

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MARMARA BÖLGESİ'NDE SATILAN İSPANAK, MARUL ve MAYDANOZUN
METAL İÇERİĞİNİN ANALİZİ**

MEDET ZOR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. SEVGİ KOCAOBA**

İSTANBUL, 2013

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MARMARA BÖLGESİ'NDE SATILAN İSPANAK, MARUL ve MAYDANOZUN
METAL İÇERİĞİNİN ANALİZİ**

MEDET ZOR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. SEVGİ KOCAOBA**

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MARMARA BÖLGESİ'NDE SATILAN İSPANAK, MARUL ve MAYDANOZUN
METAL İÇERİĞİNİN ANALİZİ

Medet ZOR tarafından hazırlanan tez çalışması __.__.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında değerli vaktini, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum tez danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Stresli çalışma süreçlerimde manevi desteklerini ve ilgilerini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Temmuz, 2013

Medet ZOR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Orijinal Katkı.....	4
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Ispanak	5
2.2 Marul.....	6
2.3 Maydanoz	7
2.4 Eser Elementler.....	8
2.4.1 Alüminyum (Al).....	9
2.4.2 Arsenik (As).....	10
2.4.3 Bakır (Cu)	11
2.4.4 Cıva (Hg).....	14
2.4.5 Çinko (Zn).....	17
2.4.6 Demir (Fe).....	19
2.4.7 Fosfor (P)	20
2.4.8 Kadmiyum (Cd)	21
2.4.9 Kalay (Sn)	28

1.6.10	Kalsiyum (Ca)	29
2.4.11	Kurşun (Pb)	33
2.4.12	Magnezyum (Mg)	35
2.4.13	Potasyum (K).....	37
2.4.14	Selenyum (Se)	40
2.4.15	Sodyum (Na)	40
2.5	Eser Elementlerin Çevreye Etkileri.....	41
2.6	Eser Elementlerin İnsan Sağlığına Etkileri.....	51
BÖLÜM 3		
MATERYAL VE METOT..... 56		
3.1	Materyal.....	56
3.2	Metot	58
3.2.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Standartlar.....	58
3.2.2	Numune Hazırlanması	60
3.2.3	CRM Numunesi Hazırlanması	62
3.2.4	ICP–MS Cihazının Çalıştırılması.....	62
BÖLÜM 4		
BULGULAR ve TARTIŞMA 67		
4.1	Bulgular	67
4.1.1	Analiz Numunelerinin Sonuçları	68
4.1.2	Sertifikalı Referans Madde Numunesinin Sonuçları.....	77
4.2	İstatistiksel Analiz.....	78
4.3	Tartışma	84
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER 87		
KAYNAKLAR..... 89		
ÖZGEÇMİŞ..... 98		

SİMGE LİSTESİ

°C	Celsius derecesi ya da santigrad derece
dL	Desilitre
g	Gram
kg	Kilogram
µg	Mikrogram
mg	Miligram
mL	Mililitre

KISALTMA LİSTESİ

Al	Alüminyum
Ar	Argon
As	Arsenik
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
Cu	Bakır
Fe	Demir
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit– Ultrapur (% 31)
He	Helyum
HCl	Hidroklorik asit– Ultrapur (% 30)
Hg	Cıva
HNO ₃	Nitrik asit– Suprapur (% 65)
ICP–MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
K	Potasyum
LOQ	Limit of Quantification (Kantitatif Ölçme Sınırı)
Mg	Magnezyum
Na	Sodyum
P	Fosfor
Pb	Kurşun
Se	Selenyum
Sn	Kalay
Zn	Çinko

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	Ağır metal kaynakları ve ekosistem içindeki hareketleri 51
Şekil 1. 2	Ağır metallerin insan vücudunda etki mekanizması 52
Şekil 2. 1	Kullanılan Berghof MWS 3+ Marka yakma cihazının görünümü..... 61
Şekil 2. 2	Kullanılan Agilent 7500cx Marka ICP–MS cihazının görünümü..... 63
Şekil 3. 1	Ispanak numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları..... 68
Şekil 3. 2	Ispanak numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları..... 69
Şekil 3. 3	Ispanak numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları.....70
Şekil 3. 4	Marul numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları..... 71
Şekil 3. 5	Marul numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları..... 72
Şekil 3. 6	Marul numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları..... 73
Şekil 3. 7	Maydanoz numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları..... 74
Şekil 3. 8	Maydanoz numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları..... 75
Şekil 3. 9	Maydanoz numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları..... 76
Şekil 3. 10	Domates referans standart maddesi'nin % geri kazanım değerleri..... 77
Şekil 3. 11	SPSS programı ile yapılan istatistiksel değerlendirme akış şeması 81

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. 1	Türkiye'deki ıspanak, marul ve maydanoz üretim miktarları 4
Çizelge 1. 2	Önceki çalışmalarda ıspanakta tespit edilen elementlerin bazıları 5
Çizelge 1. 3	Önceki çalışmalarda marulda tespit edilen elementlerin bazıları..... 6
Çizelge 1. 4	Önceki çalışmalarda maydanozda tespit edilen elementlerin bazıları 7
Çizelge 1. 5	Temel endüstrilerden atılan metal türleri..... 8
Çizelge 1. 6	Kirli topraklarda bulunabilecek elementler ve kaynakları 43
Çizelge 1. 7	Çeşitli elementlerin çevre bakımından özellikleri 50
Çizelge 2. 1	Şubat 2013'te numunelerin alındığı yerler ve 2012 yılı nüfus sayılarına göre nüfusları 56
Çizelge 2. 2	Kullanılan kimyasallar 58
Çizelge 2. 3	Kullanılan standart maddeler 59
Çizelge 2. 4	Mikrodalga yakma cihazı programı 61
Çizelge 2. 5	Kullanılan Agilent 7500cx marka ICP–MS cihazının çalışma koşulları 65
Çizelge 2. 6	Analiz edilen elementlerin LOQ ve kalibrasyon aralığı değerleri 66
Çizelge 3. 1	İspanak numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları 68
Çizelge 3. 2	İspanak numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları 69
Çizelge 3. 3	İspanak numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları 70
Çizelge 3. 4	Marul numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları 71
Çizelge 3. 5	Marul numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları 72
Çizelge 3. 6	Marul numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları 73
Çizelge 3. 7	Maydanoz numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları 74
Çizelge 3. 8	Maydanoz numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları 75
Çizelge 3. 9	Maydanoz numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları 76
Çizelge 3. 10	NCSZC85006 kodlu domates referans standart maddesi'ne ait sertifika, analiz ve geri kazanım değerleri 77
Çizelge 3. 11	Na, Mg, P, K ve Ca elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem t testi” ile değerlendirilmesi 78
Çizelge 3. 12	Al, Fe, Cu, Zn ve Sn elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem t testi” ile değerlendirilmesi 79
Çizelge 3. 13	As, Se, Cd, Hg ve Pb elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem t testi” ile değerlendirilmesi 80
Çizelge 3. 14	Na, Mg, P, K ve Ca elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem tek yönlü varyans analizi” ile değerlendirilmesi 81

- Çizelge 3. 15 Al, Fe, Cu, Zn ve Sn elementleri miktarının numune türlerine göre
“bağımsız örneklem tek yönlü varyans analizi” ile değerlendirilmesi 83
- Çizelge 3. 16 As, Se, Cd, Hg ve Pb elementleri miktarının numune türlerine göre
“bağımsız örneklem tek yönlü varyans analizi” ile değerlendirilmesi 84

MARMARA BÖLGESİ'NDE SATILAN İSPANAK, MARUL ve MAYDANOZUN METAL İÇERİĞİNİN ANALİZİ

Medet ZOR

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA

Yeşil yapraklı sebzeler gıdalar içinde en çok besleyici özelliğe sahip olanlarıdır. Hücrelerimizin zarar görmesinden ve yaşlanmaya bağlı problemlerden bizi koruyan mineraller (demir, kalsiyum, potasyum ve magnezyum), vitaminler (K, C, E ve birçok B vitamini türü) ve fito–besleyiciler (beta–karoten, lutein ve zeaksantin) bakımından zengindirler. Ayrıca yağ bakımından oldukça az yoğunluklu olan lif ve karbonhidratlar içermekle birlikte mükemmel bir protein kaynağıdır.

Kirlilik; kötü tarım uygulamaları, madencilik, endüstriyel ve kentsel atıkların atılması gibi nedenlerle toprakta oluşmaktadır. Buna ek olarak zararlı bitkilerin öldürülmesinde kullanılan herbisitler ve böcekleri zehirlemede kullanılan pestisitler vasıtasıyla da toprak kirlenmektedir. Bunun sonucunda; gıda üretim zincirine ağır metallerin bulaşması gerçekleşmektedir. Çünkü kirliliği toprak, hava ve suda bulunan kirlenici bitkiler tarafından absorbe edilmektedir. Genel olarak, ağır metaller biyolojik olarak bozunabilir değildir ve bundan dolayı insanların önemli organlarına da nüfuz ederler.

Gıda üretim zincirine girme kapasiteleri nedeniyle insan sağlığı açısından ağır metallerin bulaşması hususu büyük bir önem taşımaktadır. Sebzeler insan beslenmesinde önemli yere sahiptir ve her biri sıklıkla karşılaşılan ağır metalleri içermektedir. Üç farklı sebzenin ağır metal bulaşmasına dair insanların kronik maruz kalma riskini araştırmak amacıyla, bu çalışma ıspanak, marul ve maydanozun mineral ve ağır metal içeriğinin analizine odaklanmıştır. Ocak 2013'de; ıspanak, marul ve maydanoz numuneleri Marmara Bölgesi'nden toplam 54 numune olacak şekilde toplanmış ve numune alınacak yerler illerin nüfuslarına göre belirlenmiştir.

Mikrodalga ile parçalama işleminden sonra ICP–MS cihazıyla ölçümler yapılmış ve numunelerin metal içeriği (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Hg, Pb) tespit edilmiştir. Her bir numunedeki iki paralel analiz numunesi hazırlanmış, üç tekrarlı olarak analizleri yapılmış ve yapılan analizlerin ortalama değerleri raporlanmıştır. Mikrodalga ile parçalama sonrasında ICP–MS ile yapılan metal içeriği analizlerinden, ağır metallerin bulunma sırası Cu>Pb>Cd>As>Sn>Hg şeklindedir. Cu, Pb, Cd, As ve Sn'in ortalama

değerlerinin en yüksek görüldüğü ($p<0,05$) bitkinin ıspanak olduğu tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre; ıspanak numunelerinde Cu, Pb ve Cd içeriğinin en yüksek olduğu numuneler sırasıyla Tekirdağ ($5,1 \pm 0,3$ mg/kg), Edirne ($0,106 \pm 0,007$ mg/kg), and Tekirdağ ($0,080 \pm 0,004$ mg/kg)'dan alınan numunelerdir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, ICP–MS, mikrodalga parçalama, yeşil yapraklı sebzeler.

**ANALYSIS OF METAL CONTENTS IN SPINACH, LETTUCE, AND PARSLEY
MARKETED IN MARMARA REGION**

Medet ZOR

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA

Green leafy vegetables are the most concentrated source of nutrition of any food. They are a rich source of minerals (iron, calcium, potassium, and magnesium), vitamins (K, C, E, and many of the B vitamins), and phytonutrients (beta-carotene, lutein, and zeaxanthin) which protect our cells from damage and age-related problems. They are also rich in fiber, extremely low in fat and carbohydrates and provide an excellent source of protein.

Pollution is caused by misuse of the soil; such as poor agricultural practices, mining and disposal of industrial and urban wastes. Furthermore, soil pollution is mainly a result of chemicals in herbicides defined as killers of harmful plants, and pesticides defined as poisons for insects [1]. As a result, the accumulation of heavy metals leads to contamination of the food chain, because vegetables absorb heavy metals from the soil and polluted air and water. In general, heavy metals are not biodegradable and therefore can accumulate in human vital organs.

The contamination of heavy metals constitutes a concern for human health for the capacity to enter in the food chain. Vegetables are vital for human's diet and in particular provide the wellknown heavy metals. To investigate the possible risks for the population due to the chronic exposure to heavy metal contamination of three different vegetables, this study has focused on the mineral and heavy metal contents in spinach, lettuce, and parsley. In 2013; spinach, lettuce, and parsley samples were collected in Marmara Region for a total of 54 samples and sampling areas were represented by population.

Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) measurements were made after microwave digestion and the metal contents (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Hg, Pb) of samples were determined. Each samples analyzed as two parallels and three replicates and the average values of these analysis were reported. Among the metal contents analysed by ICP-MS after microwave assisted digestion; the presence of heavy metals in general was in the order of Cu>Pb>Cd>As>Sn>Hg. The

results showed that average values of Cu, Pb, Cd, As, and Sn concentrations were highest ($p < 0,05$) in spinach samples. According to the analysis; the highest amounts of Cu, Pb, and Cd content were found in spinach samples collected from Tekirdağ ($5,1 \pm 0,3$ mg/kg), Edirne ($0,106 \pm 0,007$ mg/kg), and Tekirdağ ($0,080 \pm 0,004$ mg/kg), respectively.

Keywords: Heavy metal, ICP–MS, microwave digestion, green leafy vegetables

1.1 Literatür Özeti

Günümüzün en önemli sorunlarından biri insan sağlığına uygun gıda arzının sağlanmasıdır. Ancak çevre kirliliği nedeniyle gıda maddeleri de kirlenmektedir. Kirleticilerin en önemlileri; petrol, yağ, klorlu hidrokarbonlar, radyoaktif atıklar, sentetik deterjanlar, pestisitler, yapay ve doğal tarımsal gübreler, ağır metaller, bakteri ve virüs gibi hastalık yapıcı canlılardır. Bu kirleticilerin içinde yer alan ağır metaller en ciddi kirleticileri gözüyle bakmak gerekmektedir. Çünkü ağır metal içeren kirleticiler sulu ortamlarda veya sucul canlılarda birikim gösterebilirler ve diğerleri gibi bozunarak yok olmazlar [1].

Seaward ve Richardson [2] yaptıkları çalışmada her yıl milyonlarca ton kirleticinin atmosferi kirlettiğini belirtmiş ve motorlu araçların bu kirlenmenin % 50'sini oluşturduğunu tespit etmiştir.

Roderer [3] bu kirleticilerden en önemlilerinin Pb, Ni, Cd ve Zn olduğunu tespit etmiş ve bu kirlenmenin % 60'ını benzine katılan kurşun ve dizel yakıtlara katılan nikelin oluşturduğunu belirtmiştir.

Onar ve Temizer [4] ağır metallerin insanın soluduğu havadan doğrudan geçerek, içtiği sudan ve yediği gıdalardan ise dolaylı olarak geçerek insan sağlığını etkilediğini belirtmiştir.

Kovacs ve ark. [5] bitkilerin kirleticileri toprak üstü ve altı organlarında biriktirdiklerini bulmuştur.

Pappaport ve ark. [6] düşük yoğunluklardaki ağır metal kontaminasyonunda bitkinin kendisinin etkilenmediği halde ağır metallerin bitkide birikim yapmakta olduğunu ve birikim arttıkça toksik etkinin arttığını tespit etmişlerdir.

Özörgücü ve Türkan [7] İzmir ile Manisa'nın Salihli İlçesi arasındaki yoldan 0, 10, 20, 50 ve 100 m uzaklıktaki tütün bitkilerinden aldıkları numunelerde sırasıyla 38, 36, 25, 21 ve 13 mg/kg Pb tespit etmişlerdir. Bu durum kirletici kaynaktan uzaklaştıkça bitkilerdeki birikim miktarlarının azaldığını göstermektedir.

Öztürk ve Türkan [8] Pb'un bitkilerde morfolojik bozukluklara, transpirasyon hızında azalmaya, tohum çimlenmesinde gerilemeye ve özümlemenin azalmasına neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca bitkilerin atmosferle devamlı gaz alışverişinde rol oynayan yapraklarının toprak altındaki depo organlarına oranla daha fazla Pb biriktirdiklerini tespit etmişlerdir. Pb'nin hücre içinde ise mitokondrium, kloroplast ve nükleus gibi organellerde biriktiği görülmüştür. Örneğin kirlenmiş ıspanak yapraklarından izole edilen kloroplastların bitkideki tüm Pb'nun % 44'ünü içerdiği tespit edilmiştir.

Türkan [9] bitkinin yüzey yapısının Pb biriktirme yeteneğini etkilediğini belirtmiş ve pürüzlü ve tüylü yüzeye sahip bitki dokularının düz yüzeylere oranla daha fazla kurşun biriktirdiğini tespit etmiştir. Aynı şekilde geniş yüzeyli ve atmosferle daha sıkı gaz alışverişi yapan bitki organlarındaki Pb birikiminin daha fazla olduğunu tespit etmiştir.

Karademir ve ark.[10] bitkilerde Pb birikiminin mevsimsel varyasyonlara bağlı olarak değiştiğini ve en fazla Pb birikiminin sonbahar-kış mevsimlerinde olduğunu tespit etmiştir.

Alexander ve ark. [11] altı çeşit sebzenin farklı türlerinin Cd, Cu, Pb ve Zn elementlerini ne kadar biriktirdiklerini çalışmıştır. Yapılan çalışmada ıspanakta sırasıyla Cd (0,34 mg/kg), Cu (6,76 mg/kg), Pb (0,61 mg/kg) ve Zn (241,1 mg/kg) değerlerini bulmuşlardır. Marulda ise sırasıyla Cd (0,21 mg/kg), Cu (5,50 mg/kg), Pb (1,52 mg/kg) ve Zn (57,8 mg/kg) değerlerini bulmuşlardır.

Mohamed ve ark. [12] çeşitli sebzelerin besleyici ve toksik element içeriklerinin (Cu, Zn, Fe, Cd, Ca, Pb, Mg, K ve Na) tespiti için çalışmıştır. Yapılan çalışma ıspanak, marul ve maydanozu da kapsamaktadır. Bu çalışma ile kalsiyum ve magnezyum gibi besleyici

elementlerin analizi de yapılmıştır. Ancak kurşun ve kadmiyum gibi ağır metal içeriklerinin ilgili numunelerde yüksek olduğu gözlenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Yeşil yapraklı sebzeler içeriklerindeki klorofil ile karaciğeri ağır metallerin etkilerinden korurlar. Ancak çevre kirlenmesinden onlar da etkilenmiştir ve yüksek oranlarda ağır metal içerebilirler. Sağlıklı oldukları düşünülerek tüketilen bu tür gıdalara ilişkin yapılan çalışmalar ne yazık ki ülkemizde çok sınırlıdır. Yapılan bu çalışmayla bu husustaki eksikliğin gündeme getirilmesi ve giderilmesine katkıda bulunulması amaçlanmaktadır.

Ülkemizde yoğun olarak tüketilen yeşil yapraklı sebzelerden olan ıspanak, marul ve maydanoza ait üretim verileri Çizelge 1. 1’de gösterilmiş olup; bu sebzelerin üretiminin azımsanmayacak derecede yüksek olduğu ve yoğun olarak tüketildikleri görülmektedir.

Çizelge 1. 1 Türkiye’deki ıspanak, marul ve maydanoz üretim miktarları [13]

YIL	ISPANAK ÜRETİMİ (TON)	MARUL ÜRETİMİ (TON)	MAYDANOZ ÜRETİMİ (TON)
2000	205.000	118.000	40.000
2001	210.000	130.000	40.000
2002	220.000	145.000	44.000
2003	220.000	150.000	45.000
2004	213.000	162.000	47.000
2005	238.000	168.000	57.000
2006	242.231	151.164	53.189
2007	235.731	140.808	48.972
2008	225.746	144.498	52.346
2009	225.343	141.569	58.145
2010	218.291	131.952	56.332
2011	221.632	138.466	54.956

Bu çalışmada Marmara Bölgesi'ndeki pazar yerlerinden alınan 3 çeşit taze sebze örneği (ıspanak, marul ve maydanoz) analiz edilerek metal içerikleri (Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, P, Pb, Se, Sn ve Zn) saptanmıştır. Her ürün grubundan 18 farklı örnekte iki paralel olarak numune hazırlanmış ve analizler üç tekrar olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar SPSS 16.0 paket programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı, "Marmara Bölgesi'nde tüketilen ıspanak, marul ve maydanozun yenen kısımlarında bulunan Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, P, Pb, Se, Sn ve Zn gibi eser elementlerin ICP–MS ile tayini" ile bulunan sonuçların daha önceki çalışmalar ile karşılaştırılmasıdır.

1.3 Orijinal Katkı

Bu çalışmada Marmara Bölgesi'nde toplanan 3 çeşit taze sebze örneği (maydanoz, marul ve ıspanak) analiz edilerek içerdikleri element (Cu, Zn, As, Cd, Hg, Sn ve Pb) derişimleri saptanmıştır. Her ürün grubundan 18 farklı örnekte 2 paralel olarak numune hazırlanmış ve analizler 3 paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Böylece bu sebzelerin içerdikleri elementlere (Al, As, Cu, Hg, Zn, Fe, P, Cd, Sn, Ca, Pb, Mg, K, Se ve Na) dair bir veri oluşturulmuştur.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

Bu çalışmada Marmara Bölgesi'ndeki pazar yerlerinden alınan 3 çeşit taze sebze örneği (maydanoz, marul ve ıspanak) analiz edilerek içerdikleri element (Al, As, Cu, Hg, Zn, Fe, P, Cd, Sn, Ca, Pb, Mg, K, Se ve Na) derişimleri saptanmıştır. Sebzelere ve ilgili analitlere ait genel bilgiler aşağıdadır.

2.1 Ispanak

Ispanak "chenopodiaceae" familyasındandır ve Latince tür adı "spinacia oleracea"dır. İki evcikli, kazık köklü, bir bitkidir ve sebze olarak yetiştirilir. Yaprakları geniştir. Bir sap üzerine salkım şeklinde çiçekler açar. Çiçeklerin taç yaprakları yoktur. Erkek ve dişi çiçekler ayrı ayrı bitkide bulunur. Yaprakları nitrat, fosfat, oksalat tuzları, lesitin, şekerler, klorofil, yağ, müsilaj, saponin, demir tuzları, iyot, vitaminler taşımaktadır [14].

Ispanak ülkemizde daha çok kışın yemeği yapılarak tüketilmektedir. Ispanak önemli miktarda besleyici özelliklere sahip bir sebzedir ve yüksek antioksidan etkili suda çözünebilen flavonoidler içermektedir [15]. Tedavi alanında idrar arttırıcı, müshil, kuvvet verici olarak haşlanması kullanılır. Tohumlarının kalp kuvvetlendirici ve yatıştırıcı özellikleri vardır. Ispanaktan sıkılarak elde edilen su kalp adalelerini kuvvetlendirir. Çocuğun gelişimi için hamile hanımlar bol bol ıspanak yemelidirler. Zeytinyağı içerisinde haşlanmış ıspanak yaprakları yanık, dolama, ülser ve benzeri yaralar üzerine lapa şeklinde sarılırsa ağrıyı keser. Ispanak kanda bol alyuvar yapımını sağlar. Bu yüzden kansız zayıf ihtiyarlara ya da boy atan gençlere ıspanak verilmelidir. Peklik çekenler, ihtiyarlar ve hemoroid olanlar sık sık ıspanak yemelidir.

Çizelge 1. 2 Önceki çalışmalarda ıspanakta tespit edilen elementlerin bazıları (mg/kg)

KAYNAK NUMARASI	Al	As	Cu	Hg	Zn	Fe	P	Cd	Sn	Ca	Pb	Mg	K	Se	Na
[11]	-	-	6,76	-	241,1	-	-	0,34	-	-	0,61	-	-	-	-
[12]	-	-	2,71	-	9,6	166,4	-	0,77	-	17144	9,44	2370	3100	-	5480
[17]	-	0,014	2,45	-	2,99	21,5	-	0,043	-	-	0,134	-	-	-	-

2.2 Marul

Marul “compositae” familyasındandır ve Latince tür adı “Lactuca sativa”dır. 30–100 cm yüksekliğinde, yeşil yapraklı, tamamen tüysüz, sarıçiçekli, beyaz sütlü, iki yıllık ve otsu bir bitkidir. Aynı zamanda bir kültür bitkisidir. Birçok kültür formları çok eski zamanlardan beri yetiştirilmektedir.

Marul genellikle sebze olarak kullanılır. Ayrıca taze yaprakları baş ağrılarını kesici, süt arttırıcı, cinsel arzuyu yatıştırıcı, hafif müshil ve idrar arttırıcı etkilere sahiptir. Marul tohumu da günde 5–6 g alınarak yatıştırıcı, uyutucu, hafif müshil ve süt arttırıcı olarak kullanılır. Çiçekli dalları idrar arttırıcı, antispazmotik ve yatıştırıcı etkilere sahiptir. Kurutulmuş sütü ülkemizde “Marul Yağı” ismiyle tanınır. Uyuşturucu ve uyutucu etkilere sahiptir. Hap halinde günde 1 g kadar alınabilir. Marul sirkeyle birlikte yenirse iştah açıcı ve uyku verici etki gösterir. Marul tohumu her gün yarım çay kaşığı kadar yutulursa balgamı söktürür. Öksürüğü keser. Sütü sivilceler üzerine sürülürse iyileştirir. Lapası çıban, apse ve yanıklarda faydalıdır. Marul anne sütünü de arttırır. İdrar zorluğuna da iyi gelir.

Çizelge 1. 3 Önceki çalışmalarda marulda tespit edilen elementlerin bazıları (mg/kg)

KAYNAK NUMARASI	Al	As	Cu	Hg	Zn	Fe	P	Cd	Sn	Ca	Pb	Mg	K	Se	Na
[11]	-	-	5,5	-	57,83	-	-	0,205	-	-	1,52	-	-	-	-
[12]	-	-	0,9	-	42	324	-	1,04	-	6114	3,7	1866	2040	-	22
[16]	-	-	59,93	-	39,5	-	-	0,34	-	-	9,7	-	-	-	-
[17]	-	0,007	0,17	-	1,01	4,04	-	0,038	-	-	0,013	-	-	-	-

2.3 Maydanoz

Maydanoz “umbelliferae” familyasındandır ve Latince tür adı “petroselinum crispum”dır. Yaprakları güzel kokulu ve parçalı, kazık köklü, 30–100 cm boyunda, iki yıllık, otsu bir bitkidir. Çiçekler şemsiye halindedir. Tohumlar 2,5–3 mm uzunlukta, esmer renkli ve özel kokuludur. Maydanoz ilk yıl bir yaprak rozeti, ikinci yılında ise bir gövde meydana getirir. Gövdeleri dik, tüysüz, köşeli ve içi boştur. Yapraklar saplı, parçalı ve koyu yeşil renklidir. Uçucu yağ (% 2–3), sabit yağ ve flavon glikozitlerini içerir. Yapraklar vitamin (A, C, K) bakımından zengindir. Köklerinde ise uçucu yağ, şeker, müsilaj ve glikozit bulunur.

İdrar ve safra arttırıcı, adet söktürücü etkilere sahiptir. Kök ve yapraklar da aynı etkilidir. İnfusyon (%2–5) halinde günde 2–3 bardak içilir. Yemeklere ve salatalara tat vermek için kullanılır. Yenilirse idrar söktürücü, tansiyon yükseltici etki gösterir. İştah açıcıdır. Çayı vücuttaki zehirli maddelerin dışarı atılmasını sağlar, vücutta biriken suyu boşaltır. Mide ve bağırsaklarda gaz birikmesini önler. Yapraklar ağızda çiğnenerek yenirse ağız kokularını giderir, gözleri kuvvetlendirir. Çayı safra akışını kolaylaştırır ve karaciğer şişliğini giderir.

