

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE’DE TÜKETİLEN BAZI BAKLAGİL, KURUYEMİŞ VE ŞIFALI
BİTKİLERDE GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRİ İLE ESER ELEMENT TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sibel ÖZKAYNAK

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Ocak 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE’DE TÜKETİLEN BAZI BAKLAGİL, KURUYEMİŞ VE ŞİFALI
BİTKİLERDE GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRİ İLE ESER ELEMENT TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sibel ÖZKAYNAK
509121028**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süleyman AKMAN

Ocak 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121028 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Sibel ÖZKAYNAK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“TÜRKİYE’DE TÜKETİLEN BAZI BAKLAGİL, KURUYEMİŞ VE ŞIFALI BİTKİLERDE GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ İLE ESER ELEMENT TAYİNİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Süleyman AKMAN İstanbul Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	Doç. Dr. Dilek Bakırcıoğlu Trakya Üniversitesi	
	Yrd. Doç. Dr. Ferah Çalışır İstanbul Teknik Üniversitesi	

Teslim Tarihi : 13 Aralık 2013
Savunma Tarihi : 23 Ocak 2014

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında desteğini ve bilgisini benden hiçbir zaman esirgemeyen, her aşamada büyük katkısını gördüğüm, ışıyla beni aydınlatan ve çalışmalarına yön veren değerli hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarımın başlangıcından sonlanmasına kadar bana her türlü desteği veren, karşılaştığım zorlukları yenmeme yardım eden ve deneysel çalışmalarım boyunca ihtiyaç duyduğum her an bıkmadan usanmadan benim yanımda olan Sayın Araştırma Görevlisi Sema GÜNDÜZ IŞIK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni her zaman maddi ve manevi olarak destekleyen, benim bugünlere gelmemi sağlayan aileme ve dostlarıma gösterdikleri sonsuz anlayış, sabır, sevgi ve ilgilerinden dolayı teşekkür ederim.

Aralık 2013

Sibel Özkaynak

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1 Baklagiller.....	3
2.1.1 Baklagillerin bileşimi ve beslenme açısından önemi.....	4
2.1.2 Ülkemizde yaygın olarak tüketilen baklagiller.....	5
2.1.2.1 Bakla (<i>Vicia Faba L.</i>).....	6
2.1.2.2 Fasulye (<i>Phaseolus vulgaris L.</i>).....	6
2.1.2.3 Nohut (<i>Cicer arietinum L.</i>).....	6
2.1.2.4 Mercimek (<i>Lens culinaris Medik.</i>).....	6
2.2 Kuruyemişler.....	7
2.2.1 Kuruyemiş tüketiminin yararlı etkileri.....	8
2.2.2 Ülkemizde sıklıkla tüketilen kuruyemişler.....	9
2.2.2.1 Antep fıstığı (<i>Pistacia vera L.</i>).....	9
2.2.2.2 Badem (<i>Prunus dulcis</i>).....	9
2.2.2.3 Fındık (<i>Corylus avellana L.</i>).....	9
2.2.2.4 Leblebi (<i>Cicer arietinum L.</i>).....	9
2.2.2.5 Dut kurusu (<i>Morus spp.</i>).....	10
2.2.2.6 Kayısı kurusu (<i>Prunus armeniaca L.</i>).....	10
2.2.2.7 Üzüm kurusu (<i>Vitis vinifera L.</i>).....	10
2.3 Şifalı Bitkiler.....	11
2.3.1 Şifalı bitkilerin kullanımı.....	12
2.3.2 Şifalı bitkilerde kalite, güvenilirlik ve etkinlik.....	12
2.3.3 Yaygın olarak kullanılan şifalı bitkiler.....	13
2.3.3.1 Anason (<i>Pimpinella anisum</i>).....	13
2.3.3.2 Çörek otu (<i>Nigella sativa</i>).....	14
2.3.3.3 Haşhaş (<i>Papaver somniferum</i>).....	14
2.3.3.4 Ihlamur (<i>Tilia silvestris</i>).....	14
2.3.3.5 Kekik (<i>Thymus vulgaris</i>).....	14
2.3.3.6 Ketan tohumu (<i>Linum usitatissimum</i>).....	15
2.3.3.7 Lavanta (<i>Lavandula angustifolia</i>).....	15
2.3.3.8 Nane (<i>Mentha piperita</i>).....	15

2.3.3.9	Papatya (<i>Matricaria chamomilla</i>).....	15
2.3.3.10	Rezene (<i>Foeniculum vulgare</i>).....	15
2.3.3.11	Sinemaki (<i>Cassia angustifolia</i>).....	16
2.3.3.12	Tarçın (<i>Cinnamomum</i>).....	16
2.3.3.13	Yeşil çay (<i>Camellia sinensis</i>).....	16
2.3.3.14	Zencefil (<i>Zingiber officinale</i>).....	16
2.4	Ağır Metaller.....	17
2.4.1	Kurşun (Pb).....	18
2.4.2	Kadmiyum (Cd)	19
2.4.3	Nikel (Ni).....	19
2.4.4	Mangan (Mn)	20
3.	ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	21
3.1	Tarihçe.....	21
3.2	Absorpsiyonun Temel Kuralları	22
3.3	Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi.....	23
3.3.1	Tabii hat genişlemesi	23
3.3.2	Doppler genişlemesi	24
3.3.3	Basınç genişlemesi	25
3.3.4	İnce yapı genişlemesi	25
3.4	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)	26
3.4.1	Işın kaynakları.....	26
3.4.1.1	Oyuk katot lambaları.....	27
3.4.1.2	Elektrotsuz boşalım lambaları.....	28
3.4.1.3	Yüksek ısımalı lambalar	29
3.4.1.4	Buhar boşalım lambaları.....	29
3.4.1.5	Sürekli ışık kaynakları	30
3.4.2	Atomlaştırıcılar	30
3.4.2.1	Alevli atomlaştırıcılar (FAAS).....	30
3.4.2.2	Elektrotermal atomlaştırıcılar (ETAAS).....	36
3.4.3	Monokromatörler	39
3.4.4	Dedektörler	40
3.5	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz.....	41
3.5.1	Lineer kalibrasyon yöntemi	41
3.5.2	Standart ekleme yöntemi	41
3.6	Girişimler.....	42
3.6.1	Spektral girişimler ve düzeltilmeleri	42
3.6.1.1	Çift hat yöntemi.....	44
3.6.1.2	Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi.....	44
3.6.1.3	Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi	45
3.6.1.4	Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi.....	46
3.6.2	Spektral olmayan girişimler.....	49
4.	DENEYSEL KISIM	51
4.1	Kullanılan Cihazlar	51
4.2	Kullanılan Kimyasallar	52
4.3	Deneyin Yapılışı	52
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
5.1	Baklagil Grubuna Ait Örneklerin Eser Element Derişimleri.....	55
5.2	Kuruyemiş Grubuna Ait Örneklerin Eser Element Derişimleri	56
5.3	Şifalı Bitki Grubuna Ait Örneklerin Eser Element Derişimleri	58
5.4	Metod Validasyonu	60

5.5 Tartışma ve Yorum.....	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	69

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Atomic Absorption Spectrometer)
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Flame Atomic Absorption Spectrometer)
GFAAS	: Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer)
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
FDA	: Gıda ve İlaç Yönetimi (Food and Drug Administration)
LOD	: Tespit sınırı (Limit of Detection)
LOQ	: Tayin sınırı (Limit of Quantification)
Pb	: Kurşun (Lead)
Cd	: Kadmiyum (Cadmium)
Ni	: Nikel (Nickel)
Mn	: Mangan (Manganese)
ppm	: Milyonda bir (Parts Per Million)
ppb	: Milyarda bir (Parts Per Billion)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: 1975-1998 yılları arasında Türkiye'de fasulye, mercimek ve nohutun kişi başına tüketim miktarları.....	4
Çizelge 2.2: Yemelik baklagil türlerinin içermiş oldukları protein oranları (%).....	5
Çizelge 2.3: Ortalama 70 kg ağırlığındaki bir birey tarafından elementlerin ortalama günlük alım miktarları	18
Çizelge 3.1: Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri.	33
Çizelge 4.1: Pb, Cd, Ni ve Mn lambalarına ait akım, dalga boyu ve slit aralığı değerleri	51
Çizelge 4.2: Grafit fırın programı	52
Çizelge 5.1: Çeşitli bakliyat örneklerinde kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan konsantrasyonları.....	55
Çizelge 5.2: Çeşitli kuruyemiş örneklerinde kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan konsantrasyonları	57
Çizelge 5.3: Çeşitli şifalı bitki örneklerinde kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan konsantrasyonları.....	58
Çizelge 5.4: Analitik parametreler	60
Çizelge 5.5: NCS DC73349 Bush Branches and Leaves sertifikalı referans maddesine ait lineer kalibrasyon ve standart ekleme yöntemlerine dair sonuçların sertifika değerleriyle karşılaştırılması	61
Çizelge 5.6: NCS ZC73013 Spinage sertifikalı referans maddesine ait lineer kalibrasyon ve standart ekleme yöntemlerine dair sonuçların sertifika değerleriyle karşılaştırılması	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi	26
Şekil 3.2: Oyuk katot lambasının yapısı	27
Şekil 3.3: Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı	29
Şekil 3.4: Genel bir alev atomlaştırıcı	31
Şekil 3.5: Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.	32
Şekil 3.6: Ön-karıştırmaz yakıcı	35
Şekil 3.7: Ön-karıştırmalı yakıcı	35
Şekil 3.8: Grafit tüplü bir fırının basit şeması	36
Şekil 3.9: Massman fırını	37
Şekil 3.10: a) Grafit tüp b) Tek oyuklu L'vov platform c) Çift oyuklu L'vov platform	37
Şekil 3.11: Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrometresinin şematik gösterimi	45
Şekil 3.12: Döteryum lambası (D ₂) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi	46
Şekil 3.13: Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması	47
Şekil 3.14: Işın kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği	47
Şekil 3.15: Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi (a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı (b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı	49

TÜRKİYE’DE TÜKETİLEN BAZI BAKLAGİL, KURUYEMİŞ VE ŞİFALI BİTKİLERDE GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ İLE ESER ELEMENT TAYİNİ

ÖZET

Son yıllarda gıdalar, besin değerlerinin yanı sıra element içeriklerine bağlı olarak insan sağlığı üzerindeki olumlu ve olumsuz etkileriyle de ele alınmış ve bu konuda çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yaşamsal faaliyetlerin devam ettirilebilmesi için yaygın olarak tüketilen baklagil, tahıl, sebze, meyve, kuruyemiş ve bitki gibi besin grupları faydalı yönlerinin yanı sıra, özellikle metal içeriklerine bağlı olarak zararlı etkilere de sahip olabilmektedir.

Bu metallere kurşun ve kadmiyum; insanlar, hayvanlar ve bitkiler için en toksik elementler sınıfından olup kurşunun vücutta böbrek, dolaşım, kardiyovasküler, immunolojik, sinir, üreme, endokrin gibi bir çok sistemi etkileyebildiği; kadmiyumun da yüksek dozlarda solunum sistemine etki ettiği ve kemik hastalıklarıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Nikel ve bileşenlerinin de kanserojen olduğu ve insanların yaklaşık %10-20 kadarının nikel hassasiyetine sahip oldukları bilinmektedir. Bu yüzden, düşük konsantrasyonlardaki nikel toksisitesi üzerine daha fazla dikkat gösterilmiştir. Diğer yandan mangan, insan sağlığı üzerinde önemli rol oynayan yaşamsal elementlerdendir. İnsan vücudunda enzim ko-faktörlerinde ve metaloenzimlerde ihtiyaç duyulan bir element olmasının yanı sıra bağ dokusu yapımı, üre oluşumu, protein ve yağ asitleri sentezleri, aminoasit ve karbonhidrat metabolizmaları için de oldukça gerekli olduğu bilinmektedir. Bu elementlerin biyoyararlılıkları ve toksisiteleri açık bir şekilde belirlenmiş olmasına rağmen gıdalarda ve sulardaki mikroelement seviyelerinin tespit edilmesi önemli ve son derece gereklidir.

Hızlı sanayileşme, nüfus artışı, etkisiz ve yeterli olmayan kirlilik kontrolleri, kimyasal gübre ve haşere kontrol ürünlerinin gelişigüzel kullanımı tarım topraklarında ağır metal kontaminasyonunun birincil kaynaklarıdır. Baklagil, kuruyemiş, meyve ve bitki gibi gıda ürünleri ağır metalleri topraktan, sudan ya da havadan alarak biriktirebilmektedirler. Çoğunlukla bilinmeyen bir şekilde, kontamine olmuş topraktaki ağır metaller, o toprakta yetiştirilen besinlerin özellikle yer altı kısımlarında birikmekte ve böylelikle besin zincirine katılmaktadırlar. Olası sağlık risklerinden dolayı, bu toksik elementlerin seviyelerinin kontrol edilmesi ve özellikle sağlığa faydalı olduğu bilinen gıdalarda kontaminant limitlerinin izin verilen sınırlar içinde tutulması son derece önemlidir. İnsanlarda hastalık, işlev bozuklukları, anomaliler gibi çeşitli vakalar metal toksisitesinden kaynaklandığından tüketicileri kontaminasyondan korumak amacıyla gıda örneklerinin kalite kontrollerinin uygun şekilde yapılması gereklidir. Amerika’da Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından da belirlenmiş olduğu gibi, değişik gıda ürünlerindeki ağır metal seviyeleri ve ülkelerin

bunların haftalık maksimum alımlarına bağılı kalması Amerikan Gıda ve İlaç Yönetimi (FDA) tarafından düzenlenmektedir.

Beslenmede, hem lezzetleri hem de besin değeri açısından bakliyat ürünleri önemli bir yer tutmaktadır. Baklagiller, olgunlaşmış tohumlar olduklarından karbonhidrat ve protein bakımından zengin olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmakta, taze veya kurutulmuş olarak tüketilebilmektedir. Ayrıca yüksek oranda bitkisel protein ve lif içerirken çok az yağ ihtiva etmeleri, doymuş yağ ve kolesterol gibi olumsuzlukları bulundurmamaları, B vitaminleri ve bazı mineraller açısından zengin olmaları sebebiyle sağlık açısından son derece önemlidirler.

Kuruyemişler de insan beslenmesinin önemli bileşenlerinden biri olup hem ülkemizde hem de dünyanın çok çeşitli bölgelerinde her mevsim tüketilmektedir. Badem, fındık, ceviz, çam fıstığı, antep fıstığı, leblebi ve kaju gibi çeşitli tipteki kuruyemişler protein, karbonhidrat, doymamış yağ, vitamin ve yaşamsal elementler açısından son derece zengin olduklarından sadece besleyici olmaları sebebiyle değil, tedavi edici ve insan sağlığına faydalı olmalarından dolayı da önemli bir yere sahiptirler. Kuruyemişlerin antioksidan, antikanserojen, antitümör ve antibakteriyel olması gibi özelliklerinin bulunmasının yanı sıra, kalp koruyucu, kilo alıp verme metabolizmasını düzenleyici etkileri olduğu, kardiyovasküler rahatsızlıkları ve damar hastalıklarını önlediği de son yıllarda yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Diğer yandan kuruyemişler, tarımsal proseslere ya da doğal özelliklerine bağılı olarak ağır metal içererek besin zinciri aracılığıyla toksikolojik etkilere sebep olabilmektedirler.

Şifalı bitkiler ise gerek doğal halleri, gerekse sıcak ya da soğuk infüzyon, dekoksiyon, tentür şeklindeki hazırlanışları ile dünyanın pek çok bölgesinde yıllardır yaygın olarak tüketilmektedirler. Kolay ulaşılabilir olmaları, tedavi edici özellikleri, düşük fiyatları ve yan etkilerinin olmadığı düşünülmesi bu bitkilerin kullanımını arttırmaktadır. Toplumdaki yaygın görüşe göre, şifalı bitkilerle tedavi yöntemi zararsız ve beklenmeyen yan etkilerden uzaktır. Böyle bir inanın mümkün olabilmesi için bitkilerin yetiştirildikleri ve işlendikleri ortamların her türlü kontaminasyon kaynağından uzak olması gerekmektedir. Ne yazık ki yapılan araştırmalar bitkisel gıdaların tüketimine bağılı olarak kurşun, civa, arsenik ve kadmiyum zehirlenmelerinin gerçekleştiğini, bitkilerin topraktan, sudan hatta havadan kolaylıkla kontamine olarak ağır metal içerdiklerini göstermiştir. Kontaminasyon; tür, yetiştirilme ve işleme prosesleri, hasat zamanları, atıklara maruz kalma seviyeleri, coğrafi konum, depolama koşulları gibi faktörlere göre değişkenlik gösterebilmektedir. Diğer yandan yağışlar, atmosferik tozlar ve gübre kullanımı da bitkilere ağır metal bulaşmasına sebep olabilmektedir.

Toksik elementler gibi zararlı olabilecek istenmeyen içeriklerin hem bitkilerde hem de baklagil, kuruyemiş gibi insan beslenmesinde önemli bir yere sahip olan gıda türlerinde izin verilen ve onaylanan seviyelerde olmaları, bu amaçla da her türlü kalite kontrol analizlerinin yapılması gerekmektedir. İnsanların yaşadıkları çevreden ve özellikle tükettikleri kontamine olmuş gıdalardan kolaylıkla ağır metallerle maruz kalabilecekleri bilinen bir gerçektir. WHO, düşük konsantrasyonlarda bile toksik ve mutajenik etkileri olan ağır metaller için toksikolojik olarak kabul edilebilir tüketim sınırları ve dikkat edilmesi gereken günlük tüketim miktarları için bazı standartlar getirmiş ve böylece tüketilen gıdalarda eser element içeriklerinin uygun şekilde belirlenmesi önem kazanmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES) ve kütle spektrometrisi

(ICP-MS) gıdalarda eser element içeriklerinin belirlenmesi için en yaygın kullanılan hızlı ve hassas yöntemlerdendir.

Bu çalışmada da Türkiye’de yaygın olarak tüketilen bazı baklagil, kuruyemiş ve şifalı bitkilerdeki kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan içerikleri Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (GFAAS) ile belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, beş baklagil (bakla (*Vicia faba L.*), fasulye (*Phaseolus vulgaris L.*), nohut (*Cicer arietinum L.*), kırmızı ve yeşil mercimek (*Lens culinaris Medik.*)), sekiz kuruyemiş (antep fıstığı (*Pistacia vera L.*), badem (*Prunus dulcis*), fındık (*Corylus avellana L.*), beyaz ve sarı leblebi (*Cicer arietinum L.*), dut kurusu (*Morus spp.*), kayısı kurusu (*Prunus armeniaca L.*), üzüm kurusu (*Vitis vinifera L.*)) ve on dört şifalı bitki (anason (*Pimpinella anisum*), çörek otu (*Nigella sativa*), haşhaş (*Papaver somniferum*), ıhlamur (*Tilia silvestris*), kekik (*Thymus vulgaris*), keten tohumu (*Linum usitatissimum*), lavanta (*Lavandula angustifolia*), nane (*Mentha piperita*), papatya (*Matricaria chamomilla*), rezene (*Foeniculum vulgare*), sinemaki (*Cassia angustifolia*), tarçın (*Cinnamomum*), yeşil çay (*Camellia sinensis*) ve zencefil (*Zingiber officinale*)) örnekleri analiz edilmiştir. Pb, Cd, Ni ve Mn için tespit sınırı (LOD) değerleri (3σ , N=10) sırasıyla 0,005 µg, 0,001 µg, 0,004 µg ve 0,003 µg olarak bulunmuştur. Önce metodun validasyonu için optimum çalışma şartlarında sertifikalı referans maddelerdeki (NCS DC73349 Bush Branches and Leaves, NCS ZC73013 Spinage) analitlerin konsantrasyonları kantitatif olarak %95 güven aralığında tayin edilmiştir. Optimize edilmiş koşullarda örneklere, her bir örnek için 5’er kez tekrarlanmak koşuluyla yaş yakma prosedürü uygulanmıştır. Bu amaçla uygun şekilde yıkanıp kurutularak toz haline getirilen numunelerden 0,5’er gram hassas olarak tartılarak üzerlerine 5’er mL HNO₃ (%65, w/w) ve 3’er mL H₂O₂ (%30, w/w) eklenmiş ve yaklaşık 10 dakika ısıtma işlemi gerçekleştirilerek homojen hale getirilen çözeltiler 12 mL’ye tamamlanarak analize hazır hale getirilmiş ve ardından Pb, Cd, Ni ve Mn konsantrasyonları belirlenmiştir.

EVALUATION OF TRACE METALS IN SOME LEGUMES, DRIED NUTS & FRUITS AND HERBS CONSUMED IN TURKEY BY GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

SUMMARY

During the past few decades, there has been growing interest in evaluation of the minerals and trace metals in a variety of nourishment due to their nutritional properties, beneficial and toxicological health effects. The elemental composition in food samples is of great importance because of their essential or toxic nature. For example, iron, zinc, copper, chromium, cobalt and manganese are essential, while lead, cadmium, nickel and mercury are toxic at certain levels. Toxic elements can be very harmful even at low concentrations when ingested over a long time period. Other elements (iron, zinc, copper, etc.) are essential for human life at low concentrations, however, they can also be toxic at high concentrations. The line between the quantity being indispensable and harmful is usually fine and the establishment of a level of microelements in food and water is difficult.

