



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELMA VE ÜZÜM SİRKE ÖRNEKLERİNDE
BULUNAN Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn METALLERİNİN
ALEV ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROSKOPİSİYLE TAYİNİ**

KÜBRA SABANCI KAPUKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2017

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELMA VE ÜZÜM SİRKE ÖRNEKLERİNDE
BULUNAN Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn METALLERİNİN
ALEV ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROSKOPİSİYLE TAYİNİ

KÜBRA SABANCI KAPUKAYA

Bu tez,

Kimya Bölümü Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS

derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2017

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Kübra SABANCI KAPUKAYA tarafından hazırlanan “ ELMA VE ÜZÜM SİRKE ÖRNEKLERİNDE BULUNAN Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn METALLERİNİN ALEV ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİYLE TAYİNİ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 21/12/2017 tarihinde oy birliği ile Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muhsin EZER (DANIŞMAN)
Kimya Bölümü
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Metin KILINÇ (ÜYE)
Tıbbi Biyokimya Bölümü
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd.Doç. Dr. Abdullah ÖZKAN (ÜYE)
Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği
İskenderun Teknik Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Kübra SABANCI KAPUKAYA



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2013/2-3YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ELMA VE ÜZÜM SİRKE ÖRNEKLERİNDE BULUNAN Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn
METALLERİNİN ALEV ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİYLE
TAYİNİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

KÜBRA SABANCI KAPUKAYA

ÖZET

Sirkenin sağlık üzerine olumlu etkisi, kimyasal bileşiminde bulunan organik asit, fenolik bileşik, alkol, amino asit, tat ve uçucu bileşenlerin kompozisyonu ve miktarına bağlıdır. İçerdiği metaller insanlar tarafından direkt alındığı için metallerin konsantrasyonları önemlidir. 6 farklı markadaki elma sirkesi ve 6 farklı markada üzüm sirkesi toplam 12 farklı firmadaki sirke numuneleri içindeki metaller alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn elementlerinin konsantrasyonlarının ortalama değer \pm standart sapma olarak; Üzüm sirkesinde Cu metali içeriği $38,67 \times 10^{-3} \pm 75,67 \times 10^{-3}$ ppm'dir, Elma sirkesindeki Cu metalinin içeriği ise $3,61 \times 10^{-3} \pm 3,35 \times 10^{-3}$ ppm'dir. Üzüm sirkesindeki Cd metalinin içeriği $0,07 \pm 0,031$ ppm'dir, elma sirkesindeki Cd metali içeriği ise $0,06 \pm 0,029$ ppm'dir. Fe metalinin üzüm sirkesindeki içeriği $2,59 \pm 1,89$ ppm'dir, elma sirkesindeki Fe metali içeriği ise $1,37 \pm 1,30$ ppm'dir. Mg metalinin üzüm sirkesindeki içeriği $8,06 \pm 7,70$ ppm'dir, elma sirkesindeki Mg metalinin içeriği ise $0,64 \pm 0,47$ ppm'dir. Na metalinin üzüm sirkesindeki içeriği $32,70 \pm 0,41$ ppm, elma sirkesindeki Na metalinin içeriği ise $31,57 \pm 2,02$ ppm'dir. Zn metalinin üzüm sirkesindeki içeriği $21,45 \pm 10,48$ ppm'dir, elma sirkesindeki Zn metalinin içeriği ise $12,78 \pm 12,60$ ppm'dir. Bu elde edilen değerler kullanılarak üzüm ve elma sirkelerini birbirlerinden farklı olup olmadıkları araştırılmıştır. Üzüm ve elma sirkelerinin tayin edilen metaller bakımından istatistiksel olarak farklı olmadığı ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler : Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, Sirke, Bakır (Cu), Kadmiyum (Cd), Demir (Fe), Magnezyum (Mg), Sodyum (Na), Çinko (Zn)

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Aralık / 2017

Danışman: Prof. Dr. Muhsin EZER

Sayfa sayısı: 57

DETERMINATION OF FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY OF METALS OF Cu, Cd, Fe, Mg, Na and Zn found in ELMA and GRAPE VINEGAR SAMPLES

(M.Sc. THESIS)

KÜBRA SABANCI KAPUKAYA

ABSTRACT

The positive effect of acin on health depends on the composition and amount of organic acid, phenolic compound, alcohol, amino acid, taste and volatile components in the chemical composition. Concentrations of metals are important as the metals they contain are taken directly by people. The metals in the vinegar samples of 12 different companies in 6 different brands of apple vinegars and 6 different brands of grape vinegars were determined by flame atomic absorption spectrometry. The mean values of the concentrations of elements Cu, Cd, Fe, Mg, Na and Zn were calculated as \pm standard deviation; The content of Cu metal in the grape vinegar is $38,67 \times 10^{-3} \pm 75,67 \times 10^{-3}$ ppm, and the content of Cu metal in apple vinegar is $3,61 \times 10^{-3} \pm 3,35 \times 10^{-3}$ ppm. The content of Cd metal in grape vinegars is $0,07 \pm 0,031$ ppm and the content of Cd metal in apple vinegars is $0,06 \pm 0,029$ ppm. The content of Fe metal in the grape cakes is $2,59 \pm 1,89$ ppm, and the content of Fe metal in the apple vinegar is $1,37 \pm 1,30$ ppm. The content of Mg metal in the grape vinegar is $8,06 \pm 7,70$ ppm, and the content of Mg metal in apple vinegar is $0,64 \pm 0,47$ ppm. The content of Na metal in the grape vinegars is $32,70 \pm 0,41$ ppm, and the content of Na metal in apple cirque is $31,57 \pm 2,02$ ppm. The content of Zn metal in the grape vinegar is $21,45 \pm 10,48$ ppm, and the content of Zn metal in apple vinegar is $12,78 \pm 12,60$ ppm. Using these obtained values, it was investigated whether or not grapes and apple vines were different from each other. Grape and apple vines have not been statistically different in terms of the metals assigned.

Key words: Atomic Absorption Spectroscopy, Vinegar, Cadmium (Cd), Copper (Cu), Iron (Fe), Magnesium (Mg), Sodium (Na), Zinc (Zn)

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, December / 2017

Supervisor: Prof. Dr. Muhsin EZER

Page Numbers: 57

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőması sűresince engin bilgi ve tecrűbelerinden faydalandıđım ve çalıőmamın her aőamasında sađladıđı bilimsel katkılardan dolayı Prof. Dr. Muhsin EZER'e, her fırsatta bilgi ve birikimlerinden yararlandıđım tűm bűlűm hocalarıma, analiz çalıőmalarım sűresince deđerli bilgi ve birikimleri ile bana yardımcı olan Prof. Dr. Metin KILINÇ'a teőekkűr ederim.

Son olarak, bu gűnlere gelmemde her tűrlű maddi ve manevi desteklerini gűrdűđűm aileme ve eőime sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	8
1.1.1. Işık Kaynakları	9
1.1.2. Alevli Atomlaştırıcılar	11
1.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	14
1.1.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi)	15
1.1.4. Dedektörler.....	15
1.2. Lambert Beer Yasası	16
1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Girişimler	16
1.3.1. Spektral Girişimler	16
1.3.1.1. Zeeman Etkisine Dayanan Düzeltme Yöntemi	17
1.3.1.2. D ₂ Kullanılarak Zemin Düzeltme	17
1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Analitik Uygulamalar.....	18
1.4.1. Kalibrasyon Eğrileri	18
1.5. Ağır Metaller Ve Etkileri	19
1.6. Kadmiyum (Cd)	20
1.7. Bakır (Cu)	21
1.8. Demir (Fe)	23
1.9. Magnezyum (Mg)	24
1.10. Sodyum (Na)	24
1.11. Çinko (Zn)	25
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	27
3.MATERYAL VE METOD	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	29

3.2. Kalibrasyon alışmalarının Yapılması	29
3.2.1. Cu Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon alışmaları..	30
3.2.2. Zn Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon alışmaları.....	31
3.2.3. Fe Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon alışmaları.	32
3.2.4. Mg Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon alışmaları.....	33
3.2.5. Na Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon alışmaları.	34
3.2.6. Cd Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon alışmaları	35
4. BULGULAR VE TARTIşMA.....	36
5.SONUÇLAR.....	37
5.1. Sirke rneklerinde Zn Metali İçeriği	38
5.2. Sirke rneklerinde Cu Metali İçeriği.....	40
5.3. Sirke rneklerinde Fe Metali İçeriği	42
5.4. Sirke rneklerinde Mg Metali İçeriği.....	43
5.5. Sirke rneklerinde Na Metali İçeriği.....	45
5.6. Sirke rneklerinde Cd Metali İçeriği.....	46
KAYNAKLAR	50
EKLER.....	56
ZGEMİş	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Elektromanyetik ışımının dalga özellikleri	5
Şekil 1.2. Konsantrasyonu belli bir ortama giren-çıkan ışık demeti	7
Şekil 1.3. AAS genel şeması	8
Şekil 1.4. Oyuk katot lambası	9
Şekil 1.5. AAS'de atomlaştırma süreçleri	11
Şekil 1.6. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının akış şeması ve çalışma prensibi.....	12
Şekil 1.7. Tipik bir alevin bölgeleri.....	13
Şekil 1.8. Elektrotermal atomlaştırıcı (Grafit tüp)	14
Şekil 3.1. Cu tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği	30
Şekil 3.2. Zn tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği	31
Şekil 3.3. Fe tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği.....	32
Şekil 3.4. Mg tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği	33
Şekil 3.5. Na tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği	34
Şekil 3.6. Cd tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Farklı ülkelerde üretilen sirke çeşitlerine ait örnekler.....	3
Çizelge 1.2. Alev atomlaştırılmada kullanılan gaz karışımları ve alev sıcaklıkları	12
Çizelge 1.3. Temel endüstrilerden atılan metal türleri	20
Çizelge 2.1. Sirke örneklerindeki metal ve ağır metal içerikleri.....	27
Çizelge 3.1. Cu standart çözeltileri absorbands değerleri	30
Çizelge 3.2. Zn standart çözeltileri absorbands değerleri.....	31
Çizelge 3.3. Fe standart çözeltileri absorbands değerleri	32
Çizelge 3.4. Mg standart çözeltileri absorbands değerleri	33
Çizelge 3.5. Na standart çözeltileri absorbands değerleri	34
Çizelge 3.6. Cd standart çözeltileri absorbands değerleri.....	35
Çizelge 5.1. Analizi yapılan elementlerin kalibrasyon grafiklerine ait eğim,kolerasyon, gözlenebilme sınırı(LOD) ve deneysel hassaslık değerleri.....	38
Çizelge 5.2. Sirke numunelerindeki Zn metalinin içeriği ve rapor durumu.....	38
Çizelge 5.3. Üzüm ve Elma sirkelerinde Zn içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri	39
Çizelge 5.4. Sirke numunelerindeki Cu metalinin içeriği ve rapor durumu	41
Çizelge 5.5. Üzüm ve Elma sirkelerinde Cu içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri.	41
Çizelge 5.6. Sirke numunelerindeki Fe metalinin içeriği ve rapor durumu.....	42

Çizelge 5.7. Üzüm ve Elma sirkelerinde Fe içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri.....	43
Çizelge 5.8. Sirke numunelerindeki Mg metalinin içeriği ve rapor durumu	44
Çizelge 5.9. Üzüm ve Elma sirkelerinde Mg içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri.	44
Çizelge 5.10. Sirke numunelerindeki Na metalinin içeriği ve rapor durumu.....	45
Çizelge 5.11. Üzüm ve Elma sirkelerinde Na içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri.	46
Çizelge 5.12. Sirke numunelerindeki Cd metalinin içeriği ve rapor durumu.....	47
Çizelge 5.13. Üzüm ve Elma sirkelerinde Cd içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri..	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

λ	: Dalga Boyu
ν	: Frekans
c	: Işık Hızı
E	: Enerji
m	: Kütle
ν_0	: Eşik Frekansı
Φ	: Gerekli Minimum Enerji
ϵ	: Molar Absorpsiyon Katsayısı
C	: Konsantrasyon
A	: Absorbans
AAS	: Atomik Absorpsiyon Katsayısı
μL	: Mikrolitre
dL	: Desilitre
ml	: Mililitre
$\%$: Yüzde
g	: Gram
T	: Geçirgenlik
b	: Işın Yolu
E_j	: Uyarılma Enerjisi
k	: Boltzman Sabiti
HNO_3	: Nitrik Asit
ppm	: Milyonda Bir Kısım(mg/L)
mA	: Miliamper
mg	: miligram

1. GİRİŞ

Sirke değişik hammaddelerden farklı yöntemlerle elde edilen bir fermantasyon ürünüdür (Aktan ve Kalkan, 1998; Plessi 2003). Sirke denildiğinde etil alkol ve asetik asit fermantasyonları olmak üzere iki aşamalı fermantasyon uygulaması ile nişasta ve/veya şeker içeren hammaddelerden üretilir (Anonim, 1982). Gıda Maddeleri Tüzüğü'nün 627.maddesine göre ise sirke “Üzüm ve incir gibi şekerli meyvelerin önce alkol fermantasyonuna sonra asetik asit (sirke) fermantasyonuna tabi tutulması ile elde edilen madde” olarak ifade edilmektedir (Anonim, 2000).Person 1812 yılında alkollü sıvıların yüzeyinde meydana gelen zararın sirkeleşme yaptığını öne sürmüştü ve bu zara Mycoderma adını vermiştir(Canbaşı,2008).

Sirke yaş ve kuru üzüm, üzüm şırası konsantresi, alkol ve çeşitli meyvelerden üretilmektedir. Aromatik bitki kısımları, bitki ekstraktları, baharat ve meyve özleri veya bunların doğal aromaları ilavesiyle farklı özelliklerde sirkeler elde edilebilmektedir. Ülkemizde genellikle üzüm ve elma sirkeleri tüketilmektedir. Geleneksel olarak sirke tüketimi önceki yıla ait sirkeler yanı sıra sirke anası ilavesi ile de olabilmektedir. Endüstriyel sirke üretiminde ise derin kültür (hızlı) sirke üretim metodu tercih edilmektedir. Dünyada farklı hammadde ve teknolojiler kullanılarak çeşitli sirke tipleri üretilmektedir (Çizelge 1.1). Akdeniz ülkelerinde sirke hammaddesi olarak şarap kullanılırken; şarap üretmeyen ülkelerde hammadde olarak malt, meyve ve seyreltik asetik asit kullanılmaktadır (Adam, 1985).

Sirkenin tarihçesi şüphesiz şarabın, biranın tarihçesi kadar eskidir. Çünkü açık bir kaptaki bırakılan şarabın kolaylıkla sirkeye dönüşeceği düşünülecek olursa sirkenin tarihçesinin de şarap gibi tarihin ilk çağlarına kadar uzandığı görülür (Türker,1963). Eski çağlarda sirke, yalnızca sofralarda tüketilmekle kalmamış; tarla işlerinde, avda, kara ve deniz seferlerinde de serinletici bir içki olarak yerini almıştır. Aynı zamanda sirke o dönemlerde ilaç olarak da kullanılmıştır (Akman,1942). Günümüzde ise sirke, yalnızca yemeklerde ve salatalarda değil turşu yapımında da kullanılır. Ayrıca mayonez, salça, salamura, hardal ve diğer benzeri gıda maddelerinin hazırlanmasında ve konserve edilmesinde, az miktarda da antiseptik olarak kullanılmaktadır (Türker,1963; Pressi,2003; Tan,2005). Bu açıdan bakıldığında, sirkenin bileşimi doğal ve yapay sirkenin ayrımı açısından önemlidir. Konsantre asetik asidin sulandırılması ile elde edilen yapay sirkenin kullanımı pek çok ülkede yasaktır. Doğal sirkeler fermantasyon yoluyla elde edilir ve bu sirkeler ile yapay sirkeler birbirlerinden bileşimlerinin analiz edilmesi yoluyla ayırt edilebilir (Şahin,1952). TS 1880 EN 13188'e göre ülkemizde

Üretilen sirkelerin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) 40 g/L'den az olmamalıdır(Anon.,2004). Kalıntı alkol oranı ise, Şarap sirkesi dışındaki sirkelerde hacimce %0,5, Şarap sirkelerinde hacimce %1.5 ve özel sirkelerde hacimce %3'ten fazla olmamalıdır (Anon.,2003b). Sirkede koruyucu olarak bulunmasına izin verilen maksimum kükürtdioksit (SO₂) miktarı Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği'nde 170 mg/L olarak belirtilmiştir (Anon., 2002a). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği BulaŐanlar Tebliği'ne göre sirkelerde bulunmasına izin verilen metal ve metaloitlerin maksimum miktarları: demir için 10 mg/L, bakır+çinko için 10 mg/L, kurşun için 1 mg/L ve arsenik için 1 mg/L olarak verilmiştir (Anon., 2003a).

Sirkenin sağlık üzerine olumlu etkisi, kimyasal bileşiminde bulunan organik asit, fenolik bileşik, alkol, amino asit, tat ve uçucu bileşenlerin kompozisyonu ve miktarına bağlıdır (Yetiman, 2012).

Yapılan araŐtırmalarla sirkenin sağlığa faydalı olduğu ve antibakteriyal aktivitesinin yanı sıra kan basıncını düşürücü, antioksidan, Şeker hastalığı etkilerini azaltıcı, kardiyovasküler hastalıkları önleyici, karaciğerde yağlanmayı azaltıcı ve egzersiz sonrası enerji sağlayıcı gibi birçok biyolojik fonksiyonu belirlenmiştir (Nishidai ve ark.,2000; Ogawa ve ark., 2000; Fusihimi ve ark., 2001; Kondo ve ark., 2001; Shimaji ve ark., 2002; Budak ve ark., 2014).

