. Sonuçlar üzümlerdeki tarımsal atık olarak bilinen üzüm meyve saplarının polifenol, mineral, karbonhidrat ve protein kaynağı açısından önemli olduğunu göstermektedir. Bu nedenle üzüm meyvelerinin saplarının kolaylıkla ulaşabileceğimiz besin takviyesi ve doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir [64].

F. C. Bressy ve arkadaşları (2012) yapmış oldukları çalışmada 15 elementin derişimini (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Sn, Sr, V ve Zn) farklı olgunlaşma aşamasındaki üç çeşit domates çeşidinde incelemişlerdir. Örnekler

mikrodalga destekli parçalama sistemiyle çözünürleştirilip elementler ICP-OES ve ICP-MS tekniğiyle belirlenmiştir. Parçalama verimi eser element geri kazanımı ve kalıntı karbon içeriği göz önünde tutularak değerlendirilmiştir. Domates örneklerini çözünürleştirmek için seyreltik nitrik asit çözeltisi kullanılmıştır. Bunu derişik nitrik asit çözeltisi kullanılan başka bir prosedürle karşılaştırdıkları zaman kalıntı karbon içeriğinde önemli bir azalma olduğu görülmüştür. Belirlenmiş olan metod hem gerçek hem de referans örneklere uygulanmıştır. Geliştirilen analitik metodun benzer matrislerdeki eser element içeriklerinin belirlenmesi için uygun olduğu belirtilmiştir. Metodun tamamında tayin sınırı, doğruluk, kesinlik gibi analitik parametreler istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Ölçülmüş olan eser element derişimleri geleneksel ve organik üretimdeki farkı belirlemek için kullanılmıştır. Yetiştirme türüne göre organik olarak yetiştirilen domatesler geleneksel olarak yetiştirilen domateslerle karşılaştırıldığı zaman daha az kirlilik ve yüksek seviyede mikrobesein bulunmuştur [65].

I. J. Cindric ve arkadaşları (2012) yapmış oldukları çalışmada kiraz meyvesinde var olan major ve minör elementleri incelemişlerdir. Örnekler mikrodalga destekli parçalama yöntemiyle çözünürleştirilip daha sonra elementler ICP-AES tekniğiyle belirlenmiştir. ICP-AES metodu kirazda seçilmiş elementlerin belirlenmesi için optimize ve valide edilmiştir. Spiking deneyleri aracılığıyla tahmin edilen metodun doğruluğu yeterlidir. Tüm meyvede (A), mesokarp (B), tohum (C) ve kiraz meyve suları mikrodalga destekli parçalama yöntemiyle çözünürleştirildikten sonra elde edilen geri kazanımları sırasıyla % 84-123, %74-115, % 82-124 ve % 83-116 olarak elde edilmiştir. Mikrodalga destekli parçalama yöntemiyle çözünürleştirilen kiraz örnekleri tüm meyve sularındaki Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb ve Sr içerikleri tayin sınırının altında bulunmuştur (0.06, 0.07, 0.07, 0.006, 0.01, 0.042, 0.056, 0.04 ve 0.009 µg/L sırasıyla). Toksik elementler konusunda Cu ve Pb tüm kiraz örneklerinde 4µg/g' altında bulunmuştur, Cr ve Cd ise bulunamamıştır. Tüm meyve örnekleri (A) ve tohum (C) örneklerindeki elementlerin çoğunun derişimlerinin büyüklük sırası benzer bulunmuştur. Yani; B: 2.52-6.0, Ca: 2074.4-3971.8, Cu: 2.4-2.4. Minör elementlerin Fe: 0.135, Ni: 0.163, Zn: 0.828, Na: 11.3, Ca: 51.7, Mg: 94.3 ve K: 1326mg/l olarak bulunmuştur [66].

M. Hakala ve arkadaşları (2003) yapmış oldukları çalışmada geleneksel yetiştiricilikte elde edilen 6, organik yetiştiricilikte elde edilen 3 çilek çeşidinin mineral madde içeriklerini incelemişlerdir. Meyvelerin mineral içeriği çeşitlere ve

uygulamalara göre fazla değişmemekle birlikte organik yetiştiricilikteki çeşitlerin mineral içerikleri geleneksel yetiştiriciliğe göre daha değişken bulunmuştur. ilek meyvelerinin özellikle potasyum (1.55-2.53 mg/g), magnezyum (0.11-0.23 mg/g) ve kalsiyum (0.16-0.29 mg/g) bakımından zengin olduğunu belirten araştırmacılar manganın 1.19-7.11 mg/kg, demirin 2.01-6.23 arasında değiştiğini, kurşun miktarının genel de 0.004 mg/kg (limit değeri) , kadmiyum içeriğinin ise 0.016 mg/kg'ın altında olduğunu tespit etmişlerdir [67].

M. Akbulut ve ark. (2006) yapmış oldukları çalışmada aynı bölgeden topladıkları 4 farklı ilek (Gkal 1, Gkal 2, Maraline ve F.vescal) ve farklı bölgeden toplanan 1 ilek eşidinin (Fragaria Arten) fitokimyasal özellikleri, antioksidan kapasitesi, mineral madde içeriklerini incelemişlerdir. ileklerde en yüksek antosiyanin miktarı 273.89 mg/kg ile F Arten'den bulunurken en düşük değer 96.86 mg/kg ile Gökalp 1 bulunmuştur. Askorbik asit ve fenolik madde bakımından da zengin olan çileklerin içerisinde en yüksek askorbik asit miktarını 75.47 mg/100g ile F.vesca (Dağ ileği)'da belirlemişlerdir. Toplam fenolik madde içerikleri ise Gkalp1 955.14 mg/kg, F.Arten 3579.42 mg/kg olarak bulunmuştur. Antioksidan kapasitesi bakımından da zengin olan çileklerin içerisinde en yüksek antioksidan kapasiteye sahip ilek çeşidini F.Arten olarak tespit etmişlerdir. Meyveler mineral içerikleri bakımından da zengin olup en yüksek mineral maddeler sırasıyla K, P, Ca, Mg, Na ve Fe olarak belirlemişlerdir [68].

R. Hemphill ve ark. (1992) yapmış oldukları çalışmada olgun ilek meyvesinin yaklaşık % 90'ının su ve % 10'unun suda çözünebilir kuru madde miktarı ile insan sağlığı ve beslenmesinde önemli bir yer tutmakta olduğunu belirtmişlerdir. Taze ilek meyvesinde toplamda 70 mg/g karbonhidrat, 6 mg/g protein, 4 mg/g yağ, 0.14 mg/g kalsiyum, 0.10 mg/g magnezyum, 0.19 mg/g fosfor, 1.66 mg/g potasyum bulunduğunu, çinko, mangan ve bakır içeriğinin ise 5 mg/kg'ın altında olduğunu belirlemişlerdir [69].

A. Duran ve ark. (2008) yapmış oldukları çalışmada 9 farklı kuru meyve örneklerini, yaş ve kuru yakma yöntemleriyle znrleştirdikten sonra eser element içeriklerini alevli atomik absorpsiyon spektrometri tekniğiyle belirlemişlerdir. Örneklerdeki eser element içerikleri bakır, nikel, kurşun, demir, mangan, kobalt, krom ve kadmiyum için sırasıyla; 1.68-4.52, 0.6-9.4, 5.5-12.4, 6.76-64.1, 4.74-25.5, 0.2-1.78, 0.8-6.17 ve 0.1-0.81 g/g belirlenmiştir. En yüksek bakır içeriği siyah zmde 4.52 g/g, en yüksek nikel içeriği siyah erikte 9.4 g/g, en yüksek kurşun

içeriği kayısıda 12.4 µg/g, en yüksek demir içeriği kayısıda 64.1 µg/g, en yüksek mangan içeriği kuşburnunda 25.5 µg/g, en yüksek kobalt içeriği beyaz dutta 1.81 µg/g, en yüksek krom içeriği erikde 6.17 µg/g, ve en yüksek kadmiyum içeriği kuşburnu ve kayısıda 0.8 µg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır [70].

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyalin Hazırlanması

Örneklemede en önemli basamak, analiz için örneklerin seçilmesi ve toplanması basamağıdır. Eğer örnekler uygun olmayan bir şekilde toplanmış ve yanlış hazırlama işlemlerine tabi tutulmuşsa bunlar analiz sonucuna direkt olarak etki edeceğinden bu basamakların doğru şekilde uygulanması bir analiz için önemlidir.

Örnek alındıktan sonra fiziksel ve kimyasal yapısında bir değişme olmaksızın laboratuara alınmalı ve analize kadar uygun koşullarda muhafaza edilmelidir.

Örneklemede diğer önemli basamak ise laboratuara getirilen örnekler içinden bu örnek topluluğunu temsil edebilecek olan örneğin hazırlanması işlemi yapılır. Dolayısıyla örnek hazırlama basamağı bir analizin en önemli basamağı olduğu kabul edilir.

Bu çalışmada materyal olarak, Malatya yöresinde yetiştirilen bazı kırmızı renkli meyvelerden; çilek, kiraz ve üzüm seçilmiştir. Malatya İli Kale İlçesi Şişman Köyünde çilek çeşidi, Arapgir ilçesinde siyah Köhnü üzümü ve Yeşilyurt ilçesinde Dalbastı kiraz meyvesi hasat dönemlerinde temin edilmiştir. Tüm meyveler yetiştirilme dönemlerinde farklı pestisitlerle işlem görmüş olarak yetiştirilmeleri dikkate alınarak bu merkezlerden toplanmıştır. Her üç meyvenin yanında bu meyvelere ait yaprak ve aynı dönemde her bahçeden toprak örneği de alınmıştır.

Meyve, yaprak ve toprak örnekleri Çizelge 3.1’de belirtilen tarihlerde belirtilen ilçelerimizdeki bahçelerden toplanmıştır. Örnekleme yapılırken; alınan numunelerin, analizi yapılacak olan çeşidin bütününi temsil edecek şekilde olmasına dikkat edilmiştir.

Bu çalışmada üzüm, kiraz ve çilek meyvelerinin tarımsal ilaçlama yapılmış (pestisid uygulanmış) kendilerini temsil eden on ayrı ağaçtan uygun örnekleme yapılarak toplanmıştır. Bu ağaçlardan yaprak ve her bir ağacın altından toprak örnekleri tüm ağaçları ve bahçeyi temsil edecek şekilde toplanmıştır. Örnekleme işlemi kirazlar Haziran, çilek Mayıs ve üzüm Eylül aylarında, toprak ve yapraklarıyla beraber toplanmıştır. Çalışmada kullanılan meyve, yaprak ve toprak örneklerinin hasat tarihleri ve meyve çeşitleri Çizelge 3.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1 Hasatı yapılan meyve çeşitleri, yaprak ve topraklar ve hasat tarihleri

	Kiraz			Çilek			Üzüm		
	Meyve	Yaprak	Toprak	Meyve	Yaprak	Toprak	Meyve	Yaprak	Toprak
Hasat Tarihleri	12.06.11	12.06.11	12.06.11	02.05.11	02.05.11	02.05.11	15.09.11	15.09.11	15.09.11

Bütün çalışmalar süresince belirlenen örneklerin kullanılabilmesi için uygun şekilde saklanması gerekmektedir. Bu amaçla bütün meyve örnekleri liyofilize (dondurarak kurutma) edilmiş ve analiz için saklamıştır.