As is known lead and cadmium are one of the most toxic elements for humans, animals and plants. Lead is found in the air as fine particles that can pollute aquatic systems, soil and vegetation by settling on them. Lead poisoning can affect many systems of the body: hematopoietic, vascular, renal, peptic, cardiovascular, immunological, reproductive, gastrointestinal, endocrine, and central nervous systems. Cadmium has no beneficial effect on human health. It can cause growth problems in plants, and also affect animals and humans especially by accumulating in the human kidney for a relatively long time, from 20 to 30 years and at high doses is also known to produce health effects on the respiratory system and has been associated with bone disease. In addition to those, nickel and its compounds are considered to be carcinogenic, approximately 10 to 20 percent of people are sensitive to nickel. Hence, more attention has been paid on the toxicity of nickel in low concentration. Essentiality of nickel to man has not been demonstrated whilst it is the metal component of the enzyme urease and was considered to be essential for plants and some domestic animals. On the other hand, manganese is one of the essential elements which plays an important role in maintaining human health. Recommended daily dietary intake levels have been established by US regulatory authorities in an effort to ensure the maintenance of good health. The exact role of manganese is not fully understood, but complex cellular reactions involving metallo-enzymes have been identified. Humans have well-developed homeostatic control mechanisms whereby manganese levels are regulated to keep them in the desired range.

Heavy metals may be present in nourishment either naturally, or as a result of human activities such as manufacturing practices, industrial emissions, exhaust gases... On

the other hand, the contamination may be originated from industrial processes, preservation, drying and cooking. Rapid industrialization, population explosion, ineffective and insufficient pollution control and indiscriminate use of chemical fertilizers and pest control agents, are the primary source of heavy metal contamination in agricultural soils. Food products such as legumes, nuts, fruits and herbs accumulate heavy metals from the soil (metal mining, smelting, chemical fertilizers and pesticides), water (heavy metal residues) or air (coal mining). They are being grown in the contaminated soil, most of the time unknowingly, toxic heavy metals from these polluted soil may accumulate in these food stuffs grown in them (especially underground part) thereby entering into the human food chain. Because of the possible health risk, it is very important to control the level of these toxic elements and keep contaminants within permissible levels in food samples, especially in products, which are known to have beneficial effects on health. Therefore, holding these trace metals at toxicologically acceptable levels and analysing them quickly and easily have become more of an issue.

It is important to have a good quality control for food samples in order to protect consumers from contamination. Several cases of human disease, disorders, malfunction and malformation of organs are due to metal toxicity. In the US, the Food and Drug Administration (FDA) regulate and monitor the levels of heavy metals in different food items and several countries stick to the maximum weekly intake of them as decided by the World Health Organization (WHO). Therefore it is very important to recognize the risks to human health and take appropriate measures as early as possible. Legumes are an important part of the human diet. Many types of legumes are consumed all around the world and edible legumes are sources of complex carbohydrates, proteins, dietary fibers, vitamins and minerals that offer health benefits such as reducing heart and kidney diseases, lowering the sugar indices of diabetic patients, increasing in satiety and reducing the occurrence of cancer. In developing countries, legumes are the second largest sources of human food after cereal, particularly for those low-income ones. They are used to enrich the diversity in human foods and provide a cheap source of protein in developing countries.

Dried fruits and nuts are also traditionally important component of the human diet in Turkey and widely consumed around the world during all seasons. They contain a lot of biologically active substances such as proteins, carbohydrates, unsaturated lipids, vitamins and essential minerals. That have beneficial effects on human health as antioxidants, anticancerogens, antimutagens and antibacterial. An inverse relationship between the consumption of dried nuts and fruits (for example apples, bilberries and their extracts) and risk of coronary heart disease, stroke and cancer has been shown in epidemiological studies. On the other hand, these foods may contain and cumulate heavy metals, depending on the place of cultivation and the natural property of the food stuffs and therefore contribute to the dietetic intake of metals by people.

Herbal plants and their preparations (hot and cold infusions, decoction, tinctures) are also widely used by human beings all over the world. The popularity of herbal medicines is connected with their ease access, therapeutic efficacy, relatively low cost and the assumption for absence of side toxic effects. The widespread public opinion is that being natural products, the herbal medicines are harmless, free from adverse effects and so even if the expected medical effect is not achieved, their consumption is not dangerous. Hence, herbs used in therapeutics should be grown in the areas free of any contamination sources. However, a recent reviews and

publications reported and discussed cases of lead, arsenic, mercury and cadmium poisoning from traditional herbal products. Plants can contain heavy metals from their presence in the soil (including contamination of the plant material with soil), water or air and they may be easily contaminated during growing and processing. Plants readily assimilate through the roots such elements, which dissolve in water and occur in ionic forms. Contamination depends on many complex factors like species, cultivation, processing, harvesting time, level and duration of contaminant exposure, topography, geographical origin, storage. Additional sources of these elements for plants are rainfall, atmospheric dusts, plant protection agents and fertilizers, which could be adsorbed through the leaf blades. There are no standards for medical raw plant materials, which establish a permissible level of metals in such materials.

It is a well known fact that human health is directly affected by the food they consume and environment they live in. Contaminated food is for most people the main source of exposure to toxic elements. Presence of heavy metals in edible substances poses a major health hazard globally due to their toxic and mutagenic effects even at very low concentrations. Taking into account all of these, WHO has established standards for the quality control of plants and there are some toxicologically acceptable levels which must be paid attention in daily intakes. In general, the most widely used techniques for trace metal determination in food samples are Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Mass Spectrometry (ICP-MS). These methodologies are rapid and sensitive for the determination of trace amounts of metals in different matrices.

In this study, evaluation of trace metals such as lead, cadmium, nickel and manganese in some legumes, dried nuts&fruits and herbal plants consumed in Turkey by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) was investigated. In accordance with this purpose, five legumes (faba bean (*Vicia faba* L.), kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.), chickpea (*Cicer arietinum* L.)) green and red lentil (*Lens culinaris* Medik.); eight dried nuts and fruits (pistachio (*Pistacia vera* L.), almond (*Prunus dulcis*), hazelnut (*Corylus avellana* L.), white and yellow roasted chickpea (*Cicer arietinum* L.), dried mulberry (*Morus spp.*), dried apricot (*Prunus armeniaca*), raisin (*Vitis vinifera* L.)) and fourteen herbal plants (anise (*Pimpinella anisum*), black cumin (*Nigella sativa*), poppy (*Papaver somniferum*), lime (*Tilia silvestris*), thyme (*Thymus vulgaris*), linseed (*Linum usitatissimum*), lavender (*Lavandula angustifolia*), mint (*Mentha piperita*), chamomile (*Matricaria chamomilla*), fennel (*Foeniculum vulgare*), senna (*Cassia angustifolia*), cinnamon (*Cinnamomum*), green tea (*Camellia sinensis*) and ginger (*Zingiber officinale*)) samples were analysed. Wet digestion procedure was applied five times for each food sample for sample preparation under optimized conditions. Limit of detection (LOD) values for Pb, Cd, Ni, and Mn were 0.005 µg, 0.001 µg, 0.004 µg and 0.003 µg, respectively (3σ; N=10). The accuracy and precision were verified against a NCS DC73349 Bush Branches and Leaves, a NCS ZC73013 Spinage certified reference materials. The Pb, Cd, Ni and Mn concentrations were obtained in 95% confidence level. Finally the concentrations of Pb, Cd, Ni and Mn in different food samples were determined.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Beslenme, yaşamsal faaliyetlerin devam ettirilebilmesinin yanı sıra insan sağlığının korunması ve sürdürülmesi açısından da önemlidir. Yaşamımızı sürdürmek için gereksinim duyduğumuz ve sıklıkla tükettiğimiz besinler, gerek doğal gerekse işlenmiş halleriyle insan vücudunun ihtiyaç duyduğu bir çok vitamin, mineral ve elementi içermektedir. Diğer taraftan beslenme, insanların kimyasal kirliliklere maruz kalmalarının en önemli sebeplerinden biri olarak bilinmektedir. Gıda maddelerine bulaşan toksik kirleticiler, en zararlısı ve insan sağlığını en fazla tehdit edeni ağır metaller olmak üzere organik çözücüler, hidrokarbonlar, pestisitler olarak sıralanabilir. Ağır metaller, miktar olarak az oranda bulunmalarına karşın insan sağlığı açısından önemleri olan; insan, hayvan ve bitki bünyesinde biriken ve ayrılmayan maddeler olmalarından dolayı dikkat edilmesi gereken bir konu olarak ele alınmış, gelişen teknoloji ve artan çevre sorunlarıyla beraber sağlıklı yaşamı tehdit eden boyutlara ulaşmıştır.

Ülkemizde beslenme deyince ilk akla gelen ve sıklıkla tüketilen baklagiller, kuruyemişler ve şifalı bitkiler hem besin değerleri, hem de içerdikleri bazı elementler sebebiyle insan sağlığına ve günlük beslenmeye büyük ölçüde katkı sağlamaktadırlar. Yaygın olarak kullanılan bu ürünlerin faydalı yönlerinin yanı sıra, özellikle metal içeriklerine bağlı olarak zararlı etkileri de görülebilmektedir. Element derişimleri; baklagil, kuruyemiş ve şifalı bitkilerin tür, yetiştirilme ve işleme prosesleri, hasat zamanları, gübre ve pestisit kullanımı gibi tarımsal faaliyetler, coğrafi konum, depolama süreçleri gibi faktörlere göre değişkenlik gösterebilmektedir. Vücuttaki element derişiminin belli bir seviyenin üzerine çıkması durumunda toksik etkiler ortaya çıkabilmekte ve istenmeyen sağlık sorunları ile karşılaşılabilir. Bu nedenle vücutta etkin olan element türlerinin belirlenmesine ait çalışmalar son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu ürünlerin kullanımından önce kalite kontrollerinin yapılarak bu metalleri ne düzeyde içerdikleri tespit edilmelidir.

Gıdalardaki ağır metal içeriğini analiz etmek için çok farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri de Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi olup çeşitli elementlerin ppm (mg L^{-1}) düzeyindeki konsantrasyonlarını belirlemede sıklıkla kullanılmaktadır. Gıdaların metal içerikleri hakkında günümüze kadar elde edilmiş olan verilerin büyük bir çoğunluğu da bu yöntemle belirlenmiştir.

Bu tez çalışması ile bazı gıda maddelerindeki eser metal düzeylerinin belirlenmesi, çevre ve insan sağlığı açısından değerlendirilmesi hedeflenmiş ve bu nedenle Türkiye’de yaygın olarak tüketilen baklagil grubundaki bakla, fasulye, nohut, kırmızı mercimek ve yeşil mercimek; kuruyemiş grubundaki antep fıstığı, badem, fındık, beyaz leblebi, sarı leblebi, dut kurusu, kayısı kurusu, üzüm kurusu; şifalı bitkiler grubundaki anason, çörek otu, haşhaş, ıhlamur, kekik, keten tohumu, lavanta, nane, papatya, rezene, sinemaki, tarçın, yeşil çay ve zencefil örneklerindeki kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan derişimlerinin, yaş yakma tekniğı uygulanarak grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri (GFAAS) ile belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Baklagiller

Baklagiller *Leguminosae* familyasına ait bitkilerinin olgunlaşmış tohumları olup yaklaşık 700 cins ve 18000 tür ile çiçekli bitkiler familyaları içinde en büyük familyadır. Tek yıllık otsu formlarından çok yıllık odunsu yapılarına kadar çok çeşitli tipleri dünyada geniş alanlara yayılan bu bitki ailesi tahıldan sonra tarım alanında en fazla üretimi yapılan ürün grubudur [1].

İnsan besini olarak kullanılan baklagillerin başlıcaları mercimek, nohut, fasulye, bakla, bezelye, börülce ve soya fasulyesidir. Dünyadaki 2 milyardan fazla insan için önemli bir protein kaynağı olan yemeklik tane baklagillerin insan beslenmesindeki önemi tartışılmaz bir gerçektir. Yağ oranları düşük, karbonhidrat oranları ise yüksek ve besleyicidir. Dünyada insan beslenmesindeki bitkisel proteinlerin %22'si, karbonhidratların %7'si yemeklik tane baklagillerden sağlanmaktadır [2].

Baklagiller, besin değerleri bakımından zengin olmalarının yanı sıra havadaki azotu biriktirme ve toprağı azot yönünden zenginleştirme özelliklerinden dolayı yetiştirildikleri toprağı da olumlu etkilerde bulunmaktadır. Baklagiller ile ortak yaşayan *Rhizobium* türü bakteriler, havada serbest halde bulunan, ancak canlılar tarafından direkt olarak kullanılamayan azotu yaşadıkları ortama bağlayarak köklerinin yayıldığı toprak katlarını organik azotça zenginleştirirler ve gereksinimlerini bu azottan sağlarlar. Baklagillerin toprağı bağladıkları azot miktarı türlerine ve çevre koşullarına göre değişmekte olup yılda ortalama olarak 5-20 kg/da dolaylarındadır [3]. Yemeklik tane baklagillerin oluşturdukları derin kökler, toprağın sıkışmasını önleyerek fiziksel yapısını iyileştirmelerinin yanında, nadas alanlarının daraltılmasında ve değerlendirilmesinde de büyük rol oynamaktadırlar.

Ülkemizde bakliyat üretimi ülke geneline yayılmış olup Güneydoğı Anadolu ve İç Anadolu Bölgeleri ile Marmara Bölgesinin güneyi üretimin en yoğun olduğu bölgelerdir. Genel olarak; kırmızı mercimek Güneydoğı Anadolu; yeşil mercimek, nohut ve fasulye İç Anadolu; bakla Ege ve Batı Marmara; bezelye ise Orta Anadolu

ve Marmara Bölgelerinde yaygın olarak yetiştirilmektedir. Kişi başına yıllık baklagil tüketiminin fasulye için 3-4 kg, mercimek için 4-5 kg, nohut için 5-6 kg olduğu dikkate alındığında yemeklik tane baklagillerin ülkemiz insanları açısından öneminin büyük olduğu görülmektedir [4]. Geçmiş yıllarda ülkemizde bazı baklagillerin tüketim miktarları Çizelge 2.1’de verilmiştir. Dünya geneline bakıldığında ise Orta ve Güney Amerika ile Güneydoğu Asya’da baklagillerin tüketim düzeyi yüksek iken Avrupa ülkelerinde tüketim daha azdır.

Çizelge 2.1 : 1975-1998 yılları arasında Türkiye’de fasulye, mercimek ve nohutun kişi başına tüketim miktarları [5].

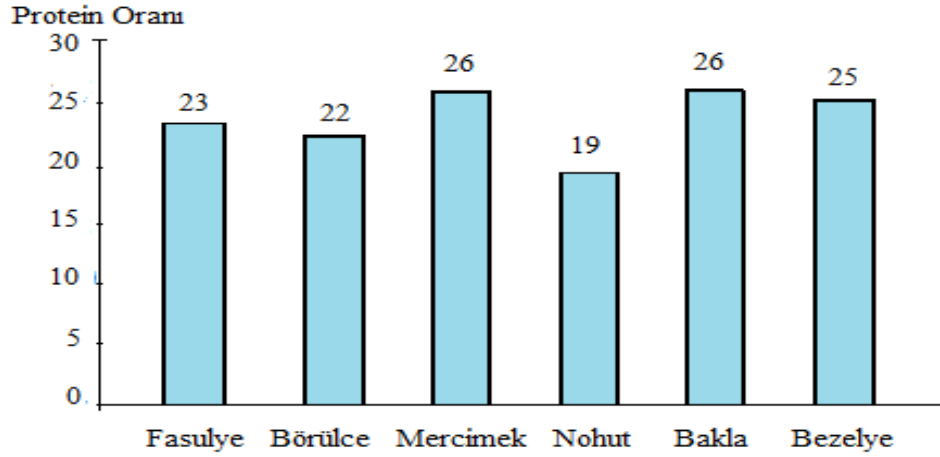
Yıllar	Fasulye (kişi başına tüketim, kg/yıl)	Mercimek (kişi başına tüketim, kg/yıl)	Nohut (kişi başına tüketim, kg/yıl)	Toplam tüketim, (ton)
1975-80	3,51	2,41	3,63	405,1
1981-85	2,74	4,35	2,47	466,0
1986-90	3,79	7,77	6,74	951,7
1991-95	3,16	6,04	8,23	1034,4
1996	2,62	5,63	7,94	995,6
1997	2,81	6,61	6,54	1003,8
1998	2,82	8,02	8,44	1220,9

2.1.1 Baklagillerin bileşimi ve beslenme açısından önemi

Halkımızın beslenmesinde hem lezzetleri hem de beslenme değerleri açısından bakliyat ürünleri önemli bir yer tutmaktadır. Baklagiller, olgunlaşmış tohumlar olduklarından karbonhidrat ve protein bakımından zengin olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmakta, taze veya kurutulmuş olarak tüketilebilmektedir. Beslenmede hayvansal proteinlerin, bitkisel proteinlerden daha uygun olduğu söylene de birçok baklagil, protein ve aminoasit içerikleri yönünden hayvansal proteinlerle boy ölçüşebilirler. Yemeklik tane baklagiller geleneksel besin çeşidimiz buğdaya göre 2-3 kat daha fazla proteine sahip olmasının yanısıra, yüksek oranda karbonhidrat

içermeleri nedeniyle önemli bir enerji kaynağı olarak da değerlendirilirler. Baklagiller en çok protein içeren besinlerin başında geldiğinden son yıllarda özellikle et ve yumurta bulunmadığı zamanlarda protein ihtiyacının yemeklik tane baklagiller ile karşılanabileceği görülmüştür [6]. Bazı baklagil türlerinin içerdiği protein oranları Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 : Yemeklik baklagil türlerinin içermiş oldukları protein oranları (%) [7].



Bakliyat ürünleri yüksek protein içeriklerinin yanı sıra bazı element, mineral ve vitaminler (Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, fosfatlar, sülfatlar, klorürler, B ve E vitaminleri) açısından da oldukça önemli gıda ürünleridir. Ancak bu bileşimleri özellikle bu ürünlerin yetiştirildiği bölgelerdeki toprakların yapısına, iklime ve gübreleme, sulama gibi tarımsal faaliyetlere göre değişkenlik göstermektedir [8].

2.1.2 Ülkemizde yaygın olarak tüketilen baklagiller

İnsan beslenmesinde önemli bir yer tutan baklagiller, yüksek oranda bitkisel protein ve lif içerirken çok az yağ içermeleri, doymuş yağ ve kolesterol gibi olumsuzlukları bulundurmamaları, B vitaminleri ve bazı mineraller açısından zengin olmaları sebebiyle sağlık açısından son derece önemlidirler. Araştırma verileri, baklagillerin kalp rahatsızlıklarını, yapılarındaki proteaz inhibitörleri ile bağırsak ve mide kanserlerini önlediğini göstermektedir. Ayrıca insüline bağlı olmayan şeker hastasının beslenmesinde baklagiller kullanıldığında kan şekeri düzeyinin kontrol edilebildiği görülürken, lif bakımından son derece zengin olmaları sebebiyle bağırsak hareketlerini düzenlediği, tokluk hissi sağladığı için diyetlerde de kullanılabileceği ifade edilmektedir [10].

2.1.2.1 Bakla (*Vicia faba* L.)

Özellikle Batı Marmara ile Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilmektedir. Aynı ismi taşıyan yemeğin ana malzemesi olup Akdeniz ve Ortadoğu mutfaklarında yaygın olarak kullanılmakta, hem taze hem de kuru olarak tüketilebilmektedir. Bağımsızlık sistemini güçlendirmesi, hazımsızlığı önleyerek sindirimi kolaylaştırması, kanın pıhtılaşmasını engellemesi bilinen faydaları arasında yer alırken, böbreklerinde kum ve taş bulunan kişilerin kum dökmesini ve taş düşürmesini kolaylaştırıcı etkilerinin olduğuna inanılmaktadır. Ayrıca içerdiği C vitamini ve beta karoten sayesinde özellikle kolon kanserini önlemeye yardımcı olduğu bilinmektedir [11,12].

2.1.2.2 Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.)

Bakliyat türleri arasında dünyada en yaygın olanlardan biri olan fasulye, çoğunlukla İç Anadolu, Güneydoğu Anadolu ve Karadeniz Bölgelerinde yetiştirilmekte olup taze ve kuru olarak tüketilebilmektedir. Protein bakımından son derece zengin olduğundan günlük bitkisel protein ihtiyacının karşılanmasında, dolayısıyla kemik yapısının güçlenmesinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Yapılan çalışmalar, yapısında bulunan izoflavonlar, ligninler, fitik asit ve proteaz inhibitörleri sayesinde kanser hücrelerinin yayılmasını inhibe ettiğini göstermektedir [11,13].

2.1.2.3 Nohut (*Cicer arietinum* L.)

Akdeniz, Hint ve Ortadoğu mutfaklarının en gözde bakliyat türlerinden olan nohut, yüksek oranda lif, kalsiyum, potasyum, magnezyum, çinko ve demir içermektedir. Vücudun bağımsızlık sistemini güçlendirirerek hastalıklara yakalanma riskini azaltması, içerdiği fosfor sebebiyle diş ve kemiklerin yapısına katkıda bulunarak kemik erimesini engellemesi, anne sütünü arttırması, idrar söktürücü olması ve kolesterolü düzenlemesi bilinen faydaları arasında yer almaktadır. Ayrıca adet düzensizliklerine, grip ve soğuk algınlığına, bağırsak parazitlerine, cilt problemlerine iyi geldiği, cinsel gücü arttırdığı da bilinmektedir [14].

