



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE'DE ÇEŞİTLİ BÖLGELERDE YETİŞTİRİLEN
HAVUÇLARDAKİ (*DAUCUS CAROTA*) BAZI MİKRO VE
MAKRO ELEMENTLER İLE AĞIR METAL DÜZEYLERİNİN
BELİRLENMESİ**

ZEYNEP DEMİRHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:

Dr. Öğr. Üyesi GÜLBİN ERDOĞAN

2019-İSTANBUL



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE’DE ÇEŞİTLİ BÖLGELERDE YETİŞTİRİLEN
HAVUÇLARDAKİ (*DAUCUS CAROTA*) BAZI MİKRO VE
MAKRO ELEMENTLER İLE AĞIR METAL DÜZEYLERİNİN
BELİRLENMESİ**

ZEYNEP DEMİRHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:

Dr. Öğr. Üyesi GÜLBİN ERDOĞAN

2019-İSTANBUL

TEZ ONAYI

Kurum : Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Programın seviyesi : Yüksek Lisans
Anabilim Dalı : Analitik Kimya
Tez Sahibi : Zeynep Demirhan
Tez Başlığı : Türkiye’de çeşitli bölgelerde yetiştirilen havuçlardaki (*Daucus carota*) bazı mikro ve makro elementler ile ağır metal düzeylerinin belirlenmesi
Sınav Yeri : M.Ü.Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı
Sınav Tarihi : 05/09/2019

Tez tarafımızdan okunmuş, kapsam ve kalite yönünden Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman (Unvan, Adı, Soyadı)

Dr.Öğr.Üyesi Gülbin ERDOĞAN

Kurumu

Marmara Ü., Eczacılık Fakültesi,
Analitik Kimya Anabilim Dalı

İmza

Sınav Jüri Üyeleri (Unvan, Adı, Soyadı)

Dr.Öğr.Üyesi Çağlar Demirbağ

TrakyaÜ., Eczacılık Fakültesi,
Analitik Kimya Anabilim Dalı

Dr.Öğr.Üyesi Ayşen Kurt Cücü

Marmara Ü., Eczacılık Fakültesi,
Analitik Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki jüri kararı Enstitü Yönetim Kurulu’nun 18./09./2019 tarih ve 84 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

F. Arıcıoğlu.

Prof. Dr. Feyza ARICIOĞLU
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

- Sınav evrakları 3 iş günü içinde ıslak imzalı tek kopya halinde Enstitüye teslim edilmelidir.
- Bu form bilgisayar ortamında doldurulacaktır.

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmayla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığı beyan ederim.

Zeynep Demirhan

İmza



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezimin danışmanlığını üstlenen ve her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Gülbin ERDOĞAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Başta Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Dr. Öğr. Üyesi Ayşen Kurt CÜCÜ olmak üzere tüm Analitik Kimya Anabilim Dalı Öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Sadece Yüksek Lisans Tez çalışmalarımda değil tüm hayatım boyunca iyi günümde, kötü günümde ilgi ve desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zeynep Demirhan



Bu tez, Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından SAG-C-YLP-120917-0516 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

BEYAN.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
I. KISALTMALAR VE SİMGELER.....	vii
II. ŞEKİLLER.....	viii
III. TABLOLAR.....	ix
1.ÖZET.....	1
2. ABSTRACT.....	2
3.GİRİŞ VE AMAÇ.....	3
4.GENEL BİLGİLER.....	7
4.1.Havuç ile İlgili Genel Bilgiler.....	7
4.1.1. Havuç yetiştirme koşulları.....	9
4.1.2. Havuç besin değerleri.....	9
4.1.3. Havucun sağlığa faydaları.....	10
4.2. Ağır Metaller.....	11
4.3. Analizi Yapılacak Elementlerin Özellikleri ve Etkileri.....	14
4.3.1. Krom.....	14
4.3.2.Bakır.....	15
4.3.3. Kadmiyum.....	17
4.3.4. Demir.....	18
4.3.5. Alüminyum.....	20
4.3.6. Mangan.....	22
4.3.7. Kurşun.....	24
4.3.8. Potasyum.....	26
4.3.9. Magnezyum.....	27
4.3.10.Kalsiyum.....	29
4.3.11. Çinko.....	31
4.4.Sebze ve Meyvelerde Metal Tayini Çalışmaları.....	34
4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	37
4.5.1. Cihazın bileşenleri.....	39
4.5.1.1. Işık kaynakları.....	40

4.5.1.2.Monokromatörler.....	40
4.5.1.3.Dedektör.....	41
4.5.2.AAS' de numune atomlaştırma teknikleri.....	41
4.5.2.1.Aevli atomlaştırma	41
4.5.2.2.Elektrotermal atomlaştırma (Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi)	43
4.5.2.3.Hidrür yöntemi ile atomlaştırma.....	45
4.5.2.4.Soğuk-Buhar atomlaştırma.....	45
4.5.3.Atomik absorpsiyon spektroskopide karşılaşılan girişimler.....	45
4.5.3.1.Spektral girişimler.....	45
4.5.3.2.Fiziksel girişimler.....	48
4.5.3.3.Kimyasal girişimler.....	49
4.5.3.3.1.Az uçucu bileşiklerin oluşumu.....	49
4.5.3.3.2.Ayrışma dengeleri.....	49
4.5.3.3.3.İyonlaşma dengeleri.....	50
4.5.4.Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde örnek hazırlama yöntemleri.....	50
4.5.4.1.Katı örnek çözünürleştirme yöntemleri.....	51
4.5.4.1.1.Kuru yakma ile çözünürleştirme.....	52
4.5.4.1.2.Yaş yakma ile çözünürleştirme.....	52
4.5.4.1.3.Mikrodalga ile çözünürleştirme.....	53
4.6.İstatiksel Bilgiler.....	54
4.6.1.Ortalama değer.....	54
4.6.2.Orta değer.....	55
4.6.3.Standart sapma.....	55
4.6.4.Standart hata.....	56
4.6.5.Doğruluk.....	56
4.6.6.Kesinlik.....	56
4.6.7.Duyarlılık.....	57
4.6.8.Sinyal/Gürültü oranı.....	57
4.6.9.Geri kazanım.....	57
4.7.Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Kantitatif Analiz.....	57
4.7.1.Kalibrasyon eğrileri.....	58

4.7.2.Standart ilave metodu.....	58
5. GEREÇ ve YÖNTEM.....	59
5.1.Kullanılan Materyaller.....	59
5.2.Atomik Absorpsiyon Cihazının Hazırlanması.....	59
5.3.Stok Standart Çözeltilerinin Hazırlanması.....	60
5.4.Örneklerin Alınması.....	68
5.5.Havuç Örneklerinin Mikrodalga ile Çözünürleştirilmesi.....	69
5.6.Havuç Örneklerinde Elementlerin Tayini.....	70
5.7.Metot Validasyonu.....	71
6. BULGULAR.....	72
7.TARTIŞMA ve SONUÇ.....	80
8. KAYNAKLAR.....	89
9. EKLER.....	101
9.1.Tez Çalışmasından Üretilen Kongre Bildirisi.....	101
10.ÖZGEÇMİŞ.....	102

I. KISALTMALAR VE SİMGELER

A	: Absorbans
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
Al	: Alüminyum
Cr	: Krom
Cd	: Kadmiyum
Cu	: Bakır
Ca	: Kalsiyum
EDTA	: Etilen diamin tetraasetik Asit
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü
FDA	: Gıda ve İlaç İdaresi
Fe	: Demir
GFAAS	: Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
GK	: Geri kazanım
HCL	: Oyuk katot lamba
HNO₃	: Nitrik asit
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
ICP- OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
ICP- MS	: İndüktif Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
K	: Potasyum
LOD	: Tespit limiti
LOQ	: Tayin limiti
Mn	: Mangan
Mg	: Magnezyum
Pb	: Kurşun
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
Zn	: Çinko

II. ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1: Havucun genel yapısı.....	7
Şekil 2: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Genel Şeması.....	39
Şekil 3: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	42
Şekil 4: Grafit fırın kesiti	44
Şekil 5: Mikrodalga özünürleştirme Cihazı.....	54
Şekil 6: Al için kalibrasyon grafiği.....	63
Şekil 7: Ca' a ait kalibrasyon grafiği.....	63
Şekil 8: Cd' a ait kalibrasyon grafiği.....	64
Şekil 9: Cr'a ait kalibrasyon grafiği.....	64
Şekil 10: Cu' a ait kalibrasyon grafiği.....	65
Şekil 11: Fe' e ait kalibrasyon grafiği.....	65
Şekil 12: K' a ait kalibrasyon grafiği.....	66
Şekil 13: Mg' a ait kalibrasyon grafiği.....	66
Şekil 14: Mn' a ait kalibrasyon grafiği.....	67
Şekil 15: Pb' a ait kalibrasyon grafiği.....	67
Şekil 16: Zn' ya ait kalibrasyon grafiği.....	68
Şekil 17: Havuçların temin edildiği Konya ve Ankara illerinin bölge haritası.....	68
Şekil 18: Havuçların temin edildiği Hatay ilinin bölge haritası.....	69
Şekil 19: Mikrodalga özünürleştirme Yöntemi Akış Şeması.....	70
Şekil 20: Örneklerdeki Cu konsantrasyonları.....	74
Şekil 21: Örneklerdeki Zn konsantrasyonları.....	75
Şekil 22: Örneklerdeki Fe konsantrasyonları.....	75
Şekil 23: Örneklerdeki Ca konsantrasyonları.....	76
Şekil 24: Örneklerdeki Cr konsantrasyonları.....	77
Şekil 25: Örneklerdeki Mg konsantrasyonları.....	77
Şekil 26: Örneklerdeki K konsantrasyonları.....	78

III. TABLO LİSTESİ

Tablo 1: Havucun 100 gramı içindeki bileşen değerleri (http://www.turkomp.gov.tr/food-258).....	10
Tablo 2: Farklı ülkelerdeki sebzelerde belirlenmiş olan ağır metallerin limit değerleri (mg/ kg kuru ağırlık) (Qureshi ve ark)	34
Tablo 3: Sebzelerde izin Verilen Maksimum Limit Standart Değerleri (Duressa ve ark).....	37
Tablo 4: Alevlerin Özellikleri (Gündüz 2007).....	43
Tablo 5: Shimadzu AA- 6300 AAS cihazına ait deneysel parametreler.....	60
Tablo 6: Kullanılan Sertifikalı Standart Maddeler.....	61
Tablo 7: Kalibrasyon çözeltilerinin konsantrasyon değerleri.....	62
Tablo 8: Uygulanan mikrodalga parçalama yönteminin parametreleri	70
Tablo 9: Ankara Beypazarı' ndan temin edilen yaş havuç örneklerindeki element miktarları	72
Tablo 10: Hatay Kırıkhan' dan temin edilen yaş havuç örneklerindeki element miktarları	73
Tablo 11: Konya' dan temin edilen yaş havuç örneklerindeki element miktarları...	73
Tablo 12: AAS ile çalışılan metallerde LOD, LOQ, Geri kazanım ve R ² (korelasyon katsayısı) değerleri.....	79

Türkiye’de çeşitli bölgelerde yetiştirilen havuçlardaki (*Daucus carota*) bazı mikro ve makro elementler ile ağır metal düzeylerinin belirlenmesi

Öğrencinin Adı: Zeynep Demirhan

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Gülbin Erdoğan

Anabilim Dalı: Analitik Kimya Anabilim Dalı

1. ÖZET

Amaç: Havuç Türkiye’de ve dünyada geniş çapta üretimi ve tüketimi olan sebzelerden biri olup vitamin ve mineraller açısından zengin bir sebze olup insan bünyesindeki zararlı maddelerin uzaklaştırılmasını sağlayarak kanın temizlenmesi gibi yararlı etkileri olduğu bilinmektedir. Bir kök sebzesi olduğundan insan aktiviteleri ve çeşitli antropojenik kaynaklardan kaynaklanan topraklarda bulunan eser elementleri ve kirletici toksik ağır metalleri bünyesinde biriktirme potansiyeline sahiptir. Bu biriken elementlerin bir kısmı yararlı iken bir kısmı ise toksik olup, bu elementlerin eksikliğinde ve fazlalığında olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada Türkiye’ nin çeşitli bölgelerinde yetiştirilen havuçlarda mikro (Fe, Mn, Zn, Cu), makro (Ca, K, Mg) ve diğer bulunması toksik olabilecek elementlerin (Cr, Cd, Al, Pb) düzeylerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Gereç ve Yöntem: Analiz için kullanılacak olan havuç Türkiye’de üretiminin yapıldığı başlıca iller olan Ankara, Konya ve Hatay’ dan temin edilmiştir. Temin edilen havuç örnekleri mikrodalga çözünürleştirme yöntemi ile çözünürleştirilmiştir. Daha sonra örneklerdeki element içerikleri alevli AAS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar ortalama \pm SD olarak ifade edilmiştir. LOD, LOQ ve % GK değerleri hesaplanarak validasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Bulgular ve Sonuçlar: Sonuçlara göre havuç örneklerindeki metal miktarları TGK ve WHO/FAO’ daki izin verilen limit değerlere bakıldığında Al, Cd, Mn, Pb ve Cr üst limit değerlerin altında bulunmuştur. TGK ve WHO/FAO’ ya göre Fe, Zn, Cu, Ca, K, Mg miktarları da olması gereken limit değerlerin arasındadır. Sonuçlar, metallerin faydalı ve zararlı etkileri dikkate alınarak bakıldığında limitlerin altında ve arasında çıkması insan sağlığı açısından rahatlıkla tüketilebilir olduğunu göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Mikro, Makro, Eser elementler, Havuç, AAS.

Determination of some micro and macro elements and heavy metal levels in carrots (*Daucus carota*) grown in various regions in Turkey

Student: Zeynep Demirhan

Supervisor: Assist. Prof.Dr. Gülbin Erdoğan

Department: Analytical Chemistry Department

2. ABSTRACT

Aim: Carrot is one of the most widely produced and consumed vegetables in Turkey and in the world. It is a vegetable rich in vitamins and minerals. It is known to have beneficial effects, such as cleaning blood, by removing harmful substances from the human body. Since it is a root vegetable, it has the potential to accumulate trace elements and pollutant toxic heavy metals found in soils originating from human activities and various anthropogenic sources. While some of these accumulated elements are beneficial, some of them are toxic and they have negative effects on the deficiency and excess of these elements. In this study, Turkey's carrots grown in various regions, were aimed to determine the level of trace elements in the micro, macro and toxic levels.

Materials and Methods: The carrot to be used for the analysis was obtained from Ankara, Konya and Hatay. Carrot samples were solubilized by microwave solubilization. The element contents in the samples were determined by FAAS. The results were compared according to international standards. Results are given as the average mean \pm SD. LOD, LOQ and % Recovery values were calculated and validation study was performed.

Results and Conclusions: According to the results of carrot samples compared to the amounts of metal in the TGK and WHO/FAO the limit values allowed in, Al, Cd, Mn, Pb and Cr were found to be below the values for upper limit. According to TGK and WHO/FAO Fe, Zn, Cu, Ca, K, Mg amounts are between the required limit values. According to the results, considering the beneficial and harmful effects of metals, the fact that they are below and between the limits shows that they are easily consumable in terms of human health.

Key Words: Micro, Macro, Trace elements, Carrot, AAS.

3. GİRİŞ VE AMAÇ

Anavatanı ülkemiz olan havuç Umbelliferae (Apiaceae) familyasına ait bir kök sebzesidir. Ülke ve bölge ekonomisi, besin değeri ve ticaret açısından önemli olan havuç anadolu insanınca bilinen ve değerlendirilen bir sebzedir (Akça ve ark., 2017). Özellikle Türkiye’de Ankara’da üretimi fazla olan havucu üretimde Konya ve Hatay takip etmektedir.

Ilıman iklim bitkisi olan havuç kısa gün bitkisi olarak da bilinmekte ve az ışık, yüksek toprak nemi ve yüksek sıcaklıklarda en iyi gelişimi göstermektedir (Anonim 2009). Havuç kumlu tınlı topraklar ile organik topraklarda ve tuz oranı az olan ekim alanlarında yüksek verimle elde edilir (Parlak ve ark., 2015). Havucun siyah, mor, turuncu, kırmızı ve beyaz renkleri olup ülkemizde bol miktarda üretilen havuç türü turuncu olanıdır. Havuçlardaki bu renk değişikliği olgunlaşma sırasında köklerinde üretilen antosiyanin ve karotenoid pigmentlerinden ileri gelmektedir (Sing ve ark., 2012).

İki yıllık bir kök bitkisi olan havucun, birinci yılda toprak altında bulunan ve bol miktarda şeker içeren ve tüketilebilen lezzetli kökleriyle beraber sap ve yaprakları, sonraki yılda ise çiçek ve tohumları meydana gelir (Adepoju-Bello ve ark., 2016). Kök kısmının vitamin ve mineral içeriğinin fazla olmasının yanında antioksidan ve biyoaktif bileşikleri içermesi bakımından insanlar tarafından son yıllarda tüketimi artmıştır (Kıracı ve Padem, 2015). Havuç provitamin A maddesinin öncülü olan beta karoteni içermesi sebebiyle son derece önemli olan bir sebze olup, tüketime bağlı olarak insan bünyesinde sindirime yardımcı, görme fonksiyonlarında yararlı, kalp hastalıkları ve damar sertliğine faydalı, vücuttaki zararlı maddeleri uzaklaştırarak kanın temizlenmesine yardımcı olma, bağışıklık sistemini kuvvetlendirerek kansere karşı etkili olma gibi çeşitli faydaları olan bir sebze türüdür (Adepoju-Bello ve ark., 2016).

Son yıllarda sağlıklı yaşam için insanlar, karbonhidrat, protein, vitamin, mineral, çeşitli antioksidan bileşikleri ve makro (Ca, K, Mg gibi) ve mikro (Fe, Mn, Zn, Cu gibi) besin elementlerini içermeleri sebebiyle meyve ve sebzelere yöndikleri için gıdalara bulaşan ve çevre kirliliğine neden olan elementlerin insanlar ve bitkiler

tarafından alımları araştırılmaya konu olmuştur (Roba ve ark., 2016). Bitki ve insan sağlığı için toksik etki oluşturabilecek metallere atık, evsel ve endüstriyel kaynaklı suların arıtılmadan sulama amaçlı kullanılması, endüstriyel faaliyetler, madencilik, imalat sanayi gibi işlemler sonucu çevreye salınım göstermektedir. Çevreye salınan bu ağır metal kirleticiler bitki ve insan sağlığı için risk oluşturur (Çizmecioğlu ve ark., 2003).

Ağır metallere özkütlesi 5 g/cm^3 ' den fazla olan elementler olup 60' dan fazla metal dahil olan ve periyodik cetvelde geçiş metalleri olarak bilinen elementlerdir. Bu metallere yararlı ve yararlı olmayan olarak iki gruba ayrılmıştır. Bir metalin yararlı olması eksikliğinde bitki ve insan bünyesinde bazı metabolik faaliyetlerin aksaması olarak tanımlanırken, yararlı olmayanlar ise besin maddesi olarak bilinen bir işleve sahip olmayan ve fazlalığında toksik etkiler oluşturabilecek metallere (Seven ve ark., 2018; Benavides ve ark., 2005). Yararlı olan elementler makro ve mikro (eser) elementler olarak ikiye ayrılmakta ve Fe, Mn, Zn, Cu gibi elementler bitkinin gelişmesi için az miktarda gerekli olan mikro elementlerken, Ca, K, Mg gibi elementler ise bitkinin gelişmesi için mutlak gerekli olan makro elementlerdir. Cr, Cd, Al ve Pb gibi elementler ise bitki ve insan bünyesinde işlevlerinin tam anlaşamadığı ancak fazla miktarda alındığında toksik etkiler ortaya çıkaran metallere dir.

Makro ve mikro elementler bitki ve insan yaşamı için önemli olan kimyasal elementler olup bunların belirli seviyelerde tüketilmesi gerekir. İhtiyaç duyulan düzeylerde alınmadıklarında makro, mikro ve eser element noksanlığında bazı semptomlar ortaya çıkmaktadır. Aksine fazla alındığında ise olumsuz etkilere neden olmaktadır. Örneğin, gerekli bir mikro element olan çinko (Zn), insanların büyüme ve gelişmesi ve bitkilerdeki bazı metabolik olaylar için gerekli elementtir. Çinkonun insan bünyesinde hücrelerin uyarılmasında, hormonların üretilmesinde ve sinirlerde oluşan kimyasal ve fiziksel değişikliklerin iletilmesinde, genlerin kopyalanmasında, süper oksit dismutase yapısında kritik rol oynayarak bu enzimin katalitik aktivitesini sağlama gibi görevleri vardır. Eksikliğinde ise, büyümenin gecikmesinde, karanlığa adaptasyonda ve tat algılamada anormallikler gibi sorunlar karşımıza çıkmaktadır (<http://www.food-info.net/tr/min/zinc.htm>, Erişim tarihi: 04 Haziran 2019). Bitki

metabolizmasında protein ve karbonhidrat sentezinde, enzimlerin aktivasyonunda, fotosentez olaylarında, solunum ve biyolojik membran stabilitesine katkıları sebebiyle oluşan ürün miktarı ve kalitesi üzerinde önemli rol oynamaktadır (Asri ve Sönmez, 2006). Toksik seviyedeki çinkonun bitkiler tarafından aşırı alımına bağlı olarak bitkinin büyüüp gelişmesi için gerekli olan fosfor gibi makro elementlerin alımını engelleyerek bitki biyokütlesinin azalmasına neden olmaktadır (Qureshi ve ark., 2016).

Yapılan araştırmalara göre bitkiler topraktan ve kullanılan sulama sularından insanlar için toksik etki oluşturabilecek ağır metalleri biriktirebilir. Ve biriken bu ağır metaller uzun yarı ömürlere sahip olduğundan farklı vücut organlarında birikerek istenmeyen yan etkilerin oluşmasına sebep olmaktadır. Ağır metallerin toprakta birikmesi toprak üretkenliliği ve gıda kalitesi ve güvenliği üzerine olduğu kadar besin zinciri vasıtasıyla havyan ve insan sağlığına da büyük ölçüde etkileri bulunmaktadır (Arora ve ark., 2008).

Türkdoğan ve arkadaşları (2002), Doğu Anadolu'da Van yöresinde bulunan toprak, meyve ve sebzelerinde yedi farklı metal (Mn, Zn, Co, Cd, Pb, Ni ve Cu) düzeylerini incelemiş ve sonuçta volkanik bölgede bulunan toprak, meyve ve sebzelerde araştırılan ağır metallerin kansorejen etki edecek miktarda bulunduğunu saptamışlardır.

Arora ve arkadaşları (2008), farklı su kaynakları ile sulanmış sebzelerde demir, mangan, bakır ve çinko seviyelerini araştırmışlardır. Sonuç olarak atık su ile sulanan sebzelerin bazı ağır metalleri içerdiğini ve araştırılan sebzeler arasında ıspanak ve nanede demir ve manganın, havuçta ise bakır ve çinkonun diğer elementlere göre daha yüksek oranda olduğunu bulmuşlardır. Aynı zamanda yetişkinlerin ve çocukların atık su ile sulanan bu sebzeleri önemli miktarda tükettiğini vurgulamakta ve bu metal seviyelerinin Gıda Kodeks Komitesi tarafından önerilen maksimum tolere edilebilir seviyelerin altında olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, atıklardan ve kanalizasyonlardan gelen bu metallerin, sebzelerde ve diğer gıda maddelerinin düzenli olarak izlenmesi, bu metallerin gıda zincirinde aşırı birikmesini önlemek açısından önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Bu alışmada Türkiye’de yetiştirilen havuçlarda mikro (Fe, Mn, Zn ve Cu), makro (Ca, K, Mg) ve ağır metal olan Cr, Cd, Al, Pb gibi toksik etkili elementlerin düzeyleri belirlenerek elde edilen sonuçların uluslararası kuruluşlar tarafından belirlenen limit değerleri ve belirlenen günlük alım limitleri ile karşılaştırılması amaçlanmıştır.



4. GENEL BİLGİLER

4.1. Havuç ile İlgili Genel Bilgiler

Kazık köklü ve iki yıllık otsu bir kültür bitkisi olan havuç, 30-100 cm arasında dikine çıkan bir gövdeye sahiptir. Gövde üstü sert kıllarla örtülü olup çok dallıdır. Yaprakları parçalı, ince, ipliksi ve yumuşak bir dokuda olup çiçekleri ise beyaz veya pembe renkli olup şemsiye görünümündedir (<http://www.ebitki.com/index.php?hq=Daucus%20carota&gr=Latince>, Erişim Tarihi: 27 Temmuz 2019).



Şekil 1: Havucun genel yapısı

Havuç, maydanozgiller (Apiaceae) familyasının en önemli ürünlerinden bir tanesi olup hem üretim alanı hem de pazar değeri açısından dünyadaki en ekonomik on bitkisel ürün arasında yer alan iki yıllık bir kök bitkisidir (Prohens ve Nuez, 2008; Özgen ve ark., 2010; Bystricka ve ark., 2015). Tohumla üretimi yapılan havucun tohumları aromatik olup eski çağlarda uzun yıllar boyunca bitkisel ilaç ve baharat olarak kullanılmıştır (Prohens ve Nuez, 2008). Ülkemizin farklı bölgelerinde yetiştirilen havuçlar farklı isimlerle bilinen bir sebze olup balkamış, gelinparmağı,

yeregeçen, keşür ve pörçüklü bu isimlerden birkaçıdır (<http://www.bilgihanem.com>, Erişim tarihi: 26 Kasım 2018; Özcan ve ark., 2007). Çeşitli hastalıkların ve yaraların tedavisinde kullanılan havuç Orta Doğu ve Türkiye'den Avrupa'ya Uzak Doğu'ya ve ABD' ye götürülmüş olup besin değeri uzun yıllar anlaşılmayan havucun yenilebilir gevrek bir sebze olduğu 10-12. yüzyıllarda fark edilmiş olup genetik gelişimi, ekimi ve evcilleştirilmesi 16. ve 17. yüzyıllara kadar uzun uğraşlara sebep olmuştur. Bu nedenle havuç üretimi ilk olarak küçük çapta aile ve toplum bahçelerinde gerçekleşmiş ve daha sonra tüm dünya ülkelerinde yetiştirilmeye başlanmıştır (Özgen ve ark., 2010; Prohens ve Nuez, 2008).

Havucun anavatanı ülkemiz olup bunun dışında Asya, Avrupa ve Kuzey Afrika kökenli havuç türleri de bulunmaktadır. Mor, beyaz, turuncu, kırmızı, sarı ve siyah havuç en çok tüketilen türleri olup yaklaşık olarak bilinen 60 civarında çeşidi bulunmaktadır. Bu türlerden turuncu olanı en çok Avrupa ve Orta Doğu'da, Hindistan ve Çin'de kırmızı havuç, Orta Doğu'da sarı havuç, beyaz havuç Afganistan, İran ve Pakistan bölgelerinde, Uzak ve Orta Doğu ülkeleri ile Türkiye'de ise mor ve siyah havuç yetişmektedir (<http://www.bilgihanem.com>, Erişim tarihi: 26 Kasım 2018). Havuç çeşitlerinin belirlenmesinde renk yoğunluğu ile beraber çekirdek boyutu, kök şekli önemli olup havuç için kullanılan başlıca kök türleri Nantes, Chantenay, Danvers, Carrot Flakke, Carrot Berlicum, Amsterdam Forcing Carrot, Kuroda Carrot, Emperor olup ülkemizde genellikle nantes havuçları yetiştirilmektedir (Prohens ve Nuez, 2008; Özgen ve ark., 2010). Ülkemizde yetiştirilen havucun % 35 ile % 40'lık kısmı Ankara'da üretilmekte olup burayı Konya ve Hatay takip etmektedir (<http://www.bilgihanem.com>, Erişim tarihi: 6 Ekim 2018).

Havuç sadece ülkemizde kış sebzesi olarak algılanıp üretimi kış mevsiminde yapılıp tüketilirken dünya ülkelerinde hem kış hem de yaz mevsimlerinde üretimi yapılıp tüketimi gerçekleşen bir sebzedir (Özgen ve ark., 2010). Havuç içerdiği antioksidan bileşikler, vitamin ve mineraller sayesinde insan sağlığı açısından önemli bir sebze olup bunun dışında içerdiği bioaktivite bileşiklerinin yararlı etkilerinden dolayı tüketici sağlığı için önemli bir sebze olup çiğ veya pişirilerek tüketilir (Bystricka ve ark., 2015).

4.1.1. Havuç yetiştirme koşulları

Havuç, ılıman serin iklimlerin bitkisi olup çimlenme sonrasındaki erken dönemlerde soğuklara karşı dayanıklıdır (Anonim 2009). En iyi gelişmeyi az ışık, yüksek toprak nemi ve serin iklimlerin olduğu yerlerde göstermektedir (Sarı ve Paksoy, 2004). Yetişmesinde yağış ve nemin olumlu etkisi olsa da sürekli olarak yağış alması verimin azalmasına neden olmaktadır (<https://www.turktob.org.tr>, Erişim tarihi: 6 Ekim 2018). Havuç retiminde en önemli iklim etmeni sıcaklık olup bitkinin gelişmesinin yanı sıra renk ve kökün şekli üzerine etki göstermektedir (Sarı ve Paksoy, 2004). Havuç gelişimi ve özellikle turuncu renk oluşumunda etkili olan optimum sıcaklık sınırları 15°C–20°C’ dir (<https://www.tarimziraat.com>, Erişim Tarihi: 14 Ekim 2018). Bu optimum sıcaklık sınırları altındaki sıcaklıklarda verim kaybının yanında açık renk ve daha uzun havuçlar elde edilirken üstündeki sıcaklıklarda ise boyu kısa havuç türleri elde edilmektedir (Anonim 2009).

Havuç yapısında iklim şartlarının önemi kadar havucun yetiştirildiği toprağın yapısı da önemlidir. Derin gevşek bünyeli geçirgen organik maddelerce zengin, yeterli miktarda kireç içeren kumlu-tınlı veya tınlı-kumlu toprakların tercih edilmesi yetiştirilen havuç köklerinin düzgün şekilli ve düzgün yüzeyli olmasına olanak sağlamaktadır. Ağır topraklar, taş ve kesekli topraklarda yetiştirilen havuçların yapısı küçük ve kısa köklü olup köklerde çatallaşma, kök yüzeyinde saçak kök oluşmasına, büzüşmeye ve havuçların u kısımlarında eğilmeye sebebiyet vermektedir (Anonim 2016).

4.1.2. Havucun besin değerleri

Havucun nem içeriği % 86 ile % 89 arasında değişmekte olup bol miktarda A vitaminiyle birlikte B1 (tiamin), B2 (riboflavin), B3 (niasin), D, E, C, vitaminleriyle, Ca, Fe, Na, K, Mg, Cu, Zn, gibi mineraller ve likopen, karoten ve fosfor içermektedir. Aynı zamanda fenoller ve polifenoller gibi antioksidan, antimutagenik ve antitmor etkili bileşiklerin yanı sıra poliasetilen ve izokumarin gibi biyoaktif bileşiklerde bulundurmaktadır. Bunun yanı sıra karbonhidrat ve lif oranı da yüksek bir kök bitkisidir (Kwiatkowski ve ark., 2015).

Tablo 1: Havucun 100 gramı içindeki bileşen değerleri (<http://www.turkomp.gov.tr/food-258>, Erişim Tarihi: 4 Haziran 2019)

Bileşen	Birim	Ortalama	Minimum	Maksimin
Su	G	89,07	88,28	90,20
Demir, Fe	Mg	0,13	0,06	0,20
Fosfor, P	Mg	26	15	38
Kalsiyum, Ca	Mg	34	32	38
Magnezyum, Mg	Mg	20	17	25
Potasyum, K	Mg	279	239	325
Sodyum, Na	Mg	52	31	76
Çinko, Zn	Mg	0,15	0,09	0,20
C vitamini	Mg	5,2	3,1	8,0
Tiamin	Mg	0,036	0,029	0,042
Riboflavin	Mg	0,026	0,019	0,032
Niasin	Mg	0,980	0,838	1,195
A vitamini	RE	624	386	829
Beta- karoten	µg	7493	4627	9947

4.1.3. Havucun sağlığa faydaları

İnce bağırsakta A vitaminine dönüştürülen beta karoten güçlü bir antioksidan olmasının yanı sıra aynı zamanda vücutta yer alan serbest radikal dengesinin korunmasına katkıda bulunur. Havucun renginin oluşmasında görevli olan beta karoten aynı zamanda kanser, kalp hastalıkları da dahil birçok hastalığın oluşmasına sebep olan oksidatif strese karşı vücudu korur. Kalp krizi ve felç geçirme riskini azaltır. Bunun dışında A vitaminine dönüştürüldüğünde yaşlılıktan kaynaklı görme bozukluklarına ve göz kuruluğuna iyi gelmektedir. Lif kaynağı bakımından zengin olması nedeniyle sindirim sisteminin düzgün çalışmasını sağlayarak kabızlık problemlerini önler, kötü kolesterolü düşürürken iyi kolesterolü yükseltir. Ayrıca içerdiği vitaminler (A, B, C, E) ile Fe, Cu ve Zn gibi mineraller açısından zengin olan havuç bağışıklığı güçlendirerek vücudu enfeksiyonlara karşı korur. Bunun dışında kanı temizler, vücudun asit dengesinin korunmasına yardımcı olur. İçerdiği

potasyum sayesinde yüksek tansiyona neden olan sodyumu dengeler, beynin normal fonksiyonlarının devam etmesine, kan şekerinin düşürülmesine ve kas kramplarının önlenmesinde etkili olduğu görülmüştür (Sarı, 2017; <https://www.organicfacts.net>, Erişim Tarihi: 14 Ekim 2018).