Liyofilizasyon işlemi için toplanan üzüm, çilek ve kiraz meyve, toprak ve yaprak örnekleri, laboratuara getirilip, ayrı ayrı karıştırılmak suretiyle homojen hale gelmesine çalışılmıştır. Kırmızı meyve ve yaprak örnekleri, soğuk saf su ile yıkanarak, örneklerin üzerlerindeki toprak, pestisit ve diğer kalıntılardan temizlenmiştir. Daha sonra meyvelerin içinden çekirdekleri çıkartılarak daha küçük parçacıklar halinde doğranmıştır. Örneklerde bulunan nemin; saklanma ve analiz edilmesi aşamasında sürekli sorun oluşturmaması için; meyvedeki nem uzaklaştırılmıştır. Analiz için kullanılacak tüm örnekler, liyofilize edildikten sonra paslanmaz çelikten imal edilmiş olan değirmende toz haline gelene kadar öğütülmüştür. Kurutulduktan sonra öğütülen tüm örnekler, polietilen kaplara alınarak numaralandırılmış ve sonra, -4 C°'de muhafaza edilmiştir. Yaprak örnekleri ise laboratuarda gölgede kurutulduktan sonra, toprak örnekleri ile değirmende öğütülmüştür. Tüm örnekler çözünürleştirme işlemlerinden önce, bu örnekler için nem tayini yaprak örnekleri sapları ile, meyve örnekleri ise saplarından ayrılarak kurutulup (60-65 °C), öğütülerek analize hazır hale getirilmiştir. Analiz sonuçları, elde edilen bu nem miktarları dikkate alınarak hesaplanmıştır.

4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

4.2.1.Element Analizinde Kullanılan Stok ve Çalışma Standartlarının Hazırlanması

Yapılan çalışmada ICP-OES ile toplam element tayininde kalibrasyon amacıyla sulu kalibrasyon çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltiler; 1000 mg/L derişimindeki ICP-OES stok multielement çözeltisi (Merck 11575149 ve Merck 22114172 Germany) Millipore-Q saf su sisteminden elde edilen yüksek saflıktaki su ile seyreltilerek elementlere göre farklı kalibrasyonlar için 0.01 – 0.05 – 0.10 – 0.20 – 0.50 – 1.00 – 2.00 – 5.00 – 10.0 – 20.0- 50.0- 100.0 mg/L derişimler de olacak şekilde hazırlanmıştır.

4.2.2. Standart Referans Materyaller

Toplam element analizi için; çözünürleştirme işlemlerinin kontrolünü sağlamak amacıyla sertifikalı referans materyal kullanılmıştır. Bunlar NIST 1547 Standart Şeftali Yaprağı, IAEA 359 Standart Kabak ve NCS DC 73319 Toprak materyalleridir. Bu referans materyallerin element içerikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Referans materyallerin element içerikleri

NIST 1547 şeftali yaprağı		IAEA 359 kabak		Toprak NCS DC 73319	
Element	Derişim (mg/1000g)	Element	Derişim (mg/1000g)	Element	Derişim (mg/1000g)
Al	249±80	Ba	11.00±0.50	Ba	590±32
As	0.060±0.018	Cu	5.67±0.18	Cd	4.3±0.4
Ba	124±40	Fe	148.00±3.90	Cr	62.0±4.0
Zn	17.90±0.40	K	32500±690	Cu	21.0±2.0
Cd	0.026±0.003	Mg	2160±50	Mn	1760±63
Cu	3.70±0.40	Mn	31.9±0.60	Zn	680±25
Fe	218±14	Sr	49.20±1.40	Se	0.14±0.03
Mn	98±30	Zn	38.60±0.70	Sr	155.0±7.0
Ni	0.69±0.09			Ni	20.4±1.8
Na	24±20			As	34.0±4.0

4.2.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada element analizi için çözünürleştirme amaçlı kullanılan asitler ve özellikleri Çizelge 3.3 'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Çözünürleştirme amaçlı kullanılan asitler ve özellikleri

Asit	%	Yoğunluk (g/mL)	Molekül ağırlığı (g/mol)	Merck no
HCl (ekstra saf)	37	1.19	36.5	1.00317
HClO ₄ (ekstra saf)	70-72	1.68	100.46	1.00519
H ₂ SO ₄ (ekstra saf)	95-98	1.84	98.08	1.00713
HNO ₃ (ekstra saf)	65	1.41	63.01	1.00443
H ₂ O ₂ (ekstra saf)	33	1.33	34.01	1.00531

4.3.Çalışmada Kullanılan Aletler

4.3.1. Mikrodalga Enerjisi ile Çözünürleştirme

Bir analiz tekniğinde kullanım kolaylığı, doğruluk ve kesinlik, bir sonraki örnekle arasındaki olabilecek kirlenme, sistemden örneklerin geri kazanım etkileri, organik materyalin yükseltgenme etkisi, inorganik materyallerin parçalanma/çözünebilirlik etkileri dikkate alındığında büyük avantajlar sağlamaktadır. Mikrodalga enerjisi ile çözünürleştirme diğer parçalama tekniklerine göre daha kontrollü, etkili, hızlı ve pratik olduğundan günümüzde oldukça popülerlik kazanmıştır. Meyve, yaprak ve toprak örneklerinin çözünürleştirilmesi için CEM Mars 500 sistemi kullanılmıştır. Cihazın genel gösterimi ve çalışma düzeni Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Mikrodalga enerjisi ile çözünürleştirme fırını

4.3.2. ICP-OES Cihazı ve Çalışma Koşulları

Çizelge 3. 4 ICP-OES ile yapılan element tayinindeki analiz parametreleri

Cihaz	Varian 725-ES ICP/OES	
Dedektör	CCD	
RF jeneratörü	40 MHz	
Pompa Hızı	2 mL/dk	
Güç (W)	1300	
Gaz akış oranı (l/dk)	Plazma Gazı	15
	Yardımcı Gaz	0.5
	Sisleştirici Gaz	0.8
Örnek akış oranı (mL/dk)	2	
Hamlaç (Torch)	Dikey	
Oto örnekleyici	AS 90 Plus	
Okuma süresi (s)	5	
Gecikme süresi (s)	60	
Yıkama süresi (s)	15	

4.3.3. Çalışmada Kullanılan Diğer Yardımcı Aletler

- Deiyonize su sistemi (Millipore Milli-Q Water Purification System)
- Değirmen (Model M 20 Country of OR:DU, IKA, Labour Technic)
- Etüv (Nüve EN-500)
- Terazı (Gec-Avery VA-304, seri no: 940689)
- Mikropipet (Brand)
- Mikrodalga çözünürleştirme sistemi (CEM Mars 500)
- Liyofilizasyon cihazı (Armfield, England)

5. METODLARIN UYGULANMASI

5.1. Yöntem

Hasat döneminde toplanmış kiraz, çilek, üzüm meyveleri ve bu meyvelerin yetiştirildiği bitkilere ait yaprak ve toprak örneklerinde toplam element içeriklerinin tayini için uygulanan yöntemler aşağıda kısaca belirtilmiştir.

- Elde edilen tüm örneklerden meyveler liyofilize edildikten sonra, yapraklar da uygun şekilde kurutulduktan sonra paslanmaz çelikten imal edilmiş olan değirmende toz haline gelene kadar öğütülmüştür.
- Farklı hasat dönemlerine göre toplanmış tüm meyve, yaprak ve toprak örneklerinin nem tayinleri analize başlanmadan önce yapılmıştır.
- Çalışma yapılan bahçe topraklarının toplam mineral içerikleri toprağın farklı derinliklerden alınmayıp sadece toprağın 10 cm'lik üst kısımlarından alınan örnekler incelenmiştir.
- Topraklar, yapraklar ve meyveler tüm bahçeyi ve numune alınan tüm ağaçları temsil edecek şekilde toplanmıştır.
- Öğütülen örnekler 3 saat boyunca 100-105 °C'de kurutulmuştur.
- Kurutulan örnekler temiz polietilen kaplara alınarak numaralandırıldı ve çözünürleştirme işlemlerinden önce bu örnekler tekrar 103 °C'de 3 saat kurutulduktan sonra tartım alınmıştır.
- Toplam element analizi için; mikrodalga ile çözünürleştirme koşulları sertifikalı referans materyal ile optimize edildikten sonra belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda meyve, toprak ve yaprak örnekleri çözünürleştirilerek, toplam element içerikleri ICP-OES ile tayin edilmiştir.
- Çözünürleştirilen örnekler belli hacimlere tamamlandıktan sonra polietilen kaplarda saklanmıştır.
- Çözünürleştirme performansını ve uygulanan metodun doğruluğunu kontrol etmek için farklı asit karışımları hazırlanarak aynı mikrodalga çözünürleştirme koşullarında çözünürleştirilmiş olan NIST 1547 Standart Şeftali Yaprığı, IAEA 359 Standart Kabak ve NCS DC 73319 toprak

standardı sertifikalı referans maddelerin sertifika değerleriyle karşılaştırılarak optimum çözünürleştirme parametreleri ve asit karışımları belirlenmiştir.

- Tüm elementlerin tayini için ICP-OES tekniği kullanılmıştır.

5.2. Meyve Örneklerinin Liyofilizasyonu (Dondurarak Kurutma)

Liyofilizasyon için; parçalanmış meyve (kiraz, çilek, üzüm) örnekleri sıvı azot içine daldırılarak, hızlı bir şekilde dondurulmuştur. Dondurulan örnekler alüminyum folyo üzerine ince bir tabaka halinde hızlıca yayılmış ve kurutucunun tepsilerine yerleştirilmiştir. Tepsilerdeki örnek kalınlığının da en fazla 1 cm olmasına, örneklerin tepsilere düzgün yayılmasına dikkat edilmiştir. Freze-drier cihazına (Armfield, England) konulmuş ve 5 mmHg basınç ve -50 °C şartlarında kurutulmuştur. Kurutma işlemi için örnekler kurutucuda en az 21 saat tutulmuştur. Tamamen dondurarak kurutulmuş örnek, Waring-blender'da parçalanarak un kıvamında ve büyüklüğünde meyve örnekleri elde edilmiştir. Çilek meyvesinde şeker oranı fazla olduğu için hem kurutma ve hem de öğütme sırasında tamamen toz örnekler elde edilememiştir. Bu toz örnekler kapaklı plastik kaplarda ≤ -10 °C'de saklanmıştır.

5.3. Örneklerde Nem Tayini

Gıdalarda nem tayini oldukça önemli bir parametredir. Meyve örnekleri liyofilize edilerek kurutulsa da, örnekler içindeki nem tamamen uzaklaştırılamamaktadır. Meyve, yaprak ve toprak örneklerinde nem tayini için, petri kaplarının içerisine 4-5 g homojen hale getirilmiş örnekten tartılarak alınmış ve etüve yerleştirilmiştir. Etüvün sıcaklığı yavaş yavaş 103 ± 2 °C'a getirilerek 3-4 saat sonunda, kurutma kapları desikatöre alınmış ve soğuması beklenmiştir. Daha sonra tartılan örneklerde % nem miktarları hesaplanmıştır.

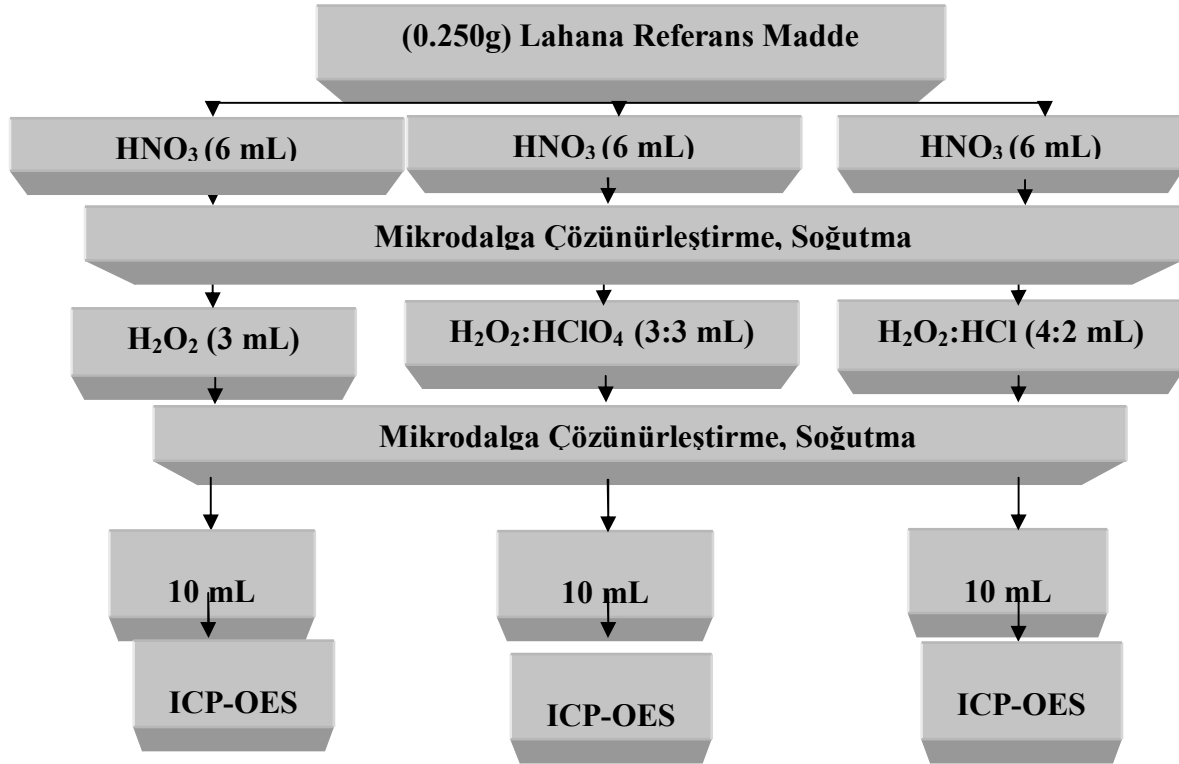
5.4. Örneklerde Önemli Makro ve Mikro Elementlerin Tayini