2.1.2.4 Mercimek (*Lens culinaris* Medik.)

Özellikle Güneydoğu Anadolu ve İç Anadolu Bölgelerinde yaygın olarak yetiştirilen mercimeğin kahverengi mercimek, kırmızı mercimek, yeşil mercimek ve sarı mercimek olmak üzere dört farklı türü vardır. Türklerin yüzyıllar boyunca temel gıda maddelerinden olan mercimek kalsiyum, demir, sodyum, bakır, fosfor ile A ve B

vitaminleri açısından oldukça zengindir. Besin değerinin son derece yüksek olmasının yanısıra, bağışıklık sistemini kuvvetlendirerek vücuda direnç vermesi, sinir ve sindirim sistemlerini rahatlatması ile bilinmektedir. Kan akışını hızlandırma, kalp ve damar hastalıkları ile şeker hastalığından korunmaya yardımcı olma gibi insan sağlığına faydalı özelliklerinin olduğu yapılan çalışmalarla kesinlik kazanmıştır. Protein miktarı son derece yüksek olduğundan bedenlen ve zihnen çalışanlara iyi bir enerji kaynağı olup aynı zamanda son derece besleyici bir gıdadır [11,15].

2.2 Kuruyemişler

Kuruyemişler çağlar boyunca, dünyanın pek çok bölgesinde sağlıklı beslenmenin önemli bir bileşeni olarak görülmüş; badem, fındık, ceviz, çam fıstığı, antep fıstığı, leblebi ve kaju gibi çeşitli tipteki kuruyemişler sadece besleyici olmaları sebebiyle değil tedavi edici ve insan sağlığına faydalı olmaları nedeniyle de sıklıkla tüketilmiştir. Besleyici olmaları açısından incelendiğinde önemli enerji kaynakları oldukları ve çoğunlukla doymamış yağ olmak üzere 23,4'ten 26,8 kJ/g'a kadar yüksek yağ içerikli (ağırlıklarının %45-75'i kadar) besin sağladıkları görülmektedir. Kuruyemişler ayrıca zengin protein, doymamış yağ asitleri, lif, vitamin (vitamin E ve B6, folik asit), mineral (Mg, K, Cu), fitosterol (stigmasterol, kampasterol, sitosterol) ve polifenol (kateşin, resveratrol vb.) kaynaklarıdır [16]. Kuruyemişlerin içerdikleri besin öğeleri ve yararlılıklarını sağlayan fitokimyasal maddeler cinslerine, hasat zaman ve koşullarına, depolama şartlarına ve ortamlarına göre değişkenlik göstermektedir. Ayrıca farklı coğrafyalarda, öğünler arası tatlı ya da tuzlu atıştırmalıklar olarak farklı tüketim şekilleri de biyoyararlılıklarını etkilemektedir. Çeşitli epidemiyolojik çalışmalardan alınan sonuçlar sık kuruyemiş tüketimi ile çeşitli kronik hastalıkların görülme olasılıklarının azalması arasında bir ilişki olabileceğini bildirmektedir. Yakın zamanlarda elde edilen bilimsel sonuçlar tüm kuruyemişlerin biyoaktif bileşenlerinin birkaç farklı mekanizma tarafından düzenlenen kalp koruyucu, kilo alıp verme metabolizmasını düzenleyici, antikanserojen ve antioksidan etkilerinin olduğunu göstermektedir [17]. Bu kanıtlar daha geniş alanda yapılan epidemiyolojik çalışmalarla desteklenmiş ve bu çalışmalarda yüksek oranda kuruyemiş tüketiminin serum lipid profili ile doğrudan bağlantılı olduğu, kontrollü tüketimlerde kolesterolün düşürülmesine katkıda bulunduğu, diyabet riskini azalttığı görülmüştür. Ayrıca kardiyovasküler

rahatsızlıklar ve damar hastalıkları açısından faydalı etkileri olduğu da bilinmektedir [18].

2.2.1 Kuruyemiş tüketiminin yararlı etkileri

Kuruyemişler, önemli tokoferol ve fenolik antioksidan kaynaklarıdır. Bu bileşenlerin kötü kolesterol olarak bilinen LDL (low density lipoprotein) oksidasyonu üzerindeki koruyucu etkileri insan ve hayvanlar üzerindeki çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmalarda cevizin, antioksidan etkilere önemli miktarda katkısı olduğu bilinen melatonin içerdiği, metabolik sendromlu insan deneklerindeki kaju ve badem diyetlerinin, antioksidan aktivitesindeki artış ile sonuçlandığı görülmüştür [19,20]. Diğer yandan kuruyemişlerin toplam kolesterol (TK) ile LDL konsantrasyonlarını ve lipoprotein aracılıklı kardiyovasküler hastalıkları azalttığı kanıtlanmıştır. Bu nedenle Amerikan Kalp Derneği (American Heart Association) 2000 yılından beri kuruyemiş tüketimini önermektedir [21]. Epidemiyolojik bulgular sık kuruyemiş tüketiminin ölümcül ve ölümcül olmayan kronik kalp hastalıklarından korunma sağladığını desteklemektedir. Haftada 5 kereden fazla olmak üzere kuruyemiş tüketen düşük ve yüksek vücut kütle indeksine sahip kişiler üzerinde yapılan çalışmalarda, haftada bir kez ve daha az kuruyemiş tüketen bireylerde, hiç tüketmeyenlere kıyasla kronik kalp hastalıkları riskinde %50'ye varan önemli bir azalma görüldüğü rapor edilmiştir [22].

Genel olarak, enerji yoğunlukları yüksek olan kuruyemiş tüketiminin aşırı kilo alımına yol açabileceğine dair devam eden bir endişe mevcut olsa da epidemiyolojik çalışmalardan elde edilen bulgular, sık kuruyemiş tüketiminin kilo alımına yol açtığı iddiasına ters düşmektedir. Akdeniz nüfusunda kişi başına düşen kuruyemiş tüketiminin obezite oranlarının çok daha fazla olduğu Amerika'nın yaklaşık iki katı kadar olduğu kanıtlanmıştır. Sonuç olarak, halk ve sağlık profesyonelleri tarafından kuruyemişlerin içerdikleri yüksek yağlı bileşenler yüzünden sağlıksız olduğuna dair görüşler geniş çapta kabul görmüş değildir. Aksine yapılan pek çok çalışmada, kuruyemiş alımı ve vücut kütle indeksi arasında ters orantılı bir ilişki olduğu gözlenmiş ve uzun süreli kuruyemiş tüketimi; kilo alımı ve obezite riskini azaltmasıyla ilişkilendirilmiştir. Dahası, kuruyemiş yiyen kişilerin yemeyenlere kıyasla daha çok fiziksel aktivitede bulunmaya eğilimli oldukları, hareketli egzersizlere katılma oranı ile kuruyemiş tüketimi arasında ilişki olduğu rapor edilmiştir [23].

2.2.2 Ülkemizde sıklıkla tüketilen kuruyemişler

2.2.2.1 Antep fıstığı (*Pistacia vera* L.)

Dünyadaki en eski sert kabuklu meyvelerden biri olan Antep fıstığının kökeni, Batı-Orta Asya ve Suriye'den Afganistan'a kadar olan bölgeler olmasına karşın, gerek yüksek besin değeri, gerekse lezzeti sebebiyle tarih boyunca, dünyanın birçok ülkesine yayılmış ve farklı bölgelerde yetiştirilmiştir. Ülkemizde ise özellikle Gaziantep yöresinde olmak üzere Güneydoğu, Akdeniz, Ege ve hatta İç Anadolu Bölgelerimizde Antep fıstığı yetiştiriciliği son derece yaygındır [24]. Protein, vitamin ve fosfor açısından son derece zengin olan Antep fıstığının kalp hastalıkları riskini azaltması, kandaki kolesterol seviyesini düşürmesi ve kan şekerini dengelemesi bilinen faydalarındandır [25].

2.2.2.2 Badem (*Prunus dulcis*)

Badem yetiştiriciliği ülkemizde Ege Bölgesi başta olmak üzere Akdeniz, İç Anadolu ve Marmara Bölgelerinde yaygın olarak yapılmaktadır [24]. Önemli oranda karbonhidrat, protein, doymamış yağ, lif, fosfor, kalsiyum, demir, potasyum, magnezyum, çinko, A, B, C ve E vitaminleri bulunduran badem diyabet ve kardiyovasküler rahatsızlıkları önleme, kolesterolü düşürme özelliklerinin yanı sıra cilt ve saç bakımı için de önemli bir sağlık ve güzellik kaynağıdır. Bağışıklık sistemini güçlendirdiği ve kilo vermeyi kolaylaştırdığı da bilinmektedir [26].

2.2.2.3 Fındık (*Corylus avellana* L.)

Fındık bademden sonra dünyada en yaygın yetiştiriciliği yapılan sert kabuklu meyve olup ülkemiz dünya üretiminin yaklaşık %70'ini tek başına gerçekleştirmektedir [24]. Yapılan araştırmalar, fındığın içerdiği yüksek oranda beta-sitosterol sayesinde, kolesterolü düşürmede, kalp krizi ve kanser riskini azaltmada önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca önemli bir enerji kaynağı olduğu, cildi güzelleştirdiği, cinsel gücü arttırdığı ve bağışıklık sistemini güçlendirdiği de bilinmektedir [27].

2.2.2.4 Leblebi (*Cicer arietinum* L.)

Leblebinin temel ham maddesi olan nohut, taze sebze olarak tüketildiği gibi şekerli ve tuzlu çerez olarak da tüketilebilmekte olup içerdiği zengin protein, mineral ve vitaminler sebebiyle dünya beslenmesinde yüzyıllardır önemli bir yere sahiptir.

Nohut üretim ve ihracatında dünya çapında önemli bir yere sahip olan ülkemizde üretilen nohudun yaklaşık %20'si leblebi üretiminde kullanılmaktadır. Türkiye'de leblebi üretiminin en köklü geçmişe sahip olduğu yerleşmeler Çorum, Tavşanlı ve Denizli'dir. Üretim teknikleri ve kullanılan ham madde leblebi türüne göre değişiklik göstermekte ve buna bağlı olarak sarı leblebinin ve beyaz (sakız) leblebinin yanı sıra biberli, vanilyalı, ballı, susamlı, çıtır, cips, çikolatalı, kahveli, portakallı, acılı, karanfilli, tuzlu, limonlu, karabiberli leblebi gibi değişik çeşitler ortaya çıkmaktadır. Neredeyse yok denecek kadar az yağ içerdiği, anne sütünü arttırdığı, damar tıkanıklığı ve sertliğini giderdiği, özellikle reflü, gastrit gibi rahatsızlıkları olanlar için mideyi rahatlattığı bilinmektedir [28].

2.2.2.5 Dut Kuru (Morus spp.)

Birçok meyve türünde olduğu gibi Anadolu, dutun da anavatanı olarak bilinir ve İç Anadolu ile Karadeniz Bölgeleri dut üretiminin en yaygın olduğu tarım bölgeleridir [24]. Kalsiyum, demir, B1, B2 ve C vitaminleri yönünden son derece zengin olan dut kurusunun kansızlığa iyi geldiği, hazımsızlığı gidererek sindirime yardımcı olduğu, soğuk algınlığı ve boğaz iltihabı rahatsızlıklarında tedavi edici etkisinin bulunduğu, iyi bir ödem giderici olduğu, idrar söktürücü ve bağırsak kurtlarını giderici etkilerinin olduğu bilinmektedir [29].

2.2.2.6 Kayısı Kuru (Prunus armeniaca L.)

Türkiye, dünya yaş ve kuru kayısı üretiminde birinci sırada yer almakta olup kayısı, başta Malatya olmak üzere Ege, Akdeniz, İç Anadolu ve Marmara Bölgelerinde üretilmektedir. Üretilen kayısının önemli bir bölümü kurutulmakta ve kurutulan kayısının yaklaşık %90-95'i ihraç edilmektedir [24]. Kayısı kurusunun, kansızlığa engel olduğu, kabızlığı giderdiği, stresi azaltarak beynin düzenli çalışmasını sağladığı, kansere karşı koruyucu bir etkiye sahip olduğu, cinsel gücü arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca diş ve kemik gelişimi üzerinde önemli rol oynaması, karaciğer, mide, böbrek ve kalp yetmezliği rahatsızlıklarının tedavisinde iyileştirici ve onarıcı etkiler göstermesi bilinen en faydalı özelliklerindendir [30].

2.2.2.7 Üzüm Kuru (Vitis vinifera L.)

Ülkemiz, üzüm kuru üretiminde ilk sıralarda olup çekirdeksiz üzüm kuru üretimi, Ege bölgesinde yoğunlaşmıştır [24]. Bir protein ve karbonhidrat kaynağı

olan kuru üzüm, içeriğindeki demir, fosfat, kalsiyum ve diğer mineral maddeler ile A, B1, B2, B6, C vitaminlerinden dolayı, dünyada gittikçe artan oranlarda talep görmekte, kemik gelişimi ve diş çürümeleri üzerindeki olumlu etkilerinin yanısıra kansızlığı, halsizliği, soğuk algınlığını tedavi edici özellikleri olduğu bilinmektedir [31].

2.3 Şifalı Bitkiler

Şifalı bitkilerin (Herbal Medicine), iyileştirici, tedavi edici ya da besin takviyesi olarak kullanımı insanlık tarihi kadar eski ve yaygın bir yöntemdir. Bitkileri kullanarak hastalıkların tedavi edilmesine dayanan "fitoterapi" teriminin ilk kez 1870–1953 yılları arasında yaşamış Fransız hekimi Henri Lenclerc tarafından '*La Presce Medical*' adlı dergide kullanıldığı iddia edilse de bu tarihten çok önceleri bitkilerin sağlığı korumak ya da geri kazanmak için tarihin her döneminde, dünyanın pek çok bölgesinde, birçok toplum tarafından kullanıldığı bilinmektedir [32].

Yüzyıllar boyunca, bitkilerin hangi kısımlarının yenilebileceği, zehirli ve şifa verici özellikleri deneme yanılmalar ile keşfedilmeye çalışılmıştır. Çin ve Hindistan'da bitkilerin araştırılması ve kullanılması günümüzden 5000 yıl öncesine dayanmaktadır. Şifalı bitkiler, çağlar boyu sadece Asya ülkelerinde değil, dünyanın pek çok bölgesinde yaygın olarak tüketilmiştir. Eski Yunanlılardan modern tıbbın babası olarak kabul edilen Hipokrat, günümüzde popüler olan yüzlerce bitkiyi günlük pratiğinde kullanmıştır [33].

Yapılan araştırmalara ve WHO kayıtlarına göre, günümüzde dünya nüfusunun %70-80'i doğal olmasından ve yan etkilerin olmayacağından düşünülmesinden dolayı, ilk olarak özellikle şifalı bitkilerin kullanıldığı geleneksel tıpa yönelmektedir [34]. Doğal yollardan elde edilip doğrudan kullanılabilmesi, düşük fiyatları, kolay bulunabilmesi, uyarıcı ve yatıştırıcı olmaları, tedavi edici özellikleri, yan etkilerinin olmaması gibi bir çok özellikleri sebebiyle hamileler ve bebekler de dahil pek çok insan tarafından tüketilebilmekte, bu nedenle de bitkisel tedavi bütün dünyadaki çeşitli kültürler tarafından kabul görmekte ve kullanılmaktadır [35].

2.3.1 Şifalı bitkilerin kullanımı

Tedavi amacıyla halk arasında yaygın olarak kullanılan bitkiler,

- sıcak ya da soğuk infüzyonları ile çay şeklinde (kaynatmak suretiyle bitkideki maddelerin su içerisine ekstraksiyonu),
- dekoksasyon şeklinde (bitki kısımları üzerine soğuk su dökülüp kaynar su banyosunda bekletildikten sonra sıcakken süzülüp hazırlanan ekstraksiyonu),
- tentür şeklinde (35-40 derece alkol içerikli damıtılmış içkilerin veya aynı derecede etil alkol, kanyak ya da elma sirkesi içine ekstraksiyonu),
- merhem şeklinde (yağ içine ekstraksiyonu),
- kapsül veya tablet şeklinde

dünyanın pek çok bölgesinde sıklıkla tüketilmektedir [36]. Şifalı bitkilerin, gerek bitkisel çaylar (ıhlamur, papatya, yeşil çay, rezene, sinemaki vb.) olarak, gerekse besinlere ilave edilerek (tarçın, nane, kekik, zencefil vb.) kullanımı, bu bitkilerin bazı hastalıkları tedavi ettiklerine inanılmasından dolayı ülkemizde de oldukça yaygındır. Şifalı bitkiler, makro ve mikro elementlerin yanı sıra mineraller, vitaminler, alkaloidler, flavonoidler, metilksantinler, glikozidler gibi farmakolojik açıdan önemli biyoaktif bileşenler bakımından da zengin olmalarından dolayı insan sağlığı açısından önemli kaynaklar olarak bilinmektedirler [37].

2.3.2 Şifalı bitkilerde kalite, güvenilirlik ve etkinlik

Toplumdaki yaygın inanışa göre, şifalı bitkilerle tedavi yöntemi, bu bitkilerin doğal, zararsız ve beklenmeyen yan etkilerden uzak olmasından dolayı sıklıkla güvenli olarak algılanmaktadır. Tedavi edici özelliklerinin yanı sıra, bitkisel ilaçlar aynı zamanda hastalıklardan korunmak için de tüketilmektedir. Fakat bu amaçla kullanılan bitkilerin büyük çoğunluğu, doğal olarak toplanan bitkilerin herhangi bir hijyenik yada sıhhi kontrol olmaksızın kurutulup paketlenmesi sonucunda elde edilirler. Bitkiler; toprakla, havayla ya da suyla etkileşimleri sonucu ağır metaller içerebilirler. Ham, işlenmemiş bitki türlerinin ağır metallerle kontaminasyonu tür, yetiştirilme ve işleme prosesleri, hasat zamanları, gübre ve pestisit kullanımı gibi tarımsal faaliyetler, coğrafi konum, depolama süreçleri gibi faktörlere göre değişkenlik gösterebilmektedir. Bu yüzden bitkilerin toplanma, saklanma ve paketlenme işlemlerinin belli bir denetim altında yapılması gerekmektedir. [35].

Şifalı bitkilerle yapılan tedavi, toplumun genel sağlık durumu üzerinde önemli rol oynar. Bazı bitkilerin yanlış ya da aşırı dozda kullanımları sonucu alerjik reaksiyonlar, toksik reaksiyonlar, mutajenik etkiler, aktif madde etkileşimleri gibi beklenmeyen yan etkileri görülebilmektedir. FDA ve WHO kayıtlarına göre şifalı bitkilerin kullanımı sonucu oluşabilecek yan etkiler ya da toksik etkileşimlerden dolayı pek çok ciddi sağlık problemi hatta ölüm vakası mevcuttur. Biyokimyasal ilaç tedavileriyle karşılaştırıldığı zaman bitkilerin güvenilirliğinin daha fazla olduğu düşünülse de bu çeşit raporların varlığı şifalı bitkilerin kullanımına ilişkin risklerin de mevcut olduğunu göstermiştir. Zaman zaman bu bitkilerle yapılan tedavi yöntemlerinin etkisi ve yan etkileri gündeme gelip tartışma konusu olsa da fitoterapi popülerliğini hiçbir zaman yitirmemiştir.

İstenmeyen ve beklenmeyen yan etkilerin oluşmaması için bitkinin hangi dozda alındığı ve doğru kullanımı son derece önemlidir. Eğer hasta tedavi edici doz olarak bitkiyi çok miktarda ya da çok sık tüketirse büyük ihtimalle toksisite gelişecektir. Bunun için şifalı bitkinin tüketim miktarı doğru olarak araştırılmalıdır [32]. Buna ek olarak, şifalı bitkilerin kimyasal içerikleri, içerdiği elementlerin biyoyararlılıkları, hangi formlarda bulundukları, bitki ekstraktının hangi kısımlarında bağlı kaldığı ve vücuda alınıp alınmadığı da önemlidir. Herbal ürünlerin yaygın tüketimi insan sağlığı için tüm potansiyel risklerin de göz önünde bulundurulmasıyla araştırmacıları bu alanda çalışmaya yöneltmiş, her türlü kalite kontrol denetimlerinin yapılması gerektiğini ortaya koymuştur [35].

2.3.3 Yaygın olarak kullanılan şifalı bitkiler

2.3.3.1 Anason (*Pimpinella anisum*)

Anason öncelikle yatıştırıcı olması sebebiyle astım, nefes darlığı ve bronşit rahatsızlıklarında kullanılmakta, sindirimi kolaylaştırıcı ve iştah açıcı olarak bilinmektedir. Yemeklere karşı duyulan tiksintiyi giderirken tadı ve kokusu hoş olmayan bitki çaylarında veya bitkisel kaynaklı ilaçlarda aroma katkısı olarak da kullanılmaktadır. Önemli bir rahatlatıcı olması nedeniyle özellikle bebeklerde ve küçük çocuklarda kullanılırken beyin yorgunluğunu giderdiği ve yeterli olmayan anne sütünü arttırdığı da bilinmektedir. Ancak fazla miktarda kullanılması durumunda uyuşukluk hissi yaratmaktadır [38].

2.3.3.2 Çörek otu (*Nigella sativa*)

Ülkemizde özellikle güzel kokusu sebebiyle çeşitli yiyeceklerde ve hamur işlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sindirime yardımcı olduğu, hazmı kolaylaştırdığı, vücuda kuvvet ve zindelik verirken adet düzensizliklerini de ortadan kaldırdığı bilinmektedir. Ayrıca balgam ve öksürük şikayetlerinde kullanımının faydalı olduğu düşünülmektedir [39].

2.3.3.3 Haşhaş (*Papaver somniferum*)

Haşhaş cinsinin yaklaşık 50 türünden 30 kadarı Türkiye’de yetişmektedir. Haşhaşın kapsülünden "afyon (*opium*)" adlı uyuşturucu, tohumlarından da "haşhaş yağı" adı verilen yenilebilir yağ çıkarılmaktadır. Haşhaş yağı, kaliteli, yemeklik, bitkisel bir yağ olup mesane iltihabında, raşitizmde ve kabızlıkta kullanılırken, tohumu çeşitli yiyeceklerle tat ve koku vermesi amacıyla ilave edilerek tüketilmektedir. Meyve kabuğundan elde edilen morfin, kodein, narkotin gibi alkaloidler afyon türevleri olup tıpta özellikle ağrı kesici olarak kullanım alanı bulduğu gibi uyuşturucu olarak da kullanılmaktadır. Uyuşturucu üretiminde de kullanılabilmesi nedeniyle haşhaş üretimi kontrollü olarak yapılmaktadır [40].