Çizelge 1. 4 Önceki çalışmalarda maydanozda tespit edilen elementlerin bazıları (mg/kg)

KAYNAK NUMARASI	Al	As	Cu	Hg	Zn	Fe	P	Cd	Sn	Ca	Pb	Mg	K	Se	Na
[12]	-	-	3,34	-	21	182,8	-	0	-	24618	3,29	2118	2580	-	5260
[17]	-	0,004	0,29	-	0,88	7,20	-	0,002	-	-	0,025	-	-	-	-

Sağlığın korunmasında etkili olan maddeler tümör gelişimini önleyici, hücreleri zararlı maddelerden koruyucu kalkan görevi gören enzimlerin aktivitesini artırabilen bileşenler içerir. Maydanozun kanın antioksidan kapasitesini artırdığı gözlenmiştir. Beta karotenden zengin içeriği de pek çok hastalığın önlenmesinde önemli katkılar sağlamaktadır. İçeriğindeki folik asit kalp krizi riskini artırabilen homosistein seviyelerini düşürmeye yardım ederek kalp dostu bir sebze özelliği de kazanmaktadır.

2.4 Eser Elementler

"İz element" deyimini farklı bilimsel disiplinlerde farklı anlamlarda kullanılmaktadır. Bu deyim doğal sistemlerdeki bir grup elementin çok küçük derişimini ifade etmesinin yanında, organizmalar tarafından az miktarlarda alınan fakat beslenmeleri için gerekli olan veya fizyolojik işlevi bilinmeyen elementleri de belirtmektedir.

Yer bilimciler "iz element" deyimini biyosferde kaya oluşturan O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K ve Mg gibi sekiz elementin dışındakiler olarak görürler.

Biyomedikal veya biyokimyasal araştırmalar "iz element" deyimini bitki ve hayvan dokularında organizmanın % 0,01'den daha az derişimde bulunduğunu kabul eder. Beslenmede iz elementler, milyonda 20 birim (mg/kg) düzeyindeki elementler olarak tanımlanırlar. Ancak Mn ve Zn gibi besleyiciler bu derişimin üzerine çıkabilmektedir.

"İz element" deyimini için kullanılan diğer bir tanım ise; doğal ve bozulmuş sistemlerde küçük oranlarda yeterli olup, aşırısı tüm canlılar için toksik olanlardır. İz elementler için kullanılan diğer deyimler "iz metaller", "iz elementler", "iz inorganikler", "mikro besleyiciler", "mikro elementler" ve "küçük elementler"dir. Bitkilerin beslenmesi için gerekli olan ve üzerinde en çok çalışılan elementler; B, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Zn'dur. Benzer şekilde hayvanlar için gerekli besinler olmaları nedeniyle, gıda maddelerinde ve bitkilerde araştırılan elementler ise Cu, Co, Fe, Mn, Zn, Cr, F, Ni, Se, Sn ve V'dur.

Literatürde yoğunlukları 5'den daha fazla olan elementler için "ağır metal" deyimini kullanılmıştır. Ağır metal, periyodik cetvelin üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan metaller için kullanılan ve bilimsel olmayan bir deyimdir. Genel olarak zehirli ve çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ' ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60' tan fazla metal dâhildir.

Metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellikleri, insanlar tarafından oluşturulabilir ne de yok edilebilir olmalarıdır. 30 civarında metalin insanlarda toksisite oluşturduğu bilinmektedir. Çevre kirlenmesi sonucu metaller biyoakkümüülasyonla besin zincirine geçebilir.

Çizelge 1. 5 Temel endüstrilerden atılan metal türleri [18]

ENDÜSTRİ TÜRÜ	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
KÂĞIT ENDÜSTRİSİ	-	+	+	+	+	+	-	-
PETROKİMYA	+	+	-	+	+	-	+	+
KLOR-ALKALİ ÜRETİMİ	+	+	-	+	+	-	+	+
GÜBRE SANAYİ	+	+	+	+	+	+	-	+
DEMİR-ÇELİK SANAYİ	+	+	+	+	+	+	+	+
ENERJİ ÜRETİMİ (TERMİK)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ekosfere ulaşan ağır metallere çinko, mangan, kobalt, bakır, nikel ve molibden bitki gelişimi için mutlak gerekli iken alüminyum, vanadyum, arsenik, cıva, kurşun, kadmiyum ve selenyum toksik etkilidir. Bitki gelişimi için mutlak gerekli element olsun veya olmasın ağır metallere doku ve organlardaki aşırı birikimi bitkilerin vejetatif ve generatif organlarının gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir. Bitkilerin çevresel stres faktörlerine karşı toleransları bitki türüne, stres faktörüne, strese maruz kalma süresine ve strese maruz kalan doku veya organının yapısına bağlı olarak değişmektedir [19].

2.4.1 Alüminyum (Al)

Alüminyum yerkabuğunda en sık bulunan bileşiklerden ve yaygın olarak kullanılan metallere birisidir. Bundan dolayı alüminyum genel olarak zararsız bir element olarak bilinmektedir ama yüksek konsantrasyonlara maruz kalındığında sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir. Alüminyum, maden ocakları gibi bazı çalışma ortamlarında bir risk olabilir ve suda da bulunabilir. Üretim proseslerinde alüminyum kullanılan fabrikalarda çalışan insanlar, alüminyum tozu soluduklarında akciğer sorunlarına yakalanmaları söz konusu olabilmektedir. Alüminyum ve alüminyum oksit tozunun solunmasının pulmoner fibrosise ve akciğer hasarına neden olduğu rapor edilmiştir. Bu etki Shaver Hastalığı olarak bilinmektedir. Sinir sistemi bozukluklarına neden olan alüminyum mutfak kaplarından, içme suyundan, ilaçlardan (antacid, analjezikler, efervesan tabletler) ve alüminyum işleyen tesislerden kaynaklanabilir. Alüminyum dizarti, myoklonus ve epilepsiye neden olabilir. Hemodiyaliz deneyimleri sonucunda alüminyumun beyinde zararlara yol açtığı ve Alzheimer hastalığına neden olduğu saptanmıştır(Diyalize giren hastalara yüksek dozlara alüminyum hidroksit

verilmektedir). Kronik maruz kalmada akciğer kanseri ve astım görülebilir. Özellikle böbrek yetmezliğine sebep olmaktadır [20].

2.4.2 Arsenik (As)

Arseniğin vücutta hiçbir fonksiyonu yoktur. Bazı tarım ilaçları, boyalar ve veteriner hekimlikte kullanılan ilaçlar gibi arsenik içeren bileşiklerin üretimi ya da kullanılması sırasında zehirlenme olayları görülebilirse de, olguların çoğu, arsenikli bir bileşik olan arsin (AsH_3 , arsenik hidrit) gazının solunması ya da ağız yoluyla arsenik oksitlerin alınması sonucu oluşur.

Arsin renksiz ve sarımsak kokulu bir gazdır. Endüstride cevherlerin ayrıştırma ve arılaştırması sırasında ya da galvanizleme, kaynaklama gibi işlemlerde içinde arsenik kalıntısı olan metallerin asidik çözeltilere temas etmesi ile açığa çıkar. Arsenikli atıklarla kirlenmiş kanalizasyon sularında mantarlar da arsin sentezleyebilir. Arsin solunum yoluyla vücuda alındıktan sonra hemoglobine etkileşerek arsenik metabolitlerine dönüşür. Bu metabolitler eritrosit zarını parçalayarak hemolize yol açar. Özellikle akut arsin zehirlenmelerinde ani ve şiddetli hemoliz ortaya çıkar. Arsin işyeri ortamında 0,05 mg/L 'den yüksek olduğunda toksik etkiler başlar. 25–50 mg/L arsine 30 dakika maruz kalınması öldürücüdür; 250 mg/L (800 mg/m^3) arsin ise anında ölüme yol açar. Arsin gazına maruz kalındıktan sonraki ilk saatlerde sarımsak kokusu dışında bir belirti olmayabilir. Belirti ve bulgu olmayan (2–24 saat) dönemin ardından karın krampları, hematuri ve sarılık basta olmak üzere, üşüme, titreme, ateş, kol ve bacaklarda soğukluk, baş, bel ve yan ağrısı gibi belirti ve bulgularla giden klinik tablo ortaya çıkar.

Arsenik trioksit metalurji, seramik ve cam endüstrisinde kullanılmaktadır. İnorganik arsenik bileşikleri ağız yoluyla alındıklarında mukozaları aşındırıcı etkilidir. Emildikten sonra oksidatif stresi artırır, hücre sinyal iletimini bozar ve bazı enzimleri baskılar. Arsenat (As^{5+}) ve arsenit (As^{3+})'in karsinojen etkisi tanımlanmıştır. Arsenik bileşiğinin özelliğine göre toksik ve öldürücü dozlar değişkendir. İnorganik arsenik bileşiklerinin ağız yoluyla 100 mg'dan fazla alınması ciddi toksik etki yapar. Suda eriyen arsenik trioksidin (sodyum arsenit) 200 mg'dan fazla alınması öldürücüdür. Arsenik bileşiklerinin ağızdan alınmasıyla akut, arsin ya da inorganik arsenik bileşiklerinin uzun süreyle solunması sonucu kronik zehirlenme oluşur. Kronik zehirlenme seyrekdir. Ani

başlayan, hipotansiyon ve metabolik asidozla giden tüm ishallerde arsenik bileşikleri ile zehirlenmeden; aniden ortaya çıkan hemoliz, hemoglobinuri ve ilerleyici oliguri ile gelen ve uygun meslek öyküsü olan hastalarda ise arsin gazı zehirlenmesinden kuşkulandırılmalıdır.

Yüzey ve içme sularında yüksek düzeyde arsenik bulunması deri ve guatr kanserine neden olmaktadır. İçme sularında 0,5–1,0 mg/L arsenik bulunması insan zehirlenmelerine neden olmaktadır. Arsenik en çok deniz ürünlerinde bulunmaktadır. Amerika'da yapılan çalışmalar, gıda maddeleriyle alınan arseniğin büyük kısmının et, balık ve tavuktan kaynaklandığını göstermektedir. Arsenik zehirlenmesi; doza, elementin kimyasal bileşiğinin şekline ve diğer birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Sudan zehirlenen yetişkinlerde deri dökülmesi, deride nasır şeklinde kalınlaşma, idrarda protein ve reflekslerde yavaşlama görülmüştür.

Tarımda kullanılan insektisit, herbisit ve pestisitler gıda maddelerinin arsenik ile kontaminasyonunda önemli etkenlerdir. Son yıllarda arsenik içeren bu komponentlerin kullanımı yasaklanmıştır. Arsenik ile kontamine sütte zehirlenen bebeklerde, karaciğer büyümesi ve kansızlık belirtileri, bazılarında deride kahve renkli pigmentler, tırnaklarda çizgiler ve anormal elektrokardiyogram saptanmıştır. Zehirlenmelerde, acı veren sinirsel krizler, kas zayıflığı, kol ve bacaklarda uyuşma, iştah kaybı, karaciğer rahatsızlığı, deride kahve renkli pigmentler ve deri altında aşırı derecede sıvı toplanması gözlenmiştir. Kemik ve solunum sistemi kanseri de görülebilir [21].

Arseniğin 70–180 mg alınması canlılarda öldürücü etki göstermektedir. Arsenik zehirlenmelerinde yutma güçlüğü, karın ağrısı, kusma, ishal, kas krampları, susuzluk hissi, koma ve ölüm görülmektedir. Arsenik özellikle saç ve tırnakta birikir ve deri, akciğer, mesane kanserine neden olabilir. Nefeste sarımsak kokusu, aşırı terleme, kas güçsüzlüğü, deride renk değişikliği, el ve ayaklarda duyu kaybı ve ayakta kangren ile kendini belli eder [22].

2.4.3 Bakır (Cu)

Bakır doğada yaygın olarak bulunur ve çeşitli alanlarda kullanılır. Bakır birçok çeşitli gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve

soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakırın absorpsiyonu gereklidir, çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir iz elementtir. Çoğu bakır bileşiği ya su tortusuna ya da toprak parçacıklarına yerleşip bağlanır. Çözünür bakır bileşikleri insan sağlığı için en büyük tehdidi oluşturmaktadır. Genellikle doğada suda çözünür bakır bileşikleri tarım uygulamalarında kullanımı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Havadaki bakır konsantrasyonu genellikle oldukça düşüktür, bundan dolayı soluma ile bakıra maruz kalma ihmal edilebilir. Fakat bakır cevherini metale işleyen dökümcülerin yakınlarında yaşayan kişiler bu tür bir maruz kalmayı yaşamaktadırlar. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar çünkü bakır korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir.

Bakıra mesleki olarak maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Çalışma ortamında bakır bulaşması metal ateşi olarak bilinen grip benzeri bir duruma neden olmaktadır. Bu durum iki gün sonra geçer ve bu aşırı hassasiyetten olur. Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer ve bakır hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır.

Kronik bakır zehirlenmesi Wilson Hastalığı ile sonuçlanmaktadır ve karaciğer sirozu, beyin hasarı, böbrek hastalığı ve korneada bakır birakma ile karakterize edilmektedir.

Bakır kirliliği insan aktivitesi sonucu oluşan emisyon ve atmosferik depositler, pestisid kullanımı, kanalizasyon atıklarının gübre olarak değerlendirilmesi, kömür ve maden yataklarından kaynaklanmaktadır. Toprakta 100 mg/kg, bitki kuru maddesinde ise 15–30 mg/kg'dan fazla bakır toksik etkilidir. Bakır toksisitesi genellikle bitki kök sistemlerinde açığa çıkar ve bitki bünyesinde protein sentezi, fotosentez, solunum, iyon alımı ve hücre membran stabilitesi gibi bazı fizyolojik olayların bozulmasına neden olur.

Bakır bitki bünyesinde enzim aktivasyonu, karbonhidrat ve lipid metabolizmasında yer alması nedeniyle önemli bir elementtir [23]. Bakır birçok enzimin (özellikle hücresel enerji üretiminde rol oynayan sitokrom c ve bağ dokusunun oluşması için gerekli kollajen ve elastinin karşı karşıya bağlanmaları için gerekli olan lisil oksidaz) yapısında yer alması nedeniyle insan ve hayvan metabolizması için mutlak gerekli olan bir iz

elementtir. Bakır toksisitesi nadiren görülür. Akut bakır zehirlenmesinin başlıca belirtileri karın ağrısı, bulantı, kusma ve ishal gibi belirtilerdir.

Bakırın içme suyuyla yüksek miktarda alınımı sonucunda bulantı, kusma, ishal, karın krampları, karaciğer ve böbrek yetmezliği (1 yaşın altındaki çocuklarda 14 günden fazla 1000 µg/L'den daha yüksek miktarda bakır içeren suya maruz kalma sonucunda) gözlenebilmektedir. Yetişkinler için karaciğer yetmezliği ya da Wilson hastalığı olanlar bakıra karşı daha duyarlıdır [24].

Bakırın salatalık bitkisinin karbonhidrat birikimi ve iyon içeriği üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılan bir başka çalışmada 0 ve 20 µg/g bakır uygulanmıştır. Genç nişasta içeriğine göre yapılan değerlendirmede yaprakların % 155, olgun yaprakların ise % 116 oranında arttığı saptanmıştır. Nişasta içeriğindeki bu artışın yüksek dozlardaki bakırın asimilat taşınmasını engellemesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Bitkilerin potasyum ve magnezyum içeriklerinin hem genç hem de olgun yapraklarda kontrole göre % 40 azaldığı ve bakırın kalsiyumun köklerden yapraklara taşınmasını azalttığı tespit edilmiştir [25].

Bakır toksisitesinin salatalık bitkisindeki fotosentez oranı üzerine etkilerinin araştırıldığı başka bir çalışmada ise 0 ve 10 µg/g Cu uygulanmıştır. Salatalık yapraklarının bakır stresine karşı oluşturdukları tepkiler büyüme dönemine göre değişmiştir. Fotosentezin olgun yapraklarda kontrole göre % 52, genç yapraklarda ise % 27 oranında azaldığı belirlenmiştir [26].

Artan bakır dozlarının ürün miktarı üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada çeltik bitkisi yetiştirilmiştir. Çalışmada toprakta 100 mg/kg bakır bulunduğunda verim % 10; 300–500 mg/kg % 50 ve 1000 mg/kg olduğunda % 90 oranında azaldığı bildirilmektedir [27].

Toprak (kontrol, 1000 ve 2000 mg/L) ve yapraktan bakır oksiklorür ($3\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCl}_2$) ve metalik bakırın artan düzeylerde bakır uygulamasının domates bitkisinin ürün miktarı ve kalitesi üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada topraktan, uygulanan artan bakır dozlarının toplam verim, meyve sayısı, kuru kök ağırlığı ve bitki boyunun azalmasına neden olduğu; yaprak ve topraktan yapılan Cu uygulamalarının sadece

toprak ya da sadece yapraktan uygulamalara göre daha tehlikeli olduğu ifade edilmiştir [28].

Topraktan artan düzeylerde (kontrol, 1000 ve 2000 mg/L) yapılan bakır sülfat'ın ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) toprak pH'sı ve bitki besin maddesi alımı üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada artan bakır dozlarının toprak pH'sı, değışebilir magnezyum ve bitkiye yararışlı demirin azalmasına, toplam N, alınabilir P, değışebilir K, bitkiye yararışlı Zn ve Cu içeriklerinin artmasına neden olduğu belirtilmiştir [29].

2.4.4 Cıva (Hg)

Cıva oda sıcaklığında sıvı halde olan tek metaldir ve kolayca buharlaşabilir. İnorganik ve organik cıva bileşikleri kâğıt, deri, boya endüstrisinde ve elektrikli aygıtlar, pil, termometre gibi ölçüm gereçlerinde, antiseptik olarak, diş hekimliğinde amalgam yapımında kullanılmaktadır. Cıva, klorür ve yakıcı madde üretiminde elektroliz basamağında ve altının arıtılmasında da yaygın olarak kullanılır. Deniz canlıları da biyolojik olarak metil cıva biriktirebilir ve bunların tüketilmesi yoluyla zehirlenme belirtileri görülebilir.

Cıvanın toksik etkisi kimyasal bileşimine ve karşılaşma yoluna göre değışir. Zehirlenme daha çok metalik cıva buharının solunması sonucu olur. Buharı renksiz ve kokusuz olduğundan varlığı fark edilmeyebilir.

Metalik cıva buharının acil yaşam tehdidi oluşturan miktarı 10 mg/m^3 'tür. Ortamda izin verilebilecek en yüksek cıva (buhar) miktarı $0,1 \text{ mg/m}^3$ 'tür. Cıva klorür en toksik inorganik cıva bileşiklerindedir. Ağız yoluyla alındığında $0,5\text{--}2 \text{ g}$ 'ı öldürücüdür. Organik cıvanın öldürücü miktarı $10\text{--}60 \text{ mg/kg}$ 'dır. Kronik olarak $10 \text{ mikrogram/kg/gün}$ alındığında ise sinir sistemi ve üreme sistemi üzerine toksiktir.

Metalik cıva buharı akciğerlerden kolayca emilerek beyne ulaşır. Tremor, aşırı sinirlilik, unutkanlık, güçsüzlük ve görme bozuklukları gibi merkezi sinir sistemi belirtileri gelişir. İlk 4 saat içinde akut solunum sıkıntısı sendromu (ARDS) gelişebileceği akılda tutulmalıdır. Ölümcül kimyasal pnomoni ve kardiyojenik olmayan akciğer ödemeine neden olabilir, seyrek olarak akut böbrek ve karaciğer hasarı gelişebilir.

Kronik zehirlenmede sinir sistemi ve böbreklerde kalıcı hasar oluşabilir. Sık rastlanan bulgular arasında noropsikiyatrik bulgular, böbrek işlevlerinde bozukluk ve gingivostomatit bulunur. Daha seyrek olarak kas felci görülür. Cıva plasentadan geçer, çok küçük miktarda cıvayla kronik olarak karşılaşan gebelerde fetüs olumsuz etkilenebilir.

Cıva ve bileşenleri; asetaldehit ve viniklorür gibi sentetik endüstriyel maddelerin üretiminde katalizör olarak, sodyum klorürden sodyum hidroksit ve klor üretiminde elektrot olarak, termometre ve elektrikli aletlerin üretiminde, endüstriyel kontrol aygıtlarında, tarım ilaçlarında fungusit olarak, ayrıca boya ve kâğıt sanayisinde de kullanılmaktadır. Cıva birçok sanayii dalında kullanıldığı için, çevresel kontaminasyon ile balık ve deniz hayvanlarından ve tarım ürünlerinin yapısından beslenme döngüsüne girerek etkisini göstermektedir. Yapılan çalışmalar balık, et ve bazı süt ürünlerinde yüksek düzeyde cıva bulunabildiğini göstermiştir. Örneğin balıklarda 0,024–0,208 mg/kg, midyelerde 0,016–0,036 mg/kg düzeyinde cıva kalıntısı saptarken, bira, ekme ve bisküvi örneklerinde cıva bulaşması görülmediğini belirlemiştir [30].

Yüzey ve deniz suları ile bu sularda yaşayan canlılardaki cıva kontaminasyonu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [31–38].

Yurdumuzda cıva bulaşması, bazı endüstriyel kuruluşların artıklarının hiçbir işleme tabi tutulmadan boşaltılmasından ve bazı cıvalı bileşiklerin pestisit olarak kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

Cıva birçok sanayi dalında kullanıldığı için, çevresel kontaminasyon ile balık ve deniz hayvanlarından, yapısında cıva bulunan tarım ilaçlarının sık kullanımı sonucu, tarım ürünlerinin yapısından beslenme döngüsüne girerek etkisini göstermektedir. Yapılan çalışmalar balık, et ve bazı süt ürünlerinde yüksek düzeyde cıva bulunabildiğini göstermiştir. Sanayi kuruluşlarının deniz sahillerinde yoğunlaşması, bu bölgelerde yaşayan balıkların dokusunda cıva düzeyinin artmasına neden olmuştur. Cıvanın bir canlıdan başka bir canlıya aktarılmasının incelendiği bir çalışmada, 8 mg/L cıva püskürtülen tohumlarla beslenen civcivlerin kaslarında yaklaşık 2 kat cıva birikimi saptanırken, cıva ile kontamine olmuş civcivlerle beslenen kır sansarlarında 6 kat cıva birikimi saptanmıştır [39].

Cıva zehirlenmesi sonucu oluşan akut zehirlenmeler ile nörolojik bozukluklar, böbrek hasarı oluşmakla birlikte kronik zehirlenme sonucunda titreme, diş etleri iltihabı, psikolojik değişiklikler ile gebelerde düşük ya da bebekte doğumsal anormallikler gözlenebilmektedir [40].

İzmit körfezinde yakalanan bazı balık türleriyle (mezgit, hamsi, gümüş, tekir, istavrit, uskumru, kolyos, dil ve çınakop), Karadeniz'de yakalanan ve dondurulmuş olarak dışsatımı yapılan bazı balık türlerindeki (köpekbalığı, mersin balığı, vatoz ve ton balığı) cıva miktarlarını araştırmışlar ve İzmit körfezinde yakalanan balıklarda yüksek, Karadeniz'de yakalananlarda düşük düzeyde cıva belirlemişlerdir [41]. İzmir körfezinden temin edilen deniz ürünlerinde yapılan ağır metal kontaminasyonu çalışmasında cıva yönünden kirlenme olduğunu saptanmıştır [42].

Cıvanın organik veya inorganik formlarda bulunması toksikolojik açıdan büyük öneme sahiptir. Cıvanın kimyasal yapısı toksisitesinin belirlenmesinde en önemli faktördür. Gıda maddelerindeki cıva; element, inorganik, iyonik veya organik formda bulunabilir. Bakteriyel ve enzimatik reaksiyonlar sonucu toksik etkileri çok yüksek olan cıva bileşikleri oluşmaktadır. Kolaylıkla çevrede ve hayvan dokularında oluşabilen alkil-cıva toksikolojik açıdan büyük öneme sahiptir. Bu formlar cıvanın en toksik formudur. Cıva zehirlenmesi sonucu ortaya çıkan klinik ve patolojik bulgular; halsizlik, ağız ve dudaklarda yanma, yürümede dengesizlik, işitme ve görme bozuklukları, reflekslerin yavaşlaması ve zihinsel bozukluklar şeklindedir [43].

Amerikan İlaç ve Gıda Örgütü (FDA) ile Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), kişi başına alınabilecek toplam cıva miktarını 0,3 mg/hafta olarak belirlemiştir. Ancak, toplam cıva miktarı içinde metil cıva miktarının 0,2 mg'ı geçmemesi gerektiği de belirtilmiştir. FAO/WHO tarafından gıdalarda bulunabilecek maksimum cıva miktar 0,05 mg/kg olarak belirlenmiştir. Almanya, pestisitlerden kaynaklanan cıva kalıntılarını içeren gıda maddelerinin satışını yasaklamıştır. ABD; balıklar dışında diğer gıda maddelerinde cıva kalıntısının bulunmasına izin vermemektedir. İngiltere'de pestisitlerden kaynaklanan kalıntı cıva konsantrasyonunu 0,1 mg/kg, İsveç'te ise 1,0 mg/kg olarak belirlemiştir. Kanada, Yeni Zelanda, İspanya ve ABD gibi ülkeler tarafından balıklar için belirlenen 0,5 mg/kg 'dir. İtalya ve Fransa ihraç ürünleri için 0,7 mg/kg limitini uygulamaktadırlar.

2.4.5 Çinko (Zn)

Çinko günde vücut ağırlığının kg'ı başına 0,3 mg kadar gereken bir iz elementtir. Marul ve salatalar, bira mayası, karaciğer, deniz ürünleri ve süt başlıca çinko kaynaklarıdır. Sütün litresinde 2-3 mg kadar çinko bulunur. Çinko, ince bağırsaklardan spesifik bir mekanizma ile emilir; mukoza hücrelerinde çinko bağlayıcı proteinler tarafından demir gibi tecrit edilir ve daha sonra mukoza hücresi zarı tarafından kandaki serum albüminine iletilir. Bakır, intravasküler aralıkta albümin molekülü üzerindeki bağlanma yerleri için yarışarak çinko emilimini engelleyebilir. Ayrıca yüksek kalsiyum ve fosfat düzeyleri de çinko eksikliğine neden olabilir.

Organizmada çinko, en bol olarak prostatta bulunur; daha az olmak üzere saç, kemik, karaciğer, böbrek, kaslar, pankreas, dalak ve kanda bulunur. Çinko, alkol dehidrojenaz, glutamat dehidrojenaz, ürikaz, böbrek fosfatazı, karboksipeptidaz, eritrosit karbonik anhidrazı gibi enzimlerin yapı taşıdır ki kandaki çinkonun $\frac{3}{4}$ 'ü eritrositlerde karbonik anhidraz enzimi yapısında ve geri kalanı plazmadadır. Erişkin sağlıklı bir insanda serum çinko düzeyinin normal değeri % 70–120 µg kadardır. Serum çinko düzeyinin normal değeri sığırlarda % 150 µg, atlarda % 319±34 µg, kedilerde % 438 µg, domuzlarda % 75±10 µg kadardır. Çinko, pankreas sıvısına ve az miktarda da safraya salgılanır; çinkonun vücuttan atılması özellikle dışkı ile ve bir miktar da ter ile olur. Çinkonun idrarla atılımı çok azdır; ancak, bir defada fazla miktarda alkol alınması idrarla çinko atılımını artırır.