4.2. Ağır Metaller

Ağır metaller, periyodik tablonun “geçiş metalleri” olarak isimlendirilen fiziksel olarak özkütlesi 5 g/cm^3 den fazla olan kontaminasyon, potansiyel toksisite veya ekolojik toksisiteye neden olan metaller veya yarı metaller olarak tanımlanan metallerdir (Seven ve ark., 2018). Sağlıkta ise atomik kütlelerine bakılmaksızın toksik özellik gösteren metaller şeklinde tanımlanmaktadır (Özbolat ve Tuli, 2016). Bu grupta kurşun, kadmiyum, krom, çinko, alüminyum, bakır, mangan, demir gibi elementleri içeren 60’den fazla metal bulunmaktadır (Ayhan ve ark., 2006).

Ağır metaller toprak bünyesinde, toprak taneciklerinin elektriksel yüklerine bağlı olarak değişmekte ve buna bağlı olarak metaller, tuzlar, adsorbe edilmiş organik ve anorganik yüzeylerde, organik madde içerisinde, toprağın tüm katmanlarında, silikatlarla birlikte sabit halde veya demir ve mangan oksitler ile beraber bileşikler halinde bulunabilmektedir. Bu bulunma durumlarına bağlı olarak çeşitli yollarla ekosistemin toprak, su ve hava gibi ortamlarında biriken bu metaller canlı tüm organizmalar için toksik etki oluşturmaktadır (Türkmen ve ark., 2016; Bolat ve Kara, 2017).

Birikim gösteren bu metallerin bir kısmı insan ve bitki için mutlak gerekli olmayıp yüksek konsantrasyonlarda toksik etki gösterirken, bazıları ise insan ve bitkiler için normal metabolizma ve yaşamsal faaliyetlerin sürdürülmesi için mutlak gerekli olup bu elementlere “iz (mikro)” veya “eser” elementler denilmektedir (Özmen ve Aksu, 2012). Bunun dışında bitkilerin büyüüp gelişebilmesi için mutlak gerekli olan diğer grup elementler ise makro elementler olarak adlandırılmaktadır (<https://www.sorhocam.com>, Erişim tarihi: 18 Aralık 2018). Makro ve mikro (eser) element olarak adlandırılan bu elementler her ne kadar bitki ve hayvanlar için gerekli olsa da kabul edilebilir sınırların üzerine çıktığında toksik etki göstererek canlılar

için çeşitli sağlık problemlerine neden olmaktadır (Ayhan ve ark., 2006; Yıldız ve Şekeroğlu, 2013).

Sanayileşmenin hızla artmasına bağlı olarak gelişen modern tarıma paralel olarak ekim alanlarında zirai ilaçların kullanılması, kimyasal gübre kullanımı, sulama amaçlı nehir, atık ve kanal sularının kullanılması gibi insan aktiviteleri sonucu ekosistemin belirli katmanlarında birikim gösteren ağır metaller tüm canlı organizmaların yaşamını tehdit eden düzeylerde ortamda birikmesine neden olmaktadır (Akyıldız ve Karataş, 2018). Bunların yanı sıra ağır metallerin toprak yüzeyinde yayılmasını sağlayan etmenlerin arasında endüstriyel aktiviteler, motorlu araçların egzozlarından çıkan dumanlar, maden ocakları ve kuruluşları, volkanik faaliyetlerde neden olmaktadır (Türkmen ve ark., 2016).

Yapılan araştırmalar sonucunda ağır metallerin ekosistemin primer üreticileri konumundaki bitkiler üzerinde olumsuz etkileri gözlenmiştir. Genel olarak biyolojik olarak parçalanamayan, yarı ömürlü olan ve farklı vücut organlarında birikme potansiyeline sahip olan ağır metaller bitki ve insan bünyesinde istenmeyen yan etkilere neden olabilirler (Stasinou ve Zabetakis, 2013). Bu yan etkiler alınan konsantrasyon miktarının yanı sıra alınan metal iyonunun yapısına, çözünürlüklerine, kimyasal yapısına, redoks ve kompleks oluşturma kabiliyetine, vücuda alınış biçimine, ortamda bulunma çokluğuna ve ortamın pH'ına bağlı olarak değişmektedir.

Bitkiler yapıları gereği yetiştikleri ortamlardan kök, sap ve yaprakları aracılığıyla ortamda bulunan büyüyen gelişebilmeleri için gerekli olan metaller ile iyon haldeki metalleri bünyelerinde biriktirip bunun yanı sıra ortamda karbonat, oksit, silikat ve sülfür bileşikleri şeklinde bulunan ağır metalleri de bünyelerinde toplamaktadır (Bakar ve Baba, 2009). Biriken bu metaller kabul edilebilir seviyeleri aştığında toksik düzeyde çözünürlüğe sebep olabileceği gibi bitkilerin büyümesi ve gelişmesi için gerekli olan elementlerin çözünürlüğünü ve alımını etkilemekte ve bitki gelişimi için gerekli olan enzimlerin yapısına katılarak olumsuz etkilere sebebiyet vermektedir (Güzel ve ark., 2008).

Sebze ve meyveler insan vücudunun sağlıklı bir yaşam sürdürebilmesi için temel besin bileşenlerinin haricinde mineral, vitamin, karotenoid ve polifenoller gibi antioksidan bileşikler içeren bir dizi mikro besin sağlamaktadır (Sing ve ark., 2012). Mikro, makro ve ağır metaller insan bünyesine tükettiği su, hayvansal ve bitkisel besinler ve hava yoluyla girmektedirler (Türkmen ve ark., 2016). Besinler için en büyük kirletici olan ağır metaller bitki bünyesine adsorpsiyon, kimyasal reaksiyon ve toprağın iyon değişimi sonucu tutulmaktadır (Güzel ve ark., 2008). Tutulan bu ağır metallerin bir kısmı bitki besin maddesi olarak adlandırılan makro elementleri içerirken bir kısmı da bitkilerin az miktarda ihtiyaç duyduğu mikro elementleri içermektedir. Bitkinin çeşidi, yaşı, kök gelişmesi, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, toprak bünyesinde yer alan yararlı elementlerin cins ve seviyeleri, uygulanan tarımsal prosesler, hava koşulları gibi birçok faktör alınan bu bitki besin madde miktarları üzerinde etkilidir (Bolat ve Kara, 2017; Verma ve ark., 2007).

Ağır metallerin toksik düzeyle alınmaları sonucunda bitki ve insan vücudu üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Bitki bünyesinde biriken metaller gerekli olsun veya olmasın kabul edilebilir seviyeleri aştığında bitki fizyolojisinde genel olarak terleme ve gaz hareketlerinde görev alan stoma hareketleri, su alımı, fotosentez, enzim aktivitesi, çimlenme, protein sentezi, membran stabilitesi, hormonal denge gibi olayların aksamasına sebep olmaktadır. Bu metallerle kirlenmiş bitkilerin tüketimine bağlı olarak insan bünyesine giren metallerin eser miktarda bile olsa dışarıya atılımı çok yavaş olduğundan zamanla vücudun çeşitli organlarında birikmesi sonucu tehlikeli dozlara ulaşmaktadır. Tehlikeli dozlara ulaştığında DNA hasarı, oksidatif stresin artması sonucu oksidatif protein yıkımına, mitokondri hasarına neden olur. Aynı zamanda ülseratif kolit, crohn hastalığı ve romatizma gibi otoimmün bozukluklar, böbrek rahatsızlığı, alerji, egzama gibi organik hastalıklar, depresyon, migren, parkinson hastalığı gibi nörolojik bozukluklara, çeşitli kardiyovasküler hastalıklar ve kanser gibi hastalıklara neden olmaktadır (Roba ve ark., 2016; Özbolat ve Tuli, 2016).

4.3 Analizi Yapılacak Elementlerin Özellikleri ve Etkileri

4.3.1. Krom

Krom periyodik cetvelin 6B grubunda bulunan Cr sembolü ile gösterilen bir element olup atom numarası 24, atom kütlesi 52.01 g/mol, özkütlesi 7.20 g/cm³, erime noktası 1890 °C ve kaynama noktası 2480 °C olan bir metaldir. 1797 yılında Fransız Kimyager Louis-Nicolas Vauquelin tarafından bir kurşun filizinin içerisinde kroma rastlamasıyla keşfedilmiştir (<https://www.makaleler.com>, Erişim tarihi: 16 Şubat 2019). Mavimsi beyaz renkli sert bir metaldir. Nemli havada okside olmadığı gibi yüksek sıcaklıklarda bile az okside olmaktadır. Bu özelliğinden dolayı en çok elektrolitik kaplama, kromlama tekniğinde ve alaşım elde edilmede kullanılmaktadır (Ün, 1968).

Krom aktif bir metal olduğundan doğada serbest halde bulunmaz ancak dağılmış halde ve az miktarda başka elementlerle bileşikler halinde bulunmaktadır (www.nkfu.com, Erişim tarihi: 16 Şubat 2019). Genellikle kayalarda, hayvanlarda, bitkilerde, toprakta, volkanik tozlarda ve gazlarda rastlanılan kromun çok çeşitli formları bulunmaktadır. Kromun en bilinen formları Cr⁺², Cr⁺³ (trivalent) ve Cr⁺⁶ (hegzavalent) şeklindedir. Krom ihtiva eden minerallerin yükseltgenmesi ve fosil yakıtların, ağaç ve kâğıt ürünlerinin yakılması sonucu oluşan Cr⁺⁶ iyonu, doğada bol miktarda bulunan ve en kararlı iyon yapısı olan üç değerlikli krom iyonundan daha toksik özellik göstermektedir (Daş ve ark., 2012).

Toprakta kabul edilebilir krom düzeyi 5-100 mg/kg oranında bulunmaktadır. Ancak bitkiler için kuru madde miktarında 100 mg/kg oranında bulunması durumunda toksik etki oluşturduğu gözlemlenmiştir (Seven ve ark., 2018). Toksik düzeyde ortamda birikmesi doğal ve antropojenik kaynaklardan salındığı gibi metal işleme, tabakhane tesisleri, kromat üretim tesisleri gibi endüstriyel kaynaklı salınımlar sonucu gerçekleşmektedir. Bu yollarla biriken kromun bitki bünyesinde hareketi sınırlı olup bitkiler için gerekli olan iz elementlerden değildir. Aşırı krom alımına bağlı olarak bitki fizyolojisinde gerçekleşen enzimatik faaliyetleri inhibe ederek yaprak, kök gelişimi gibi olaylarda bozukluklara sebebiyet vermektedir (Ding ve ark., 2014). Krom, amilaz enziminin aktivitesini ve embriyoya şeker aktarımını

azaltması ve proteaz enziminin hareketliliğini artırması sonucu bitkinin tohum çimlenmesini etkilemektedir. Ayrıca toprakta bulunan bitki besin maddelerinin alımını ve su alımını azaltarak kök hücrelerinin bölünme ve uzamasını engelleyip bitkinin büyüme ve gelişmesini engellemektedir (Asri ve Sönmez, 2006; Shanker ve ark., 2005).

Günlük krom alımı 30 ile 200 µg arasında olup insan vücudunda insulin hareketine yardımcı olarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkilemektedir. Canlı vücudunda krom eksikliğine bağlı olarak şeker hastalığı ortaya çıkmakta ve kurşun toksisitesini artırmaktadır. Aşırı miktarda solunum yoluyla alınan krom burun akmasına, kanamasına ve kaşınmasına, üst solunum yollarında delinme ve astım krizlerine sebebiyet vermektedir. Bunların yanı sıra düşük seviyelerde krom maruziyetinde bile deride tahrişler ve ülser oluşmasına neden olurken, uzun süreli maruziyette karaciğer ve böbrek hasarına sebebiyet vermeye beraber kan dolaşım sisteminin ve sinir dokularının tahribine neden olmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2009).

4.3.2. Bakır

Bakır periyodik cetvelin 1B grubunda bulunan Cu sembolü ile gösterilen bir element olup atom numarası 29, atom kütlesi 63.54 g/mol, özkütlesi 8.93 g/cm³, erime noktası 1083 °C ve kaynama noktası 2336 °C olan bir metaldir (Ün, 1968). Tarih öncesi kullanımı çok yaygın olan bakır metali Kıbrıs Adası'nda yer aldığından Latince bakır anlamına gelen 'cuprum' adıyla bilinmektedir. Kullanımı M.Ö 8000 yıllarından beri bilinen bakır kırmızı renkli bir metal olup nispeten yumuşak olmasından dolayı kolayca dövülebilen ve işlenebilen bir metaldir. Doğadan metalik olarak elde edilebilen bakır elementi aynı zamanda ısıyı ve elektriği iyi iletmesinden dolayı elektrik sanayi ve mutfak eşyaları yapımında kullanılmaktadır (Ethem, 1974).

Aktif bir metal olmadığından dolayı doğada sabit olarak bulunduğu gibi oksitli ve sülfürlü mineral bileşikleri biçiminde de bulunmaktadır. Doğada rastlanan en bilindik sülfürlü mineralleri; kalkosit, kalkopirit, bornit, raedit, enarjit, kovelit iken oksitli mineralleri; malahit, kuprit ve brokantit'dir (www.nkfu.com, Erişim tarihi: 24 Şubat 2019).

Biyolojik olarak bitkiler ve hayvanlar için gerekli olan mikro elementlerden olan bakır bitki dokularında genellikle kuru madde ağırlığında 1 ile 25 mg/kg aralığında iken insan vücudunda toplamda 150 mg civarında olup önerilen günlük tüketim miktarı 1,5–3 mg arasındadır. Bu miktarları aştığında hem insan hem de bitkiler için toksik özellik göstermekte ve çeşitli sorunlara neden olmakla beraber eksikliğinde de bazı problemlere neden olmaktadır (Audu ve Lawal, 2006). Ortamda bakır birikimi bakır madenciliğinden, atık dökümü, evsel atık sularının çevreye bırakılması, fosil yakıt ve atıkların yanması gibi insan faaliyetlerinin yanı sıra orman yangınları ve bozulan bitki örtüsü gibi doğal kaynaklardan, pestisid kullanımından ve kanalizasyon atıklarının gübre olarak değerlendirilmesinden kaynaklanmaktadır (ATDRS 2004). Bitki bünyesinde klorofil üretimi, solunum, enzim aktivasyonu, karbonhidrat ve lipid metabolizmasında rol alan bakır aynı zamanda bitkinin hastalıklara karşı direncini artırmada ve bitkinin neminin kontrol edilmesinde de gerekli bir element olup aşırı miktarda alınmasına bağlı olarak toksisite ilk olarak bitkinin kök sistemlerinde açığa çıkmaktadır (Saltan ve Canbay, 2015; Bolat ve Kara, 2017). Bunun yanı sıra protein sentezi, fotosentez, solunum, iyon alımı ve hücre membran dayanıklılığı gibi biyokimyasal olayların aksamasına, bitki için gerekli olan demir elementinin alınımının güçleşmesine neden olmaktadır. Eksikliğinde ise bitkide kloroz, bodur gelişme, geç olgunlaşma, kahve renk lekeler, mantar hastalıklarına karşı dirençsizlik görülmektedir (Yadav, 2010).

İnsan bünyesinde birçok enzimin yapısında kofaktör olarak görev yapan bakır kabul edilebilir uygun limitlerde olması koşuluyla bulunması gerekli elementlerden bir tanesidir. Her ne kadar belirli konsantrasyonlarda gerekli olsa da eksikliğinde veya aşırı miktarda alınmasına bağlı olarak insan bünyesinde çeşitli sorunlara neden olmaktadır. İnsanlarda bakır eksikliğinde normositik anemi, hipokromik anemi, lökopeni, sinir sistemi dejenerasyonu, saç ve deride pigment bozuklukları, osteoporoz ve ikincil beslenme bozukluklarına neden olmaktadır (Kawada ve ark., 2002). Öte yandan bakıra maruz kalmış sebze ve meyvelerin tüketimine bağlı olarak gastrointestinal sistemden kan dolaşımına katılarak akciğerlerde birikim göstererek pulmoner fibrosiz gibi hastalıklara neden olmakta ve bunun dışında Wilson hastalığı, burun, ağız ve gözlerde tahriş, baş ağrısı, baş dönmesi, bulantı, mide krampları, ishal,

karaciğer ve böbrek hasarına ve hatta ölümlere sebebiyet vermektedir (ATDRS 2004, Erdoğan ve ark., 2005; Boamponsem ve ark., 2012).

4.3.3. Kadmiyum

Kadmiyum periyodik cetvelin 2B grubunda bulunan Cd sembolü ile gösterilen element olup atom numarası 48, atom kütlesi 112,41 g/mol, özkütlesi 8,65 g/cm³, erime noktası 321 °C ve kaynama noktası 767 °C olan bir metaldir. 1800' lü yılların başında Almanya-Hannover'de bazı eczacıların çinko karbonatı ısıtmaları sonucu oluşan elementin belli bir süre sonra renksizleştiğini fark etmeleri sonucunda 1817 yılında kimyager Friedrich Stromeyer bu maddenin renksizleşme sebebinin araştırılması amacıyla bu maddeyi kahverengi bir oksit olarak ayırıp karbon kılıfı ile ısıtarak gümüş beyazlığında bir metal elde etmesi sonucu kadmiyumu keşfetmiştir. Kadmiyum hegzagonal sistemde kristalleşen, yumuşak, gümüş beyazlığında, işlenebilir bir metal olup genellikle bileşiklerinde +2 değerlikli halde bulunan bir metaldir. Sürtünmeye ve oksidasyona karşı direnci ve elektropozitifliği yüksek olmasına rağmen nemli havada yavaş yavaş okside olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı en çok elektrolitik kaplama, yatak metali ve lehimler elde edilmede kullanılmaktadır (Ün, 1968).

Doğada saf olarak bulunmayan kadmiyum genellikle kadmiyum sülfat ve sülfid, kadmiyum oksit, kadmiyum klorür şeklinde ve minerallerinde çinko ile beraber bulunmaktadır. En çok bilinen kadmiyum minerali grinokit (CdS) olup çok az miktarda sfalerit mineralinde de kadmiyum bulunmaktadır (www.makaleler.com, Erişim tarihi:21 Mart 2019).

Bitki ve insan için gerekli olmayan kadmiyum elementi ekosistemde en tehlikeli ağır metal kirleticilerden bir tanesidir (Zheng ve ark., 2008). Dünya sağlık örgütü sebzeler için kabul edilebilir sınır değerini 0,1 mg/kg olarak belirlemiştir (Massadeh ve ark., 2011). Kadmiyum endüstriyel faaliyetler, fosforlu gübrelerin üretimi ve kullanımı, lağım atıkları, sigara dumanları, boya ve plastik katkı ürünleri aracılığıyla ortamda birikim göstermektedir. Kadmiyumun suda çözünürlüğü kolay olduğundan bitki kökleri ve yaprakları tarafından kolayca nüfuz edilerek birikim göstermektedir. Kadmiyumun toprak-bitki sistemindeki mobilitesi yüksek olduğundan kolayca besin

zincirine dahil olabilmekte ve bunun sonucunda bitki, insan ve hayvanlar için potansiyel sağlık problemlerine sebep olmaktadır (Ogut ve ark., 2010; Roba ve ark., 2016). Bitkilerin kadmiyumu bulunduğu ortamdan alması organik madde, ortamın pH'ı, redoks potansiyeli, sıcaklık, toprakta bulunan konsantrasyonuna ve biyoyararlanımına bağlıdır. Buna bağlı olarak çok düşük konsantrasyonlarda bile alınsa bitki bünyesinde azot ve karbonhidrat metabolizmalarını değiştirmesi, protein sentezi, nitrat redüktaz enzim aktivasyonu, fotosentez ve klorofil sentezi gibi birçok biyokimyasal olayların bozulması sonucu bitkinin fizyolojik değişikliğe uğramasına neden olmaktadır. Aynı zamanda bitkinin stoma açıklığını, terleme olaylarını da olumsuz yönde etkilemektedir. Bunları yanı sıra kloroz, yapraklarda kıvrılma ve bitki boyunda bodurluk, köklerde yaşlanmaya neden olmakta ve ortamda bitki için gerekli olan Ca, Mg, P ve K gibi minerallerin alımını ve su taşınmasını da etkilemektedir (Benavides ve ark., 2005).

İnsanların kadmiyuma maruz kalma yollarından ilki sigara dumanını solunması yoluyla gerçekleşirken diğer birikme yolu ise kadmiyuma maruz kalmış bitkilerin tüketimine bağlı olarak insan vücudunda uzun süreli birikim olması sonucu kadmiyum konsantrasyonunda artışa sebep olabilir. Bu yollarla vücuda alınan kadmiyum kan yoluyla karaciğerlere taşınır ve burada karmaşık koordinasyon bileşiği oluşturmak için proteinlerle birleşerek böbreklere taşınır ve buradaki mekanizmaları inhibe ederek yararlı proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına neden olarak böbrek rahatsızlıklarına neden olmaktadır. Bunların yanı sıra prostat kanseri, yumurtalık kanseri, kemik kırılması, DNA hasarı, kardiyovasküler bozukluklar, merkezi sinir sistemi bozuklukları gibi birçok hastalığa neden olmaktadır (www.food-info.net, Erişim Tarihi: 06 Mayıs 2019; Türkdöğan ve ark., 2002).

4.3.4. Demir

Demir periyodik cetvelin 8B grubunda bulunan Fe sembolü ile gösterilen element olup atom numarası 26, atom kütlesi 55.58 g/mol, özkütlesi 7.86 g/cm³, erime sıcaklığı 1535°C ve kaynama sıcaklığı 3000 °C olan bir metaldir. Gümüş beyazı rengine, yumuşak, kolayca şekil verilebilir bir metal olup üç allotropik kristal şekli ve hafif manyetik özellik göstermektedir. Bilinen dört sabit izotopu olup

bunlar; ⁵⁴Fe, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe, ⁵⁸Fe' dir. Demirin +2'den +7'ye kadar değerliklerinin olmasına karşın doğada en çok rastlanılan değerlikleri +2 ve +3 değerlikli olanlarıdır. Kuru havada kararlı yapıda iken nemli havada kolayca oksitlenirler. Bu sebepten dolayı korozyona karşı dayanıksızdırlar (Ün, 1968).

Doğada serbest halde bulunmamasına karşın yerkabuğunda bol miktarda bulunan ve alüminyumdan sonra gelen ikinci metaldir. Yerkabuğunun % 5 'ini oluşturan demir doğada genellikle oksitli filizleri şeklinde bulunur ve başlıca demir mineralleri; hematit, götit, magnetit, limonit ve siderittir (www.nkfu.com, Erişim Tarihi: 06 Mayıs 2019).

Bitkiler ve insanlar için gerekli mikro besin elementlerinden biri olan demir uygun miktarlarda alındığında hem bitkiler için hem de insan ve hayvan sağlığı için önemli bir elementtir. Demirin bitkiler tarafından absorpsiyonu toprak, iklim ve bitki yetiştirme basamaklarına bağlı olarak değişim göstermekte normal bir bitki dokusunun kabul edilebilir demir içeriği taze ağırlığında 20-200 mg/kg iken insan vücudunda yaklaşık 4-5 gr demir bulunurken günlük alınması gereken miktar ise 8-11 mg/gün'dür (Bakırcıoğlu, 2009; Audu ve Lawal, 2006). Demir bitkilerde solunum ve fotosentez gibi önemli biyolojik olayların yapısında önemli rol oynar. Aynı zamanda katalaz, peroksidaz ve sitokrom oksidaz gibi enzimlerin aktivitesi ve klorofil sentezi için gerekli bir mikro besin elementidir. Toprakta demir miktarının fazla olmasına karşın kurak ve yarı kurak bölgelerdeki toprakların aşırı miktarda kireç ihtiva etmesi, yüksek pH' lara sahip olması, uzun süreli sulama, aşırı yağışlar ve su basması olayları sonucu demir eksikliği ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda bitkilerde yeterli miktarda demir alamamasına bağlı olarak kloroz, büyümede yavaşlama, yapraklarda ve yaprak damarlarında sararma, fotosentez oranında ve klorofil sentezinde azalmalara neden olmaktadır (Özyürek, 2016; Bolat ve Kara, 2017). Fazlalığına bağlı olarak ise bitki tarafından bakır, çinko, magnezyum ve mangan absorpsiyonu azalmasına neden olmaktadır.

İnsan vücudunda sentez edilemeyen demir insan bünyesinde görev alan protein ve enzimlerin yapısına katılmaktadır. Demir canlı organizmalarda özellikle kırmızı kan hücrelerin yapısında yer alan hemoglobinin fonksiyonel bir parçası olması sebebiyle önemlidir. Aynı zamanda kas dokularında demir ve oksijen bağlayan

protein olan miyoglobinin fonksiyonel bir parçası olmasının yanı sıra şeker ve nişastadan sağlanan enerjiyi faydalı hale getiren suksinat dehidrogenaz gibi enzimlerin yapısında da bulunması bakımından önemlidir (Keser, 2008). Eksik demir alımına bağlı olarak görülen ilk hastalık kansızlık yani anemidir. Buna bağlı olarak vücutta yorgunluk, bitkinlik, halsizlik, bağışıklık sistemine etki ederek hastalıklara karşı dirençte azalma, kalp atışında ve solunum hızında yükselmelere, oksijenin hücrelere taşınmasında aksaklıklara, konsantrasyon kaybına ve bazı psikolojik belirtilere neden olmaktadır. Öte yandan kabul edilebilir seviyelerin üzerinde alındığında karaciğerde siroza, pankreasta fibrosise neden olmakta, şeker hastalığına ve kalp rahatsızlıklarına sebep olmaktadır. Ayrıca mide bağırsak kanalına zarar vererek vücudun gereğinden fazla demiri emmesine yol açabilir, sindirim sisteminde yer alan hücrelere zarar verebilir ve kan dolaşım sistemine geçebilir. Dolaşım sistemine geçtikten sonra kalp, karaciğer ve diğer organların hücrelerine zarar vermeye başlar. Tüm bunlar, uzun süreli organ hasarlarına veya gereğinden fazla alımlara bağlı olarak ölümlere sebep olabilir (www.food-info.net, Erişim Tarihi: 07 Mayıs 2019; İsmail ve ark., 2011).

4.3.5. Alüminyum

Alüminyum periyodik cetvelin 3A grubunda bulunan Al sembolü ile gösterilen bir element olup atom numarası 13, atom kütlesi 26,98 g/mol, özkütlesi 2,702 g/cm³, erime sıcaklığı 659,7 °C ve kaynama sıcaklığı 2057 °C olan bir metaldir (Ün, 1968). 1825 yılında Danimarkalı kimyager ve fizikçi Hans Christian Orsted tarafından alüminyum klorid ve potasyum amalgamından oluşturduğu alüminyum amalgamını ısıtarak indirgenmiş basınç altında alüminyum saf olarak elde etmeyi başarmıştır. 1827 yılında Alman kimyacı potasyumu indirgeyici olarak kullanıp toz alüminyum ve 1845 yılında da küçük yumrular halinde Al elde etmeyi ve buna bağlı olarak bazı özelliklerini keşfetmeyi başarmıştır (www.makaleler.com, Erişim Tarihi: 8 Mayıs 2019). Alüminyum gümüş beyazı, gri ve parlak bir metal olup ısı ve elektrik iletkenliği yüksek manyetik özellik göstermez, ışığı ve radial enerjiyi iyi yansıtır. Nemli havada koruyucu oksit tabakası ile kaplanarak donuklaşan Al, kolay işlenebilir, çekilebilir ve dövülebilir bir metaldir. Hafif oluşu ve sağlam alaşımlar

oluşturması sebebiyle uçak, demiryolu, gemi yapımı endüstrisinde çokça kullanılmaktadır (www.enerjiportali.com, Erişim Tarihi: 8 Mayıs 2019).

Yer kabuğunun %8 'ini oluşturan alüminyum en bol bulunan element olup doğal kayaların ayrışması ve volkanik aktiviteler sonucu doğaya salınmaktadır. Ayrıca Al cevherlerinin madenciliği ve işlenmesi, alüminyum alaşımlarının ve bileşiklerinin üretilmesi, kömürle çalışan elektrik santrallerinden ve yakma tesislerinden çıkan dumanlarla da alüminyum çevreye salınmaktadır. Bu yollarla çevreye giriş yapan alüminyum doğada serbest halde bulunmaz daha çok florür, sülfat ve fosfat gibi anyonlarla kompleks bileşikler halinde ve silikat, oksit ve hidroksit formları bulunmaktadır. Toprakta bulunan alüminyum düzeyi ve taşınması, alüminyum ile organik kompleksler oluşturabilecek bileşiklerin miktarına ve pH'sına bağlıdır. Toprakta birikim yapmış olan alüminyum bozunmaya uğramaz, sadece formunu değiştirerek ve partiküller halinde ayrışarak toprağa giriş yapar. Toprakta çökmüş olan alüminyum asit yağmurlarının etkisiyle çözünür ve yer altı sularında birikim gösterir. Bu şekilde hem toprakta hem de yer altı sularında birikim gösteren alüminyum bileşiklerinin bitkiler tarafından kökler aracılığıyla fazlaca miktarda alımı gerçekleşmektedir (ATDRS 2008, Yavuz ve ark., 2013).

Doğada en bol bulunan element olmasına rağmen eksikliğinde herhangi bir sorun oluşmazken fazlalığında toksik özelliklere sebebiyet vermektedir. Bitkiler tarafından fazla miktarda alınan alüminyum kök uçlarında bulunan düzenleyici sistemleri olumsuz etkileyerek aktin ve mikrofilamentlerin oluşumunu engeller. Apikal dominansın kaybına neden olur. Ayrıca Al toksisitesi bitki büyümesi ve gelişmesini membran yapısını, iyon alışverişini, hücre bölünmesini, kalsiyum homeostatisini bozar; aktif oksijen türlerinin oluşumuna neden olur ve sinyal iletim mekanizmalarını inhibe eder. Alüminyumun bitkiler tarafından fazla miktarda alımı bitki hücre duvarındaki polisakkaritlerin içeriğinde değişikliklere ve ligninleşmenin artmasına sebebiyet vermesi nedeniyle kök uzamasının engellenmesine ve hatta durmasına, köklerde kıvrımlaşmaya ve kalınlaşmaya neden olmaktadır (Taşkın, 2012). Bitkiler tarafından alınan Al gıda zincirine dahil olmasıyla birlikte bunları tüketen insanlarda da fazlaca alıma bağlı olarak toksik özellikler ortaya çıkıp bazı sağlık sorunlarına neden olmaktadır.