2.3.3.4 İhlamur (*Tilia silvestris*)

İhlamur, özellikle spazm çözücü, hazmettirici, balgam söktürücü, rahatlatıcı, hafif uyuşturucu, terletici, idrar söktürücü gibi özellikleriyle bilinmektedir. Organizmanın savunma gücünü arttırarak, terlemeyi başlatıcı özelliği sebebiyle ateşli soğuk algınlıklarının kısa sürede giderilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Strese karşı ihlamur çayının sinirleri yatıştırıcı özelliği olduğu ve uykusuzluğu giderdiği de bilinmektedir [41].

2.3.3.5 Kekik (*Thymus vulgaris*)

Suda kaynatılarak elde edilen çayı ya da banyo olarak kullanımıyla zindelik hissi verdiği, yorgunluk ve halsizliği ortadan kaldırdığı bilinmektedir. İştah açma, gaz ve idrar söktürücü özellikleri sayesinde sindirime yardımcı olması amacıyla kullanımı son derece yaygındır. Ayrıca terletici ve balgam söktürücü olması sebebiyle soğuk algınlığı, nezle, boğaz ağrıları ve kuru öksürük tedavisinde kullanımının faydalı olduğu, pek çok iltihaplı yaranın tedavisinde iyileştirici rol oynadığı düşünülmektedir [42].

2.3.3.6 Keten tohumu (*Linum usitatissimum*)

Keten tohumunun içeriğindeki omega-3 yağ asidi sebebiyle cildi kurumaktan koruduğu bilinmektedir. Kan basıncını ayarlamasının yanında kan şekeri ve kolesterol düzeyini düşürmede etkili olduğu, göğüs ve kolon kanserlerine yakalanma riskini azalttığı düşünülmektedir [43].

2.3.3.7 Lavanta (*Lavandula angustifolia*)

Lavanta özellikle depresyonla ilgili durumlarda önemli bir yatıştırıcı olarak bilinmekte, stres kaynaklı baş ağrılarında etkili bir iyileştirici olduğu düşünülmektedir. İdrar söktürücü olması sebebiyle böbrekleri temizlediği, sindirime yardımcı olduğu bilinmektedir. Bunların yanı sıra lavanta esansı (lavanta yağı) parfümeri endüstrisinde önemli bir ham madde olarak kullanılmaktadır [44].

2.3.3.8 Nane (*Mentha piperita*)

Özellikle soğuk algınlıklarında, grip ve nezle gibi rahatsızlıklarda yüksek ateşin düşürülmesinde etkilidir. İçerdiği uçucu yağlar nedeniyle mide bulantılarını kestiği ve bu özelliği sebebiyle gebelikteki ve yolculuklardaki kusma refleksinin bastırılmasında da önemli bir yardımcı olduğu bilinmektedir [45].

2.3.3.9 Papatya (*Matricaria chamomilla*)

Anavatanı Türkiye olup hemen hemen her yörede yetiştirilebildiğinden yaygın olarak kullanılmaktadır. Papatya çayı en sık kullanılan tüketim şekli olarak bilinse de bitki çiçeklerinin haşlanmasıyla lapası da hazırlanabilmektedir. Özellikle karın ağrılarında, ishali önlemede, kabızlığın giderilmesinde, mide rahatsızlıklarında, adet görme düzensizliklerinde, rahim şikayetlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca rahatlatıcı, terletici, sakinleştirici gibi etkilere sahip olması sebebiyle uykusuzluğa iyi geldiği, vücuda rahatlık verdiği düşünülmektedir. Boğaz ve bademcik iltihaplarında, diş etlerinde oluşan apse ve iltihaplanmalarda, akne problemlerinde dezenfeksiyon ve iltihap kurutucu olarak da kullanılmaktadır [46].

2.3.3.10 Rezene (*Foeniculum vulgare*)

Rezenenin bronşitte ve öksürük nöbetlerinde rahatlatıcı, yatıştırıcı ve balgam söktürücü etkisi vardır. Kullanımı kolay olduğu için sindirim sorunu olan bebeklere ve küçük çocuklara rahatlıkla verilebilmektedir. Mide ve bağırsak gazlarını

gidermesi sebebiyle sindirime önemli ölçüde yardımcı olur, şişkinliği giderir. İştah açıcı olduğu, adet düzensizliklerini ortadan kaldırdığı, emziren annelerde sütü attırdığı da bilinen faydaları arasındadır [47].

2.3.3.11 Sinemaki (*Cassia angustifolia*)

Sinemaki bileşimindeki antrakinon maddesi sebebiyle bağırsakları uyarak kısa sürede boşalmalarını sağladığından özellikle kabızlığa karşı kuvvetli müshil olması ile bilinmektedir. Bu yüzden bazı tıbbi müdahalelerden önce ya da basur, fistül, anal ve bağırsak ameliyatından sonra içildiğinde kolay dışkı yapımını sağlaması sebebiyle sıklıkla tercih edilmektedir [48].

2.3.3.12 Tarçın (*Cinnamomum*)

Tarçın baharat olmasının yanı sıra güzel tadı ve kokusu nedeniyle bazı yiyecek ve içeceklere katılmaktadır. Mide ve bağırsak gazlarını gidererek sindirime yardımcı olduğu, mide bulantılarını ve kusma refleksini bastırdığı, iştah açıcı özelliği bulunduğu bilinmektedir. Ağacın meyvesinden elde edilen tarçın esansı ise, parfüm endüstrisinde kullanılmaktadır [49].

2.3.3.13 Yeşil çay (*Camellia sinensis*)

Yeşil çay, *Camellia sinensis* bitkisinden elde edilen okside olmamış çay yaprağıdır. Siyah çaya oranla daha az işlenerek kullanıldığından antioksidan özelliğini kaybetmemiştir ve bu özelliği ile kanser dahil bir çok hastalığa sebep olduğu bilinen serbest radikal oluşumunu önleyici ve oluşan serbest radikalleri etkisiz hale getirici olarak görev yapmaktadır. Damarları güçlendirerek kalp ve dolaşım sistemini olumlu etkilemesinin yanı sıra antikanserojen olduğu pek çok çalışmada kanıtlanmıştır. Vücuttaki yağların yakılma sürecini hızlandırıp toksinlerin vücuttan atılmasına da katkı sağladığından sağlıklı beslenme ve diyet uygulamalarının vazgeçilmezlerindendir [50].

2.3.3.14 Zencefil (*Zingiber officinale*)

Kurutulup öğütülerek toz haline getirilmiş kökleri ekmek, tatlı, pasta ve bazı alkollerin tatlandırılmasında kullanılabildiği gibi zencefil tozu baharat olarak da tüketilebilmektedir. Vücuttaki kan dolaşımını hızlandırdığı, bedeni ısıtarak terlemeyi sağladığı, mide ve bağırsak gazlarının giderilmesini sağlayarak sindirime yardımcı olduğu ve mideyi rahatlattığı bilinmektedir [51].

2.4 Ağır Metaller

Çağlar boyunca insanlar ağır metalleri, zararlı etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu gibi çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Ağır metal cevherlerinin işlenmeye başlandığı antik çağlardan beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında havaya, suya ve toprağa karışmaya başlamışlardır. Teknolojik alandaki gelişmeler ve hızlı nüfus artışı ile paralel olarak üretim tekniklerindeki artış bu kontaminasyon sürecini hızlandırmış ve zamanla insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaştırmıştır. Doğal ya da antropojenik olaylar sonucu atmosfere salınan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşmakta ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak toz halinde solunum yoluyla ya da içme sularındaki kontaminasyon sonucu bünyeye dahil olmaktadır.

Biyolojik proseslere katılma derecelerine göre ağır metaller yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılmaktadırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Fizyolojik faaliyetlerin devamı için gerekli olan elementlerden karbon, hidrojen, oksijen, azot, fosfor, kalsiyum, magnezyum, kükürt, potasyum makro elementler; demir, bakır, çinko, bor, mangan ve molibden ise mikro elementler olarak bilinmektedir. Buna karşın arsenik, antimon, kurşun, kadmiyum, nikel, civa gibi elementler toksik etkili yaşamsal olmayan ağır metaller olarak bilinmekte, çok düşük konsantrasyonlarda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler [52]. Ortalama 70 kg ağırlığındaki bir birey tarafından bazı elementlerin günlük ortalama alım miktarları Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Ağır metallerin canlılar açısından en büyük tehlikesi insan, hayvan ve bitki bünyesine birikmeleri ve ayrışmayan maddeler olmalarıdır. Bu hususta özellikle, ekosistemlerin etkilendiği havayı ve suları kirleten maddelerin türleri, yoğunlukları, toprakların karakteristikleri ve insanların topraktan yararlanma şekilleri (tarım, orman, bağ-bahçe, madencilik vb.) önemli rollere sahip bulunmaktadır. Ağır metallerin canlı bünyelerde gösterdikleri etki ise sadece konsantrasyona değil, aynı zamanda canlı türüne ve çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri gibi faktörler açısından metal iyonunun yapısına da bağlıdır. Tüm bu etkenler

göz önüne alındığında, düzenli ve yaygın olarak tüketimlerinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon limit değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunlu kılınmıştır [53].

Çizelge 2.3 : Ortalama 70 kg ağırlığındaki bir birey tarafından elementlerin ortalama günlük alım miktarları [54].

Element	Miktar (mg / gün)
Kalsiyum (Ca)	500
Magnezyum (Mg)	200
Demir (Fe)	15 (10-28)
Mangan (Mn)	2,8 (2-5)
Baryum (Ba)	1,1 (0,65-1,7)
Kurşun (Pb)	0,415
Kadmiyum (Cd)	0,057
Kobalt (Co)	0,04
Nikel (Ni)	0,025

Bu elementlerden bazılarının özellikleri, kullanım alanları ve vücuttaki fonksiyonlarını kısaca aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

2.4.1 Kurşun (Pb)

Kurşun, çevrede sıkça bulunan, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme önemli zararlar veren, atmosfere metal veya bileşik olarak yayılan ve her durumda toksik özellik taşıyan ağır metallerin başında gelmektedir. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre doğada yok olmayan ve bozulmayan kurşun 2. sınıf kanserojen maddeler grubundadır. Özellikle endüstriyel faaliyetlerinin yaygın olduğu bölgelere yakın yerlerde yetişen tahıllar, baklagiller, bitkiler, bahçe meyveleri ve pek çok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üstünde kurşun bulundurmaktadır. Bunun yanı sıra bazı boya maddeleri, kozmetik ürünler, kurşunlu benzin, sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynağı olabilmekte, kurşun kirliliğinin %95'i kurşun katkılı benzin kullanan motorlar tarafından çevreye yayılmaktadır. İnsan vücudundaki kurşun miktarı ortalama olarak 125-200 mg civarında olup normal koşullarda insan vücudu günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. WHO, kurşunun haftalık kabul edilebilir alımını yetişkinler için 3 mg; 0,05 mg/kg vücut ağırlığı olarak belirlemiştir [55]. Fazla miktarda maruz kalınan kurşun, kemiklerde birikerek

kalsiyum ve demir gibi bir çok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmekte, anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına ve özellikle çocuklar üzerinde zeka geriliğine neden olmaktadır. Kurşun zehirlenmesi en sık görülen zehirlenme çeşidi olup uykusuzluk, yorgunluk, işitme ve görme bozukluğu ile kramp, ağırlık kaybı gibi belirtilerle ortaya çıkmaktadır [56].

2.4.2 Kadmiyum (Cd)

Toksik bir metal olan kadmiyum en saf halde bile çinko ile karışık olarak bulunur ve birçok özelliği ile çinkoya benzer. Kadmiyum, diğer ağır metaller içinde, suda çözünme özelliği en fazla olan element olduğundan doğada yayılım hızı oldukça yüksektir ve çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizsel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayiinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayiinde, alaşımlarda ve elektronik sanayiinde kullanılmakta olup safsızlık olarak da fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunmaktadır [57]. WHO sınıflandırmasına göre 1. sınıf kanserojen olan kadmiyumun haftalık kabul edilebilir alımı 6,7-8,3 µg/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir. Özellikle karaciğer ve böbrekte biriktiği belirlenen kadmiyuma bağlı zehirlenmelerde adrenal bezin etkilendiği, akciğer ve prostat kanserinin geliştiği, kemik erimesi rahatsızlıklarının ortaya çıktığı, kansızlık, diş dökülmesi, koku duyumunun yitirilmesi gibi etkilerin görüldüğü bilinmektedir [58].

2.4.3 Nikel (Ni)

Nikel önemli bir alaşım elementi olarak bilinmekte ve çoğunlukla korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanıklılığının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik, alkali piller, madeni para, mıknatıs, bakır-nikel alaşımları ve korozyona dayanıklı alaşım ürünleri üretimi başlıca kullanım alanlarıdır. Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Cilt ve organizmaya karşı alerjik ve kanserojen etkisi bilinen nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyici olup metalik toz halindeki nikel ve nikelin kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1 (kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar [59]. Haftalık kabul edilebilir alımı, yetişkinler için 35 µg/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir.

Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı olduğu, yağ döngüsünü ve hormonları etkilediği bilinmektedir. Besinlerin günlük 150 µg'dan az nikel içermesi tavsiye edilmektedir.

2.4.4 Mangan (Mn)

Toprakta, göl ve okyanus tabanlarında bileşikleri halinde bulunan mangan, atmosfere orman yangınları, volkanik olaylar gibi doğal yollardan ya da kentsel atıklar, demir-çelik üretimi, fosil yakıtların, kömür ve petrol ürünlerinin yanması gibi insan faaliyetleri sonucu yayılmaktadır [60]. Demir-çelik sanayiinde, pillerde, kibrit, havai fişek, gübre, hayvan yemi üretiminde, ayrıca duman önleyici olarak dizel yakıtlarda ve jet yakıtlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yetişkinlerin önemli bir yaşamsal element olan mangan gereksinimleri günlük 1,8-2,3 mg; günlük alım için üst sınır değeri ise 11 mg olarak belirlenmiştir. Mangan başta soluduğumuz hava olmak üzere, yiyecek ve içecek yoluyla da bünyeye alınmakta ve vücutta değişik yoğunluklarda olmak üzere kemikte, yumuşak dokularda, hipofiz bezinde, karaciğerde ve böbrekte bulunmaktadır. İnsan vücudunda enzim ko-faktörlerinde ve metaloenzimlerde ihtiyaç duyulan bir element olmasının yanı sıra bağ dokusu yapımı, üre oluşumu, protein ve yağ asitleri sentezleri, aminoasit ve karbonhidrat metabolizmaları için de oldukça gereklidir. Mangan eksikliğinde büyüme geriliği, iskelet bozuklukları ve üreme bozuklukları gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkabilmektedir. Vücutta fazla miktarda mangan birikmesi sonucunda ise nörolojik bozukluklar, hormon bozuklukları ve Parkinson hastalığına benzer semptomlar görülmektedir [61]

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

3.1 Tarihçe

Atomik spektroskopi 70 kadar metal ve yarımetalın eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metottur [62,63]. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, element elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Aynı elementin ışın kaynağından (OKL) gelen ışınları absorplar. Bu şekilde 70 kadar metal/yarı metalin analizi yapılabilir [64].

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. 1955 yılında Avustralya’da Walsh [65] tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Aynı yıl Hollanda’da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür [66,67]. 1960 yılında ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon ölçümleri ise önce L’vov ve daha sonra da Massmann’ın çalışmalarından sonra başlamıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ametallerin analizi ve kalitatif analiz için uygun değildir. Ametallerin, hava bileşenlerinin (N_2, O_2) ışını absorpladığı vakum UV (< 200 nm) bölgede rezonans absorpsiyonu vermesi sebebiyle AAS ile analizleri yapılamamaktadır. Bu metodun her element için ayrı bir ışın kaynağına ihtiyaç duyması ve her seferinde enstrümantal koşulların ayarlanması gereksinimi sebebiyle kalitatif analiz yapılması laboratuarda bulunan lamba sayısı ile kısıtlı, zaman alıcı bir işlem haline gelmektedir. Diğer emisyon teknikleriyle karşılaştırıldığında bu AAS metodunun en önemli dezavantajıdır. Günümüzde, sürekli ışın kaynaklı AAS (CS AAS) cihazı geliştirilmiştir. Böylece çok sayıda farklı ışık kaynaklarına ihtiyaç duyulmaksızın, çok hızlı ve seri olarak çoklu element analizi gerçekleştirilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden

biridir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı pek çok cihaza nazaran daha kolaydır [68].

3.2 Absorpsiyonun Temel Kuralları

Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız uyarılmış temel seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki bu geçiş 1900 yılında Planck tarafından aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir:

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda \quad (3.1)$$

E_i = Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_o = Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h =Planck sabiti

ν =Absorplanan ışının frekansı

c =Işın hızı

λ =Absorplanan ışının dalgaboyu

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına eşit olan enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. 1760 yılında Lambert homojen bir ortamdan geçen ışın miktarının ışının geçtiği tabaka kalınlığına (d) bağlı olduğunu, buna karşılık ortamı terkeden ışının şiddetinin (I) gelen ışının şiddetine (I_o) oranının ışın şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur [68].

$$I = I_o \cdot e^{-x d} \quad (3.2)$$

x ışının ortam içerisinde absorplanmasının bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

$$x = k \cdot c \quad (3.3)$$

k = Orantı sabiti

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür:

$$A = \log I_o/I = k \cdot c \cdot d \quad (3.4)$$

A=Absorbans

I_0 =Gelen ışının şiddeti

I=Ortamı terkeden ışının şiddeti

k=Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır.)

c=Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d=Işının geçtiği tabakanın kalınlığı

3.3 Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi

Planck eşitliğine göre (3.1) bir atom tarafından sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşı gelen belirli dalga boyundaki ışınlar absorplanabilir ve absorpsiyon sonucunda atom yüksek enerjili (uyarılmış) hale geçer. Tekrar düşük enerjili yani temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi genellikle ışın şeklinde geri verir [69].

Atomların (veya moleküllerin) termal ya da elektriksel olarak uyarılması sonucu absorplanan enerjinin ışın şeklinde geri verilmesine emisyon adı verilir. Eğer atomlar (veya moleküller) ışın tarafından uyarılacak olursa yapılan emisyon floresans olarak adlandırılır. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir [69]:

- 1) Tabii (Doğal) hat genişlemesi
- 2) Doppler genişlemesi
- 3) Basınç genişlemesi
- 4) İnce yapı genişlemesi

3.3.1 Tabii hat genişlemesi

Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi bir atomun enerji seviyeleri belirli bir değerde olmayıp E_1 - E_2 geçişine ait enerji seviyeleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi enerji genişliğine (belirsizliğine) sahiptir. Bu durumda uyarılma sonucu tek bir enerji yerine iki enerji teriminin belirsizliklerinin toplamı ($\Delta E_1 + \Delta E_2$) mertebesinde hat genişlemesi söz konusudur.

Heisenberg Belirsizlik Kuralına göre E_1 ve E_2 seviyelerindeki belirsizliklere karşı gelen ΔE_1 ve ΔE_2 değerleri, atomların E_1 ve E_2 seviyelerindeki ortalama alıkonma süreleri olan Δt_1 ve Δt_2 ye

$$\Delta E_1 \cdot \Delta t_1 = h/2\pi \quad (3.5)$$

$$\Delta E_2 \cdot \Delta t_2 = h/2\pi \quad (3.6)$$

eşitliklerine göre bağlanabilir. E_1 ve E_2 arasındaki geçiş için tabii hat genişliği (veya toplam belirsizlik),

$$\Delta E = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot h/2\pi \quad (3.7)$$

veya

$$\Delta \nu_N = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot 1/2\pi \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Atomik absorpsiyonda alt seviye kararlı olduğundan alıkonma süresi Δt_1 sonsuzdur. Bu durumda,

$$\Delta \nu_N = (1/\Delta t_2) \cdot 1/2\pi \quad (3.9)$$

olur. (3.9) eşitliğine göre E_1 - E_2 geçişi için bulunacak olan tabii hat genişliği 10^{-5} nm mertebesinde ve diğer etkenlerin yanında oldukça küçüktür [70].

3.3.2 Doppler genişlemesi

Atomların ısısal hareketlerinden kaynaklanır ve bir gaz bulutu halinde olan atomların serbest hareketleri sebebiyle ortaya çıkar. Atomların ışık hızının yanında çok küçük bir hızla hareket etmelerine rağmen absorpsiyon piki genişler. Absorpsiyon frekansı absorplama yapan atomların ışın kaynağına göre olan hareketlerine bağlıdır. Eğer hareket kaynağa doğru ise absorpsiyon frekansı azalır; aksi yöne ise artar. Kaynağa göre hızı olmayan atomlar ise Doppler genişlemesinden etkilenmezler ve bunların absorpsiyon hat genişliği başka bir genişletici etki yoksa tabii hat genişliği kadardır.

Eğer bir gaz sistemi içindeki atomların hepsi gazın belirli bir yöndeki hareketi nedeniyle aynı yönde eşit hıza sahipse absorpsiyon hattının genişliği değişmez fakat hareket yönüne bağlı olarak daha düşük veya daha yüksek frekanslara kayar. Buna karşılık atomlar Maxwell hız dağılımına uygun olarak gelişigüzel hareket ediyorlarsa hat genişler fakat yeri değişmez; yani gaz sistemi içinde hareket eden atomların absorpsiyon hattı, tabii frekans hattı etrafında simetrik olarak genişler.