Çinkonun işlevleri şunlardır;

- Çinko eritrosit karbonik anhidrazı, alkol dehidrojenaz, glutamat dehidrojenaz, böbrek fosfatazı, karboksipeptidaz, ürikaz gibi enzimlerin yapısına katılır veya bu enzimlerin fonksiyon görmesi için gereklidir.
- Çinko karbonhidrat metabolizması için önemli bir hormon olan insülin molekülünün bir parçasıdır. Ancak, çinkonun insülin molekülüne ne zaman girdiği ve insülinin çinkosuz da etkinlik gösterip gösteremeyeceği açıkça anlaşılmış değildir.
- Çinko tat duyusunda temel rol oynayan tükürüğün yapısına katılır.

- Çinko beyin damarlarında ve koronerlerde genişlemeler sağlayarak dokunun beslenmesinin durmasıyla oluşan geçici inme gibi durumları iyileştirir.
- Çinko yara iyileşmesinde rol oynar.

Çinko doğada sülfid halinde diğer metallerle (Pb, Cu, Cd ve Fe) birlikte assosiye halde bulunur. Galvanize demir, bronz, beyaz boya, cam, kâğıt yapımı, fungusitler, akü ve kauçuk sanayinde kullanılmaktadır. Tıpta; dermal ürünler, antiseptikler, insülin preparatlarında da kullanılır.

Çinkonun toksikolojik etkileri mide krampı ve ishaldir. Deney hayvanları üzerinde kanserojenik etkisi saptanmıştır [39].

Galvanize kaplardaki içeceklerden ve asidik gıdalardan insanlara geçebildiği gibi, çevresel kirlenmenin bir sonucu olarak deniz ürünlerinden de insanlara ulaşabilir. Yapılan çalışmalar deniz ürünlerinde önemli düzeyde çinko bulaşması olabileceğini göstermektedir. Çinkonun toksikolojik belirtileri; mide kramptan, diare şeklinde gözlenmektedir. Deney hayvanları üzerinde kanserojenik etkisi saptanmıştır. Ülkemiz açısından, gıdalara ağır metal bulaşmasının en önemli etmenleri; çarpık kentleşme, bilinçsiz tarım ilacı kullanma ve arıtma tesisi olmayan endüstriyel kuruluşların atıklarını direkt olarak akarsu, kanal veya atmosfere boşaltmalarıdır. Sağlık açısından önemli sorunlar oluşturan ağır metal iyonlarını bulaşmasının tüm gıda örneklerinde sürekli olarak izlenmesi ve gerekli yasal düzenlemelerin zaman geçirilmeden yapılması zorunludur.

Çinko, insan ve hayvanlarda olduğu gibi bitkilerde de çok çeşitli ve önemli metabolik işlevlere sahiptir. Protein ve karbonhidrat sentezine katılmasının yanı sıra, enzim aktivasyonu, fotosentez, solunum ve biyolojik membran stabilitesi üzerine etkileri nedeniyle üretilen ürün miktarı ve kalitesini direkt olarak etkilemektedir. Çinko toksisitesinde bitkilerin kök ve sürgün büyümesi azalır, kökler incilir, genç yapraklar kıvrılır, hücre büyümesi ve uzaması engellenir, hücre organelleri parçalanır ve klorofil sentezi azalır [44].

Çinkonun hem kök hem de gövde büyümesini engellediği ifade edilmiştir [45].

Yüksek dozlardaki çinkonun klorofil sentezini etkilemesinin nedeni olarak yeterli demir bulunması halinde bile bitkinin bundan yararlanmasını engellemesi ve klorofilin merkezinde bulunan magnezyumun yerine geçmesi gösterilmektedir [46].

Endüstride metal kaplama ve alaşımlarda kullanılan önemli bir elementtir. Ayrıca; mürekkep, kopya kâğıtları, kozmetik, boya, lastik, muşamba, maden sanayi gibi pek çok sanayide kullanılır. Çinko, yoğun endüstri alanlarından bırakılan atık sularla, kanalizasyon sularıyla ve asit yağmurları aracılığıyla toprağa ulaşmaktadır [47].

2.4.6 Demir (Fe)

Demir organizma için oldukça önemli bir iz elementtir ve hemoglobin, miyogloblin ve sitokromlarda olmak üzere çeşitli dokulara dağılmış olarak bulunur. Vücutta toplam 4–5 gram kadar demir bulunmaktadır. Vücuttaki demirin yaklaşık % 70'i hemoglobinde; % 25'i ferritin ve denatüre olmuş ferritin yapısındaki hemosiderinde; % 3–4'ü miyoglobinde; % 0,1'i sitokromlarda; % 0,1'i demir–enzim komplekslerinde; % 2'si hücreler arası sıvıda ve % 0,1'i plazmada transferrine bağlı olarak bulunur.

Organizmanın demir gereksinimi, büyüme ve demir kaybı hızına bağlıdır ki büyüme çağında demir gereksinimi yaklaşık 2 mg/gün kadardır. Yeşil sebze, et ve unlu gıdalar demirden zengindir; süt demirden fakirdir. Besinlerdeki demirin çoğu Fe^{3+} şeklinde $Fe(OH)_3$ veya demirli organik bileşikler halindedir. Demir, midenin asit ortamında Fe^{3+} iyonlarına ayrılır veya organik bileşiklere gevşek bağlı olarak kalır. Sistein, askorbik asit ve tiyol grubu içeren bazı indirgen maddelerin etkisiyle Fe^{3+} , Fe^{2+} haline indirgenir; böylece daha kolay çözünür ve emilebilir hale gelmiş olur.

Demir eksikliği durumlarında, intrasellüler demir taşıyıcı molekülün kapasitesi genişler ve eğer diyetle varsa daha fazla demir emilir; hücre içinde ferritin oluşmaz. Aşırı demir yüklenmesi halinde ise, intrasellüler demir taşıyıcı molekülün kapasitesi azalır ve mukoza hücreleri içinde belirgin miktarda ferritin oluşur; zaten hemen hemen doymuş olan apotransferrine daha az demir aktarılır; mukoza hücresi ferritinindeki demir, bu hücrelerin dökülmesiyle kaybedilir.

Normalde transferrinin % 30–40'ı demir ile doymuştur ve bu durum, demir saturasyonu (% Transferrin saturasyonu) 30–40'dır şeklinde ifade edilir. Transferrin,

bağırsak mukoza hücrelerinden aldığı Fe^{3+} 'i kemik iliğindeki depolanma yerlerine ve bir dereceye kadar da karaciğere taşır. Transferrin, demir depolama yerlerinde hücre membranında bulunan reseptörlere, her reseptöre iki transferrin molekülü olmak üzere bağlanır. Transferrin reseptörleri, iki alt üniteden oluşmuş integral protein yapısında moleküllerdir. Demir depo yerlerinde transferrin–reseptör kompleksi, endositoz yoluyla hücre içine alınır. Hücre içinde demir, Fe^{2+} halinde serbestleşir ve apotransferrin hücreyi terkeder. Serbestleşen Fe^{2+} , özel proteinlere bağlanarak mitokondriye taşınır ve biyosentezinde kullanılır. Transferrinin taşıdığı demirin % 70-90'ı hemoglobin sentezi için ve geri kalanı da demirli enzimlerin oluşumu için kullanılmaktadır. Vücutta günde yaklaşık 8-9 g hemoglobin sentez edilir ve fazla olan demir, Fe^{3+} şeklinde ferritin halinde depolanır.

Demirin vücuttan atılımı, deskuame olan hücreler vasıtasıyla olur; bunun için herhangi bir kontrol mekanizması yoktur. Demir kaybının büyük çoğunluğu, olasılıkla bağırsak içine ve ciltten günde yaklaşık 1 mg kadardır; idrarla atılan demir, ihmal edilebilecek kadar az miktardadır. Kadınlar, menstrual kanama ile bazal kayba ek olarak günde ortalama 0,5–1 mg kadar demir kaybederler ki bu kayıp, menoraji halinde daha fazladır ve demir eksikliğine neden olabilir.

Serum demir düzeyinin normal değerinin insanlarda 90–120 $\mu\text{g}/\text{dL}$ 'dir. Serum demir düzeyi, erkeklerde kadınlara oranla daha yüksektir ki bu farklılığın nedeni olasılıkla hormonaldir. Serum demir düzeyi, oral kontraseptif kullanan kadınlarda ve gebeliğin ilk birkaç haftası içinde erkeklerdeki düzeye yükselebilir. Serum demir düzeyinde nedeni bulunamayan çok geniş günlük varyasyonlar olabilir ki serum demir düzeyi, aynı kişide sabahleyin akşama oranla daha yüksektir; ancak gece işçilerinde bu durum tersine döner. Serum demir düzeyi kadınlarda menstruasyon kanamasından önce ve kanama sırasında çok düşük düzeylere inebilir.

2.4.7 Fosfor (P)

Fosfor besinlerde ve organizmada ortofosforik asidin (H_3PO_4) alkali ve toprak alkali metallerle oluşturduğu tuzlar, alkollerle oluşturduğu esterler, organik asitlerle oluşturduğu anhidridler ve bazı amino asitlerle oluşturduğu fosfamidlerin yapısında fosfat (inorganik fosfor, P_i) halinde bulunur. Günlük inorganik fosfor gereksinimi, 2 g

kadardır; gebelik ve laktasyon döneminde gereksinim artar. Düzenli bir beslenme için, besinlerde kalsiyum fosfor oranı 2/1 gibi olmalıdır. İnorganik fosfor, sütlü besinlerdeki kazeinin yapısında önemli miktarda bulunur. Diyetle alınan inorganik fosfor, serbestleştikten sonra ince bağırsağın ilk kısımlarından aktif transportla, büyük miktarda ve hızla emilir. Emilen inorganik fosfor, karbonhidratlarla hızla esterleşir, oldukça yavaş olarak fosfolipidleri de oluşturur.

İnorganik fosforun işlevleri şunlardır;

- İnorganik fosfor, kemik ve dişlerin oluşumunda kalsiyum ile birlikte rol alır.
- İnorganik fosfor, kanın normal kalsiyum konsantrasyonunun korunmasında gereklidir.
- İnorganik fosfor, enerjinin hücre aktivitesine transfer edilmesinde ve karbonhidrat metabolizmasında gereklidir; ATP ve fosforile metabolik ürünlerin yapı taşlarındandır.
- İnorganik fosfor, nükleik asitlerin yapı taşlarındandır.
- İnorganik fosfor, asit–baz dengesinin düzenlenmesinde rol alır; $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ tampon sistemi böbreklerde önemli bir tampon sistemidir.

2.4.8 Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum daha çok yer kabuğunda bulunur ve her zaman çinko ile kombinasyon halindedir. Kadmiyum ayrıca çinko, kursun ve bakır ekstraksiyonunun kaçınılmaz yan ürünüdür. Daha sonra doğaya başlıca toprak yolu ile girmektedir çünkü kadmiyum gübre ve pestisitlerde bulunmaktadır.

17.05.2008 tarihli ve 26879 numaralı Resmi Gazete’de yayınlanan 2008/26 numaralı “Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ”in Ağır Metaller başlıklı Tablo 4.1.’de kadmiyum’un “Lifli sebzeler, taze otlar, kereviz ve kültür mantarı” için limiti 0,200 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir. Kadmiyumun insanlar tarafından yüksek alımı başlıca gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından

zengin gıdalar insan vücudunda kadmiyum konsantrasyonunu oldukça arttırabilir. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu bu gıdalara bazı örneklerdendir. Gıdalardan gelen kadmiyum toksisitesi nadirdir ve sadece çevresel kirlenmeden sonra veya kadmiyum miktarı yüksek gıdaların kronik alımından sonra meydana gelmektedir.

İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır. Kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir. Prostat ve renal kanserde dokuda, hipertansiyon ve endüstriyel maruziyette (elektrokaplama, atomik reaktörler, çinko maden işletmeleri, kadmiyum lehimleri) idrarda, kadmiyumla kaplanmış gıda tüketimi, kadmiyum toz–dumanı inhalasyonu, yumuşatılmış içme suları, fosfatlı gübrenin kullanıldığı toprak ürünleri tüketiminde kanda artar. İnsanlar kadmiyumu soluduklarında, ciddi olarak akciğerlere zarar verebilir. Hatta bu ölüme bile neden olabilir. Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Orada, kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek, böbreklere taşınır. Kadmiyum böbreklerde birikir ve burada filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, gerekli proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır.

Kadmiyumun suda çözünürlüğü yüksektir. Bu nedenle bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır. Normal olarak insan vücudunda 40 mg kadar kadmiyum bulunabilmektedir. Kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki akciğer ve prostat kanseridir. Kemik erimesi, kansızlık, diş dökülmesi ve koku duyumunun yitilmesi önemli etkilerindendir [48].

Kadmiyum osteoporoza, anemiye, anozmiye (koku almazlık), kronik burun iltihabına, karaciğer, prostat, böbrek ve pankreas kanserlerine neden olmaktadır. Bu nedenle Amerika'da Ulusal Toksikoloji Programı ve Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı tarafından kanserojen maddeler sınıflandırılmasında 1. kategoride yer almaktadır [49].

WHO tarafından bildirilen yetişkinler için günlük alınabilecek en yüksek miktar kişi başına 50 µg'dır [50].

Kadmiyum ve bileşikleri; boya (boyar madde ve mürekkep üretimi), cam, tekstil, elektrik, pil, fungusit, insektisit ve metal alaşımlar ile sentetik polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar; kadmiyumun birçok sanayii dalında kullanılmasının, bu toksik metalin toprak, hava ve su yoluyla gıda maddelerine bulaşma riskini artırdığını ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde kontaminasyon olduğunu göstermektedir [51–52].

Zn ve Cd'un marul ve ıspanaktaki birikimi ile ilgili çalışmada Cd'un yaşlı yapraklarda daha çok biriktiği belirlenmiştir [53].

Kadmiyumun çinko ile birlikte galvanize çinko kaplı ambalajlarda kullanılması bu tür ambalaj materyallerinin asitliği yüksek gıdalarda zehirlenme oluşturduğu saptanmıştır. Gıdalarda bulunan organik asitlerin ambalaj duvarının yapısında bulunan kadmiyumun çözünürlüğünü artırdığı düşünülmektedir [54].

Kadmiyumun en önemli etkisi hipertansiyona neden olmasıdır. Ağız yoluyla 15 mg kadmiyumun alınması insanlarda derhal mide bulantısı ve kusmaya neden olur. En fazla etkilenen organ böbreklerdir [55].

Kadmiyumun birçok sanayi dalında kullanılması toprak, hava ve suyla gıda maddelerine bulaşma riskini arttırdığı ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde kontaminasyona neden olduğu birçok çalışmada gösterilmiştir. Kadmiyumun çinko ile birlikte galvanize çinko kaplı ambalajlarda kullanılması, bu tür ambalaj materyallerinin asitliği yüksek gıdalarda zehirlenme olayları oluşturduğu saptanmıştır. Gıdalarda bulunan organik asitlerin ambalaj duvarının yapısında bulunan kadmiyumun çözünürlüğünü artırdığı düşünülmektedir. Kadmiyumun vücuda alınma yollarından biri de içme sularıdır [39]. Uzun süreli kadmiyuma maruz kalındığında en fazla etkilenecek organ böbreklerdir. Yapılan araştırmalarda; böbrekte biriken kadmiyum konsantrasyonunun (yaş ağırlık üzerinden) 200 mg/kg'a ulaşması durumunda, böbrek fonksiyonlarında bozulma olduğu tespit edilmiştir. Böbrekte oluşan hasarın tekrar geriye dönüşü mümkün değildir. Akciğer ve prostat kanserlerinin oluşumunda kadmiyumun etkisi kesin olarak belirlenmiştir [24].

Kadmiyumun en önemli kronik zehirlenmesi Japonya'da görülmüştür. İtai-İtai olarak adlandırılan bu vaka, maden yatakları ile kontamine olmuş nehir sularıyla sulanan kadmiyum içeriği yüksek pirinçle beslenen insanlarda görülmüştür. Bu hastalığın belirtileri bel ve kas ağrıları şeklinde başlamakta, hastalığın ileri aşamalarında kemik yumuşaması ve deformasyonu, vücut ağırlığının sürekli azalması, kemik kırılmaları, görme bozuklukları görülmektedir. Kadmiyumun hayvanlarda kanserojenik etki gösterdiği saptanmasına karşın, insanlarda bugüne kadar bu tür bir etkisi belirlenmemiştir [54].

Toprakta 3 mg/kg, bitki kuru maddesinde ise 1 mg/kg'dan fazla kadmiyum toksik etkilidir [56]. Bitki ve topraklara ulaşan kadmiyumun büyü kısmı kadmiyum içeren toz zerreciklerinin havadan çökmesi yolu ile olmaktadır. Trafiğin yoğun olduğu alanlardaki yol kenarlarındaki topraklarda toz çökmesi ile yılda m²'ye 0,2–1,0 mg kadmiyum ilavesinin olduğu ölçülmüştür [57].

Bu metal insan, hayvan ve bitkiler için toksik etkili bir elementtir. Bitki bünyesinde azot ve karbonhidrat metabolizmalarını değiştirmesi nedeniyle birçok fizyolojik değişikliğe neden olmaktadır. Proteinlerin –SH gruplarındaki enzimleri inaktive etmekte, fotosentezi engellemekte, stomaların kapanmasına, transpirasyon ile su kaybının azalmasına ve klorofil biyosentezinin bozulmasına neden olmaktadır [58].

Aşırı kadmiyum dozlarının klorofil biyosentezini bozmasının en önemli nedeni klorofil biyosentezinde görev yapan protoklorofil redüktaz ile aminolevulinik asit sentezini engellemesidir. Ayrıca ağır metallerin serbest radikal oluşumuna yol açtığı ve bu yolla tilakoid membran lipitlerinin oksidatif yıkımına neden olduğu, bu gibi durumlarda ise klorofil yıkımının arttığı ve sentezinin engellendiği bilinmektedir [59].

Kadmiyum stresi koşullarında azot metabolizmasının enzimleri olan nitrat redüktaz ve nitrit redüktazın aktiviteleri azalmaktadır. Bu durum bitkilerin nitrat asimilasyonunu azaltmaktadır [60].

Kadmiyum stresi altında bitkilerin su ve iyon alımının azalmasının en önemli nedeni kök büyüme ve gelişmesini engellemesidir. Ayrıca kadmiyum stresi altındaki bitkilerde stomaların kapanması nedeniyle transpirasyonla su kaybı azaltmakta ve kadmiyum taşınması engellenmektedir [61].

Kadmiyum içeren fosforlu gübrelerin yoğun ve sürekli bir şekilde kullanımı topraklarda kadmiyum birikimine yol açmaktadır. Kadmiyumun topraklardaki yüksek konsantrasyonlarına bağlı olarak bitkilerde de kadmiyum birikimi olabilmektedir. Bitkilerdeki söz konusu kadmiyum birikimi besin zinciri yoluyla insan sağlığını olumsuz şekilde etkileyebilmektedir [62]. Kadmiyum hayvanlar üzerinde de olumsuz etkiye bulunmaktadır [63]. Toksik bir ağır metal olan Cd bitki kökleri tarafından kolayca alınabilmekte ve yeşil kısımlara taşınabilmektedir [64]. Bitkilerde kadmiyum birikimi biyokimyasal ve fizyolojik işlemlerde sorunlara yol açmakta ve bunun sonucunda bitki büyümesi ve morfolojisi olumsuz şekilde etkilenmektedir [65].

Bitkilerde kadmiyum toksisitesinin özellikle de Kelvin döngüsüne ve klorofil biyosentezine katılan fotosentetik enzimlerin aktivitesini engelleyerek fotosentetik proseslerin olumsuz şekilde etkilenmesine yol açtığı bildirilmiştir [46]. Aynı zamanda, kadmiyumun bitkilerde azot [66] ve kükürt metabolizmasıyla [67] ilgili enzimlerin aktivitelerini de etkilediği bildirilmiştir. Kadmiyuma bağlı olarak aktive edilen nitrat ve sülfat asimilasyon yollarının fito–şelatin üretiminin artışında önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir [68]. Araştırmalar kadmiyumun, bitkilerde aktif oksijen türevlerinin üretimine de yol açtığını göstermiştir [69]. Bununla birlikte, kadmiyum bitkilerde fizyolojik olaylarda sorunlara yol açarak toksik oksijen radikallerini artırma ve lipid peroksidasyona yol açma gibi dolaylı mekanizmalarla oksidatif strese neden olmaktadır [70-72].

Bitkiler oksidatif strese karşı savunmada, glutatyon ve askorbik asit gibi antioksidant moleküller ile katalaz, askorbat peroksidaz, glutatyon redüktaz, glutatyon S–transferaz ve guaiakol peroksidaz gibi çok sayıda enzimler sentezlerler. Kadmiyum birikiminin yumru köke sahip ve yaprağı yenen sebzelerde diğer bitki türlerine göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Buna göre, salatalık, ıspanak, kereviz ve lahananın yüksek düzeyde; mısır, fasulye ve bezelyenin ise düşük düzeyde Cd biriktirme yeteneğine sahip olduğu bildirilmiştir [73].

Bitkilerde en yüksek kadmiyum birikiminin marul, ıspanak ve kırmızı turpta olduğu bulunurken, başka bir çalışmada ise birikimin marul, kırmızı turp, pancar ve ıspanak şeklinde olduğu bildirilmiştir [74].

İspanak toprak asitliğine karşı hassastır ve pH'nın 6,0-7,0 düzeyinde bulunmasını ister. Son yıllarda yapılan çalışmalarla, bitkilerin potasyum beslenmesi ile kadmiyum birikimi arasında ilişki olduğu ve potasyum beslenmesinin arttırılması ile kadmiyuma bağlı zararların, özellikle de oksidatif zararların azaltılabildiği bildirilmiştir [75].

Özellikle de toprak ve bitkilerde kadmiyumun birikimi ve kadmiyumun insan sağlığına olan olumsuz etkileri öncelikli araştırma konuları içerisinde yer almaktadır. Kadmiyumun yüksek konsantrasyonları bitki, hayvan ve insanlara toksik etkilidir. Topraklardaki Cd düzeyi doğal koşullarda çok düşük düzeydedir. Ancak, çeşitli antropojenik kaynaklar yoluyla toprağa Cd girişi olabilmektedir. Endüstriyel emisyonlar, belirli düzeyde Cd içeren sulama sularının kullanımı, kanalizasyon atıklarının tarım arazilerine uygulanması ve gübre kullanımı, toprakların Cd içeriğinde artışa yol açmaktadır. Toprağa ulaşan kadmiyumun % 54- 58'i fosforlu gübrelere, % 39- 41'i atmosferik depolanmadan, % 2-5'i ise atık çamur ve çiftlik gübresi uygulamalarından kaynaklanmaktadır [76].

Yoğun ve sürekli olarak Cd içeren fosforlu gübrelere kullanılması zamanla topraklarda Cd'un birikimine neden olmaktadır. Söz konusu alanlarda yetiştirilen ürünlerde de Cd konsantrasyonları yüksek çıkabilmektedir. Yapılan tarama çalışmalarıyla, dünya tarım topraklarının ortalama Cd konsantrasyonunun 0,53 mg/kg olduğu ve söz konusu Cd konsantrasyonunun 0,01-2,7 mg/kg arasında değiştiği ortaya konmuştur [77].

Çin'deki tarım topraklarının % 20'sinin ($2,48 \times 10^7$ hm²) ağır metallerce kirlenmiş olduğu ve bunun $1,3 \times 10^5$ hm²'sinden fazlasının da Cd'la ilişkili olduğu bildirilmiştir [78]. Kadmiyuma bağlı büyümedeki gerileme, fotosentez olayı ve klorofil içeriğindeki azalmadan dolayı karbon fiksasyonunun engellenmesine bağlı olarak açıklanabilir [79].

Son yıllarda, yaprağı tüketilen sebzelerde Cd birikimi konusuna önem verilmeye başlanmıştır. Kadmiyum birikiminin yumru köke sahip ve yaprağı yenen sebzelerde diğer bitki türlerine göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Salatalık, ispanak, kereviz ve lahanaya yüksek düzeyde; mısır, fasulye ve bezelye ise düşük düzeyde Cd biriktirme yeteneğine sahiptir [73].

Dokularında 3 mg/kg 'den fazla Cd içeren bitkilerin düzenli olarak tüketilmesi sonucu, insanlarda Cd'un zararlı etkileri görülmektedir [80]. İnsanlara kadmiyum alımının-geçişinin % 70'ten fazlasının sebzeler yoluyla olduğu bildirilmiştir [81].

Kadmiyuma bağlı olarak insanlarda yoğun bir şekilde görülen sağlık problemlerinin başında akciğer, karaciğer, böbrek rahatsızlıkları, görme bozukluğu, kansızlık ve yüksek tansiyon gelmektedir. Dünya sağlık rgt ve FAO, tahıl kökenli gıdalar için izin verilebilir maksimum Cd konsantrasyonunu 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak tartışırken, Avustralya, birçok üründe Cd konsantrasyonu için sınır değerler vermiştir. Örneğin, patates için taze ağırlıkta olmak üzere 50 $\mu\text{g}/\text{kg}'\text{yi}$; tahıl kökenli gıdalarda ise kuru ağırlıkta 50 $\mu\text{g}/\text{kg}'\text{yi}$ maksimum kabul edilebilir sınır olarak açıklamıştır [82].

Ispanak ve marul gibi yaprağı tüketilen sebzelerdeki ağır metal birikimini konu alan çeşitli araştırmalar bulunmaktadır [83–88]. Çoğu bitkinin yeşil aksamındaki 5–10 $\mu\text{g}'\text{dan}$ daha fazlasının, bazı Cd biriktiren bitkiler dışında, toksik olduğu bildirilmiştir [89–91]. Cd birikimin marul, kırmızı turp, pancar ve ıspanak şeklinde olduğu bildirilmiştir [92]. Bitki türleri topraktan ağır metalleri adsorplama ve biriktirme açısından farklı kapasitelerde olup araştırmalar göstermiştir ki, bazı türler, tüketildiğinde insan sağlığına önemli ölçüde zarar verebilecek düzeyde belirli ağır metalleri biriktirebilmektedirler [93]. Toprakten önemli oranda Cd alabilen ıspanağın, kadmiyumla kirlenmiş toprakların biyolojik yolla temizlenmesinde kullanılabilecek bir bitki olduğu bildirilmiştir [94]. Metallerin bitkiler tarafından alımı, metalin topraktaki çözünürlüğü, toprak pH'sı, bitki büyüme dönemi, bitki türlerine, gbrele ve toprağa göre değişebilmektedir [95]. Bitkilerde Cd birikiminde toprak pH'sının en önemli faktör olduğu [96] ve marulda yapılan bir çalışmada topraktan kadmiyum alımında ve bitkilerde biriktirilmesinde toprak pH'sının karar verici olduğu ve düşük toprak pH'sında yetişen bitkinin kadmiyum alımının daha yüksek olduğu [97] bildirilmiştir. Türkiye'de, 2000–2001 yıllarında yapılan bir çalışmada buğday, patates, turunçgil, turp ve marulda Cd birikimi araştırılmıştır. Bu araştırma sonunda Hatay ilindeki marul örneklerinin % 20'sinde çeşitli gıda ürünleri için kritik sınır kabul edilen 50 $\mu\text{g}/\text{kg}'\text{dan}$ yüksek Cd değerleri bulunmuştur. 2001 yılı verilerine göre ise Adana ve Mersin illerinden alınan marul örneklerinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Misli Ovasında yetiştirilen patateslerde de Cd birikiminin olduğu, bu birikimin iki yılın ortalaması olarak % 50 düzeyinde olduğu anlaşılmıştır.