Asetik asit, gallik asit, kateŐin, epikateŐin, klorojenik asit, kafeik asit, p-kumarik asit ve ferulik asit gibi biyoaktif bileşikleri yapısında doğal olarak bulunduran sirkenin tüketiminden kaynaklanan iyileŐtirici, anti-oksidatif, antidiyabetik, antimikrobiyal, antitümör, anti-obezite, antihipertansif ve kolesterol düşürücü etkileri açığa çıkmaktadır (Budak ve ark., 2014).

Çizelge 1.1. Farklı ülkelerde üretilen sirke çeşitlerine ait örnekler

Sirke İsmi	Hammadde	Ülke	Referans
Geleneksel Balsamik Sirke	Üzüm pekmezi	İtalya	Saiz-Abajo, 2006; Masino,2008
Kamış Sirkesi	Şeker kamışı	Filipinler	Tan, 2005
Kurosu Sirkesi	Pirinç	Japonya	Nishidai , 2000; Shimoji ,2002
Sherry Sirkesi	Sherry üzüm şarabı	İspanya	Mejias , 2002
Zhenjiang Aromatik Sirkesi	Pirinç	Çin	Xu ., 2007
Persimmon Sirkesi	Cennet hurması	Japonya	Sakanaka ve Ishihara, 2008
Malt Sirkesi	Arpa	İngiltere	Horiuchi, 1999

Elma ve üzüm sirkesinin sağlık üzerine etkisi arasında zayıflamak isteyenler için kilo kaybında yardımcı, kan şekeri seviyesini düzenleyici, diyabet semptomlarını azaltıcı, kan basıncını düşürücü, zararlı bakterileri durdurucu ve vücuda daha pek çok yararlı etkisi bulunmaktadır(<https://evdesifa.com/sirkenin-faydolari-nelerdir/>).

Kimyasal analiz, bir örnekteki bileşenlerin tanımlanması ve bu bileşenlerin miktarlarının bulunması işlemleri olarak tanımlanabilir. Bu analiz türlerinden birincisi yani bileşenlerin tanımlanması, nitel (kalitatif) analiz, ikincisi ise bileşenlerin miktarlarının bulunması nicel (kantitatif) analiz olarak adlandırılır. Kimyasal analiz, klasik ve enstrümantal olarak ikiye ayrılır. Klasik analiz, yalnız kimyasal maddeler, terazi, kalibre edilmiş cam malzemeler ve ısıtıcılar gibi genel laboratuvar gereçleri ile yapılacak analitik yöntemleri kapsar. Enstrümantal analizde ise, bu gereçlerin yanında birde analitik cihazlar kullanılır. Analitik cihazlar, analiz maddesinin fiziksel veya kimyasal bir özelliğini ölçen aletlerdir. Enstrümantal analiz ölçülen özelliğe göre; spektral yöntemler, elektroanalitik yöntemler ve ayırma yöntemleri olarak adlandırılan üç kategoriye ayrılabilir. Spektral analiz yöntemleri, ışımının örnek tarafından absorplanan, yayılan veya saçılan miktarının ölçülmesine dayanır (Yıldız ve ark.,1997).

Spektroskopik yöntemlerin mantığının daha iyi anlaşılabilmesi için elektromanyetik ışımının özelliklerinin iyi bilinmesi gerekir. Her atom, molekül veya iyonun elektromanyetik

ışınla kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur.

Elektromanyetik ışın uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışınların en çok karşılaşılan türleri, gözle algıladığımız görünür ışık ve ısı şeklinde algıladığımız infrared (kırmızı ötesi) ışınlarıdır; x-ışınları, ultraviyole (mor ötesi), mikrodalga ve radyo ışınları ise elektromanyetik ışınların diğer türleridir. Elektromanyetik ışınların interferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) gibi davranışlarının tanımlamak için dalga özelliğinden yararlanır. Bir metal yüzeyinden ışınla elektronların koparılması (fotoelektrik olay) ve ışın enerjisinin bir madde tarafından absorpsiyonu (soğurulması) ve emisyonu (yayılması) olaylarını açıklamak için tanecik modelinden yararlanır. Işınların maddeyle etkileşimlerini açıklayabilmek için bu iki model bir arada düşünülmelidir.

Elektromanyetik ışınların dalga özellikleri dalganın ilerleme yönüne dik elektriksel alan vektörleri ile gösterilebilir. Ayrıca bu elektriksel vektörlere dik yönde oluşan manyetik alan vektörleri de vardır. Işınların dalga boyu λ ile gösterilir ve ardarda gelen maksimum veya minimumlar arasındaki doğrusal uzaklıktır. Frekans ν ile gösterilir. Belirli bir noktadan birim zamanda geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı ışının geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışını oluşturan kaynağın cinsine balıdır. Frekans ve dalga boyu arasında;

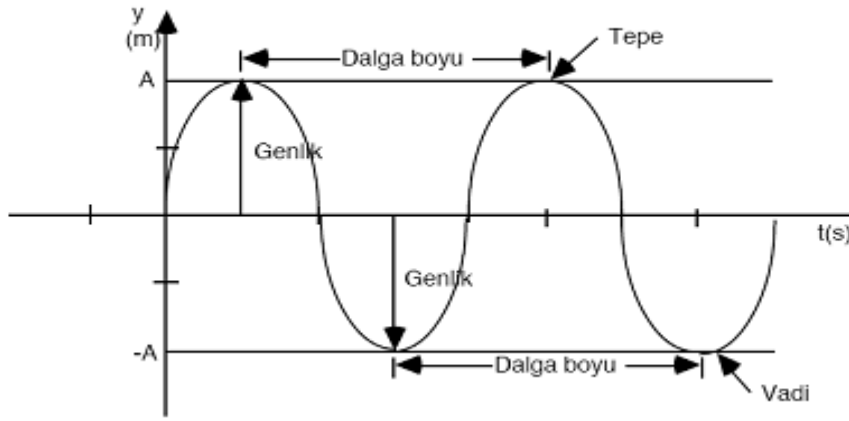
$$v = \lambda * \nu$$

bağıntısı vardır. Burada v , ışınların yayılma hızıdır. Işınların vakumdaki yayılma hızı, frekanstan bağımsız ve en yüksek değerindedir.

Dalga boyu (λ): İki tepe noktası arasındaki mesafedir.

Frekans (ν): Bir saniyede belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır.

Genlik: Elektrik vektörünün en uzun olduğu uzaklık.



Şekil 1.1. Elektromanyetik ışımının dalga özellikleri

Işık hızı adı verilen bu hız, c , $2,9979 \times 10^8$ m/s olarak ölçülmüştür. Elektromanyetik ışımının herhangi bir ortamdaki yayılma hızı ortamın hızı ortamın kırılma indisi n 'ye bağlıdır.

$$v = c/n$$

Işıma sadece bir tek dalga boyunda ise monokromatik ışıma, değişik dalga boylarını da içeriyorsa polikromatik ışıma olarak adlandırılır.

Elektromanyetik ışıma da diğer dalga olaylarında olduğu gibi giriş, kırınım olaylarını gösterir. Elektromanyetik dalgalar da biri diğeri üzerine bindirildiğinde yeni bir dalga oluşur ve bu yeni dalganın genliği, girişim yapan dalgalar arasındaki faz farkına bağlı olarak artar veya azalır. Aralarında faz farkı olmayan iki dalga etkileştiğinde oluşan yeni dalganın genliği, bu iki dalganın genlikleri toplamına eşittir. Aralarında 180 derece faz farkı olan iki dalganın frekansı ve genliği de aynı ise bunlar etkileştiklerinde birbirlerini tümüyle yok ederler. Kırınım olayları ise bir dalganın ortam değiştirdiği veya herhangi bir cisme çarptığı zaman gösterdiği yansıma veya yön değiştirme gibi olaylardır.

Dalga modeliyle açıklanamayan etkileşimler ışımının foton veya kuant adı verilen enerji paketleri şeklinde davranışı ile açıklanabilir. Fotonun enerjisi, ışımının frekansına bağlıdır:

$$E = h \nu$$

Burada h , Planck sabiti olup, sayısal değeri 6.6262×10^{-34} Js 'dir. Bu eşitlik dalga boyu cinsinden,

$E = hc/\lambda$ şeklinde yazılabilir.

Işımanın tanecik modeli, fotoelektrik olay ile kanıtlanmıştır. Metalik bir yüzeyden yeterli enerjiye ait ışımaya elektron koparılmasına fotoelektrik olay adı verilir. Yayılan elektronların kinetik enerjisi,

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - \Phi$$

eşitliği ile verilir. Burada $h\nu$ metal yüzeyine gönderilen ışımaya enerji, Φ ise iş fonksiyonu adı verilen, elektronu bir metalden koparmak için gerekli minimum enerji olup değeri metalin cinsine bağlı olan niceliktir. Bu frekans cinsinden,

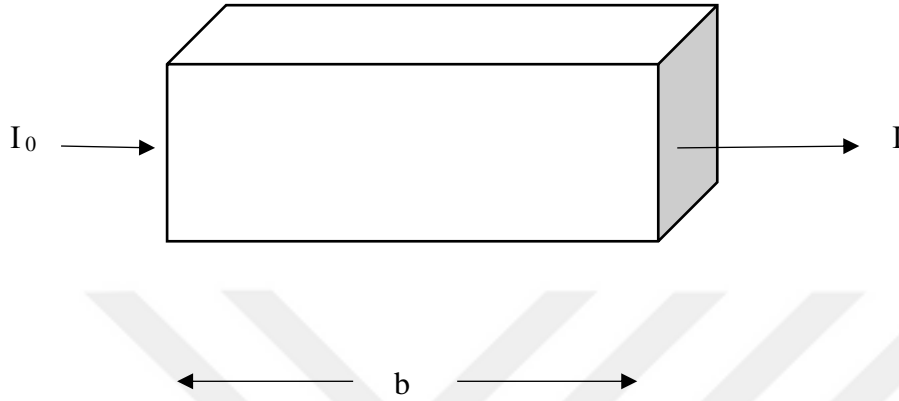
$$h\nu_0 = \Phi$$

olarak yazıldığında ;

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - h\nu_0$$

Kuantum kuramına göre atomlar ancak belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Bir atomun potansiyel enerjisi, elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlıdır. Bu geçişler sırasında absorplanan veya yayılan ışımaya enerji, atomun potansiyel enerjisindeki değişim ile orantılıdır. Atomik spektrum sadece elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişlerini içerir. En düşük enerji düzeyindeki, yani temel düzeydeki bir atomun ışık absorplayarak yüksek enerjili uyarılmış düzeylere ulaşmasına ait geçişler söz konusu atomun absorpsiyon spektrumunu oluşturur. Emisyon spektrumu ise, atomun ışık absorpsiyonu veya yüksek enerjili elektron, iyon veya moleküllerle çarpışması sonucu geldiği yüksek enerjili düzeylerden daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinden dolayı gözlenir.

Absorplanan fotonların sayısı ortamdaki absorpsiyon yapan türlerin sayısı ile doğru orantılıdır. Monokromatik ve I_0 şiddetinde bir ışımaya b uzunluğunda ve n sayıda absorpsiyon yapabilen tanecik içeren ortamdan geçtikten sonra ortamı I şeklinde terkeder.



Şekil 1.2. Konsantrasyonu belli bir ortama giren-çıkan ışık demeti

Kabın çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar ve çözültide asılı bir halde bulunabilecek taneciklerin neden olduğu saçılma gibi etkileşimler sonucu ortaya çıkan şiddet azalmaları dikkate alınmazsa I_0 'dan I 'ya şiddet azalmasının nedeni sadece ortamdaki türlerin ışımayı absorplamasıdır.

Bu bilgileri formulize edersek aşağıdaki eşitliğe ulaşırız.

$$\log I_0/I = CbC$$

Lambert- Beer yasası adı verilen bu eşitlikte I_0/I absorbans adını alır ve A ile gösterilir.

$$A = \log I_0/I = CbC$$

A ile C arasındaki bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanır. Eşitlikte derişim C , mol/L, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir. C , molar sönüm veya molar

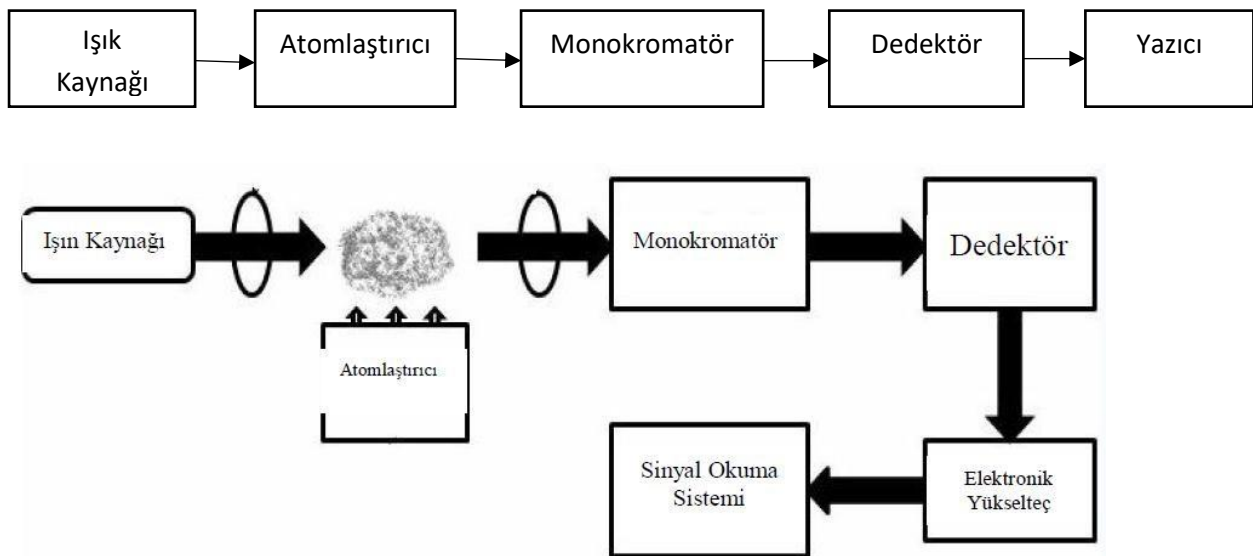
absorpsiyon katsayısı ya da molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup, birimi $L/mol.cm$ 'dir. A ise absorbanstır ve birimsidir (Yıldız ve ark.,1997).

Bu çalışmada, absorplanan ışığın miktarının ölçülmesine dayanan Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde kantitatif analiz çalışmaları gerçekleştirildi. Bunun için 6 farklı firmanın 12 farklı sirke örneği analiz edildi. Sirke örnekleri içindeki Zn, Mg, Na, Cu, Fe ve Cd elementlerinin sirke içindeki miktarları Alev Atomik absorpsiyon Spektrometresiyle tayin edildi.

1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonun ölçülmesine dayanır ve günümüzde 70 'in üzerindeki elementin duyarlı olarak tayinini sağlar. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP), lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS çok popüler olmasına karşın alevli atomlaştırıcı teknikler analitik uygulamalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Merritt, Setle, 1981; Ebdon, 1982).

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, ışık kaynağı, örneğin parçalanarak atomik buhar haline geldiği Absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcı (dedektör) kısımlardan oluşur.

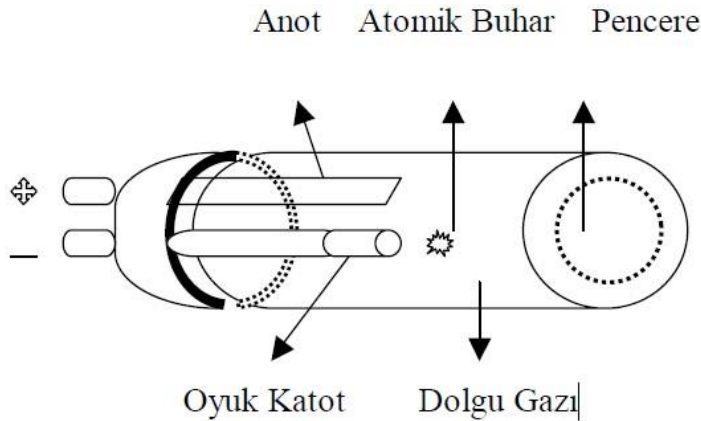


AAS ölçümlerinde önce örnekteki elementler, atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar, elemente özgü ışık kaynağından gelen ışını absorplar. Sinyal olarak absorbans ölçülür.

1.1.1. Işık Kaynakları

AAS 'de en yaygın olarak kullanılan ana ışık kaynağı, oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambasının katodu, iç apı 2-5 mm olacak şekilde analiz edilecek elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren alaşımından yapılır. Katot ve anot cam silindir içine yerleştirilmiştir. Yüksek voltaj ve 30 mA ' e kadar akım oyuk katotda tamamen boşalım sağlamak için kullanılır. Dolgu gazı olarak 1 - 5 torr basınçla Ar veya Ne gazı kullanılır. Ne gazı yüksek iyonlaşma potansiyelinden dolayı tercih edilmektedir (Kellner, 1998).

Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Oluşan iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışınımı yayarlar.



Şekil 1.4. Oyuk katot lambası

AAS 'nin en önemli dezavantajı, analiz edilecek her bir element için farklı oyuk katot lambasının kullanılmasıdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambalarının yapılması düşünülmüştür.