Eğer ν_0 frekansında absorpsiyon yapacak olan atomlar ışık kaynağından aksi yöne doğru ν hızıyla (ışın kaynağına doğru $-\nu$ hızıyla) hareket ederlerse, Doppler kuralına göre ν_0 yerine $\Delta\nu_D$ kadar kayma yaparak ν_D frekansında absorplar. Doppler yarı genişliği,

$$\Delta\nu_D = 2 \nu_0 / c (2 (\ln 2) RT/M)^{1/2} \quad (3.10)$$

veya

$$\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-6} \nu_0 (T/M)^{1/2} \quad (3.11)$$

eşitliğine göre verilir.

M = Absorpsiyon yapan atomun atom ağırlığı

T = Mutlak sıcaklık

c = Işın hızı

Doppler genişmesi atom ağırlığına, sıcaklığa ve gözlenen hattın frekansına bağlıdır.

3.3.3 Basınç genişlemesi

Absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleriyle çarpışmalarından meydana gelen genişlemedir. Bu çarpışma sonucunda uyarılmış atom enerjisini kaybeder ve ömrü azalır. Böylece enerji seviyeleri değiştiğinden absorpsiyon hatları genişler, hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basınç genişlemesi, yabancı gazın molekül ağırlığına, absorplama yapan atomun atom ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Deneysel olarak yabancı gazın basıncı arttıkça hat genişlemesinin, hat maksimumundaki kaymanın ve hat profilinin asimetrisinin arttığı gözlenmiştir.

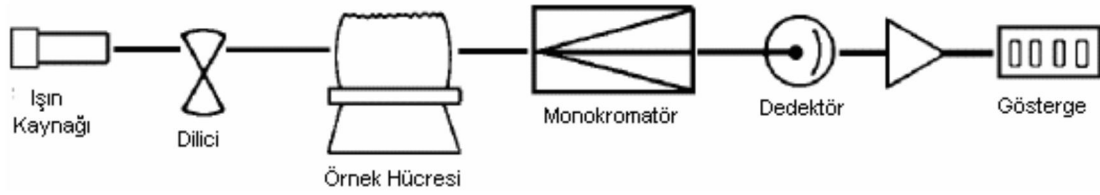
3.3.4 İnce yapı genişlemesi

Çekirdek spininin sıfırdan farklı olması ve/veya çeşitli izotopların varlığı nedeniyle ortaya çıkar. Böylece her hat birbirine çok yakın ve her biri ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan farklı bileşenlere ayrılır.

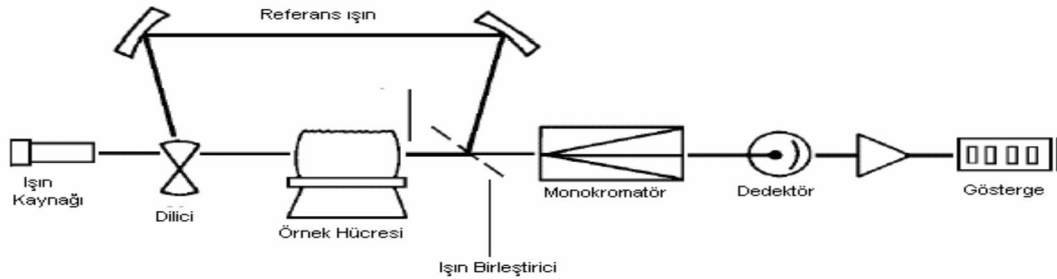
Çekirdek spin momentiyi elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdek elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarılr. İnce yapı yarılmaları 10^{-3} - 1 cm^{-1} mertebesindedir.

3.4 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) [62,66,71]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetlerinin ölçülmesidir. Atomik absorpsiyon spektrometrelerin genel bileşenleri: analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçen bir dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir (Şekil 3.1).



(a)



(b)

Şekil 3.1 : Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) AAS cihazların şematik gösterimi.

3.4.1 Işık kaynakları [66]

Atomik absorpsiyon spektrometresinde ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır. Tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde hassasiyeti düşüren düşük absorbans değerleri elde edilir.

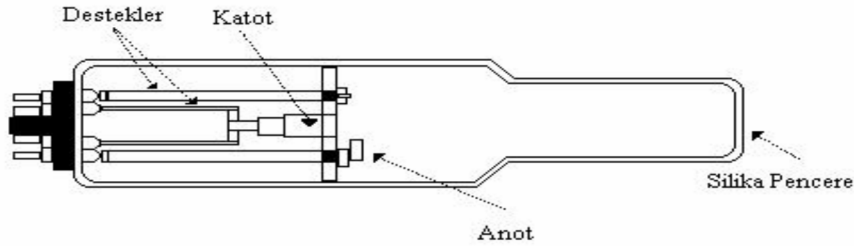
AAS’de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1) Oyuk katot lambaları
- 2) Elektrotsuz boşalım lambaları
- 3) Yüksek ısımalı lambalar
- 4) Buhar boşalım lambaları
- 5) Sürekli ışın kaynakları

3.4.1.1 Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon spektrometresinde en çok kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambalarıdır. İlk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edilmiştir. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir [72].

Oyuk katot lambaları düşük basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3-4 cm çapında 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır (Şekil 3.2). Katot genellikle 3-5 mm çapında oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 3.2 : Oyuk katot lambasının yapısı.

Eğer lambadaki anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulanırsa bu gerilimde oluşan boşalım sonucu, lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır ve yeterli enerjiye sahip olan inert gaz iyonları meydana gelir. Pozitif yüklü gaz iyonları gerilim altında hızla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış seviyededir ve temel hale dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayırlar.

Oyuk katot lambalarında gereğinden daha yüksek potansiyel uygulanmamalıdır. Aksi takdirde gaz halinde çok fazla metal oluşturur ki bu metallerin de pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı absorbe ederler (self absorpsiyon) ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.

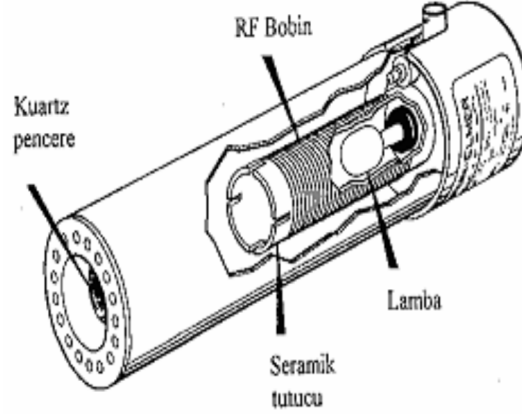
Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu da zaman kaybına neden olacağından atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler.

3.4.1.2 Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mal edilebilirler. Elektrotsuz boşalım lambaları yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır ve 8-10 cm uzunluğunda, $0,5^{-1}$ cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mm Hg basıncında inert gaz (Ar, Ne, He gibi) ile doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watta kadar bir güçle uyarılır (Şekil 3.3). Tüpe hızla değişen elektromanyetik alan uygulanarak yüksek frekans elde edilir ve inert gazın iyonlaşması ile boşalım başlar. Boşalım sonucu oluşan elektronların element atomları ile çarpışarak onları uyarmaları sonucu emisyonu sağlanır. Elektrotsuz boşalım lambaları ile çalışılacak elementlerin, lamba sıcaklığında (500°C - 1100°C) yeterli buhar basıncına sahip olmaları gerekir. Eğer metal yeterince uçucu değilse uçuculuğu daha fazla olan halojen tuzları, özellikle iyodürleri kullanılır [73].

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma

özellikleri nedeniyle yüksek ışıma şiddeti oldukça önemlidir. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır [71].



Şekil 3.3 : Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı.

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır hatta birçok element için diğer ışın kaynaklarının yerini almaktadır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları kullanılır.

3.4.1.3 Yüksek ışımalı lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışıma yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışımalı lambalar yapısının karmaşıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz.

3.4.1.4 Buhar boşalım lambaları

Buhar boşalım lambaları, lamba içinde buhar halinde bulunan analiz elementinden akım geçirilmesi ile emisyon yapar. Buhar boşalım lambaları Hg, Tl, Zn ve Cd gibi çok uçucu metallerin ve alkalilerin tayini için kullanılmaktadır. Buhar boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrometresinde pek tercih edilmemektedir.

3.4.1.5 Sürekli ışık kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışın yapan ışın kaynakları hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorpsiyonlarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [74-77].

3.4.2 Atomlaştırıcılar [62,66]

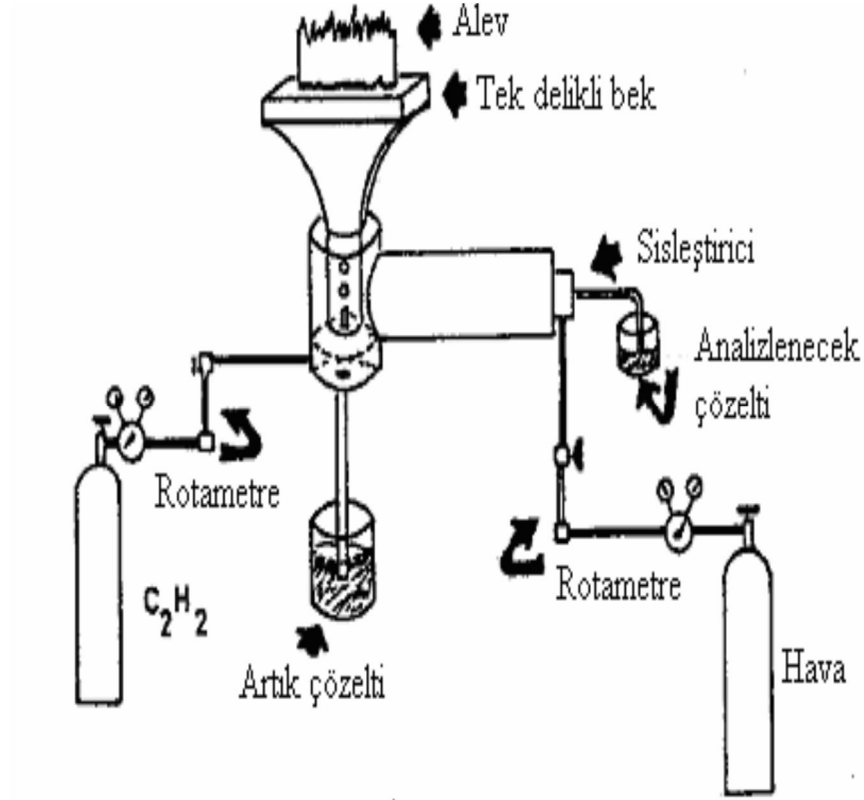
Bir atomlaştırıcının (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırıcıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle AAS'de bir analizin duyarlılığı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan cihazın en önemli bileşenidir.

1970 yılına kadar örnek atomları ayrışması için atomik absorpsiyon spektrometresinde çözelti aleve püskürtülmüştür. Daha sonra alevsiz atomlaştırıcılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultraeser element analizinde büyük önem kazanmıştır. Genel olarak atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılırlar:

3.4.2.1 Alevli atomlaştırıcılar (FAAS) [63,73]

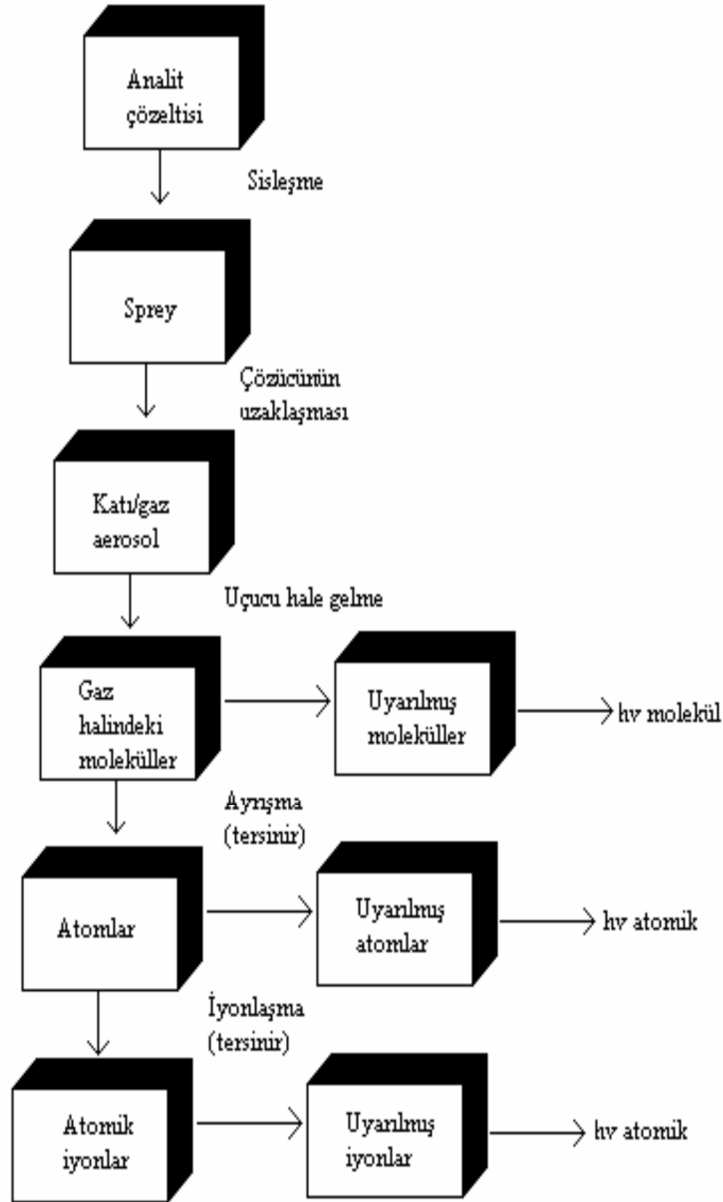
Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür (Şekil 3.4). Örnek çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken

inorganikler buharlaşır veya tepkimelere girerler. Taneciklerim buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri ısısal ayrılma ile atomlarına ayrılırlar.



Şekil 3.4 : Genel bir alev atomlaştırıcısı.

Bir alevde tayin edilen elementin ve örnekteki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO₂, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, NO₂ gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir. Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analit atomlarının derişimi iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Şekil 3.5’de alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

Alev ortamının kısmi basıncı atomlaşmayı azaltır, ayrıca metal iyonlarının iyonlaşması veya başka oluşan katı taneciklerinin boyutu ve numunenin beslenme hızı da atomlaşma verimini etkiler. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde numune ışığı alevin içinden geçtiği için alevin tamamen geçirgen olması absorpsiyon veya emisyon yapmaması gerekir. Alevin emisyonu sinyaldeki gürültünün artmasına neden olur. AAS’de kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi analiz elementi ve ortamdaki diğer bileşenlerle veya alev gazlarının yanma ürünleriyle herhangi bir reaksiyon vermemelidir ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır.

Çizelge 3.1’de AAS’de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Maksimum Sıcaklık, °C
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Propan	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azotprotoksit-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Analiti en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analit atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analitin kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri önemlidir. Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok

önemlidir. Bu faktörler için uygun değerler aletin el kitabında verilmekle birlikte analizeci tarafından her örnek için optimize edilmelidir. Yakıcı ve yanıcı gaz ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

AAS’de alevin oluşturduğu iki tür alev başlığı kullanılır:

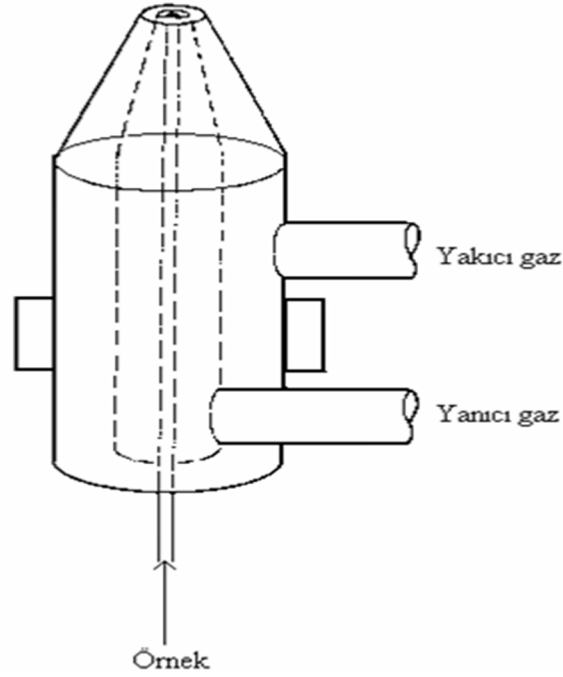
- ✓ Ön-karıştırmasız (turbulent) yakıcılar
- ✓ Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılar

Ön-karıştırmasız yakıcılarda, örnek çözeltisi, yükseltgeyici (yakıcı gaz) ve yakıt (yanıcı gaz) birbiriyle karışmadan ayrı ayrı aleve taşınırlar ve yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar (Şekil 3.6). Bu yakıcıların avantajı, alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan kalkar ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Dezavantajı ise, aleve büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı taneciklerin emisyon yaparak gürültüye (noise) sebep olmasıdır. Alevdeki gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır. Bu da kararsız bir okumayla sonuçlanır. Örnek damlacıklarının alevdeki alıkonma süresi içinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ayrıca bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS’de nadir kullanılır.

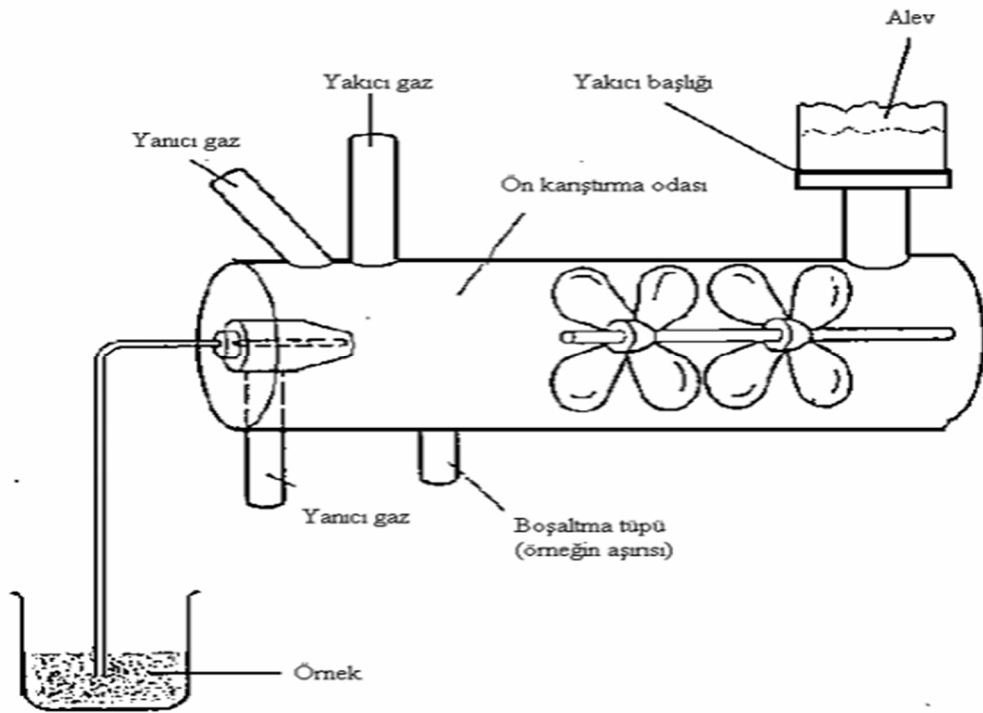
Ön-karıştırmalı yakıcılarda (Şekil 3.7) ise örnek çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir ve burada yanıcı gaz akımı ile karışarak küçük damlacıklar veya zerrecikler halinde sisleştirilir. Sisleştirilmiş örnek ve gaz karışımı alev başına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve aleve sadece çok küçük örnek damlacıkları ulaşır. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Örneğin yaklaşık %90’ı ön karıştırma odasında kaybolur. Engellerin bir diğer görevi ise damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır.

Ön-karıştırmasız yakıcılarda aleve daha fazla numune girer. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ön-karıştırmalı yakıcılarda, daha düzgün yanan alev yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizlerde

tercih edilir. Bunların dezavantajı, yakıcı gaz ve yanıcı gaz ön karıştırma odasında yandığı zaman patlamalar oluşabilir.



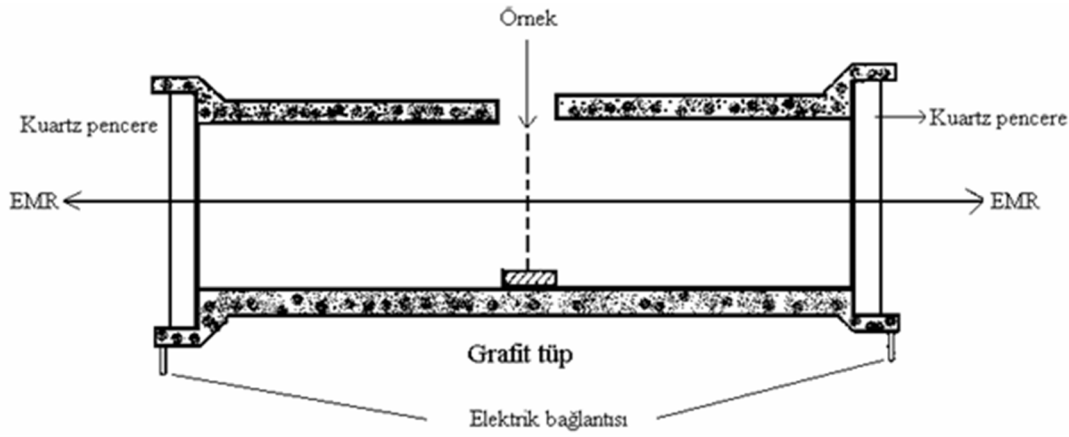
Şekil 3.6 : Ön-karıştırmasız yakıcı.