Artan kadmiyum uygulamasının verime ve bitkinin yenilebilir kısımlarındaki Cd konsantrasyonuna etkisini araştırmak için sera koşulları altında marul, turp ve salatalık

üzerinde çalışmalar yapmışlardır [98]. Bu çalışmalarda bitkiler 0,1–5–10–20 mg/kg kadmiyum uygulamalarında yetiştirilmiştir. Hiçbir bitkide toksik etki belirlenememesine rağmen deneme materyali bitkilerinin yenilebilir kısımlarının Cd konsantrasyonu Cd uygulamaları ile artmıştır. Cd birikimi marul ve salatalığın yenilebilir kısımlarında ortaya çıkmıştır ve dış yapraklar iç yapraklara göre % 5–43 daha fazla Cd biriktirmiştir. Topraktaki yüksek tuzluluk veya klor da bitkilerde Cd birikimini arttırabilmektedir [99–100]. Kadmiyum uygulamasına bağlı olarak Cd konsantrasyonunun bezelyenin yeşil kısımları ve kökünde arttığı bildirilmiştir [101]. Aynı çalışmada, kadmiyum uygulamasına bağlı olarak yeşil kısımlarında, yüksek dozlarda da kökte potasyum konsantrasyonu azalmıştır. Kadmiyuma bağlı olarak ATPaz aktivitesindeki azalma, birçok elementin alımında veya dışlanmasında belirleyici bir faktör olabilir. Kadmiyumun ATPaz'dan başka, membran proteinleriyle, örneğin K-kanallarıyla ve fosfolipidlerdeki fosfatlarla reaksiyona girebildiği ve plazma membran komponentleriyle Cd arasındaki bu reaksiyonların bitki köklerinde kadmiyum toksisitesinin oluşmasında rol oynadığı bildirilmiştir. Bitkiler, kadmiyum toksisitesine karşı hücresel düzeyde; immobilizasyon, kabul etmeme (dışlama), fitoşelatin sentezi, belli bölgelerde tutma, metalotiyoninlerin sentezi, stres proteinlerinin sentezi ve etilen üretimi gibi değişik savunma sistemleriyle reaksiyon gösterebilirler [102].

Ağır metal iyonları; çevreden, gıdaların üretimi sırasında kullanılan metalik alet-ekipmanlardan, depolama ve dağıtım sırasında kullanılan ambalaj materyallerinden gıdalara bulaşmaktadır [103]. Marul ve bazı sebzelerin köklerinde Cd, Ni ve Cu'un; yapraklarında ise Pb'un daha çok biriktiği belirlenmiştir [104]. Farklı alanlarda yetiştirilen taze sebzelerin ağır metal içeriğinin, toprağın ağır metal içeriğine bağlı olduğu belirlenirken, aynı alanda yetiştirilen bitkilerde ise yapraklı bitkilerin metal birikiminin daha fazla olduğu ve hatta maruldaki toksik maddenin bazen sınırı bile aştığı belirlenmiştir.

2.4.9 Kalay (Sn)

Kalay çeşitli organik maddelerde kullanılır. Organik kalay bağları insanlar için en tehlikeli olan kalay formlarıdır. Kalay bileşikleri tarım, plastik ve boya endüstrisi gibi çok sayıda endüstride kullanılır. Organik kalay maddelerinin kullanıldığı alanların sayısı her

gün artmaktadır. Organik kalay maddelerinin etkileri çeşitlilik gösterebilir. Bulunduğu maddenin çeşidine ve etki altında kalan organizmaya bağlıdır. Trietilkalay insanlar için en tehlikeli organik kalay maddesidir. İnsanlar kalay bağlarını gıdalarla, solunumla ve deri yoluyla alabilirler. Kalay bileşiklerinin alınması ile oluşan uzun dönem etkileri depresyon, karaciğer hasarları, bağışıklık sistemlerinin yetersizliği, kromozomsal zedelenme ve anemidir.

Fakat gıdalardan kaynaklanan kalay zehirlenmeleri çok nadirdir ve sadece çevresel kirliliklerden sonra meydana gelir. Kaydedilebilen tek kalay/kurşun zehirlenmesi 19. yüzyılın ortalarında gerçekleşmiştir. Kuzey kutbu yolculuğu üyeleri asit gıdalar içeren kalay konserve kutularından dolayı zehirlendiler. Asit, kalay ve kurşunu çözmüş ve böylece yolculuk üyeleri tarafından çok yüksek metal tüketimi olmuştur.

1.6.10 Kalsiyum (Ca)

Kalsiyum, günlük diyetle 0,5 g kadar alınması gereken elementtir. Kalsiyum, orta derecede sert suda % 8–12 mg kadar bulunur. Süt, yoğurt, peynir, yumurta sarısı, fasulye, mercimek, karnabahar, lahana ve incir de önemli kalsiyum kaynaklarıdır.

Kalsiyum, diyetle genellikle fosfat, karbonat, tartarat, okzalat tuzları şeklinde ve magnezyum ile birlikte çözünmeyen fitik asit tuzu şeklinde alınır. Diyetle alınan kalsiyum, midede HCl etkisiyle çözünür. Kalsiyum, bağırsakta, yağların hidrolizi ile ortaya çıkmış olan yağ asitleriyle sabunlar oluşturur; safra asitleriyle oluşturulmuş çok küçük emülsiyonlar içinde, en fazla olarak ince bağırsaktan aktif transport ve pasif difüzyonla emilir. Emilen kalsiyum miktarı, vücudun gereksinimine göre düzenlenir ki bu düzenlenmede aktif vitamin D₃ (1 α ,25–dihidroksi vitamin D₃) rol oynar. Vücudun kalsiyum gereksinimi arttığında vitamin D₃ sentezi ve böbreklerde 1 α ,25–dihidroksi vitamin D₃ şeklinde aktivasyonu artar; 1 α ,25–dihidroksi vitamin D₃ de ince bağırsaktan kalsiyum emilimini artırır. 1 α ,25–dihidroksi vitamin D₃ steroid hormonların etki mekanizmasına benzer bir mekanizma ile hormonal etki göstererek aktif transportta görevli transport proteinlerinin sentezini ve kalsiyuma bağımlı ATPaz'ın aktivitesini artırma suretiyle ince bağırsaktan kalsiyum emilimini artırır ki vitamin D eksikliğinde ince bağırsaktan kalsiyum emilimi yavaşlar. Laktoz ve protein de ince bağırsaktan

kalsiyum emilimini kolaylaştırır; az proteinli bir diyetle kalsiyumun ancak % 5'i emilebildiği halde bol proteinli bir diyetle kalsiyumun % 15'i emilebilir. Tahıl tanelerinde bulunan, inozin heksoz fosfat yapısına sahip fitik asidin kalsiyum tuzu ve okzalik asidin bağırsaklarda oluşan kalsiyum tuzu ve yağ sindiriminin bozulmasında oluşan yağ asitlerinin suda çözünmeyen kalsiyum tuzları, ince bağırsaktan kalsiyum emilimini azaltırlar. Şeker sanayii artık ürünleriyle yapılan besilerde, bu ürünlerde bol miktarda okzalik asit bulunduğu dikkate alınarak hayvanın kalsiyum ihtiyacı titizlikle karşılanmalıdır.

Kalsiyum gereksinimi ve dolayısıyla emilimi, büyüme çağında, gebelikte ve laktasyon döneminde artar. Gebeliğin ilk aylarında emilen kalsiyum miktarı artarken vücuttan kalsiyum atılışı azalır ve kalsiyum kemiklere depo edilir. Gebeliğin son aylarında ise kemiklerdeki kalsiyum rezorbe olur ve fetusa taşınır, fazlası idrarla atılır. Düzenli bir beslenme için, besinlerde kalsiyum/fosfor oranı 2/1 gibi olmalıdır. Tavuklar için bu oran, 5/1–7/1 gibi olmalıdır; yumurtlayan tavuklarda kalsiyum ihtiyacı çok fazladır.

Tavuklarda yumurta kabuğu kalsiyum karbonattan yapılmıştır. Bunun için, kandan kalsiyum ve bikarbonat alınır. Eğer tavuklar yeteri kadar kalsiyum almıyorlarsa, bir süre kemiklerden takviye ederek yumurta kabuğunu oluşturmaya devam ederler; ancak bir süre sonra kalsiyum boşalmasına bağlı olarak ayakta duramaz hale gelirler. Çok sıcak havalarda, hayvanlarda solunum sayısının artması nedeniyle dışarıya daha çok miktarda CO₂ atılması ve CaCO₃ oluşamaması nedeniyle yumurta verimi düşer.

Emilen kalsiyumun % 99'u kemiklere yerleşir. Kemikteki kalsiyum tuzunun tam formüllendirilmesi yapılamamıştır; birçoklarının kabul ettiğine göre hidroksiapatit [3Ca₃(PO₄)₂.Ca(OH)₂] ile kalsiyum karbonat (CaCO₃) karışımıdır. Kemiklerdeki kalsiyum, belli bir hızla sürekli yenilenir; kemiğe bağlı kalsiyum kitlesinin yarı ömrü, 500 gün kadar hesaplanmaktadır. Parathormon, kalsitonin ve vitamin D, iskelet sisteminin mineral metabolizmasını düzenlerler. İntrasellülerde kalsiyum konsantrasyonu çok düşüktür; mitokondriler en önemli intrasellüler kalsiyum depolarıdır. Plazma membranı, sarkoplazmik ve endoplazmik retikulumlar ile kalsiyum pompaları, intrasellüler kalsiyum konsantrasyonunu ayarlarlar.

Erişkin sağlıklı bir insanda serum total kalsiyum düzeyinin normal değeri 8,5-11,5 mg/dL kadardır; % 0,2 mg'lık bir değişiklik gösterebilir. Eritrositlerde kalsiyumun bulunmaması nedeniyle, kan alındıktan sonra serum 4 saat içinde şekilli elementlerden ayrılmazsa, eritrositlere doğru difüzyon nedeniyle serum kalsiyumu azalır. Plazmadaki kalsiyumun % 48'i fizyolojik olarak etkin iyonize kalsiyum şeklindedir; % 52'si ise büyük bölümü proteine bağlı olmak üzere bağlı kalsiyum şeklindedir. Bağlı kalsiyumun da % 41'i difüzlenmez kalsiyum proteinat şeklinde, geri kalanı ise diffüze edilebilir kalsiyum fosfat, kalsiyum sitrat, kalsiyum bikarbonat şeklindedir.

Plazmada kalsiyum ve inorganik fosfordan birinin artması genellikle diğerinin azalmasına neden olur. Kalsiyumun vücuttan atılışı genellikle idrarla ve pek azı da dışkı ile olur. Böbreklerde her gün 150 mg kadar kalsiyum geçer. Erişkin sağlıklı bir insanda idrar kalsiyum düzeyinin normal değeri 100-300 mg/gün kadardır. İdrarla atılan kalsiyum, kalsiyum fosfat ve kalsiyum okzalat bileşimi gösterir. Bazı durumlarda kalsiyum tuzları kristalleşerek idrar yolu taşlarının oluşumuna neden olurlar ki kalsiyum tuzlarının çözünürlük sırası, $Ca(H_2PO_4)_2 > CaHPO_4 > Ca_3(PO_4)_2$ gibidir.

Kalsiyum metabolizmasında, parathormon, 1,25–dihidroksikolekalsiferol ve kalsitonin hormonları rol alır. retiyale bağırsaktan kalsiyum ve fosfat emilimini artırır; kemikten kalsiyum mobilizasyonunu artırır; böbrekten kalsiyum geri emilimini artırır. Kalsitonin, parathormon etkilerine zıt etki gösterir; direkt etki ile kemikten kalsiyum ve fosfat açığa çıkışını inhibe eder.

Kalsiyumun işlevleri şunlardır;

- Kalsiyum, kemiklerin ve dişlerin oluşumunda yapı taşı olarak yer alır.
- Kalsiyum, kapiller damarların ve membranların geçirgenliğini azaltır.
- Kalsiyum, sinir impulslarının naklinde etkindir. Plazma iyonize kalsiyum konsantrasyonu, kas-sinir uyarı denkleminin payda kısmında yer alır. Kalsiyum, kalp ve kas-sinir sisteminin uyarılma yeteneğini azaltır ve dengede tutar.
- Kalsiyum hormonal etkinliklerin başlatılmasında ikinci haberci olarak rol oynar.
- Kalsiyum lipaz, ATPaz ve süksinat dehidrojenaz gibi bazı enzimlerin aktivatörüdür.
- Kalsiyum normal kas kasılması için gereklidir.

- Kalsiyum kanın pıhtılaşması için gereklidir.

Kalsiyumun etkilerinin pek çoğu, kalsiyum bağlayan protein olan kalmodulin ile sağlanır. Serum kalsiyum düzeyinin normalden yüksek olması hiperkalsemi olarak tanımlanır. Hiperkalseminin, iyonize kalsiyum düzeyinin yüksekliğine bağlı birtakım patolojik etkileri vardır. Fazla miktardaki iyonize kalsiyum, plazmadaki kalsiyum fosfatın çözünürlük katsayısının aşılmasına neden olur ve kalsiyum fosfat kemik dışı bölgelerde çöker, kalsiyum fosfatın böbreklerde çökmesi renal harabiyete yol açar. Primer hiperparatiroidizmde % 12-29,5 mg arasında hiperkalsemi görülebilir. Çok sayıda kemik metastazı veya miyelom bulunan olgularda, malign hücrelerin lokal etki ile kemikte direkt yıkım yapmaları sonucu hiperkalsemi ve hiperfosfatemi birlikte bulunabilir.

Bazı peptik ülserli kişilerde aşırı miktarda süt ve alkali alınmasına bağlı olarak hiperkalsemi, alkaloz, böbrek yetmezliği ve anormal bir kalsiyum depolanması görülebilir ki bu durum, klinikte süt-alkali sendromu olarak tanımlanır.

Serum kalsiyum düzeyinin normalden düşük olması hipokalsemi olarak tanımlanır. Hipokalseminin, iyonize kalsiyum düzeyinin düşüklüğüne bağlı birtakım patolojik etkileri vardır: Serum iyonize kalsiyum düzeyinin azalması, alkalozda olduğu gibi total serum düzeyi normal olsa bile nöromuskuler aktivite artışına neden olur ve tetaniye yol açar. Uzun süreli hipokalsemi, hafif olması halinde bile katarakta, mental depresyona ve diğer psikiyatrik semptomlara neden olabilir.

Vitamin D eksikliği, primer olarak bağırsaklardan kalsiyum emilimini azaltır, fakat genellikle erken evrede hipokalsemi görülmez; olasılıkla serum kalsiyumunun düşme eğilimi paratiroidi uyararak parathormon salgılatır ve parathormon da kemiklerden kalsiyumu mobilize eder. Vitamin D eksikliğinde kemiklerden kalsiyumun mobilize olması, zamanla çocuklarda raşitizme, erişkinlerde kemik erimesine neden olur; özellikle kalsiyumdan fakir besinle beslenen olgularda % 4-7,5 mg düzeyinde hipokalsemi görülebilir.

Böbrek yetmezliği bulunmayan nefrozlu hastalarda % 5–7 mg gibi düşük serum kalsiyum değerleri saptanır. Bu olgularda hipokalseminin nedeni, difüze olmayan kalsiyumun azalmasıdır ve hipokalsemi, belirgin hipoproteinemi ile birlikte dir. Bu durumda iyonize kalsiyum değil de bağlı kalsiyum azaldığından tetani görülmez.

İneklerde, doğumdan hemen sonra ve laktasyonun başlangıcında ani kalsiyum kaybı ile meydana gelen hipokalsemi nedeniyle süt humması denen ateşsiz bir metabolizma bozukluğu ortaya çıkabilir. Süt humması, ani gelişen felç ve koma hali ile karakterizedir. Süt hummasında başlıca biyokimyasal değişiklik, serum total ve iyonize kalsiyum düzeyinde azalma ve magnezyum düzeyinde artmadır. Süt hummalı ineklerde genellikle serum total kalsiyum düzeyi % 5,16 mg, iyonize kalsiyum düzeyi % 0,44 mg ve inorganik fosfor düzeyi % 2,16 mg olarak bildirilmektedir. Süt hummalı ineklerde normal ineklere göre kan glikoz ve pirüvik asit düzeyi daha yüksektir; kan glikozu ile inorganik fosfor ve kan pirüvati ile inorganik fosfor arasında istatistik önemi olan negatif bir ilişki vardır. Süt hummalı ineklerde hematokrit değerleri de yüksektir.

2.4.11 Kurşun (Pb)

Kurşunun başlıca absorpsiyon yolu gastrointestinal ve solunum sistemidir. Gastrointestinal absorpsiyon ile organizmaya absorbe olduktan sonra dozun % 99'u hemoglobine bağlanır. Kurşun öncelikle yumuşak dokularda dağılır ve atılım hızı çok yavaştır. Maruziyetin devamı halinde kemiklerde depolanmaya başlar. İleri yaşlarda (50–60 yaş) vücut kurşununun % 90'ı kemiklerde toplanır.

17.05.2008 tarihli ve 26879 numaralı Resmi Gazete'de yayınlanan 2008/26 numaralı "Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ" in Ağır Metaller başlıklı Tablo 4.1.'de Kurşun'un "Lahana ve benzeri sebzeler, yapraklı sebzeler, kültür mantar" için limiti 0,300 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Endüstriyel faaliyetler sonucunda hava, toprak ve su ortamlarına yayılan ağır metaller besin zinciri yoluyla ya da havadan aerosol olarak solunmaları sonucunda insan ve hayvanların bünyesine ulaşarak etkin olurlar. Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir, ancak yüksek dozları insan sağlığını olumsuz etkiler. Kurşun, insan metabolizması ve ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal özelliğini taşımaktadır. İnsan vücudundaki kurşun miktarı ortalama olarak 125-200 mg civarındadır. Kana karışan kurşun kemiklere ve diğer organlara yayılmaktadır.

Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarının bozulmasına sebep olur [18].

Kurşun; akü, petrol–boya sanayinde, pillerde, elektrik kablolarında, seramiklerin renklendirilmesinde, plastiklerde stabilizör olarak, alaşımlar, cam ve insektisit sanayi ile boru ve kapların parlatılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır [21].

Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Endüstriyel atıkların suyla taşınması sonucu deniz canlılarında kurşun bulaşmasına rastlanmaktadır. Kurşunun vücutta toksik etki yaratması için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi birçok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar için 40–80 µg Pb/ 100 mL toksik belirtilerin görülebileceği, 80 µg Pb/ 100 mL kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü düzeydir. Saçlar, kemikler ve dişlerdeki kurşun miktarı muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir [39].

İnsanlarda kurşun zehirlenmesi sonucu oluşan akut zehirlenmelerde beyin hasarı ve ölüm, bebekler ve çocukların çok duyarlı olduğu kronik zehirlenme vakalarında ise küçük yaşta kurşuna maruz kalmada zekâ geriliği, öğrenme bozuklukları ve hiperaktivite ile kan basıncı yüksekliği, kronik anemi, periferik sinir hasarı görülebilmektedir [24].

Yapısında kurşun bulunan borulardan geçen su gıdaların taşınması ve saklanması için kullanılan kaplardaki kurşun lehimleri de gıdalarda kontaminasyona neden olmaktadır. Boyaların yapısında bulunan kurşun da bir diğer kontaminasyon nedenidir. Otomobillerden çevreye yayılan kurşun, boyalardan yayılanın yaklaşık üçte biridir [54].

Spiereburg ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çinko rafinerisi tarafından kirlenilen bölgelerde (20 km) sığırların karaciğer ve böbreklerinde, kirlenmemiş bölgelere göre yaklaşık 1,5 kat yüksek oranda kurşun saptanmıştır [105].

Konserve paketleme materyalinde sertleştirici olarak kurşun kullanıldıysa, kullanılmayanlara göre 5 kat daha yüksek kurşun içeriği belirlenmiştir. Kurşunun vücutta toksik etki yaratabilmesi için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi birçok faktöre bağlı

olarak etkisi değişmektedir. Saçlar, kemikler ve dişlerdeki kurşun miktarı muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir. İnsanlarda, kontamine gıda ve suların neden olduğu kurşun zehirlenmelerine nadiren rastlanmaktadır. Deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar kurşunun sinir sistemi, kan, mide, bağırsak ve böbrekler üzerinde olumsuz etkilere neden olduğunu göstermiştir. Üreme ve akciğerler de etkilenen organlardır. Kurşunun akut belirtileri kalp yetmezliği, koma ve ölümdür. Deney hayvanlarında kansere neden olduğu da saptanmıştır.

Kurşun, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerde yaygın olarak kullanılması nedeniyle çevrede sık rastlanılan bir elementtir. Otomobil endüstrisi, batarya ve benzin katkısı olarak tetraetil ve tetrametil olarak kullanılmasının yanı sıra kurşun içeren pestisidlerin kullanılmasıyla da topraklara ulaşabilmektedir. Kurşun elementi bitkiler için mutlak gerekli olmayıp, toprakta 15–40 mg/kg dozunda bulunur, topraktaki kurşun konsantrasyonu 150 mg/kg 'ı aşmadığı sürece insan ve bitki sağlığı açısından tehlike oluşturmaz. Ancak 300 mg/kg'ı aştığında potansiyel olarak insan sağlığı açısından tehlikelidir [106].

Kurşun elementi bitki su rejimini etkilemektedir. Aynı zamanda kökler tarafından su tutulmasını engellemesi ve kök gelişimini azaltması nedeniyle bitkilerin katyon ve anyon alımını azaltmakta dolayısıyla besin alımını etkilemektedir [72]. Kurşun elementi bitki köklerinde sürgünlere göre daha fazla birikmektedir. 10 ve 20 günlük periyotlarla kum kültüründe çeltik bitkisi yetiştirilerek 500 ve 1000 μM $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ uygulanmasının yapıldığı bitkilerde kök büyümesinin % 22–42 ve sürgün büyümesini % 25 oranında azaldığı, kökler tarafından absorbe edilen Pb miktarının sürgünlerden 1,7–3,3 kat daha yüksek olduğu görülmektedir [107].

2.4.12 Magnezyum (Mg)

Magnezyum, günlük diyetle 0,4 g kadar bulunur. Magnezyum, tohumlarda ve klorofil kompleksi halinde özellikle yeşil sebzelerde bol miktarda bulunur; et, süt ve deniz ürünlerinde de boldur.

Diyetle alınan magnezyum, midede HCl etkisiyle MgCl_2 şeklinde çözülür ve bu şekilde ince bağırsakların üst kısmından emilir. Bağırsaktan magnezyumun emilişi, vücuttaki

magnezyum depolarıyla ilgilidir; vitamin D'den etkilenmez; olasılıkla parathormon tarafından düzenlenir.

Magnezyum, potasyum ile birlikte temel hücre içi katyonlardandır; magnezyumun intrasellülerdeki konsantrasyonu, ekstrasellülerdekinin yaklaşık 10 katı kadardır. 70 kg'lık bir erişkinde 20–28 gram kadar olan total magnezyumun % 55'i kemikte kalsiyum ve fosfor ile kombine kompleks tuzlar şeklinde bulunur; % 27'si kaslarda; geri kalanı da yumuşak dokulardadır.

Plazmadaki magnezyumun % 65–70'i iyon veya diffüze olabilen kompleksler şeklinde, geri kalanı ise en çok albumin olmak üzere proteine bağlı olarak bulunur. Erişkin sağlıklı bir insanda serum magnezyum düzeyinin normal değeri 1,7-3,0 mg/dL kadardır. Serum magnezyumunun normal düzeyi, atlarda $2,5 \pm 0,31$ mg/dL, sığırlarda $2,05 \pm 0,25$ mg/dL, koyunlarda $2,5 \pm 0,30$ mg/dL, domuzlarda $3,2 \pm 0,49$ mg/dL, keçilerde $3,2 \pm 0,35$ mg/dL, köpeklerde $2,1 \pm 0,30$ mg/dL, tavşanlarda $3,2 \pm 0,59$ mg/dL kadardır.

Magnezyumun vücuttan atılışı idrarla ve çok az miktarda da dışkı ile olur; beklemiş alkali idrarda magnezyum amonyum fosfat (tripel fosfat) kristallerinin, kar tanesi veya tabuta benzer şekillerde görülmesi karakteristiktir. Bir inek, günde 3 g kadar magnezyumu laktasyonla çıkarır. İnek sütündeki magnezyumun % 20'si iyon halinde, % 30'u kolloidlerle birleşmiş halde, geri kalanı da bilinmeyen bir şekildedir.

Magnezyumun işlevleri şunlardır;

- Magnezyum, enerji transferi, depolanımı ve kullanımı ile ilgili enzimatik reaksiyonların katalizinden sorumludur. Bu bağlamda magnezyum, hücre içinde ATP ve pirofosfataza bağlı bütün reaksiyonlarda; enolaz, fosforilaz, fosfoglukomutaz enzimlerinin aktivasyonunda; DNA, RNA ve protein sentezinde rol alır. Magnezyum, yağ, protein, nükleik asit ve koenzimlerin sentezlenmesi, kas kontraksiyonu, glukozun sentezi ve kullanılması, sülfat, asetat ve formatın aktivasyonu, transmetilasyon ve oksidatif fosforilasyonda önemlidir.
- Magnezyum, sinir impulslarının iletilmesinde gerekli olan asetil kolinin sentezinde ve yıkılmasında rol oynar.

- Magnezyum, kas-sinir uyarı denkleminin payda kısmında yer alır; sinir sisteminin aşırı duyarlılığını azaltır. Plazmada % 5 mg üzerinde magnezyum bulunması anestezi yapar. Serum magnezyum konsantrasyonunu % 20 mg'a kadar yükseltebilen bir damariçi magnezyum uygulaması, hemen derin bir anestezi, narkoz ve istemli kaslarda felç yapar. Kalsiyum ile magnezyum arasında antagonizm vardır. Bu nedenle magnezyum yüksekliğine bağlı anestezi halinde kalsiyum uygulanması anesteziyi ortadan kaldırır.

Serum magnezyum düzeyinin normalden düşük olması hipomagnezemi olarak tanımlanır. Serum magnezyum düzeyi % 0,36–1,70 mg arasında olduğunda magnezyum azlığı tetanisi denen klinik tablo ortaya çıkar. Magnezyum azlığı tetanisinde serum kalsiyum konsantrasyonu normaldir ve kalsiyum uygulanması ile tetani düzeltilemez; bu tetani, ancak MgSO₄ uygulanması ile düzeltilir.

2.4.13 Potasyum (K)

Potasyum, günlük diyetle 4 g kadar bulunur. Önemli potasyum kaynakları; dana ve sığır eti, tavuk eti, sığır karaciğeri, kuru kayısı ve şeftali, muz, portakal, patates ve lahanadır. Diyetle alınan potasyum, ince bağırsaktan emildikten sonra plazmaya ve oradan da dokulara geçer. Potasyum için beyin ve eritrositler sabit, kaslar ve karaciğer ise yenilenen kaynaklara sahiptirler.