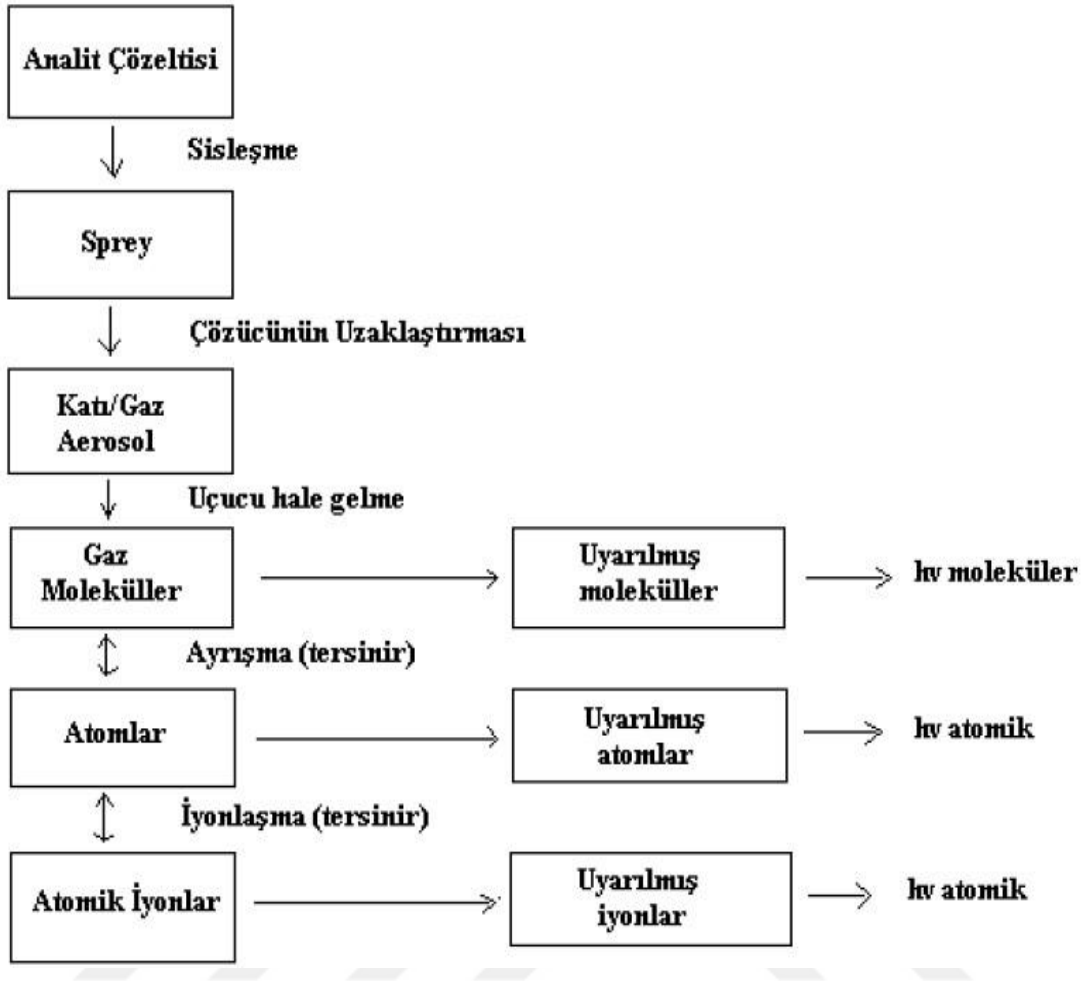
AAS 'de oyuk katot lambalarının yanı sıra, yüksek ışımalı lambalar,buhar boşalım lambalar,elektrotsuz boşalım lambalar(EDL), alev ve sürekli ışın kaynakları kullanılmaktadır. Bununla birlikte en çok kullanılan ışık kaynağı, oyuk katot lambasıdır. Lambaların ömürleri katot elementinin türü, kullanım süresi uygulanan akım şiddeti gibi faktörlere bağlı olarak 1-2 yıl arasında değişir(Güçer,1975).

AAS'de kullanılan diğer bir ışık kaynağı ise elektrotsuz boşalım lambalarıdır(EDL). Bu lamba ise uçucu ve absorpsiyon dalga boyu 200 nm'den küçük olan elementler için kullanılmaktadır.

Yaptığımız çalışmada, ışık kaynağı olarak Zn, Cu, Na, Fe ve Mg elementlerinin analizleri için her element için kendi oyuk katot lambalarını, Cd elementi için ise elektrotsuz boşalım lambası(EDL) kullanılmıştır.

1.1.2. Atomlaştırıcılar

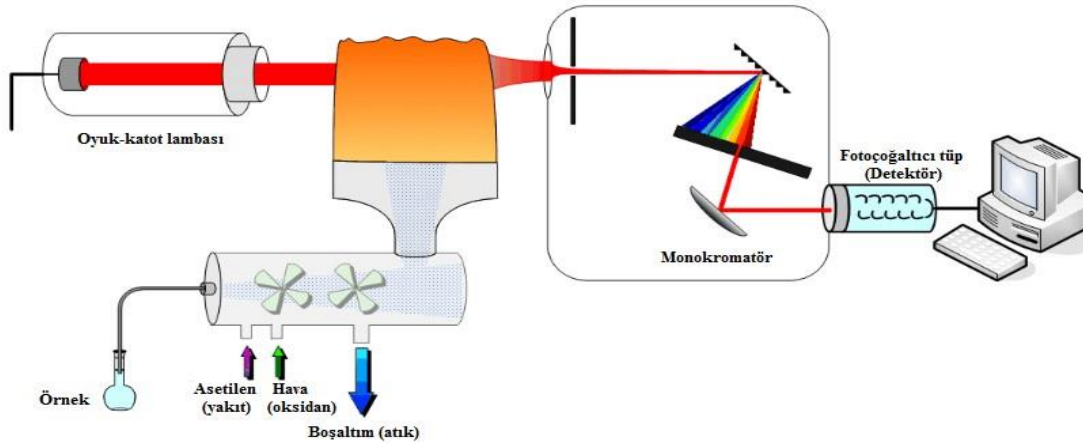
Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki molekül veya iyonlardan analit elementinin temel haldeki atom buharını oluşturmaktır. Analizi istenen elementin atom buharlarını oluşturmak işine "atomizasyon" denir ve buna örnek çözeltinin aleve püskürtülmesiyle elde edilir. Bir analizin başarılı olup olmaması atom etkinliğine bağlıdır; tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olarak adlandırılır.



Şekil 1.5. AAS’de atomlaştırma süreçleri

1.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Atomlaştırma görevi yapan alevin içerisine numune çözeltisi bir yanıcı-yükseltgen gaz karışımı yardımıyla taşınır ve püskürtülür. Püskürtme sonucunda numunedeki çözücü buharlaşarak uzaklaşır ve moleküler bir aerosol oluşur. Bu aerosol moleküllerinin çoğu ayrışarak atomik bir gaz meydana gelir. Bu şekilde oluşan atomların çoğu iyonlaşarak katyon ve anyonları oluştururlar.

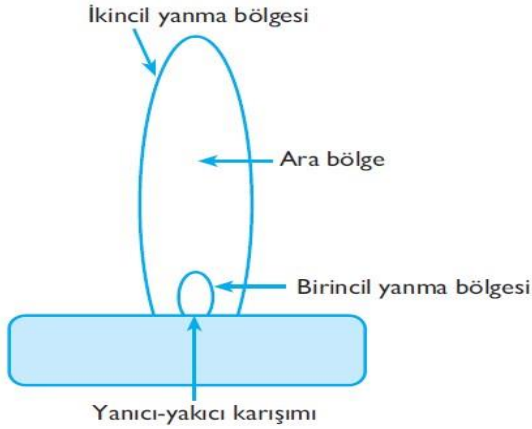


Şekil 1.6. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazının akış şeması ve çalışma prensibi

Çizelge 1.2.'de Alev atomlaştırıcıda kullanılan yanıcı ve yükseltgen gazlar ile bu gaz karışımları ile ulaşılabilen en yüksek sıcaklıklar verilmiştir.

Çizelge 1.2. Alev atomlaştırmada kullanılan gaz karışımları ve alev sıcaklıkları

Yanıcı Gaz	Yükseltgen Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1700-1900
Doğal Gaz	Oksijen	2700-2800
Hidrojen	Hava	2000-2100
Hidrojen	Oksijen	2550-2700
Asetilen	Hava	2100-2400
Asetilen	Oksijen	3050-3150
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800



Şekil 1.7. Tipik bir alevin bölgeleri

Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıktıkça azalır. Alev sıcaklığı, alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları hava/asetilen ve azot protoksit/asetilen'dir. Hava/asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır.

Alev AAS'de hava/yakıt oranı ve alev yüksekliği, temel düzeyde serbest atomların sayısını maksimum yapacak, emisyon, iyonlaşma veya bileşik oluşumundan kaynaklanacak bozucu etkileri minimuma indireyecek şekilde seçilir. Yaptığımız çalışmada gaz karışımı olarak hava/asetilen gaz karışımı kullanılmıştır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde, örneklerin atomlaştırılmasında alev en çok kullanılan ortam olmuştur. Ancak daha iyi bir duyarlık ve gözlenebilme sınırı elde etme isteği, örneklerin daha ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniğinin temel sınırlamaları aleve karşı çeşitli elektrotermal atomlaştırıcıların geliştirilmesine yol açmıştır. Elektrotermal atomlaştırma için grafit fırınlar, karbon çubuk ve filamanlar, örnek kayıkçıları ve metal filamanlar kullanılmaktadır(Fatih,2006).

1.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2-3 cm uzunluğunda ve 0,5 - 0,8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Elektriksel olarak ısıtılmış grafit bir tp içerisinde önce numunenin 20-50 μL 'si kurutulur ve yakılır. Ardından yaklaşık 2000-3000 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık oluşturabilen akım hızlı bir şekilde birkaç yüz ampere yükseltilir. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak Ar gazı geçirilir. Numunenin atomlaşması ise birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyotlarda meydana gelir. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyon veya floresansları, ısıtılmış yüzeyin hemen yzerindeki yüzeyden llr.



şekil 1.8. Elektrotermal atomlaştırıcı (Grafit tp)

Grafit atomlaştırıcıların düşük tekrarlanabilirliği ve numune matriks eğrilerinin çoğu, grafit tüpün doğal gzeneğinin azaltılmasıyla giderilebileceği amprik olarak bulunmuştur. Atomlaşma sırasında matriks ve analitin bir kısmı açıkça, tp duvarına difzlenerek atomlaşma işleminin yavaşlamasına ve daha küçük analitik sinyal oluşumuna neden olur. Bu etkiyi önlemek için, birçok grafit tp gözeneklerini kapatmak için ince pirolitik karbon tabakası ile kaplanır. Pirolitik grafit, oldukça homojen bir çevreden tabaka tabaka biriktirilmif bir çeşit yapay grafitir. Tp yüksek bir sıcaklıkta tp içinde bir hidrokarbon ve inert gaz karışımı geçirilerek kaplama yapılır.

Alevsiz yöntemlerin bağlı kesinliği, %5 - %10 aralığında olup alev ve plazma atomlaşmasında beklenen %1 veya daha iyi kesinlikten daha kötüdür. Üstelik, fırın yöntemleri yavaştır ve element başına tipik olarak birkaç dakika gerekir. Son dezavantajı, düşük analitik

aralık olup, üst sınır, alt sınırın yüz katından daha azdır. Sonuç olarak, elektrotermal aromlaştırıcılar, alev veya plazma atomlaştırıcıların gözlenebilme sınırı yetersiz olduğunda uygulanır. AAS'de analizin başarısı atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır (Fatih, 2006).

1.1.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi)

Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır (Fatih, 2006). Atomik Spektroskopide monokromatör atomlaştırıcıdan sonra kullanılır, moleküler spektroskopide ışık kaynağından sonra kullanılır.

Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi, farklı dalga boylarındaki ışığın prizmalara girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır. Böylece istenilen dalga boyu daha saf olarak, yani bant genişliği daha küçük olarak elde edilmiş olur (Yıldız ve ark., 1997).

1.1.4. Dedektörler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Dedektör, alternatif akım sinyaline cevap verecek şekilde yapılmıştır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Katot Cs ve Sb (Sezyum ve Antimon) gibi kolay iyonlaşan bir alaşımla kaplıdır. Monokromatörden gelen bir foton, katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak, buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinodlar üzerine elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinod için $> 1,7 \times 10^7$ elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur (Fatih, 2006).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde yapılan analizlerin temeli Lambert Beer Yasasına dayanır (Skoog ve ark., 1991).

1.2. Lambert Beer Yasası

$$A = -\log T = \log P_0/P = \epsilon bc$$

Yukarıdaki eşitlik Lambert Beer yasasını gösterir. Bağlantı aşağıdaki gibi açıklanabilir. Absorplayıcı bir madde bloku (katı, sıvı, gaz) düşünelim, P_0 gücünde paralel monokromatik bir ışın demeti blok yüzeyine dik olarak düşsün; n tane absorplayıcı atom, iyon veya molekül içeren b uzunluğundaki maddeden geçerken absorpsiyon sonucu ışın gücü P değerine düşer. Absorpsiyon miktarı, absorplayıcı atom miktarıyla doğru orantılıdır (Strong, 1952).

1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Girişimler

Atomik absorpsiyon yöntemlerinde iki tip girişimle karşılaşılabilir. Girişim yapan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgileri, analitin esas çizgisiyle örtüşürse veya monokromatörün ayıramayacağı kadar ona yakın olduğu zaman spektral girişimler ortaya çıkar. Kimyasal girişimler ise analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden ileri gelir (Skoog ve arkadaşları, 1991).

i. Spektral Girişimler

Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle, çizgilerin örtüşmesinden ileri gelen girişimdir. Böyle bir girişimin oluşması için iki çizgi arasında 0.1 \AA^0 'den daha az fark olması gerekir. Örneğin aliminyum 3082.15 \AA^0 'deki absorpsiyon çizgisine dayanan analizde, 3082.11 \AA^0 'deki bir vanadyum girişim çizgisi yapar. Girişim aliminyum için bu çizgi yerine 3092.7 \AA^0 çizgisi kullanılarak önlenebilir.

Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan ürünlerinden gelir. Her ikisi de gelen ışının gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. En sıkıntılı problem olan, absorpsiyon veya saçılmanın kaynağı numune matriksinden ortaya çıkar. Bu durumda geçen ışın gücü matriks bileşenleri tarafından azaltılır. Bu tür hataya neden olan girişimler değişik yöntemlerle düzeltilir.

1.3.1.1. Zeeman Etkisine Dayanan Düzeltme Yöntemi

Bir atomik buhar kuvvetli manyetik alana tutulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan bir yarıma gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorpsiyonları toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorpsiyonuna tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0.01 mm'ye kadar ayrılır. Bu durum genel olarak bütün atomik spektrumlarında Zeeman etkisi olarak tanımlanır.

1975' li yıllardan sonra Zeeman etkisinden yararlanmada gelişme olmuş ve ilk defa ticari aletlere uygulanmıştır. Günümüzde çoğu ticari aletlerde bu sistemler bulunmaktadır. Zeeman etkisinin ana ilkesi şöyledir. Magnetik alan etkisine konulan bir atomun kuantum hallerinde değişim olur ve spektral hatlar üç veya daha fazla hatta ayrılır. Bunlardan orta alanı π bileşeni, bunun iki yanında simetrik σ^+ ve σ^- bileşenleri olarak bilinir. Lamba ile atomlaştırıcı arasına bir polarizör konur ve belirli frekansta lambadan bir π bileşeni (toplam absorpsiyon ölçer) ve birde σ bileşeni (zemin absorpsiyon ölçer) π ve σ bileşenleri ile ölçülen absorpsiyon farkı düzeltilmiş atomik absorpsiyondur.

Zeeman etkili cihazlar, zemin için daha önce belirtilen yöntemlerden daha doğru düzeltme oluşturur. Bu cihazlar özellikle elektrotermal atomlaştırıcılar için yararlı olup, idrar ve kan numunelerindeki elementlerin doğrudan tayinlerine izin verir (Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1997).

1.3.1.2. D₂ Kullanılarak Zemin Düzeltme

Sürekli ışık kaynaklarında kullanılan bu zemin düzeltme şeklinde bir döteryum lambası kullanılır. Döteryum lamba 285-370 nm arasında ışık verir. Döteryum lambanın çıkışında bir tür modülasyon yapılarak (kaynak modülasyonu dışında) ışık bir çukur katot lambadan daha sonra döteryum lambadan kesikli ve tekrarlanarak atomlaştırıcıdan geçirilir. Döteryum lambanın yaydığı ışık içinde çalışılan dalga boyuna yakın absorpsiyon yapılan ışık varsa bu absorpsiyon çukur katotta ölçülen absorpsiyondan çıkarılarak girişim bertaraf edilir(<https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=10492>).

1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Analitik Uygulamalar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Beer-Lambert yasasına dayanır. Yani ortama gelen ışımaya şiddetinin (I_0) ortamdan çıkan ışımaya şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A) ilgilenilen elementin derişimiyle orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, özellikle eser miktarlardaki metallerin nicel analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Analizi yapılacak elementler için bilinen derişimde çözeltiler kullanılarak, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme doğrusu oluşturularak örnek çözeltilisindeki derişim saptanır.

Çevre sağlığı ve kalite kontrol amacıyla içme, kaynak, nehir, göl, deniz ve fabrika atık sularında eser element analizi için en yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntem, atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemidir. Bu sulardaki Ca ve Mg analizleri hava/asetilen alevi ile gerçekleştirilebilir. Derişimi daha düşük elementler için grafit fırın kullanılır. İnsan vücudunda eser miktarda bulunan elementlerin tümünün fonksiyonları henüz tam olarak bilinmemekle beraber, bazılarının gerekli olduğu bazılarının ise belirli miktarın üzerinde toksik etki gösterdiği kanıtlanmıştır. Hastalık teşhisi ve tedavisi amacıyla kan ve serum örneklerinde Cu, Zn, Se, Co, Cd, Mn, Mo ve V analizleri çok yaygın olarak yapılmaktadır. Bu örneklerde karşılaşılan en önemli sorun, aşırı tuz içeriği nedeniyle zemin absorpsiyonudur. Değişik yöntemler kullanılarak zemin düzeltilmesi yapılır (Yıldız ve ark., 1997).

1.4.1. Kalibrasyon Eğrileri

Atomik absorpsiyon, absorpsiyonun doğrudan derişimle orantılı olduğu Beer yasasına dayanır. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak numunede bulunan derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Ayrıca atomlaşma ve absorpsiyon ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, en az bir standart çözeltilinin absorpsiyon ölçümleridir. Orjinal eğriden standartın herhangi bir sapması, analitik sonucu düzeltmede kullanılabilir (Skoog, ve ark., 1991).