5.4.1. Mikrodalga ile Çözünürleştirme İşlemi ile Örnek Hazırlama Basamağı

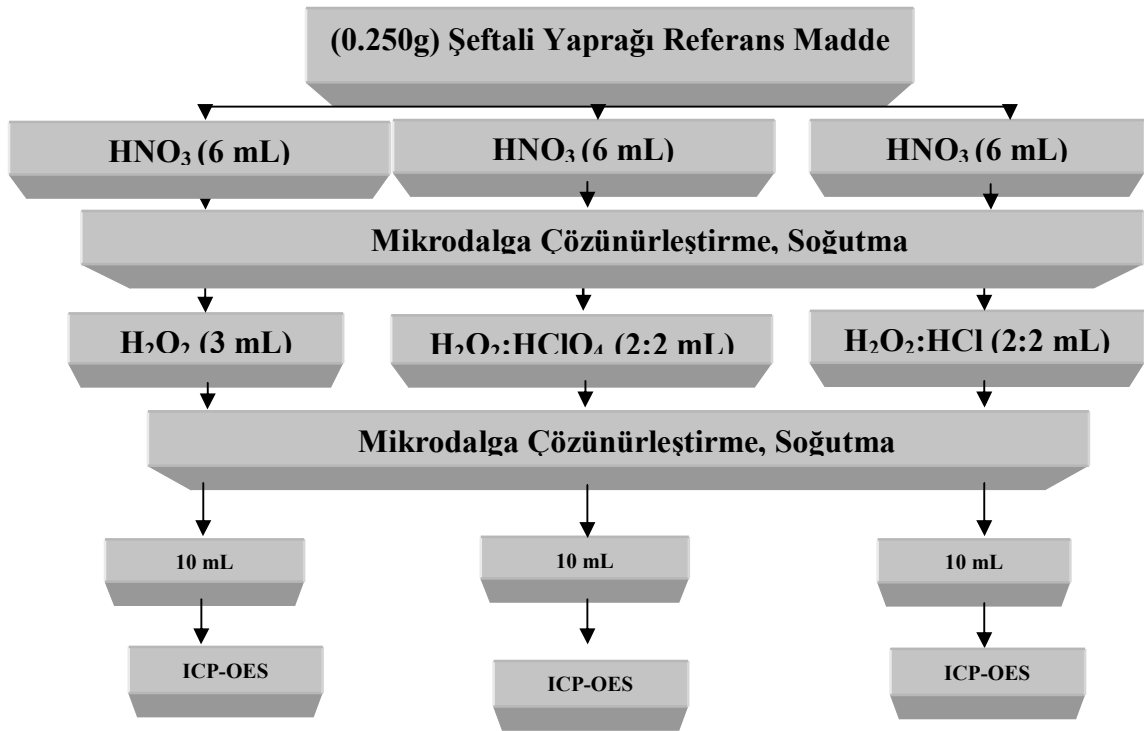
Kolay uygulanır olması, kısa sürede çözünürleştirme sağlaması ve element kayıplarını en aza indirmesinden dolayı, örnekler mikrodalga ile çözünürleştirme yöntemi uygulanmıştır. H₂SO₄, HNO₃, H₂O₂, HClO₄, HCl asitleri ve bunların farklı

karışımları çözünürleştirme için kullanılmıştır. En uygun çözünürleştirme koşullarının belirlenmesi ve kayıpların kontrolü için, NIST 1547 Şeftali Yaprağı, IAEA 359 Lahana ve Toprak NCS DC 73319 Referans materyalleri kullanılmıştır. Yapılan çözünürleştirme için uygulanan işlem basamakları ve parametreler Şekil 4.1., 4.2., 4.3.'de verilmiştir. Çözünürleştirme için 3 referans maddesi ve her farklı referans madde için ise 3 farklı asit karışımları kullanılmış ve tayin edilen elementlerin değerleri mg/kg olarak Çizelge 5.2 'de verilmiştir.

Her referans örnek için oluşturulan optimizasyon parametrelerinden sonra; elde edilen optimum koşullar; gerçek meyve, toprak ve yaprak örneklerine de Şekil 4.4, 4.5 'de gösterildiği gibi uygulanmıştır.

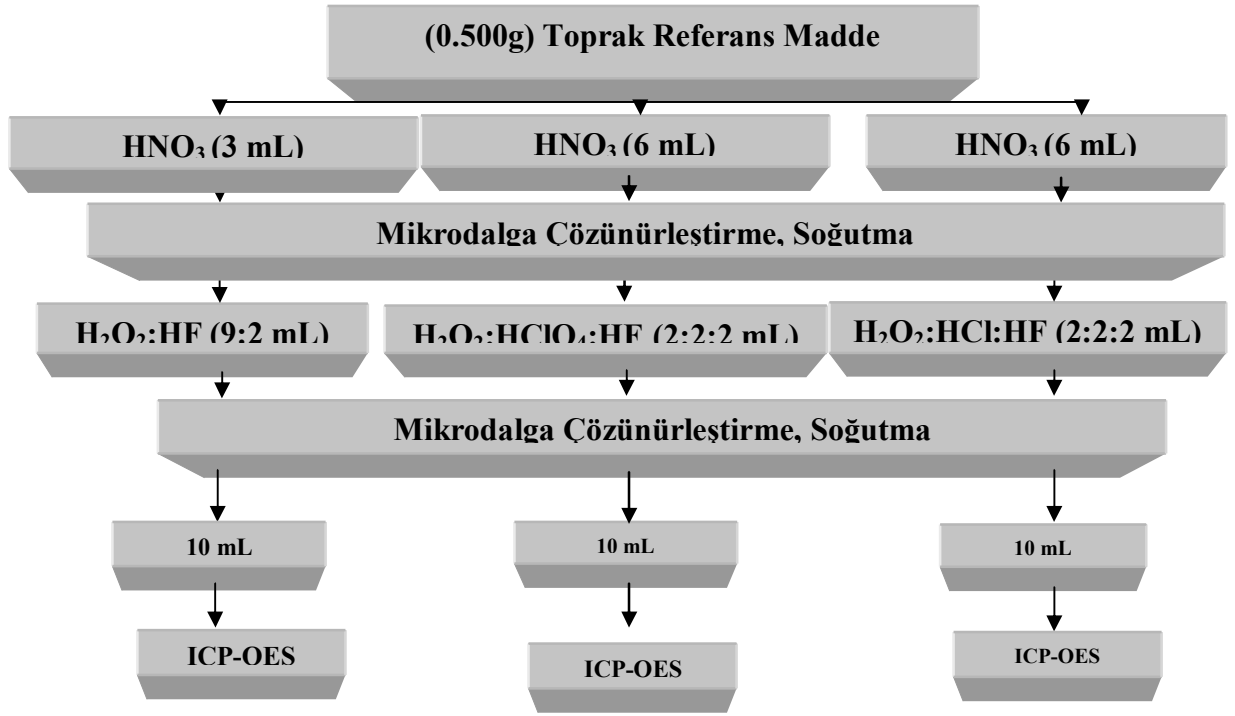


Şekil 4.1. Sertifikalı lahana referans maddesinin mikrodalga ile çözünürleştirme işlem basamakları



Şekil 4.2. Sertifikalı şeftali yaprağı referans maddesinin mikrodalga ile çözünürleştirme işlem basamakları

Meyve ve yaprak referans örnekleri için ise; 0.250 g referans alınarak 6 mL HNO₃ eklendikten sonra çözünürleştirme işleminin ilk aşaması yapıldı ve ardından ikinci aşamada ise her yöntem için sırasıyla; 3 mL H₂O₂, 2:2 H₂O₂:HClO₄, 2:2 H₂O₂:HCl eklendi. Her asit eklenmesi işlemini takiben yapılan mikrodalga ile çözünürleştirme uygulamasından sonra buz dolu kaplarda soğutma işlemi yapıldı. Elde edilen çözeltilerin son hacimleri saf su ile 10 mL'ye seyreltildi ve ICP-OES ile çoklu element tayini yapıldı.



Şekil 4.3. Toprak referans maddesinin mikrodalga ile çözünürleştirme işlem basamakları

Bu amaçla kurutulmuş toprak referans madde örneğinden 0,500 g alınarak mikrodalga çözünürleştirme kapları içerisine konulmuştur. Örnekler üzerine 3 mL HNO_3 eklendikten sonra, tabloda belirtilen basınç ve süre programları uygulanmıştır. Ön çözünürleştirilmesi sağlanan örnekler 9:2 mL HCl:HF eklenerek ikinci bir çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Diğer yöntemlerde ise her yöntem için sırasıyla; $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HClO}_4:\text{HF}$ (2:2:2 mL) ve $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl:HF}$ (2:2:2 mL) eklenmiştir (Şekil 4.3).

Referans materyaller için uygulanan mikrodalga çözünürleştirme sistemindeki; enerji, süre, sıcaklık gibi parametreler Çizelge 4.1, 4.2, 4.3 de verilmiştir. Referans materyallerle belirlenen optimum çözünürleştirme koşulları; gerçek meyve, yaprak ve toprak örneklerine de uygulanmış ve örneklerdeki toplam element içerikleri ICP-OES ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 Toprak için mikrodalga çözünürleştirme koşulları

Basamak	Enerji (W)	%	Geçiş Zamanı(dk)	Sıcaklık(°C)	Bekletme Zamanı(dk)
1	800	100	5	160	20
2	800	100	5	160	20
3	1600	100	5	230	20
4	1600	100	5	230	20

Çizelge 4.2. Yaprak için mikrodalga çözünürleştirme koşulları

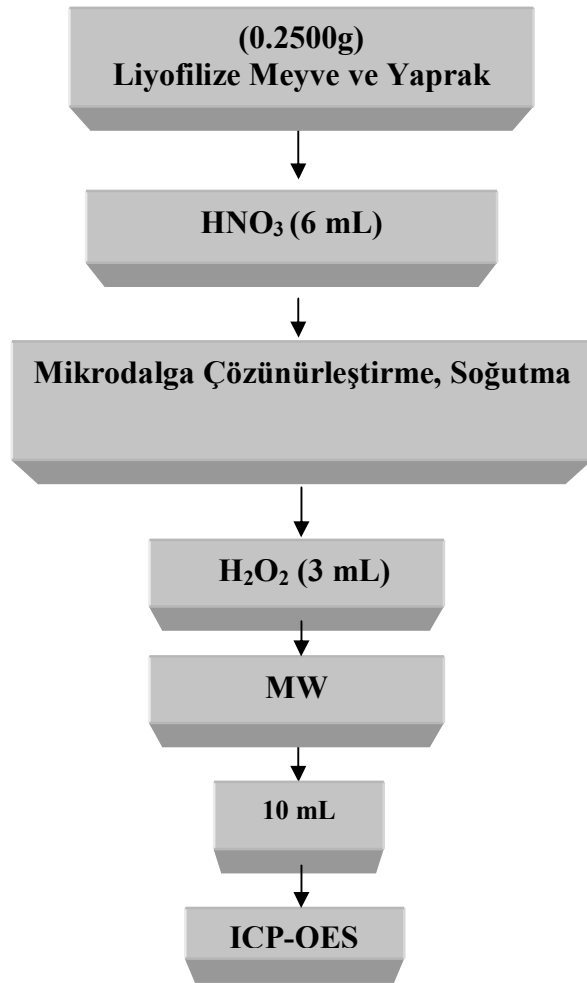
Basamak	Enerji (W)	%	Geçiş zamanı (dk)	Sıcaklık(°C)	Bekletme Zamanı(dk)
1	400	100	5	150	10
2	800	100	10	190	10
3	1600	100	5	200	10