Normal yetişkin bir insan vücudunda yaklaşık olarak toplam Al miktarı 30 ile 50 mg arasında değişmektedir. Bu miktarın yaklaşık olarak yarısı iskelette, yaklaşık dörtte biri akciğerlerde bulunmaktadır. Gıda ve İlaç idaresine (FDA) göre yetişkin bir insanın günlük alüminyum alımını 0,10–0,12 mg/kg olarak kabul etmişlerdir (ATDRS 2008). Alüminyumun vücuda alınması solunum, deri ve sindirim sistemi yoluyla gerçekleşmektedir. Sağlıklı yetişkinler tarafından alınan Al böbrekler yoluyla vücuttan atılmakta ve birikim göstermesi engellenmektedir. Ancak bazı patolojik durumlar karşısında birikim göstermekte ve ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Tayfur ve ark., 2002). Alüminyum maden ocakları veya üretim tesislerinde çalışan bireylerin çıkan dumanları solumaları sonucu akciğerler etkilenip fibrozise neden olduğu bildirilmiştir. Alüminyumun toksik özellik gösterdiği bir diğer sistem ise sinir sistemidir. Kozmetik ürünleri, mutfak eşyaları, ilaçlar (antrasit, diyalizde kullanılan paranteral sıvılar gibi), sebze ve meyveler yoluyla vücuda girerek beyin dokularında birikim göstermektedir (Zor, 2013; Türközü ve Şanlıer, 2014). Bu yollarla vücuda giren Al yavaş yavaş motor, konuşma ve bilişsel işlev bozukluğu ile ilişkilendirilen dejeneratif bir nörolojik hastalık olan diyaliz ensefalopati sendromuna neden olmaktadır. Alzheimer hastalığına da neden olduğu söylenmektedir. Bunun yanı sıra uzun süreli oral yoldan maruziyetine bağlı olarak taşikardi, hipotansiyon, kardiyovasküler ve elektrokardiyografik anormallikler, geçici artrial fibrilasyon, osteomalezi (kemik yumuşaması), ALS (Amiyotrofik Lateral Skleroz) ve Parkinson-Demans hastalıklarına sebebiyet verdiği bildirilmiştir (ATDRS 2008).

4.3.6. Mangan

Periyodik cetvelin 7B grubunda bulunan Mn sembolü ile gösterilen bir element olup atom numarası 25, atom kütlesi 54,94 g/mol, özkütlesi 7,20 g/cm³, erime sıcaklığı 1260 °C ve kaynama sıcaklığı 1900 °C olan bir metaldir. 1774 yılında İsviçreli kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilmiş ve aynı yıl asistanı kimyager ve minerolog Johan Gottlieb Gahn pirolüsit mineralinden manganı izole etmiştir. Gri- beyaz renkli bir metal olup sert ve kırılğan yapıda olup ısı ve elektriği iyi iletmektedir. Bu sebepten çelik endüstrisinde geniş çapta kullanımı bulunmaktadır (www.makaleler.com, Erişim Tarihi: 17 Mayıs 2019).

Doğada saf olarak bulunmayan Mn, oksijen, kükürt, klor gibi ametallere bağlı olarak bulunmaktadır. Ayrıca sülfür, oksit, karbonat, silikat ve fosfatlı mineraller halinde dağılmış durumdadır. En yaygın bulunan mineralleri pirolüsit (mangandioksit), rodokrozit (mangan karbonat), ve rokanat (mangan silikat)' dir (Ün, 1968).

Yer kabuğunun % 0,1 'inin oluşturan Mn toprak ve kayalarda doğal olarak en bol bulunan elementlerden bir tanesi olup bitki ve insanlar için gerekli olan mikro elementlerden bir tanesidir (Ozbay ve ark., 2013). Mangan çevrede her yerde bulunan bir element olup yüksek konsantrasyonlarda ortamda birikmesi toprak ve kayaların ayrışması, madencilik faaliyetleri, endüstriyel atıkların çevreye bırakılması, fosil yakıtların yanmasından ve volkanik faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Yer altı ve yer üstü sularında doğal olarak bulunan Mn bitkiler tarafından kolayca ortamdaki alınıp bünyelerinde biriktirebilirler. Böylece ekosistemin primer üreticileri olan bitkilere ulaşmasına bağlı olarak gıda zincirine dahil olmasıyla insanlar üzerinde de birikim gösterebilir. Buna bağlı olarak yüksek konsantrasyonlarda alınmasında toksik özellikler gösterdiği gibi düşük alımında da bazı sorunlara neden olmaktadır.

Mikro besin elementi olan Mn genel olarak enzim sistemlerinde katalitik ve düzenleyici faaliyetlerde yer alması sebebiyle önemli elementtir (ATDRS 2012; Kabak ve ark., 2016). Ortamda bulunan mangani, bitkiler Mn^{+2} iyonu biçiminde kökleri aracılığıyla alırlar. Bitkilerin gelişmesi için gerekli olan mangan bitki fizyolojisinde katalizör olarak görev yapar ve aynı zamanda klorofil sentezinde de görev almaktadır. Süperoksit dismutaz enziminin yapısında yer alarak hidrojen peroksit parçalanma reaksiyonları sonucu hücrelerin zarar görmesini engeller. Fotosentezde elektron transferinde rol oynar. Bitki tohumunun çimlenmesini, meyve olgunlaşmasını hızlandırır ve bitkilerin su içeriğini düzenler (Obediah ve Amadi, 2016). Bitkilerde Mn eksikliğinden ilk etkilenen organ fotosentez olayının gerçekleştiği kloroplastlardır. Eksikliğine bağlı olarak kloroplast oluşumu bozulmaktadır. Ayrıca hücrelerde küçülme, genç yapraklarda kloroz, yaşlı yapraklarda sararmaya sebep olmaktadır. Fazlalığına bağlı olarak yaşlı yapraklarda mangan dioksit birikimine bağlı olarak kahverengi lekelerin oluşması, mantarlaşma,

bitkinin büyümesinde görev alan oksin hormonunun oluşumunda azalma ve bundan dolayı da gelişim bozukluğuna neden olmaktadır (Daş, 2013).

Yetişkinlerin sağlıklı bir yaşam sürmeleri için az miktarda gerekli olan Mn insan vücudunda toplamda 12–20 mg civarında bulunurken alınması gereken günlük Mn miktarı 1,8–2,3 mg arasındadır. Mangan başta solunum yoluyla olmak üzere aşırı Mn birikmiş ürünlerin tüketimine bağlı olarak vücudumuza giriş yapmakta ve karaciğer, pankreas ve böbrek gibi organlarımızda ve kemiklerimizde birikim göstermektedir. Manganın insan metabolizması üzerindeki ilk görevi kıkırdak dokunun temel unsuru olan mikopolisakkarit kontrotin sülfatın şekillenmesi ile ilgilidir. Burada glikozil transferaz'ın yardımcı faktörü olarak görev yapar. Mitokondri korunmasında, glukoz üretiminde, yaraların iyileşmesinde, karbonhidrat, protein ve enerji metabolizmasında kofaktör olarak görev yapar. Mn eksikliğine bağlı olarak insanlarda yorgunluk, hafıza problemleri, büyümede yavaşlama, gelişim bozuklukları, kemik ve kıkırdaklarda bozukluklar, diyabet ve pankreas bozuklukları görülebilir (<http://www.food-info.net>, Erişim Tarihi: 17 Mayıs 2019). Manganın toksik düzeyde vücuda alındığında etkilenen ilk sistem merkezi sinir sistemidir. Özellikle vücuda alındıktan sonra beynin nazal ganglionlarda birikim göstererek Parkinson hastalığı gibi nörolojik hastalıklara sebebiyet vermektedir. Ayrıca titreme, yürüme zorluğu, yüzdeki kaslarda spazmlar meydana gelmesi gibi davranışsal bozukluklara neden olan manganizim olarak adlandırılan nörolojik hastalığın oluşumuna, akciğerde birikim göstermesi sonucu akciğerde inflamatuvar bir etkiye neden olarak bronşit, zaturre, pnomoni gibi kronik hastalıklara neden olur (ATDRS 2012; Güzel ve ark., 2008).

4.3.7. Kurşun

Kurşun periyodik tablonun 4A grubunda bulunan Pb sembolü ile gösterilen bir element olup atom numarası 82, atom kütlesi 207,2 g/mol, özkütlesi 11,34 g/cm³, erime sıcaklığı 327,4 °C ve kaynama sıcaklığı 1620 °C olan bir metaldir. Mavimsi beyaz renkte parlak bir metal olup ağır, yumuşak, dövülebilir, kolay şekil verilebilir ve elektrik iletkenliği zayıf bir metaldir. Aynı zamanda korozyona karşı dirençli bir metal olması sebebiyle borularda, lehimlerde ve akülerde kullanım olanağı sağlamaktadır (Ün, 1968; www.lenntech.com, Erişim tarihi: 20 Mayıs 2019).

Doğada metalik yapıda ender olarak bulunan kurşun genellikle sülfür veya oksijenle mineral halde bulunur. En yaygın olarak bulunan Pb minerali galena (PbS) yani kurşun sülfürdür (www.nkfu.com, Erişim Tarihi: 20 Mayıs 2019).

Yerkabuğunda en bol bulunan element olan Pb bitki ve insanlar için gerekli olmayan ve toksik etki oluşturan zararlı ağır metallere bir tanesidir (Ergene, 1972). Kurşun madencilik, Pb içeren ürünlerin kullanımı ve üretimi (boya, akü vb.), Pb içeren pestisit üretimi ve kullanımı, kömür ve fosil yakıtların yanması sonucu çevreye salınım göstererek ortamda birikim göstermektedir. Bu yollarla ekosisteme dahil olan Pb ortamda bozunmaz ve bu şekilde hava, su ve toprak yoluyla bitkilere, hayvanlara ve en son tüketici grup olan insanlara ulaşarak toksik özellikler göstererek çeşitli sağlık problemlerine neden olmaktadır (Okçu ve ark., 2009). Yapılan araştırmalar sonucunda kurşunun bitkiler için çok gerekli olmayan bir element olmasının yanı sıra topraktaki derişimi 150 ppm' i geçmediği sürece insan ve bitkiler için toksik özellik gösterecek kadar tehlike arz etmezken, 300 ppm' i aştığı zaman potansiyel sağlık riskleri oluşturduğu vurgulanmıştır. Bitkiler toprak yüzeyinde birikmiş olan kurşunu bünyelerine kökleri ve yaprakları aracılığıyla almaktadır. Bu şekilde bitki bünyesine alınan fazla kurşun kök sistemini etkilediğinden kök gelişimini azaltmakta ve bitkilerin anyon ve katyon alımını etkileyerek besin alımına olumsuz yönde etki etmektedir. Aynı zamanda bitkide bodur büyüme, klorozis ve hücre duvarı dayanıklılığını etkileyerek stoma aktivitelerini ve yaprak alanının küçülmesine neden olarak bitkinin su düzenini olumsuz etkilemektedir (Tektaş, 2016; Asri ve Sönmez, 2006).

Kurşun elementinin uzun süreli maruziyetine bağlı olarak insan bünyesinde akut ve kronik zamanlarda çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Çeşitli yollarla vücuda alınan kurşun kemiklerde ve beyinde depolanmaktadır. Buna bağlı olarak kurşun toksisitesinin etkilediği ilk sistem merkezi sinir sistemidir. Öğrenme ve hafıza gibi bilişsel işlevlerde azalma, dikkat eksikliği, hiperaktivite gibi değişen ruh ve davranış bozuklukları, işitme ve görsel işlevlerdeki değişiklikler gibi nöromotor ve nöroduyusal sistemlerde olumsuz sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kurşun toksitesi polinöropati, ensefalit, enzimüri, proteinüri ve anyon glikozun taşınmasını bozarak neden olduğu böbrek fonksiyon bozuklukları, bağışıklık sistemi

bozuklukları, kan basıncında artış, kalp ritminde bozukluklar, hemoglobinin biyosentezinde aksama ve anemi, astım, obstrüktif akciğer hastalığı, karaciğerde genişleme ve safra kesesi duvarının kalınlaşması gibi hastalıklara da neden olmaktadır (ATDRS 2019; Tasrina ve ark., 2015). Ayrıca kurşun kalsiyum ile iyonik olarak birbirlerine benzediklerinden dolayı hücre içerisinde kalsiyum iyonu gibi davranarak hücrelerdeki sülfidril gruplarına bağlanarak enzim ve protein metabolizmasını inhibe etmektedir (Özbolat ve Tuli, 2016).

4.3.8. Potasyum

Potasyum periyodik cetvelin 1A grubunda bulunan K sembolü ile gösterilen bir element olup atom numarası 19, atom kütlesi 39 g/mol, özkütlesi 0,86 g/cm³, erime sıcaklığı 63,2 °C ve kaynama sıcaklığı 760 °C olan bir alkali metaldir (www.lenntech.com, Erişim Tarihi: 23 Mayıs 2019). 1807 yılında İngiliz Kimyager Sir Humphrey Davy tarafından potasyum hidroksitinin elektrolizi sonucunda potasyumu izole etmesiyle keşfedilmiştir. Parlak gümüş beyazlığı renginde olan K, yumuşak, kolay kesilebilen ve elektropozitifliği oldukça yüksek, hava ile temasında hemen oksitlenen ve suya karşı oldukça aktif olan bir metaldir (www.makaleler.com, Erişim tarihi: 23 Mayıs 2019). Yüksek reaktiviteye sahip olması nedeniyle potasyum doğada daima bileşikler halinde deniz sularında ve minerallerde diğer elementlere bağlı olarak bulunur (Ün, 1968).

Doğada en bol bulunan element olan potasyum bitki ve insanlar için mutlak gerekli olan makro elementlerden bir tanesidir. Bitki bünyesinde iyon olarak etki ettiği için çeşitli metabolik, fizyolojik ve biyokimyasal işlevlerde yer alması sebebiyle önemli bir bitki besin maddesidir. Bitki bünyesine yeterli miktarda alınan K, kök kısmında osmatik basınç dengesini sağlayarak ksilemde turgor basıncı kontrol eder ve hücre özsuyunun ve dolayısıyla bitkinin su dengesini düzenleyerek solmasını engeller ve kuraklığa karşı dayanma gücünü artırır (Sing ve ark., 2012). Bitki bünyesindeki çoğu enzimi aktive eden potasyum fotosentez ürünlerinin taşınmasına ve depo edilmesinde görev alır (Zeiner ve Cindric, 2017). Olgunlaşmayı hızlandırarak meyve oluşumuna etki eder, nişasta sentezini kontrol altında tutarak danede nişasta miktarını artırır ve böylece şeker metabolizmasını da olumlu yönde etkiler (Mordoğan ve Ergun, 2002). Donmaya karşı direncini artırır. Hastalık ve

zararlılara karşı bitkinin direncini artırır. Fotosentezde stoma açılmasını ve kapanmasını kontrol ederek CO₂ alımını düzenler (http://www.zurihtarim.com.tr/content-795-potasyumun_onemi_nedir.html, Erişim Tarihi: 23 Mayıs 2019). Potasyum noksanlığına bağlı olarak bitkide oluşan ilk semptomlar orta ve alt yapraklarda sararma ve lekelenmeler şeklinde görülmektedir. Daha sonra bitki boyunda gerileme, çiçeklenmede gecikme, erken yaprak dökümü, meyvelerin oluşmasında yavaşlamaya neden olmaktadır. Ayrıca karbonhidrat metabolizmasının bozulmasına, yaprak ve sapların dışı yakın tabakalarında bulunan selüloz ve lignin miktarının azalmasına, kütikula tabakasının incelmeye ve zayıf ve güçsüz kök oluşmasına bağlı olarak hastalık ve zararlılara karşı direncin azalmasına neden olmaktadır (Çolak, 2014). Potasyum fazlalığı her ne kadar bitkilere olumsuz bir etki oluşturmazken fazla alıma bağlı olarak bitkilerin mangan alımını olumsuz etkilediği bildirilmektedir (Bolat ve Kara, 2017).

Bitkiler için önemli olan potasyum insanlar içinde önemli olup insan bünyesinde birçok önemli işlevlerde görev almaktadır. Hayati hücresel mekanizmalarda önemli rol oynarken, kofaktör olarak ADP' nin ATP' ye dönüşümünü kataliz eder, karbonhidrat metabolizmasında önemli enzim olan piruvat kinaz enzimini aktifleştirmede ve sinirlerin uyarlanabilirliğini kataliz etmede görev alır. Eksikliğine bağlı olarak kas güçsüzlüğü, kalp ritminde düzensizlikler, dolaşım bozuklukları, kramp, kabızlık, nefes darlığı, yorgunluk halsizlik ve refleks yavaşlaması gibi semptomlarla ortaya çıkan hipokalemi hastalığına neden olmaktadır. Aşırı alımına bağlı olarak da el ve ayakta titreme ve hafif felç semptomlarıyla ortaya çıkan hiperkalemi hastalığına neden olmaktadır. Ayrıca fazla alınan potasyum böbrek yoluyla vücuttan atılır. Ancak böbrek hastalıkları sebebiyle vücuttan atılmayan potasyum kanda birikim göstererek kalp kası sorunlarına, çarpıntı ve kalp krizi risklerini artırarak ölüme sonuçlanmasına neden olabilmektedir (Bayram ve Elmacı, 2013).

4.3.9. Magnezyum

Magnezyum periyodik tablonun 2A grubunda bulunan Mg sembolü ile gösterilen bir element olup atom numarası 12, atom kütlesi 24 g/mol, özkütlesi 1,74 g/cm³, erime sıcaklığı 650 °C ve kaynama sıcaklığı 1107 °C olan toprak alkali

metaldir. Mg ilk defa elementel halde 1755 yılında İskoç kimyager Joseph Black tarafından keşfedilmiştir. Hekzagonal kristal yapıya sahip olan Mg gümüş beyaz renginde parlak bir metal olup ısı ve elektrik iletkenliği yüksek bir metaldir (www.makaleler.com/magnezyum-nedir-ozellikleri-faydaları, Erişim Tarihi: 26 Mayıs 2019).

Doğada saf olarak bulunmayan Mg yüksek reaktivitesi sebebiyle değişik şekillerde ve daima bileşikler halinde bulunur. En önemli minerali dolomit olup diğer mineralleri magnezit, epsomit, karnolit, langbemit ve mikadır (Ün, 1968).

Yer kabuğunda karbonat, sülfatlar ve silikatlar halinde kayalarda ve deniz suyunda bulunan Mg bitkiler ve insanlar için gerekli olan ve çeşitli metabolik faaliyetlerde gerekli olan makro elementlerden bir tanesidir (www.lenntech.com/periodic/elements/mg.htm, Erişim Tarihi: 26 Mayıs 2019). Bitkide Mg klorofil, phytin ve pektinin yapı taşı olup klorofilin yapısında bulunması sebebiyle fotosentez olayı için oldukça önemli bir elementtir. Güneşten gelen enerji fotonlarının tutulmasına yardımcı olur. Bitkilerin protein sentezinde, karbondioksit özümlemesinde, şeker, yağ ve nişasta gibi ürünlerin oluşmasında rol oynar. Hücre içinde RNA ve DNA sentezinde etkilidir. Ayrıca birçok enzimin aktivasyonu için gerekli bir elementtir (Saltan ve Canbay, 2015). Bitkilerdeki Mg eksikliği toprakta bulunan kalsiyum, potasyum ve sodyum elementlerinin fazla miktarda bulunması, toprak pH değerinin 5 ve 5'den düşük olması sonucu aşırı Al birikmesi, aşırı gübreleme, bilinçsizce sulama kaynaklı toprak bünyesinde Mg eksikliği görülmesine neden olmaktadır. Buna bağlı olarak bu tür ortamlarda yetişen bitkilerde büyüüp gelişmesi için gerekli olan magnezyumu yeterli miktarda alamamakta ve eksikliğine neden olmaktadır (Karabulut ve Bellitürk, 2013; Bolat ve Kara, 2017). Magnezyum eksikliğine bağlı olarak klorofil sentezinde yavaşlama, fotosentez olayında gerileme, gelişmede yavaşlama ve buna bağlı olarak ürün kaybı ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda yaşlı yapraklarda sararma ve benekli görünüme sebebiyet vermektedir. Tohum ve meyve olgunlaşmasında yavaşlama hatta ağaçtaki meyve dökülmelerine neden olmaktadır (Bolat ve Kara, 2017). Bitkilerde Mg fazlalığı nadiren oluşmakta fazlalığında bitkinin potasyum alımını engellemekte ve kök gelişiminde olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır.

İnsan vücudunda yaşamsal faaliyetler için gerekli olan 11 mineralden biri olan Mg insan vücudunda toplamda yaklaşık 20–28 gr olup % 60'ı kemik ve dişlerde, % 49'u kaslarımızda ve geri kalan kısmı ise yumuşak dokularda dağılmış şekilde bulunmaktadır. Günlük alınması gereken Mg miktarı 300–400 mg arasında olup insan bünyesinde 300'den fazla biyokimyasal reaksiyonda önemli işlevlere sahiptir. DNA üretimi, protein ve karbonhidrat metabolizmasında görevli olan enzimleri aktive etmede önemli rol üstlenmektedir. Enerji metabolizmasında görevli olan enzimleri etkinleştirmede görev almakta ve sinir sistemi stabilitesinde önemli rol oynamaktadır (Boğa, 2007). İnsanlarda Mg eksikliğine bağlı olarak aşırı hassasiyet, saldırganlık, asabiyet, kas krampları ve şiddetli kasılmalar görülmektedir. Ayrıca damar duvarlarında kireçlenme ve buna bağlı olarak tıkanıklık, kemik erimesi, osteoporoz, kardiyovasküler kalp hastalıkları gibi hastalıklara neden olmaktadır. Mg aşırı miktarda alımı kanda birikerek kas güçsüzlüğü, iştahsızlık, yorgunluk, uykusuzluk, böbrek fonksiyonlarında bozukluklara sebebiyet vererek böbrek yetmezliğine, solunum sıkıntısı gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (<http://www.food-info.net/tr/min/magnesium.htm>, Erişim Tarihi: 26 Mayıs 2019).

4.3.10. Kalsiyum

Kalsiyum periyodik cetvelin 2A grubunda yer alan Ca sembolü ile gösterilen bir element olup atom numarası 20, atom kütlesi 40 g/mol, erime sıcaklığı 840 °C ve kaynama sıcaklığı 1484 °C olan toprak alkali metaldir. İlk defa 1808' de İngiliz kimyager Sir Humphrey Davy kalsiyum hidroksitten elektroliz yoluyla kalsiyumu izole etmesi sonucu keşfetmiştir. Beyaz, parlak ve gümüş renğinde olan Ca yumuşak, kırılğan ve kolayca şekil verilebilir yapıda olup elektrik iletkenliği yüksek, havadaki oksijen ve azotla kolaylıkla reaksiyona girebilen, indirgeyici özelliği olan bir metaldir (www.lenntech.com/periodic/elements/ca.htm, Erişim Tarihi: 26 Mayıs 2019).

Yer kabuğunun % 3,64' ünü oluşturan ve bol miktarda bulunan kalsiyum yüksek reaktivitesi nedeniyle doğada serbest halde bulunmaz. Mineraller ve değişik formlar halinde bulunmaktadır. En yaygın olarak bulunan minerali kalsiyum karbonat (kireç taşı) olup diğer bilinen mineralleri mermer, kalsit, dolomit, ankerit, fosforit, apatit,

aragonit, gips ve fluorittir (www.makaleler.com/kalsiyum-nedir-ozellikleri-kullanimi-faydalari, Erişim Tarihi: 26 Mayıs 2019).

Doğada karbonat, sülfat, silikat ve fosfat bileşikleri halinde bulunan kalsiyum bitki ve insan için gerekli olan makro elementlerden bir tanesidir. İnsan ve bitki florasında birçok fizyolojik olaylar üzerinde görev almaktadır. Denizlerde, mercanlarda ve volkanik kayalarda bulunan kalsiyum bunların parçalanmaları veya taşınmaları sonucu toprak bünyesine geçmektedir (www.makaleler.com/kalsiyum-nedir-ozellikleri-kullanimi-faydalari, Erişim Tarihi: 26 Mayıs 2019). Bu şekilde ortamda birikim gösteren kalsiyumun kabul edilebilir seviyelerde bitki tarafından Ca^{+2} iyonu şeklinde alımı gerçekleşmektedir. Bitkilerin beslenmesi için vazgeçilmez olan Ca bitki hücre duvarının yapı taşıdır. Böylece hücre çeperlerinin ve diğer dokuların güçlenmesinde rol oynamaktadır. Hücre duvarında bulunan kalsiyum, bitki dokularının ve meyvelerinin bakteri ve mantar enfeksiyonlarına karşı koruyucu bir önlem almasında rol alır (Budak ve Erdal, 2016). Ayrıca hücre zarını güçlendirip geçirgenliğini artırdığı için ortamda bulunan yararlı iyonların alımını sağlamaktadır. Protein oluşumunda ve karbonhidratların taşınmasında da rol oynamaktadır. Soğuk hava şartlarında hücre zarından madde çıkışını engelleyerek bitkileri donma ve çözünme olaylarına karşı korur. Bitkinin kök sistemi üzerinde de önemli rolü olan Ca, kök uzamasında ve hücre bölünmesinde de rol almaktadır (Çolak, 2014; Türkmen ve ark., 2002). Kalsiyum bitki bünyesinde hareketsiz olduğundan bitki bünyesindeki ilk eksiklik yaprak kısımlarında görülmektedir. Ortamda bulunan Ca'nın taşınımı köklerden yapraklara doğru terleme yoluyla gerçekleştiğinden terlemede azalmaya bağlı olarak su alımı azalacağından Ca eksikliği ortaya çıkmakta ve bunun sonucunda yapraklarda kloroz, kahverengi lekelenmelere ve çürümeye neden olmaktadır. Aynı zamanda Ca eksikliği bitkide genetik bozukluklara, kök gelişiminin yavaşlamasına, hücre duvarlarının erimesine neden olarak meyvelerin yumuşamasına ve ürünlerdeki protein miktarında azalmaya da neden olmaktadır (Elkoca, 2003). Fazlalığa bağlı olarak bitki için gerekli olan elementlerin (K, Fe ve P gibi) ve minerallerin alımını engellemektedir. Mantar hastalıklarına karşı direnç azalmasına sebebiyet vermektedir (Tuna ve Özer, 2005).

Bitkiler için gerekli olan kalsiyum aynı zamanda insanların sağlıklı bir yaşam sürmeleri içinde gerekli olan elementlerden bir tanesidir. İnsan vücudunda bol miktarda bulunan kalsiyumun yaklaşık % 99' u kemik ve dişlerde % 1' lik kısmı ise kanda ve diğer yumuşak dokularda dağılmış durumdadır (www.makaleler.com/kalsiyum-nedir-ozellikleri-kullanimi-faydalari, Erişim Tarihi: 26 Mayıs 2019). Günlük alınması gereken miktar 1 g olup birçok fizyolojik olaylarda görev alan Ca, insan vücudunda iskelet ve diş kemiklerinin gelişiminde, kan damarlarının kasılıp gevşemesinde, sinir uyarılarının iletilmesinde, başta kalp kaslarının düzenli kasılmasına yardımcı olmasının yanı sıra diğer kas hareketlerinin gerçekleşmesine ve insülin gibi bazı hormonların salgılanmasına da yardımcı olmaktadır. Belirli seviyelerde beyinde bulunan Ca iyonları vücudun sıcaklığının denetlenmesinde rol oynamaktadır. Ayrıca kanın pıhtılaşmasında da görev almaktadır (Özcan ve Baysal, 2016). Her ne kadar gerekli bir element olsa da fazla miktarda kalsiyum alımı insanlarda kandaki kalsiyum seviyesini yükselterek demir, çinko, magnezyum ve fosfat emilimini artırarak şiddetli böbrek ağrılarına neden olmakta hatta böbrekte birikerek böbrek taşı oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca kemiklerde sertleşme, yumuşak dokularda kireçlenme, kalp ritim bozukluklarına neden olmaktadır. Eksik alımına bağlı olarak da raşitizm, osteoporoz ve osteomalazi gibi kronik hastalıklara, diş çürümelerine, uykusuzluğa yüksek tansiyon gibi sorunlara neden olmaktadır (<http://www.food-info.net/tr/min/calcium.htm>, Erişim Tarihi 26 Mayıs 2019).

4.3.11. Çinko

Çinko periyodik cetvelin 2B grubunda bulunan Zn sembolü ile gösterilen bir element olup atom numarası 30, atom kütlesi 65,37 g/mol, özkütlesi 7,11 g/cm³, erime sıcaklığı 420 °C ve kaynama sıcaklığı 907 °C olan bir metaldir. İlk olarak Hindistan ve Çin'de kullanımı kabul edilen çinko 1746 yılında Alman Kimyager Andreas Sigismund Marggraf tarafından kalamın kömüründen çinkoyu izole etmesi sonucu keşfedilmiştir (Ün, 1968). Mavimsi açık gri renğinde bir metal olan Zn sert, kırılğan, yüksek sıcaklıklarda şekil verilebilir, soğuk ve kuru havadan etkilenmeyen ancak nemli havada oksitlenen, elektroliz ve indirgeme yoluyla elde edilen bir

metaldir (www.nkfu.com/cinko-nedir-cinko-elementinin-ozellikleri, Erişim Tarihi: 27 Mayıs 2019).

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinde biri olan Zn doğada dağınık halde bulunmaktadır. Volkanik kayaların hemen hemen hepsinde demir ile yer değiştirmiş halde bulunan çinko doğada serbest halde bulunmaz. Mineralleri halde bulunan çinkonun en bilindik ve en önemli minerali sfaleret olup yaygın bir şekilde bulunmaktadır (Ün, 1968).

Çinko silikat minerallerinde, oksitli bileşikler halinde kil minerallerinde tutulmuş halde toprakta, havada ve suda doğal olarak bulunan bir mikro besin maddesidir. Çoğu bitkisel ve hayvansal besinler doğal olarak belirli konsantrasyonlarda çinko içermekte ve insan aktiviteleri sonucu bu konsantrasyonlarda artış gözlenmektedir. Buna bağlı olarak aşırı alımında toksik etkiler ve ya eksik alımında bitki ve insan metabolizmasında olumsuz sonuçlar ortaya çıkmaktadır (Deveci, 2012).

Bitkilerde birçok metabolik işlevlere sahip olan Zn, protein ve karbonhidrat sentezinde, enzimlerin aktivasyonunda, fotosentez olaylarında, solunum ve biyolojik zar stabilitesine etkileri sebebiyle oluşan ürün miktarı ve kalitesi üzerinde önemli rol oynamaktadır (Asri ve Sönmez, 2006). Ayrıca mayaların aktifleştirilmesinde, katalizör olarak RNA sentezinde de önemli görevleri yerine getirmektedir. Bitki bünyesinde azot metabolizmasına, nişasta oluşumuna ve tohumların olgunlaşmasına katkı sağlamaktadır (Bolat ve Kara, 2017). Normal bitki dokularındaki alınabilir Zn konsantrasyonu 5–100 ppm arasında olup 400 ppm' i aştığında toksik etkiler ortaya çıkmaktadır. Çinkonun ortamda toksik düzeyde birikmesi endüstriyel atık, kanalizasyon suları ve asit yağmurlarının etkisiyle gerçekleşmektedir. Bu şekilde ortamda biriken toksik seviyedeki çinkonun bitkiler tarafından aşırı alımına bağlı olarak bitkide büyüüp gelişmesi için gerekli olan fosfor gibi makro elementlerin alımını engelleyerek bitki biyokütlesinin azalmasına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra bitkinin kök kısmında bulunan meristem hücrelerinde bölünecek olan hücrelerde birikim göstererek profazın son evresindeki olayları engelleyip mitoz bölünmeyi engellemekte ve ayrıca hücrelerin odunlaşmasına neden olarak kök ve gövde gelişmesini engellemektedir (Qureshi ve ark., 2016; Asri ve Sönmez, 2006). Bitki

beslenmesinde büyük öneme sahip olan çinkonun bitki bünyesindeki eksikliğinde enzim aktivitesinde yavaşlamaya bağlı olarak karbonhidrat ve protein metabolizmaları ile büyümeden sorumlu oksin hormonları olumsuz olarak etkilenmektedir. Diğer oluşturduğu yan etkiler ise yaprak damarları arasında kloroz, yapraklarda erken dökülme, tomurcuk sayılarında düşme ve tomurcukların büyümesinde gecikmelerdir (Bolat ve Kara, 2017).