1.5. Ağır Metaller ve Etkileri

Ağır metal, periyodik cetvelin (öğeler çizelgesi), üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan metaller için kullanılan ve bilimsel olmayan bir deyimdir. Genel olarak zehirli ve çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ' ten daha yüksek olan metaller için kullanılıyor. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60' tan fazla metal dahildir. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır (Kahvecioğlu, 2004).

Antik çağlarda metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Her gün yüzlerce kirlenici, doğaya bırakılmaktadır. İnsanlığı tehdit eden kirlenicilerin en önemlileri; petrol, yağ, klorlu hidrokarbonlar, radyoaktif atıklar, sentetik deterjanlar, pestisitler, yapay ve doğal tarımsal gübreler, ağır metaller, bakteri ve virüs gibi hastalık yapıcı canlılardır. Bu kirlenicilerin içinde yer alan ağır metallere alıcı ortamların en ciddi kirlenicileri gözüyle bakmak gerekmektedir. Çünkü ağır metal içeren kirleniciler sucul ortamlarda veya sucul canlılarda birikim gösterebilirler (Harte, 1991; Schüürmann ve Markert, 1998; Sunlu ve Egemen, 1998).

Ağır metaller; su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı, bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesiyle ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yer altı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının absorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir.

Ağır metallerin çevreye yayılımının da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 1.3' de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına

karişması yoluyla veya ağır metallere kirlenmiş partiküllerin tozlanması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar (şener, 2007).

Çizelge 1.3.Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Endüstri Türü	Cd	Cu	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	-
Petrokimya	+	-	+
Klor-Alkali Üretimi	+	-	+
Gübre Sanayi	+	+	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+
Enerji Üretimi (termik)	+	+	+

Ağır metallere ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton Cd, 332000 ton Pb atmosfere atılmakta iken, insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen Cd (8 kat), Pb (6 kat) daha fazladır (Rether, 2002).

Ağır metallere biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılmaktadır. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metallere biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları gereklidir. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda, kırmızı kan hücrelerinin, birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (Bigersson ve ark., 1988).

1.6. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karişmamıştır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel / kadmiyum pillerde, gemi sanayinde çeliklerin kaplanması, boya sanayisinde, elektronik sanayisinde kullanılır (Metallerin Çevresel Etkileri-I Ö. KAHVECİOğLU, G.KARTAL, A.GÜVEN, S.TİMUR.).

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25.000 - 30.000 tondur ve bunun 4.000 - 13.000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. İnsan yaşamını etkileyen en önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamasında oluşan baca gazlarıdır (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs5.html>).

Kadmiyum önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmekte ve bu fonksiyonların gerekli biçimde gerçekleşmesini engellemektedir. Zn ve Cd' un vücut içindeki oranları, Cd zehirlenmesi ve Zn yetersizliğiyle arttığından çok önemlidir. Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte, dolayısıyla Zn eksikliği ve Cd zehirlenmesi; fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı, kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir. Kadmiyum içeriği 0.01 mg/m³ olan havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda, kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar (Kahvecioğlu ve ark., 2004). Dünya Sağlık Örgütü sınıflandırmasına göre kadmiyum I.sınıf kanserojendir (Duffus, 1980).

1.7. Bakır (Cu)

İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan' da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minareli bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir(IOM,2001).

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnç, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik - elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır(Kahvecioğlu, 2004).

Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 - 50 ng/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0.15 pg/L ve tatlı suda ise 1-20 pg/L' dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu dibe çöker ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16 - 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2 - 740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır

bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2 250 mg/kg) seviyelerindedir(<http://www.inchem.org>).

Bakır ve bileşikleri çevrede dolayısıyla yüzeysel sularda bulunabilirler. Sudaki bakır, pH ve karbonat konsantrasyonu ve diğer anyonlarla ilgilidir. Musluk suyunda bulunan bakır miktarı ham su kaynağından ve arıtılmış suda bulunan bakır miktarından fazla olabilir. Çünkü bakır tuzları dağıtım sistemlerindeki çamur kontrolü ve manganezin yükseltgenmesini katalizlemesi ve depolardaki bakteri büyümelerinin kontrolünde kullanılır (Dumiu,1975; Parada, 1987). Doğada yaygın bir şekilde bulunması, endüstriyel ve tarımsal alanda, insan ve hayvan hastalıkların tedavisinde ve günlük yaşamda fazla kullanılan bir metal olması nedeniyle başta insanlar olmak üzere çeşitli hayvanlarda sık sık zehirlenmelere yol açar. Ancak bakır çeşitli canlı türlerinin dokularında iz element olarak bulunması bakımından büyük bir öneme sahiptir (Blumenthoi,1994; Langlands,1987). İnsan metabolizmasında bakır esas elementlerden birisidir. Yetişkinlerin günde 2 mg bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin edilmektedir. İnsan kanında ise litrede 0.8 mg Cu^{+2} iyonu vardır (Jenkins. 1989).

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bileşikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır (WHO, 1996).

Bakır biriktiği dokuların hücre çekirdeklerine bağlanır. Çekirdek, ihtiva ettiği nükleik asit ve temel proteinler dolayısıyla bakırın yapılanmasında seçkin bir yer oluşturur. Hücre protoplazmasındaki bakırın çoğu metalotionein gibi proteinler tarafından toplanır. Bu nedenle mutajenik etkilerinin olduğu sanılmaktadır (Grace, Lee, 1990).

1.8. Demir (Fe)

Demir, dünya yüzeyinde en yaygın dördüncü mineral ve yerkabuğunda en çok bulunan metaldir. Yerkürenin merkezindeki sıvı çekirdeğin de tek bir demir kristali olduğu tahmin edilmekle birlikte, demir nikel alaşımı olma ihtimali daha yüksektir. Dünyanın merkezindeki bu kadar yüksek miktardaki yoğun demir kütesinin dünyanın manyetik alanına etki ettiği düşünülmektedir.

Demir metali, demir cevherlerinden elde edilir ve doğada nadiren elemental halde bulunur. Metalik demir elde etmek için, cevherdeki kirliliklerin kimyasal indirgenme yoluyla uzaklaştırılmaları gerekir. Demir, aslında büyük ölçüde karbonlu bir alaşım olarak kabul edilebilecek olan çelik yapımında kullanılır.

Demir, karbonla birlikte 1420–1470 °K sıcaklığa kadar ısıtıldığında oluşan sıvı ergiyik %96,5 demir ve %3,5 karbon içeren bir alaşımdır ve dökme demir veya pik olarak adlandırılır. Bu ürün ince detaylı şekiller halinde dökülebilirse de, içerdiği karbonun çoğunu uzaklaştırmak amacıyla dekarbürize edilmediği sürece, işlenebilmek için fazlasıyla kırılmalıdır.

Çelik sanayinin ana hammaddesi olarak, insan ve hayvan yaşamının en önemli parçası olan hemoglobinin yapısında, demir oksitleri, boya endüstrisinde pigment olarak, saf halde demir, karbon ve diğer metallerle alaşımları halinde, inşaatlarda beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde kullanılır.

Demirin tüm canlıların yaşamlarını devam ettirmedeki önemi tartışılmaz. Saf demir, gümüş parlaklığında, gri renkte, dövülebilen, işlenebilen, kolayca tel ve levha haline getirilebilen orta sertlikte (kobalt ile nikel arasında) bir metaldir. Saf demirin kullanım alanları sınırlıdır. Çünkü kolayca kırılır ve gevrekler. Ancak demiri, karbon ya da başka elementlerle karıştırarak, çelik alaşımlar üretebiliriz. Çelik, demirden çok daha dayanıklı ve esnektir. Şaşırtıcı ama demirle karıştırılan %0,2 kadar karbon bile, yoğun trafiği kaldırabilecek köprüler kurmaya elverişli çelik üretimi için yeterli olmaktadır. Demir ve karbon alaşımı olan çelik, yaşamın kolaylaşması için pek çok alternatif sunmaktadır insanlığa. Çelik kapılar, çelik kasalar, çelik yelekler, çelik tencereler. Kullandığımız elektronik eşyalar, ev aletleri vs. Demir- çelik sektörünün, inşaat, otomotiv,

demiryolu, gemi, tarım aleti, beyaz eşya ve daha pek çok cihaz ve eşya üretimine katkısı bilinmektedir(<http://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/dunya/demir.asp>).

1.9.Magnezyum (Mg)

Joseph Black tarafından 1755 senesinde bulunan bir element olmaktadır. Fakat ilk olarak 1808 yılında kullanılmaya başlandığı zaman toz halinde bulunan magnezyum kullanılmıştır. En fazla deniz suyunda bulunmaktadır. Magnezyumun insan vücudunda da çok fazla etkisi olduğu bilinmektedir. İnsan vücudunun %0.05 magnezyum elementi olduğu ve insan vücudunda mutlaka bulunması gerekmektedir. Alüminyum yapımında kullanıldığı bilinmektedir. Alüminyum yapılırken, yapımında üçte bir oranında magnezyum kullanıldığı için parlak renkte olmaktadır.

Bilindiği üzere şömine tuğlalarının yapılmasında çok büyük bir etkisi olmaktadır. Bu madde olmadan asla şömine tuğlası yapılamamaktadır. Alaşımli bir madde olmasından kaynaklı olarak füze yapımında veya uçak yapımında sıklıkla kullanılan bir madde olmaktadır. Magnezyum elementinin özellikleri arasında eczanelerinde çok büyük önem taşımaktadır. İlaç yapımında ve insan sağlığını olumlu etkileyecek birçok yer de kullanıldığı biliniyor. Magnezyum yeşil bitkiler içerisinde de çok fazla bulunmaktadır (<https://www.magnezyum.gen.tr/magnezyum-hidroksit.html>).

1.10. Sodyum (Na)

Sodyum elementi, kimyanın çok uzun yıllar boyunca araştırma konusu olmuş ve çıkan sonuçlara göre sodyumun insan yaşamı üzerinde çok büyük faydaları olduğu kanısına varılmıştır. Periyodik tablo üzerinde 1 A grubunda yer alan sodyum, yine 1 değerliği olan bir elementtir. Çok eski zamanlarda, periyodik tablonun dizilişi sırasında metaller grubuna yerleştirilmiştir. Sodyum aslında tuz içerisinde çok büyük oranda bulunur. Neredeyse tuzun oluşumunu sağlayan bu element, aynı şekilde doğada çok yüksek miktarda bulunmaktadır. İnsan vücudunda da kan içerisinde bulunan bu elementin atom numarası 11 dir. Sodyum, elementi içerisinde yer aldığı için fiziki görünüşü az da olsa tahmin edilebilir. Oldukça sert olan sodyumun rengi gümüş grisidir. Bu element farklı işlemlerden geçerek farklı renklere dönüşebilir. Bu nedenle her sodyuma aynı renktedir demek yanlış olacaktır. Doğada bulunan sodyum, direk katı halde elde edilir. Element olarak bu madde, Na sembolü ile gösterilmektedir. Sodyum, çok büyük bir mikrop kırıcıdır. Bu nedenle tıbbi alanda da sodyum yüksek oranda kullanılır.

Alkali metaller arasında günümüzde tüm dünyada en çok kullanılan element sodyumdur. Günümüzde her alanda farklı şekillerde kullanılan sodyum elementi, her şeyden çok organik hazırlıklarda kullanılan bir elementtir. Özellikle organik kimyada çok büyük bir yeri olan bu element su giderici olarak kullanılır.

Yapılan araştırmalara göre sodyum elementinin çok fazla sayıda alaşım bileşiğinde girebildiği görülmüştür. Özellikle kurşun tetratinin üretiminde sodyuma büyük ihtiyaç vardır. Son olarak sodyum sokak aydınlatmalarında kullanılan lambaların içerisinde yüksek basınçta kullanılarak buharlı aydınlatma yapar. Bu şekilde sodyumun ne kadar değerli bir element olduğunu anlayabilirsiniz. Bazı alanlarda yapılan alaşımların güçlendirilmesinde sodyumun çok büyük etkileri bulunmaktadır. Özellikle metallerin güçlendirilmesi için sodyum elementi çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sodyumun genel olarak çok büyük temizleyici etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle temizlik ürünlerinde ya da direk olarak sodyumun yüzeylerde kullanılır(<https://www.sodyum.gen.tr/sodyum-elementi.html>).

İnsan vücudu normal işlevlerini sağlamak amaçlı belirli miktarlarda sodyuma gereksinim duyar. Ancak belirlenen orandan daha çok sodyum kullanımı yüksek tansiyon, böbrek hastalığı, inme ve kalp krizi riskini üst seviyelere çıkarmaktadır. Sağlık bakanlığınca önerilen günlük sodyum alımının en çok 2-4 gram olarak belirlenmiştir. Fakat sodyum tüketiminde birçok farklı ülkenin kendilerine özgü farklı standartları mevcuttur. Sodyum içeren besinler içinde her çeşit fastfood gıdalar, soya sosu, hardal, ketçap, salata sosları, unlu mamuller ve konserve gıdalar ilk sıralarda yer almaktadır (<https://www.sodyum.gen.tr/sodyum-iceren-besinler.html>).

1.11. Çinko (Zn)

Kimyasal bir element olma özelliği ile doğada yaygın olarak bulunan çinko, maviye benzeyen beyaz rengi ile eski zamanlardan beri keşfedilmiş madenlerden biridir. İlk olarak Hindistan'da metalik özellikte keşfedilmiştir. Bakır ve alüminyum madenlerinden sonra önemi bakımından üçüncü sırayı almaktadır. Yaklaşık 150°C ısıtıldığında dövülerek şekil verilebilir. Ancak 210 °C ulaştığında karbonun yapısı kırılanaşır. Çinko madeninin kullanım alanları da oldukça fazladır. Ancak elde bulunan çinko filizler tek başlarına dayanıklı malzeme üretecek nitelikte olmadıkları için diğer elementlerle karıştırılarak kullanılması gerekmektedir.

Elde edilen çinko karışımları yaklaşık 1000 °C'de kavrulur ve oksit özelliğine dönüştürülür(<http://bilgihanem.com/cinko-nedir/>).

Çinko filizlerinden çinko elde etmek için birçok farklı teknik bulunmaktadır. Korozyona karşı dayanıklı bir maden olan çinkonun demir ve çelikler için önemli bir koruyucu tabaka oluşturmasına neden olmaktadır. Sağlık için faydalı olan çinko minerali, cilt sağlığı ve erken yaşlanma belirtilerini ortadan kaldırma etkisine sahiptir. Bu özelliği ile eksikliği durumunda, saç dökülmesi ve halsizlik gibi olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Ayrıca birçok sanayi ve endüstri alanında kullanılan çinko elementi, ilaç sanayisinde de kullanılmakta ve bazı kremlerin içeriğinde yer almaktadır.

Bağışıklık sisteminin düzenli çalışabilmesi için vücutta bol miktarda çinko bulunması gerekiyor. Yaraların iyileşmesi, görme duyusunun güçlenmesi diyabet hastalığı, böbrek hastaları, çinko eksikliği tehlikesiyle karşı karşıyadırlar. Çinko eksikliği sizi enfeksiyon hastalıklarına karşı savunmasız bırakır. Ayrıca tat ve koku duyularını da zayıflatır. Kırmızı et, karaciğer yumurta, deniz ürünleri, fasulye, bezelye ve fındık bol miktarda çinko içerir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ali K.Mahmood, J.D.Salman ve J.M.Shamar sirke örneklerinde yaptıkları çalışma insan sağlığında kullanılan farklı sirke örneklerinde bazı ağır metalleri tayin etmişlerdir(Ali K. Mahmood ,J. D. Salman, J. M. Shamar. Determination of Some heavy metals in Different vinegar Samples Applied in folk medicine by flame atomic absorption Spectrophotometry).

Tüm veriler, her bir konsantrasyon seviyesi için doğruluk, hassaslık ve korelasyon katsayısı hesaplanarak istatikselsel analize tabi tutuldu. Sonuçlar; zencefil ve kaktüs sirkesi hariç diğer tüm numunelerde; Ni' nin en yüksek konsantrasyonlarda kaydedildiğini, Mn'nin (8,520 µg/mL), Fe (3,500 µg/mL) en yüksek konsantrasyonları içerdiğini göstermektedir.

Ayrıca Cr, en düşük toplam konsantrasyon değerini (0,347 µg/mL) kaydettiğinde Ni' nin en yüksek konsantrasyon değerini (26.250 µg/mL) gösterdiği farkedildi.

Çalışılan her metalin konsantrasyonları sağlık sınırları içerisindeydi ve bir sağlık riski oluşturuyordu.sirke içerisindeki minerallere olan ilgi, üretim süreci, çevre kirliliği, sağlık koşulları ve ham maddesinin kalitesi gibi sağlık yönlerini etkileyen süreçlerin bir indeksi olarak son zamanlarda artmıştır.

Bu çalışmada Irak halk tıp pazarlarından; üzüm, elma, beyaz sirke, hurma, alıç, sarımsak, kaktüs nar ve zencefil sirkesi olmak üzere dokuz sirke örneği toplandı ve (Cr, Mg, Mn, Zn, Fe, Cd, Ni, Pb, ve Ag) ağır metallerinin içeriği Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılarak tayin edilmiştir.Bu ağır metallerin konsantrasyonları aşağıdaki gibidir.