Çizelge 4.3. Meyve için mikrodalga çözünürleştirme koşulları

Basamak	Enerji (W)	%	Geçiş Zamanı(dk)	Sıcaklık(°C)	Bekletme Zamanı(dk)
1	400	100	5	160	5
2	400	100	5	160	5
3	800	100	5	230	5
4	800	100	5	230	10
5	400	100	5	200	10

5.4.2. Uygun Çözünürleştirme Koşullarının Meyve, Yaprak ve Toprak Örneklerine Uygulanması

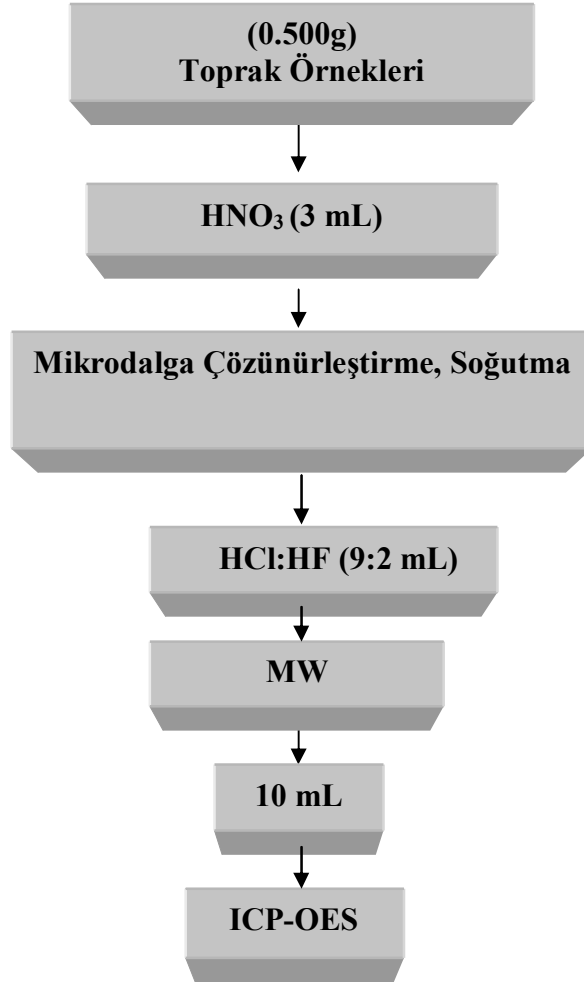
Meyve ve yaprak örnekleri için en uygun çözünürleştirme koşulu HNO_3 : H_2O_2 (6:3 mL) karışımı ile sağlanmış ve meyve ve yaprak numunelerinde toplam element analizi için, hasat dönemlerinde toplanmış tüm meyve ve yaprak örneklerinin çözünürleştirilmesinde uygulanan işlemler Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Meyve ve yaprak numuneleri için mikrodalga çözünürleştirme işlem basamakları

Sertifikalı yaprak ve sebze referans materyallerle elde edilen optimum mikrodalga çözünürleştirme koşullarda meyve ve yaprak örnekleri de çözünürleştirildikten sonra elde edilen son çözeltiler ICP-OES tayin yöntemi

kullanılarak ilçelerimizden toplanmış gerçek örneklerdeki mineral içerikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.4)



Şekil 4.5. Toprak numuneleri için mikrodalga çözünürleştirme işlem basamakları

Sertifikalı toprak referans materyalleri ile elde edilen optimum mikrodalga çözünürleştirme koşullarında toprak örnekleri de çözünürleştirildikten sonra elde edilen son çözeltiler ICP-OES tayin yöntemi kullanılarak ilçelerimizden toplanmış gerçek örneklerdeki mineral içerikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.5)

Çözünürleştirilen tüm referans madde ve gerçek meyve, yaprak ve toprak örneklerinden elde edilen çözeltilerde bulunan element derişimleri ICP-OES’de okunmuştur. Sonuçlar Çizelge 5.3, 5.4, 5.5 de verilmiştir.

6. SONUÇLAR VE YORUM

6.1. Meyve, Toprak ve Yaprak Nem Miktarları

Her meyve, yaprak ve toprak örnekleri için nem içerikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Meyve, toprak ve yaprak örnekleri

Numuneler	Üzüm Meyvesi	Asma Toprağı	Asma Yaprığı
% Nem	9.9	3.44	4.65
Numuneler	Çilek Meyvesi	Çilek Toprağı	Çilek Yaprığı
% Nem	15.8	2.8	4.36
Numuneler	Kiraz Meyvesi	Kiraz Toprağı	Kiraz Yaprığı
% Nem	5.8	2.13	6.37

6.2. ICP-OES ile Toplam Element Derişimlerinin Tayini

İzlenen yöntemin doğruluk testi için standart referans madde analizi yapılmıştır. Bunun için farklı örnek hazırlama yöntemleri uygulandıktan sonra sertifikalı referans örneklerinde bulunan element derişimleri Çizelge 5.2’de elde edilmiştir. Sonuçların, doğru değere olan yakınlığından ICP-OES cihazından elde edilen verilerin doğru olduğu anlaşılır.

Çizelge 5.2. Sertifikalı referans örneklerinde toplam element derişimleri (n=5)

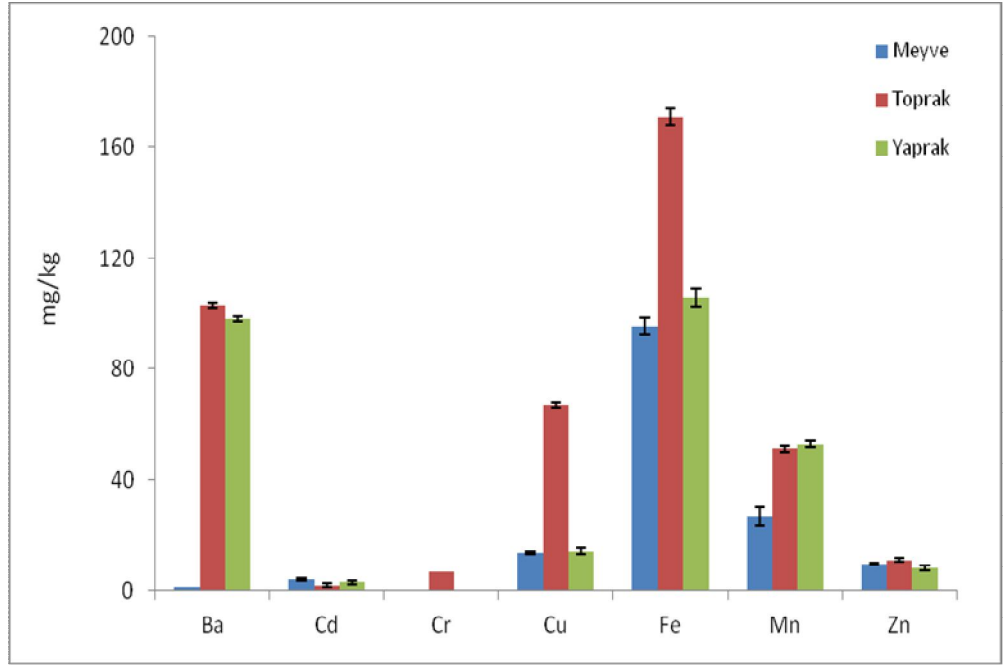
Element	Referans madde1 (peach leaves -1547) (HNO ₃ /H ₂ O ₂ , 6:3)		Element	Referans madde 2 (IAEA-359 cabbage) (HNO ₃ /H ₂ O ₂ 6:3)	
	Referans değerler (mg/kg±s)	Ölçülen (mg/kg±s)		Referans değerler (mg/kg±s)	Ölçülen (mg/kg±s)
Al	249±80	260 ± 14	Ba	11.00±0.50	11.20±0.45
Ba	124±40	130 ± 26	Cu	5.67±0.18	5.62±0.35
Zn	17.90±0.40	17.30 ± 1.05	Fe	148.00±3.90	153.00±4.46
Cd	0.026±0.003	0.026 ± 0.002	K	32500±690	32450±324
Cu	3.70±0.40	3.5 ± 0.3	Mg	2160±50	2110±72
Fe	218±14	199 ± 20	Mn	31.90±0.60	31.80±0.91
Mn	98±30	97 ± 8	Sr	49.20±1.40	49.31±1.03
Ni	0.69±0.09	0.66 ± 0.06	Zn	38.60±0.70	38.50±0.37
Na	24±20	22 ± 6			

Mikrodalga sistemde sertifikalı referans maddelerle belirlenen optimum çözünürleştirme koşulları meyve, yaprak ve toprak örneklerine de uygulanmıştır. Tüm örneklerde bulunan element içerikleri ise Çizelge 5.3; 5.4; 5.5 'de verilmiştir.

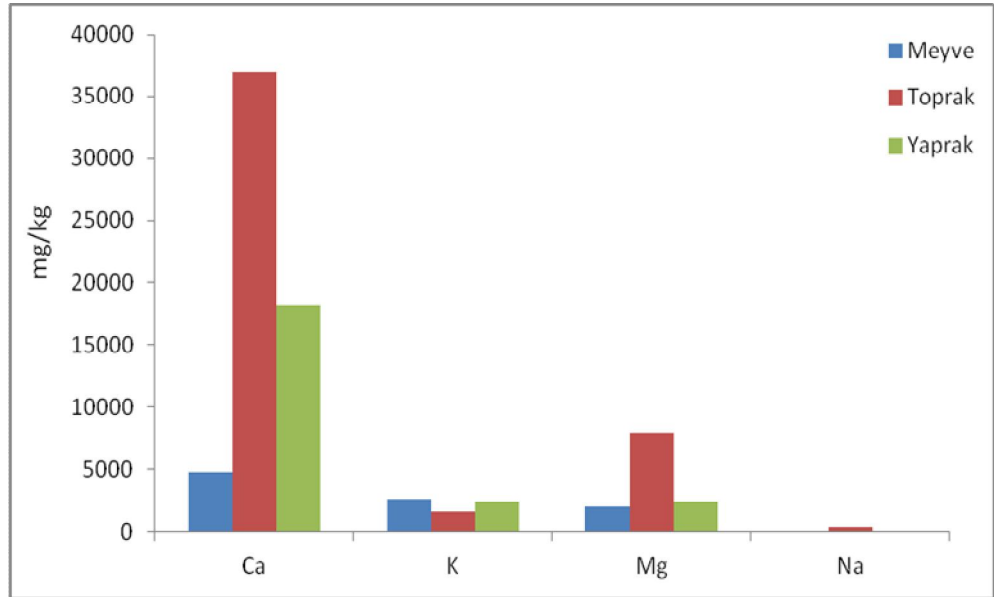
6.3. Element Analizi Sonuçları

Çizelge 5.3. Üzüm örneklerinde toplam element derişimleri (n=5)

Element	Üzüm Meyvesi mg/kg	Asma Toprağı mg/kg	Asma Yaprığı mg/kg
Ba	1.309±0.043	108.304±4.632	98.208±0.974
Ca	4748.000±7.036	16969.000±134.129	18124.650±42.202
Cd	4.069±0.382	2.833±0.488	3.687±0.644
Cr	0.261±0.002	6.7620±0.5280	0.487±0.020
Cu	13.985±0.315	67.123±0.713	14.503±0.999
Fe	95.371±2.888	170.850±5.522	105.760±3.126
K	2644.753±40.827	1645.476±23.651	2473.775±40.406
Mg	198.380±2.880	7927.515±114.331	2420.975±15.490
Mn	26.915±3.574	50.1279±13.0960	52.839±1.183
Na	107.135±1.554	379.039±3.520	124.070±0.988
Zn	9.784±0.177	11.183±0.213	8.315±0.792