Şekil 3.7 : Ön-karıştırmalı yakıcı.

3.4.2.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar (ETAAS) [62,63,73,78-86]

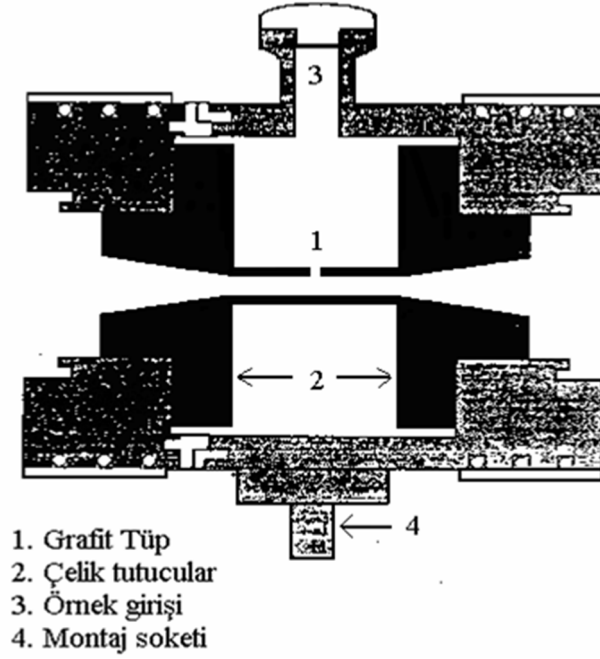
Elektrotermal atomlaştırıcılar (grafit fırınlar), gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS (GFAAS) olarak adlandırılır. Şekil 3.8’de grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. Duyarlılık ve gözlenebilme sınırının daha iyi olması, numunelerin ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniklerindeki bazı sınırlamaların olmaması gibi üstünlükleri bulunmaktadır. Grafit fırınlı atomlaştırıcılar ilk kez 1970 yılında piyasa çıkmıştır. İlk olarak B.V. L’vov tarafından geliştirilmiştir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ısı tüpün içersinden geçer. Bu fırınlar örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde CH_4 ile ısıtılmasıyla hazırlanır. Ayrıca fırın oksidasyona karşı Ar veya N_2 ile korunur.



Şekil 3.8 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması.

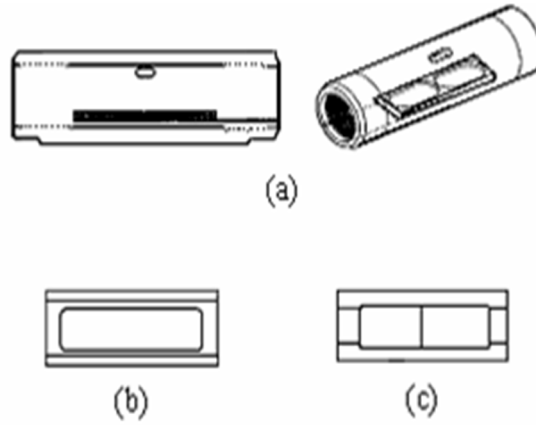
Daha sonra geliştirilen ve ilk ticari grafit fırın olan Massman tipi olarak bilinen grafit fırın türlerinde örnek elektrikselsel olarak ısıtılan küçük, iki ucu açık bir grafit tüpte atomlaştırılır (Şekil 3.9). Massman fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Örnek başlangıçta tüpün soğuk duvarlarına enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Analit atomları termal denge halindeki bir ortamda olmadığından gaz fazında özellikle matriks parçalanma ürünleri ile çeşitli birleşme reaksiyonları meydana gelmektedir yani kimyasal girişimler oluşmaktadır. Bu tür fırınlarda oluşan atomların %60'ının tüpün daha

soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve buralarda yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca tüpün orta ve uç kısımları arasında 2500 °C ile 800 °C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür.



Şekil 3.9 : Massman fırını.

Bu problemleri ortadan kaldırmak için L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına verilmesi yerine, tüpün içersine yerleştirilen bir platforma verilmesini önermişlerdir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 : a) Grafit tüp b) Tek oyuklu L'vov platform c) Çift oyuklu L'vov platform.

Tüpün dibine yerleştirilen platform fırın duvarlarından radyasyonla ısınmaktadır. Grafit tüp atomlaşma basamağına göre hızlı bir şekilde ısınırken platform, fırının duvarlarından gelen ışınlı ısıtıldığından sıcaklığı fırın duvarlarına göre daha

düşüktür. Sonuç olarak örneğin platform üzerinden atomlaşması fırın sıcaklığı gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek daha yüksek ve sıcaklığın değişmediği bir ortam içine atomlaştığından gaz fazı birleşme girişimlerinde azalma görülür [68].

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized Temperature Platform Furnace (STPF) tekniğini geliştirdiler. Bu teknik atomlaşma basamağında hızlı ısıtma ve gaz akışının kesilmesi, pik yüksekliği yerine pik alanı değerlendirme, pirolitik (kaplı) grafit platform ve tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımını içermektedir.

Genellikle 10-50 µl arasındaki sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına veya tüpün içindeki platforma) verilir. Bu amaçla otomatik pipetler veya daha yaygın olarak otomatik örnekleyiciler (autosampler) kullanılmaktadır. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Grafit fırın sıcaklık programı farklı amaçlar için düzenlenmiş çok sayıda basamak içermektedir:

- Kurutma Basamağı: Bu basamakta çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır. Sulu çözeltiler için (yaklaşık 30 s) 110 °C 'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağında sıcaklık yeterince düşük olmalıdır.
- Piroliz (Ön atomlaşma) Basamağı: Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1200 °C arasında değişir. Ön atomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.
- Atomlaşma Basamağı: Bu basamakta ise sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının olduğu noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5 s) 2000-3000 °C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak hızlıca spesifik ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla sivri bir pik şeklinde gözlenirken çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

- Temizleme Basamağı: Tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılarak kalıcı veya az uçucu matriksler ortamdan uzaklaştırılır.
- Soğutma Basamağı: Bu basamakta oda sıcaklığına kadar fırın soğutulur.

Her basamak gerekirse birden fazla sıcaklık programı içerecek şekilde optimize edilmelidir.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlüklerini şu şekilde sıralanabilir:

- Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum ppb seviyelerinde çok sayıda elementin örneğin derişikleştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar (ultraeser analiz).
- 5 ile 50 µl gibi oldukça küçük örnek miktarı ile çalışılır. Bu durum çok küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkanı sunar (mikroanaliz).
- Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır.
- Plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular ya da kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi tutulmadan analiz edilebilmektedir.
- Yanıcı bir gaz kullanılmadığı için daha güvenlidir. Kullanıcının bulunmadığı ortamda oto-örnekleyici ile analiz yapılabilir.

Bütün bu avantajlara rağmen grafit fırın, alev tekniğinin yerini her zaman alamaz. Eğer örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa ve çözelti halinde ise bilinen alev teknikleriyle tayin yapmak daha doğrudur. Grafit fırın bu durumda avantajlı değildir. Örnek içinde en çok bulunan bileşen analiz edilmek isteniyorsa, örneğin bir kaya örneğinde silisyum tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılmaz.

3.4.3 Monokromatörler [66]

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS'nin elementleri ayırma ve

spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır.

Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir.

3.4.4 Dedektörler [66]

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeye kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Pratikte ölçülebilen dalga boyu 193,7 nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852,1 nm (Cs)'dir.

Bu dedektörde, katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda doğru çekilir ve gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerjiyle dinot üzerine çarpar. Bunun sonucunda birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu işlem diğer dinotlarda aynı şekilde birçok kez tekrarlanarak devam eder. Sonuçta elektronlar çoğaltılarak akım kuvvetlendirilmiş olur. Bu kuvvetlendirme elektrotlar arasındaki gerilime bağlıdır. Kuvvetlendirme (veya kazanç) anotlar (dinotlar) arası voltajla üstel olarak artar.

Ancak dinotlar arası gerilim artışı karanlık akımın ve fotoçoğaltıcı tüpün foton gürültüsünü de artıracaktır. Katot üzerine ışın düşmediği zaman yüksek gerilim altında fotoçoğaltıcı tüpten geçen akım “karanlık akım” olarak adlandırılır.

3.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz [62,73,87]

AAS teknikleri çoğunlukla nicel analiz amacıyla kullanılır. Biyolojik sıvılar, saf metaller, çevre örnekleri, jeolojik örnekler ve su örnekleri gibi pek çok örnekteki eser element bileşimi AAS yoluyla tayin edilebilir. Tayinler kalibrasyon doğrusu veya standart ekleme yöntemlerinden biri ile yapılabilir. Atomik absorpsiyon spektrometrisinde, kantitatif analiz için iki yöntem kullanılır:

3.5.1 Lineer kalibrasyon yöntemi

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, konsantrasyonları tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorbanları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorban değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Elde edilen bu grafiğe “kalibrasyon grafiği” denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bu bölgeye “çalışma aralığı” denir. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullar altında içindeki analit konsantrasyonunu bilinmeyen örnek çözeltisinin absorbanı ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak örnek çözeltisi içindeki analit miktarı belirlenir.

3.5.2 Standart ekleme yöntemi

Lineer kalibrasyon yöntemi ile yapılan analizlerde standartlar tayin elementinin tuzundan hazırlanmış olup içinde örnekteki matriks bileşenleri yer almaz. Dolayısıyla matriks varlığında analitin hassasiyetinin değişmesi halinde örnekteki ve standartlardaki analit absorbanlarının karşılaştırılması hatalı sonuçlara neden olur. Bu nedenle standartların örnek ile aynı matrikste hazırlanması ve analitlerin aynı bileşimde olması istenir.

Tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde standart ekleme yöntemi kullanılır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltildikten sonra A, B, C gibi kısımlar ayrılır. A kısmının kendi başına absorbanı okunur. B ve C kısımlarına ise bilinen miktarlarda tayin elementine ait standart çözeltiden eklenir ve absorbanları okunur. İlave edilen

konsantrasyonları x ekseninde, absorpsiyon değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik hazırlanır. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorpsiyon eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analit konsantrasyonunu verir.

Bu yöntemin başarısı analitin örnekte bulunan ve standart olarak ilave edilen formlarının aynı davranışı gösterip göstermediğine (yani hassasiyetlerinin farklı olup olmadığına) bağlıdır. Örneğin; örnekteki analit organik bileşiği halinde ancak standart olarak kullanılan analit inorganik bileşiği halinde ise ve bunların uçuculukları, kararlılıkları ve atomlaşma verimleri farklı ise sonuçlar hatalı olacaktır. Benzer farklı davranış aynı elementin farklı değerlikli türleri içinde geçerlidir.

Standart ekleme yöntemi, numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini tamamen veya kısmen gidermek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması bazen mümkün olmayabilir.

3.6 Girişimler [66]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır:

3.6.1 Spektral girişimler ve düzeltilmeleri [66,71,73,74,88]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ortamdaki moleküllerin veya radikallerin absorpsiyon hatlarının tayin elementinin hattı ile çakışması sonucunda ışığın buharlaşmamış moleküller tarafından absorplanması ile spektral girişimler artar.

Çalışılan dalga boyundaki ışığın analit atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrışmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. AAS’de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya

grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fırında yapılan analizlerde örnekte bulunan yüksek konsantrasyondaki matriks bileşenlerinin atomlaşma basamağında tamamen ayrışmaması nedeniyle oluşan mikrokristaller veya soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri de ışının saçılmasına neden olurlar. Işığın saçılması azalan dalga boyuyla hızla artar. Moleküller, radikaller veya atomlaştırıcıda oluşan (veya buharlaşan) moleküler iyonlar geniş bant moleküler absorpsiyon oluşmasına neden olurlar.

Bu iki etki (moleküler absorpsiyon + saçılma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorbansını elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değerin çıkarılmasıyla elde edilir.

Alevli AAS’de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışının saçılması ile oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıklı alev kullanılmalıdır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışın yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Grafit fırın tekniğinde ise matriks modifikasyonu ile spektral girişimler azaltılabilir. Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave edilerek (matriks modifier) atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırım gerçekleştirilir. Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve örnek ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte çok kullanılmaz. Çünkü sentetik olarak blank numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonu farklılık gösterir.

Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

- Çift hat yöntemi
- Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi
- Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi
- Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

3.6.1.1 Çift hat yöntemi

Çift hat yönteminde, tayin elementinin rezonans hattında toplam absorpsiyon (atomik ve zemin absorpsiyonu) ölçülür. Daha sonra başka bir elementin oyuk katot lambası kullanılarak tayin elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda zemin absorpsiyonu ölçülür. Çift hat yönteminin otomatik ve hızlı bir şekilde uygulanması için iki kanallı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltmesi için dalga boyu seçilir. Bu yöntemde karşılaşılan sorunlardan biri en uygun ve yakın dalga boyunu bulmaktır. Özellikle grafit fırında zemin sinyalinin sabit olmaması yöntemin başarısını engeller.

3.6.1.2 Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

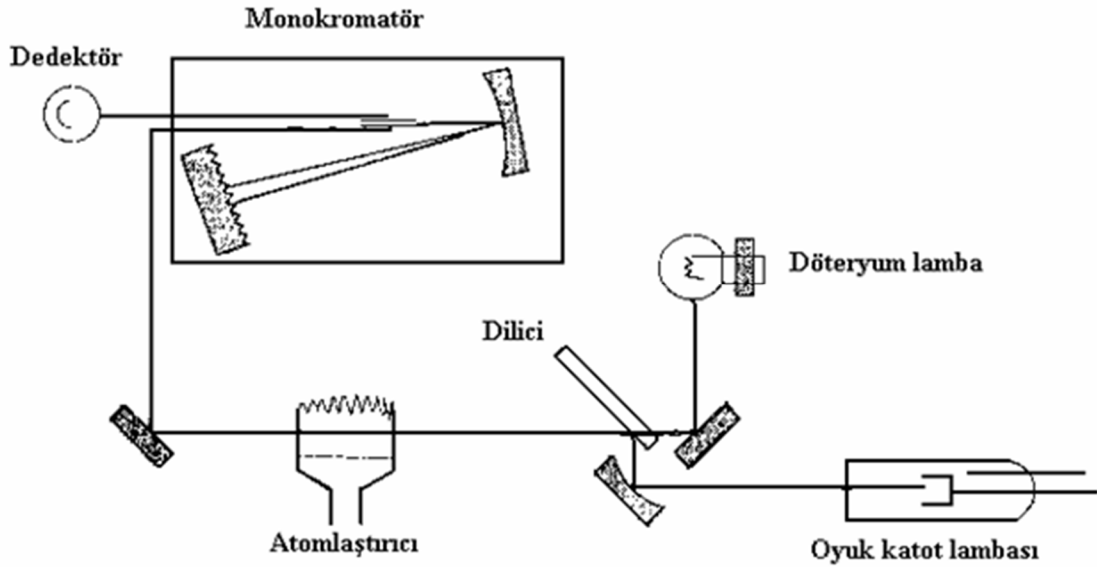
Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezini absorplanmasını (self reversal) sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması için program yapılır ve daha sonra yaklaşık 300 μ s yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbansı yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.

3.6.1.3 Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi

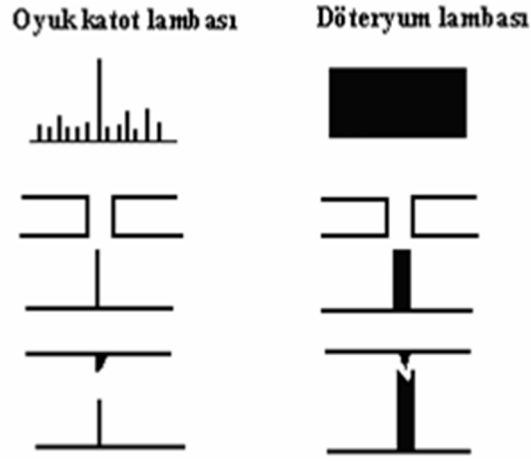
Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışın yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrometrenin spektral genişliği (0,2-0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ölçülür. İki lambadan elde edilen absorbans değerleri aletsel olarak çıkarılır.

Şekil 3.11’de sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışın kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.



Şekil 3.11 : Sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik spektrometresinin şematik gösterimi.

Şekil 3.12’de döteryum lambası (D_2) kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir. Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak sürekli ışın kaynağından gelen ışının örnek atomları tarafından absorplanan kesrinin önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Öte yandan oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenirken sürekli ışın kaynağının geniş emisyon bandı yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli ışının absorbansı (zemin absorpsiyonu) oyuk katot lambanın absorbansından (zemin + atomik absorpsiyon) çıkarıldığında düzeltilmiş atomik absorbans değerleri elde edilmiş olur.



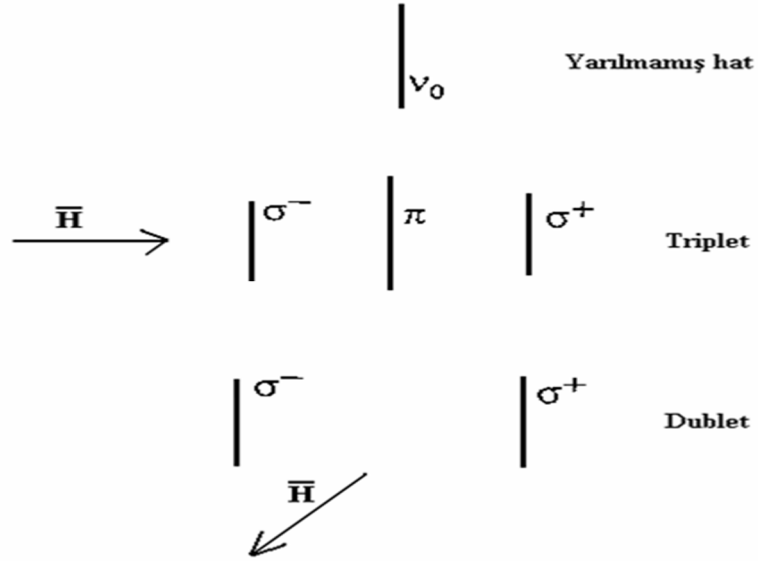
Şekil 3.12 : Döteryum lambası (D_2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi.

3.6.1.4 Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılması olayına “Zeeman etkisi” denilir. Bileşenlerin sayısı elemente bağlı olarak değişmektedir. Zeeman etkisi, normal Zeeman etkisi ve anormal Zeeman etkisi olmak üzere iki grupta toplanır.

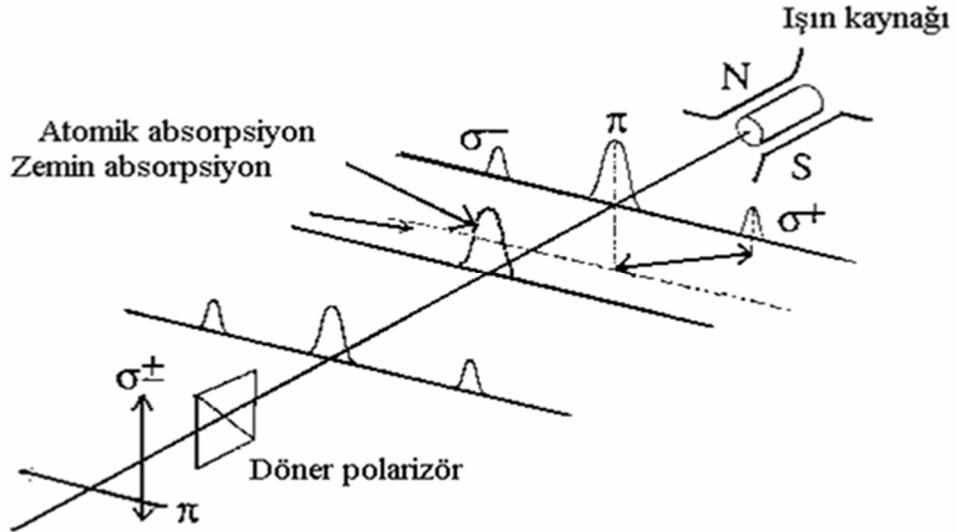
Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene yarılır (Şekil 3.13). Merkez bileşen, π , manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyunda uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir. Normal Zeeman etkiye göre spektral hatların üç bileşene yarılması sadece singlet hatlı atomlarda ($s=0$ olan terimler) gerçekleşir. Singlet hatlar toprak alkali metallerin (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ve çinko grubu metallerin (Zn, Cd, Hg) esas rezonans hatlarıdır.

Anormal Zeeman etkisinde ise bileşen sayısı üçten fazladır yani π ve σ bileşenleri çok sayıda bileşene yarılır. σ bileşenlerinin dalgaboyundaki kaymaları, hem normal hem de anormal Zeeman etkisinde uygulanan manyetik alan ile orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 3.13 : Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması.

Işın kaynağına yeterince güçlü bir manyetik alan uygulanırsa σ bileşenleri bir elektrotermal atomlaştırıcı veya alevli atomlaştırıcıda oluşmuş olan atomik buharların absorpsiyon profilinin dışına kaymaktadır. Böylece rezonans hattın oluşan π bileşenleri hem atomik hem de atomik olmayan türler tarafından absorplanırken σ bileşenleri sadece atomik olmayan türler tarafından azaltılmaktadır. Atomlaştırıcıdan sonra yer alan döner bir polarizör sırası ile π ve σ bileşenlerini monokromatörden geçirir. π ve σ bileşenlerinin absorbanslarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 : Işın kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği.