Çizelge 2.1.Sirke örneklerindeki metal ve ağır metal içerikleri(µg/mL)

No	Sirke Örnekleri	Ağır Metaller								
		Cr	Mg	Mn	Zn	Fe	Cd	Ni	Pb	Ag
1	Üzüm	0.050	0.410	0.390	0.430	1.500	0.034	2.400	0.240	0.040
2	Elma	0.043	0.280	0.610	0.190	0.230	0.033	2.620	0.230	0.040
3	Sentetik Beyaz Sirke	0.009	0.110	0.110	0.140	0.230	0.031	2.760	0.200	0.044
4	Hurma	0.033	0.410	0.330	0.750	0.610	0.035	2.800	1.250	0.041
5	Alıç	0.040	0.060	0.100	0.500	0.210	0.060	4.600	0.240	0.035
6	Sarımsak	0.048	0.110	0.062	0.920	0.330	0.051	2.430	0.620	0.037
7	Kaktüs	0.046	0.630	0.920	0.760	3.500	0.034	2.400	0.620	0.036
8	Nar	0.045	0.310	0.940	0.250	0.230	0.032	3.100	0.730	0.044
9	Zencefil	0.033	0.240	8.520	4.330	1.800	0.033	3.140	0.220	0.033

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, Kahramanmaraş ilindeki değişik marketlerden alınan 6 farklı firmaya ait elma ve üzüm sirkeli olmak üzere 12 farklı sirke örnekleri temin edilmiş ve bu sirke örneklerindeki eser elementleri (Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn) Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisiyle kantitatif analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada farklı tür sirkelerdeki eser elementleri tayini olmakla birlikte elma ve üzüm sirkelerinin metal içeriklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn standart stok çözeltileri (1000 mg/L) Merck firmasından temin edilmiş ve standart stok çözeltilerinden daha düşük konsantrasyonlarda çözeltiler, kalibrasyon grafiği için gerekli konsantrasyonlarda seyreltme yapılarak çözeltiler elde edilmiştir.

Derişik Nitrik Asit (der. HNO₃): Asit Merck firmasından temin edilmiştir. Kütlece %65'lik derişik HNO₃'in yoğunluğu 1,39 gr/cm³'tür.

1000 mL'lik balon jöjeye ; 500 mL'lik saf su konur ve 20 mL'lik HNO₃ ile konur ve biraz bekledikten sonra 1000 mL hizasına kadar saf su ile tamamlanır, böylece %2'lik HNO₃ elde edildi ve tüm seyreltmelerde kullanıldı.

50 ppm' lik ara stok çözeltilerinin hazırlanması; 1000 ppm'lik standart çözeltiden 5 mL alınır (Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn her biri için ayrı ayrı hazırlanacak) ve %2'lik HNO₃ ile 100 mL 'ye tamamlanır.

Analizi yapılacak elementlerin ara stok çözeltilerinin hazırlanması; Yukarıda hazırlanışını anlattığımız 50 ppm' lik (Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn) stok çözeltileri kullanılarak 5, 2, 1.5, 1 ve 0.5 ppm 'e seyrelterek çözeltilerini hazırlayacağız. Örneğin Cu elementinin 5 ppm'lik 50 mL çözeltilisini hazırlamak için; 5 mL Cu(50 ppm'lik) ara stok çözeltilisinden alınır ve 45 mL %2'lik HNO₃ ile 50 mL'ye tamamlanır. Gerekli hacim hesaplamaları yapılarak diğer ppm seviyelerinde seyreltilerek bütün elementlerin çözeltileri hazırlanır.

Sirke örneklerinin hazırlanması; 25 mL sirke numunesi üzerine 25 mL %2'lik HNO₃ ilave edilerek 50 mL'ye tamamlanır, bu seyreltme işlemi 12 farklı sirke numunesi için ayrı ayrı yapılır.

3.1.2. Kullanılan Aletler

Atomik Absorpsiyon Spectrometresi (AAS); Perkin Elmer Analyst AA800 Alev Absorpsiyon Spektrometresi, KSÜ Tıp Fakültesi Hastanesi, Biyokimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş. Bu cihazda Döteryum zemin düzeltme tekniği kullanıldı.

Sirke örneklerinin, hazırlanan ara stok ve çözeltilerinin saklanması için 50 mL'lik kapaklı plastik tüpler kullanılmıştır. Numunelerin konulduğu bu plastik kaplar kullanılmadan önce detarjan ile bol suda yıkanmıştır ve daha sonrasında safsızlıkların giderilmesi için destile su ile durulanıp, kurutulup kullanılmıştır.

Cam malzeme olarak çeşitli ölçülerde cam pipet, puar, balon joje, erlen ve mikropipet kullanılmıştır.

3.2. Kalibrasyon Çalışmalarının Yapılması

Bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyu ve kullanılacak çözücüyü kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Spektrumu incelenerek Lambert Beer eşitliğine uyulan ve maksimum absorbans veren bir dalga boyu seçilir. Çözelti analizi yapılacak türden başka türlerde bulunuyorsa, bunların ışığı absorblamadığı dalga boylarının seçilmesine özen gösterilir. Çözücünün ve çözeltilerde bulunan başka türlerin ışığı absorblamadığı, Lambert Beer eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra, analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans (A) değerleri ölçülür. A değerleri, standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Bu doğruya kalibrasyon doğrusu veya çalışma doğrusu adı verilir. Nicel analiz, çalışma doğrusunun doğrusal olduğu bölgede yapılır.

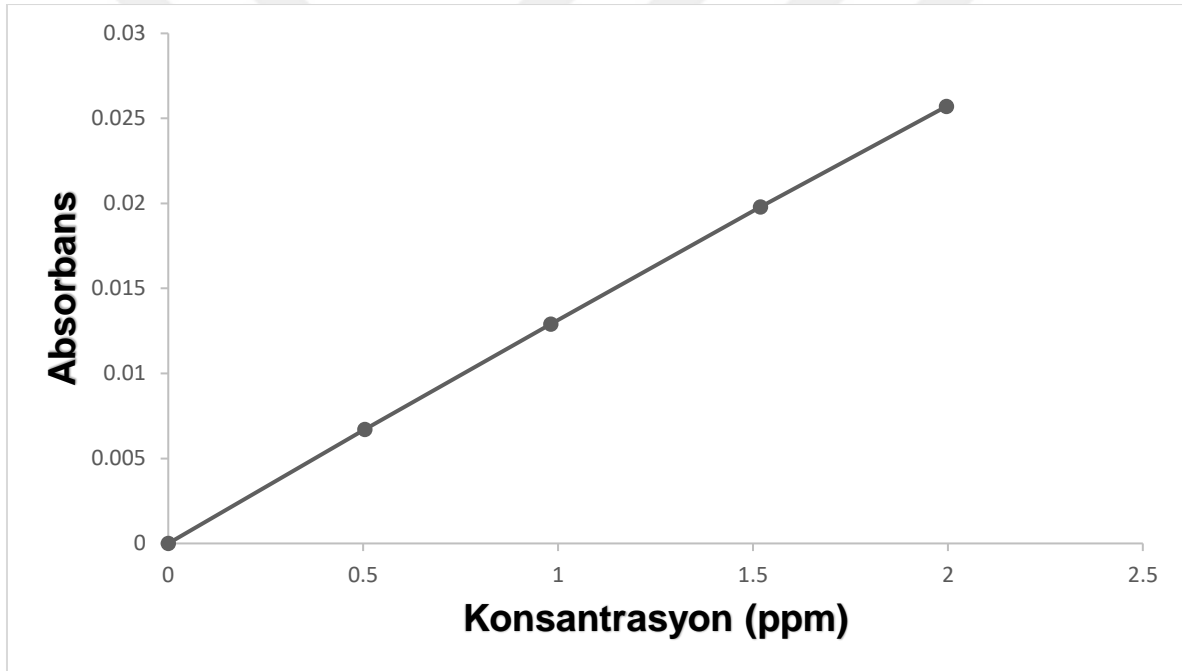
Yukarıda anlatıldığı gibi AAS cihazında absorbans ölçümleri yapılacak olan elementlerin öncelikle kalibrasyon grafiklerinin çizilmesi gerekmektedir. Bunun için elimizde bulunan 1000 ppm'lik standart Zn, Cu, Na, Fe, Mg ve Cd çözeltilerinden 0,5 ppm, 1 ppm, 1,5 ppm, 2 ppm ve 5 ppm konsantrasyonlarında standart çözeltiler hazırlandı ve AAS cihazında bu çözeltiler okunarak kalibrasyon grafikleri elde edildi. Ölçümler sırasında Alev için kullanılan Asetilen 2.0 L/dk. ve hava Akımı 17.0 L/dk. olarak seçilmiştir.

3.2.1. Cu Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon Çalışmaları

Çizelge 3.1. Cu standart çözeltilerinin 324,8 nm'deki absorbans değerleri

Standart Çözeltiler	Ana Sinyal (Absorbans)	Hesaplanan Konsantrasyon
%2 HNO ₃	0	0
0,5 ppm Cu	0,0067	0,50403
1 ppm Cu	0,0129	0,98108
1,5 ppm Cu	0,0198	1,51852
2 ppm Cu	0,0257	1,99591

Cu için elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.1.'deki gibidir.



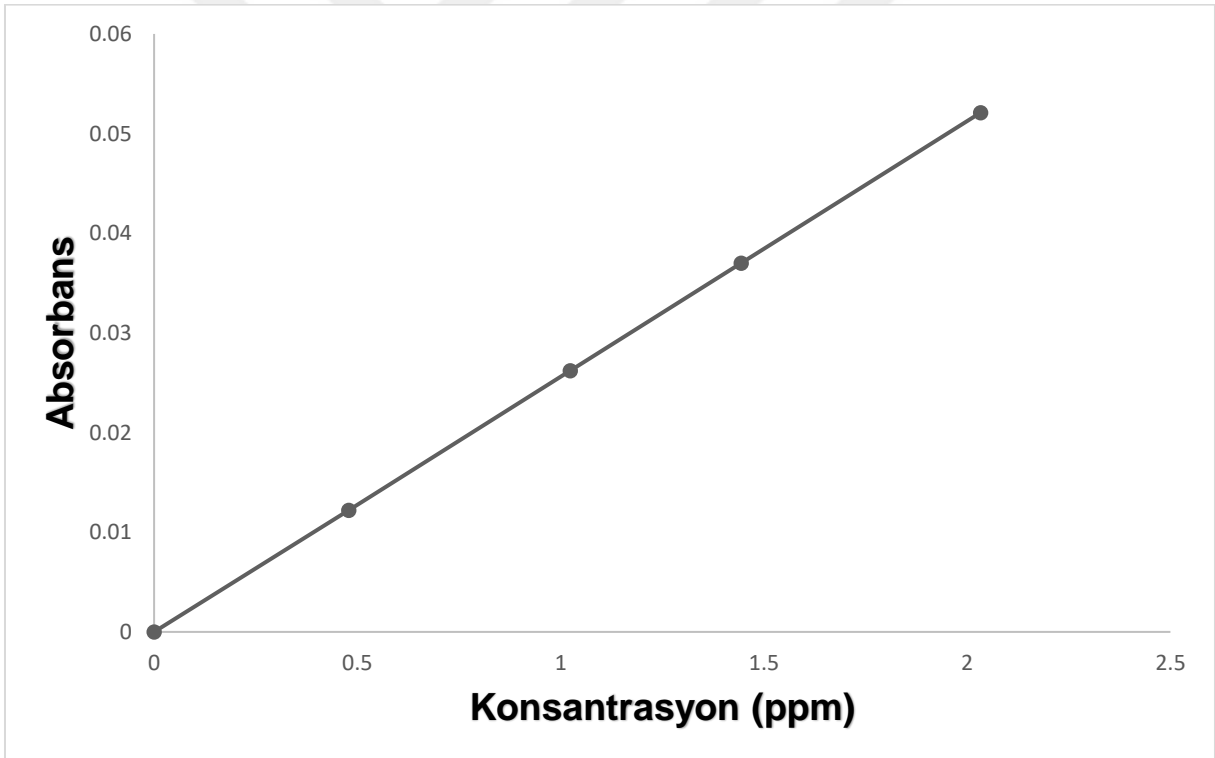
Şekil 3.1. Cu tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği (korelasyon:0,999706, eğim:0,00014)

3.2.2. Zn Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon Çalışmaları

Çizelge 3.2. Zn standart çözeltilerinin 213,9 nm'deki absorbans değerleri

Standart Çözeltiler	Ana Sinyal (Absorbans)	Hesaplanan Konsantrasyon
%2 HNO ₃	0	0
0,5 ppm Zn	0,0122	0,478
1 ppm Zn	0,0262	1,024
1,5 ppm Zn	0,0370	1,444
2 ppm Zn	0,0521	2,033

Zn için elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.2.'deki gibidir.



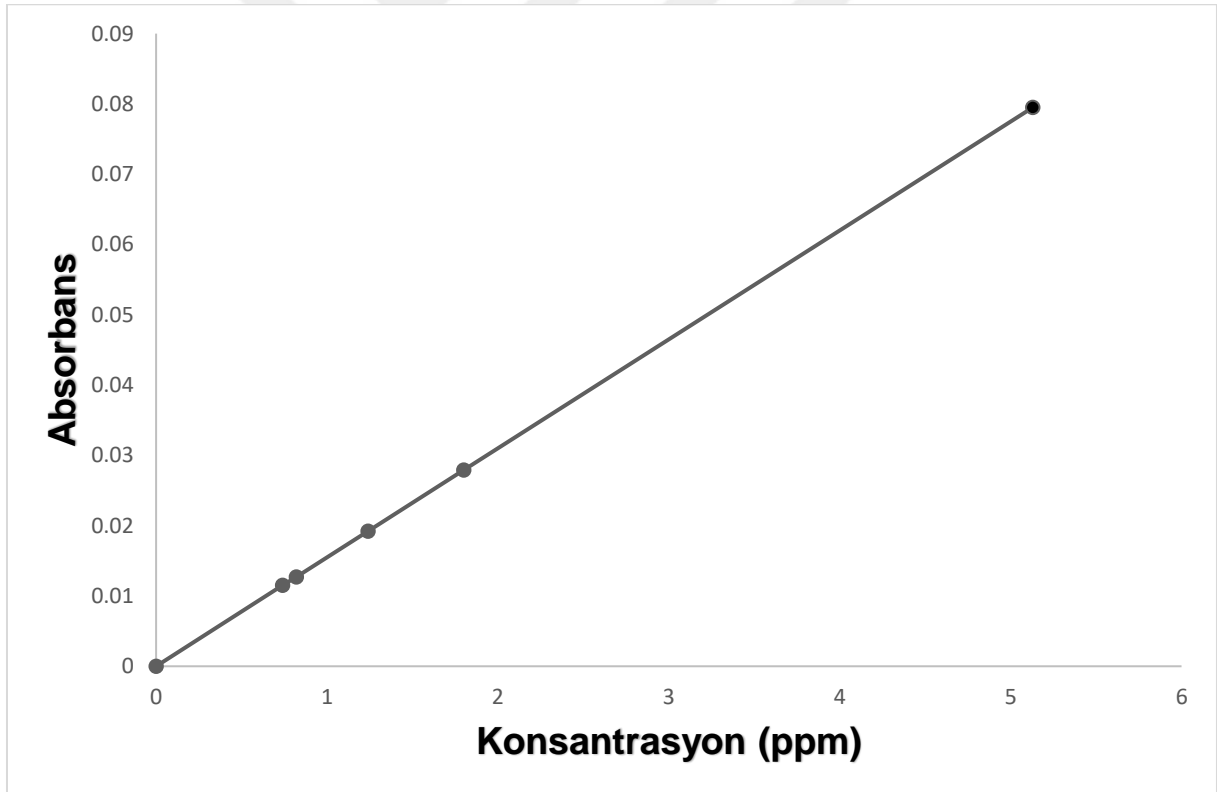
Şekil 3.2. Zn tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği (korelasyon:0,997896, eğim:0,00026)

3.2.3. Fe Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon Çalışmaları

Çizelge 3.3. Fe standart çözeltilerinin 213,9 nm'deki absorbans değerleri

Standart Çözeltiler	Ana Sinyal (Absorbans)	Hesaplanan Konsantrasyon
%2 HNO ₃	0	0
0,5 ppm Fe	0,0115	0,74
1 ppm Fe	0,0127	0,82
1,5 ppm Fe	0,0192	1,24
2 ppm Fe	0,0279	1,80
5 ppm Fe	0,0795	5,13

Fe için elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.3.'deki gibidir.



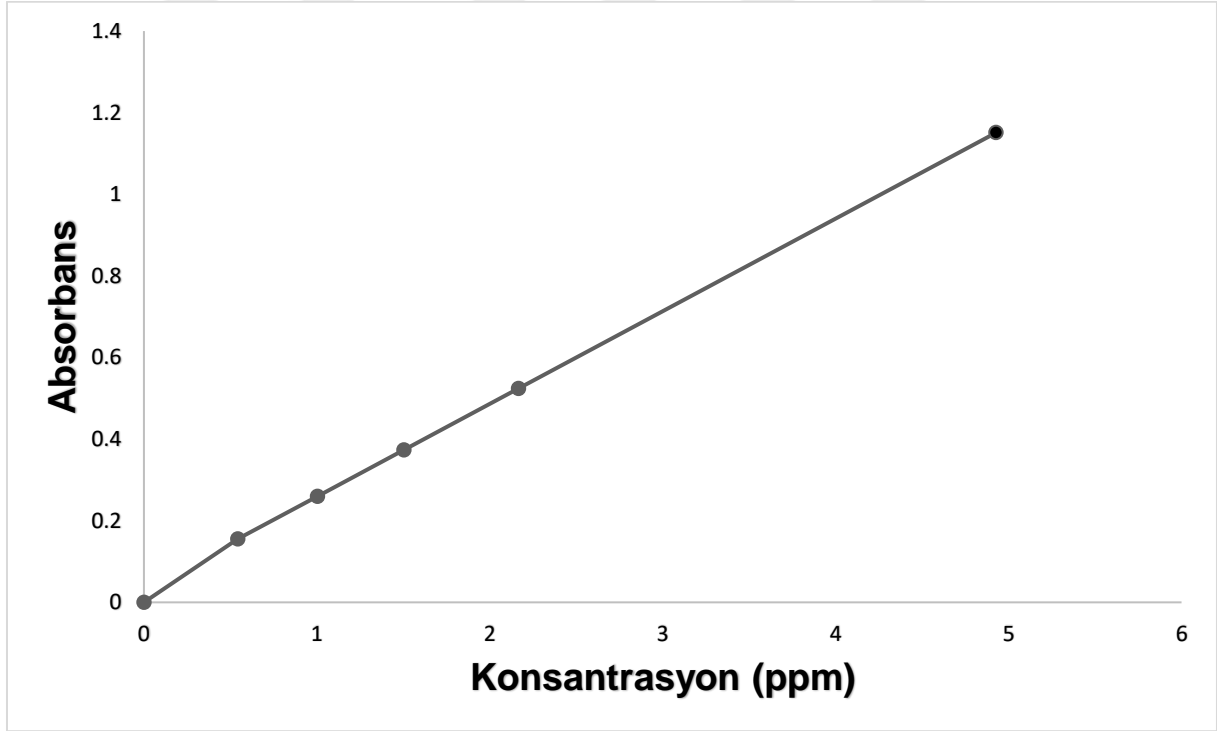
Şekil 3.3. Fe tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği (korelasyon:0,947232, eğim:0,014)

3.2.4. Mg Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon Çalışmaları

Çizelge 3.4.Mg standart çözeltilerininin 285,2 nm'deki absorbans değerleri

Standart Çözeltiler	Ana Sinyal (Absorbans)	Hesaplanan Konsantrasyon
%2 HNO ₃	0	0
0,5 ppm Mg	0,1551	0,542
1 ppm Mg	0,2596	1,002
1,5 ppm Mg	0,3734	1,503
2 ppm Mg	0,5239	2,166
5 ppm Mg	1,1510	4,928

Mg için elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.4.'deki gibidir.