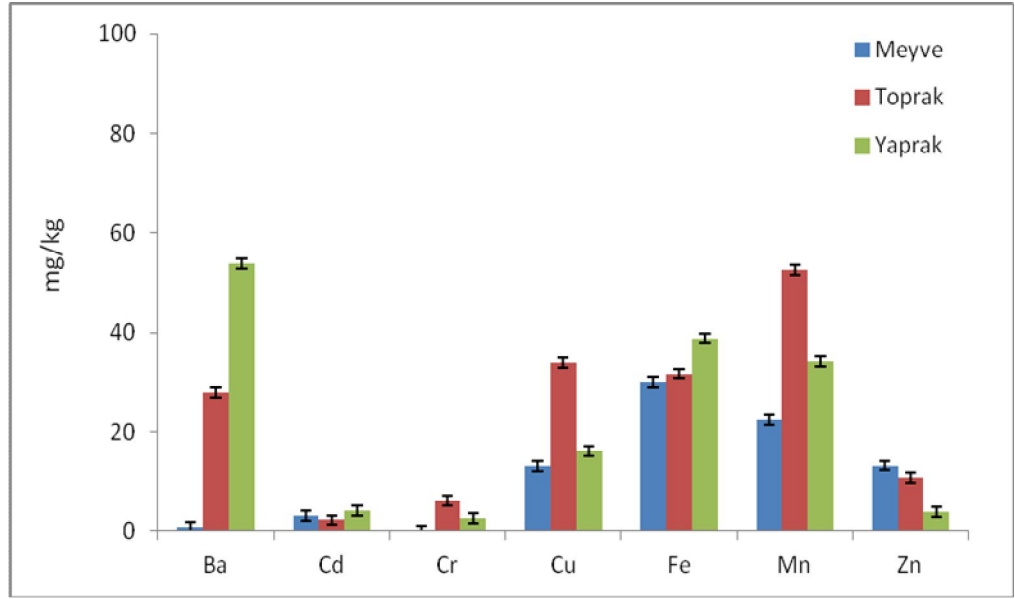
Şekil 5.1 Üzüm örneklerinde Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn için toplam element derişimleri



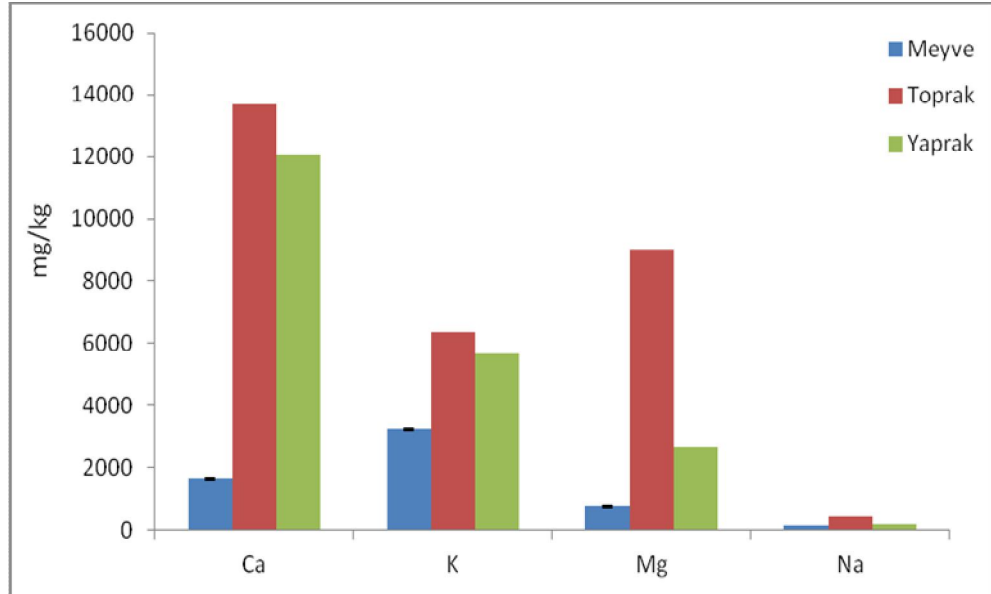
Şekil 5.2. Üzüm örneklerinde Ca, K, Mg, Na için toplam element derişimleri

Çizelge 5.4. Çilek örneklerinde toplam element derişimleri (n=5)

Element	Çilek Meyvesi mg/kg	Çilek Toprağı mg/kg	Çilek Yaprğı mg/kg
Ba	0.729±0.111	28.161±2.139	53.899±0.883
Ca	1660.38±27.564	13682.82±68.659	12062.92±120.448
Cd	2.976±0.798	2.159±0.331	2.969±0.898
Cr	0.090±0.006	6.081±0.793	3.480±0.442
Cu	13.077±0.327	34.235±1.164	16.069±0.872
Fe	30.143±0.622	31.46±8.30	38.895±1.238
K	3242.080±7.219	6378.597±32.720	5684.332±18.133
Mg	753.903±13.725	9025.412±74.012	2673.177±55.801
Mn	22.440±1.261	52.530±16.299	34.254±0.711
Na	144.126±1.541	451.571±21.010	180.079±0.798
Zn	13.195±0.130	10.696±0.226	3.823±0.866



Şekil 5.3 Çilek örneklerinde Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn için toplam element derişimleri

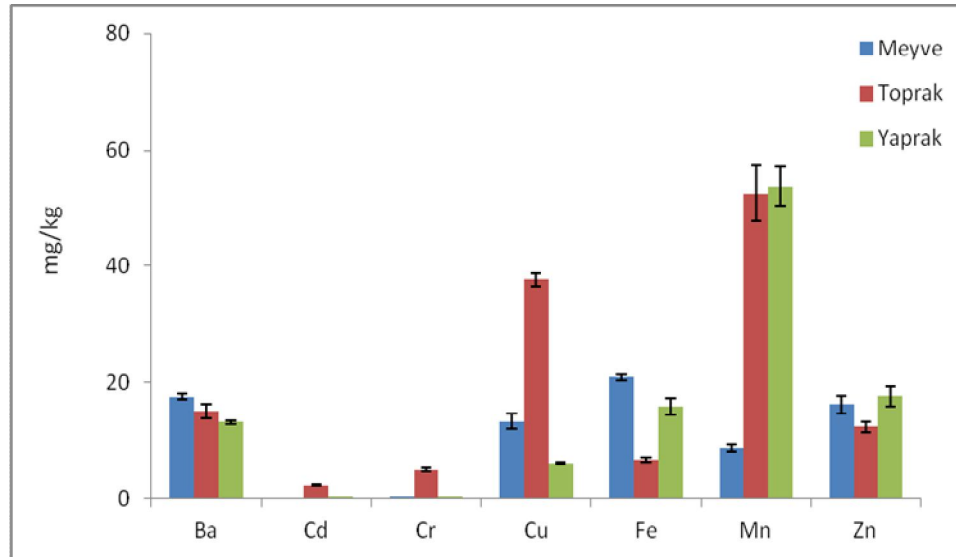


Şekil 5.4 Çilek örneklerinde Ca, K, Mg, Na için toplam element derişimleri

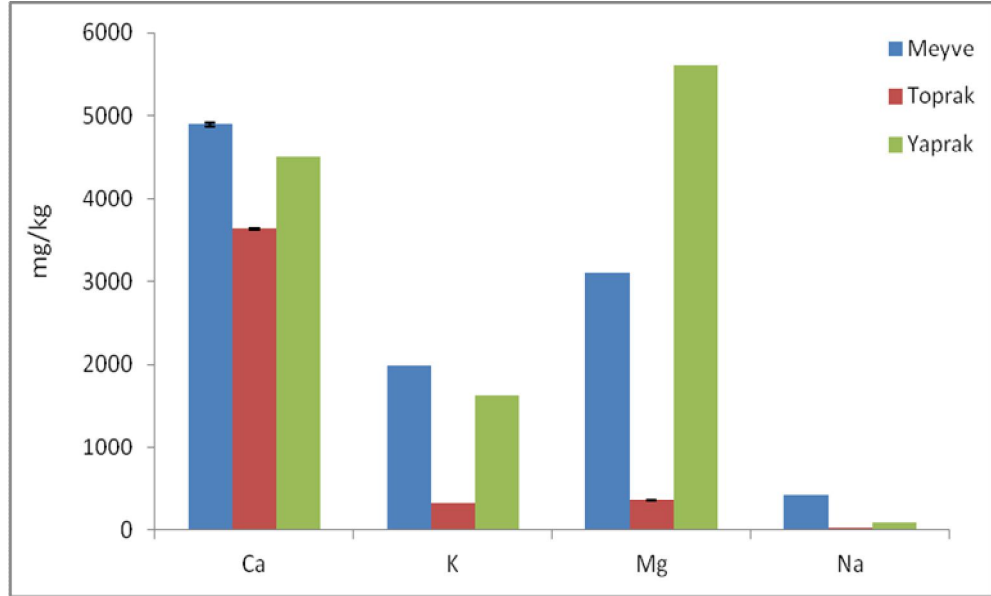
Çizelge 5.5 Kiraz örneklerinde toplam element derişimleri (n=5)

Element	Kiraz Meyvesi mg/kg	Kiraz Toprağı mg/kg	Kiraz Yaprğı mg/kg
Ba	17.572±0.515	15.108±1.272	13.161±0.378
Ca	4895.99±19.664	3636.27±71.439	4504.860±68.466
Cd	0.2361±0.010	2.310±0.012	0.391±0.011
Cr	0.293±0.009	4.933±0.325	0.382±0.01
Cu	13.339±1.283	37.791±1.118	6.097±0.138
Fe	20.931±0.443	6.663±0.413	15.822±1.448
K	0.8996±0.015 *	320.072±5.377	1.634±0.037 *
Mg	0.311±0.014 *	358.44±13.722	0.561±0.014 *
Mn	8.739±0.614	52.540±4.865	53.785±3.290
Na	429.271±2.904	35.000±1.593	89.724±2.796
Zn	16.238±1.495	12.365±0.875	17.648±1.755

* % derişim değeridir.



Şekil 5.5 Kiraz örneklerinde Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn için toplam element derişimleri



Şekil 5.6. Kiraz örneklerinde Ca, K, Mg, Na için toplam element derişimleri

6.4. ICP-OES Tayin Yöntemi İçin Metot Validasyonu

Her bir element için, çalışma aralıkları tespit edilmiştir. Bu elementler için kalibrasyon eğrileri elementin hazırlanan ara standart konsantrasyonlarına karşı elde edilen emisyon şiddetleri dikkate alınarak oluşturuldu. Her bir element için doğrusal aralığın sağlandığı farklı konsantrasyonlar hazırlanarak ayrı ayrı ICP-OES sistemine verilerek okutuldu. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin korelasyon katsayıları $R^2 \geq 0,999$ olduğu gözlemlendi.

Analizi yapılan her bir element için analizden önce metot oluşturulurken 4 farklı dalga boyu belirlenmiş ve bu dalga boylarında ayrı ayrı ölçümler alındı. S/N oranı en yüksek olan dalga boyu belirlendikten sonra, sonraki ölçümler de bu dalgaboyunda yapılmıştır. Yapılan ölçümlerin kesinliği, sonuçların birbirine yakınlığı ile tayin edildi. Kesinlik, bağıl standart sapma olarak ve doğruluk yüzde geri kazanım olarak ifade edildi.

Gözlenebilme sınırı (LOD) tespitinde tekrar çok önemlidir. Bu nedenle kör örneği ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{Su}$, $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}:\text{Su}$) 20 defa okutulmuştur. Bu ölçümlerin standart sapması bulunmuştur. Standart sapmadan tayin sınırına geçildiğinde; % 95 güven aralığı için ICP-OES gözlenebilme sınırı: standart sapma 3 ile çarpılarak elde edilmiştir.