Bu tekniğin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- ❖ Sadece bir ışın kaynağı kullanılır.
- ❖ Sadece UV bölgesinde çalışan zemin düzeltici ışın kaynakları ile sınırlı değildir.

Dezavantajları ise;

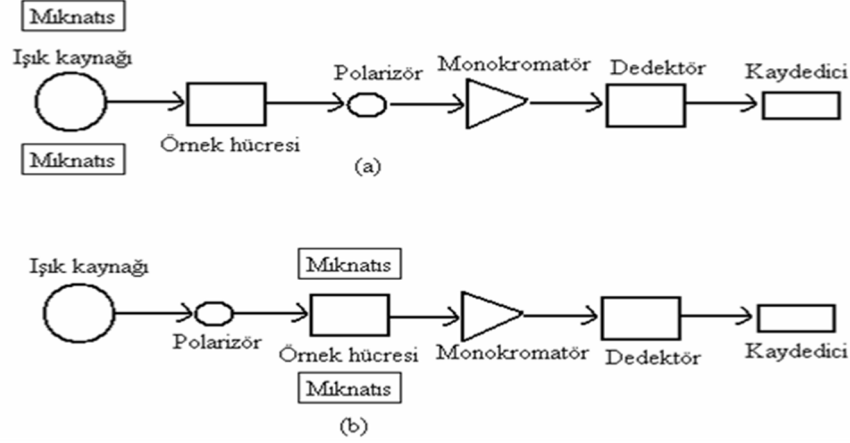
- ❖ Sıradan atomik absorpsiyon spektrometrelerindeki gibi ışın kaynağından gelen başka hatlar olmamalıdır.
- ❖ Özellikle zemin değerinin büyük olduğu durumlarda zayıf düzeltme olacağından, zemin değeri doğrudan ölçülmez.
- ❖ Kuvvetli manyetik alanda oyuk katot lambasını çalıştırmak çok zordur. Bu nedenle özel ışın kaynaklarına ihtiyaç duyulur. Ticari aletlerde bu yöntem pek sık kullanılmaz.

Diğer bir Zeeman düzeltme yönteminde ise manyetik alan, ışın kaynağına dikey yönde elektrotermal atomlaştırıcı veya alev ile oluşturulmuş atomik buhara uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı absorplamayacak kadar kaydırılır. Uygun bir optik polarizörün kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ışın sırasıyla manyetik alana paralel veya dik düzlemde polarize olabilmektedir. Manyetik alana paralel polarize rezonans ışın absorpsiyon hatlarının π bileşeni tarafından absorplanır. Buna karşılık manyetik alana dikey polarize olmuş rezonans ışın atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri ile çalışmamaktadır ve σ bileşenlerinin absorpsiyonu söz konusu değildir. Absorpsiyon ortamdaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışın kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki polarizasyon için ayrı ayrı absorbanların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir (Şekil 3.14).

Diğer bir yöntemde ise atomlaştırıcıya kesikli olarak manyetik alan uygulanır. Fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanacak olursa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçmek için primer rezonans hattın kullanılmasıyla ideal zemin değeri gözlenir. Manyetik alan uygulanmadığı durumda ise atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte ölçülmüş olur. Böylece atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri orijinal rezonans hattın kayma yapar ve polarizör ile π bileşenine engel olunur. Böylece sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark atomik absorpsiyona eşittir. Atomlaştırıcıya uygulanan Zeeman düzeltme yönteminde hem

moleküler hem de atomik absorpsiyon aynı dalga boyunda ölçülür. Bu nedenle atomik absorpsiyon hattında moleküler absorpsiyonun ani değişimi nedeniyle diğer düzeltme yöntemlerinde ortaya çıkan hatalar bu yöntemde gözlenmez.

Zeeman etkisinin ışın kaynağına veya atomlaştırıcıya uygulanışı Şekil 3.15’da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.15 : Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi (a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı, (b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı.

3.6.2 Spektral olmayan girişimler [73,89]

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune ve referans absorbanslarının karıştırılması prensibine dayanan bir yöntem olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının referansinkinden farklı olması girişime neden olur. Ancak oluşan bu girişimlerin nedeni tam olarak belli değildir. Spektral olmayan girişimler örneğin özelliklerine bağlı olarak fiziksel, iyonlaşma ve kimyasal olarak sınıflandırılır.

Fiziksel girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur. Bu tür girişimler örnek absorbansının referansa (standarta) göre hem daha büyük hem de daha küçük çıkmasına neden olabilirler yani hem negatif hem pozitif olabilir. İç standart yöntemi kullanılarak ve örnek ile referans çözeltilerin özellikleri standart ekleme yöntemi ile birbirine benzetilerek fiziksel girişimler engellenebilir.

İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda olduğundan atomlaşma sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir; fakat sıcaklık düşürüldüğünde de

birçok element atomlaşamaz. Dolayısıyla sıcaklığı düşürmek de tam bir çözüm değildir. İyonlaşma girişimlerini azaltmanın bir diğer yolu ise standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi düşük olan başka elementin ilave edilmesiyle ortamdaki elektron basıncının arttırılması ve böylece elementin iyonlaşma veriminin azaltılmasıdır.

Tayin elementinin moleküler halde buharlaşması ve oluşan atomların gaz fazında bulunan diğer atom ve radikallerle hemen tepkimeye girerek absorpsiyon ortamında yeteri kadar uzun kalmaması sonucu kimyasal girişimler meydana gelmektedir. Bu tür girişimler kimyasal çevrenin değiştirilmesi ve grafit fırının sıcaklığının arttırılması sonucunda engellenebilmektedir. Bu önlemler uygulanmadığında tayin edilecek element kompleks oluşumu ile korunabilir veya örnek çözeltiye aşırı miktarda başka bir katyon eklenerek girişim yapan anyonun bu eklenen katyona bağlanması sağlanır. Kimyasal girişimleri engellemenin diğer bir yolu ise standart çözeltilere engelleyici iyonlar ilave edip örnek ve standart matriksi birbirine benzetmektir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması için kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

Atomik absorpsiyon spektrometresi: Kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan tayinleri Varian AA 280Z Zeeman Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Varian Inc., Australia) ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde GTA 120 Grafit Tüp Atomlaştırıcı kullanarak atomlaşma gerçekleştirilmiştir. Numuneler PSD 120 otomatik örnekleyici ile pirolitik kaplı platforma damlatılmış olup spektral ışın kaynağı olarak kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Deneylerde sürükleyici gaz olarak argon kullanılmış ve atomlaşma basamağında gaz akışı kesilmiştir.

Dalga boyu, slit aralığı, lamba akımı gibi aletsel parametreler Çizelge 4.1’de grafit fırına ait sıcaklık programı ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Pb, Cd, Ni ve Mn lambalarına ait akım, dalga boyu ve slit aralığı değerleri.

Element	Lamba Akımı (mA)	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)
Pb	10,0	283,3	0,5
Cd	4,0	228,8	0,5
Ni	7,0	232,0	0,2
Mn	5,0	403,1	0,2

Çizelge 4.2 : Grafit fırın programı.

Basamak	Fırın Sıcaklığı (°C)	Süre (s)	İnert Gaz Akışı (L/dak)
Kurutma(I)	85	5,0	0,3
Kurutma(II)	110	40,0	0,3
Kurutma(III)	200	10,0	0,3
Piroliz(I)	^a	7,1	0,3
Piroliz(II)	^a	2,1	0,0
Atomlaşma	^b	2,9	0,0
Temizleme	2600	2,0	0,3

^a Pb için 900°C, Cd için 400°C, Ni için 800°C ve Mn için 700°C

^b Pb için 2100°C, Cd için 1800°C, Ni ve Mn için 2400°C

Ultra saf su cihazı: Deneylerde kullanılan saf su TKA Smart2 Pure model saf su cihazından temin edilmiştir.

Mikro pipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Eppendorf marka 20-200 µL, 10-100 µL ve 100-1000 µL arasında ayarlanabilen mikro pipetler kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck (Almanya) ve Fluka (İsviçre) dan temin edilmiştir. Kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan çalışma çözeltileri, 1000 mg L⁻¹ stok çözeltilerinden (Scp Science, Canada) destile-deiyonize su ile uygun ölçüde seyreltilerek günlük olarak hazırlanmıştır. Pb ve Cd analizlerinde modifier olarak Pd/Mg(NO₃)₂ çözeltisi (Scp Science, Canada) kullanılmıştır. Tüm çözeltiler saklama kaplarının yüzeylerinde oluşabilecek analit absorpsiyonu engellemek için, %0,2 HNO₃ (v/v) içermektedir. Sertifikalı analiz maddesi olarak ise NCS DC73349 Bush Branches and Leaves ile NCS ZC73013 Spinage kullanılmıştır.

4.3 Deneyin Yapılışı

Çalışmada; baklagil, kuruyemiş ve şifalı bitkiler olmak üzere üç ayrı gıda grubundaki kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan içerikleri araştırılmıştır. Bu amaçla yaş yakma prosedürü uygulanarak örnekler homojen hale getirilmiş, ardından grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile Pb, Cd, Ni ve Mn içerikleri belirlenmiştir.

Bu amaçla, İstanbul'daki marketlerden ve aktarlardan toplanan numuneler öncelikle uygun şekilde destile suyla yıkanıp süzülerek etüvde 80-90°C'de 4-5 saat kurutulmuştur. Kurutulan numuneler agat havan kullanılmak suretiyle öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Yaş yakma prosedürü için tartıma hazır hale getirilen numunelerden 0,5'er gram hassas olarak tartılarak üzerine 5'er mL HNO₃ (%65, w/w) ve 3'er mL H₂O₂ (%30, w/w) eklenerek sıcak tabla üzerinde berrak sıvı oluşana kadar (yaklaşık 10 dakika) ısıtılmıştır. Berrak sıvı oluşunca ısıtma işlemi kesilerek çözelti soğumaya bırakılmış ve elde edilen çözeltiler destile suyla 12 mL'ye tamamlanarak analize hazır hale getirilmiştir. Her tür için 5 kez çalışılmıştır. Tüm değerlendirmelerde hesaplamalar pik alanı üzerinden yapılmıştır. Sonuçlar her bir örneğin 3 tekrarlı ölçümlerinin ortalaması olarak verilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Baklagil Grubuna Ait Örneklerin Eser Element Derişimleri

Çalışmanın ilk kısmında ülkemizde yaygın şekilde tüketilen baklagillerden olan bakla, fasulye, nohut, kırmızı ve yeşil mercimek türleri İstanbul'da bulunan marketlerden toplanmıştır. Bu örneklerdeki Pb, Cd, Ni ve Mn derişimleri her bir yaş yakma prosedürünün 5 kez tekrarlanmasının ardından GFAAS ile doğrudan tayin edilmiş ve sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Çeşitli bakliyat örneklerinde kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan konsantrasyonları.

Örnek*	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Aralık	Ort $\pm$ SD	Aralık	Ort $\pm$ SD	Aralık	Ort $\pm$ SD	Aralık	Ort $\pm$ SD
Bakla	<LOD	0,280	0,011	0,017	4,011	6,558	1,286	5,554
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,400	0,082	0,021	0,002	11,125	1,723	8,251	1,807
Fasulye	<LOD	0,183	<LOD	0,022	2,689	6,174	2,506	7,845
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,294	0,060	0,031	0,007	10,992	1,036	10,071	1,945
Nohut	<LOD	0,161	<LOD	0,019	0,713	1,691	9,194	13,424
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,217	0,039	0,025	0,006	3,136	0,569	17,134	1,826
Kırmızı Mercimek	<LOD	0,161	<LOD	0,017	1,157	2,606	1,526	6,395
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,161	0,004	0,021	0,002	4,516	0,801	9,658	1,905

Yeşil Mercimek	<LOD – 0,577	0,386 ± 0,099	<LOD – 0,433	0,161 ± 0,013	0,912 – 3,397	2,071 ± 0,572	8,449 – 11,464	10,131 ± 1,922
-----------------------	--------------------	---------------------	--------------------	---------------------	---------------------	---------------------	----------------------	----------------------

*Örnek tekrarları 5, ölçüm tekrarları 3 olacak şekilde çalışılmıştır.

Çizelge 5.1’de yer alan ortalama eser element konsantrasyonları karşılaştırıldığında, en yüksek kurşun ($0,386 \mu\text{g g}^{-1}$) ve kadmiyum ($0,161 \mu\text{g g}^{-1}$) konsantrasyonu yeşil mercimekte, en yüksek nikel konsantrasyonu ($6,558 \mu\text{g g}^{-1}$) baklada ve en yüksek mangan konsantrasyonu ($13,424 \mu\text{g g}^{-1}$) nohutta bulunmuştur. Diğer yandan en düşük kurşun konsantrasyonu $0,161 \mu\text{g g}^{-1}$ ile nohut ve kırmızı mercimekte, en düşük kadmiyum konsantrasyonu $0,017 \mu\text{g g}^{-1}$ ile bakla ve yine kırmızı mercimekte, en düşük nikel konsantrasyonu $1,691 \mu\text{g g}^{-1}$ ile nohutta ve en düşük mangan konsantrasyonu $5,554 \mu\text{g g}^{-1}$ ile baklada gözlenmiştir.

5.2 Kuruyemiş Grubuna Ait Örneklerin Eser Element Derişimleri

Çalışmanın ikinci kısmında hem ülkemizde hem de dünyanın pek çok bölgesinde besleyici olmalarının yanısıra insan sağlığına faydalı olmaları sebebiyle de yaygın olarak tüketilen 8 farklı kuruyemiş türü analiz edilmiştir. Bu amaçla Antep fıstığı, badem, fındık, beyaz leblebi, sarı leblebi, dut kurusu, kayısı kurusu ve üzüm kurusu örnekleri İstanbul’da bulunan marketlerden toplanmıştır. Bu örneklerdeki Pb, Cd, Ni ve Mn derişimleri her bir yaş yakma prosedürünün 5 kez tekrarlanmasının ardından GFAAS ile doğrudan tayin edilmiş ve sonuçlar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 incelendiğinde en yüksek kurşun konsantrasyonunun $0,741 \mu\text{g g}^{-1}$ ile üzüm kurusunda, en yüksek kadmiyum konsantrasyonunun $0,081 \mu\text{g g}^{-1}$ ile kayısı kurusunda, en yüksek nikel ve mangan konsantrasyonlarının ise sırasıyla $1,667 \mu\text{g g}^{-1}$ ve $19,683 \mu\text{g g}^{-1}$ ile fındıkta bulunduğu görülmektedir. Minimum değerlere bakıldığında, en düşük kurşun konsantrasyonunun $0,362 \mu\text{g g}^{-1}$ ile antep fıstığında, en düşük kadmiyum konsantrasyonunun $0,008 \mu\text{g g}^{-1}$ ile dut kurusunda, en düşük nikel konsantrasyonunun $0,252 \mu\text{g g}^{-1}$ ile üzüm kurusunda ve en düşük mangan konsantrasyonunun $2,393 \mu\text{g g}^{-1}$ ile kayısı kurusunda bulunduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.2 : Çeşitli kuruyemiş örneklerinde kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan konsantrasyonları.

Örnek*	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Aralık	Ort $\pm$ SD	Aralık	Ort $\pm$ SD	Aralık	Ort $\pm$ SD	Aralık	Ort $\pm$ SD
Antep Fıstığı	<LOD	0,362	0,004	0,009	0,468	1,189	3,944	5,899
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,637	0,194	0,015	0,002	1,986	0,429	9,109	1,416
Badem	<LOD	0,611	<LOD	0,021	0,534	0,929	10,129	13,858
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,974	0,256	0,024	0,001	1,271	0,219	17,646	1,771
Fındık	<LOD	0,421	0,011	0,023	0,527	1,667	13,158	19,683
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,609	0,134	0,038	0,006	3,186	0,681	25,624	3,082
Beyaz Leblebi	<LOD	0,438	<LOD	0,012	0,202	0,717	9,489	13,123
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,729	0,097	0,018	0,006	1,465	0,329	15,787	1,625
Sarı Leblebi	<LOD	0,501	<LOD	0,011	0,438	1,656	7,266	9,673
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,651	0,106	0,016	0,004	2,728	0,611	13,962	1,622
Dut Kuruşu	0,389	0,613	<LOD	0,008	0,683	1,213	2,264	3,907
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	0,946	0,131	0,009	0,001	2,009	0,356	6,095	1,202
Kayısı Kuruşu	0,186	0,591	<LOD	0,081	0,249	1,273	1,356	2,393
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	1,001	0,203	0,172	0,039	2,787	0,638	3,955	0,649
Üzüm Kuruşu	<LOD	0,741	0,002	0,032	0,098	0,252	1,184	2,559
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	1,348	0,258	0,123	0,032	0,367	0,081	4,483	0,969

*Örnek tekrarları 5, ölçüm tekrarları 3 olacak şekilde çalışılmıştır.

5.3 Şifalı Bitkiler Grubuna Ait Örneklerin Eser Element Derişimleri

Çalışmanın bu kısmında, halk arasında başta sakinleştirici ve rahatlatıcı etkileri olmak üzere tedavi amacıyla yaygın olarak kullanılan 14 farklı bitki türü İstanbul’da bulunan ve bu bitkileri yabani olarak araziden toplayıp kurutarak ticaretini yapan aktarlardan temin edilmiştir. Aktarlarda satışı gerçekleştirilen anason, çörek otu, haşhaş, ıhlamur, kekik, keten tohumu, lavanta, nane, papatya, rezene, sinemaki, tarçın, yeşil çay ve zencefil türlerinin Pb, Cd, Ni ve Mn içeriklerine ait analizler baklagil ve kuruyemiş örneklerinde olduğu gibi uygun prosedürün 5’er kez tekrarlanmasıyla yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Çeşitli şifalı bitki örneklerinde kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan konsantrasyonları.

Örnek*	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Aralık	Ort $\pm$ SD	Aralık	Ort $\pm$ SD	Aralık	Ort $\pm$ SD	Aralık	Ort $\pm$ SD
Anason	<LOD	0,785	0,031	0,053	6,976	8,109	1,559	5,264
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	1,389	0,193	0,073	0,009	9,747	0,637	9,291	1,923
Çörek Otu	<LOD	<LOD	<LOD	0,020	2,506	5,848	1,347	4,664
			–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
			0,023	0,002	10,562	2,380	9,602	1,454
Haşhaş	<LOD	1,893	0,027	0,108	0,719	1,888	5,284	9,279
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	1,893	0,002	0,244	0,052	4,595	1,011	15,092	2,739
Ihlamur	0,581	0,792	0,006	0,027	1,142	1,930	9,384	16,907
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	1,174	0,146	0,045	0,009	2,974	0,425	26,315	4,748
Kekik	0,510	1,322	<LOD	0,013	1,125	1,855	2,463	6,605
	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$	–	$\pm$
	2,345	0,422	0,018	0,005	3,045	0,504	11,921	2,148

Keten Tohumu	<LOD – 0,223	0,175 ± 0,054	0,026 – 0,118	0,068 ± 0,021	0,223 – 5,207	2,611 ± 1,266	1,575 – 11,731	6,904 ± 2,901
Lavanta	0,316 – 2,871	1,746 ± 0,589	<LOD – 0,059	0,044 ± 0,014	2,706 – 9,033	5,796 ± 1,619	3,003 – 17,968	9,273 ± 3,129
Nane	0,325 – 1,241	0,781 ± 0,259	<LOD – 0,012	0,011 ± 0,001	0,939 – 4,062	1,928 ± 0,811	2,558 – 11,355	6,665 ± 2,627
Papatya	0,471 – 1,186	0,760 ± 0,169	0,098 – 0,774	0,322 ± 0,180	2,093 – 5,794	3,793 ± 0,965	10,076 – 18,094	15,108 ± 1,928
Rezene	<LOD – 1,352	0,514 ± 0,419	<LOD – 0,024	0,016 ± 0,005	1,119 – 4,202	2,219 ± 0,752	1,071 – 7,067	3,412 ± 1,401
Sinemaki	0,558 – 1,846	1,182 ± 0,303	<LOD – 0,011	0,011 ± 0,002	0,249 – 2,771	1,093 ± 0,651	2,016 – 10,949	5,753 ± 2,186
Tarçın	<LOD – 1,345	0,665 ± 0,279	0,086 – 0,441	0,195 ± 0,089	0,361 – 4,205	1,802 ± 1,011	5,987 – 15,228	11,068 ± 2,557
Yeşil Çay	0,897 – 5,008	3,352 ± 1,237	0,024 – 0,122	0,071 ± 0,022	2,338 – 9,507	5,995 ± 1,609	7,572 – 15,561	12,151 ± 2,734
Zencefil	<LOD – 0,497	0,223 ± 0,137	0,067 – 0,303	0,197 ± 0,065	1,224 – 6,488	3,051 ± 1,355	5,799 – 14,875	9,736 ± 2,392

*Örnek tekrarları 5, ölçüm tekrarları 3 olacak şekilde çalışılmıştır.

Çizelge 5.3'e göre bitkilerin ortalama kurşun konsantrasyonları karşılaştırıldığında en yüksek değer 3,352 $\mu\text{g g}^{-1}$ ile yeşil çayda görülmektedir. Bunun yanı sıra papatya 0,322 $\mu\text{g g}^{-1}$ ile kadmiyum; anason 8,109 $\mu\text{g g}^{-1}$ ile nikel ve ıhlamur 16,907 $\mu\text{g g}^{-1}$ ile

mangan açısından en yüksek değerlere sahip olan bitkilerdir. En düşük metal konsantrasyonları karşılaştırıldığında, çörek otunda kurşun konsantrasyonu LOD değerinin altında kalırken, en düşük kadmiyum $0,011 \mu\text{g g}^{-1}$ ile nane ve sinemakide, en düşük nikel $1,093 \mu\text{g g}^{-1}$ ile yine sinemakide ve en düşük mangan $3,412 \mu\text{g g}^{-1}$ ile rezenede bulunmuştur.