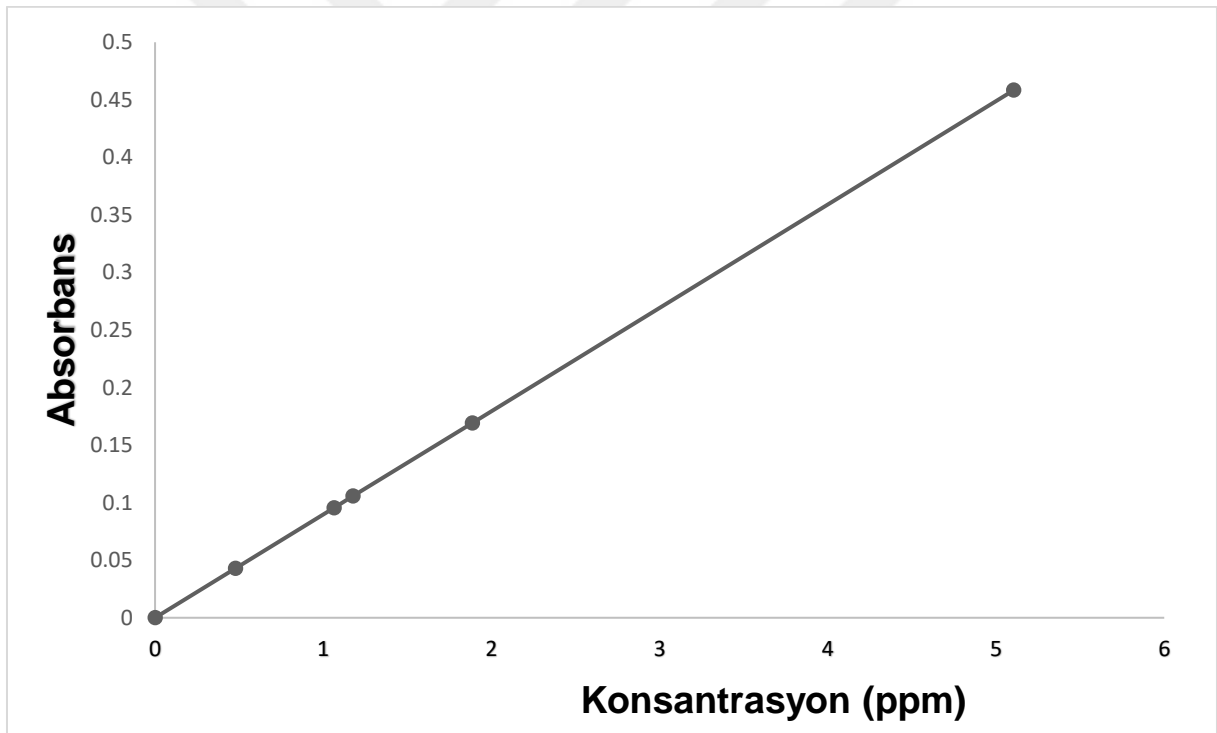
Şekil 3.4. Mg tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği (korelasyon:0,997589, eğim:0,25321)

3.2.5. Na Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon Çalışmaları

Çizelge 3.5. Na standart çözeltilerinin 589 nm'deki absorbands değerleri

Standart Çözeltiler	Ana Sinyal (Absorbans)	Hesaplanan Konsantrasyon
%2 HNO ₃	0	0
0,5 ppm Na	0,0429	0,478
1 ppm Na	0,0955	1,064
1,5 ppm Na	0,1057	1,177
2 ppm Na	0,1692	1,885
5 ppm Na	0,4583	5,105

Na için elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.5.'deki gibidir.



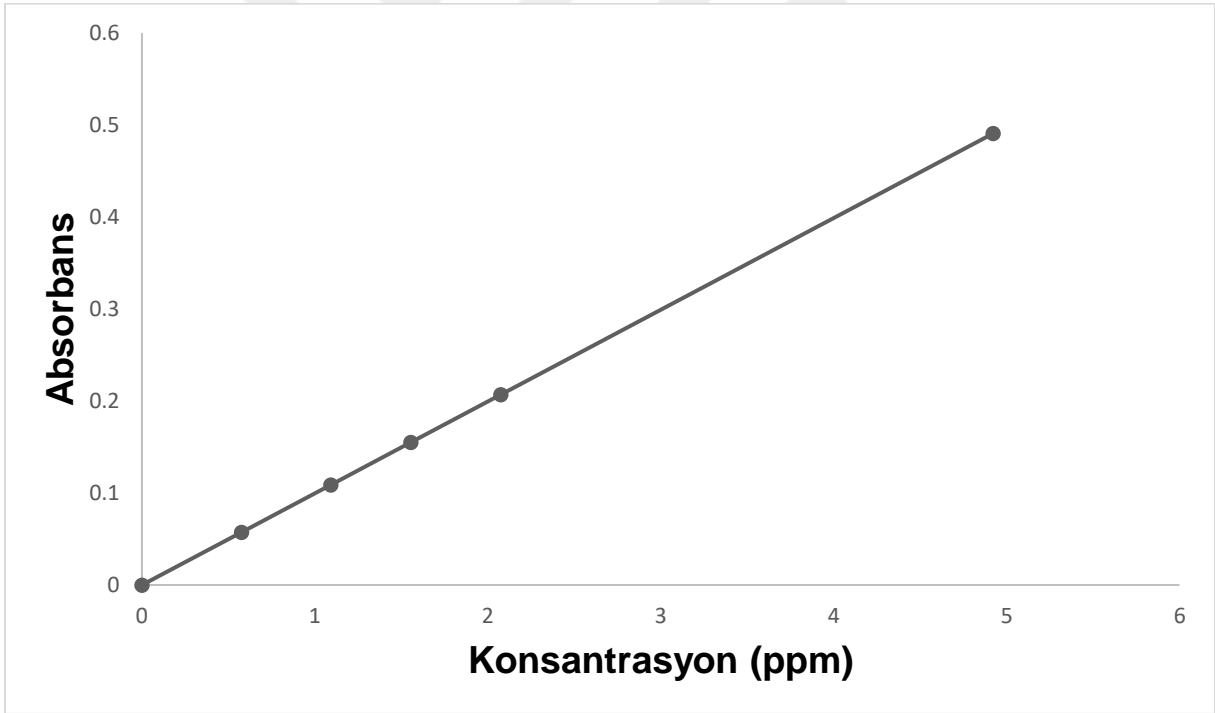
Şekil 3.5. Na tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği (korelasyon:0,969190,eğim:0,08269)

3.2.6. Cd Analizi İçin Yapılan Kalibrasyon Çalışmaları

Çizelge 3.6. Cd standart çözeltilerinin 228,8 nm'deki absorbans değerleri

Standart Çözeltiler	Ana Sinyal (Absorbans)	Hesaplanan Konsantrasyon
%2 HNO ₃	0	0
0,5 ppm Cd	0,0574	0,576
1 ppm Cd	0,1088	1,092
1,5 ppm Cd	0,1550	1,555
2 ppm Cd	0,2068	2,075
5 ppm Cd	0,4907	4,922

Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.6.'daki gibidir.



Şekil 3.6. Cd tayini için hazırlanan kalibrasyon grafiği(korelasyon:0,998051,eğim:0,10455)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn elementlerinin konsantrasyonlarının ortalama değer \pm standart sapma olarak; Üzüm sirkesinde Cu metali içeriği $38,67 \times 10^{-3} \pm 75,67 \times 10^{-3}$ ppm'dir, Elma sirkesindeki Cu metalinin içeriği ise $3,61 \times 10^{-3} \pm 3,35 \times 10^{-3}$ ppm'dir. Üzüm sirkesindeki Cd metalinin içeriği $0,07 \pm 0,031$ ppm'dir, elma sirkesindeki Cd metali içeriği ise $0,06 \pm 0,029$ ppm'dir. Fe metalinin üzüm sirkesindeki içeriği $2,59 \pm 1,89$ ppm'dir, elma sirkesindeki Fe metali içeriği ise $1,37 \pm 1,30$ ppm'dir. Mg metalinin üzüm sirkesindeki içeriği $8,06 \pm 7,70$ ppm'dir, elma sirkesindeki Mg metalinin içeriği ise $0,64 \pm 0,47$ ppm'dir. Na metalinin üzüm sirkesindeki içeriği $32,70 \pm 0,41$ ppm, elma sirkesindeki Na metalinin içeriği ise $31,57 \pm 2,02$ ppm'dir. Zn metalinin üzüm sirkesindeki içeriği $21,45 \pm 10,48$ ppm'dir, elma sirkesindeki Zn metalinin içeriği ise $12,78 \pm 12,60$ ppm'dir. Bu elde edilen değerler kullanılarak üzüm ve elma sirkelerini birbirlerinden farklı olup olmadıkları araştırılmıştır. Üzüm ve elma sirkelerinin tayin edilen metaller bakımından istatistiksel olarak farklı olmadığı ortaya çıkmıştır.

5. SONUÇLAR

Analitik Kimyanın önemli çalışma konularından bir tanesi eser element analizidir. Eser element analizi, bir örnekteki çok küçük analitin bu ortamdan ayrılmalarını ve miktarlarının tayinini içerir. Bir örnek içerisindeki ne kadar miktarın eser madde olarak adlandırılacağı görüşü sürekli değişmiş ve günümüzde 10^{-6} - 10^{-12} g arası analit miktarı eser madde olarak adlandırılmaktadır.

Eser elementler buldukları ortamda çok küçük derişimlerde olduğundan dolayı bunların basit kimyasal yöntemlerle analiz edilmeleri imkansızdır. Bundan dolayı eser element değişik ilkelerle çalışan aletlerle analiz edilebilmektedir. Biz yaptığımız bu çalışmada, analizi yapılacak madde üzerine gönderilen ışığın absorblama miktarının ölçümüne dayanan Atomik Absorpsiyon spektrometresi cihazını kullandık.

Sirke içindeki metal içeriği insan sağlığı için çok önemlidir. Zararlarını ya da yararlarını değerlendirmek için bu elementlerin nicelik değerlendirmesi, sirke kalitesini ve özgünlüğünü karakterize eden bir araç olarak kullanılabilir. Bu nedenle, Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn gibi metal ve ağır metal konsantrasyonları, Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılarak 12 farklı sirke örneğinde analiz edildi.

Bu çalışmada ülkemizde üretilen 6 farklı firmaya ait, üzüm ve elma olmak üzere 2 türde toplam 12 farklı sirke örnekleri çeşitli marketlerden araştırarak temin edildi. Bu sirke numunelerinde analizi yapılan her element aynı ortamda analiz edildi ve gerekli çözeltileri ve kimyasalları aynı ortamda hazırlandı. AAS cihazında analiz yapılırken her elementin kendine özgü dalga boyundaki ışık kaynağı kullanıldı. Deneysel hassaslık 0,0044 ($1A^0$) absorbans değerine karşılık gelen konsantrasyondur, kalibrasyon grafiklerinden yola çıkılarak bu değerler hesaplandı(www.perkinelmer.com/). Tüm elementler için elde edilen eğim, kolerasyon, gözlenebilme sınırları ve deneysel hassaslık değerleri Çizelge 5.1. de belirtildi.

Çizelge 5.1. Analizi yapılan elementlerin kalibrasyon grafiklerine ait eğim,kolerasyon, gözlenebilme sınırı(LOD) ve deneysel hassaslık değerleri

Elementler	Kalibrasyon Konsantrasyon Aralığı	Eğim(m)	Kolerasyon (r ²)	Tablo LOD(µg/L)	Deneysel Hassaslık (mg/L)
Zn	47,82 - 203,30 µg/dL	0,00026	0,997896	1,5	0,169
Cu	50,40 - 199,59 µg/dL	0,00014	0,999706	1,5	0,314
Fe	0,74 - 5,13 mg/L	0,01551	0,991385	5,0	0,284
Mg	0,54 - 4,93 mg/L	0,22705	0,998286	0,15	0,019
Na	0,48 - 5,11 mg/L	0,08976	0,994669	0,3	0,049
Cd	0,58 - 4,92 mg/L	0,09969	0,998846	0,8	0,044

5.1. Sirke Örneklerinde Zn Metali İçeriği

Aşağıda belirtilen Çizelge 5.2’de tüm numune sirke örneklerindeki Zn içeriği belirtilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.1.’ de Zn için tablo LOD değeri 1,5 µg/L olduğundan (3,33×1,5), yaklaşık 5 µg/L ve üzerindeki değerleri içeren sirke numunelerindeki Zn konsantrasyonları rapor edilebilir.

Çizelge 5.2. Sirke numunelerindeki Zn metalinin içeriği ve rapor durumu

Zn VERİLERİ					
SIRA NO	NUMUNE NO	NUMUNE AÇILIMLARI	VERİ	BİRİM	RAPOR ETME
1	NUM-1	FERSAN ÜZÜM SİRKESİ	36,60	mg/L	rapor edilir
2	NUM-2	FERSAN ELMA SİRKESİ	7,77	mg/L	rapor edilir
3	NUM-3	KEMAL KÜKRER ÜZÜM SİRKESİ	29,38	mg/L	rapor edilir
4	NUM-4	KEMAL KÜKRER ELMA SİRKESİ	3,93	mg/L	rapor edilir
5	NUM-5	KAVAKLIDERE ÜZÜM SİRKESİ	8,04	mg/L	rapor edilir
6	NUM-6	KAVAKLIDERE ELMA SİRKESİ	0,00	mg/L	rapor edilemez
7	NUM-7	DOĞANAY NARE ÜZÜM SİRKESİ	13,53	mg/L	rapor edilir
8	NUM-8	DOĞANAY NARE ELMA SİRKESİ	34,38	mg/L	rapor edilir
9	NUM-9	GÜLSAN ÜZÜM SİRKESİ	12,40	mg/L	rapor edilir
10	NUM-10	GÜLSAN ELMA SİRKESİ	19,95	mg/L	rapor edilir
11	NUM-11	TARIŞ ÜZÜM SİRKESİ	28,72	mg/L	rapor edilir
12	NUM-12	TARIŞ ELMA SİRKESİ	10,62	mg/L	rapor edilir

Ayrıca 6 farklı markada elma sirkesi ve 6 farklı markada üzüm sirkesi örneklerinin ortalama ve standart sapma değerleri ve bu değerlerden yola çıkarak $t_{deneyssel}$ değerleri hesaplanmıştır.

$$S_p = \sqrt{\frac{S_1^2 \times (n_1 - 1) + S_2^2 \times (n_2 - 1)}{(n_1 + n_2 - 2)}}$$

S_p : analizi yapılan 2 farklı sirke örnekleri için ortalama standart sapma değeri

S_1 : elma sirkelerinde analizi yapılan elementin standart sapma değeri

S_2 : üzüm sirkelerinde analizi yapılan elementin standart sapma değeri

n_1 : elma sirkesi adeti

n_2 : üzüm sirkesi adeti

$$t_{deneyssel} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s_p} \times \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}}$$

\bar{X}_1 : numune elma sirkelerinde analizi yapılan elementin aritmetik ortalama değeri

\bar{X}_2 : numune üzüm sirkelerinde analizi yapılan elementin aritmetik ortalama değeri

Çizelge 5.3.Üzüm ve Elma sirkelerinde Zn içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri

Sirke Türü	Zn Aritmetik Ortalama Değeri	Zn Standart Sapma Değeri	Sirke Numune Adeti
ÜZÜM	21,45	10,48	6
ELMA	12,78	12,60	6

Zn için ;

$S_p = 11,59$

$t_{\text{deneysel}} = 1,3$

$t_{\text{tablo}} = 2,23$

t_{tablo} değeri serbestlik derecesi 10 (n_1+n_2-2) olduğu için,%95 güvenirlilikle istatistiksel tablo değeri 2,23'dür(Analitik Kimya Temel İlkeler Kitabı).

$t_{\text{deneysel}} = 1,3 < t_{\text{tablo}} = 2,23$

Zn elementinin t_{deneysel} değeri, t_{tablo} değeri olan 2,23(%95 güvenirlilikle $n=10$)ile karşılaştırılmıştır. t_{deneysel} değerimiz t_{tablo} değerinden küçük olduğu için elma sirkesi ve üzüm sirkesi Zn içeriği açısından birbirlerinden farksızdır. Çinko konsantrasyonları ayırt edici bir özellik olarak kullanılamaz. İstatistiksel program olan SPSS programı kullanılarak ortalama değerleri ve standart sapma değerleri karşılaştırıldı, bulunan değer 0,5'ten küçük olduğu için istatistiksel olarak hesaplanarak elde edilen değerler üzüm ve elma sirkesindeki Zn metali içeriği açısından birbirlerinden farksızdırlar.