Potasyum, vücutta özellikle hücre içinde bulunur; intrasellülerin temel katyonudur. Potasyum, hücre membranından dışarıya çok yavaş diffüze olmasına karşın, Na⁺/ K⁺ ATPaz'ın sağladığı enerji ile konsantrasyon gradientine karşı intrasellülere taşınır.

Potasyumun işlevleri şunlardır;

- Potasyum, sodyumun ekstrasellülerdeki işlevlerini intrasellülerde üstlenir; intrasellülerde ozmotik basınca ve asit–baz dengesinin sağlanmasına katkıda bulunur. Potasyumun plazma ozmotik basıncına katkısı azdır.
- Potasyum, intrasellülerde ribozom biyosentezi, fosforilasyonlar gibi metabolik işlevler için gereklidir.

- Potasyum, sinir sistemi ile yakından ilişkilidir; sinir impulslarının transmisionunda rol oynar. Potasyum, ayrıca kas-sinir uyarılmasında rol oynar; kas-sinir uyarı denkleminin pay kısmında yer alır.
- Potasyum, ekstrasellülerde kas aktivitesi ve özellikle kardiyak aktivite açısından önem taşır. Plazmada potasyum konsantrasyonunun çok azaldığı durumlarda çizgili kaslarda felçler ve kalp kasında bozukluklar görülebilir; plazmada potasyum konsantrasyonunun çok arttığı durumlarda ise tetani görülebilir.
- Potasyumun doku hücrelerinin fazlaşmasını sağlayıcı etkisi vardır.
- Potasyumun diüretik etkisi vardır.

Serum potasyum düzeyinin normalden yüksek olması hiperpotasemi (hiperkalemi) olarak tanımlanır. Hiperpotasemide mental bulanıklık, hissizlik, ekstremitelerde karıncalanma ve paralizisi, solunum kaslarında zayıflama ve EKG’de iletim bozuklukları ortaya çıkar.

Siklofosfamid gibi neoplastik ilaçlar, aminokaproik asit, heparin, epinefrin, histamin, izoniazid, diyet tuzu, potasyum, penisilin kullanılması da plazma potasyum değerini yükseltir. Ancak, böbrek fonksiyonu bozuk değilse hiperpotasemi oluşmaz.

Renal glomerüler yetersizlikte, olaya eşlik eden asidoz nedeniyle hücre içine H^+ geçerken hücre içinden de ekstrasellüler sıvıya potasyum geçişi ile şiddetlenen hiperpotasemi vardır.

Ameliyat, ağır yanıklar, geniş adale ezilmeleri, hemoliz, karaciğer distrofisi gibi geniş doku hasarları ve şiddetli akut açlık gibi durumlarda intrasellüler potasyumun serbest kalması sonucu hiperpotasemi oluşur; böbreklerde fonksiyonel bir yetersizlik de varsa hiperpotasemi belirgindir.

Asidoz ve anokside de intrasellüler potasyumun ekstrasellülere çıkması, fakat renal atılımın azalması sonucu hiperpotasemi oluşur. Tedavi görmemiş diyabet hastalarında potasyum, insülin eksikliğine bağlı bozuk glukoz metabolizması nedeniyle plazma membranındaki Na^+-K^+ pompasının kısmen yetersizliğe uğraması sonucu olarak hücre dışına çıkar ve idrarla aşırı kaybın olmasına rağmen hiperpotasemi oluşur. İleri dönemde GFR’ında düşme ile birlikte dehidratasyona bağlı olan asidoz,

hiperpotasemiye artırır. İnsülin ve sıvı tedavisinden sonra bu etkenlerin tümü ortadan kalkar ve potasyumun hücre içine girişi ile ekstrasellüler potasyum düzeyi düşer. Tedavi sırasında plazma potasyum düzeyinde bir düşme başlar başlamaz hastaya potasyum verilmesi gerekir.

Çok şiddetli hiperkalemi kalp durmasına neden olabileceğinden öncelikle glukonat şeklinde kalsiyum verilerek önlenir. Daha sonra glukoz ve insülin verilerek glukoz metabolizması hızlandırılır ve plazma membranındaki $\text{Na}^+\text{-K}^+$ pompasının etkinliği artırılır. Ayrıca NaHCO_3 infüzyonu ile alkaloz oluşturma suretiyle potasyumun hücreye girişi artırılır ve böylece 1 saat içinde plazma potasyum düzeyi normaleştirilebilir.

Serum potasyum düzeyinin normalden düşük olması hipopotasemi (hipokalemi) olarak tanımlanır. İntrasellüler potasyum eksikliği, intrasellülere H^+ geçişine bağlı olarak ekstrasellüler alkalozu neden olur. Ekstrasellüler alkaloz da kalsiyumun iyonizasyonunu azaltır ki tedricen başlayıp uzun süre devam eden hipopotasemilerde adale krampları ve tetani görülebilir.

Uzun süren kusmalar, ishal, bağırsak fistülleri yoluyla ekstrasellüler sıvının kaybı, hipopotasemiye neden olabilir; olaya eşlik eden su kaybının neden olduğu hiperaldosteronizm ile hipopotasemi daha da şiddetlenebilir. Yeni yapılmış bir ileostomiden sonra ve mushil kullananlarda karın ağrılarının nedeni hipopotasemi olabilir.

Distal nefronda $\text{Na}^+\text{-K}^+$ değiş tokuş mekanizmalarının aktivitesinde artış durumlarında artmış potasyum atılımı nedeniyle hipopotasemi gelişebilir ki sekonder ve primer hiperaldosteronizmde, ektopik ACTH üretiminde, ACTH veya kortikosteroid kullananlarda, bu nedenle hipopotasemi gelişebilir. Distal nefronda $\text{Na}^+\text{-K}^+$ değiş tokuşu için fazla miktarda sodyum bulunması durumlarında hipopotasemi gelişebilir ki sodyumun proksimal tüplerden geri emilimini inhibe eden tiazidler, furosemid, etakrinik asit gibi diüretiklerin kullanıldığı durumlarda bu nedenle hipopotasemi gelişebilir. Distal nefronda $\text{Na}^+\text{-K}^+$ değiş tokuşunu kolaylaştırmak üzere renal $\text{K}^+\text{-Na}^+$ değiş tokuşunun azalması durumunda hipopotasemi gelişebilir.

Kronik açlıkta, potasyumdan fakir diyetle beslenmede ve genel çöküntü ile seyreden kronik hastalıklarda serum potasyum düzeyi azalır. Gastrektomiden sonra glukozun

bağırsaktan hızla emilmesi ve sonuçta potasyumun ekstrasellülerden intrasellülere geçmesi nedeniyle kalp ritm bozuklukları ve paralitik krizler görülebilir. Alkalozda, potasyumun ekstrasellülerden intrasellülere ve idrara geçmesine bağlı olarak hipopotasemi gelişebilir. Hafif hipopotasemi hallerinde, plazma K^+ ve HCO_3^- düzeyleri normale dönünceye kadar hastaya oral yoldan her gün 80 mmol potasyum verilir.

2.4.14 Selenyum (Se)

Selenyum insanlar için esansiyel bir elementtir. Glutatyon peroksidazın ve iyodotironin deiyodinazın yapısında bulunur. Dokularda selenyumun çoğu iki formda: selenosistein (Secys) ve selenometiyonin bulunur. Selenometiyonin vücutta sentezlenemez ve diyetle alınmalıdır. Çeşitli proteinlerde metiyoninle yer değiştirebilir. Selenometiyonin diyetle alınan selenyum kesintiye uğradığında selenyumun deposu olarak görev yapar. Bu havuz organizmaya selenyum sağlar. Selenyum zehirlenmesinde bulantı, kusma karın ağrısı, titreme, saç dökülmesi, deride renk değişikliği, dermatit ve dişlerde çürüme gözlelenebilmektedir [40].

2.4.15 Sodyum (Na)

Sodyum, günlük diyetle NaCl şeklinde 8–15 g kadar bulunur. Önemli sodyum kaynakları; sofr tuzu, ekmek ve diğer unlu gıdalar, tahıllar, havuç, karnabahar, kereviz, ıspanak, erik, fındık, peynir, yumurta, süt ve midyelerdir.

Sodyum, organizmada en çok kıkırdak, deri ve akciğerlerde bulunur. Sodyum, vücutta özellikle ekstrasellüler sıvıda temel katyon olarak bulunur; hücre içinde az miktardadır. Sodyumun vücuttan atılımı, böbreklerden olur. Sodyum, böbreklerde glomerüler filtrasyona uğrar. Serum sodyum konsantrasyonu, dehidratasyonda, böbrek üstü bezinin aşırı çalışmasında veya böbrek üstü bezi hormonlarının tedavi amacıyla kullanıldığı hallerde yükselir. Sodyum, gastrointestinal yoldan günde 1-2 mg kadar atılır; ter yoluyla da atılıma uğrar.

Sodyum, asit-baz dengesinin düzenlenmesinde Cl^- ve HCO_3^- ile birlikte rol oynar; sodyumun kanda bulunan en önemli bileşiği $NaHCO_3$ 'tır. Sodyum, ozmotik basıncın düzenlenmesinde etkilidir; suyun dağılımında rol oynar. Sodyum, kas-sinir

uyarılmasında rol oynar; kas-sinir uyarı denkleminin pay kısmında yer alır. Sodyum, hücre zarı geçirgenliğini düzenler. Sodyum, önemli bileşikler ve hücrelerin yapısında yer alır; kondroitin sülfat ve beyin lipidlerinin yapısına katılır; ayrıca eritrosit, lökosit ve sperm hücrelerinde bulunması önemlidir ki eritrositlerdeki düzeyi % 20 mg kadardır.

Serum sodyum düzeyinin normalden yüksek olması hipernatremi olarak tanımlanır. Hipernatremi, tehlikeli bir durumdur; 48 saatten fazla devam ederse beyinde hasar oluşturur. Kusma, ishal, aşırı terleme ve yeteri kadar su alınmaması gibi faktörler, hipernatremi oluşmasında rol oynar. Mutlak bir su yokluğunda, erişkinde 38–48 saat sonra, çocukta ise 24–36 saat sonra hipernatremi saptanır. Bebek böbreğinin idrarı konsantrasyon etme yeteneği sınırlıdır. Bu nedenle özellikle çocuklarda kusma, ishal, aşırı terleme, yeterli su alınmaması gibi durumlarda dehidratasyon ile birlikte hipernatremi görülebilir. Sirozda büyük miktarda asit sıvısının boşaltılması akut bir hiponatremiye neden olabilir.

2.5 Eser Elementlerin Çevreye Etkileri

Bitki bünyesine ulaşan ağır metaller bitkilerin fizyolojik aktivitelerini engellemekte, verimliliklerini azaltmakta ve ölümlerine neden olmakta dolayısıyla ürün kalite ve miktarının azalmasına yol açmaktadırlar. Bitkilerin ağır metal toksisitesine karşı toleransları bitki türüne, element türüne, strese maruz kalma süresine ve strese maruz kalan doku veya organın yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle ağır metalin tür ve miktarı, yayılgınlığı, zararın şiddeti ve türü ayrıca zarar oluşum sürecinin bilinmesi bitkilerin gelişimi ve canlılığı açısından oldukça önemlidir.

Bitkilerin ağır metal toksisite tolerans sınırlarının bilinebilmesi için metal tür ve miktarı, yayılgınlığı, zararın şiddeti ve türü ayrıca zarar oluşum süreci göz önüne alınmalıdır. Bu özelliklerin bilinmesi, bitkilerin gelişimi ve canlılığı açısından oldukça önemlidir [108]. Toksikite, metalden metale değişebildiği gibi, organizmadan organizmaya da değişebilmektedir. Olumlu veya olumsuz (toksik) etkiler yalnızca elementin tipi ve konsantrasyonuna bağlı olmayıp değişik türlerin genetik esaslı fizyolojik davranışları ile de ilgilidir [57]. Son yıllarda, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu ortaya çıkan ağır metallere bağlı çevre kirliliği önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle

de, bakır (Cu), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) ve cıva (Hg) gibi metallerin üretiminin yüksekliğinin önemli boyutlarda olduğu bildirilmiştir [109].

Yapılan çalışmada İstanbul'daki marketlerden alınan 31 çeşit taze sebze analiz edilerek nitrat ve nitrit derişimleri saptanmış ve nitrat değerleri literatürdeki değerlere yakın bulunmuştur. Bu değerler nitrit için 0,10-2,96 mg/kg, nitrat için ise 2,92-2055,5 mg/kg'dır. Örnekler kadmiyum kolondan geçirilerek nitrat, nitrite indirgenmiş ve spektrofotometrede 520 nm de analizler gerçekleştirilmiştir [110]. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde bazı elementlerin üretiminin ve gereksinimin sürekli artış göstermesi, bunların çevreye yayılma ve bulaşma olasılığını arttırmaktadır. Bir element gerek maden cevheri halindeyken gerekse işlenirken doğaya karışabilmektedir. Tarımsal atıklar ve diğer katı atıkların karada düzenlenmesi için açılan biriktirme sahaları da toprağın metal yükünü artırabilmektedir. Japonya'da İtaitai ve Minamata hastalıklarının ortaya çıkmasıyla, ilgi odağı haline gelen ağır metaller ile ilgili çalışmalar son 30-40 yılda artış göstermiştir. Son hesaplamalara göre ortalama ~ 0,5, 20, 240, 250 ve 310 milyon ton Cd, Pb, Cu, Zn ve Cu çıkarılarak işlenmiş ve bir kısmı biyosferde birikmiştir. As, Cd, Pb, Cu ve Zn'nun antropojenik kaynaklarının ise sırasıyla 22000, 73000, 400000, 56000 ve 214000 ton civarında olduğu ve atmosferden diğer ekosistemlere dağıldığı hesaplanmıştır. Genel olarak antropojenik kaynaklardan giriş, doğal kaynaklardan girişin birkaç kat üzerindedir. Bu durum insan etkinliklerinin tüm dünyadaki ağır metallerin döngülerini etkilediğini göstermektedir.

Aşağıdaki özellikleri taşıyan bir element canlılar için gereklidir;

- Elementin yokluğu, anormal büyümeye veya yaşam döngüsüne etki ederek erken yaşlanma ve ölüme neden olmalı.
- Etki özgün olmalı ve yerini başka bir element almamalı.
- Metabolizma ve büyümeyi doğrudan etkilemeli, element diğer besinlerle ya da tek olarak alındığında tutarlı büyüme yanıtları göstermeli.
- Besleyicilerde yetersizliği, uygunsuzluğu belli olmalı.
- Hayvan dokuları ve kanda oluşan etkilere göre yeterlilik düzeyi bilinmelidir.

- Yüksek bitkiler için B, Cu, Mn, Mo ve Zn; algler ve bakterilerde azot bağlanması için Se ile V gereklidir. Hayvanlarda ise Cu, Co, Zn, Mn, Se, Cr, V, Sn, Ni, F, Mo daha önemlidir.

Topraktaki ağır metallerin antropojenik kaynakları birincil kaynaklar yani gübreleme gibi toprak işlemenin bir sonucu olarak toprağa eklenen ağır metaller ya da ikincil kaynaklar yani maden eritme veya aerosol birikimi gibi faaliyetlerin bir sonucudur. Kaynaklardan bazıları ve toprakta biriken elementler Çizelge 1. 6'da verilmiştir.

Çizelge 1. 6 Kirli topraklarda bulunabilecek elementler ve kaynakları

Birincil Kaynaklar	Belirli element	İkincil Kaynaklar	Belirli element
Gübreler (fosfatlı)	As, Cd, Pb	Otomobil aerosolleri	Pb, Cd, Sb, As, Sc, Hg
Kireç	Pb, As, Hg	Maden eritme alanları	Pb, Cd
Pestisitler	Cd, Pb, As	Maden sahaları	Cd
Atık çamur	Cd, Pb, Se	Dış lastik	Pb, Cd
Sulama	As, Se	Boya	Se
Gübre		Deniz	Pb, Cd, As
		Çöp döküm alanları	Pb, As, Cd, Se
		Uzun yayılma alanı olan aerosol	As, Se, Sb, Pb
		Kömürün yanması	Hg

Tarımda verimi arttırmak için, böceklerin ve diğer zararlıların kontrolünde herbisidler, insektisidler, fungusidler, rodentisidler vb. pestisidler yaygın olarak kullanılırlar. Bu uygulama sonucu toprağa geçen element miktarı kullanılan pestisite bağlı olarak değişiklik gösterir. Örneğin; uygulama başına kurşun arsenat'tan 0,5 kg/ha As ve 2,3 kg/ha Pb gibi yüksek düzeyde element toprağa geçebilir. Bu miktarlar bir meyve bahçesinde birkaç kg'lık düzeye ulaşabilir. Toprakların asiditesini ayarlamak ve besleyici taşımınım optimize etmek için yaygın olarak kireç kullanılır. Bunun için kireç taşı, kalsit ve dolamitten yararlanır. Uygulanan kireç miktarı toprağın asiditesine ve diğer kimyasal özelliklerine bağlıdır. Aşırı kireçlenmenin zarara yol açmayacağı veya pH kontrolünün kesin gerekli olduğu topraklar dışında, kullanılacak minimum kireç oranının 32 ton/ha olması gerekir. Kimyasal bileşimine bağlı olarak hektara 4,5 ton kireç verildiğinde, ortalama 1,140 kg Zn, 1,48 kg Mn, 0,012 kg Cu eklenmiş olur.

Kanalizasyon atıklarının toprağa verilmesi çok eski bir uygulama olup, çevre üzerindeki etkileri son zamanlarda sürekli gündemdedir. Bu atıkların denizlere deşarjı veya

yakılması problemler yarattığından özel birikim alanlarına aktarılması söz konusudur. En ekonomik yol toprağa verilmesi olmasına karşın, artırılmadan yapılan böyle bir uygulama toprakta kirleticilerin miktarını arttırarak pek çok çevre sorununa neden olmaktadır. Atıklar ve çöpler büyük oranlarda bitki besleyicileri ve metaller içerirler. Uygulamalarda gübrenin değeri ağır metal derişimini belirler, özellikle Cd, Zn, Cu, Pb ve Ni'in aşırı bulunması bitkilere ve ürüne zarar verir. Topraklarda ağır metal miktarı, atıkların ağır metal içeriklerine göre artar. Derişimler kanalizasyon atıklarının cinsine göre farklılık gösterir.

Sanayii atıklarının bulunmadığı yerlerde değerler düşük olup, kentleşme ve sanayileşme arttıkça çevrede ağır metal miktarları artmaktadır. Bu nedenle atıklar toprağa boşaltılmadan önce, gübre ve metal yükleri konusunda bir ön araştırma yapılmalıdır. Hayvansal atıklarda element derişimleri çok değişkendir. Hayvanın yaşı, besin miktarı, yaşama biçimi farklılık yaratmaktadır. Süt ve domuz eti üreticiliğinde besinlere % 1 bakır sülfat ve % 1 iyotlu kobalt tuzları cinsinden Cu ve Co katılır. Domuz ve kümes hayvanları beslenmesinde antibiyotik eksikliğinde yemlere 250 mg/kg civarında Cu ve 100–200 mg/kg Zn eklenmektedir. Bu hayvanlardan elde edilen gübreler normalin 10-40 katı Cu ve 4-10 katı Zn içermektedir. Bu gübrelerin azot gübrelemesindeki oranlarda uygulanması halinde hektar başına yılda 3-6 kg Cu eklenmiş olur. Kanalizasyon atıklarından farklı olarak hayvan dışkıları nadiren zararlı oranlarda metal içerirler. Bu dışkılar günlük olarak büyük miktarlarda üretildiklerinden işlenmeleri sorun olur. Başlıca sorunlar N ve tuzların fazlalığı ile bitkilerde meydana gelen besin dengesizliğidir. Dünyada üretilen maden kömürü ve linyitin miktarı, yetmişli yıllarda 3,4x10 ton/yıl civarında olup, bu miktar gittikçe artmaktadır. Bunun büyük bir kısmı elektrik üretimi için kullanılmaktadır. Bunun sonucu havaya karışan kül miktarı çok yüksek olup çok az bir bölümü çimento yapımında, beton karışımında, seramik ve diğer ürünlerde kullanılmaktadır. Kömür atıkları ve bunların canlılara karşı etkileri çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Kömür kalıntısındaki ağır metal içeriği, ana kömür bileşimine, madencilik şartlarına göre depolama, taşıma ve iklim koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir. Kömür kalıntılarında yüksek oranda As, Cd, Mo, Se ve Zn bulunabilir.

Kâğıt, cam, seramik, metal ve odun gibi kentsel atıkların toprağa uygulanması en ucuz ve en çok kullanılan yöntemdir. Atıkların kompostunun ev ve bahçelerde kullanımı önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Ancak bunun sınırlı bir pazarı bulunmaktadır. Evsel atıkların ancak % 1'i tarım için kullanılabilir. Toprakta kullanıldıklarında Zn, Cu, Ni fitotoksositeye neden olabilmektedir. Atık sular da ağır metal yönünden potansiyel tehlike yaratabilirler. Cd, Zn, Cu, Ni ve Pb gibi metaller atık sulardan toprağa geçerek tehlike yaratmaktadır. Metal sanayi çevremizde ağır metallerin birikiminde önemli rol oynamaktadır. Pb, Ni, Cu ve Zn sanayilerinde madenlerin çıkarılmasından, işletilmesine kadar olan tüm kademelerde yüksek oranlarda Pb, Cu, Zn, Co, Mn atmosfere eklenmektedir.

Taşıtlardan kaynaklanan egzoz gazlarının bileşiminde bulunan karbon monoksit (CO), azot oksitler (NOx), hidrokarbonlar (HC), kurşunlu bileşikler, çinko ve kadmiyum gibi elementler hayvan ve bitkilerde çok sayıda olumsuz etkiye yol açmaktadır. Trafiğin yoğun olduğu yerlerde yetişen bitkilerin yapraklarında metal, yağ ve toz damlacıklarının siyah bir tabaka meydana getirdiği ve stomaları kapatmak suretiyle fotosentez hızını yaklaşık % 20 oranında azalttığı belirtilmektedir. Yol kenarında yetişen bitkilerde çinko, kurşun ve kadmiyum elementlerinin trafik yoğunluğuna bağlı olarak önemli miktarlarda birikim gösterdiği saptanmıştır. Ülkemizde salatalık ve buğdayda yapılan bir çalışmada egzoz gazının etkisiyle bitkilerin yapraklarında büyümenin engellendiği, yaprakların ve iletim dokularının bütünlüğünün bozulduğu, klorofil miktarı ve biyokütlesel verimliliğin azaldığı tespit edilmiştir. Önem sırasına göre sanayileşmiş ülkelerde ağır metal kirlenme nedenlerini; hava kirlenmesi, nehirlerdeki sediment birikimi, evsel atıklar, kanalizasyon atıkları, tarımsal kimyasallar ve atıklar şeklinde sıralayabiliriz. Cansız çevreye çeşitli yollarla eklenen sentetik maddeler ve diğer kirleticiler, çoğu kez havada ve suda iyice seyreltilerek organizmalara zarar vermeyecek düzeylere indirilirler. Bundan başka zehirleyici niteliği olan pek çok kirletici madde de, ya ortamdaki mikroskobik ayrıştırıcı organizmaların etkisiyle, ya da ortamda doğal olarak yer alan fiziksel ve kimyasal işlemler sonucu zararsız veya daha az zararlı bir şekle çevrilirler. Bazı kirleticiler ise, ne ortamda seyreltilerek düşük yoğunluklara ulaşabilir, ne de doğal, ya da biyolojik yollarla zararsız maddelere ayrıştırılabilir. Bu tür maddelerin besin zincirlerinin değişik halkalarında bulunan tüketicilerin dokularında

biriktiği görülür. Bazı kirleticilerin hava, su ve toprakta düşük miktarlarda bulunsalar bile, besin zincirlerinin birbirini izleyen halkalarındaki tüketicilerde giderek artan yoğunluklarda bulunması olayına "biyolojik birikim" denir. Biyolojik birikim, organizmaların büyümesi ve beslenmesi için gerekli bir süreçtir. İnsanlar ve hayvanlar, yaşam için gerekli besin maddelerini, A, D ve K gibi vitaminleri, eser mineraller, yağ ve aminoasitleri akümüle ederler. Biyoakümülyasyon, bir kimyasalın alıkonması, depolanması ve elenmesi etkileşimlerinin sonucu olarak ortaya çıkan bir süreçtir.

Toprağın elementleri tutabilme kapasitesi sınırlıdır. Bu kapasiteye ulaşılması ve aşılması birçok çevre sorunu doğurmaktadır. Jeokimyasal olarak toprağa karışan bir elementin bir veya daha fazla formu bulunabilir. Bunlar; toprak çözeltisinde çözünme, organik katılara veya inorganik bileşiklere asılı kalma ve toprak minerallerine veya adsorbe materyale karışabilmelidir. İlk iki form hareketli olup bitki için elverişli olmasına karşın sonrakiler hareketsizdirler. Fakat zamanla hareketli hale geçerek bitki için kullanışlı olabilirler. Toprağın çözelti veya katı fazı arasında ağır metalin kimyasal eşitliğini elinde tutan kinetikler iyi bilinmemektedir. Toprak çözeltisinde metal etkenliğinin genel olarak bu eşitliği kuvvetli olarak etkileyen toprak pH'ı, kil minerali, organik madde, Fe, Mn ve Al'un hidroksi oksitleri ve çözünebilir maddeler arasındaki metal eşitliğinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Cu, Zn, Mn, Fe ve Mo gibi ağır metaller doğal olarak topraklarda bulunurlar ve bitkiler için gerekli besin maddeleridir. Çeşitli yollarla toprağa önemli derecede ağır metal girişi olmaktadır. Bu şekilde toprağa giren Hg, Cd, Ni gibi ağır metaller toprağın kolloid kompleksi tarafından özellikle üst toprakta ve humusta tutunurlar. Böylece toprak organizmaları üzerindeki toksik etkileri sebebiyle bunların ölümlerine yol açarlar. Dolayısıyla ölü örtü ayrışması engellenir, toprak yapısı bozulur. Ağır metaller üst toprakta kuvvetle tutunduklarından alt toprağa doğru hareketleri zayıftır. Ancak toprak asitleşmeye başlarsa üst topraktaki ağır metaller serbest kalarak taban sularına kadar ulaşabilir. Böylelikle ağır metaller insanlar tarafından içme suyundan ve de bitki bünyesinden besin zinciri yoluyla alınabilirler. Ayrıca ağır metallerin toprak suyunda yoğun bir şekilde bulunması bitkiler için öldürücü etki yapar. Ağır metallerin iyon olarak etkileri yanında organometal bileşikler halindeki zehirleyici etkilerinin daha fazla olduğu belirtilmektedir. Organometal bileşiklerinin ağır

metallerin çözünmesi üzerine olan etkileri toprak organik maddesinde (özellikle orman topraklarında) asit humus sorununu meydana getirmektedir.