Analitik performans parametrelerinden olan tayin sınırı (LOQ) uygun doğruluk ve kesinlik ile tayin edilebilecek örneğin en düşük konsantrasyondur. Kör örneğin standart sapması belirlendikten sonra; tayin sınırı: kör standart sapması 10 ile çarpılarak hesaplandı.

Elde edilen tüm validasyon parametre değerleri Çizelge 5.6. da verilmiştir.

Çizelge 5.6. ICP-OES ile metal analizleri için belirlenen bazı validasyon parametreleri.

Element	Dalgaboyu (nm)	LOD µg/g	LOQ µg/g	Corelasyon katsayısı R ²	Çalışma Aralığı µg/g	Doğruluk (% Geri kazanım)	Kesinlik (%RSD)
Ba	455.40	0.848	2.826	0.9999	1-50	95.16	1.3
Ca	396.84	0.420	1.400	0.9994	10-100	98.02	2.1
Cd	361.05	0.0971	0.323	0.9996	0.3-5	88.46	3.2
Cr	283.56	0.0803	0.267	0.9998	0.2-5	94.87	3.4
Cu	324.75	0.0945	0.315	0.9999	1-25	99.10	1.5
Fe	238.20	0.0742	0.247	0.9996	1-25	103.3	1.2
K	769.89	0.801	2.67	0.9999	10-100	99.80	1.1
Mg	279.55	0.610	2.033	0.9979	10-100	98.14	1.6
Mn	257.61	0.494	1.646	0.9998	5-25	98.90	1.5
Na	589.59	0.793	2.643	0.9999	10-100	91.66	2.2
Zn	213.86	0.377	1.256	0.9958	1-10	96.64	1.7

1- Meyve örneklerinde metal içeriklerinin tayininde en önemli problemlerden biri; meyvenin % 60-80 oranını oluşturan suyun oluşturduğu nem içeriğidir. Çünkü özellikle çözünürleştirme için kullanılan mikrodalga teflon çözünürleştirme kaplarına en fazla 0.5 g örnek alınabilmektedir. Yaş örnekler ile çalışıldığında % 80 su içeriği olan numunenin element türlerinin tayin edilmesinde problemler oluşturacaktır. Bu nedenle örnekler liyofilize edilerek kurutulmuş ve nemin büyük bir oranı uzaklaştırılmıştır. Farklı meyve örneklerinin nem içerikleri Çizelge 5.1 'de verilmiştir. Bütün hesaplamalar bu nem içerikleri dikkate alınarak yapılmıştır. Hesaplamalar kuru ağırlık üzerinden yapılmıştır.

2- Meyve örneklerinde toplam metal içerik analizi için öncelikle referans materyaller kullanılarak çözünürleştirme işlemleri kontrol edilmiştir. Çizelge 5.2'ye bakıldığında; HNO₃:H₂O₂ (6:3) asit karışımının kullanıldığı çözünürleştirme

basamağı, lahana ve şeftali referans materyal için de en uygun asit karışımı olarak görülmektedir. Bulunan metal içerikleri, referans değerler için verilen aralıkta kalmaktadır. Bu nedenle $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}_2$ asit karışımının uygulandığı çözünürleştirme basamakları örneklerle de uygulanmıştır. $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}_2\text{:HClO}_4$ ve $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}_2\text{:HCl}$ 'in kullanıldığı çözünürleştirme basamaklarında bulunan metal konsantrasyonları referans değerlerin altında çıkmıştır. Bunun nedeni bu asit karışımları ile yapılan çözünürleştirmede belirgin olarak numunelerde aşırı bir buharlaşma, çözünürleştirme kaplarında kullanılan filtrelerin oluşan aşırı buhar basıncından dolayı patlamasıyla numune kaybı ve sıçrama olduğu gözlenmiştir. Toprak referans numuneleri için de bu asit karışımlarına HF eklenerek toprak matriksindeki metal içeriklerine ek olarak silisyum çözünürleştirilmesi de sağlanmıştır. $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}_2\text{:HF}$ (3:9:2) asit karışımı ile oluşturulan optimum çözünürleştirme koşulları bahçe toprakları için de uygulanmıştır.

3- $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}_2$ asit karışımının kullanılmasıyla belirlenen optimum mikrodalga çözünürleştirme basamakları meyve ve yaprak örneklerine uygulandığında Çizelge 5.3, 5.4 ve 5.5 'teki metal içerikleri ele geçirilmiştir.

Bahçe topraklarında toplam K (potasyum) içerikleri incelendiğinde; en düşük ve en yüksek değerleri sırasıyla 320.072 ve 6378.500 mg/kg olarak bulunmuştur (Çizelge 5.3, 5.4, 5.5 ve Şekil 5.2, 5.4, 5.6). Tuna [71] kiraz için benzer değerler elde ederek, kiraz yetiştirilen bahçelerdeki potasyumun 70-490 mg/kg arasında bulunduğunu belirlemiştir.

4- Özellikle analizi yapılan numunelerden; kiraz yetiştirilen topraklarda yeterli düzeyde potasyum içerdiği tespit edilirken, üzüm ve çilek yetiştirilen topraklarda ise yüksek miktarda potasyum içerdiği gözlemlenmiştir.

Meyve ve yaprak örneklerinin potasyum içerikleri incelendiğinde ise, meyvelerin % 0.26-0.89 arasında içerdiği belirlenmiştir. (Çizelge 5.3, 5.4, 5.5 ve Şekil 5.2, 5.4, 5.6). Reuter and Robinson [72] arkadaşlarının kiraz meyveleri için yaptıkları çalışmada en düşük ve en yüksek % 0.95-1.39 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

1998-99 yıllarında Kemalpaşa Ören'de yapılan kiraz üretim olanaklarının araştırılması projesinde yaprakların potasyum içerikleri ilk yıl % 1.74-1.97, ikinci yıl % 1.71- 2.03 değerleri arasında bulunmuş ve yeterli sınıfta yer almıştır [73].

Tezcan [71], Tuna [72] aynı yörede yaptığı çalışmada Salihli çeşidinde % K değerlerinin 1.10-1.80 arasında değiştiğini belirtmiştir.

Eryüce ve arkadaşlarının [74] Hacıhaliloğlu kayısı çeşidinde yaptıkları çalışmalarında meyvelerin K içeriklerinin % 1.40-2.11 arasında değiştiğini gözlemişlerdir.

M.M. Özcan ve arkadaşlarının [75] çilek meyvesi için yapılan çalışmada potasyumun % 1.1-2.5 arasında değiştiği ifade edilmiştir.

Mitic ve arkadaşlarının [61] üzüm meyveleri için potasyum içeriklerini % 0.8-1.2 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Potasyumun özellikle üzüm ve çilek meyvesinde düşük düzeylerde saptanması kumlu bünyeye ve bunun yanında bahçelerde gübreye verilen önemin yetersizliğine bağlı olarak yorumlanabilir.

5- Toprak örneklerinin toplam kalsiyum içerikleri incelendiğinde; bahçeler için genel dağılımının % 0.3 ile 1.6 değerleri arasında değiştiği bulunmuştur. (Çizelge 5.3, 5.4, 5.5 ve Şekil 5.2, 5.4, 5.6).

Tuna [71] Kemalpaşa'daki çalışmasında bahçelerin kalsiyum içeriklerini 1030-5420 mg/kg bulmuş, alt katmanlarda daha yüksek değerler elde etmiştir.

Meyve ve yaprak örneklerinin kalsiyum içerikleri incelendiğinde, meyvelerde % 0.16-0.48 arasında değişirken yaprak örneklerinde ise % 0.4-1.8 arasında bulundurduğu belirlenmiştir. (Çizelge 5.3, 5.4, 5.5 ve Şekil 5.2, 5.4, 5.6).

Pratt ve ark. [76] yaptıkları çalışmada toprak örneklerindeki en düşük ve en yüksek kalsiyum içeriklerinin % 0.2-0.4 arasında değiştiği ifade edilmiştir.

Radwan v ark. [60] yapılan çalışmada üzüm numunelerindeki kalsiyum içerikleri %0.7-1.1 arasında değiştiği bildirilmiştir.

M.M. Özcan ve ark. [75] çilek meyvesi için yapılan çalışmada kalsiyum içeriklerini % 0.5-1.5 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Topladığımız; toprak, meyve ve yaprak örneklerimizle karşılaştırıldığında bazı meyvelerin aralıkta olduğu görülürken bazı örneklerin yüksek miktarda kalsiyum içerdiği belirlenmiştir

6- Toprak örneklerinin toplam demir (Fe) içerikleri; bahçeler için genel dağılımının 6.6 ile 170.0 mg/kg değerleri arasında değiştiği gözlenmiştir. (Çizelge 5.3, 5.4, 5.5 ve Şekil 5.1, 5.3, 5.5). Toprak örneklerinden kiraz toprağı ve çilek toprakları literatürle uyumluluk gösterirken, üzüm topraklarında ise demir derişiminin yüksek olduğu gözlenmiştir.

Mitic ve ark. [61] ve Çetin ve ark. [77] incelendiğinde üzüm meyvesindeki Fe konsantrasyonlarının yöremizde yetiştirilen kırmızı renkli meyvelerin Fe içerikleriyle benzerlik gösterdiği görülmektedir.

M. M. Özcan ve ark. [75] çilek meyvesi için yapılan çalışmada Fe içeriği 12-14 mg/kg arasında değiştiği belirtilmiştir.

Meyve ve yaprak örneklerinin Fe içerikleri incelendiğinde çilek meyvesinde 30, yaprağında ise 38-40 mg/kg aralığında Fe içerdiği tespit edilirken, kiraz meyvesinde 20, yaprağında 15-16 mg/kg aralığında değiştiği belirlenmiştir. Üzüm meyvelerinde literatür incelediğinde sınır değerlerin üst sınır değerlerinde Fe içerdiği gözlemlenmiştir. Meyvede Fe içeriğinin 95-99, yaprak örneklerinde ise 105-110 mg/kg aralığında Fe içerdiği tespit edilmiştir.

Fe içeriklerinin 6.6-170.0 mg/kg arasında değişmesi; toprak örneklerinden kiraz toprağı ve çilek toprakları literatürle uyumluluk gösterirken, üzüm topraklarında ise demir derişiminin yüksek olduğu söylenebilir. Genel olarak topraklarda demir minerallerde bulunması yanında limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gibi sulu oksitlerde ve sülfürde de bulunmaktadır. Bu halde bulunan demir bitki tarafından alınabilir Fe formuna dönüştürülebilmektedir. Üzüm örneklerinin bulunduğu yöremizin demir cevherleri açısından zengin olması da meyve ve yaprak örneklerinin demir içeriğini literatürde açıklanan değerlerin üst sınırını da aşması alınabilir Fe formunun toprakta fazla olduğu şeklinde söylenebilir. Toprak pH'sı demirin yayışlılığını kontrol eden en önemli etmenlerden biridir. Asit tepkimeli topraklarda çözünebilir demirin fazla miktarda bulunmasına karşın nötr ve alkalın kireçli topraklarda demirin çözünürlüğü çok düşüktür ve pek çok bitki yeteri kadar demiri absorbe edemezler. Kireç içeriğinin yüksekliği topraktaki Ca ve Mg içeriklerine bakılarak da açıkça görülebilir. Diğer toprak özelliklerinden; fosfat, K, Mn, Zn düzeylerinin çok fazla miktarda bulunması yanında toprak ve sulama suyundaki bikarbonat iyonlarının miktarı da topraktaki Fe konsantrasyonunu etkilenmiş olabileceğı düşünölebilir [78].

7- Toprak örneklerinin toplam Çinko (Zn) içerikleri; bahçeler için genel dağılımının 10.69 ile 12.36 mg/kg değerleri arasında değiştiğı gözlenmiştir. (Çizelge 5.3, 5.4, 5.5 ve Şekil 5.1, 5.3, 5.5). Kulu ve ark. [4] yaptığı çalışmaya göre; entegre bahçelerde çinko değerleri 0.31-8.52 mg/kg arasında ve organik bahçelere göre geniş bir dağılım içinde bulunmuş, çoğunlukla yüksek değerlerin hakim olduğu gözlenmiştir. Saatçi (1988) ve Tuna ve ark. [79] Kemalpaşa yöresi topraklarının

Çinko içeriklerini sırasıyla 0.74-3.12 mg/kg, 0.66-9.13 mg/kg olarak belirtmişlerdir. Bahelerimizde elde edilen çinko içerikleri için diğerk araştırıcıların bildirdiğı değerlerin organik koşullarda elde edilen değerlere göre yüksek bulunduğu görülmüştür. Lindsay ve Norvell [80] göre topraklarda çinko içeriğı için en düşük ve en yüksek değerlerin 0.81- 8.52 mg/kg arasında değiştiğı dikkate alındığında yremiz topraklarında elde edilen çinko değerlerinin biraz üstünde çıktığı görülmüştür.