5.4 Metod Validasyonu

Çalışmanın validasyonu yapılırken tespit sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), lineer ölçüm aralığı ve kalibrasyon sonuçları incelenmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğimi yardımıyla LOD ve LOQ değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{LOD} = 3.SD/m \quad (5.1)$$

$$\text{LOQ} = 10.SD/m \quad (5.2)$$

SD = Kalibrasyon eğrisinin en düşük seviyesindeki standart hata

m= Kalibrasyon eğrisinin eğimi

LOD ve LOQ değerleri ile lineer çalışma aralığı, kalibrasyon doğru denklemlerine ait veriler Çizelge 5.4'te yer almaktadır.

Çizelge 5.4 : Analitik parametreler.

	Pb	Cd	Ni	Mn
LOD (ng)	0,005	0,001	0,004	0,003
LOQ (ng)	0,016	0,003	0,012	0,009
Lineer Çalışma Aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0-50	0-50	0-100	5-100
Kalibrasyon Doğru Denklemi	$y = 0,0007x + 0,0002$	$y = 0,0129x + 0,0341$	$y = 0,0027x + 0,0073$	$y = 0,0013x - 0,0026$
R^2	0,9995	0,9986	0,9994	0,9983

Analitlerin sulu standart ve örnek içerisindeki duyarlılıkları arasında çeşitli farklılıklar bulunması ihtimali direkt lineer kalibrasyon metoduyla elde edilen sonuçların doğruluğunu tehlikeye sokabildiğinden farklı şartlardaki örneklerde (farklı matris kompozisyonları ve/veya derişimleri) beklenmedik girişimlerden dolayı bir hata

oluşturmaması için lineer kalibrasyon ve standart ekleme tekniğine ait sonuçlar sertifika değerleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.5 ve 5.6'da yorumlanmıştır.

Çizelge 5.5 : NCS DC73349 Bush Branches and Leaves sertifikalı referans maddesine ait lineer kalibrasyon ve standart ekleme yöntemlerine dair sonuçların sertifika değerleriyle karşılaştırılması.

	Lineer Kalibrasyon	Standart Ekleme	Sertifika Değeri
Pb (mg kg⁻¹)	41 ± 3	45 ± 3	47 ± 3
Cd (mg kg⁻¹)	0,29 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,38
Ni (mg kg⁻¹)	1,2 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,3
Mn (mg kg⁻¹)	53 ± 3	59 ± 2	61 ± 5

Çizelge 5.6 : NCS ZC73013 Spinage sertifikalı referans maddesine ait lineer kalibrasyon ve standart ekleme yöntemlerine dair sonuçların sertifika değerleriyle karşılaştırılması.

	Lineer Kalibrasyon	Standart Ekleme	Sertifika Değeri
Pb (mg kg⁻¹)	9,9 ± 0,7	10,2 ± 0,5	11,1 ± 0,9
Cd (µg kg⁻¹)	132 ± 5	137 ± 7	150 ± 25
Ni (mg kg⁻¹)	0,78 ± 0,04	0,89 ± 0,02	0,92 ± 0,12
Mn (mg kg⁻¹)	36 ± 2	38 ± 1	41 ± 3

Çizelge 5.5 ve 5.6 incelendiğinde sertifikalı referans maddelere ait element içerikleri ile tayin edilen element içerikleri karşılaştırılacak olursa her iki yöntemde de bulunan değerlerin sertifikalı değerler ile uyuştugu ancak standart ekleme tekniği ile daha yakın sonuçların alındığı görülmektedir. Bu nedenle çalışma boyunca tüm tayinlerde standart ekleme tekniği tercih edilmiştir.

5.5 Tartışma ve Yorum

İnsan vücudu sağlıklı bir yaşam sürdürebilmek için mineral, vitamin ve proteinlere gereksinim duymaktadır. Tükettiğimiz gıdalar (baklagiller, tahıllar, kuruyemişler, meyveler, sebzeler, bitkiler...) yaşamsal içerikleri bakımından insan beslenmesinde çok önemli bir yer tutmalarının yanında, insan sağlığına büyük zararlar verebilecek ağır metalleri de içerebilmektedirler. Bu çalışmada kurşun ve kadmiyum gibi iki

toksik element ile metabolik görevleri iyice anlaşılmış olan nikel ve mangan gibi iki önemli eser element GFAAS ile analiz edilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında ülkemizde sıklıkla tüketilen baklagillerden olan bakla (*Vicia faba* L.), fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.), nohut (*Cicer arietinum* L.), kırmızı ve yeşil mercimek (*Lens culinaris* Medik.) türlerinin kurşun, kadmiyum, nikel ve mangan incelenmiştir (Çizelge 5.1). İkinci kısmında, özellikle yüksek besinsel içerikleri sebebiyle yaygın olarak tüketilen 8 kuruyemiş türünün (Antep fıstığı (*Pistacia vera* L.), badem (*Purulus dulcis*), fındık (*Corylus avellana* L.), beyaz ve sarı leblebi (*Cicer arietinum* L.), dut kurusu (*Morus spp.*), kayısı kurusu (*Prunus armeniaca* L.), üzüm kurusu (*Vitis vinifera* L.)) eser element konsantrasyonları belirlenmiştir (Çizelge 5.2). Son kısımda ise aktarlardan alınıp halk tarafından yaygın şekilde kullanılan anason (*Pimpinella anisum*), çörek otu (*Nigella sativa*), haşhaş (*Papaver somniferum*), ihlamur (*Tilia silvestris*), kekik (*Thymus vulgaris*), keten tohumu (*Linum usitatissimum*), lavanta (*Lavandula angustifolia*), nane (*Mentha piperita*), papatya (*Matricaria chamomilla*), rezene (*Foeniculum vulgare*), sinemaki (*Cassia angustifolia*), tarçın (*Cinnamomum*), yeşil çay (*Camellia sinensis*) ve zencefil (*Zingiber officinale*) türlerinin analizi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5.3).

Yapılan çalışmalarda Pb, Cd, Ni ve Mn konsantrasyonlarının WHO standartlarına göre izin verilen limit değerleri aşmadığı ve konuyla ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür. WHO; Pb, Cd ve Ni için haftalık kabul edilebilir alım değerlerini sırasıyla 0,05 mg/kg vücut ağırlığı, 6,7-8,3 µg/kg vücut ağırlığı ve 35 µg/kg vücut ağırlığı olarak belirlerken, Mn günlük alımı için üst sınır değer 11 mg olarak verilmiştir. Buna rağmen bu gıdaların, toprağın fiziksel ve kimyasal yapısı, tarımsal faaliyetler, depolama ve paketleme koşulları gibi faktörler sebebiyle kolaylıkla kontamine olabilecekleri göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca bilinçli şekilde tüketilmeleri ve gerekli kalite kontrollerinin yapılması halk sağlığının olumsuz etkilenmemesi açısından önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gepts, P., Beavis, W.D., Brummer, E.C., Shoemaker, R.C., Stalker, H.T., Weeden, N.F., Young, N.D.** (2005). Legumes as a model plant family. Genomics for food and feed report of the cross-legume advances through genomics conference, *Plant Physiology*, **137**, 1228-1235.
- [2] Ulusal Baklagil Konseyi, (2007). Türkiye Ziraat Odaları Birliği Baklagil Raporu, Ankara.
- [3] **Şehirali, S.** (1988). Yemelik Dane Baklagiller, A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara.
- [4] TUIK, Resmi İstatistik Programı 2009 Bitkisel Üretim İstatistikleri Raporu, Ankara.
- [5] **Şehirali, S., Gençtan, T., Birsin, M., Zencirci, N., Uçkesen, B.** (2000). Türkiye Tahıl ve Yemelik Tane Baklagil Üretiminin Bugünkü ve Gelecekteki Boyutları, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Raporu, Ankara.
- [6] **Baysal, A.** (1996). Beslenme, Hatipoğlu Yayınevi, Ankara .
- [7] **Osman, A.E., Ibrahim, M.H., Jones, M.A.** (1990). The Role of Legumes in the Farming Systems of the Mediterranean Areas, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- [8] **Kaçar, B.** (1972). Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri:II, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları, Ankara.
- [9] **Keskin, H.** (1987). Besin Kimyası, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- [10] **Saldamlı, İ.B.** (1998). Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [11] <http://www.bakliyat.web.tr>, alındığı tarih: 17.10.2013.
- [12] **Rizkalla, S.W., Bellisle, F., Slama, G.** (2002). Health benefits of low glycaemic index foods, such as pulses in diabetic patients and healthy individuals, *British Journal of Nutrition*, **88**, 255-S262.
- [13] **Geil, P.B., Anderson, J.W.** (1994). Nutrition and health implications of dry beans: a review, *Journal of the American College of Nutrition*, **13**, 549-558.
- [14] **Geervani, P.** (1991). Utilization of chickpea in India and scope for novel and alternative uses. In Uses of Tropical Grain Legumes: Proceedings of Consultants' Meeting 27-30 March, 1989, Andhra Pradesh, India.
- [15] <http://faostat3.fao.org>, alındığı tarih: 19.09.2013.
- [16] **Salas-Salvado, J., Casas-Agustench, P., Salas-Huetos, A.** (2011). Cultural and historical aspects of Mediterranean nuts with emphasis on their attributed healthy and nutritional properties, *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, **21**, 1-6.
- [17] **Albert, C. M., Gaziano, J. M., Willett, W. C., Manson, J. E.** (2002). Nut consumption and decreased risk of sudden cardiac death in the Physicians' Health Study, *Archives of Internal Medicine*, **162**, 1382-1387.

- [18] Casas-Agustench, P., Lopez-Uriarte, P., Ros, E., Bullo, M., Salas-Salvado, J. (2011). Nuts, hypertension and endothelial function. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, **21**, 21-33.
- [19] Blomhoff, R., Carlsen, M.H., Andersen, L.F., Jacobs, D.R. (2006). Health benefits of nuts: potential role of antioxidants, *Br J Nutr*, **96**, 52-60.
- [20] Berry, E.M., Eisenberg, S., Friedlander, Y., Harats, D., Kaufmann, N.A., Norman, Y. (1992). Effects of diets rich in monounsaturated fatty acids on plasma lipoproteins: the Jerusalem Nutrition Study II. Monounsaturated fatty acids vs. carbohydrates, *Am J Clin Nutr*, **56**, 394-403.
- [21] Krauss, R. M., Eckel, R. H., Howard, B. (2000). AHA Dietary Guidelines: revision 2000: a statement for healthcare professionals from the Nutrition Committee of the American Heart Association, *Circulation*, **102**, 2284-2299.
- [22] Fraser, G.E. (1999). Nut consumption, lipids, and risk of coronary event, *Clin Cardiol*, **22**, 5-11.
- [23] Bes-Rastrollo, M., Sabate, J., Gomez-Gracia, E., Alonso, A., Martinez, J.A., Martinez-Gonzalez, M.A. (2007). Nut consumption and weight gain in a Mediterranean cohort: the SUN Study, *Obesity (Silver Spring)*, **15**, 107-116.
- [24] Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı, Tarım Ürünleri Daire Başkanlığı, Sektör Raporları, 2012.
- [25] Dreher, M.L. (2012). Pistachio nuts: composition and potential health benefits, *Nutr. Rev.*, **70**, 234-240.
- [26] Kendall, C.W., Esfahani, A., Truan, J., Srichaikul, K., Jenkins, D. J. (2010). Health benefits of nuts in prevention and management of diabetes, *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, **19**, 110-116.
- [27] Kelly, J. H., Sabate, J. (2006). Nuts and coronary heart disease : an epidemiological Perspective, *Br J Nutr.*, **96**, 61-67.
- [28] Çalışkan, V., Gemici, Y. (2011). Production and Trade of Roasted Chickpea in Turkey, *Marmara Coğrafya Dergisi*, 234-266.
- [29] Reiter, R. J., Calvo, J. R., Karbownik, M., Qi, W., Tan, D. X. (2000). Melatonin and its relation to the immune system and inflammation, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **917**, 376-386.
- [30] Dragovic-Uzelac, V., Levaj, B., Mrkic, V., Bursac, D., Boras, M. (2007). The content of polyphenols and carotenoids in three apricot cultivars depending on stage of maturity and geographical region, *Food Chemistry*, **102**, 966-975.
- [31] Fang, Y., Zhang, A., Wang, H., Li, H., Zhang, Z., Chen, S., Luan, L. (2010). Health risk assessment of trace elements in Chinese raisins produced in Xinjiang province, *Food Control*, **21**, 732-739.
- [32] Sarisen, O., Caliskan, D. (2005). Fitoterapi: Bitkilerle Tedaviye Dikkat (!), *Sted*, **14**, 182-187.
- [33] Kızılkeçili, Ö., (2007). *Salvia Crypthanta* Montbret & Auchr Ex Bentham ve *Salvia Pomifera* L. Türlerinin Metanol, Etanol Ekstrelerinin ve Uçucu Yağlarının Antibakterial, Antifungal ve Antitüberküloz Aktivitelerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

- [34] **Duraipandiyan, V., Ayyanar, M., Ignacimuthu, S.** (2006). Antimicrobial Activity of Some Ethnomedicinal Plants Used by Paliyar Tribe from Tamil Nadu, India, *BMC Complementary and Alternative Medicine*, **6**, doi:10.1186/1472-6882-6-35.
- [35] **Arpadjan, S., Çelik, G., Taşkesen, S., Güçer, Ş.** (2008). Arsenic, cadmium and lead in medicinal herbs and their fractionation, *Food and Chemical Toxicology*, **46**, 2871-2875.
- [36] **Başgel, S.**, (2005). Çeşitli Şifalı Bitkilerde Eser Element ve Bazı Önemli Polifenollerin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [37] **Suchacz, B., Wesolowski, M.** (2013). Classification of herbal mixtures on the basis of some metals content using pattern recognition techniques, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **27**, 168-170.
- [38] **Gülçin, I., Oktay, M., Kireççi, E., Küfrevioğlu, O.I.** (2003). Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum* L.) seed extracts, *Food Chemistry*, **83**, 371-382.
- [39] **Salem, M.L.** (2005). Immuno modulatory and therapeutic properties of the *Nigella sativa* L. Seed, *International Journal of Immunopharmacology*, **5**, 1749-1770.
- [40] **Peter, K.** (2001). Handbook of Herbs and Spices, vol. 1., Woodhead Publishing, Cambridge, UK.
- [41] **Tuğrul, L.** (2004). Sağlıklı Yaşam İçin, İstanbul.
- [42] **Zargari, A.** (1990). Medicinal Plants, Tehran University Press, Tehran, Iran.
- [43] **Shahidi, F., Ho, C.T.** (2000). Bioactive components of flaxseed: Occurrence and health benefits, *Phytochemicals and phytopharmaceuticals*, 105-120.
- [44] **Kim, N. S., Lee, D. D.** (2002). Comparison of different extraction method for the analysis of fragrance from Lavandula species by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **982**, 31-47.
- [45] **Kumar, P., Mishra, S., Malik, A., Satya, S.** (2011). Insecticidal properties of Mentha species: a review, *Ind. Crops Prod.*, **34**, 802-817.
- [46] **Srivastava, J. K., Shankar, E., Gupta, S.** (2010). Chamomile: a herbal medicine of the past with a bright future, *Mol. Med. Rep.*, **3**, 895-901.
- [47] **Saddiqi, H.A., Iqbal, Z.** (2011). Usage and Significance of Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) Seeds in Eastern Medicine, Department of Parasitology, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan.
- [48] <http://fitomed.com.tr>, alındığı tarih: 22.07.2013.
- [49] **Hou, W. C., Lin, R. D., Cheng, K. T., Hung, Y. T., Cho, C. H., Chen, C. H., Hwang, S.Y., Lee, M.H.** (2003). Free radical scavenging activity of Taiwanese native plants, *Phytomedicine*, **10**, 170-175.
- [50] **Duke, J. A., Waine, K. K.** (1981). Medicinal Plant of the World. Computer Index with more than 85000 entries, 3 volumes.
- [51] **Awang, D.V.C.** (1992). Ginger, *Can. Pharm. J.*, **125**, 309-311.
- [52] **Meranger, J. C., Subramanian, K. S., Chalifoux, C.** (1981). Survey for Cadmium, Cobalt, Chromium, Copper, Nickel, Lead, Zinc, Calcium and Magnesium in Canadian Drinking Water Supplies, *Journal Association Official Analytical Chemistry*, **64**, 44-53.
- [53] **Demirel, Ş.** (2006). Bazı Gıda Maddelerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Eser Metal Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

- [54] **Mahan, L.K., Stump, S.** (1996). Krause's Food and the Nutrition Care Process, Saunders Company, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- [55] **John, H. D., Howard, G. J.** (1996). Fundamental Toxicology for Chemists, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- [56] **Dünder Y., Aslan R.** (2005). Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri, *Kocatepe Tıp Dergisi*, **6**, 1-5.
- [57] **Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S.** (2001). Metallerin Çevresel Etkileri, İ.T.Ü., Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [58] **Şişman, İ.** (1999). Sapanca Bölgesinde TEM Otoyolundan Kaynaklanan Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı.
- [59] **Emre, M.** (2000). Nikelli ve Nikelsiz Altın Alaşımlarının Geniş Bir Bileşim Aralığında Fiziksel, Kimyasal, Mekanik ve Allerjen Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [60] **Zhang, J. S.** (2007). Current challenge and chance in China's Mn-industry, *China Manganese Indust.*, **1**, 6-9.
- [61] **Keskin, H.** (1987). Besin Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- [62] **Welz, B., Sperling, M.** (1999). Atomic Absorption Spectrometry, Third Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [63] **Ege, A.** (2005). Denizsuyu ve Mineral Sulardaki Bazı Eser Elementlerin $Al(OH)_3$ İle Birlikte Çöktürülerek Ayrılması ve FAAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] **Deveci, T.** (2012). Gaziantep'te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- [65] **Walsh, A.** (1955). Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis, *Spectrochimica Acta*, **7**, 108-117.
- [66] **Welz, B.** (1985). Atomic Absorption Spectrometry, Second Edition, Federal Republic of Germany, Weinheim.
- [67] **Alkemade, C. T. J., Milatz, J. M. W.** (1955). Double Beam Method of Spectral Selection with Flames, *Applied Scientific Research Sect. B*, **4**, 288-289.
- [68] **Saatçi, A.D.** (2011). Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayininde Modifiye Edilmiş Nano Malzemelerle Ayrılması ve Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [69] **Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.** (1998). Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [70] **Akman, S.** (1980). Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [71] **Lajunen, J.L.H.J.** (1992). Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [72] **Gündüz, T.** (1990). Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [73] **Baysal, A.** (2005). Slurry Tekniği İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [74] **Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S.** (1997). Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [75] **Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wiechems, D.N., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L., Radziuk, B.** (1997). Use of a Segmented Array Charge Coupled Device Detector for Continium Source Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace Atomization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12**, 617-627.
- [76] **Harnly, J.M.** (1999). The Future of Atomic Absorption Spectrometry: a Continium Source with a Charge Coupled Array Dedectororbances, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14**, 137-146.
- [77] **Schuetz, M.** (1997). Investigations Into the Effect of the Correction for Background Absorption in Continium Souce Atomic Absorption, Ph. D. Thesis, Technical University of Berlin, Germany.
- [78] **Braun, R.D.** (1987). Introduction to Instrumental Analysis, McGraw-Hill International Editions, Singapur.
- [79] **Jackson, W.K.** (1999). Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry, John Wiley&Sons, New York.
- [80] **L'vov, B. V.** (1984). The Investigation of Atomic Absorption Spectra Through Total Vaporization of the Sample in a Grafit Cuvette, *Spectrochimica Acta Part B*, **39**, 149-157.
- [81] **L'vov, B. V.** (1961). Atomic Absorption Spectra by Complete Vaporization of a Substance in a Graphite Cells, *Spectrochimica Acta Part B*, **17**, 761-770.
- [82] **Massman, H.** (1968). Comparison of Atomic Absorption and Atomic Flourescence in Graphite Cuvvettes, *Spectrochimica Acta Part B*, **23**, 215-226.
- [83] **Woodriff, R., Ramelov, G.** (1968). Atomic Absorption Spectroscopy with a High Temperature Furnace, *Spectrochimica Acta Part B*, **23**, 665-667.
- [84] **Slavin, W., Manning, D. C.** (1981). The Stabilized Temperature Platform, *Atomic Spectroscopy*, **2**, 137-145.
- [85] **Broekaert, J.A.C.** (2002). Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-VCH, Weinheim.
- [86] **Cullen, M.** (2003). Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis, CRC Pres, Boka Raton.
- [87] **İnce, M.** (2005). Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Amberlite-XAD ile Önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat en Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [88] **Skoog, D.A.** (1985). Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Sounders College Publishing, Philadephia.
- [89] **Baysal, A.** (2011). İnsan Saçı Örneklerinde Eser Elementlerin Katı Örnekleme Atomik Absorpsiyon Yöntemi İle Tayini, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sibel ÖZKAYNAK

Doğum Tarihi ve Yeri: 22 Haziran 1990, Bursa

E-Posta: ozkaynaksibel@gmail.com

Lisans: Uludağ Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2008-2012)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Ozkaynak, S., Gunduz, S. and Akman, S., 2013. Evaluation of Trace Metals in Some Herbs and Their Infusions Consumed in Turkey by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, XVII. Euroanalysis/ Analytical Chemistry for Human Well-Being and Sustainable Development in Poland. *International Congress*, August 25-29, 2013 Warsaw, Poland.