Havayı kirleten katı maddeler arasında bulunan metal ve ametaller yağışlarla toprağa ulaşmaktadırlar. Bunların arasında bulunan ağır metaller toprağı kirletmektedirler. Bu ağır metal iyonları bitki tarafından alınarak ve meyvelere geçerek veya et/sütte birikerek insanları etkileyecek düzeye ulaşabilmektedir. Topraktaki iyonlar (0,2-0,5 mikron) toprak suyu ile birlikte kök hücrelerinin zarından plazmanın dış kesimine (sınır bölgesi = plasmalemma) geçmektedirler (pasif iyon alımı). Toprak suyunda H^+ iyonunun artması kök hücrelerinin zar dokusunda Ca^{++} iyonlarının azalmasına ve zar dokusunun iyon geçirgenliğinin artmasına sebep olmaktadır. Bu durumda pasif iyon alımı artmaktadır. Özellikle, meyve ve tohumlarından yararlanan tarım bitkilerinin yetiştirildiğı toprakların ağır metallerle kirlenmesi yukarıda belirtilen asitleşme (H^+ iyonu fazlalığı) ve pasif iyon alımı, bitki organlarında ağır metal birikimi bakımından sorun yaratacak bir olgudur. Bitkiler topraktaki eser elementlerin dağılımında önemli bir etkiye sahiptirler. Yaprakların dökülmesiyle yüzeye geri dönen besin elementleri kökler vasıtasıyla topraktan absorplanırlar. Yapraklar çürüdükçe bünyelerindeki eser elementler kompleks şeklinde humusa dâhil olurlar veya toprak çözeltisine serbest bırakılır ve sonra humus değişim alanları üzerine absorbe olurlar. Sonuç olarak toprak profilleri genellikle yüzey tabakalarındaki birçok iz elementin birikimi ile karakterize edilmektedir. Ana madde içeriğı, toprağın organik içeriğı, kil içeriğı, demir oranı, pil, toprak topografyası, yağış, mikrobiyal aktiviteler ve kirliliğın boyutu bir toprak profilindeki elementlerin seviyesini etkileyebilir. Trafik, endüstriyel alanlar veya maden ergitme tesisleri gibi kaynaklarca aşırı kirlenmiş topraklarda, derinlik ile ağır metal seviyelerindeki değişimin yüzeyden derinlere gidildikçe azaldığı tespit edilmiştir çünkü kirleticilerin çoğı öncelikle toprak yüzeyi ile temas etmektedirler. Topraklar gibi bitkilerin de ağır metal biriktirme kapasiteleri sınırlıdır. Önemli mikro besleyicilerin aşırısı da toprakta fitotoksik etki yapabilir. Bunların bitkilerce kullanımını etkileyen çeşitli toprak etmenleri dışında, aşağıda değinilecek olan etmenler de bitkilerin biriktirme yeteneklerini etkiler.

Bitkilerin ağır metallere karşı duyarlılıkları farklıdır. Şalgam ve pancar gibi Chenopodiaceae üyeleri metallere çok duyarlıdır. Diğer sebze bitkileri ile mısır, soya ve

tahıllar nispeten dayanıklı olup çimlen çok toleranslıdır. Domates, pirinç, kabak ve lahana bitkilerinde olumsuz etki ortaya çıkıncaya kadar 100 mg/kg'ın üzerindeki Cd derişimleri tolere edilebilir. Bununla beraber, ıspanak, marul, tere ve soya fasulyesi gibi bitkiler Cd'lu topraklara çok duyarlıdırlar. Genel olarak, yapraklı sebzeler topraktaki Cd'un en büyük biriktiricisidirler. Hâlbuki kabak, domates ve turpun yenen kısımları az miktarda Cd biriktirme eğilimindedir. Tarım ürünleri sadece iz elementlere genel duyarlılık açısından değil, aynı zamanda her bir elemente ayrı ayrı nispi duyarlılık açısından da önemli farklılık gösterirler. Genel olarak, pH 5,5 ile 6,5'da Cu, Zn'nun iki katı, Ni ise Zn'nun dört katı toksik etki gösterebilir. Bitkilerdeki ağır metal derişimi üzerinde yaşın da etkisi vardır. İlkbahar sürgünlerinin Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb ve Zn içeriği daha sonraki mevsimlerde gelişen dokulardakinden daha yüksektir. Diğer taraftan, büyüme mevsiminde çayır otunda Cd, Cr, Cu, Mn, Pb ve Zn gibi ağır metal derişimlerinin azalma eğiliminde olduğu gösterilmiştir. Bir bitkide bulunan bir elementin gerçek seviyesini çok sayıda faktör etkiler; bunlar bitkinin tipi, özel bitki dokusu, topraktaki elementin mevcudiyeti ve seviyesi, element kaynağının bitkiye uzaklığı, mevsimsel ve iklimsel koşullar ve çöken aerosollerden alımlar şeklinde sıralanabilirler.

Metallerle ilgili olarak bitkileri; akümülatörler, indikatörler ya da metalleri kabul etmeyenler (excluder of the element) olarak sınıflandırabiliriz. Akümülatör bitkiler, bitkilerde toksik etki yapmayan metallerin yüksek derişimlerini alma yeteneğine sahiptirler. İndikatör bitkiler, toprak ortamındaki metalin miktarına bağlı olarak metal alırlar. Bundan dolayı, metal kaynağının ve yoğunluğunun bir indikatörü olarak bu bitkiler kullanılabilirler. Aynı zamanda, metal iyonlarını ayıran bitkiler de vardır ve bu bitkiler biyolojik arıtımda kullanılabilirler. Farklı bitkilerdeki ağır metal alımları kıyaslanırken, bitkilerin benzer kısımlarını (filizler, kökler vb.) incelemek gereklidir. Bitkilerin ağır metal alımı karşılaştırıldığında bitki dokusuna dikkat edilmelidir. Metaller genellikle bitkiye kök sistemlerinden alındıkları için ağır metal derişimleri köklerde en yüksek değerlerdedir. Ağır metalin kaynağı toprak olduğunda, genellikle, metal seviyeleri; kökler > sap (veya gövde) > yapraklar > meyve > tohumlar şeklinde sıralanabilir. Topraktaki kurşun miktarı arttıkça, bağıl olarak bitkinin değişik kısımlarındaki kurşun derişimi de değişir. Dış kabuk ve yapraklarda daha yüksek

değerlere ulaşılması, kurşunun diğer kaynaklarını kontrol etmek gerektiğini aklı getirmektedir. Ağır metaller bitki dokularında uniform dağılmazlar. Genellikle, vejetatif kısımlara göre tohum veya danelerin metal içerikleri düşüktür. Özellikle dane veren tarım bitkilerinin gıdalarımıza yaptığı ağır metal katkısı yapraksı yem ve çayır bitkilerine göre azdır. Örneğin atık çamur uygulanmış toprakta yetişen mısırın farklı kısımlarında Cd ve Zn dağılımının yaprak < gövde < kabuk < dane şeklinde olduğu bulunmuştur. Ağaçlarda bu sıra genel olarak kökler < yaprak < dallar < gövde şeklindedir.

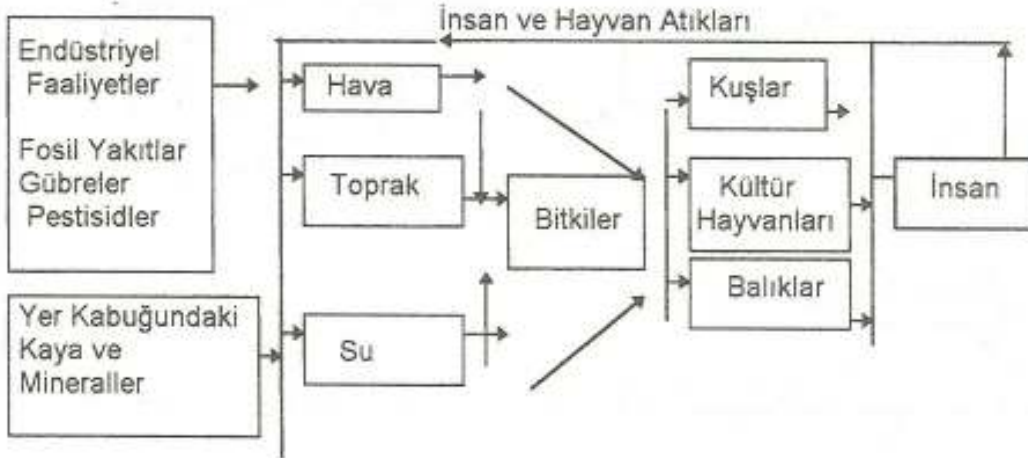
Topraktaki ağır metallerin derişimlerinin, bitkilerdeki ağır metallerin derişimleri üzerine belirli etkileri vardır. Bütün ağır metallerin topraktaki seviyeleri arttıkça, bitkilerdeki derişimlerinde de bir artış görölmektedir. Birçok çalışmada bitkilerdeki ağır metal seviyelerinin, metalin kaynaktan uzaklığı ile ilgilisi incelenmiştir.

Bitkilerdeki ağır metallerin derişiminde, mevsimlik bir değişiklik gözlenir. Örneğin, bitkilerdeki kurşun seviyeleri sonbahar ve kış mevsimlerinde bir artış göstermektedir. Buna neden olarak kışın bitkisel maddelerin kaybı, yaşlı yaprakların genç yapraklardan daha kolaylıkla kurşun aerosolünü almaları, aerosollerin depolanması için daha elverişli durum olan rüzgâr hızının azalması ve mevsim ile değişen yağışın miktarı ve şiddeti gibi birçok sebep vardır. Mangan, nikel, krom, kurşun, demir, çinko, bakır, cıva vb. olarak bilinen çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller, genellikle toprak ve su aracılığı ile bitkilere taşınmasına rağmen bazı durumlarda havadan direk olarak bitkilere, solunum yoluyla stomalardan girerek zarar verebilmektedirler. Ağır metaller hücrelerde plasmanın sertleşmesine, şişme ve büzölmeye neden olmaktadır. Ayrıca bitki bünyesindeki proteinleri çöktürerek solunum intensitesi ve buna bağlı olarak bitkinin oksijen tüketimini azaltırlar. Ağır metallerle bitkilerin bir yandan büyüme olaylarında gerileme söz konusu olurken, öte yandan bitkisel kalite unsurları da olumsuz yönde etkilenmektedir. Ağır metal etkisindeki bitkilerde nişasta sentezinde protein miktarında önemli bazı besin elementlerinin alımında dikkat çekici düşüşler ortaya çıkmaktadır. Hatta kurşunla kirlenen bir toprakta aynı toprağın biyolojik aktivitesi de (mikroorganizma faaliyetleri) kötöleşmektedir.

Çizelge 1. 7 Çeşitli elementlerin çevre bakımından özellikleri

S. No.	Element	Özgül Ağırlık g/mL	Bitki ve Hayvan İçin Gerekliklik	Kirletici Olup Olmadığı
1	Ag	10,5	-	+
2	Cd	8,2	-	+
3	Cr	7,2	+	+
4	Co	8,9	+	+
5	Cu	8,9	+	+
6	Fe	7,9	+	+
7	Hg	13,6	-	+
8	Mn	7,4	+	-
9	Pb	11,3	-	+
10	Mo	10,2	+	+
11	Ni	8,9	+	+
12	Pt	21,5	-	-
13	Tl	11,9	-	+
14	Sn	7,3	-	+
15	U	19,1	+	+
16	V	6,1	+	+
17	W	19,3	+	+
18	Zn	7,1	+	+

Başlıca toprak kirletici ağır metaller Cd, Cr, Hg, Pb, Cu ve Zn'dur. Bu ağır metaller bitki dokularında birikerek gıda zinciri içerisinde hayvan yemi ve gıdalara girmektedir. Bitkilerin topraktan ağır metal alımlarını etkileyen başlıca faktörler; bitkinin türü, pH, sıcaklık, toprağın katyon değişim kapasitesi, topraktaki diğer metallerin oranı, kimyasal seçicilik, bitkinin yağı ve türü gibi faktörlerdir.

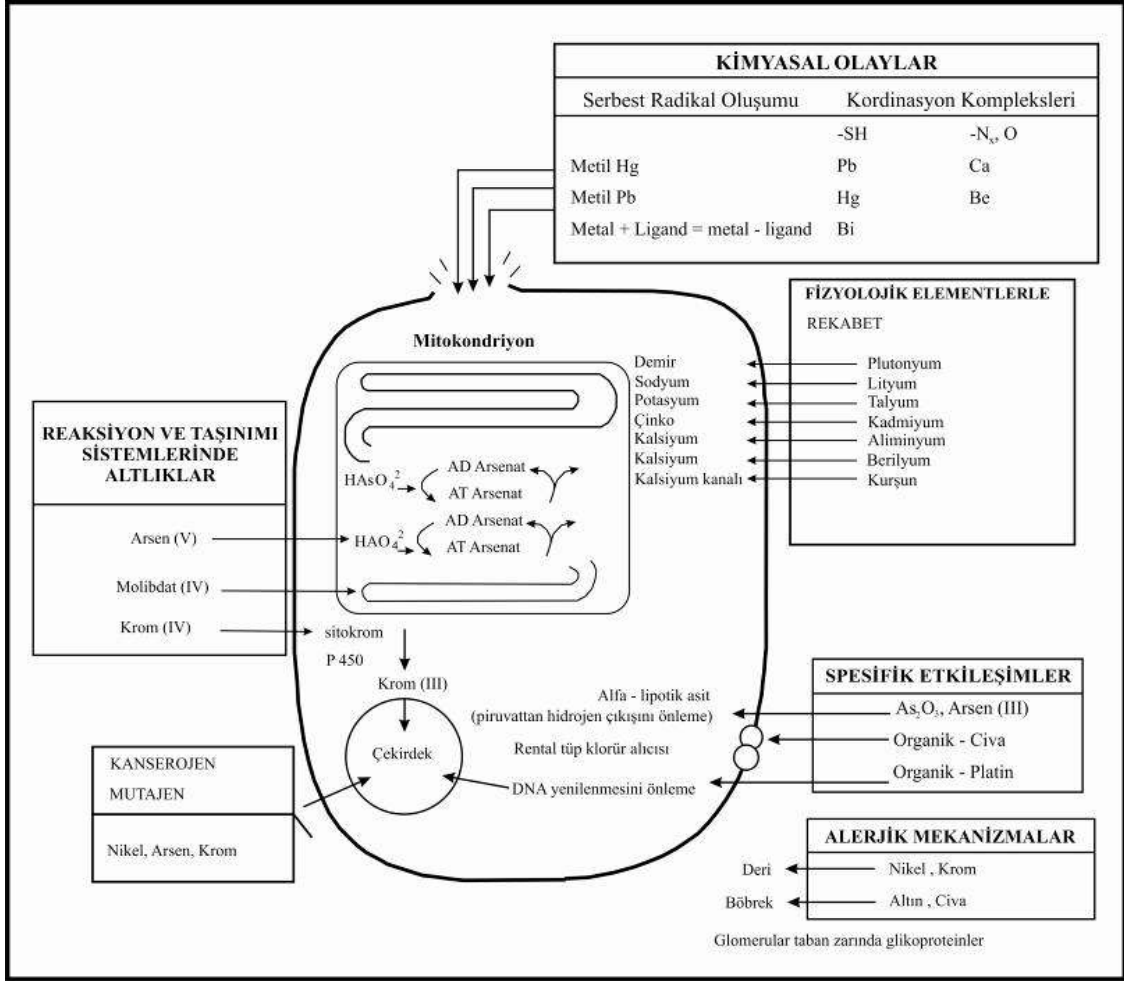


Şekil 1.1 Ağır metal kaynakları ve ekosistem içindeki hareketleri

Ağır metallerin sebep olduğu toprak kirliliği faktörleri gıda güvenliğini tehdit edip, risk oluşturmakta toprak florasını ve toprak kompozisyonunu bozmaktadır. Topraktaki mikroorganizmaların ve toprak solucanlarının azalmasına, toprağın biyotik yeteneğinin de azalmasına sebep olmaktadır.

2.6 Eser Elementlerin İnsan Sağlığına Etkileri

Bir kimyasal bir organizmanın içine girdiğinde, dağılır, vücuttan atılır veya depolanır. Vücuttan atma ve depolama, organizma içindeki kimyasalın derişimini azaltır. Bir kimyasala sabit çevre maruziyeti süresince, organizma içinde biriken bir kimyasalın miktarı dinamik bir dengeye ulaşır. Bir kimyasal organizma içine depolanma, azalma ve vücuttan atılma işlemlerinden daha hızlı bir şekilde girer. Sabit maruziyetle, organizma içindeki derişim dereceli olarak artar. Sonunda, organizma içindeki kimyasal derişimi, organizma dışındaki kimyasal derişimiyle dengeye ulaşır ve organizmaya giren kimyasal madde miktarı organizma dışına çıkan kimyasal madde miktarıyla aynı olur. Organizma, içindeki miktar sabit kalmasına rağmen, kimyasal alıkonma, depolanma ve vücuttan atılma işlemlerini sürdürür. Uzun süre çok miktarda kimyasal maddeye maruziyet, zararlı etkilere sebep olarak dengeyi yok edebilir. Bir kimyasalın alıkonması ve elenmesi arasındaki süre doğrudan biyoakümülyasyonu etkiler. Benzer şekilde, maruziyet süresi de biyoakümülyasyonu etkileyen önemli bir faktördür. Büyük, uzun ömürlü, düşük metabolizma hızlarına sahip organizmalar veya türler, küçük, ince, kısa ömürlü organizmalara göre daha fazla biyoakümülyasyona uğrarlar.



Şekil 1.2 Ağır metallerin insan vücudunda etki mekanizması

Metal toksisitesini etkileyen faktörler esansiyel elementlerle etkileşim ve metal-protein kompleks oluşumu olmak üzere iki grupta incelenebilir. Bazı metaller metabolik olarak benzedikleri elementlerin yerine geçerek toksik etki gösterirler. Örneğin kurşun kalsiyuma benzer metabolizması ile kemik mineralizasyonunu, demir ve çinkonun yerini alarak da hem metabolizmasını etkiler. Bazı metallerin proteinlerle kompleks oluşturması detoksikasyon veya koruyucu mekanizma olarak tanımlanır. Örneğin metallothioneinler (sülfidril grubu içeren proteinler) kadmiyum, çinko, bakır ve diğer metallerle kompleks oluştururken, ferritin ve hemosiderin intasellüler demir-protein kompleksleridir. Civa, altın, platin, berilyum, krom ve nikel immün reaksiyonlar oluşturabilen metallerdir.

Biyolojik birikim, bir kimyasalın bir organizma hücresine girmesiyle başlar. Kimyasallar, yüksek derişimden düşük derişimlere difüze olma eğilimindedirler. Difüzyon gücü veya

basıncı kimyasal potansiyel olarak bilinir ve bir kimyasalın dışarıdan bir organizmanın içine girmesini sağlar. Bazı maddelerin kimyasal potansiyelini arttıran pek çok faktör vardır. Örneğin, bazı kimyasallar, suyla iyi karışmaz. Bunlar "yağ seven" anlamına gelen lipofilik veya "su sevmeyen" anlamındaki hidrofobik kimyasallardır. Bu tür kimyasallar, sudan ayrılıp bir organizma içine girme eğilimindedir.

Bazı kimyasallar, proteinlere bağlanarak veya yağlarda çözünerek belirli yerlere çekilerek depolanırlar. Eğer alıkoyma yavaşlar veya devam etmezse, organizma sonunda kimyasalı elimine eder. Alıkoyma ve depolamada önemli bir faktör de suyun çözünürlüğüdür. Yani bir kimyasalın suda çözünebilmesidir. Genellikle, yüksek su çözünürlüğüne sahip bileşikler düşük bir biyoakümülyasyon potansiyeline sahiptirler. Ağır metaller ve bazı diğer, suda çözünür kimyasallar bu durumun dışındadır. Çünkü bunlar organizma içerisinde özel yerlerde birbirlerine sıkıca bağlanmış durumdadırlar. Örneğin kobalt, suda çözünür olmasına rağmen, karaciğerde belli bölgelere sıkıca bağlanır ve orada birikir. Benzer akümülyasyon süreçleri, cıva, bakır, kadmiyum ve kurşun için de geçerlidir.

Yağda hemen çözünen fakat suda çözünmeyen kimyasallar, organizma tarafından daha yavaş elimine edilirler. Pek çok metabolik reaksiyon bir kimyasalı suda daha çok çözünür formlara dönüştürür. Biyolojik olarak biriktirilen maddelerin başlıcaları DDT, PCB gibi sentetik organik kimyasallar, bazı radyoaktif maddeler ve bazı ağır metallerdir. Biyolojik birikimi saptanan sentetik maddelerin besin zincirlerindeki konsantrasyonlarının; toprakta ve sudaki değerlerin yüzlerce, binlerce, ya da birkaç milyon katma çıktığı sık sık gözlenir. DDT'nin tatlı su besin zincirlerinde 75,000–150,000 kat arttığı, okyanuslarda ise bu artışın deniz suyundakinin birkaç milyon katı olduğu hesaplanmıştır. Genel olarak, zincir ne kadar uzun olursa tüketici hayvan besin zincirinin ne kadar üst halkasında olursa, dokularda biriken madde derişimi o kadar fazla olur. Daha az halkalı kara besin zincirlerinde biyolojik birikim oranının daha az olduğu görülür. Biyolojik birikimleri saptanan bazı maddelerin ise organizmalar tarafından seçici bir biçimde alındıkları gözlenir. Örneğin, omurgalı hayvanlardaki tiroid bezi, kandan iyotu aktif olarak alır. Eğer bir organizmanın dolaşım sistemine radyoaktif iyot (1-131) karışmışsa, bu madde tiroid bezi tarafından seçilerek alınır. Nükleer reaktörlerden çıkan radyoaktif iyotla kirlenmiş çöl bitkileriyle beslenen çöl tavşanlarının

tiroid bezlerinde 1-131 miktarının bitkilerdekinin 500 katı olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde Stronsiyum-90 ve Sezyum-137 de, dokular tarafından seçici olarak alınıp biriktirilir. Sr-90 biyokimyasal yönden kalsiyuma, Cs-137 ise potasyuma benzer. Cs-137 kas ve bazı iç organlarda, Sr-90 kemiklerde birikir. Örneğin, nükleer santral artıklarıyla göl suyuna karışan Sr-90'ın, bu göldeki birkaç halkalı bir besin zincirinin en üst halkasındaki etobur balığın kemiklerinde 3000 kata ulaştığı görülür.

Biyolojik birikimi saptanan maddeler ortamda çok düşük miktarlarda bulunsalar bile, bazı tüketicilerde, onları ciddi bir biçimde etkileyecek derişime erişirler. Özellikle su ekosistemlerinde birikerek su ürünlerini kullanılamaz hale getirebilirler. Yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler genellikle canlı organizmaların dokularında suda olduğundan daha yüksek derişimlerde birikirler. Kirleticilerin biyoakümüasyon hızları organizmalara olan iç ve dış etkenlere bağlıdır. Sudaki kirletici derişimi oldukça önemlidir. Kirli suda yaşayan pek çok tür kirletici yükü taşır. Örneğin alglerdeki metal derişimleri sudaki derişime bağlıdır. Sıcaklık, absorpsiyon, detoksifikasyon ve kirletici etkileşim hızlarını etkiler. Yüksek metabolik hıza sahip balıklar, kirleticileri daha hızlı akümüle ederler. Ayrıca, yaş, cinsiyet ve sudaki bütünüleyici kirleticilerin varlığı da akümüasyon hızlarını etkiler. Organizmalar, materyalin maruz kalma riskini belirlemek üzere gözlenir. Tatlı sularda balıklar ayrı bir öneme sahiptir. Bir organizmanın önemli bir biyomonitor olduğu düşünülmeden önce, çeşitli kriterler gözden geçirilmelidir. Organizmaların yalnızca lokal kirletici seviyelerini etkileyebilmeleri için orada yerleşik olmaları gerekir. Ayrıca düşük derişimlerde kirleticilerin başlangıçta tayin edilebilmesi için yeterli çoklukta olmaları gerekir.

Yaşam döngüsü, gözlem süresince, popülasyondaki yaş grupları arasında iyi bir denge sağlaması için yeterince uzun olmalıdır. Organizmaların kirlilik derişimleri kirletici ve türlerle değişir. Toplam kirletici içeriği ve derişimi organizmanın yaşı, boyu, ağırlığı ve cinsiyeti ile değişebilir. Biyoakümülatörler, bölgede ekonomik açıdan önemli olan balıkçılık sebebiyle uzun süredir, daha çok kıyılarda kullanılmaktadır. Çevresel gözleme, birincil kaynakların neden olduğu emisyon düzeylerinin sürekli değerlendirilmesi açısından yararlıdır. Biyolojik gözleme, metal maruziyetinin öneminin gösterilmesinde önemli bir hale gelmiştir. Biyolojik veya sağlık-ilişkili gözleme genellikle insan kanında veya diğer örneklerde tekrar eden veya devamlı bir metal ölçümü anlamına gelir.

Çevresel gözlemlerde yararlanılan bitki ve hayvanlar "biyolojik indikatör" olarak adlandırılırlar. Biyolojik indikatörler, metal kirliliğinin birikimi, akümülyasyonu ve dağılımını bulmak için kullanılırlar. Yosunlar ve likenler, metal akümülyasyonu için yüksek kapasiteli olmalarından dolayı karasal habitatlardaki metal kirlleticilerin gözlenmesinde genellikle kullanılan organizmalardır. Çeşitli çalışmalarda insanın besinlerle alabileceği ağır element miktarlarının tolerans limitleri belirlenmiştir. Buna göre; Fe için erkeklerde 10 mg, kadınlarda ise 18 mg, Zn için 15 mg, Mn için 2,5-5 mg, Cu için 2-3 mg olarak ağır metal miktarları önerilmektedir [111].

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada Marmara Bölgesi'ndeki pazar yerlerinden alınan 3 çeşit taze sebze örneği (maydanoz, marul ve ıspanak) analiz edilerek içerdikleri element (Cu, Zn, As, Cd, Hg, Sn ve Pb) derişimleri saptanmıştır. Her ürün grubundan 18 farklı örnekte 2 paralel olarak numune hazırlanmış ve analizler 3 paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Her çeşit sebzedeki olmak üzere toplam 324 örnekte analizler gerçekleştirilmiştir.

3.1 Materyal

Bu çalışmada analiz için alınan numunelerin seçiminde Marmara Bölgesi'ndeki illerin nüfusları esas alınmıştır. Böylelikle ıspanak, marul ve maydanozun tüketimleri nispetinde numune seçilerek daha doğru bir tablonun ortaya çıkacağı düşünülmüştür. Analizi yapılacak numune sayısı 18 ile sınırlandırıldığından bazı il ve ilçelerden numune alınmamış ve komşu il ve ilçelerle birleştirilmiştir.