Bitkiler için gerekli olan Zn aynı zamanda insanlar içinde gerekli olup vücut gelişimi için önemli bir elementtir. Vücutta birçok fonksiyonda görev alan çinko başta karaciğer olmak üzere kas, böbrek ve göz gibi organlarda bulunmaktadır. Vücutta toplam içeriği 2-4 g olan çinkonun insanlar için günlük alması gereken miktarı 15 mg' dır. Tavsiye edilen konsantrasyon aralığı ise 150 ppm olarak bildirilmiştir (Boğa, 2007). Çinko vücutta gerçekleşen biyokimyasal olaylarda karbonhidraz, alkalın fosfataz ve nükleik asitlerde görev alan enzimler dahil yaklaşık 100 çeşit enzimi aktive etmede rol almaktadır. DNA, RNA ve ribozom yapılarının oluşumunu stabilize eder. İnsülin ve gonadropin gibi hormon metabolizmalarında görev alır (Scherz ve Kirchhoff, 2006). Bunun yanı sıra büyüme ve gelişmede, bağışıklık sistemini düzenlemede, sinir sistemi fonksiyonlarında, hücrelerin çoğalmasında, kanın stabilizasyonunda, yaraların iyileştirmesi ve dokuların kendini yenilemesi gereken durumlarda önemli role sahiptir (Tanak, 2006). Her ne kadar vücut için gerekli bir element olsa da kabul edilebilir seviyeleri aştığında vücutta bazı olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır. Buna bağlı olarak fazla alınması sonucu immünolojik cevaplarda fonksiyonel bozukluklar, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik, yazmada zorluk çekme, sindirimde sıkıntı, ishal, mide krampları kolesterolün yükselmesi gibi hastalıklara neden olmaktadır (Onur, 2017). Fazlalığında olduğu gibi Zn eksikliğinde de bazı olumsuz sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Bu sebepten dolayı eksik çinko alımına bağlı olarak anoreksiya, ishal, dermatit, depresyon, bağışıklık sistemlerinde aksaklıklar, büyümede geçikmeye, kromozomlarda anormalliklere, yara iyileşmesinde gecikmeler, sideroblastik anemi, şeker ve prostat hastalıkları, tat ve koku alma duyularının azalması, immünolojik savunmanın azalması, beyin fonksiyonlarının etkileşiminde aksaklıklar ve göz ve cilt lezyonları gibi birçok hastalığa neden olmaktadır (Radwan ve Salama, 2006; Islam ve ark., 2017).

4.4. Sebze ve Meyvelerde Metal Tayini Çalışmaları

Qureshi ve arkadaşları (2016), topraklarda ve gıda ürünlerindeki ağır metallerin birikimini ve bu gıda ürünlerinin tüketimi yoluyla oluşturdukları potansiyel sağlık risklerinin etkisini araştırmışlardır. Araştırmada yaygın olarak kullanılan domates, patlıcan, marul, ıspanak, havuç ve turp sebzelerinde Fe, Zn, Cu ve Cr düzeyleri AAS kullanılarak tayin etmişlerdir. Yapılan araştırma sonucunda sırasıyla marul, turp ve havuçtaki konsantrasyon aralıkları Cr için 1,43–0,1 mg/kg, Cu için 1,2–0,80 mg/ kg, Zn ve Fe elementleri ise ihmal edilebilir düşük seviyelerde bulunmuştur. Aynı zamanda bütün araştırılan sebzelerdeki iz elementleri farklı ülkelerdeki sebzelerde belirlenmiş olan ağır metallerin limit değerleri ile karşılaştırılmış ve buldukları değerlerin belirlenen kriterlerden daha düşük seviyede olduğunu bulunmuşlardır (Tablo 2). Bu ağır metallerin düşük konsantrasyonlarda alımı insanlar için sağlık riski teşkil etmediğini vurgulamışlardır.

Tablo 2: Farklı ülkelerdeki sebzelerde belirlenmiş olan ağır metallerin limit değerleri (mg/kg kuru ağırlık)(Qureshi ve ark., 2016)

	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)
Çin	–	8,65–317	0,08–15,4
Hindistan	19,54–42,06	8,63–27,94	3,70–9,03
Hindistan	3,00–171,03	15,66–34,49	34,83–96,30
Hindistan	59,61–79,46	10,95–28,58	5,37–27,83
Yunanistan	13,27–630	4,25–258	0,28–43,00
Yunanistan	~18~142	~0,00~49	–
Uganda	10,5–743	1,26–33,0	0,19–70,5

Stasinou ve Zabetakis (2013), Yunanistan'da açık-saha sulama koşullarındaki seralarda üretilen havuç, soğan ve patatesin krom ve nikel düzeyleri ICP-MS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Organik üretim yapılan seralarda her biri farklı Cr(IV) ve Ni(II) içeren altı sulama sahası ile 4 ay boyunca sulanarak bu yumrulu bitkiler yetiştirilmiştir. Yapılan araştırma sonucunda krom ve nikel içeren sulama suyunun, daha önce hiç ağır metallerle kirlenmemiş, antropojenik olan bir zeminde yetiştirilen soğan ve patatesleri çapraz kirletebileceğini göstermekte ancak havuç için böyle bir durumun söz konusu olmadığını saptamışlardır.

Mohamed ve arkadaşları (2012), Suudi Arabistan Krallığı'nda dört büyük endüstriyel bölgelere yakın çiftliklerde yetiştirilen çeşitli sebzelerde (kök, sap, yapraklı, meyve, tahıl ve baklagiller) Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd ve Hg miktarlarını atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanarak araştırmışlardır. Araştırılan sebzeler; baklagillerden (bezelye fasulye), tahıllardan (pirinç, buğday, arpa), yapraklı sebzelerden (ebegümece, ıspanak, roka, maydanoz, lahanası), saplardan (patates, soğan), köklerden (tatlı patates, havuç, şalgam) ve meyvelerden (domates, salatalık)'dır. Araştırma sonucunda örneklerdeki metal derişim aralıkları Fe için 31,96–543,2 µg/mg, Mn için 4,16–94,16 µg/mg, Cu için 2,06–33,22 µg/mg, Zn için 8,27–71,77 µg/mg, P için 0,54–6,98 µg/mg, Cd için 0,92–4,13 µg/mg ve Hg için 0,009–0,048 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak araştırılan metallerin konsantrasyonları Gıda Kodeks Komitesi tarafından önerilen maksimum tolere edilebilir seviyelerin üstünde olduğunu ve yapraklı sebzelerde özellikle maydanozda demir ve civa, ebegümeceinde mangan ve çinko, ıspanakta kadmiyum, baklagiller grubundan bezelyede yüksek seviyede çinko ve son olarak salatalıkta yüksek seviyede kuşun olduğunu saptamışlardır. Araştırılan bu sebzelerin farklı yerlerinde ağır metal konsantrasyonlarının yüksek olması bölgelerin endüstriyel faaliyet ve kirli havadaki konsantrasyonla ilişkili olduğunu vurgulamışlardır. Son olarak bu çalışmada yerel olarak üretilen gıda maddelerinin tüketiciler için potansiyel sağlık tehlikesi olan ağır metallerin sebzelerdeki seviyelerinin artışında atmosferik yığılmaların ve sebzelerin pazarlama sistemlerinin önemli bir rol oynadığını ileri sürmüşlerdir.

Szabo ve arkadaşları (2009), farklı toprak türlerinde yetiştirilen havuçlardaki metal içeriklerini incelemişler, farklı özelliklere sahip farklı toprak çeşitlerinin bitkilerdeki ağır metal içeriği ve dağılımını nasıl etkilediğini tespit etmeye çalışmışlardır. Toplam ağır metal konsantrasyonlarının ve incelenen bitkideki metal dağılımının tayininden sonra korelasyon analizlerini yapmışlardır. Co, Cu, Fe, Ni, Mn ve Zn alımında zemin özelliklerini de inceleyerek (pH, CaCO₃ içeriği, humus içeriği, granülometrik bileşim) bitkiye metal geçişinde hangisinin önemli rol oynadığını belirlemişlerdir. Sonuç olarak yapılan korelasyon analizleri incelendiğinde, toprağın genetik tipinin ve ağır metal içeriğinin havucun ağır metal alımı üzerine etkisi olmadığının ancak granülometrik bileşimi ağır metal alımını (Ni, Mn, Zn) %50 etkilediğini vurgulamışlardır.

Audu ve Lawal (2006), Nijerya'da çeşitli bölgelerdeki bahçelerden kuru ve yağışlı mevsimlerde yetiştirilen yedi farklı sebze (ıspanak, marul, lahana, binya, domates, soğan ve havuç) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanarak Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn derişimlerini incelemiştir. Bulunan sonuçlara göre sebzelerdeki ağır metal konsantrasyonlarını sırasıyla Fe > Zn > Mn > Cu > Ni > Pb > Co > Cr olarak bulmuşlardır. Sonuç olarak soğanda nispeten yüksek oranda Fe, Cu, Zn ve Co; ıspanak, marul ve domateste nispeten yüksek seviyelerde Ni ve Pb; lahana ve havuçta ise incelenen metallerin nispeten düşük seviyelerde olduğunu saptamışlardır.

Duressa ve Leta (2015), Etiyopya, Oromia eyaletindeki Koka köyünde, Mojo Nehri ile sulanan tarlalarda toprak, sarımsak, lahana, soğan, biber ve patates örneklerinde Alev ve Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanarak As, Cd, Cr, Hg ve Pb konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Araştırma sonucunda topraklarda bulunan metal konsantrasyon aralıkları sırasıyla (mg/kg), As (32,72±22,50), Pb (22,99±11,09) > Cd (5,23±5,94) > Cr (3,60±2,81) > Hg (2,41±1,24) iken sebze örneklerinde bulunan metal konsantrasyon aralıkları sırasıyla (mg/kg), As için (0,50±0,19–0,64±0,22), Cd için (1,05±0,25–2,54±1,8), Cr için (0,56±0,44–1,51±0,37), Hg için (0,27±0,05–0,64±0,35) ve Pb için (0,30±0,12–0,69±0,16) olarak bulunmuştur. Sonuç olarak araştırılan metallerin ortalama konsantrasyonları FAO/WHO tarafından belirlenen sebzelerde izin verilen maksimum standart değerlerin üzerinde olduğunu saptamışlardır (Tablo 3). Son olarak bu metallerin yüksek miktarda birikim gösteren sebzelerin sık sık tüketimine bağılı olarak toplum bireylerinin vücut organlarında birikme potansiyeli olduğundan ciddi sağılık riski oluşturabilecekleri sonucuna varmışlardır.

Tablo 3: Sebzelerde izin verilen maksimum limit standart değerleri (Duressa ve Leta, 2015)

Ağır metaller	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Yapraklı sebzeler için izin verilen maks. limitler, FAO/WHO, 1999	0,10	0,10	0,05	0,030	0,20
Sebzeler için tavsiye edilen maks. limitler, FAO/WHO, 2001	0,43	0,20	2,30	0,03	0,30
Sebzelerde izin verilen metal sınırları, Codex Stan 1993, 1995	0,10	0,20	2,30	0,03	0,30

4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

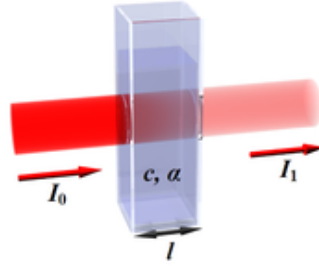
Spektroskopi ilk olarak 1672 yılında Isaac Newton'ın güneşten gelen ışınları prizmalarda farklı yollarla spektrumdaki renklere ayırmasıyla başlamıştır. Atomik absorpsiyon fikri ise ilk kez 1802 yılında Wollaston tarafından Newton'un yaptığı deneyleri yineleyerek güneş spektrumunun bazı siyah çizgilerini gözlemesi ile ortaya çıkmıştır. Işınların renklere ayrılması olayını daha detaylı bir şekilde inceleyen Fraunhofer 1817 yılında güneş spektrumundaki çizgileri bulmasıyla gelişmeye başlamıştır. Daha sonra kimyasal analizde spektroskopinin kullanımını keşfeden insanlar olarak bilinen Gustav Kirchhoff ve Robert Wilhelm Bunsen tarafından bu çizgilerin ilk açıklaması yapılarak alevle emisyon ve absorpsiyon olaylarını incelemiştir. Yaptıkları bir dizi araştırmalar sonucu farklı elementlerle alevlerin, farklı renklere boyanabileceğini ileri sürerek Atomik Absorpsiyon spektroskopisinin temel prensiplerini belirlemiştir (Skoog ve ark., 2011). Kuramsal temelleri 19. yüzyıldan beri bilinen AAS uygulama amaçlı 1955 yılından sonra Walsh ve arkadaşlarının metal analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin kullanılmasını önererek cihazı ve metodu geliştirmiştir. Böylelikle çok kullanılan kantitatif bir teknik haline getirmişlerdir.

Gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların absorpsiyon, emisyon ve floresans özelliklerini esas alarak tasarlanan spektroskopi dalına atomik spektroskopi denir (Gündüz, 2007).

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), ışık kaynağından gelen elektromanyetik ışığın gaz halindeki atomlar tarafından analiz edilecek elemente ait dalga boyundaki ışığın Lambert-Beer yasasına göre absorplanmasına bağlı olarak ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi prensibine dayanır. Absorbe edilen bu elektromanyetik ışınlar genellikle UV-VIS bölge (ultraviyole ve görünür alan) ışınlarıdır (Tosun, 2009). Işığın absorplanması sonucu atomlar, temel enerji seviyesinden kararsız uyarılmış enerji seviyesine geçerler ve bu seviyedeki atomların sayısı temel enerji düzeydeki atom sayısının yanında yok sayılabilecek kadar küçük bir değerdir. Bu sebepten temel enerji seviyesindeki atomların sayısının toplam atom sayısına eşdeğer olduğu varsayılır. Sonuç olarak absorpsiyon miktarı temel seviyede bulunan atom sayısı ile ilişkilidir (Yıldız ve ark., 1997).

Lambert-Beer yasası

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile nicel analiz, yani atomların ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi Lambert-Beer kuralını esas alır. Bu kanun, saydam çözeltiliye gönderilen ışın demetinin şiddetindeki azalma ile absorplayıcı türün derişimi ve demetin numunede aldığı yol arasındaki ilişkiyi göstermektedir. diğ er bir deyiş le ortama gelen ışın şiddetinin (I_0), ortamdan çıkan ışın şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A), araştırılan elementin konsantrasyonuyla orantılıdır. I/I_0 oranı geçirgenlik olarak tanımlanır ve T ile gösterilir. Geçirgenlik daha çok % olarak ifade edilir (Skoog ve ark., 2011; Onur, 2011).



$$T = I/I_0$$

$$A = -\log T = \log I_0 / I = \log 100 / \% T$$

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

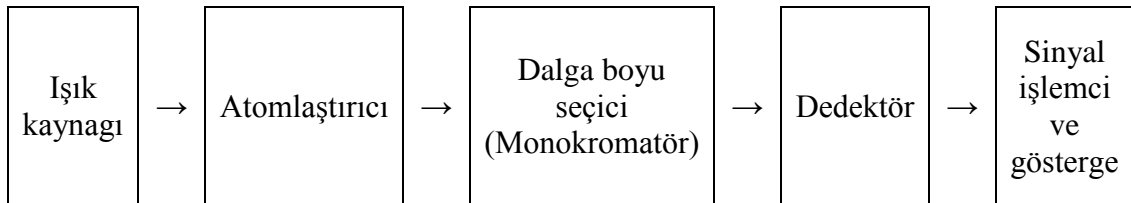
$$A = 2 - \log \% T$$

$$A = \log (I_0 / I) \rightarrow A = \epsilon bc \text{ şeklinde gösterilir.}$$

ϵ , Molar soğurma katsayısı, b örnek kalınlığı veya ışığın çözelti içerisinde aldığı yol ve c ise derişimi ifade etmektedir.

4.5.1. Cihazın bileşenleri

Atomik Absorpsiyon spektrofotometrelerinin önemli beş bölümü olup bunlar, tayin edilecek elementin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı, numune çözeltisinin atomik buhar haline dönüştürüldüğü atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırmak için kullanılan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Yıldız ve ark., 1997).



Şekil 2: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Genel Şeması

4.5.1.1. Işık kaynakları

AAS' de en yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı düşük basınçta altında neon ve argon gibi asal gazla doldurulmuş silindir biçimindeki oyuk katot lambalarıdır. Bu lambalarda bulunan katot, tayin edilecek elementin metalinden yapılır veya o elementi içeren alaşım ile kaplanır. Anot ise nikel veya tungstenden yapılmış bir teldir (Yıldız ve ark., 1997). Anot ile katot arasına 100–400 voltluk bir gerilim uygulandığı zaman lamba içerisinde bulunan inert gaz iyonlaşır. Oluşan iyonların hızlı bir şekilde katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını kopararak uyarırlar. Uyarılmış olan metal atomları tekrar temel enerji seviyelerine geçerken katot elementinin karakteristik ışınını yayarlar (Şeren ve ark., 1994). Işık kaynağından çıkan ışığın şiddeti AAS analizlerinde önemli bir parametre olup oyuk katot lambalarına yüksek akım ve yüksek gerilim uygulamak gaz halinde birçok metal atomu oluşumuna neden olacaktır. Oluşan bu metal atomları genellikle uyarılmamış atomlar olduklarından, uyarılmış olan atomların yaydığı ışınları absorplayarak ışın demetinin şiddetinin azalmasına neden olacaktır. Sonuç olarak self- absorpsiyon ve hat genişlemesinde artışa sebep olacaktır (Kılınç, 2016).

Tayini yapılacak her element için ayrı HCL lambası kullanımı AAS' nin önemli bir dezavantajı olup bu sebepten çok elementli HCL lambalarının geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla analiz edilecek olan elementi ihtiva eden alaşımlar, metal bileşiklerinden ve toz haline getirilmiş metal karışımlarından oluşan lâmbalar kullanılabilir. Ancak bu durumda da birden fazla element içeren lâmbalarda, lâmbanın emisyon şiddetinin düşmesine ve bunun sonucunda gözlenebilme sınırının büyümesi gibi sorunlar karşımıza çıkabilmektedir (Şeren ve ark., 1994).

4.5.1.2. Monokromatörler (Dalgaboyu seçici)

Işın kaynağından çıkan polikromatik ışıklardan monokromatik ışınlar elde etmek amacıyla geliştirilen sistem veya düzeneklerdir. Spektroskopik yöntemlerde genellikle aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı iken, atomik absorpsiyonda bu durum farklıdır. AAS' de iki hattın birbirinden ayrılması sadece oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve analiz edilecek elementin absorpsiyon bantlarının genişliğine bağlı olup AAS' deki

monokromatörün asıl işlevi analiz edilecek elementin rezonans hattını, HCL' nin yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır. Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek kaliteli bir monokromatörün bant genişliğinin 0,1-0,3 nm arasında veya daha küçük olması pratik olarak bütün elementler için yeterlidir (Skoog ve ark., 2011; Özkaynak, 2014).

4.5.1.3. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürüldüğü sistemler olup bu amaçla genellikle fotoçoğaltıcı tüpler tercih edilmektedir. Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığa karşı hassas bir katot (fotokatot), oluşan akımı artıran emisyon katotları (dinot) ve anottan oluşan bir vakum fotoseldir. Bu dedektörlerde, fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot yüzeyine doğru akım gerilimi ile hızlandırılarak çarpması sonucu elektron koparır. Böylece kopan elektronlar anotta toplanır ve elektrik akımına çevrilir. Bu çevrilen elektrik akımı dedektöre düşen ışık şiddetiyle doğru orantılıdır. Sonuç olarak foto alıcılar vasıtasıyla oluşan elektrik sinyalleri dijital, analog veya bir yazıcıdan analiz edilecek elementin absorbansı, derişimi şeklinde okunabilir (Şeren ve ark., 1994; Doğan, 2009).

4.5.2. AAS' de numune atomlaştırma teknikleri

Atomlaştırıcının işlevi, numunedeki iyonlardan ve moleküllerden analizi yapılacak elementin temel seviyedeki buharını oluşturmak olup AAS' de en çok kullanılan numune atomlaştırma teknikleri alevli atomlaştırma ve elektrotermal atomlaştırmadır. Bunların dışında karşılaşılan diğer teknikler, hidrür atomlaştırma ve soğuk buhar atomlaştırma teknikleridir.

4.5.2.1. Alevli atomlaştırma

Alevli atomlaştırmada numune çözeltisi nebulizör yardımıyla aleve püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde oluşan ilk işlem damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma sonucu çok ince dağılmış moleküler bir aerosol oluşur ve oluşan bu moleküllerin çoğunun ayrışmasıyla atomik bir gaz meydana gelir. Meydana gelen bu atomlar, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşırlar. Bu sürede yanıcı gazın numunede bulunan diğer bileşenlerle ve

yükseltgenle etkileşime girmesi ile alevde, başka molekül ve atomların oluşmasına neden olur. Alevin sıcaklığı ile oluşan bu moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu sebepten alevdeki olaylar son derece karmaşık olup emisyon ve absorpsiyon spektrumları bu karmaşıklıktan etkilenmektedir (Skoog ve ark., 2011).



Şekil 3: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Alevde atomlaşma verimi yakıcı ve yanıcı gazların oranına ve dolayısıyla sıcaklığa bağlıdır. Bu yüzden AAS'de yakıcı ve yanıcı gazların stokiyometrik oranı ve alev yüksekliği, temel seviyede serbest atomların sayısını en yüksek yapacak, emisyon, iyonlaşma veya bileşik oluşumundan kaynaklanacak olan bozucu etkileri en aza indireyecek şekilde seçilir (Gündüz, 2007).

Atomik türlerin alevdeki iyonlaşması bir denge olayı olup yanma sonucu oluşan bozunma ürünleri bu denge reaksiyonlarını etkilerler. Böylece alevli atomik absorpsiyonda kimyasal girişimlere neden olurlar (Skoog ve ark., 2011).

Tablo 4: Alevlerin Özellikleri (Gündüz, 2007)

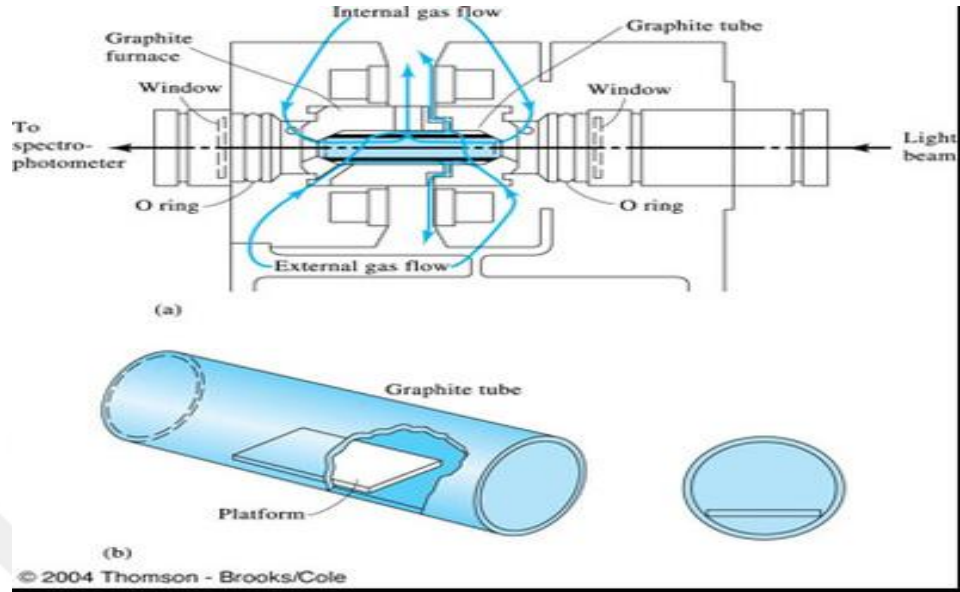
Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık °C	Max Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Nitrozoksit (N ₂ O)	2600- 2800	285
Asetilen	Oksijen	3050- 3150	1100-2480

4.5.2.2. Elektrotermal atomlaştırma (Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi)

Gaz halinde serbest metal atomları elde etmek için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde en çok tercih edileni ise güç kaynağı ile ısıtılan grafit tüp olup bunun kullanıldığı spektrofotometrelere Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS) denir.

Sistemde iki inert gaz akışı sağlanmaktadır. Bunlardan birisi dış akış olup havanın sistem içerisine girmesini önleyerek tüpün yanmasını engellerken, iç akış ise, tüpün iki ucuna doğru ve ortadaki numune deliğinden dışarıya yönelmiştir. Bu akış havayı dışarıda tuttuğu gibi aynı zamanda ilk iki aşamada örnek matriksinden kaynaklanan gazların, buharların uzaklaştırılmasını sağlayarak, zemin

absorpsiyonunu ve matris girişimlerinin minimuma indirilmesini sağlar(Gündüz 2007).



Şekil 4: Grafit Fırın Kesiti

Elektrotermal atomlaştırıcılarda mikrolitre mertebesinde numune, enjektör veya otomatik numune verici ile elektriksel olarak ısıtılan grafit tüp içerisine verilir. Burada önce düşük sıcaklıkta ısıtılarak çözücüsü uzaklaştırılır. Daha sonra grafit kabın sıcaklığı biraz artırılarak çözücüsü uzaklaştırılmış numune kül edilir. Kül etme aşamasından sonra elektrik akımının hızla birkaç yüz ampere yükseltilmesi sonucu, 2000 °C–3000 °C arasında bir değere ulaşan sıcaklıkla numunenin atomlaşması sağlanır. Atomlaşmış analitin absorpsiyon sinyali ısıtılmış yüzeyin üzerindeki bölgede kaydedilir (Skoog ve ark., 2011).

Elektrotermal atomlaştırıcıların, alevli sistemlere olan üstünlükleri arasında çok küçük hacimlerde çalışılabilir olmasının yanı sıra aleve gönderilmesi zor olan yüksek viskoziteye sahip sıvılarla çalışmaya olanak sağlar. Ayrıca küçük kaşıkçağa yerleştirilen katı haldeki numunelerin analizine de olanak sağlamaktadır. Aynı zamanda oluşan buharların optik yol üzerinde kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlılık alevli sistemlere göre çok daha fazladır (Yıldız ve ark., 1997).

4.5.2.3. Hidrür yöntemi ile atomlaştırma

Atomlaştırıcıya arsenik de dahil IVA, VA ve VIA grubundaki bütün elementlerin gaz halinde verilmesi için kullanılan atomlaştırma tekniğidir. Analizi yapılacak elementin örnek ortamında uçucu hidrürlerine dönüştürülerek atomlaştırma ortamına alınmasıyla tayin edilir. Elementlerin asidik çözelti ortamlarına sodyum borohidrür (NaBH_4) ilavesiyle uçucu hidrürlerine dönüştürülür ve inert bir gaz geçirilerek atomlaştırma hücresine gönderilir. Buradaki sıcaklığın 850-1000 °C arasında olacak şekilde ayarlanarak hidrürün ayrışması ve tayini yapılan elementin gaz halindeki atomlarının elde edilmesi sağlanır ve buna bağlı olarak atomun derişimi absorpsiyon ölçümünden bulunur (Gündüz, 2007; Yıldız ve ark., 1997; Onur, 2011).

4.5.2.4. Soğuk-Buhar atomlaştırma

Cıva oda sıcaklığında buharlaşabilen bir metal olduğundan, atomlaşması için dışarıdan ısıtılmasına gerek kalmaz. Bu sebepten özellikle cıva (Hg) analizi için kullanılan yöntemdir. Cıva analizi yapılacak çözeltiye kalay(II)klorür ve sülfürik asit ilave edilerek cıvanın metalik hale indirgenmesi sağlanır ve bir inert gaz geçişiyle absorpsiyon hücresine gönderilir. Üzerine Hg lambasından gelen ışık gönderilerek absorpsiyon ölçülür (Gülada, 2015; Onur, 2011).

4.5.3. Atomik absorpsiyon spektroskopide karşılaşılan girişimler

4.5.3.1. Spektral girişimler

Alev ortamında girişime neden olabilecek bir atomun veya taneciğin verdiği spektral hattın, analizi yapılacak olan elementin verdiği spektral hatla çakışması veya çok yakınına düşmesi sonucu spektral girişimler ortaya çıkar (Gündüz, 2007). Absorpsiyon ve emisyon rezonans hatlarının birbirlerine göre durumları göz önüne alınırsa, bu girişimleri oluşturabilecek nedenler şunlardır:

- Analiz edilecek elementin rezonans hattının ışın kaynağında yer alan diğer emisyon çizgileri ile çakışması. Tek element ihtiva eden oyuk katot lambaları için, girişime sebep olan emisyon çizgilerinin kaynağı, katotdan kaynaklı

safsızlıklar ve dolgu gazı iken çok element ihtiva eden katot lambaları için ise, diğer elementlerden gelebilecek olan safsızlıklardır (Kılınç, 2016).

- Analiz edilecek elementin rezonans hattının alevde meydana gelen absorpsiyon çizgileri ile üst üste gelmesi. Buradaki çakışma şiddetinde, absorpsiyon ve emisyon profillerinin maksimumlarının yakınlığı ve profil şekilleri etkili olan faktörlerdir (Kılınç, 2016).

Oyuk katot lambalarının emisyon çizgileri çok dar olduğundan bu girişimlere nadiren rastlanır ve bu tür girişimlerin oluşmaması için spektral hatların aralarındaki dalga boyu farkının yaklaşık 0,1 Å olması gerekir. Girişim olması halinde analizi yapılan elementin bir başka spektral çizgisinden yararlanma yoluna başvurulabilir (Gündüz, 2007).

Diğer bir spektral girişimine neden olan olaylar ise, alev ortamında oluşan moleküler maddeler ve partiküllerdir. Oluşan moleküler maddeler geniş absorpsiyon bandı vererek, parçacıklarda ışın demetlerinin dağılmasına neden olup ışın şiddetinde azalma ve analizi yapılacak olan elementin derişiminin daha yüksek çıkmasını sağlayarak pozitif hatalara neden olurlar. Bu tip girişim yapan türlerin kaynağı yanıcı ve yakıcı gaz olup, bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorbans ölçümünün yapılması ile düzeltme çok kolay yapılabilir (Gündüz, 2007; Skoog ve ark., 2011).

Alev atomlaştırmasında, matriks ürünleri kaynaklı spektral girişimler karşımıza çok çıkmamakta ve bu durumla karşılaşıldığı zaman genellikle sıcaklık, yanıcı gazın, yakıcı gaza oranı gibi analitik parametreler değiştirilerek ortadan kaldırılabilir. Ayrıca başvuru olan diğer bir yöntem ise, girişim yapan maddenin aşırısı hem numuneye hem de standarda eklenerek numune standarttaki konsantrasyonlarının eşitlenmesidir (Gündüz, 2007).

Matriks ürünlerinden kaynaklanan spektral girişimleri düzeltmek için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bunlar;

Çift-hat düzeltme yöntemi: İki farklı dalga boyunda iki kez absorbans ölçülmesi esasına dayanan bir yöntem olup ilk olarak, ölçüm analizi yapılacak olan elementin ışığı absorpladığı dalga boyunda toplam absorbans (atomik ve zemin

absorbsiyonu) ölçülür. İkinci ölçüm ise bir soy gaz veya farklı bir elementin oyuk katot lambası kullanılarak ilk uygulanan dalga boyuna yakın ancak analizi yapılacak olan element atomları tarafından absorplanmayan bir dalga boyunda gerçekleştirilir. Alınan bu ölçümler arasındaki fark örneğe ait gerçek absorbans değerini verir. Bu koşullar altında devam eden kalibrasyon süresince gözlenen referans çizgisindeki azalmanın, numune matris ürünleri tarafından saçılmadan veya absorpsiyondan kaynaklandığı düşünülebilir. Analiz edilen elementin çizgisinin absorbansını düzeltmede ışın gücünde gözlenen bu azalmadan faydalanılabilir (Yıldız ve ark., 1997). Ancak bu yöntemde iki ayrı ölçüm yapılması ve en uygun ve yakın dalga boyunun bulunması gibi zorluklarla karşılaşmaktadır (Kayaalp, 2012).

Sürekli ışın kaynağı ile zemin düzeltmesi: Bu teknikte, spektrofotometreye oyuk katot lambasının yanı sıra sürekli ışık kaynağı oluşturabilen döteryum veya halojen lambası gibi bir ışık kaynağı yerleştirilir. Sürekli ışık kaynağı ve HCL' den gelen ışınlar atomlaştırıcıdan sırası ile geçerler. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışın yalnızca zemin girişimlerine sebep olan türler ve moleküller tarafından absorplanırken, HCL' nin yaydığı ışık ise atomlaştırıcıda bulunan analiz edilecek olan elementin atomları ve zemin girişimleri oluşmasına sebep olan türler tarafından absorplanmaktadır. Analiz edilecek olan element atomlarının absorpladığı sürekli ışık kesrinin ihmal edilebilmesi için slit aralığı geniş tutularak sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin engellemelerine sebep olan moleküllerin ve diğer türlerin absorpladığı kabul edilir. Sürekli ışın kaynağından sağlanan ışının absorbansı, analiz edilecek olan elementin ışın absorbansından çıkarılır. Sinyal azalımı ortadan kaldırılır veya zemin absorpsiyonu etkisi azaltılarak zemin düzeltme işlemi gerçekleştirilmiş olur (Yıldız ve ark., 1997; Tosun, 2009).