Yukarıda belirtilen Çizelge 5.2. 'de görüldüğü üzere; Üzüm sirkesi türünde en düşük Zn metal içeriği 8,04 mg/L firma adı ise "Kavaklıdere Üzüm Sirkesi", en yüksek Zn metal içeriği 36,6 mg/L firma adı ise "Fersan Üzüm Sirkesi" 'dir. Elma sirkesi türündeki en düşük Zn metal içeriği 0(sıfır) değerinde "Kavaklıdere Elma Sirkesi", en yüksek Zn metal içeriği 34,38 mg/L firma adı ise "Doğanay Nare Elma Sirkesi" 'dir.

5.2. Sirke Örneklerinde Cu Metali İçeriği

Aşağıda belirtilen Çizelge 5.3'de tüm numune sirke örneklerindeki Cu içeriği belirtilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.1.' de Cu için tablo LOD değeri 1,5 $\mu\text{g/L}$ olduğundan ($3,33 \times 1,5$), yaklaşık 5 $\mu\text{g/L}$ ve üzerindeki değerleri içeren sirke numunelerindeki Cu konsantrasyonları rapor edilebilirdir.

Çizelge 5.4. Sirke numunelerindeki Cu metalinin içeriği ve rapor durumu

Cu VERİLERİ					
SIRA NO	NUMUNE NO	NUMUNE AÇILIMLARI	VERİ	BİRİM	RAPOR ETME
1	NUM-1	FERSAN ÜZÜM SİRKESİ	191,32	µg/L	rapor edilir
2	NUM-2	FERSAN ELMA SİRKESİ	3,04	µg/L	rapor edilemez
3	NUM-3	KEMAL KÜKRER ÜZÜM SİRKESİ	3,56	µg/L	rapor edilemez
4	NUM-4	KEMAL KÜKRER ELMA SİRKESİ	6,36	µg/L	rapor edilir
5	NUM-5	KAVAKLIDERE ÜZÜM SİRKESİ	0,00	µg/L	rapor edilemez
6	NUM-6	KAVAKLIDERE ELMA SİRKESİ	0,00	µg/L	rapor edilemez
7	NUM-7	DOĞANAY NARE ÜZÜM SİRKESİ	2,04	µg/L	rapor edilemez
8	NUM-8	DOĞANAY NARE ELMA SİRKESİ	8,32	µg/L	rapor edilir
9	NUM-9	GÜLSAN ÜZÜM SİRKESİ	4,04	µg/L	rapor edilemez
10	NUM-10	GÜLSAN ELMA SİRKESİ	3,96	µg/L	rapor edilemez
11	NUM-11	TARIŞ ÜZÜM SİRKESİ	31,08	µg/L	rapor edilir
12	NUM-12	TARIŞ ELMA SİRKESİ	0,00	µg/L	rapor edilemez

Çizelge 5.5.Üzüm ve Elma sirkelerinde Cu içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri.

Sirke Türü	Cu Aritmetik Ortalama Değeri	Cu Standart Sapma Değeri	Sirke Numune Adeti
ÜZÜM	$38,67 \times 10^{-3}$	$75,67 \times 10^{-3}$	6
ELMA	$3,61 \times 10^{-3}$	$3,35 \times 10^{-3}$	6

Cu için ;

$$S_p = 113,4$$

$$t_{\text{deneysel}} = 0,53$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,23$$

$$t_{\text{deneysel}} = 0,53 < t_{\text{tablo}} = 2,23$$

Cu elementinin t deneysel değeri, t tablo değeri olan 2,23 ile karşılaştırılmıştır. t deneysel değerimiz t tablo değerinden küçük olduğu için elma sirkesi ve üzüm sirkesi Cu içeriği açısından birbirlerinden farksızdır. Bu konsantrasyonlar ayırt edici bir özellik olarak kullanılamaz. İstatiksel program olan SPSS programı kullanılarak ortalama değerleri ve

standart sapma değerleri karşılaştırıldı, bulunan değer(EK-1) 0,5'ten küçük olduğu için istatistiksel olarak hesaplanarak elde edilen değer üzüm ve elma sirkesindeki Cu metali içeriği açısından birbirlerinden farksızdırlar.

Yukarıda belirtilen Çizelge 5.4. 'de görüldüğü üzere; Üzüm sirkesi türünde en düşük Cu metal içeriği 0(sıfır) değerinde firma adı ise "Kavaklıdere Üzüm Sirkesi", en yüksek Cu metal içeriği 191,32 µ/L firma adı ise "Fersan Üzüm Sirkesi" 'dir. Elma sirkesi türündeki en düşük Cu metal içeriği 0(sıfır) değerinde "Kavaklıdere Elma Sirkesi" ve "Tariş Elma Sirkesi", en yüksek Cu metal içeriği 8,32 µ/L firma adı ise "Doğanay Nare Elma Sirkesi" 'dir.

5.3. Sirke Örneklerinde Fe Metali İçeriği

Çizelge 5.6. 'da tüm sirke örneklerindeki Fe içeriği belirtilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.1.' de Fe için tablo LOD değeri 5 µg/L olduğundan (3,33×5), yaklaşık 16,65 µg/L ve üzerindeki değerleri içeren sirke numunelerindeki Fe konsantrasyonları rapor edilebilir.

Çizelge 5.6. Sirke numunelerindeki Fe metalinin içeriği ve rapor durumu

Fe VERİLERİ					
SIR A NO	NUMUNE NO	NUMUNE AÇILIMLARI	VERİ	BİRİM	RAPOR ETME
1	NUM-1	FERSAN ÜZÜM SİRKESİ	0,88	mg/L	rapor edilir
2	NUM-2	FERSAN ELMA SİRKESİ	2,32	mg/L	rapor edilir
3	NUM-3	KEMAL KÜKRER ÜZÜM SİRKESİ	5,21	mg/L	rapor edilir
4	NUM-4	KEMAL KÜKRER ELMA SİRKESİ	0,18	mg/L	rapor edilir
5	NUM-5	KAVAKLIDERE ÜZÜM SİRKESİ	0,75	mg/L	rapor edilir
6	NUM-6	KAVAKLIDERE ELMA SİRKESİ	0,00	mg/L	rapor edilemez
7	NUM-7	DOĞANAY NARE ÜZÜM SİRKESİ	4,34	mg/L	rapor edilir
8	NUM-8	DOĞANAY NARE ELMA SİRKESİ	3,34	mg/L	rapor edilir
9	NUM-9	GÜLSAN ÜZÜM SİRKESİ	2,95	mg/L	rapor edilir
10	NUM-10	GÜLSAN ELMA SİRKESİ	1,60	mg/L	rapor edilir
11	NUM-11	TARIŞ ÜZÜM SİRKESİ	1,39	mg/L	rapor edilir
12	NUM-12	TARIŞ ELMA SİRKESİ	0,75	mg/L	rapor edilir

Çizelge 5.7.Üzüm ve Elma sirkelerinde Fe içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri.

Sirke Türü	Fe Aritmetik Ortalama Değeri	Fe Standart Sapma Değeri	Sirke Numune Adeti
ÜZÜM	2,59	1,89	6
ELMA	1,37	1,30	6

Fe için;

$$S_p = 1,62$$

$$t_{\text{deneysel}} = 1,30$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,23$$

$$t_{\text{deneysel}} = 1,30 < t_{\text{tablo}} = 2,23$$

Fe elementinin t deneysel değeri, t tablo değeri olan 2,23 ile karşılaştırılmıştır. t deneysel değerimiz t tablo değerinden küçük olduğu için elma sirkesi ve üzüm sirkesi Fe içeriği açısından birbirlerinden farksızdır. Bu konsantrasyonlar ayırt edici bir özellik olarak kullanılamaz. İstatiksel program olan SPSS programı kullanılarak ortalama değerleri ve standart sapma değerleri karşılaştırıldı, bulunan değer(EK-1) 0,5'ten küçük olduğu için istatiksel olarak hesaplanarak elde edilen değer üzüm ve elma sirkesindeki Fe metali içeriği açısından birbirlerinden farksızdır.

Yukarıda belirtilen Çizelge 5.6. 'da görüldüğü üzere; Üzüm sirkesi türünde en düşük Fe metal içeriği 0,75 mg/L, firma adı ise "Kavaklıdere Üzüm Sirkesi", en yüksek Fe metal içeriği 5,21 mg/L firma adı ise "Kemal Kükre Üzüm Sirkesi" 'dir. Elma sirkesi türündeki en düşük Fe metal içeriği 0(sıfır) değerinde "Kavaklıdere Elma Sirkesi", en yüksek Fe metal içeriği 3,34 mg/L firma adı ise "Doğanay Nare Elma Sirkesi" 'dir.

5.4. Sirke Örneklerinde Mg Metali İçeriği

Çizelge 5.8.'de tüm sirke örneklerindeki Mg içeriği belirtilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.1.'de Mg için tablo LOD değeri 0,15 $\mu\text{g/L}$ olduğundan ($3,33 \times 0,15$), yaklaşık 0,5 $\mu\text{g/L}$ ve üzerindeki değerleri içeren sirke numunelerindeki Mg konsantrasyonları rapor edilebilir.

Çizelge 5.8. Sirke numunelerindeki Mg metalinin içeriği ve rapor durumu

Mg VERİLERİ					
SIRA NO	NUMUNE NO	NUMUNE AÇILIMLARI	VERİ	BİRİM	RAPOR ETME
1	NUM-1	FERSAN ÜZÜM SİRKESİ	7,71	mg/L	rapor edilir
2	NUM-2	FERSAN ELMA SİRKESİ	7,59	mg/L	rapor edilir
3	NUM-3	KEMAL KÜKRER ÜZÜM SİRKESİ	7,86	mg/L	rapor edilir
4	NUM-4	KEMAL KÜKRER ELMA SİRKESİ	8,43	mg/L	rapor edilir
5	NUM-5	KAVAKLIDERE ÜZÜM SİRKESİ	7,38	mg/L	rapor edilir
6	NUM-6	KAVAKLIDERE ELMA SİRKESİ	7,04	mg/L	rapor edilir
7	NUM-7	DOĞANAY NARE ÜZÜM SİRKESİ	8,67	mg/L	rapor edilir
8	NUM-8	DOĞANAY NARE ELMA SİRKESİ	8,00	mg/L	rapor edilir
9	NUM-9	GÜLSAN ÜZÜM SİRKESİ	7,72	mg/L	rapor edilir
10	NUM-10	GÜLSAN ELMA SİRKESİ	7,47	mg/L	rapor edilir
11	NUM-11	TARIŞ ÜZÜM SİRKESİ	9,01	mg/L	rapor edilir
12	NUM-12	TARIŞ ELMA SİRKESİ	7,64	mg/L	rapor edilir

Çizelge 5.9. Üzüm ve Elma sirkelerinde Mg içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri

Sirke Türü	Mg Aritmetik Ortalama Değeri	Mg Standart Sapma Değeri	Sirke Numune Adeti
ÜZÜM	8,06	0,64	6
ELMA	7,70	0,47	6

Mg için;

$S_p = 0,56$

$t_{\text{deneysel}} = 1,13$

$t_{\text{tablo}} = 2,23$

$t_{\text{deneysel}} = 1,13 < t_{\text{tablo}} = 2,23$

Mg elementinin t deneysel değeri, t tablo değeri olan 2,23 ile karşılaştırılmıştır. t deneysel değerimiz t tablo değerinden küçük olduğu için elma sirkesi ve üzüm sirkesi Mg içeriği açısından birbirlerinden farksızdır. Bu konsantrasyonlar ayırt edici bir özellik olarak kullanılamaz. İstatiksel program olan SPSS programı kullanılarak ortalama değerleri ve standart sapma değerleri karşılaştırıldı, bulunan değer(EK-1) 0,5'ten küçük olduğu için istatiksel olarak hesaplanarak elde edilen değer üzüm ve elma sirkesindeki Mg metali içeriği açısından birbirlerinden farksızdır.

Yukarıda belirtilen Çizelge 5.8. 'de görüldüğü üzere; Üzüm sirkesi türünde en düşük Mg metal içeriği 7,38 mg/L, firma adı ise "Kavaklıdere Üzüm Sirkesi", en yüksek Mg metal içeriği 9,01 mg/L firma adı ise "Tariş Üzüm Sirkesi" 'dir. Elma sirkesi türündeki en düşük Mg metal içeriği 7,04 mg/L firma adı, "Kavaklıdere Elma Sirkesi", en yüksek Mg metal içeriği 8,43 mg/L firma adı ise "Kemal Kükrer Elma Sirkesi" 'dir.

5.5. Sirke Örneklerinde Na Metali İçeriği

Çizelge 5.10.'da tüm sirke örneklerindeki Na içeriği belirtilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.1.'de Na için tablo LOD değeri 0,3 µg/L olduğundan ($3,33 \times 0,3$), yaklaşık 1 µg/L ve üzerindeki değerleri içeren sirke numunelerindeki Na konsantrasyonları rapor edilebilir.

Çizelge 5.10. Sirke numunelerindeki Na metalinin içeriği ve rapor durumu.

Na VERİLERİ					
SIRA NO	NUMUNE NO	NUMUNE AÇILIMLARI	VERİ	BİRİM	RAPOR ETME
1	NUM-1	FERSAN ÜZÜM SİRKEŞİ	31,78	mg/L	Rapor edilir
2	NUM-2	FERSAN ELMA SİRKEŞİ	31,80	mg/L	Rapor edilir
3	NUM-3	KEMAL KÜKRER ÜZÜM SİRKEŞİ	31,96	mg/L	Rapor edilir
4	NUM-4	KEMAL KÜKRER ELMA SİRKEŞİ	28,12	mg/L	Rapor edilir
5	NUM-5	KAVAKLIDERE ÜZÜM SİRKEŞİ	32,22	mg/L	Rapor edilir
6	NUM-6	KAVAKLIDERE ELMA SİRKEŞİ	30,32	mg/L	Rapor edilir
7	NUM-7	DOĞANAY NARE ÜZÜM SİRKEŞİ	32,36	mg/L	Rapor edilir
8	NUM-8	DOĞANAY NARE ELMA SİRKEŞİ	33,40	mg/L	Rapor edilir
9	NUM-9	GÜLSAN ÜZÜM SİRKEŞİ	32,98	mg/L	Rapor edilir
10	NUM-10	GÜLSAN ELMA SİRKEŞİ	32,92	mg/L	Rapor edilir
11	NUM-11	TARIŞ ÜZÜM SİRKEŞİ	32,30	mg/L	Rapor edilir
12	NUM-12	TARIŞ ELMA SİRKEŞİ	32,88	mg/L	Rapor edilir

Çizelge 5.11.Üzüm ve Elma sirkelerinde Na içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri

Sirke Türü	Na Aritmetik Ortalama Değeri	Na Standart Sapma Değeri	Sirke Numune Adeti
ÜZÜM	32,70	0,41	6
ELMA	31,57	2,02	6

Na için;

$$S_p = 1,46$$

$$t_{\text{deneysel}} = 1,34$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,23$$

$$t_{\text{deneysel}} = 1,34 < t_{\text{tablo}} = 2,23$$

Na elementinin t deneysel değeri, t tablo değeri olan 2,23 ile karşılaştırılmıştır. t deneysel değerimiz t tablo değerinden küçük olduğu için elma sirkesi ve üzüm sirkesi Na içeriği açısından birbirlerinden farksızdır. Bu konsantrasyonlar ayırt edici bir özellik olarak kullanılamaz. İstatiksel program olan SPSS programı kullanılarak ortalama değerleri ve standart sapma değerleri karşılaştırıldı, bulunan değer(EK-1) 0,5'ten küçük olduğu için istatiksel olarak hesaplanarak elde edilen değer üzüm ve elma sirkesindeki Na metali içeriği açısından birbirlerinden farksızdır.

Yukarıda belirtilen Çizelge 5.10. 'da görüldüğü üzere; Üzüm sirkesi türünde en düşük Na metal içeriği 31,78 mg/L, firma adı ise "Fersan Üzüm Sirkesi", en yüksek Na metal içeriği 32,98 mg/L firma adı ise "Gülsan Üzüm Sirkesi" 'dir. Elma sirkesi türündeki en düşük Na metal içeriği 28,12 mg/L firma adı, "Kemal Kükrer Elma Sirkesi", en yüksek Na metal içeriği 33,40 mg/L firma adı ise "Doğanay Nare Elma Sirkesi" 'dir.

5.6. Sirke Örneklerinde Cd Metali İçeriği

Çizelge 5.10.'da tüm sirke örneklerindeki Cd içeriği belirtilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.1.'de Cd için tablo LOD değeri 0,8 µg/L olduğundan ($3,33 \times 0,8$), yaklaşık 2,7 µg/L ve üzerindeki değerleri içeren sirke numunelerindeki Cd konsantrasyonları rapor edilebilir.

Çizelge 5.12. Sirke numunelerindeki Cd metalinin içeriği ve rapor durumu.