Çizelge 2. 1 Şubat 2013'te numunelerin alındığı yerler ve 2012 yılı nüfus sayılarına göre nüfusları

S. No	Yer	Temsil Ettiği Yer	Temsil Ettiği Yerin Nüfus sayısı
1	Balıkesir – Merkez	Balıkesir ve Çanakkale	1.640.750
2	Bilecik – Merkez	Bilecik	203.849
3	Bursa – Merkez	Osmangazi ve Yıldırım	1.442.417
4	Bursa – Nilüfer	Yalova ve Bursa'nın diğer ilçeleri	1.416.244
5	Edirne – Merkez	Edirne, Kırklareli	739.515
6	İstanbul – Esenler	Bağcılar, Güngören	1.510.167
7	İstanbul – Esenyurt	Büyük Çekmece, Beylikdüzü, Başakşehir, Silivri	1.055.771
8	İstanbul – Eyüp	Çatalca, Sultangazi, Gaziosmanpaşa	1.374.947
9	İstanbul – Fatih	Beyoğlu, Zeytinburnu	970.785
10	İstanbul – Kadıköy	Ataşehir, Üsküdar, Maltepe, Adalar	1.917.663
11	İstanbul – Küçükçekmece	Bakırköy, Avcılar	1.315.511
12	İstanbul – Pendik	Kartal, Tuzla, Şile	1.276.499
13	İstanbul – Şişli	Kâğıthane, Beşiktaş	933.471
14	İstanbul – Sarıyer	Bahçelievler, Arnavutköy	1.086.439
15	İstanbul – Ümraniye	Çekmeköy, Beykoz, Sancaktepe, Sultanbeyli	1.627.580
16	Kocaeli – Merkez	Kocaeli	1.601.720
17	Sakarya – Merkez	Sakarya	888.556
18	Tekirdağ – Merkez	Tekirdağ	829.873

3.2 Metot

Bu çalışmada kullanılan metot gıda maddelerinde metal kalıntılarının tespitinde kullanılan NMKL (Nordic Committee on Food Analysis) No: 186, 2007 [112]'dir. Bu metot kapalı sistem yaş yakma (mikrodalga fırın) [113] yöntemi ile yakılarak çözelti haline getirilen örneklerin metal içeriklerinin, konsantrasyonu belli standartlara karşı ICP-MS [114-115] cihazı ile ölçülmesi esasına dayanır.

Kullanılan cihazlar aşağıdaki gibidir;

- Su arıtma sistemi (Ön yumuşatma sistemi ve Human Power I⁺ Scholar Markalı Ultra saf su cihazı)
- Mikrodalga Fırın (BERGHOF MWS – 3+)
- ICP-MS (Agilent 7500 cx)
- Çeker ocak, muhtelif laboratuvar malzemeleri, argon ve helyum tüpü.

3.2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Standartlar

Standart çözeltiler gün ışığından etkilenebileceği için kapalı ortamda, plastik santrifüj tüplerinde ve uygun saklama sıcaklığında (+4⁰C) saklanmıştır. Standart çözeltiler kullanılacağı zaman mutlaka oda sıcaklığına getirilmiştir.

Çizelge 2. 2 Kullanılan kimyasallar

Kimyasal adı	Katalog No	Özellikleri
Nitrik asit	1.00441.1000-Merck	% 65 Suprapur
Internal Standard Mix	AGT 5183 4681	5 wt % (w/v) HNO ₃
Tune Çözeltisi (1 µg/L Ce, Co, Li, Mg , Tl ve Y)	AGT 5184 3566	2 wt % HNO ₃
Hidroklorik asit	1.01514.1000-Merck	% 30 ultrapur
Hidrojen peroksit	1.06097.1001-Merck	% 31 ultrapur

Çizelge 2. 3 Kullanılan standart maddeler

Kimyasal adı	Katalog No	Özellikleri
Alüminyum Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10001-1)	% 2'lik HNO ₃
Arsenik Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10003-1)	% 2'lik HNO ₃
Bakır Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10014-1)	% 2'lik HNO ₃
Çinko Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10068-1)	% 2'lik HNO ₃
Demir Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10026-1)	% 2'lik HNO ₃
Kadmiyum Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10008-1)	% 2'lik HNO ₃
Kurşun Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10028-1)	% 2'lik HNO ₃
Kalay Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10061-1)	% 20 HCl
Civa Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10033-1)	% 2'lik HNO ₃
Kalsiyum Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10009-1)	% 2'lik HNO ₃
Magnezyum Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10031-1)	% 2'lik HNO ₃
Sodyum Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10052-1)	% 1 HNO ₃
Potasyum Standart Çözeltisi	High-purity Standards (Cat. 10041-1)	% 1 HNO ₃

Standart çözeltilerden karışım ara stok standart çözeltisi hazırlamak için;

- As, Cd, Hg, Pb, elementlerine ait 1000 mg/L'lik ana metal standart solüsyonlarından her bir elementten 200 µL,
- Fe, Cu, Sn elementlerine ait 1000 mg/L'lik ana metal standart solüsyonlarından her birinden 1 mL,
- Al elementine ait 1000 mg/L'lik ana metal standart solüsyonundan 2 mL,
- Zn elementine ait 1000 mg/L'lik ana metal standart solüsyonlarından 7,5 mL ilave edilmiştir.

Sonra bir miktar ultra saf su üzerine konur, 770 µL HNO₃ (% 1) ve 675 µL HCl (% 0,5) ile asitlendirildikten sonra 50 mL'lik balon joje çizgisine tamamlanmıştır.

Karışım ara stok çözeltisinden karışım çalışma standart çözeltileri hazırlanırken;

- As, Cd, Hg, Pb elementleri için konsantrasyonları 0 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 µg/L,
- Fe, Cu, Sn elementleri için konsantrasyonları 0 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 µg/L,
- Al elementi için konsantrasyonları 0 - 20 - 40 - 60 - 80 - 100 µg/L,
- Zn elementi için konsantrasyonları 0 - 75 - 150 - 225 - 300 - 375 µg/L.

olacak şekilde standart çözeltileri hazırlamak üzere sırasıyla 6 adet 50 mL'lik balon jöje içine 0 - 25 - 50 - 75 - 100 - 125 µL karışım ara stok standart çözeltisinden ilave edilmiştir. Sonra Na, Mg, K, Ca elementleri için konsantrasyonları 0 - 1 - 5 - 10 - 25 - 50 mg/L olacak şekilde standart çözeltileri hazırlamak üzere sırasıyla aynı balon jöjelerin içine Na, Mg, K, Ca elementlerine ait 1000 mg/L stok standart çözeltilerinden sırasıyla her birinden 0 - 50 - 250 - 500 - 1250 - 2500 µL ilave edilmiştir. Bir miktar ultra saf su üzerine konup, 770 µL HNO₃ (% 1) ve 675 µL HCl (% 0,5) ile asitlendirildikten sonra 50 mL'lik balon jöje çizgisine tamamlanmıştır.

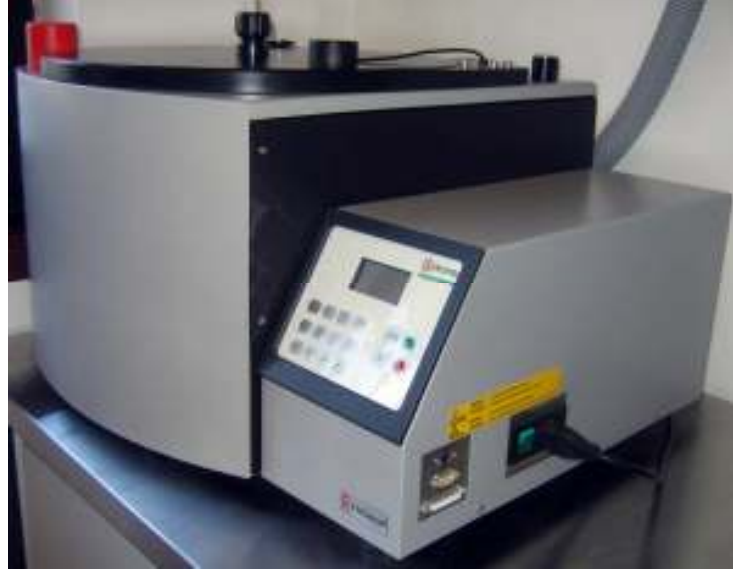
3.2.2 Numune Hazırlanması

Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ'inde "Maksimum limit meyve veya sebzelerin yıkandıktan sonra yenilebilir kısımlarına uygulanır" şeklinde yazdığından numuneler saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve 2 saat bekletilerek üzerindeki suyun akıtılması sağlanmıştır.

Diğer aşamalar aşağıdaki gibidir;

- Numunelerin parçalayıcıda homojen hale getirilmesi ve numune kaplarına alınması.
- Numunelerin 0,2 ile 0,5 g arası olacak şekilde mikrodalga tartım kaplarına iki paralelli olarak 1 mg hassasiyetle tartılması.
- Mikrodalga tartım kaplarına yakma kabına aktarılıp üzerine ultra saflıkta 4 mL Nitrik Asit (% 65) ve 1 mL Hidrojen Peroksit (% 30) yakma kimyasallarının ilave edilmesi.
- Bir adet aynı miktarlarda yakma kimyasalları içeren kör numunenin hazırlanması.

- 15 dk bekletildikten sonra yakma kaplarının ağızlarının kapatılarak mikrodalga cihazına yerleştirilmesi.
- Numunelerin ve şahidin Çizelge 2.4'deki yakma programında yüksek sıcaklık ve basınçta parçalanması.



Şekil 2. 1 Kullanılan Berghof MWS 3+ Marka yakma cihazının görünümü

Çizelge 2. 4 Mikrodalga yakma programı

Cihaz marka ve modeli	Berghof MWS 3+		
Yakma basamağı	1	2	3
Basınç (bar)	30	30	30
Sıcaklık(°C)	150	180	200
Çıkış süresi (min.)	5	5	5
Bekleme süresi (min.)	5	15	15
Mikrodalga uygulama gücü (%)	60	75	80

Yakma işlemi sonunda, vessel kapları soğuduktan sonra kapakları dikkatlice açılmış, vessel içeriği 50 mL'lik bir balon jöjeye süzölmüştür. Cihaz (ICP-MS) çalışma koşullarına uygun olarak % 0,5 HCl olacak şekilde üzerine 675 µL HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen süzöntü 50 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra cihaza verilmek üzere şahit ve numuneler Millipore Millex–HV (Hydrophilic PVDF 0,45 µm) membran filtreden viallere süzölmüştür.

3.2.3 CRM Numunesi Hazırlanması

Yapılan analizleri doğrulamak maksadıyla “Sertifikalı Referans Madde (CRM)” olarak “kurutulmuş domates” numunesi kullanılmıştır. Bu numunenin analiz aşamaları aşağıdaki gibidir;

- Numunelerin 0,2 ile 0,5 g arası olacak şekilde mikrodalga tartım kaplarına iki paralelli olarak 1 mg hassasiyetle tartılması.
- Mikrodalga tartım kaplarına yakma kabına aktarılıp üzerine ultra saflıkta 4 mL Nitrik Asit (% 65) ve 1 mL Hidrojen Peroksit (% 30) yakma kimyasallarının ilave edilmesi.
- Bir adet aynı miktarlarda yakma kimyasalları içeren kör numunenin hazırlanması.
- 15 dk bekletildikten sonra yakma kaplarının ağızlarının kapatılarak mikrodalga cihazına yerleştirilmesi.
- Çizelge 2.4'deki yakma programında yüksek sıcaklık ve basınçta parçalanması.

3.2.4 ICP–MS Cihazının Çalıştırılması

ICP–MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) cihazı direkt, hızlı ve uygun kütle aralığıyla çözeltide eser element tayinine uygundur. ICP-MS cihazı katı ve sıvı örneklerde olmak üzere son derece hızlı ve hassas olarak ölçüm yapılmasını sağlayan bir analiz tekniğidir. ICP-MS İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) ve Kütle Spektrometresi (MS) olmak üzere iki ünitenin bileşiminden oluşmuştur. Numunedeki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine (MS) gönderilir ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılıp ölçölür.



Şekil 2. 2 Kullanılan Agilent 7500cx Marka ICP-MS cihazının görünümü

ICP-MS çok sayıda elementi aynı anda analiz edebilme özelliği sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Cihazın teknolojisi sayesinde sıvı örneklerde 76 element aynı anda ve çok düşük derişimlerde (nanogram-pikogram/L) hassas ve hızlı bir şekilde analiz edilebilmektedir. Örneğin ICP-MS ile tek bir örnek içindeki 35 kadar elementi 4 (dört) dakika kadar az bir sürede analiz edebilmektedir. Birçok element için gözlenebilme sınırı ng/L'nin altındadır. Bunun yanında ICP-MS'in çalışma aralığı diğer yöntemlere oranla oldukça geniştir. Böylelikle ICP-MS farklı derişime sahip elementlerin aynı anda tayinine olanak sağlar.

Oldukça farklı disiplinlerde kullanım alanı bulunan ICP-MS başlıca; jeoloji, hidrojeoloji, çevre, tıp, biyoloji, kimya, petrokimya, metalürji ve gıda alanlarında kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanlar ise; silah sanayisi (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler), içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur, kan, saç ve idrardır.

ICP-MS cihazı aşağıdaki temel bileşenlerden oluşmaktadır.

- Örnek giriş sistemi (Sample Introduction) peristaltik pompa, nebulizör, sprey odacığı bölümlerinden oluşur ve örneklerin cihaza girişi bu sistemle gerçekleşir. Peristaltik pompa, sürekli olarak örnek çekişini sağlayarak numuneyi sprey

odacığına ulaştırır. Ayrıca, sprej odacığına oluşan büyük damlacıkların atığa gönderilmesini sağlar. Nebulizör yardımıyla, sıvı örnek argon gazı sayesinde aerosol haline gelir. Sprej odacığına aerosol haline gelen örnek enjektör vasıtasıyla torch'a ulaştırılır.

- ICP-MS'in iyon kaynağı olarak hizmet veren plazmayı oluşturan ICP torch, analit atomlarını iyonlara dönüştürür. ICP torch'ta argon gazı plazma haline getirilerek sıcaklığı yaklaşık 10.000 K'e ulaşır. Yüksek sıcaklık etkisiyle numune içinde bulunan elementler iyonize olur ve pozitif yüklü iyonlar meydana gelir.
- Ara birim (Interface), atmosferik basınç altındaki ICP iyon kaynağı ve yüksek vakum kütle spektrometresi arasındaki bağlantıyı kurar. İyon akışı atmosferik basınçtan örnekleyici (sampler) ve süzücü (skimmer) konlar aracılığıyla yüksek vakumlu bir ortama gider. Ara birim kısmında bulunan sampler ve skimmer konlar süzme görevi yaparak pozitif yüklü iyonları geçirirler. İyonize olmamış materyaller ve fotonlar tutulurlar.
- Vakum Sistemi (Vacuum System); iyon optikleri, quadropol ve detektör için yüksek vakum sağlar.
- Lensler (Ion Lenses), iyonlara odaklanarak matriks kısmının quadrapola ulaşmasını engeller. Lense uygulanan gerilim sayesinde pozitif yüklü iyonlar birbirleri ile çarpışmadan quadropol'a ulaşırlar.
- Reaksiyon hücresi ICP-MS cihazının çalışması sırasında oluşan plazma kaynaklı poliatomik parçaları elimine eder ve bu parçaların quadropol'a ulaşmasını engeller. İnterferansları azaltmak amacıyla az miktarda helyum gazı kullanılır.
- Quadropol (Quadropole), iyonları kütle/yük oranına göre ayırmada kütle filtresi olarak görev yapar. Yüksek iletkenlik için altın kaplamalı seramik rodler aynı zamanda sıcaklığın stabil kalmasını sağlar. Quadropol ayırma işlemini, uygun olarak ayarlanmış voltaj ve radyo dalgaları frekansına göre yapar.
- Detektör, quadropol'dan geçen iyonların aktif yüzeye çarparak ölçülebilir sinyal oluşturduğu bölümdür. Detektörün aktif bir yüzeyi vardır ve yüzeye çarpan

iyonlara karşılık elektron yayar. Yayılan elektronların önce orantılı olarak çoğaltılıp sonrasında miktarının tespit edilmesiyle bir cevap elde edilir.

- Veri işleme ve sistem kontrolörü (Data Handling and System Control), cihazın kontrolünün ve ölçüm ve değerlendirme işlemlerinin her aşamasını kontrol eder.

ICP-MS cihazına ait su soğutucu (chiller), argon ve helyum tüpleri ile aspiratör açılır. Tüp regülâtör ayarları ve Chiller su seviyesi kontrol edilir. İşlem bittikten sonra, ilk olarak gazlar ve su soğutucu (chiller) kapatılmalı, daha sonra programdan çıkılıp, cihaz kapatılmalıdır. Helyum ve argon gazı cihazların ve analizlerin güvenliği açısından mutlaka % 99,9 saflıkta ve sertifikalı olmalıdır. Argon gaz basıncı maksimum 120 p.s.i., Helyum gaz basıncı 12 p.s.i. olmalı, tüpler ile cihaz arasındaki bağlantı mutlaka plastik hortumla sağlanmalı, bakır v.b. malzeme parlama ve patlamaya sebebiyet verdiği için kesinlikle kullanılmamalıdır. Analize hazırlanmış ve viallere süzölmüş olan örnekler, oto örnekleyici üzerindeki yerlerine yerleştirilir. Metot çalıştırılır ve enjeksiyon yapılır.

Çizelge 2. 5 Kullanılan Agilent 7500cx Marka ICP-MS cihazının çalışma koşulları

		Önerilen Değer	Önerilen Aralık
Plazma parametreleri	RF-Power (W)	1500	1400 – 1650
	Sample depth (mm)	8	7 – 10
	Carrier Gas Flow (L/min)	0,91	0,8 – 1,0
	Make up Gas Flow (L/min)	0,17	0,1 – 0,3
	Nebuliser Pump (rps)	0,1	0,05 – 0,25
	Spray Chamber Temperature (°C)	2	2,0 – 2,2
Dedektör parametreleri	Discriminator (mV)	8,0	–
	Analog HV	1770	–
	Pulse HV	1010	–

Çizelge 2. 6 Analiz edilen elementlerin LOQ ve kalibrasyon aralığı değerleri

Element	Seçilen İzotop Numarası	LOQ Değeri (µg/L)	Kalibrasyon Aralığı (µg/L)	Doğrusallık (R ²)
Alüminyum (Al)	27	70	0–375	> 0,999
Arsenik (As)	75	1	0–10	> 0,999
Bakır (Cu)	63	70	0–375	> 0,999
Cıva (Hg)	202	1	0–10	> 0,999
Çinko (Zn)	66	50	0–375	> 0,999
Demir (Fe)	56	70	0–375	> 0,999
Fosfor (P)	31	120	0–50000	> 0,999
Kadmiyum (Cd)	111	2	0–10	> 0,999
Kalay (Sn)	118	60	0–375	> 0,999
Kalsiyum (Ca)	43	170	0–50000	> 0,999
Kurşun (Pb)	208	1	0–10	> 0,999
Magnezyum (Mg)	24	320	0–50000	> 0,999
Potasyum (K)	39	260	0–50000	> 0,999
Selenyum (Se)	78	1	0–10	> 0,999
Sodyum (Na)	23	150	0–50000	> 0,999

Mikrodalga yakma sisteminde parçalandıktan sonra ICP-MS cihazı ile çözeltiler analize alınarak mg/kg olarak Al, As, Cu, Hg, Zn, Fe, P, Cd, Sn, Ca, Pb, Mg, K, Se ve Na miktarları belirlenmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Toplam 54 örnek üzerinde gerçekleştirdiğimiz 324 analiz sonucunda saptanan miktarlar ıspanak, marul ve maydanoz için hesaplanmıştır. Yapılan analizlere ek olarak sertifikalı referans maddelerle de (CRM) çalışılarak doğrulama yapılmıştır.

4.1 Bulgular

Analitik standardın konsantrasyonuna karşılık gelen “ratio” değerine göre çizilen kalibrasyon eğrisinden örnekteki metal içerikleri hesaplanmıştır. Örnekteki miktar aşağıdaki formül kullanılarak bulunmuştur.

$$\text{Sonuç (mg/kg)} = \frac{(\text{numune okuması} - \text{şahit okuması}) \times (\text{seyreltme hacmi} / \text{numune tartımı})}{1000}$$

Numune için okunan konsantrasyon değerinden şahit numunenin konsantrasyonu çıkarılıp seyreltme faktörü ile çarpılarak numunedeki elemente ait miktar hesaplanmıştır. Gıdalardaki çeşitli elementlerin miktarı, kalibrasyon eğrisinin eğim formülünden hesaplanarak bulunmuştur. Sonuçlara ait belirsizlik kaynakları stok çözeltisi, seyreltme katsayısı, kalibrasyon eğrisi, tekrarlanabilirlik ve geri kazanımdan gelen belirsizliklerdir. Bunlara ait belirsizlikler hesaplanmıştır.

Ölçüm sonuçları aşağıdaki şekilde rapor edilmiştir:

$$X \pm U \text{ (mg/L) (\% 95 } k = 2)$$

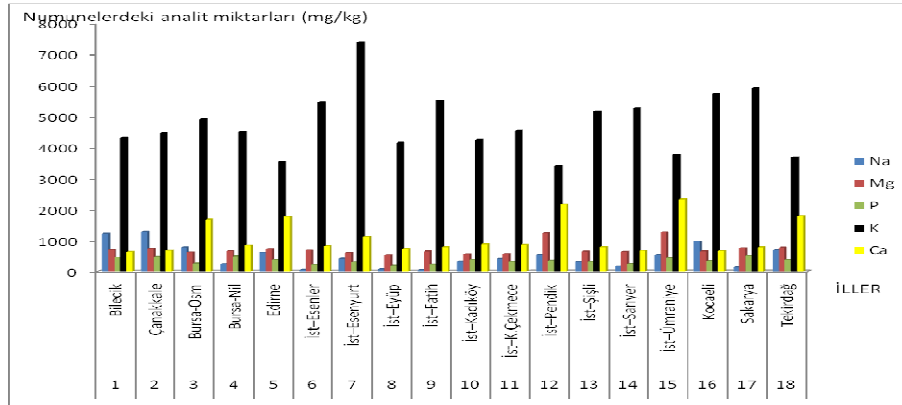
X = Ölçüm sonucunda kalibrasyon eğrisinden hesaplanan değer.

U = Genişletilmiş belirsizlik

4.1.1 Analiz Numunelerinin Sonuçları

Çizelge 3. 1 Ispanak numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları (mg/kg)

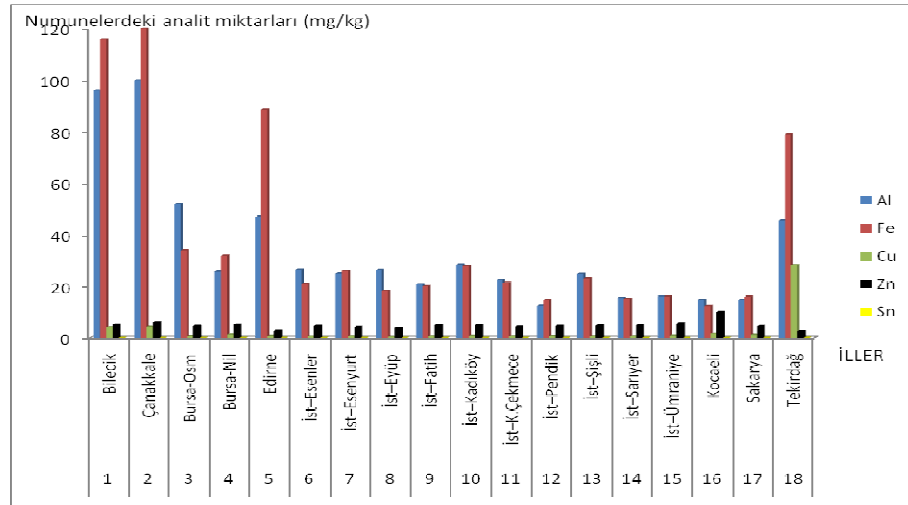
S. No	Yer	Na	Mg	P	K	Ca
1	Bilecik – Merkez	1215±30	705±15	457	4308±197	636±14
2	Çanakkale – Merkez	1283±31	745±16	479	4474±205	673±15
3	Bursa – Osmangazi	779±19	618±13	261	4899±224	1675±36
4	Bursa – Nilüfer	240±60	660±14	494	4501±206	846±18
5	Edirne – Merkez	612±15	722±16	377	3537±162	1763±38
6	İstanbul – Esenler	58±10	679±15	225	5445±249	820±18
7	İstanbul – Esenyurt	414±10	603±13	301	7393±201	1121±24
8	İstanbul – Eyüp	77±20	528±11	197	4139±190	724±16
9	İstanbul – Fatih	57±10	649±14	232	5511±252	788±17
10	İstanbul – Kadıköy	327±80	561±12	381	4251±195	882±19
11	İstanbul – K.Çekmece	406±10	567±12	321	4540±208	863±19
12	İstanbul – Pendik	541±13	1229±26	349	3408±156	2167±47
13	İstanbul – Şişli	322±80	645±14	321	5152±236	787±17
14	İstanbul – Sarıyer	177±40	635±14	248	5275±254	669±14
15	İstanbul – Ümraniye	537±13	1270±27	430	3767±172	2330±51
16	Kocaeli – Merkez	971±24	650±14	343	5706±261	664±14
17	Sakarya – Merkez	139±30	756±16	513	5912±271	783±17
18	Tekirdağ – Merkez	692±17	775±17	374	3679±168	1793±39



Şekil 3.1 Ispanak numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları (mg/kg)

Çizelge 3. 2 Ispanak numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları (mg/kg)

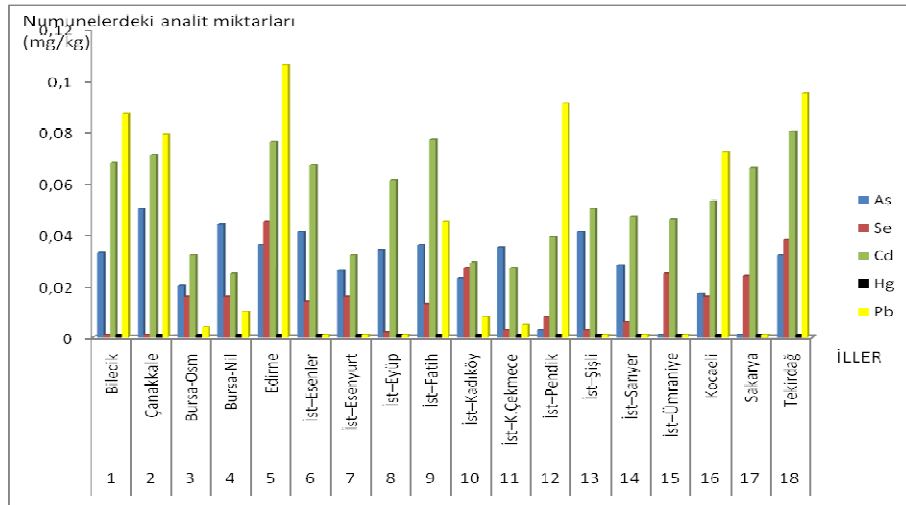
S. No.	Yer	Al	Fe	Cu	Zn	Sn
1	Bilecik – Merkez	96,0±5,1	115,8±9,9	4,20±0,20	5,2±0,2	< 0,060
2	Çanakkale Merkez	100,2±5,4	120,1±10,4	4,40±0,20	6,2±0,5	< 0,060
3	Bursa – Osmangazi	51,9±2,8	34,1±2,9	0,83±0,04	4,7±0,2	< 0,060
4	Bursa – Nilüfer	25,8±1,4	32,0±2,8	1,35±0,07	5,2±0,2	< 0,060
5	Edirne – Merkez	47,0±2,5	88,6±7,7	0,85±0,04	3,0±0,1	0,076±0,007
6	İstanbul – Esenler	26,5±1,4	21,1±1,8	0,70±0,03	4,7±0,2	< 0,060
7	İstanbul – Esenyurt	25,2±1,3	26,1±2,3	0,75±0,04	4,3±0,2	< 0,060
8	İstanbul – Eyüp	26,4±1,4	18,3±1,6	0,61±0,03	3,9±0,2	< 0,060
9	İstanbul – Fatih	20,8±1,1	20,1±1,7	0,76±0,04	5,1±0,2	< 0,060
10	İstanbul – Kadıköy	28,5±1,5	28,0±2,4	0,90±0,05	5,0±0,2	< 0,060
11	İstanbul – K.Çekmece	22,6±1,2	21,4±1,8	0,72±0,04	4,5±0,2	< 0,060
12	İstanbul – Pendik	12,5±0,7	14,6±1,3	0,80±0,04	4,7±0,2	< 0,060
13	İstanbul – Şişli	25,1±1,3	23,2±2,0	0,77±0,04	4,8±0,2	< 0,060
14	İstanbul – Sarıyer	15,6±0,8	15,2±1,3	0,75±0,04	5,0±0,2	< 0,060
15	İstanbul – Ümraniye	16,3±0,9	16,2±1,4	0,99±0,05	5,6±0,2	< 0,060
16	Kocaeli – Merkez	14,8±0,8	12,4±1,1	1,75±0,08	10,1±0,4	< 0,060
17	Sakarya – Merkez	14,6±0,8	16,0±1,4	1,26±0,06	4,6±0,2	< 0,060
18	Tekirdağ – Merkez	45,6±2,4	78,9±6,8	28,3±1,40	2,8±0,1	0,145±0,014