Smith-Hieftje zemin düzeltmesi: Bu yöntem, oyuk katot lambasının yüksek akımlarda çalıştırılması sonucu, lamba içinde oluşan çok sayıdaki uyarılmamış atomun, uyarılmış atomlar tarafından yayılan ışınları absorplamaları ilkesine dayanır. Böylece ortamda bulunan uyarılmamış atomlarında yaymış olduğu ışınlarda bant genişlemesine sebep olurken, uyarılmamış atomların, oyuk katot lambasının yaymış olduğu ışını absorplayarak analiz edilecek elementin absorplayacağı dalga boyundaki ışığın şiddetinin azalmasına neden olurlar (Onur, 2011).

Düzeltilmiş absorpsiyon elde etmek için, lambaya sırasıyla düşük ve yüksek akımlar uygulanır. Uygulanan düşük akımda, atomlaştırıcıda yer alan tayin elementinin atomları ve zemin girişimlerine sebep olan moleküller ve diğer türlerin absorpsiyonu, yüksek akım uygulanarak zemin engellemelerine sebep olan türlerin absorpsiyonu ölçülür. Ölçülen bu iki absorpsiyon değerleri arasındaki fark alınarak düzeltilmiş değer elde edilir. Yapılan ölçümler yeterli sinyal/gürültü oranını verinceye kadar tekrarlanır (Gündüz, 2007).

Zeeman zemin düzeltmesi: Bir atomik buharın, kuvvetli bir manyetik alanın etkisine maruz bırakılması sonucu atomik enerji düzeylerinde değişimler meydana gelir. Bu değişimler sonucu atomun her bir elektronik geçiş için farklı absorpsiyon çizgileri oluşur. Oluşan bu çizgiler biri ötekenden yaklaşık 0,01 nm farklı olup bunların şiddetlerinin toplamı, orjinal geçiş kaynaklı oluşan çizginin şiddeti kadardır. Bu şekilde manyetik bir alana yerleştirilen atomun elektronik geçişlerinde ortaya çıkan bu zayıf alt geçişlere bütün atomik spektrumlarında rastlanmakta ve buna Zeeman etkisi denilmektedir (Gündüz, 2007). Absorpsiyona yol açan elektronik geçişin türüne göre çeşitli yarılmalar meydana gelmektedir. Bu şekilde oluşan absorpsiyon piklerinin farklı manyetik ve polarizasyon özelliklerine göre birbirinden ayrılabilirler (Skoog ve ark., 2011).

4.5.3.2. Fiziksel girişimler

Alev ölçüm koşullarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel olaylarını değiştiren etmenlerin tümü fiziksel girişimlere neden olmaktadır. Girişimlere sebep olan fiziksel olaylar, çözeltinin akış hızı, sisleşme, çözgen buharlaşması ve ışık saçılması gibi, çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörler ise, viskozite, yüzey gerilim, sıcaklık ve buhar baskısı gösterilebilir (Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ, 1988). Fiziksel girişimler arasında örnek maddesinin tam olarak atomlaşmaması olayıdır. Bu olayda, alev sıcaklığında sisleştiricide oluşan damlacıkların meydana getirdiği katı parçacıklarının tam olarak buharlaşmadığını, yani atomlaşmanın tam olmadığını gösterir. Buna bağlı olarak alevdeki partiküllerin buharlaşması tam değilse, absorpsiyon-derişim ilişkisinde sapmalara neden olmaktadır (Keser, 2008). Fiziksel girişimler, numune ve standart çözeltileri birbirine

benzetilmesi yoluyla veya standart ekleme metodu ile bu problemler ortadan kaldırılabılır.

4.5.3.3. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcıda meydana gelen kimyasal reaksiyonların sonucu oluşan girişimler olup spektral girişimlerden daha yaygındır. Bunların etkileri uygun çalışma şartları uygulanarak ortadan kaldırılabılır.

4.5.3.3.1. Az uçucu bileşiklerin oluşumu

Analiz edilecek element ile uçuculuğu az bileşikler oluşturan ve bu yolla atomlaştırmanın gecikmesine sebep olan anyonların girişimidir. Örneğin, kalsiyum analizi yapılacak bir numunede fosfat, sülfat, silikat gibi anyonların derişimlerinin artması kalsiyum absorpsiyonunda azalmaya sebep olur. Bu gibi durumlarda oluşan girişimler alevin sıcaklığının yükseltilmesi veya ortama girişim yapan anyonlar ile seçici olarak reaksiyona giren bir katyon olan serbest bırakıcı reaktifler eklenerek önlenebilir. Örneğin, kalsiyum analizinde fosfat girişimini engellemek için ortama aşırı stronsiyum veya lantan iyonu ilave edilir.

Analit ile kararlı ve uçucu türler oluşturarak girişimleri önlemek amacıyla EDTA, 8-hidroksikinolin ve amonyum pirolidin ditiyokarbomat (APDC) koruyucu reaktifler kullanılır. EDTA kalsiyum tayininde silikat, fosfat ve sülfat iyonlarının girişimini azaltmasına ve hatta yok edilmesine yardımcı olmaktadır. Benzer şekilde kalsiyum ve magnezyum analizinde alüminyumun girişimini azaltmak ve yok edebilmek için ortama 8-hidroksikinolin ilave edilir (Gündüz, 2007; Skoog ve ark., 2011).

4.5.3.3.2. Ayrışma dengeleri

Metal oksitleri ve hidroksitleri ihtiva eden ayrışma tepkimeleri, bir elementin emisyon ve absorpsiyon spektrumlarında önemli rol oynar. Alevde bulunan metal oksitler ve hidroksitler moleküler bantlar oluştururlar. Çok yüksek sıcaklıklar hariç meydana gelen bu bantlar, absorpsiyon çizgilerinden şiddetli olup absorpsiyon çizgileri, absorpsiyon bantlarının içine gömülürler. Buna nazaran çok düşük

sıcaklıklarda dahi alkali metal oksitlerin ayrışmaları gerçekleştiğinden daha iyi absorpsiyon çizgileri oluştururlar.

Metal oksitler ve hidroksitlerin dışında diğer anyonları içeren ayrışma dengeleri de emisyon ve absorpsiyon spektrumlarında girişimlere neden olabilir. Örneğin, sodyumun absorpsiyon çizgisinin şiddeti ortama HCl eklendiği zaman azalır. Çünkü ortama HCl ilave edildiğinde ortamdaki klor konsantrasyonlarının artması sonucu NaCl konsantrasyonlarında da artış gözlenir ve buna bağlı olarak serbest sodyum atomu konsantrasyonu ve sinyal şiddetinde azalma meydana gelir (Gündüz, 2007).

4.5.3.3. İyonlaşma dengeleri

Sıcaklığın düşük olmasına bağlı olarak yükseltgen gaz olarak hava kullanıldığı zaman, alevdeki iyonların sayısı ihmal edilebilir düzeyde küçüktür. Fakat yükseltgen gaz olarak oksijen veya diazot monoksit (N₂O) kullanıldığında, iyonların sayısı ihmal edilemeyecek kadar çok olur. Bu durumda alevde,



dengesi oluşur. Alevde atomların iyonlara oranları, alev spektroskopisinde bazı önemli durumların oluşmasına neden olmaktadır. Örneğin, alkali metallerin atomik emisyon ve absorpsiyon çizgilerinin şiddeti karışık durum içerisinde olup yüksek sıcaklıklarda uyarılmış atomların sayısı artarken aynı zamanda iyonlaşmada arttığından, atomların sayısı azalır. Buna bağlı olarak bazen sıcaklığın yüksek olduğu durumlarda düşük sonuçlar alınabilmektedir. Bunun için alkali metaller için en uygun sıcaklık belirlenmeli ve analiz bu sıcaklıkta yapılmalıdır (Gündüz, 2007).

İyon dengelerinin kaymasını önlemek amacıyla ortama alevde kolayca iyonlaşarak yüksek elektron derişimi sağlayan K, Na, Li, Cs ve Rb gibi iyon baskılayıcı türler ilave edilir. Böylece tayini yapılacak metal atomlarının iyonlaşması azaltılabilir (Skoog ve ark., 2011).

4.5.4. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde örnek hazırlama yöntemleri

Alevli spektroskopik yöntemlerde numune çözelti halinde, genellikle sulu çözelti halindeki numunelerin absorpsiyonları okunabildiğinden, tayini yapılacak plastikler,

metal alaşımları, cevherler, bitkisel ürünler ve hayvansal ürünleri gibi örnek numunelerinin çözünürleştirilmesi ve analize hazır hale gelmesi için bir takım ön işlemler yapılması gerekir. Bu basamak, spektroskopik ölçümden daha zaman alıcı ve hata getirme olasılığı yüksektir (Aslanhan, 2012).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi için numune hazırlamada kullanılan bazı analitik işlemler şöyledir:

- Yaş kül etme metodu olarak da bilinen ve numunenin nitrik asit, sülfürik asit, perklorik asitlerde veya bunların karışımlarında ısıtılarak çözülmesi
- Kapalı bir oksijen bombasında yakılarak numune oksitlenir.
- Yüksek sıcaklıkta kül etme,
- Borik asit, potasyum piro sülfat, sodyum karbonat ve sodyum peroksit gibi eritiş maddeleri kullanılarak yüksek sıcaklıkta asidik veya bazik eritiş yapmak.

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisinde, alevlideki gibi her numunenin çözelti haline getirilmesi gerekli olmayıp direk cihaza alınıp atomlaştırılır.

Bitki yaprağı, hayvan dokusu, bazı organik maddeler, kap tipi bir atomlaştırıcıya veya tantal kayıkcık içinde fırın içerisine konulmak üzere tartılabilir. Bu gibi çalışmalarda kalibrasyon eğrisi oluşturmak zor olduğundan bileşim bakımından üzerine çalışılacak numuneye benzer standartlar gereklidir (Gündüz, 2007).

4.5.4.1. Katı örnek çözünürleştirme yöntemleri

Element tayinlerinde organik yapının ayrıştırılmasında değişik yöntemler kullanılmakta olup bunlar;

4.5.4.1.1. Kuru yakma,

4.5.4.1.2. Yaş yakma,

4.5.4.1.3. Mikrodalga ile çözünürleştirme,
teknikleridir.

4.5.4.1.1. Kuru yakma ile çözünürleştirme

Çok eski çözünürleştirme tekniği olan bu yöntemde, ilk olarak numunenin organik kısmı havada kömürleştirilir. Kömürleştirilen numune açık bir kapsül veya krozeeye alınarak alevde veya kül fırında yakma işlemi gerçekleştirilir. Genellikle ilk etapta organik matriks kömürleşir, yanar ve kül şeklinde kalır. Kalan bu kısımda inorganik maddeler bulunmaktadır. Bazı örneklerde ise meydana gelen CO₂ gazı karbonat şeklinde kül içinde kalabilir. Bu durumu önlemek amacıyla örnek, oksijence zengin alevde veya saf oksijenle yakılmalıdır. Organik bileşiklerin parçalanması için kuru yakma basit bir yöntem olmasına rağmen güvenilirliği az olan bir yöntemdir. Bunun nedeni uçuculuğu yüksek metalik bileşiklerin yakma sırasında kayba uğraması ve numuneden uçucu olmayan bileşenlerin geri kazanılmasında büyük belirsizliklere neden olmaktadır (Skoog ve ark., 2011).

4.5.4.1.2. Yaş yakma ile çözünürleştirme

Organik numunelerin HCl, HF, H₂O₂, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ veya bu asitlerin karışımı gibi sıvı yükseltgen reaktiflerle yükseltgenerek parçalanması işlemidir.

HCl ile çözünürleştirme: Anorganik numuneler için mükemmel bir çözücü olmasına karşın organik maddelerin parçalanması için sınırlı olarak uygulanabilmektedir.

HNO₃ ile çözünürleştirme: Sıcak derişik nitrik asit, yüzeylerinde oksit oluşumu sonucu reaktife karşı pasif hale geçen alüminyum ve krom hariç, yaygın bütün metalleri çözen kuvvetli bir yükseltgen olup arsenik, antimon ve civa sülfürleri çözebildiğinden tercih edilmektedir.

H₂SO₄ ile çözünürleştirme: Uçuculuğu diğer asitlere göre daha düşük olduğundan ve yüksek sıcaklıklarda çalışılmak istendiği hallerde metallerin ve birçok alaşımların parçalanması için tercih edilir.

HF ile çözünürleştirme: Silikatlar, tantalatlar ve niyobatlar için etkin bir uygulamadır.

HClO₄ ile çözümlendirme: Organik maddelerin parçalanmasında oldukça etkili olup nitrik asit ile beraber kullanımı tercih edilir. HClO₄ bazı organik bileşiklerin daha basit bileşiklere ayrılmasını sağlayarak bunların nitrik asit tarafından daha rahat yükseltgenmelerine yardımcı olur.

Yaş yakma yöntemi, mineral asitlere ve ısıya bağlı olarak gerçekleştirilen bir parçalama tekniğidir. Bu yöntem, açık ve kapalı düzeneklerde, değişik sıcaklıklarda yapılmaktadır. Örnek parçalama işlemlerinde genellikle mineral asitlerin karışımları kullanılmaktadır. Örneğin H₂O₂-HNO₃ karışımı organik maddelerin çözümlenmesinde sıkça kullanılan karışımdır. Ayrıca, H₂O₂ yüksek saflığa sahip olduğundan eser element tayinleri için çok elverişlidir. Yaş yakma işleminde uygun bir ısıtma işlemi uygulanmalıdır. Özellikle HNO₃ kullanıldığında bu durum daha da önem kazanmaktadır. Çünkü nitrik asidin uçuculuğu sülfürik asit ve perklorik asidin uçuculuğuna nazaran daha fazla olduğundan yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi yapıldığında örnek tamamen okside olmadan asit uçacağı için etkin bir yakma olmayacaktır. Yaş yakma işlemi kuru yakma işlemine nazaran çokca çözücü gerektirmesi, reaktiflerden kaynaklı kirlenmeler, numune miktarında sınırlama ve büyük dikkat istemesi dezavantajlarıdır (Skoog ve ark., 2011; Tosun, 2009).

4.5.4.1.3. Mikrodalga ile çözümlendirme

Mikrodalga fırınların hem anorganik ve hem de organik örneklerin parçalanmasında kullanılması 1970'lerin ortalarında önerilmiş olup ilk kez Abu Samra ve arkadaşları tarafından 1975 yılında biyolojik örnekleri parçalamak amacıyla kullanılmıştır. Daha kontrollü, etkili, hızlı ve pratik olması sebebiyle günümüzde numune hazırlama için kullanılan önemli tekniklerden biri haline gelmiştir. Mikrodalga parçalaması hem kapalı hem de açık kapta yapılmaktadır; ancak, daha yüksek basınçlar ve sıcaklıklar elde edilmesi sebebiyle kapalı kaplar daha çok tercih edilmektedir.



Şekil 5: Mikrodalga Çözünürleştirme Cihazı

Mikrodalga parçalama için kullanılan kapalı kapların yüksek basınç ve sıcaklık sağlaması avantajlarının yanı sıra buharlaşma kayıplarını engellediği, önemli derecede az miktarda reaktif gerekli olması ve böylece reaktiflerden oluşabilecek kirlenmelerin bozucu etkilerini azaltması gibi avantajları vardır. Diğer bir avantajı ise örneklerdeki uçucu bileşenlerinin kayıplarının büsbütün önlenmesidir. Ayrıca otomatik hale getirilerek numune hazırlama zamanı azaltılabilir.

Mikrodalga ile çözünürleştirme yöntemi, numunelerin ve asitlerin teflon kaplara konularak uygun sıcaklık programı ile ısıtılması şeklinde uygulanmaktadır. Aşırı basıncı önlemek amacıyla numune miktarı önemli olup gelende 0,5-1,0 g'dan fazla olmamalıdır. Numunelere uygun asit veya asit karışımları eklendikten sonra uygun mikrodalga basınç ve sıcaklık koşulları ayarlanarak çözünürleştirilmesi gerçekleştirilir (Skoog ve ark., 2011).

4.6. İstatiksel Bilgiler

4.6.1. Ortalama değer

Analiz sonunda elde edilen sonuçların toplamının ölçüm sayısına bölünmesiyle elde edilen sayıya ortalama değer denir ve \bar{x} ile gösterilir. n ölçümün ortalama değeri;

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

formülü ile hesaplanır.

Ortalama değer analiz ölçme sayısına göre değişmekte ve analiz sayısı arttıkça değer doğru veya gerçek değere yaklaşır (Gündüz, 2007).

4.6.2. Orta değer

Analiz sonucunun orta değer olarak verilmesi ölçülen sonuçların doğru değerinin altında ve üstünde eşit olarak dağılması teorisine bağlı olup ve M ile gösterilir. Tayin sonuçları küçükten büyüğe doğru sıralanır ve sıranın ortasındaki değer orta değer olarak alınır. Tek sayıdaki tayin sonuçlarında orta değer bir tane iken, çift sayıdaki tayin sonuçlarında ise iki tanedir. Bu durumlarda ortadaki iki değer ortalaması, orta değer alınır. Kontrol edilebilen veya düzeltilebilen aynı şartlarda yapılan deneylerde aynı oranda tekrarlanan hatalara sistemik hata denir. Ölçümde sistemik bir hata olmadığı zaman, ortalama ve orta değerler birbirine eşittir veya birbirine çok yakındır.

4.6.3. Standart sapma

Bir popülasyonda her bir verinin ortalamaya göre ne kadar uzaklıkta olduğunu yani dağılımın ne yaygınlıkta olduğunu ifade eden bir ölçüdür. Diğer bir deyişle, belirli bir popülasyonda araştırılan özelliğin veya özellikle ilgili değerlerin hangi aralıkta dağıldığının ifadesi varyans ve onun bir türevi olan standart sapmadır. Standart sapma büyüdükçe dağılımın yaygınlaşmasına ve data grubundaki değerlerin birbirinden uzak olmasına sebep olur. Standart sapmanın küçük olması ise, data grubundaki değerlerin birbirine yakın olduğunu ifade eder ki bu da metodun iyi olduğunu gösterir (Özbek ve Keskin, 2007).

n ölçümün standart sapması, $ss = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / n}$ ile hesaplanır. Burada

x_i ölçüm sonucu elde edilen değer, \bar{x} verilerin aritmetik ortalaması ve n ise ölçüm sayısını ifade etmektedir.

Standart sapma bir metodun kesinliğini belirlemeye yarayan göstergeler arasında en önemlisi olup σ (sigma) ile gösterilir. Az sayıda analiz yapıldığında formüldeki n yerine $n-1$ yazılarak yeni formül;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \text{ şeklini alır (Gündüz, 2007).}$$

4.6.4. Standart hata

Aynı popülasyondan seçilen, aynı büyüklükteki örneklerin ortalamalarının yayılmasını ifade eden ölçüt ortalamanın standart sapmasıdır. Ortalamanın standart sapması metodun standart sapmasına bağlıdır. Metodun standart sapma değerinin denek sayısının kareköküne bölünmesi ile ifade edilen değer olup ortalamanın standart sapmasına aynı zamanda standart hata da denir. Ortalamanın standart hatası, ortalamanın dağılımındaki varyasyonu göstermekte olup örneklem sayısının artması ile küçülür (Özbek ve Keskin, 2007).

n ölçümden oluşan bir örnek için ortalamanın standart hatası (o.s.h.);

$$\text{o.s.h.} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

bağıntısı ile hesaplanır.

4.6.5. Doğruluk

Elde edilen sonuçların gerçek veya kabul edilen değere olan yakınlığı olarak ifade edilir. Öte yandan, bir büyüklüğün doğru değeri tam anlamıyla bilinmediğinden, doğruluk tam olarak analiz edilemez ancak tahmin edilebilir. Gerçek değer yerine, doğru kabul edilen değer alınmalıdır. Doğruluk, çoğu kez mutlak hata ve bağıl hata terimleri ile ifade edilir (Skoog ve ark., 2011).

4.6.6. Kesinlik

Verilerin tekrarlanabilirliğini, yani büsbütün aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine olan yakınlığı şeklinde ifade edilir. Kesinlik bir metoda ait özellik olup kesinliği yüksek olan sonuçların doğruluk dereceleri de genellikle yüksektir. Kesinlik

için sayısal ölçütler, bağıl standart sapma, varyans, standart sapma ve varyasyon katsayısı olup bu ölçütlerle ifade edilebilir (Gündüz, 2007).

4.6.7. Duyarlılık

Duyarlılık en düşük analit konsantrasyonunu fark edebilme kabiliyeti olup AAS' de optimum koşullar altında, % 1 absorpsiyon sinyali meydana getiren ppm cinsinden element konsantrasyonu olarak ifade edilir. Analit derişimindeki birim değişime karşı gelen sinyal şiddetindeki değişim kalibrasyon duyarlılığı olarak tanımlanmaktadır. Yani kalibrasyon duyarlılığı kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Analitik duyarlılık kuvvetle derişime bağılı olup absorpsiyon ışın yolu, sisleştirme etkinliği, atomatik hücredeki atomizasyon etkinliği gibi faktörlerden etkilenmektedir (Skoog ve ark., 2011; Tosun, 2009).

4.6.8. Sinyal/Gürültü oranı

Elde edilen ölçümlerin hassaslığının ve doğruluğunun yüksek olması sinyal/gürültü (S/N) oranının artırılmasına bağılı olup sinyal/ gürültü oranının azalması bağılı standart sapmanın azalmasına neden olur (Gündüz, 2007).

4.6.9. Geri kazanım

İçeriği bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen sonucun başlangıç sonucuna oranı olarak ifade edilir. Geri kazanım verimi, prosesin optimizasyonu için araştırılan faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır;

$$\% \text{ G.K.} = \frac{\text{Ortalama değer}}{\text{Gerçek Değer}} \times 100$$

formülü ile hesaplanır.

4.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Kantitatif Analiz

AAS ile nicel analizler Lambert-Beer yasasına dayanılarak yapılır. AAS' de kantitatif tayin yapılırken kalibrasyon grafiklerinden ve standart ekleme metodundan yararlanılır.

4.7.1. Kalibrasyon eğrileri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ölçülen absorbans değeri doğrudan çözeltinin derişimi ile orantılı olup Lambert-Beer yasasına uyar. Ancak bazı durumlarda bu durumdan sapmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple konsantrasyonları bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbansları, derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulur. Grafiğin doğrusal olduğu aralıkta çalışma yapılması oldukça önemlidir. Aksi halde, hatalı sonuçlar elde edilebilir. Bu sebepten bir dizi standardın absorbans değeri ölçülür ve kalibrasyon grafiğindeki uygun değere karşılık gelip gelmediği kontrol edilir. Standarttan bulunan bu değerlerin kalibrasyon grafiğindeki uygun değere karşılık gelmemesi ne kadar bir yüzdeyle oluyorsa, tespit edilir ve bilinmeyen numunedeki element analizinde bu yüzde dikkate alınarak buna göre düzeltmeler yapılır (Gündüz, 2007).

4.7.2. Standart ilave metodu

Bu yöntem, numune matrisinden kaynaklanan kimyasal girişimlerin etkisini belirlemek için AAS' de kullanımı yaygındır. Kalibrasyonda kullanılacak olan standart çözeltilerin, hem analit hem de numunedeki diğer madde derişimleri bakımından, numune çözeltisine olabildiğince yakın olmalıdır ki böylece numunedeki safsızlıkların absorbansa katkısı da hesaba katılmış olur. Standart katma yöntemi, belli miktarda numuneye analitin standart çözeltisinden belirli bir hacim eklenir. Eklemeden önceki ve sonraki sinyaller ölçülüp bulunan değerlerle bilinmeyen derişim hesaplanır. Başka bir yol da, analit çözeltisinin farklı kısımlarına, farklı miktarlarda standart ilave etmektir. Bu yöntem bize hem analit derişimi ile sinyal arasındaki ilişkinin doğrusallığını anlamak için ipucu verir hem de önceden bilinmeyen karmaşık girişimlerden kaynaklanan hataları büyük ölçüde telafi eder (Skoog ve ark., 2011).

5. GEREÇ VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Materyaller

Kullanılan cihaz ve maddeler	Marka
Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	Shimadzu AA-6300
Otomatik örnekleyici	Shimadzu ASC-6000
Cr Oyuk katot lambası	PHOTRON HIC0480
Cu Oyuk katot lambası	PHOTRON HID0821
Cd Oyuk katot lambası	PHOTRON HIE0668
Fe Oyuk katot lambası	PHOTRON HIE0587
Al Oyuk katot lambası	PHOTRON PHOTRON
Mn Oyuk katot lambası	HAMAMATSU L233-25NU
Pb Oyuk katot lambası	PHOTRON HIE0623
K Oyuk katot lambası	HAMAMATSU HAMAMATSU
Mg Oyuk katot lambası	OPTECH HGE1019
Ca Oyuk katot lambası	OPTECH HJJ1038
Zn Oyuk katot lambası	PHOTRON HIB0044
Mikrodalga çözünürleştirme cihazı	Speedwave Berghoff
Su sistemi	Millipore, Milli-Q Rg, ABD
Güç kaynağı	BioRad Power Pac, İngiltere
Otomatik pipetler	Gilson, Pipetman, ABD
Süzgeç kağıdı	Macherey- Nagel MN. MN.207011
Elektronik terazi	Scaltec SBA 31
HNO ₃ (nitrik asit)	Merck % 65'lik Suprapur
H ₂ O ₂	%30' luk Merck EM- Sure 1.07209
Çeşitli boyda pipetler, balon jojeler, tüpler	

5.2. Atomik Absorpsiyon Cihazının Hazırlanması

Shimadzu AA-6300 marka auto sampler bulunan AAS ile ölçülmüştür. Autosampler'ı bulunan AAS girişimleri engellemek için BGC-D₂ (Zeeman Background Correction-Deuterium) kullanılmıştır. Hazırlanıp ölçülebilir hale gelen

numuneler direk olarak Shimadzu ASC-6000 marka auto sampler bulunan Alevli AAS ile ölçülmüştür. AAS cihazına ait deneysel parametreler Tablo 5’ de verilmiştir.

Tablo 5: Shimadzu AA-6300 AAS Cihazına ait deneysel parametreler

Element	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Lamba akımı (mA)	Gaz akış hızı (L/ dk)	Lamba modu
Ca	422,7	0,7	10	Hava- C ₂ H ₂ 2.0- 15.0	BGC- D ₂
Cd	228,8	0,7	8	Hava- C ₂ H ₂ 1.8- 15.0	BGC- D2
Cr	357,9	0,7	10	Hava- C ₂ H ₂ 2.8- 15.0	BGC- D2
Cu	324,8	0,7	6	Hava- C ₂ H ₂ 1.8- 15.0	BGC- D2
Fe	248,3	0,2	13	Hava- C ₂ H ₂ 2.2- 15.0	BGC- D2
Mg	285,2	0,7	8	Hava- C ₂ H ₂ 1.8- 15.0	BGC- D2
Mn	279,5	0,2	10	Hava- C ₂ H ₂ 2.0- 15.0	BGC- D2
Pb	283,3	0,7	10	Hava- C ₂ H ₂ 2.0- 15.0	BGC- D2
Zn	213,9	0,7	8	Hava- C ₂ H ₂ 2.0- 15.0	BGC- D2
Al	309,3	0,7	12	Hava- C ₂ H ₂ 7.0- 11.0	BGC- D2
K	766,5	0,7	10	Hava- C ₂ H ₂ 2.0- 15.0	NON-BGC

5.3. Stok Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Kantitatif olarak tayini yapılacak olan Cr, Cu, Cd, Fe, Al, Mn, Pb, K, Mg, Ca ve Zn elementlerinin ticari olarak satın alınan standart referans maddelerinin marka ve kodları Tablo 6’ da verilmiştir. Her bir element için temin edilen standart referans maddelerden 1000 ppm’ lik stok standart çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu standart çözeltiler için seyreltme işlemlerinde ve blank olarak %0,5’lik (h/h) HNO₃ kullanılmıştır.

Tablo 6: Kullanılan Sertifikalı Standart Maddeler

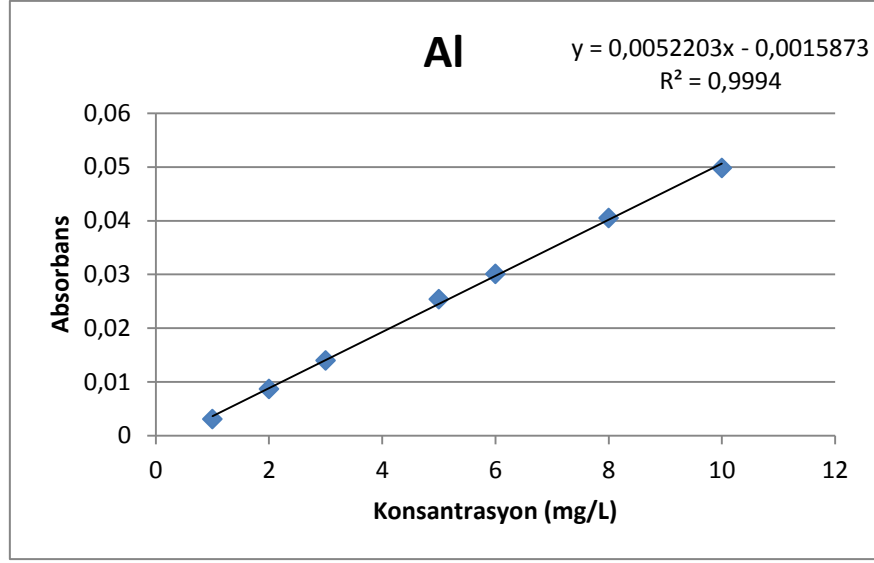
Kalibrasyon Eğrisinde Kullanılan Sertifikalı Standart Maddeler		
Element	Sertifika Kodu	Sertifika Değeri
Al	NIST SRM 3101a	10.011 mg/g \pm 0.018 mg/g
Ca	NIST SRM 3109a	9.819 mg/g \pm 0.019 mg/g
Cd	NIST SRM 3108	10.007 mg/g \pm 0.027 mg/g
Cr	NIST SRM 3112a	10.009 mg/g \pm 0.020 mg/g
Cu	NIST SRM 3114	10.005 mg/g \pm 0.024 mg/g
Fe	NIST SRM 3126a	10.013 mg/g \pm 0.024 mg/g
K	NIST SRM 3141a	10.003 mg/g \pm 0.018 mg/g
Mg	NIST SRM 3131a	9.998 mg/g \pm 0.017 mg/g
Mn	NIST SRM 3132	10.00 mg/g \pm 0.02 mg/g
Pb	NIST SRM 3128	9.995 mg/g \pm 0.014 mg/g
Zn	NIST SRM 3168	10.007 mg/g \pm 0.020 mg/g

Kalibrasyon çözeltileri hazırlamak için Cr, Cu, Cd, Fe, Al, Mn, Pb, K, Mg, Ca ve Zn elementlerine ait 1000 ppm' lik stok çözeltilerinden önce 1,0 mg/L ara stok çözelti hazırlanıp daha sonra bu ara stok çözeltilerden optimum çalışma aralığında olacak şekilde Tablo 7' de belirtilen konsantrasyonlarda olacak şekilde alınıp %0,5'lik (h/h) HNO₃ kullanılarak hazırlanmıştır.