Cd VERİLERİ					
SIRA NO	NUMUNE NO	NUMUNE AÇILIMLARI	VERİ	BİRİM	RAPOR DURUMU
1	NUM-1	FERSAN ÜZÜM SİRKESİ	0,104	mg/L	Rapor edilir
2	NUM-2	FERSAN ELMA SİRKESİ	0,022	mg/L	Rapor edilir
3	NUM-3	KEMAL KÜKRER ÜZÜM SİRKESİ	0,076	mg/L	Rapor edilir
4	NUM-4	KEMAL KÜKRER ELMA SİRKESİ	0,038	mg/L	Rapor edilir
5	NUM-5	KAVAKLIDERE ÜZÜM SİRKESİ	0,078	mg/L	Rapor edilir
6	NUM-6	KAVAKLIDERE ELMA SİRKESİ	0,060	mg/L	Rapor edilir
7	NUM-7	DOĞANAY NARE ÜZÜM SİRKESİ	0,028	mg/L	Rapor edilir
8	NUM-8	DOĞANAY NARE ELMA SİRKESİ	0,098	mg/L	Rapor edilir
9	NUM-9	GÜLSAN ÜZÜM SİRKESİ	0,086	mg/L	Rapor edilir
10	NUM-10	GÜLSAN ELMA SİRKESİ	0,068	mg/L	Rapor edilir
11	NUM-11	TARIŞ ÜZÜM SİRKESİ	0,030	mg/L	Rapor edilir
12	NUM-12	TARIŞ ELMA SİRKESİ	0,078	mg/L	Rapor edilir

Çizelge 5.13. Üzüm ve Elma sirkelerinde Cd içeriğinin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri.

Sirke Türü	Cd Aritmetik Ortalama Değeri	Cd Standart Sapma Değeri	Sirke Numune Adeti
ÜZÜM	0,07	0,031	6
ELMA	0,06	0,029	6

Cd için;

$$S_p = 0,0298$$

$$t_{\text{deneysel}} = 0,46$$

$$t_{\text{tablo}} = 2,23$$

$$t_{\text{deneysel}} = 0,46 < t_{\text{tablo}} = 2,23$$

Cd elementinin t deneysel değeri, t tablo değeri olan 2,23 ile karşılaştırılmıştır. t deneysel değerimiz t tablo değerinden kk olduğu için elma sirkesi ve üzüm sirkesi Cd içeriği açısından birbirlerinden farksızdır. Bu konsantrasyonlar ayırt edici bir özellik olarak kullanılamaz İstatiksel program olan SPSS programı kullanılarak ortalama değerleri ve standart sapma değerleri karşılaştırıldı, bulunan değer(EK-1) 0,5'ten kk olduğu için istatiksel olarak hesaplanarak elde edilen değer üzüm ve elma sirkesindeki Cd metali içeriği açısından birbirlerinden farksızdırlar.

Yukarıda belirtilen izelge 5.12. 'de grldğu üzere; üzüm sirkesi türünde en düşük Cd metal içeriği 0,028 mg/L, firma adı ise "Doğanay Nare zm Sirkesi", en yüksek Cd metal içeriği 0,104 mg/L firma adı ise "Fersan zm Sirkesi" 'dir. Elma sirkesi türündeki en düşük Cd metal içeriği 0,022 mg/L firma adı, "Fersan Elma Sirkesi", en yüksek Cd metal içeriği 0,098 mg/L firma adı ise "Doğanay Nare Elma Sirkesi" 'dir.

Elementlerin standart zltileri tayin edildi, doğrusal grafikler elde edildikten sonra tüm sirke örneklerinin tayinleri gerçekleştirildi. Elma ve üzüm sirkelerinin metal içeriklerinin karşılaştırılması yapıldı ve bunun sonucunda istatiksel olarak elma ve üzüm sirkelerinin Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn metalleri bakımından birbirlerinden farklı olmadıkları ortaya ıktı. Fakat bu metaller dışındaki metaller bakımından elma ve üzüm sirkeleri birbirlerinden farklı olabilirler, ileride yapılacak çalışmalarda bu metaller üzerinde çalışılabilir.

Burada elde edilen en önemli sonuç; sağlığa etkisi açısından sirkede bulunabilecek maksimum Cu ve Zn toplam konsantrasyonu 10 mg/L'dir(Türk Gıda Kodeksi, 2002.). Tayinini gerçekleştirdiğimiz 12 farklı sirke numunelerinden sadece 4 tanesinin Cu + Zn konsantrasyonu 10 mg/L'nin altındadır(Fersan Elma Sirkesi, Kemal Kükrer Elma Sirkesi, Kavaklıdere Elma Sirkesi ve Kavaklıdere zm Sirkesi) ve bu kritere uymaktadır. Bu sonuçları gözönünde bulundurduğumuzda anlıyoruz ki sirke örneklerinin içindeki metal konsantrasyonları kontrol edilmemektedir ve insan sağlığı tehlikeye atılmaktadır. Diğer bir metal olan Fe ise sağlığa etkisi açısından sirkede bulunabilecek maksimum Fe konsantrasyonu 10 mg/L'dir(Türk Gıda Kodeksi, 2002.) ve analizi yapılan 12 farklı sirke numuneleri de bu kritere uymaktadır.

Elde ettiğimiz bir önemli sonuçta, bir önceki slaytta incelediğimiz üzere ; en yüksek Cu, Cd, Fe, Na ve Zn konsantrasyonlarını içeren ve bütün metal içerikleri istikrarlı olarak yüksek olan sirke markası "Doğanay Nare Elma Sirkesi" 'dir ve bu markanın yüksek konsantrasyonlarda metal içermesi fabrikasyon aşamasındaki proseslerinden kaynaklı olabilir

ve insan sağlığını tehtit edici boyuttadır. Tayini yapılan elma ve üzüm sirkesinde en düşük Cu, Cd, Fe, Na ve Zn konsantrasyonlarını içeren ve bütün metal içerikleri istikrarlı olarak düşük olan sirke markası ise “Kavaklıdere zm Sirkesi” ’dir ve “Kemal Kükrer Elma Sirkesi” ’dir.



KAYNAKLAR

- Abe K., Kushibiki T., Matsue H., Furukawa K.I., Motomura S., 2007. Generation of Antitumor Active Neutral Medium-Sized α -Glycan in Apple Vinegar Fermentation. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 71 (9): 2124–2129.
- Akbaş M., 2008. Ülkemizde Üretilen Üzüm Sirkelerinin Bileşimleri ve Gıda Mevzuatına Uygunlukları Üzerine Bir Araştırma. (Yüksek Lisans Tezi) Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
- Akman A. 1942. *Şarap, Sirke ve Dayanıklı Şıra*. Yüksek Ziraat Enstitüsü Matbaası, Ankara, 183s.
- Aktan N., Aktan H., 2011. *Sirke Teknolojisi*. Sıdaş Medya Yayınları. 83s.
- Aktan, N., Kalkan, H., 1998. *Sirke Teknolojisi II*. Baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 82s.
- Ali KH.Mahmood & J.D.Salman. Determination of Some heavy metals in Different vinegar Samples Applied in folk medicine by flame atomic absorption Spectrophotometry.
- Analitik Kimya Temel İlkeler Kitabı 8. Baskı 1. Cilt, Prof.Dr. Esmâ KILIÇ, Prof.Dr. Hamza YILMAZ
- Anon 2002. Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ (2002/63). Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı. 23 Eylül 2002 tarih ve 24885 sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- Anon 2003. TSE - Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler, Özellikler ve İşaretleme, TS 1880 EN 13188, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Cad. 112, Ankara.
- Anon 2003. Türk Gıda Kodeksi Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği (2003/44). Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı. 22 Aralık 2003 tarih ve 25324 sayılı Resmi Gazete, Ankara.

- Anonim, 2000. Proposed Draft Revised Regional Standard for Vinegar. CL 2000/18EURO. Joint FAO/WHO Food Standards Programme – FAO Viale delle Terme di Caracalla 00100 Rome, Italy.
- Anonymous, 1952. Gıda Maddelerinin ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazumun Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük, Başbakanlık Devlet Matbbası, Ankara.
- Anonymous, 2002a. Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Tebli No: 2002/63 Resmi Gazete, 23/09/2002-24885.
- Anonymous, 2002b. Reference Methods for the Analysis of Spirit Drinks, Official Journal of the European Communities, Council regulation (EEC) No: 2870/2000, 47.
- Anonymous, 2003a. Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Tebliğ No: 2003/44 Resmi Gazete, 22/12/2003-25324.
- Anonymous, 2003b. Sirke-Tanım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler, Özellikler ve İşaretleme, TSE, Türk Standardı TS 1880 EN 13188, Türk Standartlar Enstitüsü Necatibey Cad. 112, Ankara.
- Anonymous, 2004. Ts 1880 En 13188: 2003, T1: Nisan 2004, Sirke Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün Tarifler, Özellikler, İşaretleme, Tadil Ics: 01.040.67;67.220.20 .
- Blumenthoi, S. 1994. et al., İnhibition of Na-f-Glucose Contraspport in Kidney Corticel Cells by Cadmium and Copper:Protection by Zinc. Tox. And app. Pharm. 129:177-187.
- Biggersson, B., Sterner, O., Zimerson, E. 1988. Chrmie und Gesundheit “ Eineverstdndliche Einführung in die Toxikologie”, VCHV ERLAGSGESELCHAFT, ISBN 3-527-26455-8.
- Budak N.H., 2010. Elma ve Üzümden Üretilen Sirkelerin Bileşenleri ve Fonksiyonel Özellikleri Üzerine Araştırma. (Doktora Tezi) Süleyman Demirel Üniversitesi, İsparta, Türkiye.

Canbař A., 2008a. Biyoteknoloji Ders Notları (Yayınlanmamış), .Ü. Ziraat Fakóltesi, Balcalı, Adana.

Canbař A., 2008b. şarap Teknolojisi Ders Notları, (Yayınlanmamış), .Ü. Ziraat Fakóltesi, Balcalı, Adana. 165s.

Duffus, John H. 1980. "Environmental Toxicology", New York : Wiley.

Dumiü, G. 1975. Kirli Su El Kitabı, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.

Fushimi T., Tayama K., Fukaya M., Kitakoshi K., Nakai N., Tsukamoto Y., 2001. Acetic Acid Feeding Enhances Glycogen Repletion in Liver and Skeletal Muscle of Rats. *Journ. of Nutr.*, 131: 1973–1977.

Grace,N.D., Lee, J. 1990. Effect of Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sc and Zn Supplementaüon on the Elemental Content of Soft Tissues and Bone in Sheep Grazing Ryegraas a White Clover Pasture . New Zeland J. Agr.Res. 33:635-647.

Güçer, ř. 1975. Atamik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisi Dergisi,1(1):21-27.

<http://bilgihanem.com/cinko-nedir/>).

<http://www.inchem.org>.

<http://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/dunya/demir.asp>

<https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=10492>

<https://evdesifa.com/sirkenin-faydalari-nelerdir/>

IOM: Institute of Medicine, Food and Nutrition Boards (2001): Dietary Reference Intakes. Washington, DC: National Academic Press, pp. 1–769.

- Jenkins, K.S. 1989 Effect of Copper Leading of Prenuminant Calves or Intracellular Disirubition of Hepatic Copper, Zinc, İron and Molybdenum. *J.Dairy Sci.* 72:2346-2350
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal., G., Güven,A., Timur, S. 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-1, İtü Metalurji Mühendisliği.
- Kellner, R. 1998, et al., *Analytical Chemistry*, pp.453,461 Germany.
- Kılıç O. 1976. Piyasada Satılan Sirkelerin Bileşimleri Üzerinde Bir Araştırma, *GIDA*, 1(4/5):121-125.
- Kishi M., Fukaya M., Tsukamoto Y., Nagasawa T., Takehana K., Nishizawa N., 1999. Enhancing Effect of Dietary Vinegar on The İntestinal Absorption of Calcium in Ovariectomized Rats. *Biosci., Biotech. and Biochem.*, 63 (5): 905-910.
- Kondo S., Tayama K., Tsukamoto Y., Ikeda K., Yanori Y., 2001. Antihypertensive Effects of Acetic Acid and Vinegar on Spontaneously Hypertensive Rats. *Biosci., Biotech. and Biochem.*, 65 (12): 2690–2694.
- Magnezyum Kaynak: <https://www.magnezyum.gen.tr/magnezyum-hidroksit.html>.
- Merritt, W., Setle, D. 1981 *Instrumental Methods of Analysis*, Intarnational Student Edition, New York
- Nishidai S., Nakamura Y., Torikai K., Yamamoto M., Ishihara N., Mori H., Ohigashi H., 2000. Kurosu, a Traditional Vinegar Produced From Unpolished Rice, Suppresses Lipid Peroxidation in Vitro and in Mouse Skin. *Biosci., Biotech. and Biochem.*, 64 (9): 1909–14.
- Ogawa N., Satsu H., Watanabe H., Fukaya M., Tsukamoto Y., Miyamoto Y., 2000. Acetic Acid Suppresses the İncrease in Disaccharidase Activity That Occurs During Culture of caco-2 cells. *Journ of Nutr.*, 130: 507–513.
- Plessİ, M, 2003. *Vinegar*, Umversita Degli Studi Modena, Elseiver Selence Ltd. 5996-6003.

- Rether, A. 2002. Doktora Tezi, Munich Teknik Üniversitesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthiopharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen.
- Shimoji Y., Tamura Y., Nakamura Y., Nanda K., Nishidai S., Nishikawa Y., Ohigashi H., 2002. Isolation and Identification of DPPH Radical Scavenging Compounds in Kurosu (Japanese Unpolished Rice Vinegar). *Journ. of Agricul. and Food Chem.*, 50: 6501–6503.
- Sunlu, U., Ö., Egemen, A., Kaymakçı (1998). Urla Ğskelesi Ağ Kafeslerde Yapılan Balık Yetiştiriciliğin Su Kalitesine Olan Etkilerinin Araştırılması. XIV Ulusal Biyoloji Kongresi , Tebliğler Kitapçığı Cilt : II, s:116-125 Samsun.
- Solieri L., Giudici P., 2009. *Vinegars of the World*.
- şahin İ, Kılıç O. 1981. Kuru Üzüm ve şarap Sirkelerinin Bileşimleri ve Kontrol Yöntemleri Üzerinde Araştırma, *GIDA*, 6(6): 5-15.
- şahin, 1982. Asit Fermantasyonları (Sirke, Laktik Asit ve Sitrik Asit fermantasyonları). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notu, Teksir No.78, 142s.
- Skoog, D.A., West D.M., Holler F.J. 1991. Analitik Kimya Temelleri, s.87, 90-91, Ankara.
- Strong, F.C. 1952. *Analytic Chemistry*, 24,338.
- şener, Values and sustainable consumption behavior of women: A Turkish sample, 2007
- Tan S.C. 2005. Vinegar Fermentation, MSc Dissertation, University of Louisiana Department of Food Science, 125p.
- Tan S.C., 2003. Vinegar Fermentation. (Yüksek Lisans Tezi) Louisiana State University, Lafayette, ABD.
- Türker İ. 1963. *Sirke Teknolojisi ve Teknikte Laktik Asit Fermantasyonları*, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 181s.

Türk Gıda Kodeksi, 2002. Yiyeceklerdeki Belli Kirleticilerin Maksimum Seviyeleri Tebliği.
Tebliğ No: 2002/63.

Who. 1196. Ammonia, Enviromental Methods of Analysis, pp.229-230, 234, 243-244,
Belment, California.

www.perkinelmer.com/

Yetiman A.E., 2012. Sirke Mikroflorasındaki Asetik Asit Bakterilerinin Moleküler
Teknikler ile Tanımlanması. (Yüksek Lisans Tezi) Erciyes Üniversitesi, Kayseri,
Türkiye.

Yıldız., A., Genç.,Ö., Bektaş, S. 1997. Enstrümantal analiz Yöntemleri,Hacattepe
Üniversitesi

Xu Q, Tao W., Za O., 2007. Antioxidant Activity of Vinegar Melanoidins. *Food Chemistry*
102: 841–49.

EKLER

EK-1

Test Statistics^a

	ZN	CU	FE	MG	NA	CD
Mann-Whitney U	8,000	14,000	11,000	11,000	17,000	14,500
Wilcoxon W	29,000	35,000	32,000	32,000	38,000	35,500
Z	-1,601	-,645	-1,121	-1,121	-,160	-,561
P DEĞERİ	,109	,519	,262	,262	,873	,575
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,132 ^b	,589 ^b	,310 ^b	,310 ^b	,937 ^b	,589 ^b

a. Grouping Variable: VAR00001

b. Not corrected for ties.

Statistics

	Zn Elma	Zn üzüm	Cu Elma	CUU	FEU	FEE	MGE	MGU	NAE	NAU	CDE	CEU
N Valid	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
N Missing	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mean	12,7750	34,7783	3,6133	38,6733	2,5857	1,3660	7,6950	8,0567	31,5733	32,2667	,0607	,0670
Median	9,1950	21,4550	3,5000	3,8000	2,1700	1,1750	7,6150	7,7900	32,3400	32,2600	,0640	,0770
Std. Deviation	12,56491	37,86040	3,35434	75,66863	1,88830	1,30445	,47475	,63184	2,02017	,41273	,02741	,03105
Minimum	,00	8,04	,00	,00	,75	,00	7,04	7,38	28,12	31,78	,02	,03
Maximum	34,38	108,72	8,32	191,32	5,21	3,34	8,43	9,00	33,40	32,98	,10	,10

Elementler	t Testi			U Testi		
	Üzüm Sirkesi Stndart Sapma	Elma Sirkesi Stndart Sapma	tdeneysel	Üzüm Sirkesi Stndart Sapma	Elma Sirkesi Stndart Sapma	p değeri
Zn	10,48	12,6	1,13	37,86	12,56	0,109
Cu	$75,67 \times 10^{-3}$	$3,35 \times 10^{-3}$	0,53	75,67	3,35	0,519
Fe	1,89	1,3	1,30	1,89	1,30	0,262
Mg	0,64	0,47	1,13	0,63	0,47	0,262
Na	0,41	2,02	1,34	0,41	2,02	0,863
Cd	0,03	0,03	0,46	0,03	0,03	0,573

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Kübra SABANCI KAPUKAYA
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 21.06.1989, Kahramanmaraş
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (344) 300 14 46
Faks : -
e-posta : ak_sbc_1039@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ /Analitik Kimya	2017
Lisans	KSÜ/ Kimya Bölümü	2011
Lise	Hoca Ahmet Yesevi Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2017	MARİTAŞ DENİM	Ürün Geliştirme Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- 1.
- 2.

Hobiler

Kitap okuma, Spor yapmak ve Yüzmek