Meyve ve yaprak rneklerinin Zn içerikleri incelendiğinde ilek meyvesinde 13.1; yaprağında ise 3.82 mg/kg aralığında Zn içerdiği tespit edilirken, kiraz meyvesinde 16.23; yaprağında 17.6 mg/kg aralığında değiştiğı belirlenmiştir. Meyvede Zn içeriğinin 9,78; yaprak örneklerinde ise 8.31 mg/kg aralığında Zn içerdiği tespit edilmiştir. zm meyvelerinde literatür incelediğinde alt ve st sınır değerleriyle uyumlu Zn içerdiği gözlemlenmiştir. Mitic ve ark. [61] ve etin ve ark. [77] incelendiğinde üzüm meyvesindeki Zn konsantrasyonlarının yöremizde yetiştirilen kırmızı renkli üzüm meyveleri Zn içerikleriyle benzerlik gösterdiği görülmektedir (izelge 5.3, 5.4, 5.5).

8- Toprak rneklerinin toplam Bakır (Cu) ve Mangan (Mn) içerikleri incelendiğinde; tüm meyve bahçelerinde Cu için genel dağılımının 34.23 ile 67.12 ve Mn için ise 5.12-72.53 mg/kg değerleri arasında değiştiğı gözlenmiştir. (izelge 5.3, 5.4, 5.5 ve şekil 5.1, 5.3, 5.5). Lindsay ve Norvell [80] topraklarda Cu için st ve alt limitlerin; 1.96-42.88 mg/kg aralığında; manganın 2.98-53.46 mg/kg değerleri arasında dağılım gösterdiği saptanmiştir.

Mitic ve ark. [61] üzüm meyvesindeki yaptıkları çalışma incelendiğinde Mn konsantrasyonlarının 30-120 ve Cu ise 5.0-10.0 mg/kg aralığında değişim gösterdiği izlenmiştir. Yöremizde yetiştirilen kırmızı renkli meyvelerin Mn ve Cu içerikleri benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Erdoğan ve ark. [81] yapmış oldukları çalışmada kayısı meyvesinde yaptıkları Cu analizinde; bakır konsantrasyonunun 2.48-4.47 mg/kg aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Her iki elementin, literatürde toprak ile ilgili yapılan çalışmalar dikkate alınınca yöremizde kırmızı renkli meyvelerin yetiştirildiğı toprak numunelerinin Cu içeriğı yeterli sınıfta olduğu ve literatürle uyumlu olduğu görülürken, Mn içerikleri açısından literatürde belirtilen sınır değerlerden biraz yüksek bulunmuştur. Sözü edilen elementlerin bazı değerlerinin yüksek bulunması, uygulanan yetiştiricilik yöntemlerinin çeşitliliğine ve diğerk toprak özelliklerine dayandırılabilir.

9- Toprak örneklerimizde Cd toksisite sınır değeri farklı araştırmacılar tarafından, 3 mg /kg Kloeke [82], 100 mg/kg Feige and Grunwaldt [83] olarak bildirilmiştir. Tüm toprak örnekleri sözü edilen araştırmacılar Kloeke (1980)'ın belirttiği 3 mg/kg sınır değerin altında saptanmış ve toprak örneklerimizde herhangi bir Cd kirliliği gözlenmemiştir (Çizelge 5.3, 5.4, 5.5 ve Şekil 5.1, 5.3, 5.5).

Toprakların toplam Cr içeriklerinin yüzey topraklarında 0.09-6.76 mg/kg arasında değiştiği gözlenmektedir (Çizelge 5.3, 5.4, 5.5 ve Şekil 5.1, 5.3, 5.5). Pendias and Pendias [84] topraklarda Cr konsantrasyonunu 75-100 mg/kg ve Kloeke [82] ise 100 mg/kg kritik değer olarak bildirmektedir. Bulgular sınır değeri ile karşılaştırıldığında entegre yetiştiricilik yapılan bahçelerde Cr yönünden kirlilik bulunmamaktadır.

Bitki besleme için gerekli iz elementler yönünden incelendiğinde, bahçelerdeki toprak, meyve ve yaprak örneklerinde demirin ve çinkonun alınabilir ve toplam formları yüksek ve manganın yeterli düzeyde bulunduğu ve bu elementlerin toksisite sınırlarında olmadığı belirlenmiştir. Toprak ve yaprak Mn içeriklerinin her üç örnekte de bir korelasyon içinde olduğu görülmektedir. Meyvelerde biraz düşük olması alınabilir Mn formunun düşük olduğu, yaprağın ise çiftçiler tarafından ağaçlara püskürtme şeklinde yapılan Mn uygulamasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Çinko değerlerinin sınır değerlerin biraz üzerinde çıkması her ne kadar toksik düzeylerde olmasa da bilinçsizce kullanılan vitamin gübreleri ve aşırı çinkolu kimyasal gübrelerin kullanılması olarak açıklanabilir.

Bakır içerikleri yönünden örneklerin hepsinde de geniş aralıkta dağılım göstermekle birlikte çoğunlukla orta ve iyi sınıfında yer aldığı belirlenmiştir. Ancak her üç örneğin topraklarında bakır içeriği sınır değerlerin üzerinde çıkmış olduğu görülmektedir. Narenciye yetiştirilen ağaçların köklerinde bakır konsantrasyonu yapraklardaki bakır konsantrasyonundan 5-10 kat fazla olduğu halde, bitkilerin toprak çözeltisinde çözünmüş ve toprağın değişim komplekslerinde absorbe edilmiş şekilde bulunması gerekli formu olan Cu^{2+} iyonu halinde olmadığı için meyve ve yapraklarda topraktaki konsantrasyon ile aynı paralellikte olmadığı görülmüştür.

Bahçelerin potasyum yönünden genellikle üzüm ve çilek meyvesinde fakir ancak kiraz meyvelerinde yeterli olduğu, kalsiyumca ve magnezyumca zengin sınıfta yer aldığı belirlenmiştir [78].

Meyvelerle ilgili bulgular sert çekirdekli meyvelerle ilgili yapılan önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında makro ve mikro besin elementleri yönünden bir korelasyonun bulunduğu belirlenmiştir [78].

Tüm elde edilen bulgular ışığında, entegre yetiştiricilik yapılan bahçelerde potasyum ve kalsiyum içeriklerinin arttırılması gerekmektedir. Fakat bu uygulama yapılırken kalsiyum elementinin potasyum ve mikro besin elementleri ile antagonistik ilişkileri göz önünde bulundurulmalı ve gübreleme programı bu bağlamda düzenlenmelidir.

Bu çalışmada, ilimiz ve ülkemiz ekonomisi ve insan sağlığı açısından yüksek değere sahip kırmızı renkli meyvelerin toplam element içeriklerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla; Malatya ilinde yaygın olarak kırmızı meyve yetiştiriciliği yapan ilçelerden temin edilen Kiraz, çilek ve üzüm meyvelerinin bazı makro ve mikro element içeriklerinin ortaya konması amacıyla, özellikle Yeşilyurt, Kale, Arapgir yörelerindeki bu meyvelerin yetiştirildiği entegre üretim alanlarında yaprak, meyve ve toprak analiz verilerine dayanmaktadır.

Malatya yöresindeki kırmızı renkli meyvelerle ilgili yapılmış metal çalışmalarının olmaması nedeniyle, bu çalışmanın alanında ilimiz meyveleri için herhangi bir çalışma bulunmaması ve yapılacak yeni çalışmalarla da bulguların desteklenmesi konusu önem kazanmaktadır. Bu amaçla kapsamlı bir şekilde kırmızı meyvelerin örnekleme yapılmış ve ayrıca tüm örneklerin toprak ve yaprak numunelerinin de kullanılarak ayrıntılı örnek çözünürleştirme optimizasyonu sağlandıktan sonra tüm örneklere uygulanarak toplam element içerikleri belirlenmiştir. Yeterli ve dengeli beslenme, bütün besin öğelerini günlük ihtiyacı karşılayacak miktarlarda ve kalitede vücuda sağlamak olduğuna göre, belirlenmiş olan mineral madde içeriği ile meyve kalitesi de ortaya koymaya çalışılmıştır.

Yöntemlerden ve önerilen sınır değerlerden kaynaklanabilecek değişikliklerin belirlenmesi, çilek, üzüm ve kirazın, bazı metallerin bitkiye alınımı, taşınımı konusunda yapılacak çalışmalara daha destekleyici olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Sağlam, N., Cihangir, N., (1995), Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi 11: 157-161.
- [2] Çepel, N., (2003), *Ekolojik Sorunlar ve Çözümleri*, Tübitak Popüler Bilim Kitapları, Ankara, s. 24.
- [3] Halkman, A. K., Atamer, M., Ertaş, A.H., (2000), Endüstri ve Çevre İlişkileri, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara, 38, 1029-1047.
- [4] Ekinci Kulu N. (2006), Kemalpaşa Yöresi Organik ve Entegre Kiraz Yetiştiriciliğinde Salihli Çeşidinin Beslenme ve Ağır Metal Durumlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- [5] Beliles, R.P., (1975), Metals in Toxicology, The Basic Science of Posisons, Casaratt, L.J., and .Dull, J., (Eds.) Macmillan Publ. Co, Inc., New York. 477-482.
- [6] Adiloğlu, A., Tekirdağ İli Kıyı Şeridi Topraklarında Ağır Metal Kirliliği, Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Tekirdağ.
- [7] Çelik, N., Erdem,R., Gürler, V.,(1997), Kimya 1, Sürat yayınları, Altın seri, İstanbul.
- [8] Haktanır, K., (1987), Toprak Kirliliği ve Bu Konuda Hazırlanacak Yönetmelikler Üzerine Düşünceler, TÇSV. Çalışma Grubu Raporu, s. 75.
- [9] Saldamlı, İ. B., (1998), Gıda Kimyası, s. 337-392
- [10] B. Cemeroğlu, A. Yemenicioğlu, M. Özkan, (2001), Meyve ve Sebzelerin bileşimi,soğukta depolanmaları, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Cilt 1, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara, 189-202.
- [11] MEGEP Bahçecilik (2009), Asma Yetiştiriciliği, Ankara.
- [12] Göktaş, A., (2008), Üzüm Yetiştiriciliği, Eğirdir Bahçe Kùltürleri Araştırma Enstitüsü, 18.
- [13] Tarım ve Köyişleri Bakanlığı İlçe Tarım Müdürlüğü İstatistik verileri.
- [14] Tarım Orman ve Köy işleri Bakanlığı Toprak Su Genel Müdürlüğü, (1984), Malatya İli Arazi Varlığı. İl Rapor No : 44, Genel Yayın No: 759. Ankara.