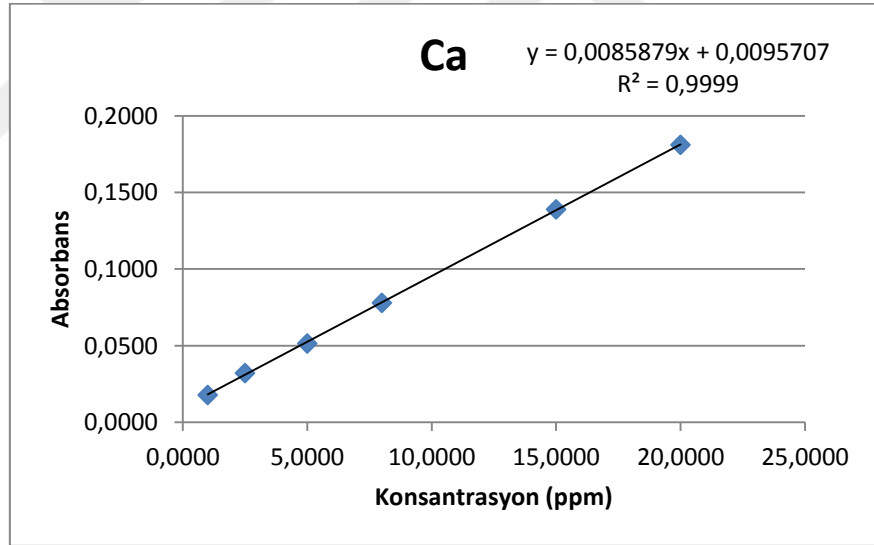
Tablo 7: Kalibrasyon çözeltilerinin konsantrasyon değerleri

Konsantrasyon Değerleri (ppm)							
Element	Std1	Std2	Std3	Std4	Std5	Std6	Std7
Al	1.0000	2.0000	3.0000	5.0000	6.0000	8.0000	10.0000
Ca	1.0000	2.5000	5.0000	8.0000	15.0000	20.0000	-
Cd	0.0100	0.0050	0.1000	0.2000	0.4000	0.5000	-
Cr	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	0.8000	1.0000	
Cu	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	0.8000	1.0000	-
Fe	0.1000	0.3000	0.5000	0.8000	1.0000	-	-
K	0.0500	0.1000	0.5000	0.8000	1.0000	-	-
Mg	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.5000	-
Mn	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	0.8000	1.0000	-
Pb	0.1000	0.2000	0.4000	0.5000	0.8000	1.0000	-
Zn	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.5000	-

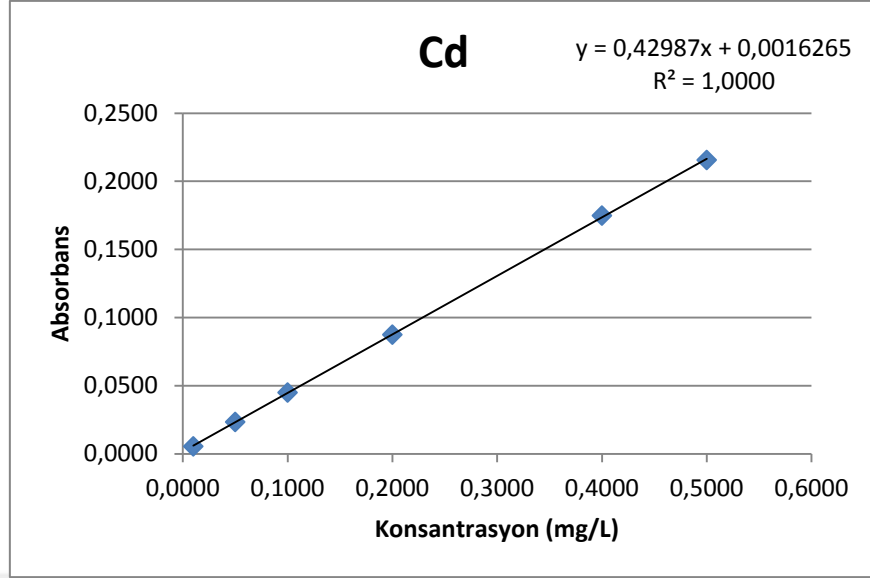
Hazırlanan standart çözeltiler otomatik örnekleyiciye konularak Tablo 5’ de verilen her bir element için spesifik olan parametreler ayarlanarak alevli AAS ile ölçümleri yapılmış, standart çözeltilerin konsantrasyonlarına karşı okunan absorban değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Ayrıca bu eğrilere ait y eğim değeri ve R^2 değerleri hesaplanmış ve grafik üzerinde belirtilmiştir.



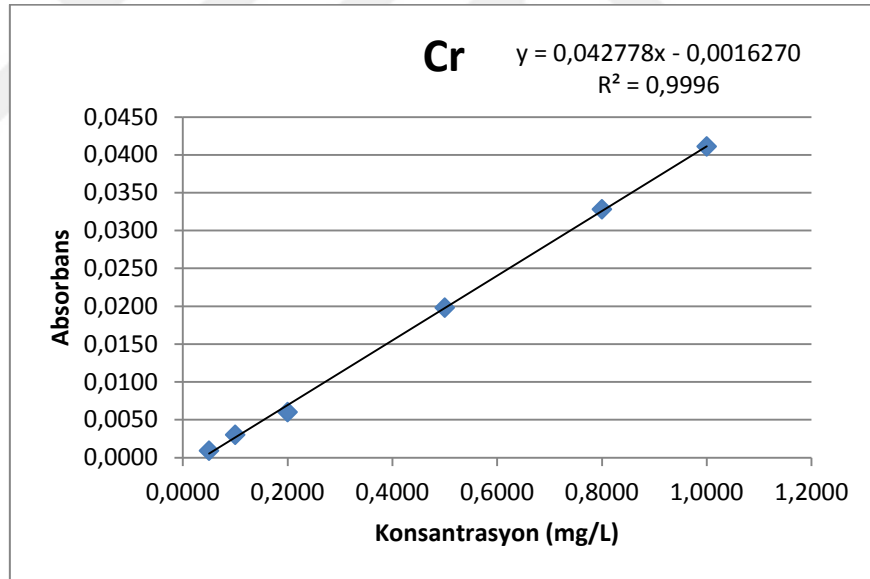
Şekil 6: Al' a ait kalibrasyon grafiği



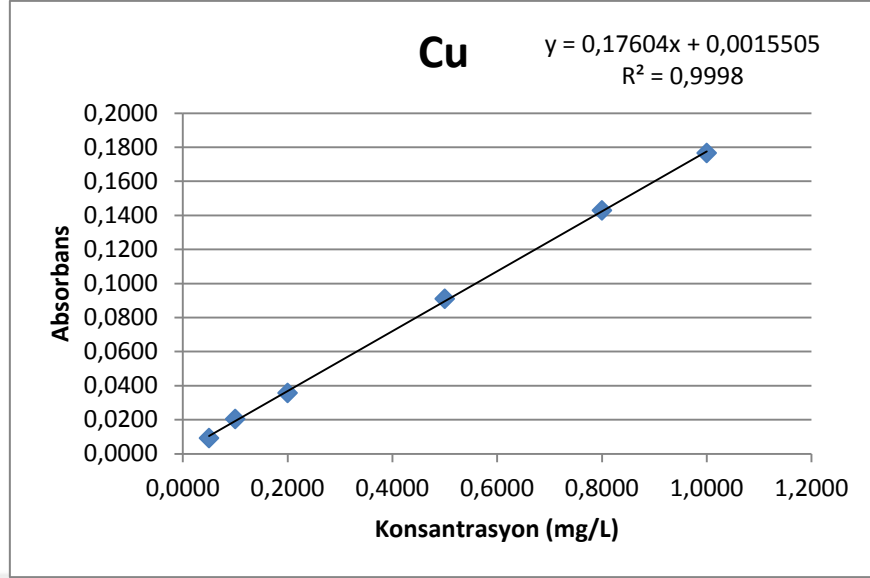
Şekil 7: Ca' a ait kalibrasyon grafiği



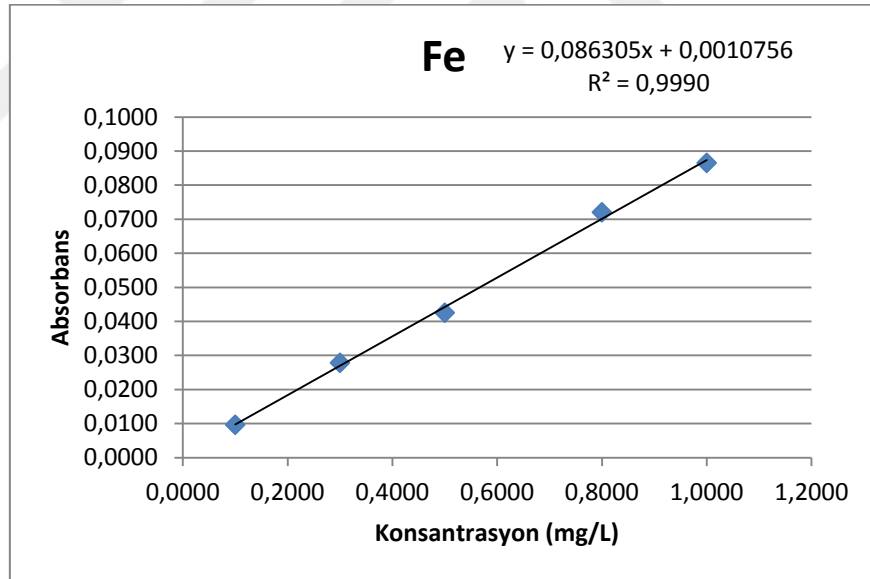
Şekil 8: Cd' a ait kalibrasyon grafiği



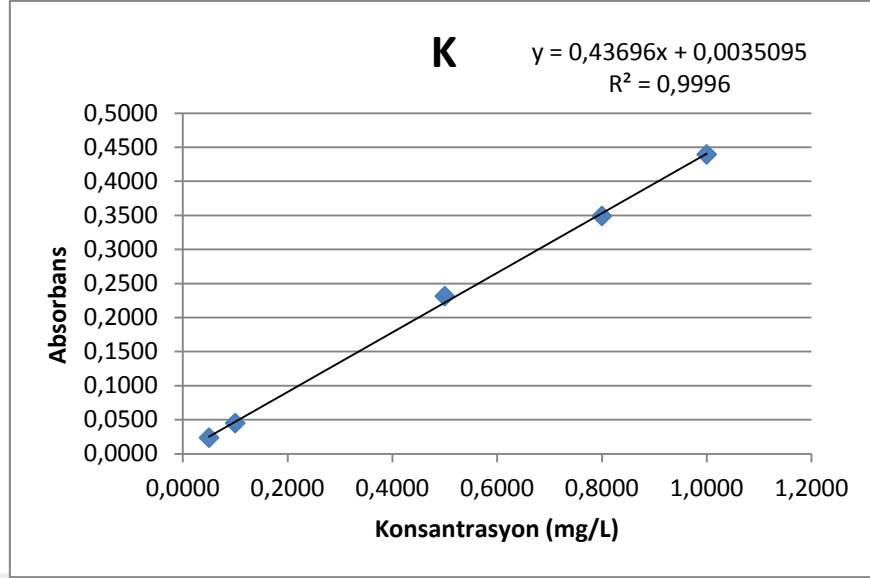
Şekil 9: Cr' a ait kalibrasyon grafiği



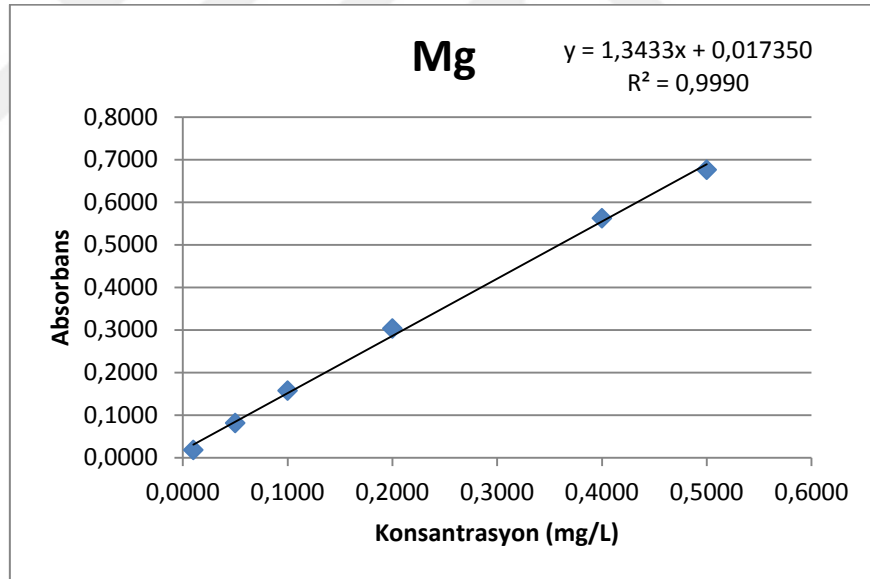
Şekil 10: Cu' a ait kalibrasyon grafiği



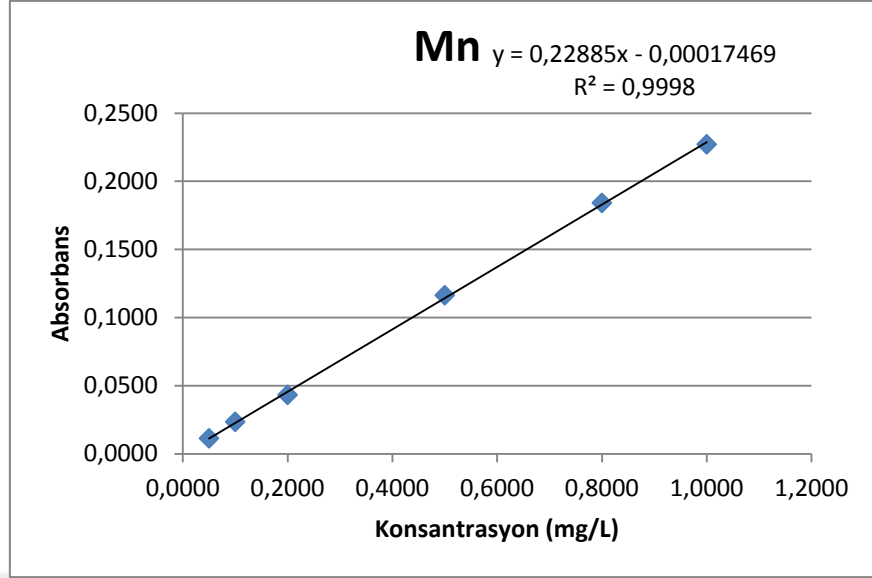
Şekil 11: Fe' e ait kalibrasyon grafiği



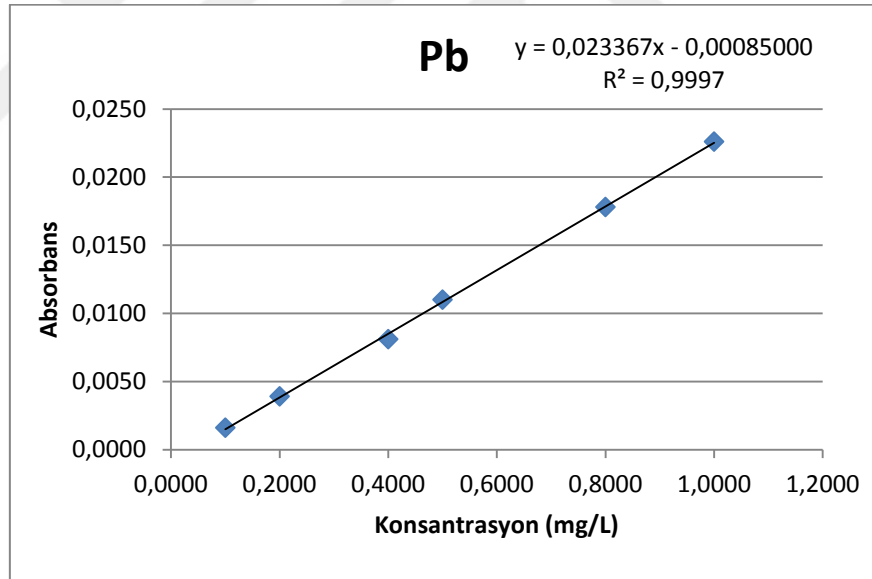
Şekil 12: K' a ait kalibrasyon grafiği



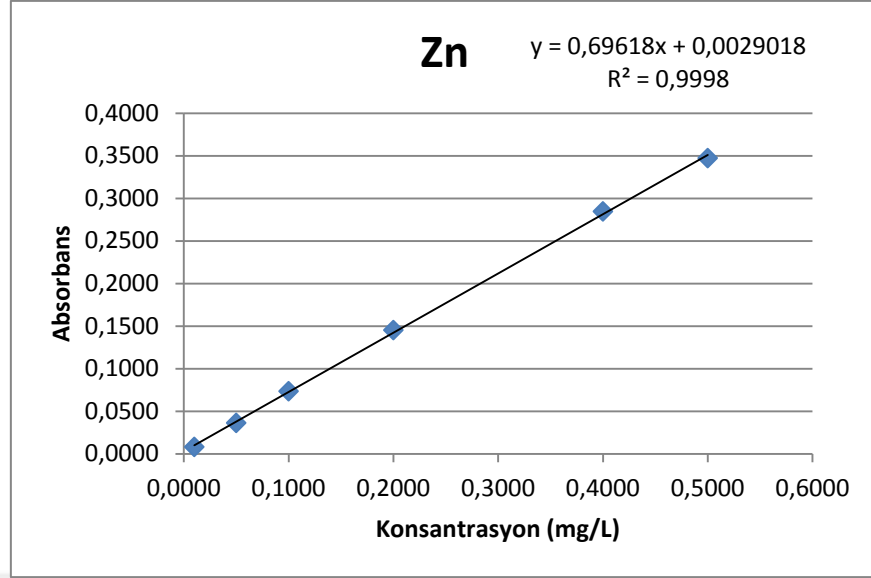
Şekil 13: Mg' a ait kalibrasyon grafiği



Şekil 14: Mn' a ait kalibrasyon grafiği



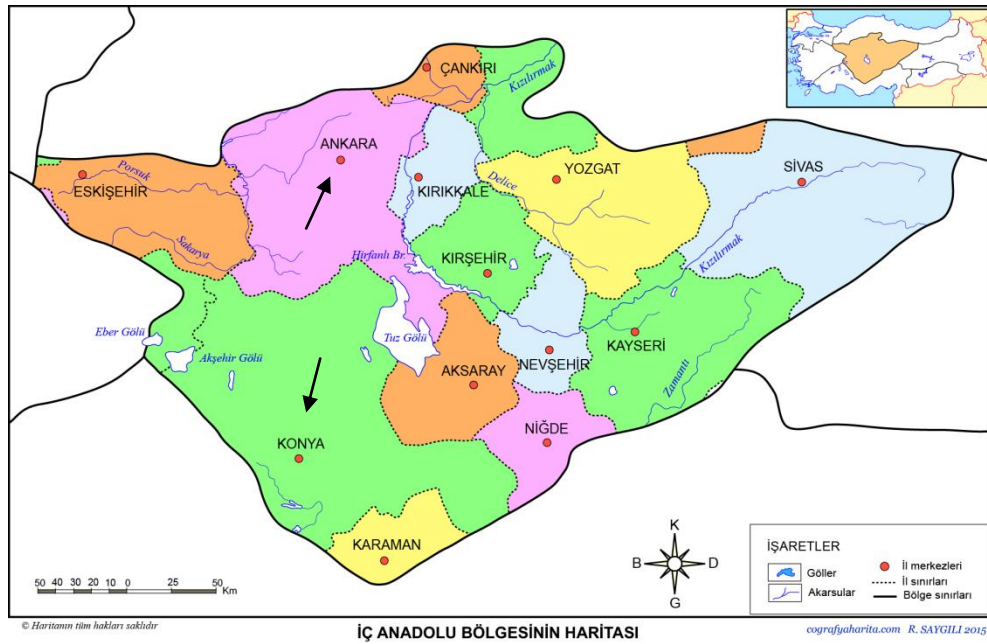
Şekil 15: Pb' a ait kalibrasyon grafiği



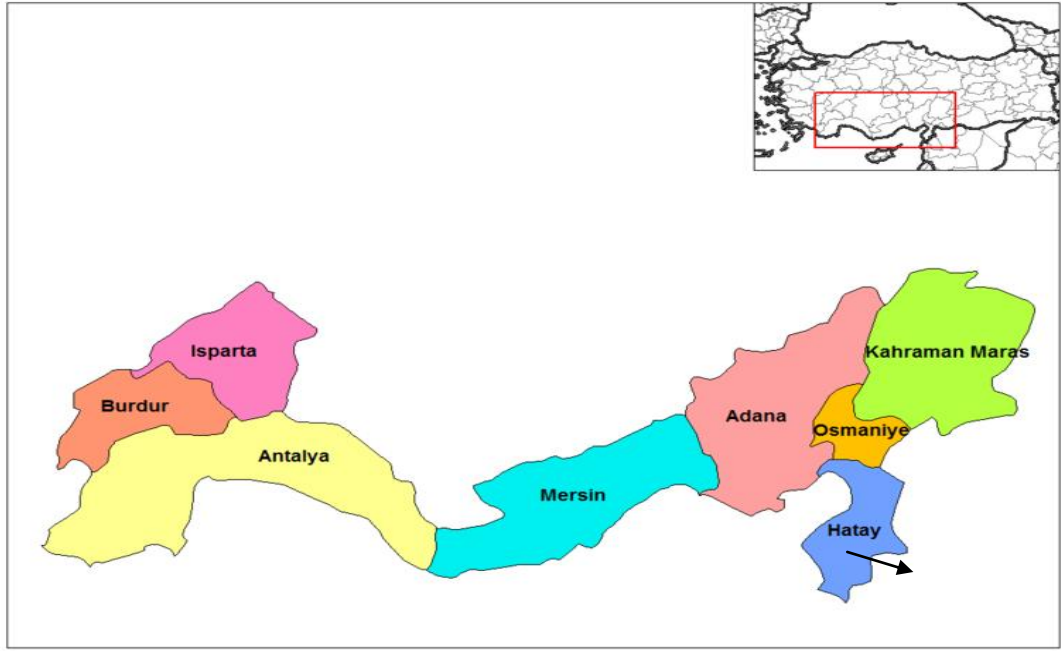
Şekil 16: Zn' ya ait kalibrasyon grafiği

5.4. Örneklerin Alınması

Analiz için kullanılacak olan havuç numuneleri Türkiye'de üretiminin yapıldığı başlıca iller olan Ankara, Konya ve Hatay' dan temin edilmiştir. Her bir ilden temin edilen havuç örnekleri yıkanarak, poşetler içerisinde analiz işlemine kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir.



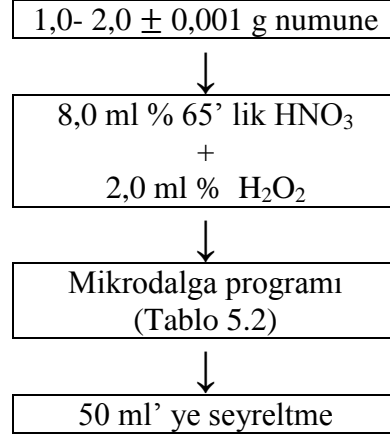
Şekil 17: Havuçların temin edildiği Konya ve Ankara illerinin bölge haritası



Şekil 18: Havuçların temin edildiği Hatay ilinin bölge haritası

5.5. Havuç Örneklerinin Mikrodalga ile Çözünürleştirilmesi

Üç farklı ilden temin edilen havuç örneklerinden katılardan örnek alma yöntemlerine göre her bir ilden üçer adet olacak şekilde havuç örneği alınarak, bu örnekler bir blender yardımıyla parçalanmıştır. Parçalanmış havuç örneklerinden 1,0–2,0 g arasında tartım alınarak mikrodalga fırında çözünürleştirmek üzere teflon kaplarına konulmuştur. Üzerine 8,0 ml % 65' lik suprapur HNO₃ eklenmiştir ve 5 dk bekletilmiştir. Ardından 2,0 ml % 30' luk H₂O₂ ilave edilmiştir ve beş dakika bekletilmiştir. Sonra teflon hücrelerin kapağı kapatılarak 20 dk' da bu şekilde bekletildikten sonra mikrodalga yakma ünitesine yerleştirilmiştir. Mikrodalga fırın programının sıcaklık ve süre ayarlaması yapılarak çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra soğuyan teflon hücrelerdeki havuç çözeltileri, mikrodalgadan alınarak çeker ocakta Macherey-Nagel marka (MN.207011) mavi bantlı filtre kâğıdı yardımı ile polietilen kaplara süzülerek ultra saf su ile 50 ml' ye tamamlanmıştır. Analize kadar +4 °C 'de buzdolabında bekletilmiştir.



Şekil 19: Mikrodalga çözünürleştirme yöntemi akış şeması

Numunelerin çözünürleştirilmesinde uygulanan mikrodalga parçalama yöntemi Tablo 8 'de verilmiştir.

Tablo 8: Uygulanan mikrodalga parçalama yönteminin parametreleri

Basamak	Ulaşma süresi (dk)	Bekleme Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)
1	5	4	85
2	3	9	145
3	2	4	200
4	1	9	200
5	1	1	75

5.6. Havuç Örneklerinde Elementlerin Tayini

Mikrodalga çözünürleştirilme yöntemi kullanılarak hazırlanan havuç örneklerinin çözeltileri otomatik örnekleyiciye konularak her bir elemente ait belirlenen spesifik dalga boylarında 3 tekrarlı olacak şekilde Alevli AAS ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen değerler seyreltme faktörü ile çarpılmıştır.

5.7. Metot Validasyonu

Analizlerin validasyonu yapılırken tespit sınırı, tayin sınırı ve elde edilen kalibrasyon eğrileri incelenmiştir. Çok düşük konsantrasyonlarda çalışılması gerektiği durumlarda örneğin vermiş olduğu sinyalin, kör numuneden ayrımının yapılması ve uygun bir kesinlikle kantitatif sonuçların elde edilmesi gerekir. Analitin bir boş örnektekinden istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olan en düşük konsantrasyon düzeyi olarak tanımlanan tespit limiti (LOD) kalibrasyon eğrisinin en düşük seviyesindeki standart hatanın kalibrasyon eğrisinin eğimine oranının 3 katı alınarak hesaplanmıştır.

$$LOD = 3x \frac{SD}{m}$$

Aranan analitin maksimum bağıl kesinlik olmadan belirsizlikle analiz edilebilen minimum konsantrasyon olarak tanımlanan tayin limiti (LOQ) kalibrasyon eğrisinin en düşük seviyesindeki standart hatanın kalibrasyon eğrisinin eğimine oranının 10 katı alınarak hesaplanmıştır.

$$LOQ = 10x \frac{SD}{m}$$

SD: Kalibrasyon eğrisinin en düşük seviyesindeki standart hata

m: Kalibrasyon eğrisinin eğimi

6. BULGULAR

Mikrodalga ile çözünürleştirilen örneklerdeki Cr, Cu, Cd, Fe, Al, Mn, Pb, K, Mg, Ca ve Zn tayinleri alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen sonuçlar 100 g yaş ağırlık başına hesaplanmış olup Tablo 9, Tablo 10 ve Tablo 11’ de verilmiştir.

Ankara ili Beypazarı İlçesi’nden temin edilen havuç örneklerindeki makro, mikro ve ağır metal içerikleri Tablo 9’ daki gibi olup çalışılan havuç örneklerinin tamamında Pb, Cd, Al ve Mn gözlenebilme sınırının altında olduğundan tayin edilememiştir. Cr ise B1 ve B3 havuç örneklerinde gözlenebilme sınırının altında olduğundan tayin edilememiş olup B2 örneğinde ise diğerlerinden farklı olarak 0,2107 (mg/100g) olarak bulunmuştur.

Tablo 9: Ankara Beypazarı’ndan temin edilen yaş havuç örneklerindeki element miktarları

Element	B1 (mg/100g)	B2 (mg/100g)	B3 (mg/100g)
Al	< LOD	< LOD	< LOD
Ca	406,2766 ± 7,5487	391,1673 ± 5,2251	413,5450 ± 3,7558
Cd	< LOD	< LOD	< LOD
Cr	< LOD	0,2107 ± 0,0333	< LOD
Cu	0,8639 ± 0,0518	0,7862 ± 0,0247	0,8222 ± 0,0565
Fe	2,6063 ± 0,2953	2,4233 ± 0,1232	2,2967 ± 0,0104
K	245,3385 ± 2,9069	234,2430 ± 5,7677	201,2290 ± 0,8200
Mg	75,8533 ± 0,9742	79,0000 ± 1,0507	78,2800 ± 1,2273
Mn	< LOD	< LOD	< LOD
Pb	< LOD	< LOD	< LOD
Zn	1,3454 ± 0,0253	1,1486 ± 0,0358	1,4140 ± 0,0268

B1, B2,B3: Ankara Beypazarı Havuçları

Hatay ili Kırıkhan İlçesi’nden temin edilen havuç örneklerindeki makro, mikro ve ağır metal içerikleri Tablo 10’ da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Pb, Al, Cd ve Mn elementleri Hatay yöresinin havuç örneklerinin hepsinde, Cr’ da H1 ve H2 havuç örneklerinde tespit değerlerinin altında bulunduğundan tayin edilememiştir. H3 havuçlarında ise Cr diğerlerinden farklı olarak 0,2095 (mg/100g) olarak bulunmuştur.

Tablo 10: Hatay Kırıkhan' dan temin edilen yaş havuç örneklerindeki element miktarları

Element	H1 (mg/100g)	H2 (mg/100g)	H3 (mg/100g)
Al	< LOD	< LOD	< LOD
Ca	172,0616 ± 2,8634	178,1060 ± 2,8870	179,6705 ± 2,3418
Cd	< LOD	< LOD	< LOD
Cr	< LOD	< LOD	0,2095 ± 0,0380
Cu	0,6476 ± 0,0090	0,5762 ± 0,0487	0,6804 ± 0,0213
Fe	2,4739 ± 0,1376	2,8439 ± 0,2095	2,9113 ± 0,2781
K	91,4830 ± 2,4617	104,6970 ± 28,605	110,3400 ± 9,1408
Mg	109,2548 ± 0,5972	115,9302 ± 0,9843	112,3031 ± 1,2345
Mn	< LOD	< LOD	< LOD
Pb	< LOD	< LOD	< LOD
Zn	0,5656 ± 0,0193	0,5649 ± 0,0258	0,6579 ± 0,0183

H1, H2, H3: Hatay Kırıkhan Havuçları

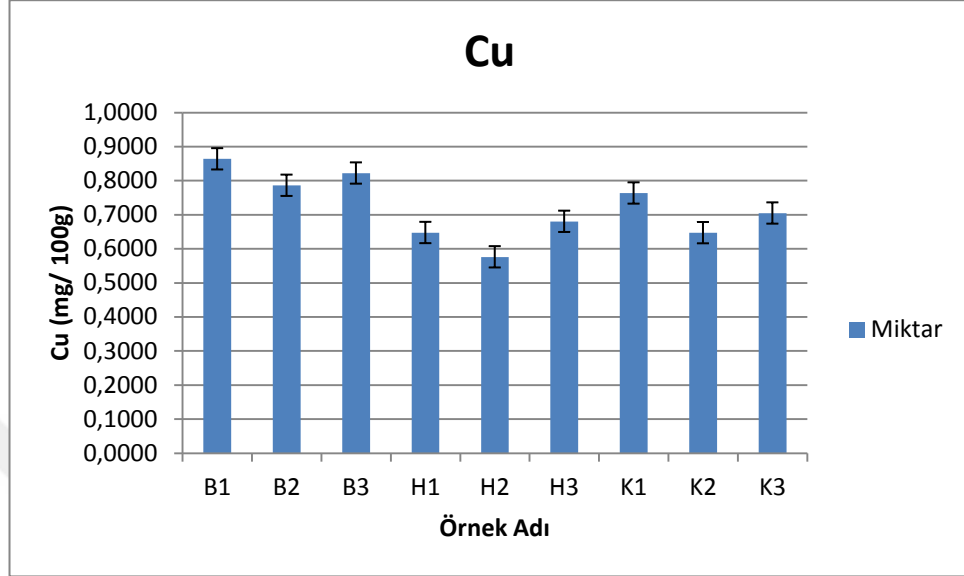
Konya' dan temin edilen havuç örneklerindeki makro, mikro ve ağır metal içerikleri Tablo 11' de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Konya' dan temin edilen havuç örneklerinin hepsinde Al, Pb, Cd, Mn ve Cr'da K1 ve K2 havuçlarında gözlenebilme sınırının altında olduğundan tayin edilememiştir. Cr ise K3'te diğerlerinden farklı olarak 0,2140 (mg/100g) olarak bulunmuştur.