- [15] MEGEP Bahçecilik (2008), Çilek yetiştiriciliği, Ankara.
- [16] Yılmaz, H. (2006) “Çilek hastalıkları”
http://www.uzumsu.com/dosyalar/TAM_ÇİLEK_HASTALIKLARI.pdf
- [17] Işıksioğlu, M., (1987), Beslenme, 111-112, İstanbul.
- [18] <http://www.eto.org.tr/for-magel.html>
- [19] Xiaoyu, L., Jun, Y., and Pengfei, S., Structure and application of a new comprehensive environmental pollution index, **Energy Procedia**, 5 (2011) 1049–1054.
- [20] Kellenberg, D., Consumer waste, backhauling, and pollution havens, **Journal of Applied Economics**, Vol XIII No. 2 (2010) 283–304.
- [21] Sajid F., (2003). Heavy metal ions concentration in wheat plant (*Triticum aestivum* L.) irrigated with city effluent, **Food Research International**. 46(6): 395-398.
- [22] Baysal, A., (1996), Beslenme, 110-130, 258-260.
- [23] Keskin, H., (1987), Besin Kimyası, 369-380, İstanbul.
- [24] Hubert, A.M. G., Vaessen and Cor G. Van de Kamp, (1990) Reference – material-based collaborative test of flame absorption spectroscopic determination of calcium and magnesium in foods biological materials, *Z. Lebensm Unters Forsch*, 19:199-204.
- [25] Çetin, M., (2005), Anemi Çeşitleri, Hacettepe Üniversitesi Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilimdalı Hematoloji Ünitesi, Ankara.
- [26] Onianwa, P.C., Adeyemo, O., Idowu, E., Ogabiela, E., (2001), Copper and Zinc contents of the Nigerian foods and estimate of adult dietary intakes, **Food Chemistry**, 72, 89-95.
- [27] Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., (1997), Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 43, T.C. Sağlık Bakanlığı Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı, Ankara, 77.
- [28] Başgel, S., (2005), Çeşitli Bitkilerde Eser Element ve Bazı Önemli Polifenollerin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Malatya.
- [29] Filgueiras, A. V., Capelo, J. L., Lavilla, I., Bendicho, C., (2000), Comparison of ultrasound- assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry, **Talanta**, 53:433-441.
- [30] Kacar, B., (1992), Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri: II., Ankara, 1-50, 261-266, 288-300, 369-386, 349-366.

- [31] TS-1386, (1974), Baklagiller ve numune alma, TSE, Ankara.
- [32] TS-1510, (1974), Tahıllar ve Baklagiller öğütölmüş ürünlerden numune alma; TSE, Ankara.
- [33] Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybezynski, R., (1982), Separation and Preconcentration Methods in İnorganic Trace Analysis, Mason, New York, 67-93.
- [34] Özkaya, H., Kahveci, B., (1990), Tahıl ve Ürünleri Analiz Yöntemleri, Ankara, 49-62.
- [35] Qinhan Jin, Feng Liang, Hangi Zhang, Liwei Zhao, Yanfu Huan, Dagian Song, (1999), Application of microwave technigues in analytical chemistry, **Trends in Analytical Chemistry**, 18:7, 479-484.
- [36] Welna, M., Szymczycha-Madeja, Pohl, P., (2011), Quality of the Trace Element Analysis: Sample Preparation Steps, Wrocław Universty of Technology, Wrocław, Poland, 54-70.
- [37] Erdoğan, S., (2002), Çeşitli Bakliyat ürünlerinde bazı metallerin (Cu, Mn, Zn, Fe) Spektroskopik Tekniklerle Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Malatya.
- [38] Henryk Matusiewicz, Politechnika Poznanska, Wet Digestions Methods, Ponzan, Poland, 60-965
- [39] Bağda, E., (2006), Sediment Örneklerinin Ultrasonik Destekli Ardışık Ekstraksiyon ve Mikradalga Çözöndürme Yöntemleri ile Kimyasal Analize Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.
- [40] Yıldız, A., Genç, Ö., (1993), Enströmental Analiz, Ankara, 1-3.
- [41] Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., (1998), Enströmental Analiz, Ankara, 206-212.
- [42] Cecilia Sparr Eskilsson, Erland Björklund, (1998), Analytical-scale microwave-assisted extraction, **Journal of chromatography A**, 902:227-250.
- [43] Burgera, M., Burgera, J. L., (1998), Microwave assisted sample decomposition in flow analysis, **Analytical Chimica Acta**, 366:63-80.
- [44] Eskillson C., Bjorklund E., (2000), Analytical Scale microwave assisted extraction, **Journal of Chromatography A**, 227-250.
- [45] Gündüz, T., (2003), Enströmental Analiz, Gazi Yayıncılık, Ankara.
- [46] Yeşil, E., (2007), Alünit Cevherinin ICP-OES Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.

- [47] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., (1998), “Enstrümental Analiz İlkeleri”, Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., **Bilim Yayıncılık**, Ankara, 230-251,
- [48] S.Ertaş, Ö., Kayalı, A., (2005), Analitik Yöntem Geçerliliğine Genel bir Bakış, Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi, 34 (1) 41-57.
- [49] TS EN ISO/IEC 17025: Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği için Genel Şartlar, (2005), TSE, Ankara.
- [50] TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME), (2011), Genel Metroloji, Gebze-Kocaeli
- [51] Hamurcu, M., Özcan, M.M., Dursun, N., Gezgin, S., (2010), Mineral and heavy metal levels of some fruits grown at the roadsides, **Food and Chemical Toxicology**, 48: 1767-1770.
- [52] Ekholm, P., Reinivuo, H., Mattila, P., Pakkala, H., Koponen, J., Happonen, A., Hellström, J., Ovaskainen, M-L, (2007), Changes in the mineral and trace element contents of cereals, fruits and vegetables in Finland, **Journal of Food Composition and Analysis**, 20: 487-495.
- [53] Motes-Reyes, M.N., Cervera, M.L., Campos, R.C., de la Guardia, M., (2010), Total content of As, Sb, Se, Te and Bi in Spanish vegetables, cereals and pulses and estimation of the contribution of these foods to the Mediterranean daily intake of trace elements, **Food Chemistry**, 122: 188-194.
- [54] Altundağ, H., Tuzen, M., (2011), Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES, **Food and Chemical Toxicology**, 49: 2800-2807.
- [55] Bakkali, K., Martos, N.R., Souhail, B., Ballesteros, E., (2009), Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion, **Food Chemistry**, 116: 590-594.
- [56] Şahan, Y., Basoğlu, F., Güçer, S., (2007), ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey, **Science Direct**, 105: 395-399.
- [57] Momen, A. A., Zachariadis, G. A., Anthemidis, A.N., Stratis, J.A., (2006), Investigation of four digestion procedures for multi- element determination of toxic and nutrient elements in legumes by inductively coupled plasma- optical emission spectrometry, **Science Direct**, 565:81-88.

- [58] Rodushkin, I., Ruth, T., Huhtasaari, A., (1999), Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques, **Analytica Chimica Acta**, 378:191-200.
- [59] Mansour, S.A., H.Belal, M., Abou-Arab, A.A.K., F. Gad, M., (2009), Monitoring of pesticides and heavy metals in cucumber fruits produced from different farming systems, **Chemosphere**, 75:601-609.
- [60] A. Radwan, M., Salama, A.K., (2006), Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables, **Science Direct**, 44:1273-1278.
- [61] S. Mitic, S., V. Obradovic, M., N. Mitic, M., A. Kostic, D., N. Pavlovic, A., B. Tosic, S., D. Stojkovic, M., (2012), Elemental Composition of Various Sour Cherry and Table Grape Cultivars Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Method (ICP-OES), **Food Anal. Methods**, 5:279-286.
- [62] Zhu, FM., Du, B., Li, FY., Zhang, JC., Li, J., (2012), Measurement and analysis of mineral and heavy metal components in grape cultivars by inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES), **Food Science & Technology**, 137-140.
- [63] Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., Huang, Y.Z., Zhu, Y.G., (2008), Healthy risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China, **Science Direct**, 152: 686-692.
- [64] Çetin, E.S., Altinöz, D., Tarçan, E., Baydar, N.G., (2011), Chemical composition of grape canes, **Industrial Crops and Products**, 34: 994-998.
- [65] C. Bressy, F., B.Brito, G., S. Barbosa, I., S.G. Teixeira, L., A.Korn, M.G.,(2012), Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP-OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion, **Microchemical Journal**.
- [66] Cindric, I.J., Zeiner, M., Krpetic, M., Stinger, G., (2012), ICP-AES determination of minor and major elements in Cornelian cherry (*Cornus mas* L.) after microwave assisted digestion, **Microchemical Journal**, 105: 72-76.
- [67] Hakala, M., Lapveteläinen, A., Kallio, H., (2003), Effect of variety on chemico- physical properties of strawberry jams product, 5th Pangborn Sensory Science Symposium.

- [68] Akbulut, M., Çoklar, H., Çetin, Ç., (2006), Farklı Dut Çeşitlerinin Bazı Kimyasal Özellikleri ve Mineral Madde İçeriklerinin Belirlenmesi, II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 176-180.
- [69] Hemphill, R., Martin, L.W., (1992), Microwave oven-drying method for determining total solids of strawberries, **HortScience**, 27 (12):1326.
- [70] Duran, A., Tuzen, M., Soylak, M., (2008), Trace element levels in some dried fruit samples from Turkey, 59(7-8): 581-589.
- [71] Tuna, L., (1991), Kemalpaşa Bölgesi Kiraz Plantasyonlarının P-K-Ca-Fe-Zn yönünden Beslenme Durumlarının Değerlendirilmesi ve Bu Elementlerin Mevsimsel Değişimleri Üzerine Araştırmalar, E.Ü.Z.F. Yüksek Lisans Tezi, Bornova-İzmir.
- [72] Reuter, D.J., Robinson, J.B., (1986), Plant Analysis An Interpretation Manual, 127p.
- [73] Tezcan, N., (2005), Kemalpaşa Yöresi Organik Kiraz Yetiştiriciliğinde Salihli ve Sapıkısa Çeşitlerinin Beslenme Durumlarının İncelenmesi E.Ü.Z.F. Yüksek Lisans Tezi, Bornova-İzmir.
- [74] Eryüce, N., Yağmur, B., Çolak, S., Oğurlu, G., Malatya Hacıhaliloğlu Kayısı çeşidinde Azotlu gübre Dozunun Belirlenmesi ile ilgili Gübreleme Çalışmaları , Türkiye 3. Ulusal Gübre Kongresi, Tarım- Sanayi-Çevre, 11-13 Ekim 2004 , Tokat
- [75] Özcan, H. Hacıseferoğulları, (2007), The Strawberry (*Arbutus unedo* L.) fruits: chemical composition, physical properties and mineral contents, **Journal of Food Engineering** 78: 1022-1028
- [76] Pratt, P. F., (1965), Potassium. Editor C.A. Black, Methods of Soil Analysis Part 2. America Society of Agronomy Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, USA, 1022 s.
- [77] Çetin, E.S., (2011), Chemical composition of grape canes, *Industrial Crops and Product* 34: 994-908
- [78] Kacar, B., (1994), Bitki besleme, Ankara Üniv. Ziraat Fakültesi Yayınları, 185-197, 217-223.
- [79] Saatçi, F., Hakerlerler, H., Tuncay, H., Okur, B., (1988), İzmir İli Civarındaki Bazı Önemli Endüstri Kuruluşlarının Tarım Arazileri ve Sulama Sularında Oluşturdıkları Çevre Kirliliği Sorunu Üzerine Bir Araştırma E.Ü. Araştırma Fonu, Proje No: 127.

- [80] Lindsay, W. L., Norwel W. A., (1978), Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganase and Copper, **Soil Science of America**, 42:421-428.
- [81] Erdogan, S., Erdemoğlu, S.,. (2011),“Evaluation of polyphenol contents in differently processed apricots using accelerated solvent extraction followed by high-performance liquid chromatography–diode array detector”
International Journal of Food Sciences and Nutrition, 62(7),729-739,
- [82] Kloke, A., (1980), Orientierungsdaten für Tolerierbare GesamtgehalteEiniger Elemente in Kulturboden, Mitt, VDLUFA, H, 1-3, 9-11.
- [83] Fiege, N., Grunwaldt, H.S., (1977), Einordnung von Abfallstoffen in Belastungsgrade im Erlass des Hessischen ministers für. Landsentwicklung, Umwelt, **Landwirtschaft Forsch** (4)-34179.
- [84] Pendias, K.A., Pendias H., (1984), Trace Elements in Soils and Plants,CRC Press, Boca Raton.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice Yumuşakbaş
Doğum Tarihi : 01.01.1986
Lise : Kovancılar Lisesi
E-Mail : hyumusakbas@hotmail.com
Eğitim Durumu : Yüksek Lisans (Öğrenci)
Üniversite : 2006-2010 İnönü Üniversitesi (İ.Ö)
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : 2010-..... İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Yabancı Dil : İngilizce\ Orta