Tablo 11: Konya' dan temin edilen yaş havuç örneklerindeki element miktarları

Element	K1 (mg/100g)	K2 (mg/100g)	K3 (mg/100g)
Al	< LOD	< LOD	< LOD
Ca	219,1507 ± 1,5161	228,7554 ± 4,8925	227,7075 ± 5,0337
Cd	< LOD	< LOD	< LOD
Cr	< LOD	< LOD	0,2140 ± 0,0418
Cu	0,7636 ± 0,0226	0,6471 ± 0,0386	0,7048 ± 0,0057
Fe	3,0463 ± 0,2802	2,4607 ± 0,0657	2,8406 ± 0,0938
K	375,9910 ± 16,705	606,8500 ± 60,231	565,4860 ± 4,0416
Mg	89,2290 ± 0,5882	94,9669 ± 0,6598	93,1523 ± 0,5386
Mn	< LOD	< LOD	< LOD
Pb	< LOD	< LOD	< LOD
Zn	1,2468 ± 0,0225	1,5936 ± 0,0034	1,4047 ± 0,0351

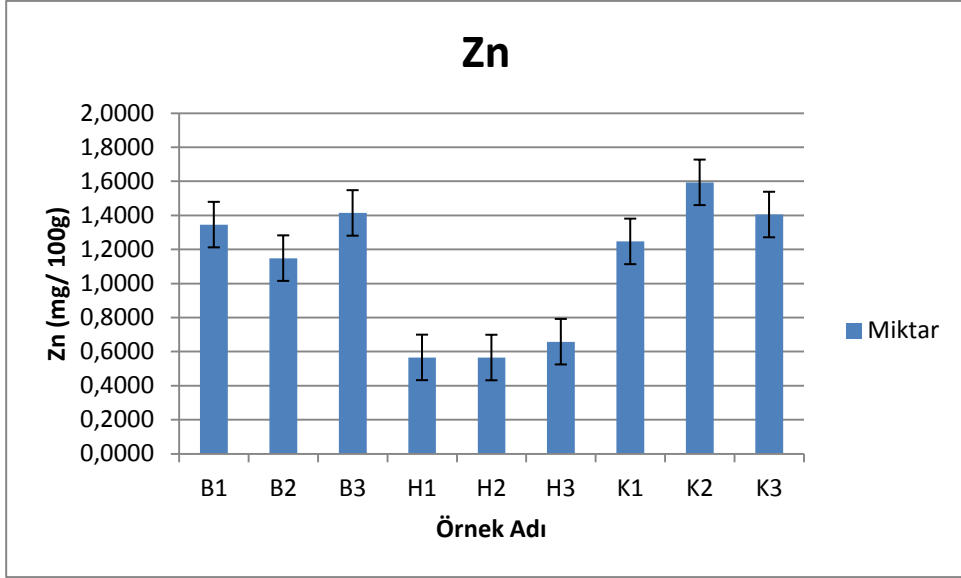
K1, K2 ve K3: Konya Havuçları

Üç ayrı bölgeden alınan havuç örneklerinden elde edilen veriler (Tablo 9, 10, 11) kullanılarak analiz edilen her bir element için aşağıda görüldüğü gibi sütun grafikleri oluşturulmuştur.



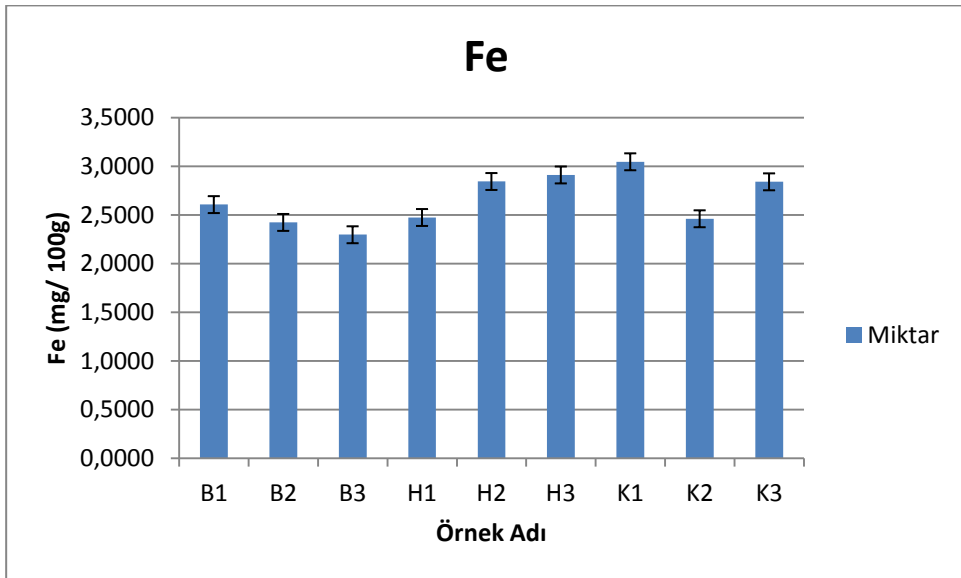
Şekil 20: Örneklerdeki Cu konsantrasyonları

Şekil 20’ de görüldüğü gibi Ankara Beypazarı ilinden temin edilen B1 havuç örneğindeki mikro element olan bakır içeriği diğer havuç örneklerine göre nispeten yüksek iken, Hatay Kırıkhan’ dan temin edilen H2 havuç örneğinde ise diğer havuç örneklerine göre düşük bulunmuştur. Bölgesel olarak havuçlardaki Cu miktarları karşılaştırıldığında; en yüksek Cu miktarı Beypazarı’nda, en düşük Cu miktarının Hatay’da olduğu görülmektedir.



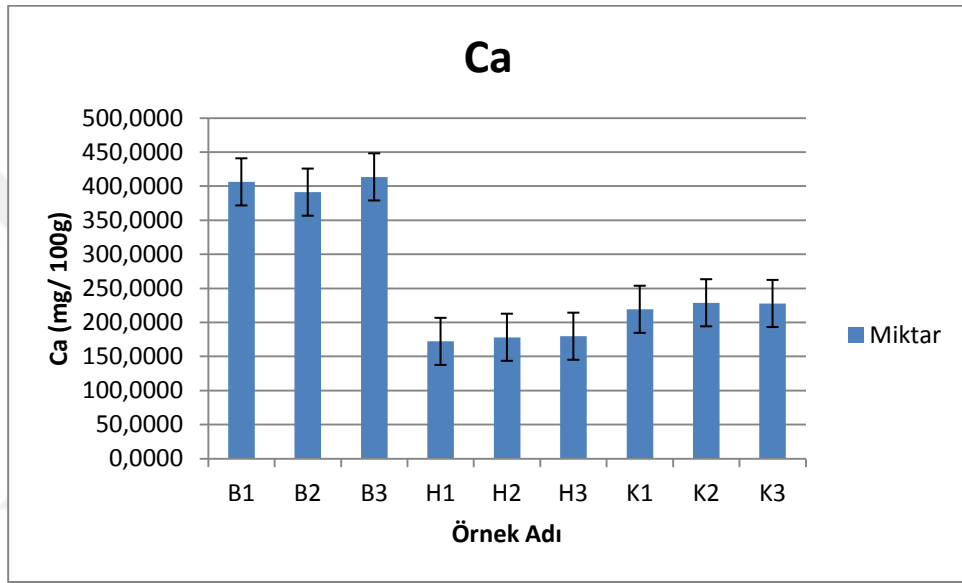
Şekil 21: Örneklerdeki Zn konsantrasyonları

Şekil 21’ de görüldüğü gibi Konya’dan temin edilen K2 havuç örneğindeki mikro element olan Zn içeriği diğer havuç örneklerine göre nispeten yüksek iken, Hatay’ dan temin edilen H1 havuç örneğinde ise diğer havuç örneklerine göre düşük bulunmuştur. Bölgesel olarak havuçlardaki Zn miktarları karşılaştırıldığında; en yüksek Zn miktarı Konya’da, daha sonra Beypazarı’nda, en düşük Zn miktarının Hatay’da olduğu görülmektedir.



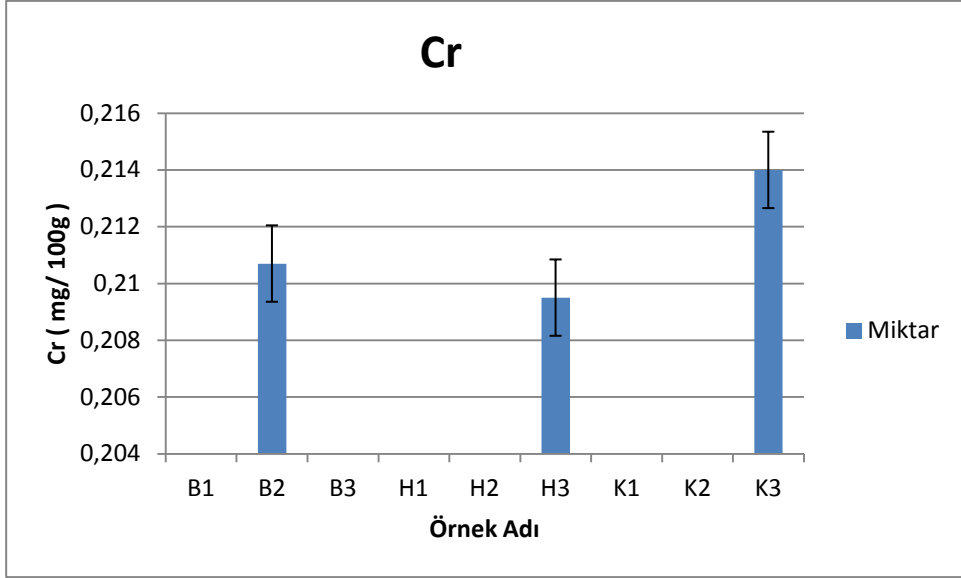
Şekil 22: Örneklerdeki Fe konsantrasyonları

Şekil 22’ de görüldüğü gibi Konya ilinden temin edilen K1 havuç örneğindeki mikro element olan Fe içeriği diğer havuç örneklerine göre nispeten yüksek iken, Beypazarı’ndan temin edilen B3 havuç örneğinde ise diğer havuç örneklerine göre düşük bulunmuştur. Bölgesel olarak havuçlardaki Fe miktarları karşılaştırıldığında; en yüksek Fe miktarı Hatay’da, en düşük Fe miktarının Beypazarı’nda olduğu görülmektedir.



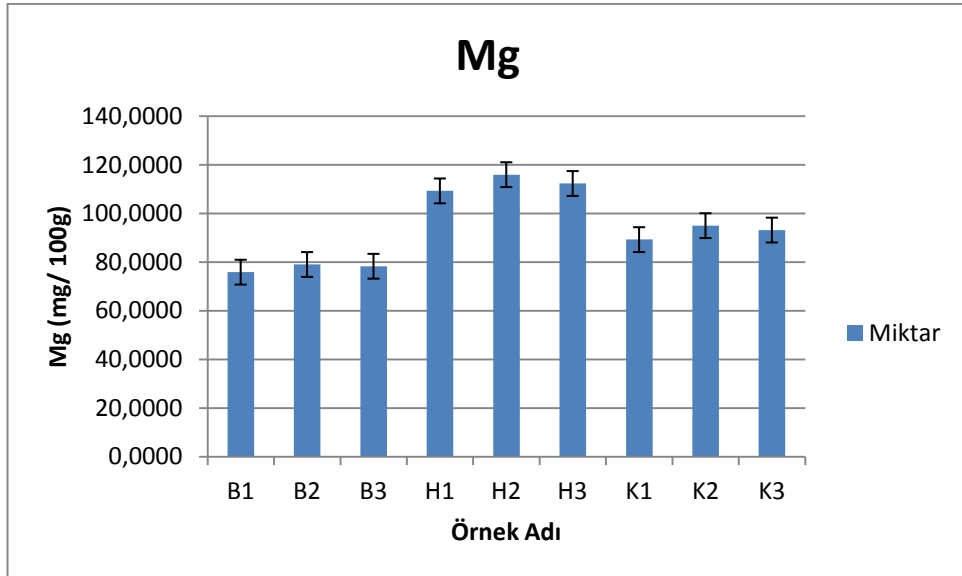
Şekil 23: Örneklerdeki Ca konsantrasyonları

Şekil 23’de görüldüğü gibi Ankara Beypazarı ilinden temin edilen B3 havuç örneğindeki makro element olan Ca içeriği diğer havuç örneklerine göre nispeten yüksek iken, Hatay Kırıkhan’ dan temin edilen H1 havuç örneğinde ise diğer havuç örneklerine göre düşük bulunmuştur. Bölgesel olarak havuçlardaki Ca miktarları karşılaştırıldığında; en yüksek Ca içeriği Ankara Beypazarı’ndan temin edilen havuç örneklerinde bulunmuş olup bunu Konya’dan temin edilen havuç örnekleri izlemektedir. En düşük Ca içeriği ise Hatay Kırıkhan’ dan temin edilen havuç örneklerinde olduğu görülmektedir.



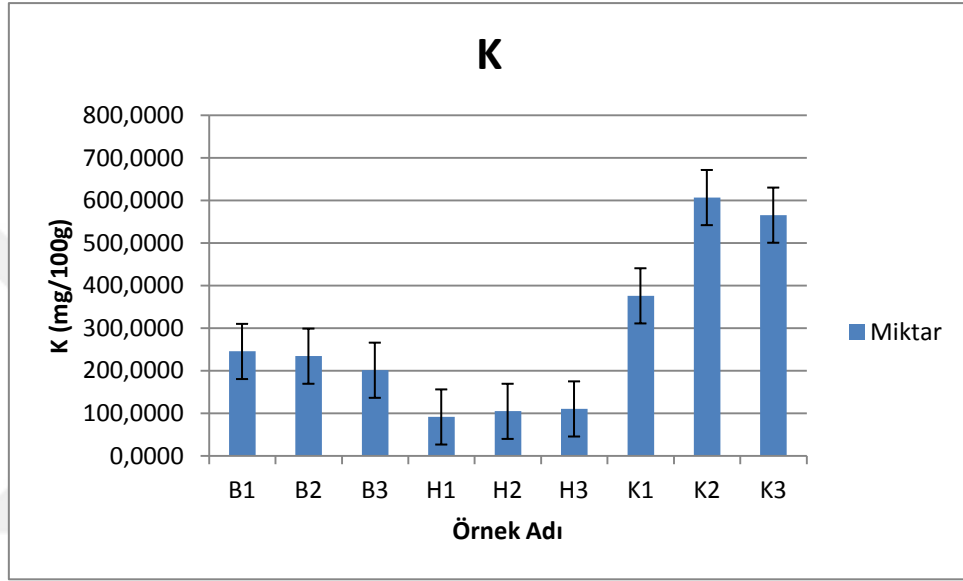
Şekil 24: Örneklerdeki Cr konsantrasyonları

Şekil 24 ' de görüldüğü gibi çalışılan havuç örnekleri içerisinde sadece B2, H3 ve K3 havuç örneklerinde krom tayin edilebilmiş olup diğer havuç örneklerinde ise Cr gözlenebilme sınırının altında olduğundan tayin edilememiştir. Tayin edilen bu örneklerde LOD değerlerine çok yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 25: Örneklerdeki Mg konsantrasyonları

Şekil 25’ de görüldüğü gibi Hatay İlinden temin edilen H2 havuç örneğindeki makro element olan Mg içeriği diğer havuç örneklerine göre nispeten yüksek iken, Beypazarı’ndan temin edilen B1 havuç örneğinde ise diğer havuç örneklerine göre düşük bulunmuştur. Bölgesel olarak havuçlardaki Mg miktarları karşılaştırıldığında; görüldüğü gibi en yüksek Mg içeriği Hatay Kırıkhan’ dan temin edilen havuç örneklerinde bulunmuş olup bunu sırasıyla Konya ve en düşük olarak da Ankara Beypazarı’ ndan temin edilen havuç örnekleri izlemektedir.



Şekil 26: Örneklerdeki K konsantrasyonları

Şekil 26’ da görüldüğü gibi Konya İlinden temin edilen K2 havuç örneğindeki makro element olan K içeriği diğer havuç örneklerine göre yüksek iken, Hatay’dan temin edilen H1 havuç örneğinde ise diğer havuç örneklerine göre düşük bulunmuştur. Bölgesel olarak havuçlardaki K miktarları karşılaştırıldığında; görüldüğü gibi en yüksek K içeriği Konya’dan temin edilen havuç örneklerinde bulunmuş olup bunu sırasıyla Beypazarı ve en düşük olarak da Hatay’dan temin edilen havuç örnekleri izlemektedir.

Analiz edilen havuç örneklerinde Cd, Pb, Al ve Mn konsantrasyonları gözlenebilir sınırnın altında (LOD) olduğundan örneklerde tayin edilememiş olup bundan dolayı grafik çizimleri gerçekleştirilememiştir.

6.1. Validasyon Parametreleri

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen tespit limiti, tayin limiti ve % Geri kazanım değerleri Tablo 12' de olduğu gibidir.

Tablo 12: AAS ile çalışılan metallerde LOD, LOQ, Geri kazanım ve R² (korelasyon katsayısı) değerleri

	LOD	LOQ	% GK	R² değerleri	Konsantrasyon aralığı (mg/L)
Al	0,24773	0,8258	102,98	0.9994	1,0000–10,0000
Ca	0,37799	1,2600	96,95	0.9999	1,0000–20,0000
Cd	0,00855	0,0285	98,41	1.0000	0,0100–0,4000
Cr	0,01163	0,0388	104,93	0.9996	0,0500–1,0000
Cu	0,00463	0,0154	97,09	0.9998	0,0500–1,0000
Fe	0,02803	0,0934	111,14	0.9990	0,1000–1,0000
K	0,00661	0,0220	99,38	0.9996	0,0500–1,0000
Mg	0,00255	0,0085	92,87	0.9990	0,0100–0,5000
Mn	0,00957	0,0319	92,43	0.9998	0,0500–1,0000
Pb	0,03115	0,1038	102,31	0.9997	0,1000–1,0000
Zn	0,00223	0,0074	95,14	0.9998	0,0100–0,4000

7. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada Türkiye’de Ankara, Konya ve Hatay İllerinde geniş çapta üretimi yapılan havuçlarda Cr, Cu, Cd, Fe, Al, Mn, Pb, K, Mg, Ca ve Zn metal konsantrasyonlarının tayin edilmesi amaçlanmıştır. Ülkemizde ilkbahar aylarında gelişimi tamamlanan havuç çeşitli fonksiyonel gruplarla ve minerallerce zengin bir kök bitkisi olup sağlık açısından faydalı bir sebze olmasından dolayı çeşitli yollarla tüketimi sağlanmaktadır.

Bitkiler sağlık açısından önemli olan mineral elementlerin yanı sıra organik ve inorganik bileşikler, alkaloidler, terpenler, glikozid gibi kompleks sekonder metabolitler, askorbik asit, E vitamini, karotenoid gibi fenolik bileşikler içermesi sebebiyle çok sayıda geçiş metali iyonlarının kompleksleşmesini sağlayarak bitki bünyesinde birikimine neden olmaktadır. Bu birikim bitki bünyesinde hava-su kaynakları, gübre kullanımı, iklim ve coğrafi koşullara göre değişmekte olup, molekül ve iyonların absorpsiyon mekanizmalarının seçimli olarak yürütülmesine bağlıdır (Bayram ve Elmacı, 2013).

Ekosistemde ağır metal birikmesinin başlıca nedenleri arasında sanayinin gelişmesine bağlı olarak tarım arazilerine yakın endüstriyel faaliyet gösteren firmaların kurulması, insan ırkının kullandığı çeşitli kimyasal içerikli maddelerin çevreye bırakılması, tarım arazilerinde gübre ve pestisitlerin bilinçsiz bir şekilde kullanımı ve mineral kayaçların parçalanması sonucu gerçekleşmektedir (Bi ve ark., 2018). Bu nedenlerden dolayı çevrede gittikçe birikim gösteren ağır metaller ekosistemin birinci üreticileri olan bitkiler tarafından alınmakta ve bu yollarla besin zincirine dahil olarak insan ırkına kadar ulaşmakta ve tehlikeli boyutlara ulaşabilmektedir.

Gıdalarda ve diğer tüketim maddelerinde makro, mikro ve ağır element analizleri Analitik Kimya’da en önemli çalışma konularındandır. Bu tür elementlerin adlarından da anlaşılacağı gibi içinde buldukları maddelerde tayin edilmeleri, basit kimyasal analiz metotlarıyla mümkün değildir. Bunun için geliştirilen sırasıyla AAS, GFAAS, ICP-MS, ICP-OES gibi tekniklerle kısa sürelerde kesin sonuçlar alınmaktadır.

Son yıllarda sağlıkta, hastalıkta ve metabolizma üzerinde önemli işlevleri olan bu elementler ile ilgili çok sayıda araştırmalar yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir. Bu elementlerin insan metabolizması üzerinde bulunması ve günlük alınması gereken limitler WHO/FAO tarafından belirlenmiştir. Bu limitlerin dışında elementlerin alınması ciddi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır.

Tanzanya'nın Lushoto eyaletinde bulunan sekiz farklı bölgeden temin edilen karnabahar, havuç, domates, soğan ve lahanada bitkilerinde ICP-OES ve GFAAS cihazları kullanılarak Cd, Cr, Cu, Pb, Zn gibi ağır metallerin araştırılması yapılmıştır. Yapılan araştırmada birikmiş bu ağır metallerin seviyeleri FAO/WHO ve Tanzanya hükümetinin izin verilebilir limitleri olan Cd için 0,05 µg/g, Cu için 5,00 µg/g, Cr için 0,05 µg/g, Pb için 0,30 µg/g ve Zn için 5,00 µg/g ile karşılaştırılma yoluna gidilmiştir. Sonuç olarak araştırılan sebzeler içerisindeki havuçta ortalama Cu konsantrasyonu 3,700±0,794 µg/g ve lahanada ortalama Cu konsantrasyonu 0,040±0,794 µg/g olarak bulunmuşlardır. Bu sonuçlar ışığında tüm sebzelerdeki Cu seviyeleri önerilen limitlerin altında olduğunu bildirmişlerdir. Cr ve Zn seviyeleri ise sırasıyla 0,44–20,00 µg/g ve 20,15–80,00 µg/g olarak bulunmuş olup önerilen limitleri aştığını bildirmişlerdir. Pb seviyeleri ise araştırılan sebzeler içerisinde sadece havuç (9,12 µg/g) ve soğanda (7,48 µg/g) önerilen limitlerin üzerinde tespit edilirken, Cd seviyelerinin ise sadece soğan (0,09 µg/g) ve domateslerde (0,09 µg/g) önerilen limitlerin üzerinde olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle bu ağır metaller ile kirlenmiş sebzelerin tüketiciler tarafından çiğ olarak tüketilmesi sonucunda ciddi sağlık sorunlarına neden olacağını savunmuşlardır.(Hellen ve Othman, 2014).

Mısır' da pazarlarda satılan meyve sebzelerde Pb, Cd, Cu ve Zn seviyelerinin araştırmasını yapmak için havuç dahil 330 meyve sebze örneği alınarak bunlardaki ağır metal içerikleri AAS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan araştırma sonucunda ortalama konsantrasyon aralıkları mg/kg Pb için 0,010–0,087, Cd için 0,01–0,15, Cu için 0,83–18,30 ve Zn için 1,36–20,9 olarak tespit edilmiştir. Araştırılan meyve ve sebzelerde en yüksek Pb, Cd, Cu ve Zn seviyeleri sırasıyla çilek, salatalık, hurma ve ıspanakta olup havuçta ise araştırılan ağır metallerin tespit limitinin altında olduğunu saptamışlardır. Aynı zamanda meyve sebzelerde buldukları metal seviyelerini diğer bölgelerdeki metal seviyeleri ile kıyaslama yoluna

giderek meyve ve sebzeler yoluyla Pb, Cd, Cu ve Zn elementlerinin günlük alımları hakkında da tahmin yürütmüşlerdir. Sonuç olarak çalışılan metallerin tespit edilen ortalama konsantrasyonlarda günlük olarak tüketilme miktarları FAO/WHO' nun Pb için 214,0 µg, Cd için 60,00 µg, Cu için 3,00 mg ve Zn için 60,00 mg olarak belirlediği günlük tüketim miktarlarını aşmadığını saptamışlardır (Radwan ve ark., 2006).

Kahramanmaraş pazarlarından temin edilen patates, havuç ve ıspanakta Fe, Cu, Mn, Cd ve Ni seviyelerini AAS cihazını kullanarak tayin edilmiştir. Yapılan araştırma sonucunda araştırılan sebzelerdeki ağır metallerin ortalama konsantrasyon aralıkları ppm cinsinden Fe için 0,98–13,02, Cu için 0,016–0,055, Mn için 0,18–0,59, Cd için 0,019–0,021 olarak tespit edilmiş ve nikelin ise tespit limitlerinin altında olduğunu saptamışlardır. Sonuç olarak elde edilen Fe, Cu, Mn, Cd ve Ni seviyelerinin FAO/WHO' nun belirlediği sınır değerleriyle karşılaştırma yoluna gidilmiş ve bulunan sonuçların izin verilen sınır değerlerinin altında olduğunu tespit etmişlerdir (Erdoğan ve ark., 2005).

Haydarabat kentinde bulunan marketlerden toplanan 15 meyve ve sebze (bamya, guava, muz, patates, biber, soğan, domates, nane, mango, zencefil, brinjal, acı kabak, ıspanak, havuç) de AAS cihazı kullanılarak Co, Zn, K, Na, Fe, Mn, Ca, Mg, Cu, Ni seviyelerinin belirlenmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Yapılan araştırma meyve ve sebzelerin sap, kök ve yapraklarında gerçekleştirilmiş olup günlük alım miktarları ile karşılaştırma yoluna gidilmiştir. Sonuç olarak araştırılan bu meyve ve sebzelerdeki araştırılan elementlerin seviyeleri nispeten düşük olarak bulunmuş ve günlük alım miktarlarının bu sebze ve meyvelerdeki elementler için kabul edilen seviyelerin üzerine çıkmadığını tespit etmişlerdir (İsmail ve ark., 2011).

Aydın ili pazarlarında satılan havuç dahil 36 çeşit sebze ve meyvede Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Pb, Mn, Ni ve Zn derişimlerini belirleme üzerine araştırma yapılmıştır. Yapılan araştırmada elementlerin ölçümleri indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi kullanılarak tayin edilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçların ulusal yönetmeliklerde belirlenen sınır değerlerle karşılaştırılması yoluna gidilmiştir. Sonuç olarak araştırılan sebze ve meyvelerin bol miktarda Fe, Zn, Mn, Cu ve Co içerdiği ve günlük alım dozlarının önemli bir kısmını karşıladığı sonucuna varılmıştır. Pb, Cd ve

Cr gibi toksik elementler için elde edilen sonuçların araştırılan meyve ve sebzelerin hiç birinde bulunmadığı ve bu elementler için elde edilen sonuçların Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen sınır değerlerini aşmadığı tespit edilmiştir (Güven, 2019).

Geleneksel olarak Çek pazarlarında organik ve organik olmayan havuçların kalitesini değerlendirmek ayrıca organik havuçların daha mı iyi olduğu sorusuna yanıt vermek için element, nitrat ve kuru madde içeriği üzerine bir çalışma yapılmıştır. Konvansiyonel ve organik havuçlardaki element analizleri için ICP- OES cihazı kullanılmıştır. Yapılan araştırma sonucunda konvansiyonel ve organik havuçları karşılaştırdıklarında Na, K, S, Al, Mn, Ni, As ve Cd düzeylerinde belirgin farklılıklar gözlemlenmiştir. Bileşenler arası etkileşimler, veri kümelerinin temel bileşen analizleri ve bunların orijinleri açısından, konvansiyonel ve organik olarak yetiştirilen havuçlar arasında önemli bir fark bulunamamıştır. Yapılan tüm analiz sonucunda menşei ne olursa olsun havucun mükemmel bir potasyum kaynağı olduğunu ve aynı zamanda diyet referans alım miktarlarını karşılayabilecek Mg, Ca, P, Cu, Mn ve Zn kaynağı olduğunu saptamışlardır (Krejčova ve ark., 2016).

Çalışılan örneklerde karşılaştırma yapabilmek için uluslararası kuruluşlar tarafından belirlenmiş olan alt ve üst limitler dikkate alınarak, sonuçlar bu limit değerlerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca bölgelerde de kendi aralarında metal içerikleri açısından bir karşılaştırma yapılmıştır.

Al elementi doğada bol bulunmasına rağmen bitkilerde olmaması herhangi bir eksiklik yaratmamaktadır. Toksik bir madde olduğu için bitkilerde olmaması bitki sağlığı açısından önem arz etmemektedir. Çalışmamızda üç farklı ilden ve bu illerin her birinden temin edilen üçer havuç örneğinde Al gözlenebilir sınırının altında bulunduğundan tayin edilememiştir.

Al için izin verilen günlük alım limiti 2,0–10,0 mg arasında olup bu değerler kıyaslandığında havuç örneklerimizde tayin edilemediğinden havucun 100 gramının tüketilmesi sağlık açısından sorun teşkil etmemektedir.

Ca doğada çeşitli bileşikler halinde bulunan bir element olup, meyve sebzelerde yoğun olarak bulunan bir metaldir. 100 g havuç içerisinde bulunması gereken limit

32,00-38,00 mg' dır (<http://www.turkomp.gov.tr/food-258>, Erişim Tarihi: 4 Haziran 2019). Çalışmamızda elde ettiğimiz Ca değerleri verilen limit değerlerin üstünde bulunmuştur. Buna da toprağın yapısı, yetiştirilme koşulları gibi etkilerin sebep olduğu düşünülmektedir. Tablo 9, 10 ve 11' de elde edilen sonuçlara bakıldığında da en yüksek Ca içeriği 391,1673–413,5450 mg/100g arasında Beypazarı havuçlarında, sonra sırası ile 219,1507–228,7554 mg/100g arasında Konya havuçları ve 172,0616–179,6705 mg/100 g arasında Hatay havuçları gelmektedir.

Elde ettiğimiz kalsiyum sonuçları incelendiğinde meyve ve sebzelerin günlük tüketim miktarı olarak izin verilen 200–1300 mg değerleri ile kıyaslandığında Beypazarı ve Konya havuçlarındaki miktarlar kabul edilebilir değerlerin arasında olduğundan tüketimine dikkat edilmelidir. Bunun yanı sıra Hatay ilinden temin edilen havuç örneklerindeki Ca değeri günlük alım limitlerinin altında olduğundan 100 gramının tüketilmesi sağlık sorunu teşkil etmemektedir ([https://ods.od.nih.gov/Health Information/Dietary Reference Intakes.aspx](https://ods.od.nih.gov/Health%20Information/Dietary%20Reference%20Intakes.aspx), Erişim Tarihi 05 Temmuz 2019).

Cu elementi toksik özelliğinin olmasına rağmen metabolizma üzerinde ve bitkilerde birçok mekanizmanın kofaktörü olarak görev yapmaktadır. Bakır elementinin WHO/FAO' ya göre izin verilen maksimum limiti 4 mg/100 g' dır (Erdoğan ve ark., 2005). Çalışmamızda elde ettiğimiz değerler kabul edilebilir limit değerlerini aşmamaktadır. Tablo 9, 10 ve 11 incelendiğinde en yüksek Cu içeriği 0,7862–0,8639 mg/100g arasında Beypazarı havuçlarında, sonra sırası ile 0,6471–0,7636 mg/100g arasında Konya ve 0,5762–0,6804 mg/100g arasında Hatay havuçları gelmektedir.

Elde ettiğimiz bakır sonuçlarını incelediğimizde meyve ve sebzelerin günlük tüketim miktarı olarak izin verilen 0,20–1,30 mg değerleri arasında olduğundan dikkatli tüketildiğinde sağlık sorunu teşkil etmeyeceği görülmektedir ([https://ods.od.nih.gov/Health Information/Dietary Reference Intakes.aspx](https://ods.od.nih.gov/Health%20Information/Dietary%20Reference%20Intakes.aspx), Erişim Tarihi 05 Temmuz 2019).

Cr elementi insan vücudunda toksik özellik gösterir ve ağır metaldir. Bitkilerde bulunmaması gereken bir element olup ancak çevre kirliliği ve egzoz gazları gibi

sanayinin olduğu yerlerde birikim yaparak toprak ve su yoluyla bitkiye geçişi olabilir. Krom elementinin WHO/FAO' ya göre izin verilen maksimum limiti 0,23 mg/100g' dır (Boamponsem ve ark., 2012). Tablo 9, 10 ve 11 incelendiğinde havuç numuneleri içerisinde sadece B2, H3 ve K3 havuçlarında Cr tespit edilmiş olup bulunan bu değerler kabul edilebilir sınır değerleri altında bulunmuştur.

Elde edilen bu krom değerleri incelendiğinde meyve ve sebzelerin günlük tüketim miktarı olarak izin verilen 0,03–0,20 mg olup havuç örneklerindeki Cr miktarı kabul edilen bu değerlerin biraz üstünde olduğundan havucun 100 gramının dikkatli şekilde tüketimi sağlık sorunlarını engelleyecektir (https://ods.od.nih.gov/Health_Information/Dietary_Reference_Intakes.aspx, Erişim Tarihi 05 Temmuz 2019).

Bir diğer toksik ve ağır metal olan Cd metali için WHO/FAO ve TGK' ye göre izin verilen maksimum kabul edilebilir limiti 0,01 mg/100g' dır (TGK 2011; Boamponsem ve ark., 2012). Örneklerimizde Cd limit değerlerin altında çıkmış olup bitkiler yoluyla insan sağlığını tehdit edebilecek bir sorun oluşturmadığı tespit edilmiştir.

Cd için izin verilen günlük alım limiti 0,068 mg olup bu değerle kıyaslandığında havuç örneklerimizde tayin edilemediğinden havucun 100 gramının tüketilmesi sağlık açısından sorun teşkil etmemektedir.

Fe insan vücudunda çok önemli biyolojik olayların meydana gelmesinde aktif rol alan bir elementtir. Bitkilerde de fotosentez gibi en önemli reaksiyonun mekanizmasında görev alır. Bunun için bitkilerde bulunması gereken limit değerlerin altında bulunması bitkinin gelişimi açısından önemlidir. WHO/FAO ve TGK' ye göre demir metali için bulunması gereken maksimum kabul edilebilir sınır değeri 1,5–42,50 mg/100 g arasında değişmektedir (TGK 2011; Boamponsem ve ark 2012). Çalışmamızda incelediğimiz havuç örneklerindeki Fe miktarı belirlenmiş olan bu limit değerlerin arasında bulunmuştur.

Fe için meyve ve sebzelerin izin verilen günlük alım limiti 0,27–27,00 mg arasında olup elde ettiğimiz sonuçları bu değerlerle kıyaslandığımızda

örneklerimizde tayin edilen limitlerin bu değerler arasında olduğundan düzenli tüketiminde günlük Fe ihtiyacını karşılayacaktır.

K özellikle havuç gibi sebzelerde mineraller açısından en fazla bulunan elementlerden bir tanesidir. Bitkilerde özellikle bitkinin su dengesini sağlayarak kurumasını engellediği için su insanlarda olduğu gibi bitkilerinde olmazsa olmazdır. 100 g havuç içerisinde bulunması gereken limit 239-325 mg' dır (<http://www.turkomp.gov.tr/food-258>, Erişim Tarihi: 4 Haziran 2019). Çalışmamızda elde ettiğimiz değerler incelendiğinde Konya' dan temin edilen havuç örneklerinde verilen limit değerlerin üstünde K miktarları tayin edilmiş olup, Beypazarı havuçları ise verilen limit değerleri arasında bulunmuştur. Hatay' dan temin edilen havuç örnekleri ise bu verilen limit değerlerin altında bulunmuştur. Tablo 9, 10 ve 11 incelendiğinde en yüksek K içeriği 375,9910–606,8500 mg/100g arasında Konya havuçlarında, sonra sırası ile 201,2290–245,3385 mg/100g arasında Beypazarı ve 91,4830–110,3400 mg/100g arasında Hatay havuçları gelmektedir.

K için meyve ve sebzelerin izin verilen günlük alım değeri 400,0–510,0 mg arasında olup elde ettiğimiz sonuçlar bu değerlerle kıyaslandığında Konya havuçlarındaki K limitlerin bu değerleri aşması, Beypazarı ve Hatay havuçlarının ise bu değerlerin altında olması sebebiyle dikkatli tüketildiğinde günlük K ihtiyacını karşılayacaktır.

Mg da K elementi gibi önemli minerallerdendir. Bitkilerde protein sentezi ve hücrede önemli görevleri olduğu için gerekli olan makro elementlerdendir. WHO/FAO tarafından maksimum kabul edilebilir Mg sınır değeri 500 mg/100g olarak belirlenmiştir (CAC 1995). Çalışmamızdan elde edilen sonuçları bu sınır değeriyle karşılaştırıldığında bu değeri aşmadığı görülmektedir. Tablo 9, 10 ve 11 incelendiğinde en yüksek Mg içeriği 109,2548–115,9302 mg/100g arasında Hatay havuçlarında bulunurken bunu sırasıyla 89,2290–94,9669 mg/100g arasında Konya havuçları ve 75,8533–79,0000 mg/100g arasında Beypazarı havuçları takip etmektedir.

Mg elementi için meyve ve sebzelerde günlük alınması gereken maksimum kabul edilebilir değerleri 30–320 mg olarak belirlenmiştir

(https://ods.od.nih.gov/Health_Information/Dietary_Reference_Intakes.aspx, Erişim Tarihi 05 Temmuz 2019). Çalışmada elde ettiğimiz değerler bu günlük alım değerleri arasında olduğundan bitkinin büyümesinde, insan sağlığında dengeli beslenme açısından yiyeceklerde olması tercih nedenimizdir.

Mn elementi bitki fizyolojisinde önemli görevleri olan bir mikro element olup, katalizör görevinin yanı sıra enzim sistemlerinde, fotosentez olaylarına yardımcı olma gibi daha birçok işlevi olan ve tek başına yapabilen bir elementtir. WHO/FAO maksimum kabul edilebilir Mn sınır değerini 50 mg/100g olarak belirlemiştir (Boamponsem ve ark., 2012). Yaptığımız çalışmada havuç örneklerinde Mn gözlenebilme sınırının altında bulunduğundan tayin edilememiştir.

Mn için meyve ve sebzelerde izin verilen günlük alım miktarı 0,003–2,60 mg olarak belirlenmiştir. Çalışmada havuç örneklerinde Mn tayin edilemediğinden tüketiminin sağlık sorunu teşkil etmeyeceği ancak eksikliğine bağlı olarak hücrelerde ve dokularda işlev kaybı yaşanacağına dolayı alınmasının gerekli olduğu kesinlikle bilinmelidir.

Pb toksik ve bilinen en ağır metallere bir tanesidir. Sanayileşme nedeni ile ve egzoz gazlarının bulunduğu ortamlarda yayılımı çok fazla olmaktadır. Canlılar için toksik özellik göstermektedir. Özellikle Pb zehirlenmelerine çok dikkat edilmesi gerekir, bilinç kaybı hemen yaşanmaktadır. WHO/FAO maksimum kabul edilebilir Pb sınır değerini 0,01 mg/100g olarak belirlemiştir (CAC 1995). Örneklerimizde Pb gözlenebilme sınırının altında bulunmadığından tayin edilememiş olup kabul edilebilir limit değerlerin altında bulunmuştur.

Pb için meyve ve sebzelerde izin verilen günlük alım miktarı 0,24 mg olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda havuç örneklerinde Pb tayin edilemediğinden havuçların 100 gramının tüketilmesi sağlık sorunu teşkil etmeyecektir.

Zn metabolizma üzerinde ve bitkilerde enzimlerle birlikte önemli işlevlere sahip olan bir elementtir. Enzimlerle birlikte görev aldığı için istenilen limitlerin eksikliğinde vücutta ve bitkilerde aşırı terleme, tansiyon gibi hastalıkların ortaya çıkmasına neden olur. WHO/FAO maksimum kabul edilebilir Zn sınır değerini 9,94 mg/100g olarak belirlemiştir (Boamponsem ve ark., 2012). Çalışmamızda havuç

örneklerinde elde edilen değerler bu maksimum sınır değeri ile karşılaştırıldığına aşmadığı görülmektedir. Tablo 9, 10 ve 11 incelendiğinde en yüksek Zn değeri 1,2468–1,5936 mg/100g arasında Konya havuçlarında bulunurken bunu sırasıyla 1,1486–1,4140 mg/100g arasında Beypazarı havuçları diğer bölgelere göre nispeten düşük seviyede de 0,5649–0,6579 mg/100g arasında Hatay havuçları takip etmektedir.

Zn için meyve ve sebzelerde kabul edilebilir maksimum günlük alım miktarı 2,0–13,0 mg arasında değişmektedir. Elde ettiğimiz değerler incelendiğinde bu günlük alım değerlerinden düşük olduğundan tüketimi herhangi bir sağlık sorunu teşkil etmediği gibi aynı zamanda sağlık kontrollerimizi yaptırmak, sonrasında değişik hastalıkların meydana gelmesine, tedavi süreçlerinin uzamasına engel olmuş olacaktır.

Sonuç olarak bu çalışmada tayin edilen mikro, makro ve ağır metal miktarlarının havucu tüketen insanlar için sağlık açısından herhangi bir sorun teşkil etmeyeceği düşünülmektedir. Ayrıca havuç numuneleri için elde edilen Cr, Cu, Cd, Fe, Al, Mn, Pb, K, Mg, Ca ve Zn miktarları WHO/FAO ve TGK gibi uluslararası kuruluşların belirlediği değerlerle karşılaştırılmış ve günlük alım miktarları da Dietary Reference Intakes tarafından belirlenen değerlerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda K hariç tüm metaller için WHO/FAO ve TGK' nin belirlediği sınır değerleri aşmadığı görülmektedir. Ayrıca Dietary Reference Intakes tarafından belirlenen günlük alım limitlerine bakılarak yapılan karşılaştırma sonucunda Cr ve Konya havuç örnekleri içerisinde K2 ve K3 havuç örneklerindeki K miktarları hariç diğer tüm metaller günlük alım limitleri için belirlenen kabul edilebilir sınır değerleri arasında bulunmuştur. Yüksek bulunan Cr ve K miktarları için canlı hücreler üzerindeki toksik etki oranı belirleme çalışmaları ile desteklenmesi bu havuçları tüketen insanları çeşitli sağlık sorunlarına karşı koruyacaktır. Ayrıca K, havuç örnekleri içerisinde Konya' dan temin edilen havuç örneklerinde limit değerlerin üzerinde bulunmuş olmasına bağlı olarak Konya havuçlarının Hatay ve Beypazarı havuçlarına nazaran iyi bir potasyum kaynağı olduğu sonucuna da varabiliriz.

8. KAYNAKLAR

- Adepoju-Bello AA, Oyawaluja BO, Chikaodili A. Investigation of the Antioxidant Activity and Quantification of the Amount of Heavy Metals and some Vitamins in Carrot. *Nig. J. Pharm. Res.* 2016; 12 (2): 95- 103.
- Akça H, Taşkın B, Şahin Ö, Kaya EC, Turan MA, Taban S, Balcı M. Beypazarı Yöresinde Havuç (*Daucus carota L.*) Tarımı Yapılan Toprakların Verimlilik Durumları ile Havuç Bitkisinin Potansiyel Beslenme Sorunlarının Belirlenmesi. *U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi.* 2015; 32 (2): 123–138.
- Akyıldız M, Karataş B. Adana Şehir Merkezindeki Topraklarda Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması. *Ç.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi.* 2018; 33 (2): 199- 214.
- Anonim 2009. Bahçecilik havuç yetiştiriciliği. Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi Ankara.
- Anonim 2016. Havuç Hastalık ve Zararlıları ile Mücadele. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Gıda ve Kontrol genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı ve Karantina Daire Başkanlığı Ankara.
- Arora M, Kiran B, Rani S, Rani A, Kaur B, Mittal N. Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry.* 2008; 111: 811- 815.
- Aslanhan E. Çevresel Kirliliklerin Takibinde Kullanılacak Yeni Biyomonitör Bitkiler. A.E.Ü. Fen Bilim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kırşehir, 2012 (Danışman: Doç. Dr. H. Çiftçi).
- Asri FÖ, Sönmez S. Ağır Metal Toksisitesinin Bitki Metabolizması Üzerine Etkileri. *Derim.* 2006; 23 (2): 36–45.
- ATDRS. Toxicological Profile For Aluminum. 2008.
- ATDRS. Toxicological Profile For Copper. 2004.
- ATDRS. Toxicological Profile For Lead. 2019.

ATDRS. Toxicological Profile For Manganese. 2012.

Audu AA, Lawal AO. Variation in Metal Contents of Plants in Vegetable Garden Sites in Kano Metropolis. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* 2006; 10 (2): 105- 109.

Ayhan B, Ekmekçi Y, Tanyolaç D. Bitkilerde Ağır Metal Zararları ve Koruma Mekanizmaları. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi.* 2006; 7 (1): 1–16.

Bakar C, Baba A. Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu. 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı Ürgüp Bld, Kültür Merkezi. 2009; 162- 185.

Bakırcıoğlu D. Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini. T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2009, Edirne (Danışman: Prof.Dr. H İbar).

Bayram SE, Elmacı ÖL. Gübrelemenin Meyve ve Sebzelerin Fonksiyonel Özellikleri Üzerine Etkileri. *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi.* 2013; 10 (1) : 25- 31.

Benavides MP, Gallego SM, Tomaro ML. Cadmium Toxicity in Plants. *Braz. J. Plant Physiol.* 2005; 17 (1): 21-34.

Bi C, Zhou Y, Chen Z, Jia J, Bao X. Heavy metals and lead isotopes in soils, road dust and leafy vegetables and health risks via vegetable consumption in the industrial areas of Shanghai, China. *Science of the Total Environment.* 2018; 619–620: 1349–1357.

Boğa A. Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları. Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi, Fizyoloji Anabilim Dalı, Adana. 2007; 16: 218–230.

Bolat İ, Kara Ö. Bitki Besin Elementleri: Kaynakları, İşlevleri, Eksik ve Fazlalıkları. *Journal of Bartın Faculty of Forestry.* 2017; 19 (1): 218- 228.

Boamponsem GA, Kumi M, Debrah I. Heavy Metals Accumulation In Cabbage, Lettuce And Carrot Irrigated With Wastewater From Nagodi Mining Site In

Ghana. International Journal of Scientific and Technology Research. 2012; 11 (1): 124- 129.

Budak Z, Erdal İ. Yapraktan kalsiyum uygulamasının farklı sera domates çeşitlerinde verim, meyve kalitesi ve mineral beslenmesine etkisi. Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi. 2016; 4 (1): 1 – 10.

Bystricka J, Kavalcova P, Musilova J, Vollmannova A, Toth T, Lenkova M. Carrot (*Daucus carota* L. Ssp *sativus* (Hoffm.) Arcang.) as source of antioxidants. Acta agriculturae Slovenica. 2015; 105 (2): 303- 311.

CAC (Codex Alimentarius Commission). Joint FAO/WHO food standarts programme. Codex General Standard For Food Additives. Codex Stan 192–1995.

CAC (Codex Alimentarius Commission). Joint FAO/WHO food standarts programme. Codex General Standard For Contaminants And Toxins In Food And Feed. CXS 193–1995.

Çizmecioğlu SÇ, Bozlaker A, Müezzinoğlu A. Atmosfer Kaynaklı Ağır Metal Depozisyonunun Ekotoksik Etkileri. Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü VI. Ulusal Sempozyumu, 2003, İzmir, syf: 149- 160.

Çolak C. Ülkemizde Geleneksel Tedavilerde Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Tıbbi Bitkilerin Kök ve Çiçeklerinde Ağır Metal ve Mineral Besin Element Tayini. M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2014, İstanbul (Danışman: Doç. Dr. İ. İ. Özyiğit).

Daş B, Arık F, Öztürk A, Altay O. Krom Madenciliği ve Geçmişten Günümüze İnsanlık Tarihi Üzerindeki Etkileri. Batman University Journal of Life Sciences. 2012; 1 (2): 77- 88.

Daş ÖB. ICP-OES Kullanılarak Bitkilerdeki Makro ve Mikro Elementlerin Birlikte Tayininde Çok Değişkenli Kalibrasyon Tekniklerinin Uygulanması. A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013, Ankara (Danışman: Prof. Dr. A Kenar).

- Deveci T. Gaziantep'te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS ile Tayini. KİYÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2012, Kilis (Danışman: Yrd. Doç. Dr. H. Avcı).
- Ding C, Li X, Zhang T, Ma Y, Wang X. Phytotoxicity and accumulation of chromium in carrot plants and the derivation of soil thresholds for Chinese soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014; 108: 179- 186.
- Doğan S. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Saçta Eser Element Tayininde Farklı Örnek Hazırlama Yöntemlerinin Karşılaştırılması. M.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, 2009 (Danışman: Yrd. Doç. Dr. F. N. Dinçer Kaya).
- Duressa TF, Leta S. Determination of Levels of As, Cd, Cr, Hg and Pb in Soils and Some Vegetables Taken from River Mojo Water Irrigated Farmland at Koka Village, Oromia State, East Ethiopia. *International Journal of Sciences*. 2015; 21 (2): 352–372.
- Elkoca E. Hava Kirliliği ve Bitkiler Üzerindeki Etkileri. *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg.* 2003; 34 (4): 367-374.
- Erdoğan Ö, Tosyalı C, Erbilir F. Kahramanmaraş' ta Yetişen Bazı Sebzelerde Demir, Bakır, Mangan, Kadmiyum ve Nikel Düzeyleri. *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*. 2005; 8 (2): 27–29.
- Ergene, A. İz Elementlerin Bitki, Hayvan ve İnsan Hayatı Bakımından Önemi. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*. 2010; 3 (3).
- Ethem MY. Bakırın Özellikleri, Alaşımaları ve Mineralleri. *Bilimsel Madencilik Dergisi*. 1974; 13(2): 3- 7.
- Gülada O. Karaman İlinde Yetiştirilen Bazı Tahılların Ağır Metal İçeriklerinin Araştırılması. K.M.Ü. Fen Bilim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Karaman, 2015 (Danışman: Prof. Dr. F. Kılıçel).

- Gündüz T. İnrümentel Analiz. 10. Basım, Gazi kitabevi tic. Ltd. Şti. Ankara. 2007. s: 533- 580.
- Güven G. Aydın İlinde Tüketilen Sebze Ve Meyvelerin Eser Element Derişimlerinin Tayini. Gıda. 2019; 44 (2): 301–308.
- Güzel F, Yakut H, Topal G. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 153: 1275- 1287.
- Hellen LE, Othman OC. Levels of selected heavy metals in soil, tomatoes and selected vegetables from Lushoto district-Tanzania. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*. 2014; 2(6): 313–319.
- Islam MA, Romic D, Akber MA, Romic M. Trace metals accumulation in soil irrigated with polluted water and assessment of human health risk from vegetable consumption in Bangladesh. *Environ Geochem Health*. 2017.
- İsmail F, Anjum MR, Mamon AN, Kazi TG. Trace Metal Contents of Vegetables and Fruits of Hyderabad Retail Market. *Pakistan Journal of Nutrition*. 2011; 10 (4): 365- 372.
- Kabak B, Arslan Y, Trak D, Erdem Y, Kendüzler E. Tere Bitkisindeki Metallerin Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile Tayini. *MAKÜ FEBED*. 2016; 7 (1): 240-247.
- Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S. Metallerin Çevresel Etkileri- I. 2009;136: 1–24.
- Karabulut Ö, Bellitürk K. Farklı Magnezyum Kaynaklarının Asit Topraklarda Yetiştirilen Mısır Bitkisinin Potasyum- Kalsiyum- Magnezyum İçeriğine Etkisi. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*. 2013; 10 (2): 83- 91.
- Kawada T, Lee Y, Suzuki S, Rivai IF. Copper in Carrots by Soil Type and Area in Japan: A baseline study. *J. Trace Elem. Med. Biol*. 2002; 16: 179- 182.

- Kayaalp Y. Saroz Körfezi Bazı Balık Türlerinde Selenyumun Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile Tayini. T.Ü. Fen Bilim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Edirne, 2012 (Danışman: Yrd. Doç. Dr. Y Kalebaşı).
- Keser B. Aydın İlinde Büyük Menderes Nehri İle Sulanan Bölgelerde Yetişen Bazı Sebze ve Meyvelerdeki Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması. A.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008, Aydın (Danışman: Prof. Dr. M Demir).
- Kılınç S. Alanya’da Yetiştirilen Grand Naine Muzlarının A vitamini, C vitamini ve Bazı Ağır Metal Derişimlerinin Tayini. K.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2016, Karaman (Danışman: Prof. Dr. F. Kılıçel).
- Kıracı S, Padem H. Havuç Yetiştiriciliğinde Bitki Aktivatörü ve Mikrobiyal Gübre Uygulamalarının Verim ve Bazı Fizikokimyasal Parametreler Üzerine Etkisi. S.D.Ü Ziraat Fakültesi Dergisi. 2015; 10 (1): 65–72.
- Krejčova A, Navesnik J, Jicinska J, Cernohorsky T. An elemental analysis of conventionally, organically and self-grown carrots. Food Chemistry. 2016; 192: 242- 249.
- Kwiatkowski CA, Haliniarz M, Kolodziej B, Harasim E, Tomezynska-Mleko M. Content Of Some Chemical Components In Carrot (Daucus Carota L.) Roots Depending On Growth Stimulators And Stubble Crops. Journal of Elementology. 2015; 20 (4): 933- 943.
- Massadeh AM, Baker HM, Obeidat MM, Shakatreh SK, Obeidat BA, Abu-Nameh ES. Analysis of Lead and Cadmium in Selected Leafy and Non-Leafy Edible Vegetables Using Atomic Absorption Spectrometry. Soil and Sediment Contamination. 2011; 20: 306–314.
- Mohamed H.H. Ali, Khairia M. Al-Qahtani. (2012). Assessment of some heavy metals in vegetables, cereals and fruits in Saudi Arabian markets. Egyptian Journal of Aquatic Research, 38: 31–37.

- Mordoğan N, Ergun S. Golden ve Starking Elma eşitlerinin Şeker İerikleri ve Bitki Besin Elementleri ile Olan İliŐkileri. Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg. 2002; 39 (1):103-110.
- Obediah GA, Amadi KNE. Determination of Trace Mineral Elements in some Tropical Fruits. International Journal of Science and Research. 2016; 5 (4): 1228-1230.
- Ogut M, Er F, Brohi A. Excessive phosphorus fertilization does not increase cadmium concentrations in soil or carrots (*Daucus carota L.*) grown in Konya (Turkey). Acta Agriculturae Scandinavica Section B - Soil and Plant Science. 2010; 60: 420–426
- Okçu M, Tozlu E, Kumlay AM, Pehlivan M. Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri. Alınteri. 2009; 17: 14-26.
- Onur F. Analitik Kimya II. Ankara Üniversitesi Yayınları. 2011. s: 1–67.
- Onur Ö. Türkiye'nin İthal Ettiği Muzların Ağır Metal ve Mineral Besin Elementleri İçeriğinin Belirlenmesi. NKÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2017, Tekirdağ (Yrd. Doç. Dr. F. Dağlıoğlu).
- Ozbay Ö, Göksu MZL, Alp MT, Sungur MA. Investigation of Heavy Metal Levels in Sediment of the Berdan River (Tarsus- Mersin). Ekoloji derg. 2013; 22 (86): 68–74.
- Özbek H, Keskin S. Standart Sapma mı? Yoksa Standart Hata mı?. Van Tıp Dergisi. 2007; 14 (2): 64- 67.
- Özbolat G, Tuli A. Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. Archives medical review journal. 2016; 25 (4): 502- 521.
- Özcan MM, Chalchat JC. Chemical composition of carrot seeds (*daucus carota L.*) cultivated in Turkey: characterization of the seed oil and essential oil. Grasas Y Aceites octubre- Diciembre. 2007; 58(4): 359- 365.

- Özcan T, Baysal S. Vejetaryen Beslenme ve Sağlık Üzerine Etkileri. U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi. 2016; 30 (2): 101- 116.
- Özgen Ş, Kaya C, Şekerci Ş. Renkli Havuçların Tokat Koşullarında Bazı Bitkisel ve Fitokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Sonuç Raporu Tokat, Mayıs 2010.
- Özkaynak S. Türkiye’de Tüketilen Bazı Baklagil, Kuruyemiş ve Şifalı Bitkilerde Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Eser Element Tayini. İ.T.Ü. Fen Bilim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2014 (Danışman: Prof. Dr. S. Akman).
- Özmen H, Aksu Y. Elazığ Bölgesinde Yetiştirilen Üzüm (Beyaz ve Siyah) ve Üzüm Ürünlerinde Ağır Metal Tayini. New World Sciences Academy- Physical Sciences. 2012; 7 (1): 37- 42.
- Özyürek F. Nevşehir’de Farklı Su Kaynaklarıyla Sulanan Sebzelerde Ağır Metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) Birikimi. N.H.B.V.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2016, Nevşehir (Danışman: Doç. Dr. Z Leblebici).
- Parlak M, Yokuş S, Palta Ç, Çarkacı DA. Konya İlinde Havuç (Daucus carota L.)Yetiştirilen Toprakların Verimlilik Durumlarının Belirlenmesi. ÇOMÜ Zir. Fak. Derg. 2015; 3 (2): 63- 70.
- Prohens J, Nuez F. Handbook of Plant Breeding. Vegetables II: Fabaceae, Liliaceae, Solanaceae and Umbelliferae, Vol. 2. Springer Science; New York; 2008, p: 324- 357.
- Qureshi AS, Hussain MI, Ismail S, Khan QM. Evaluating heavy metal accumulation and potential health risks in vegetables irrigated with treated wastewater. Chemosphere. 2016; 163: 54- 61.
- Radwan MA, Salama AK. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. Food and Chemical Toxicology. 2006; 44: 1273- 1278.

- Roba C, Roşu C, Piştea I, Ozunu A, Baciuc C. Heavy metal content in vegetables and fruits cultivated in Baia Mare mining area (Romania) and health risk assessment. *Environ Sci Pollut Res.* 2016; 23: 6062- 6073.
- Saltan FZ, Canbay HS. Eskişehir’de Halk Arasında Kullanılan Bazı Bitkilerde Ağır Metal ve Besin Elementlerinin Belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.* 2010; 19 (1): 83- 90.
- Sarı İ. Sağlıklı Beslenme.1. Baskı. NoktaE- Book Yayınları. Antalya. 2017. s: 208-215.
- Sarı T, Paksoy M. Konya Yöresinde Farklı Ekim Zamanlarında Yetiştirilen Bazı Havuçlarda Kalite. *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi.* 2004; 18 (33): 17- 22.
- Scherz H, Kirchhoff E. Trace elements in foods: Zinc contents of raw foods-A comparison of data originating from different geographical regions of the world. *Journal of Food Composition and Analysis.* 2006; 19: 420- 433.
- Seven T, Can B, Darendelidze BN, Ocak S. Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi.* 2018; 1 (2): 91- 103.
- Shanker AK, Cervantes C, Loza- Tavera H, Avudainayagam S. Chromium toxicity in plants. *Environment International.* 2005; 31: 739- 753.
- Sing DP, Belong E, McInerney JK, Day L. Impact of boron, calcium and genetic factors on vitamin C, carotenoids, phenolic acids, anthocyanins and antioxidant capacity of carrots (*Daucus carota*). *Food Chemistry.* 2012; 132: 1161- 1170.
- Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. İçinde: *Analitik Kimya Temel İlkeler*, Ed: Kılıç E, Yılmaz H. 8.basım, Bilim Yayıncılık, 2011: 714- 717s, Ankara.
- Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ. 1988. Trabzon
- Stasinou S, Zabetakis I. The uptake of nickel and chromium from irrigation water by potatoes, carrots and onions. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2013; 91: 122- 128.

- Szabo G, Czeller K. Examination of the heavy metal uptake of carrot (*daucus carota*) in different soil types. *AGD Landscape and Environment*. 2009; 3(2):56–70.
- Şeren G, Bayraktaroğlu G, Bakırcıoğlu Y. Spektroskopi. T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Seminer, 1994, Edirne (Danışman: A. H. İbar).
- Tanak AG. Samsun Çevresinde Yetişen Bazı Yeşil Bitkilerdeki Ağır Metallerin Tayini. OMÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006, Samsun (Doç. Dr. Ş. F. Aygün).
- Tasrina RC, Rowshon A, Mustafizur AMR, Rafiqul I, MP Ali. Heavy Metals Contamination in Vegetables and its Growing Soil. *J Environ Anal Chem*. 2015; 2: 3–6.
- Taşkın MB. Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Bitkisinin Alüminyum İçeriği Üzerine Tavuk Gübresi Uygulamasının Etkisi. A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2012, Ankara (Danışman: Prof. Dr. A Güneş).
- Tayfur M, Ünlüoğlu İ, Bener Ö. Alüminyum ve Sağlık. *Gıda dergisi*. 2002; 27 (4): 305-309.
- Tektaş M. Kurşun (Pb) Stresi Altındaki Pepino (*Solanum muricatum* Ait.) Fidelerinin Bazı Anatomik ve Fizyolojik Değişimlerinin Belirlenmesi. A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2016, Adıyaman (Danışman: Prof. Dr. A. Sıvacı).
- Türkdoğan MK, Kilicel F, Kara K, Tuncer İ, Uygan İ. Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2002; 13: 175- 179.
- Türk Gıda Kodeksi. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği 29.12.2011- 28157 Sayılı Resmi Gazete.
- Türkmen M, Akyurt İ, Duran K, Türkmen A. Giresun Yöresinde Bazı Yenilebilir Bitkilerde Metal Birikimlerinin Değerlendirilmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*. 2016; 6 (14): 99- 105.

- Türkmen Ö, Şensoy S, Erdal İ, Kabay T. Kalsiyum Uygulamalarının Tuzlu Fide Yetiştirme Ortamlarında Domateste Çıkış ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi (J. Agric. Sci.). 2002; 12 (2): 53–57.
- Türközü D, Şanlıer N. Gıdalardaki Ağır Metal Kontaminasyonları: Bulaşma Kaynakları, Sağlık Riskleri ve Ulusal/Uluslararası Standartlar. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi. 2014; 9 (3): 29- 46.
- Tuna AL, Özer Ö. Farklı Kalsiyum Bileşiklerinin Karpuz (*Citrullus lanatus*) Bitkisinde Verim, Beslenme ve Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi. Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg. 2005; 42 (1): 203–212.
- Tosun E. Hastalık Tedavisinde Kullanılan Bazı Meyve ve Sebzelerin Dokularında Eser Element ve Mineral Tayini. İ.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009, Malatya (Danışman: Yrd. Doç. Dr. F. Z. Küçükbay).
- Ün R. Metal Kimyası Dersleri. Şirketi. İstanbul Üniversitesi Yayınları. İstanbul. 1968. s: 42- 558.
- Verma P, George KV, Singh HV, Singh RN. Modeling cadmium accumulation in radish, carrot, spinach, and cabbage. Applied Mathematical Modelling. 2007; 31: 1652- 1661.
- Yadav SK. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. South African Journal of Botany. 2010; 76: 167- 179.
- Yaldız G, Şekeroğlu N. Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Bazı Ağır Metallere Tepkisi. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi. 2013; 6 (1): 80- 84.
- Yavuz CI, Vaizoğlu SA, Güler Ç. İçme suyunda Alüminyum. AF Prev Med Bull. 2013; 12 (5): 589- 596.
- Yıldız A, Genç Ö, Bektaş S. Enstrümental Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A- 64. 1997. s: 85–93.

Zeiner M, Cindric IJ. Trace Determination of Potentially Toxic Elements in (Medicinal) Plant Materials. The Royal Society of Chemistry. 2017; 9: 1550-1574.

Zheng RL, Li HF, Jiang RF, Zhang FS. Cadmium Accumulation in the Edible Parts of Different Cultivars of Radish, *Raphanus sativus* L., and Carrot, *Daucus carota* var. *sativa*, Grown in a Cd-contaminated Soil. Bull Environ Contam Toxicol. 2008; 81: 75- 79.

Zor M. Marmara Bölgesi'nde Satılan Ispanak, Marul ve Maydanozun Metal İçeriğinin Analizi. Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013, İstanbul (Danışman: Doç. Dr. S. Kocaoba).

9. EKLER

EK 1. Tez Çalışmasından Üretilen Kongre Bildirimi

Erdoğan G, Demirhan Z. Determination of some heavy metal levels in carrot (*daucus carota*) grown in various regions in Turkey. 1st International Balkan Chemistry Congress. 17- 20 September 2018, p52.



10.ÖZGEÇMİŞ

Adı	Zeynep	Soyadı	DEMİRHAN
Doğum Yeri	Kartal	Doğum Tarihi	11.09.1990
Uyruğu	T.C.	Tel	0534 969 66 75
E-mail	zeynepdemirhan61@hotmail.com		

Eğitim Düzeyi

	Mezun Olduğu Kurumun Adı	Mezuniyet Yılı
Doktora/Uzmanlık		
Yüksek Lisans		
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı	2013
Lise	Kartal Semiha Şakir Lisesi	2007

İş Deneyimi

Görevi	Kurum	Süre (Yıl - Yıl)
Eczacı yardımcısı	Anadolu Eczanesi	2015- 2019

Yabancı Dilleri	Okuduğunu Anlama*	Konuşma*	Yazma*
İngilizce	Orta	Orta	Orta

Yabancı Dil Sınav Notu

YDS	ÜDS	IELTS	TOEFL IBT	TOEFL PBT	TOEFL CBT	FCE	CAE	CPE

	Sayısal	Eşit Ağırlık	Sözel
ALES Puanı	67,75840	65,53388	57,67306

Bilgisayar Bilgisi

Program	Kullanma becerisi
Mc Office(Word,Excel PowerPoint)	Çok İyi

*Çok iyi, iyi, orta, zayıf olarak değerlendiriniz