Şekil 3.2 Ispanak numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları (mg/kg)

Çizelge 3. 3 Ispanak numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları (mg/kg)

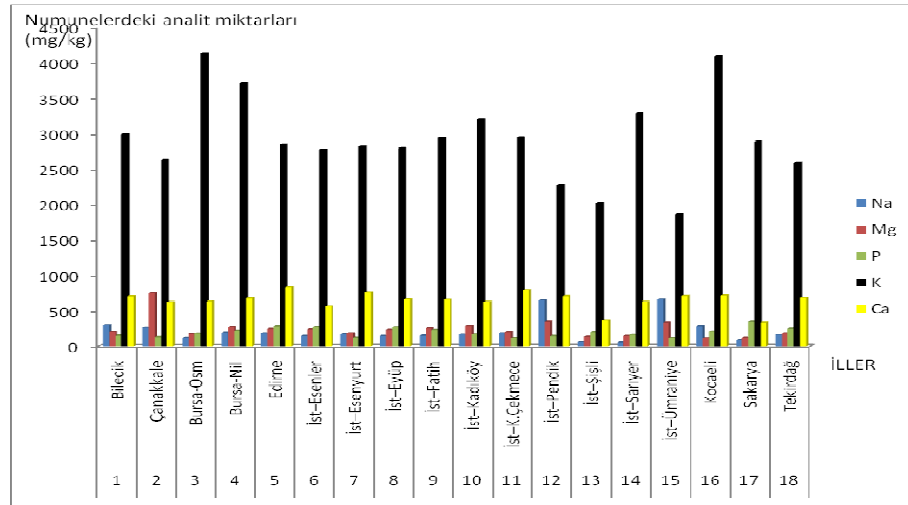
S. No.	Yer	As	Se	Cd	Hg	Pb
1	Bilecik – Merkez	0,033±0,001	< 0,001	0,068±0,003	< 0,001	0,087±0,010
2	Çanakkale Merkez	0,050±0,002	< 0,001	0,071±0,006	< 0,001	0,079±0,005
3	Bursa – Osmangazi	0,020±0,001	0,016	0,032±0,001	< 0,001	0,004±0,001
4	Bursa – Nilüfer	0,044±0,002	0,016	0,025±0,001	< 0,001	0,010±0,001
5	Edirne – Merkez	0,036±0,002	0,045	0,076±0,003	< 0,001	0,106±0,008
6	İstanbul – Esenler	0,041±0,002	0,014	0,067±0,003	< 0,001	< 0,001
7	İstanbul – Esenyurt	0,026±0,001	0,016	0,032±0,001	< 0,001	< 0,001
8	İstanbul – Eyüp	0,034±0,002	0,002	0,061±0,003	< 0,001	< 0,001
9	İstanbul – Fatih	0,036±0,002	0,013	0,077±0,003	< 0,001	0,045±0,003
10	İstanbul – Kadıköy	0,023±0,001	0,027	0,029±0,001	< 0,001	0,008±0,001
11	İstanbul – K.Çekmece	0,035±0,002	0,003	0,027±0,001	< 0,001	0,005±0,001
12	İstanbul – Pendik	0,003±0,001	0,008	0,039±0,002	< 0,001	0,091±0,006
13	İstanbul – Şişli	0,041±0,002	0,003	0,050±0,002	< 0,001	< 0,001
14	İstanbul – Sarıyer	0,028±0,001	0,006	0,047±0,002	< 0,001	< 0,001
15	İstanbul – Ümraniye	< 0,001	0,025	0,046±0,002	< 0,001	< 0,001
16	Kocaeli – Merkez	0,017±0,001	0,016	0,053±0,002	< 0,001	0,072±0,005
17	Sakarya – Merkez	< 0,001	0,024	0,066±0,003	< 0,001	< 0,001
18	Tekirdağ – Merkez	0,032±0,001	0,038	0,080±0,004	< 0,001	0,095±0,006



Şekil 3.3 Ispanak numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları (mg/kg)

Çizelge 3. 4 Marul numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları (mg/kg)

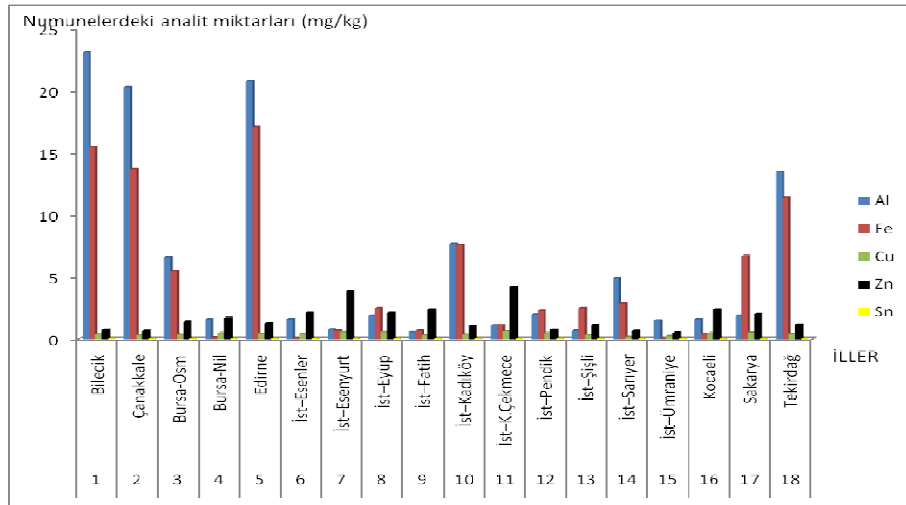
S. No	Yer	Na	Mg	P	K	Ca
1	Bilecik – Merkez	295±7	205±4	148	2988±137	706±15
2	Çanakkale – Merkez	260±6	745±16	131	2630±120	621±13
3	Bursa – Osmangazi	121±3	174±4	181	4135±189	635±14
4	Bursa – Nilüfer	193±5	268±6	221	3716±170	681±15
5	Edirne – Merkez	183±4	243±5	277	2848±130	829±18
6	İstanbul – Esenler	144±4	237±5	268	2775±127	562±12
7	İstanbul – Esenyurt	168±4	184±4	123	2824±129	760±16
8	İstanbul – Eyüp	144±4	233±5	265	2798±128	666±14
9	İstanbul – Fatih	148±4	252±5	231	2946±135	661±14
10	İstanbul – Kadıköy	164±4	283±6	166	3202±147	623±13
11	İstanbul – K.Çekmece	184±5	199±4	117	2951±135	793±17
12	İstanbul – Pendik	646±16	345±7	142	2278±104	707±15
13	İstanbul – Şişli	55±1	136±3	199	2019±92	362±8
14	İstanbul – Sarıyer	48±1	144±3	160	3285±150	623±13
15	İstanbul – Ümraniye	663±16	335±7	119	1860±85	709±15
16	Kocaeli – Merkez	279±7	116±3	210	4091±187	715±15
17	Sakarya – Merkez	89±2	122±3	345	2888±132	335±7
18	Tekirdağ – Merkez	159±4	182±4	245	2590±119	684±15



Şekil 3.4 Marul numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları (mg/kg)

Çizelge 3. 5 Marul numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları (mg/kg)

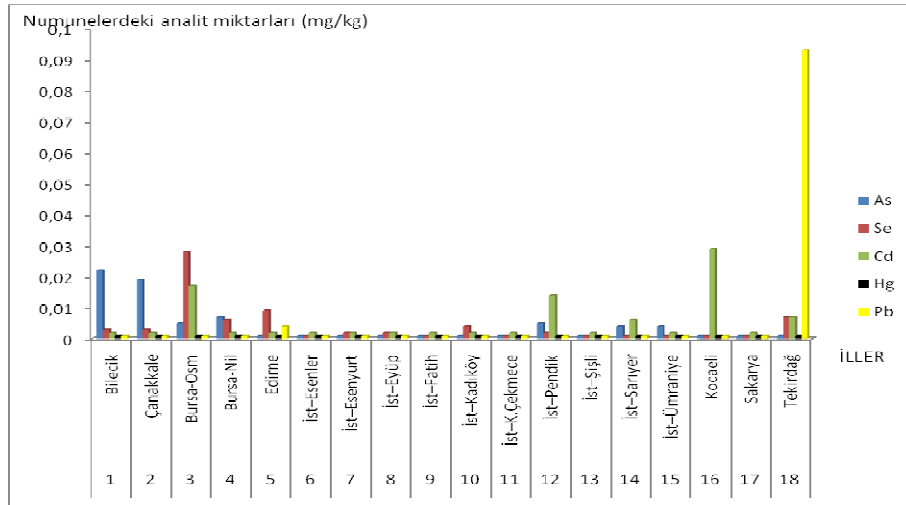
S. No.	Yer	Al	Fe	Cu	Zn	Sn
1	Bilecik – Merkez	23,1±1,2	15,50±1,30	0,39±0,02	0,77±0,03	< 0,060
2	Çanakkale Merkez	20,3±1,1	13,70±1,20	0,34±0,02	0,68±0,03	< 0,060
3	Bursa – Osmangazi	6,6±0,4	5,50±0,5	0,37±0,02	1,40±0,10	< 0,060
4	Bursa – Nilüfer	1,6±0,1	0,16±0,01	0,49±0,02	1,70±0,10	< 0,060
5	Edirne – Merkez	20,8±1,1	17,10±1,50	0,47±0,02	1,30±0,10	< 0,060
6	İstanbul – Esenler	1,6±0,1	0,110±0,01	0,47±0,02	2,10±0,10	< 0,060
7	İstanbul – Esenyurt	0,8±0,1	0,70±0,10	0,60±0,03	3,90±0,20	< 0,060
8	İstanbul – Eyüp	1,9±0,1	2,50±0,20	0,60±0,03	2,10±0,10	< 0,060
9	İstanbul – Fatih	0,6±0,1	0,70±0,10	0,32±0,02	2,40±0,10	< 0,060
10	İstanbul – Kadıköy	7,7±0,4	7,60±0,70	0,37±0,02	1,06±0,04	< 0,060
11	İstanbul – K.Çekmece	1,1±0,1	1,10±0,10	0,64±0,03	4,20±0,20	< 0,060
12	İstanbul – Pendik	2,0±0,1	2,30±0,20	0,49±0,02	0,78±0,03	< 0,060
13	İstanbul – Şişli	0,7±0,1	2,50±0,20	0,35±0,02	1,15±0,05	< 0,060
14	İstanbul – Sarıyer	4,9±0,3	2,90±0,20	0,20±0,01	0,69±0,03	< 0,060
15	İstanbul – Ümraniye	1,5±0,1	< 0,07	0,26±0,01	0,52±0,02	< 0,060
16	Kocaeli – Merkez	1,6±0,1	0,46±0,04	0,49±0,02	2,40±0,10	< 0,060
17	Sakarya – Merkez	1,9±0,1	6,70±0,60	0,56±0,03	2,03±0,10	< 0,060
18	Tekirdağ – Merkez	13,5±0,7	11,40±1,02	0,45±0,02	1,19±0,50	< 0,060



Şekil 3. 5 Marul numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları (mg/kg)

Çizelge 3. 6 Marul numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları (mg/kg)

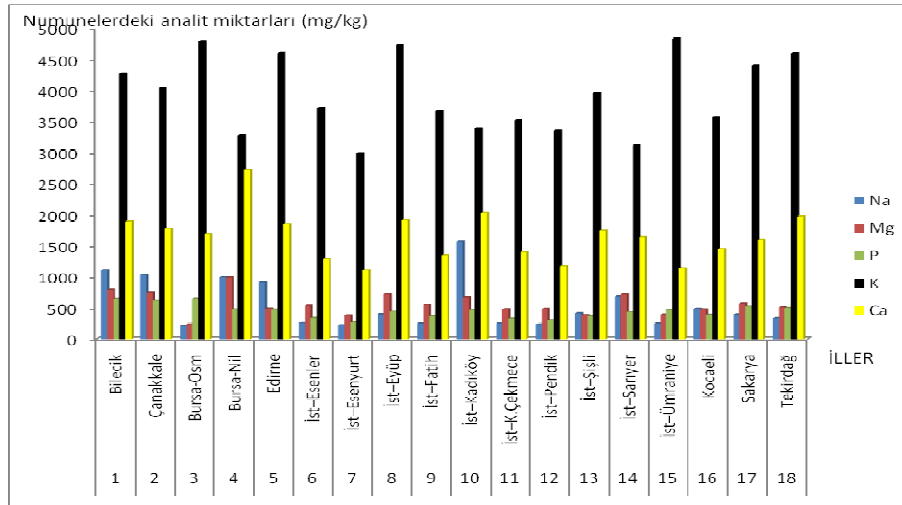
S. No.	Yer	As	Se	Cd	Hg	Pb
1	Bilecik – Merkez	0,022±0,001	0,003	< 0,002	< 0,001	< 0,001
2	Çanakkale Merkez	0,019±0,001	0,003	< 0,002	< 0,001	< 0,001
3	Bursa – Osmangazi	0,005±0,001	0,028	0,017±0,001	< 0,001	< 0,001
4	Bursa – Nilüfer	0,007±0,001	0,006	< 0,002	< 0,001	< 0,001
5	Edirne – Merkez	< 0,001	0,009	< 0,002	< 0,001	0,004±0,001
6	İstanbul – Esenler	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,001
7	İstanbul – Esenyurt	< 0,001	0,002	< 0,002	< 0,001	< 0,001
8	İstanbul – Eyüp	< 0,001	0,002	< 0,002	< 0,001	< 0,001
9	İstanbul – Fatih	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,001
10	İstanbul – Kadıköy	< 0,001	0,004	< 0,002	< 0,001	< 0,001
11	İstanbul – K.Çekmece	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,001
12	İstanbul – Pendik	0,005±0,001	0,002	0,014±0,001	< 0,001	< 0,001
13	İstanbul – Şişli	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,001
14	İstanbul – Sarıyer	0,004±0,001	< 0,001	0,006±0,001	< 0,001	< 0,001
15	İstanbul – Ümraniye	0,004±0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,001
16	Kocaeli – Merkez	< 0,001	< 0,001	0,029±0,001	< 0,001	< 0,001
17	Sakarya – Merkez	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,001
18	Tekirdağ – Merkez	< 0,001	0,007	0,007±0,001	< 0,001	0,093±0,006



Şekil 3.6 Marul numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları (mg/kg)

Çizelge 3. 7 Maydanoz numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları (mg/kg)

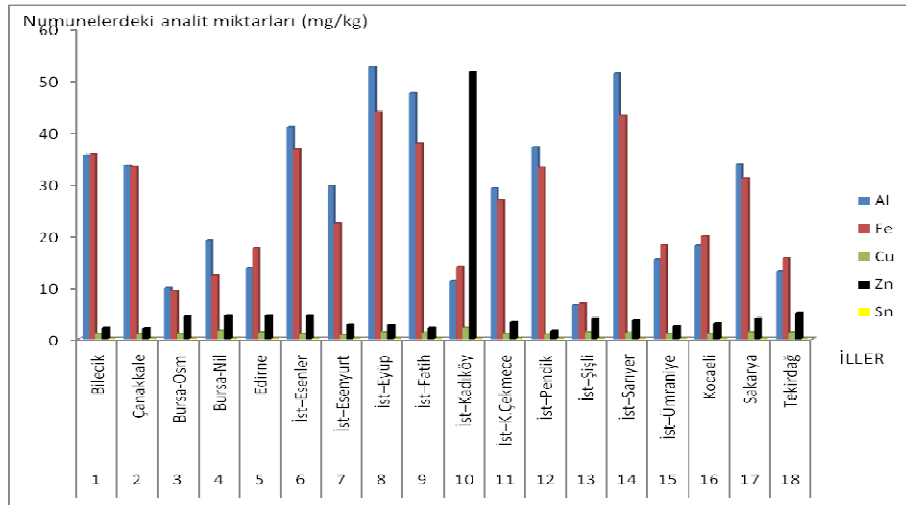
S. No	Yer	Na	Mg	P	K	Ca
1	Bilecik – Merkez	1105±27	797±17	651	4269±195	1891±41
2	Çanakkale – Merkez	1037±25	749±16	615	4040±185	1780±39
3	Bursa – Osmangazi	210±10	236±5	653	4793±219	1690±37
4	Bursa – Nilüfer	994±24	989±21	477	3276±150	2719±59
5	Edirne – Merkez	919±8	487±10	474	4600±211	1848±40
6	İstanbul – Esenler	261±6	537±12	334	3712±170	1293±28
7	İstanbul – Esenyurt	218±5	382±8	270	2988±137	1103±24
8	İstanbul – Eyüp	399±10	723±16	440	4733±217	1910±42
9	İstanbul – Fatih	254±6	552±12	369	3672±168	1342±29
10	İstanbul – Kadıköy	1565±38	670±14	469	3389±155	2031±44
11	İstanbul – K.Çekmece	258±6	478±10	327	3525±161	1395±30
12	İstanbul – Pendik	236±6	486±10	302	3357±154	1169±25
13	İstanbul – Şişli	414±10	385±8	372	3960±181	1741±38
14	İstanbul – Sarıyer	682±17	720±15	433	3123±143	1640±36
15	İstanbul – Ümraniye	253±4	394±8	471	4837±221	1137±25
16	Kocaeli – Merkez	485±12	475±10	392	3568±163	1447±31
17	Sakarya – Merkez	396±10	572±12	523	4404±202	1594±35
18	Tekirdağ – Merkez	331±8	512±11	498	4596±210	1972±43



Şekil 3.7 Maydanoz numunelerinin Na, Mg, P, K ve Ca analiz sonuçları (mg/kg)

Çizelge 3. 8 Maydanoz numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları (mg/kg)

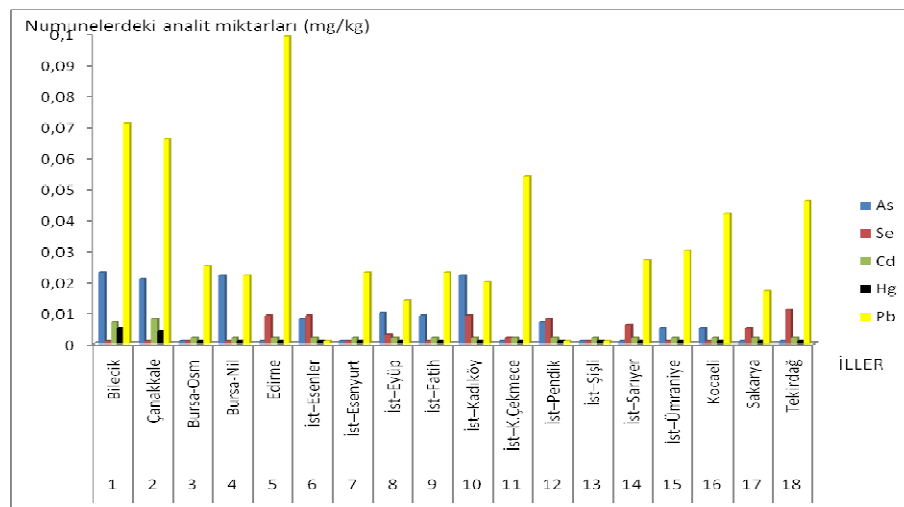
S. No.	Yer	Al	Fe	Cu	Zn	Sn
1	Bilecik – Merkez	35,6±1,9	35,8±3,1	1,1±0,1	2,2±0,1	< 0,060
2	Çanakkale Merkez	33,6±1,8	33,3±3,1	1,0±0,1	2,1±0,1	< 0,060
3	Bursa – Osmangazi	9,9±0,5	9,4±0,8	1,1±0,1	4,5±0,2	< 0,060
4	Bursa – Nilüfer	19,1±1,0	12,4±1,1	1,6±0,1	4,6±0,2	< 0,060
5	Edirne – Merkez	13,8±0,7	17,6±1,5	1,3±0,1	4,6±0,2	< 0,060
6	İstanbul – Esenler	41,0±2,2	36,7±3,2	1,0±0,1	1,7±0,1	< 0,060
7	İstanbul – Esenyurt	29,7±1,6	22,4±1,9	0,8±0,1	2,9±0,1	< 0,060
8	İstanbul – Eyüp	52,7±2,8	43,9±3,8	1,4±0,1	2,8±0,1	< 0,060
9	İstanbul – Fatih	47,6±2,6	37,8±3,3	1,2±0,1	2,2±0,1	< 0,060
10	İstanbul – Kadıköy	11,3±0,6	14,0±1,2	2,2±0,1	51,7±2,1	< 0,060
11	İstanbul – K.Çekmece	29,2±1,6	26,9±2,3	1,1±0,1	3,3±0,1	< 0,060
12	İstanbul – Pendik	37,1±2,0	33,2±2,9	0,9±0,1	1,6±0,1	< 0,060
13	İstanbul – Şişli	6,6±0,4	6,9±0,6	1,4±0,1	4,0±0,2	< 0,060
14	İstanbul – Sarıyer	51,4±2,8	43,2±3,7	1,2±0,1	3,7±0,2	< 0,060
15	İstanbul – Ümraniye	15,4±0,8	18,2±1,6	1,1±0,1	2,5±0,1	< 0,060
16	Kocaeli – Merkez	18,1±1,0	19,9±1,7	1,1±0,1	3,1±0,1	< 0,060
17	Sakarya – Merkez	33,8±1,8	31,1±2,7	1,4±0,1	4,0±0,2	< 0,060
18	Tekirdağ – Merkez	13,1±0,7	15,7±1,4	1,3±0,1	5,0±0,2	< 0,060



Şekil 3. 8 Maydanoz numunelerinin Al, Fe, Cu, Zn ve Sn analiz sonuçları (mg/kg)

Çizelge 3. 9 Maydanoz numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları (mg/kg)

S. No.	Yer	As	Se	Cd	Hg	Pb
1	Bilecik – Merkez	0,023±0,001	< 0,001	0,007±0,001	0,005±0,001	0,071±0,005
2	Çanakkale Merkez	0,021±0,001	< 0,001	0,008±0,001	0,004±0,001	0,066±0,004
3	Bursa – Osmangazi	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	0,025±0,001
4	Bursa – Nilüfer	0,022±0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	0,022±0,001
5	Edirne – Merkez	< 0,001	0,009	< 0,002	< 0,001	0,099±0,006
6	İstanbul – Esenler	0,008±0,001	0,009	<0,002	< 0,001	< 0,001
7	İstanbul – Esenyurt	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	0,023±0,001
8	İstanbul – Eyüp	0,010±0,001	0,003	< 0,002	< 0,001	0,014±0,001
9	İstanbul – Fatih	0,009±0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	0,023±0,001
10	İstanbul – Kadıköy	0,022±0,001	0,009	< 0,002	< 0,001	0,020±0,001
11	İstanbul – K.Çekmece	< 0,001	0,002	< 0,002	< 0,001	0,054±0,003
12	İstanbul – Pendik	0,007±0,001	0,008	< 0,002	< 0,001	< 0,001
13	İstanbul – Şişli	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,001
14	İstanbul – Sarıyer	< 0,001	0,006	< 0,002	< 0,001	0,027±0,001
15	İstanbul – Ümraniye	0,005±0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	0,030±0,002
16	Kocaeli – Merkez	0,005±0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	0,042±0,003
17	Sakarya – Merkez	< 0,001	0,005	< 0,002	< 0,001	0,017±0,001
18	Tekirdağ – Merkez	< 0,001	0,011	< 0,002	< 0,001	0,046±0,003

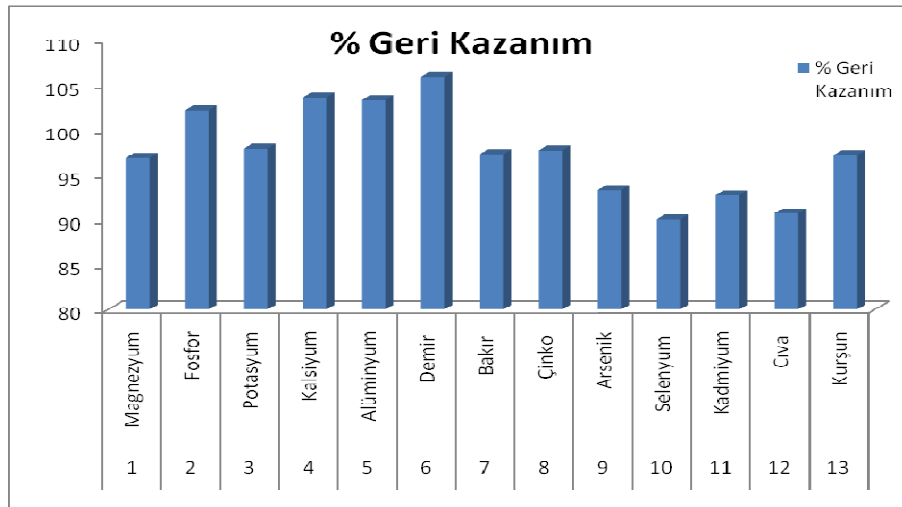


Şekil 3.9 Maydanoz numunelerinin As, Se, Cd, Hg ve Pb analiz sonuçları (mg/kg)

4.1.2 Sertifikalı Referans Madde (Kurutulmuş Domates) Numunesinin Sonuçları

Çizelge 3. 10 NCSZC85006 kodlu domates referans standart maddesi'ne ait sertifika, analiz ve geri kazanım değerleri (mg/kg)

S. No	Element	Referans Değeri	Bulunan Değer	% Geri Kazanım
1	Sodyum	-	-	-
2	Magnezyum	7360	7135	96,9
3	Fosfor	5300	5416	102,2
4	Potasyum	5790	5668	97,9
5	Kalsiyum	53100	55020	103,6
6	Alüminyum	2950	3046	103,3
7	Demir	1380	1462	105,9
8	Bakır	21,10	20,52	97,3
9	Çinko	36,20	35,38	97,7
10	Kalay	-	-	-
11	Arsenik	1,050	0,980	93,3
12	Selenyum	0,080	0,072	90,0
13	Kadmiyum	0,820	0,760	92,7
14	Cıva	0,140	0,127	90,7
15	Kurşun	4,970	4,830	97,2



Şekil 3.10 Domates referans standart maddesi'nin % geri kazanım değerleri.

4.2 İstatistiksel Analiz

Elde edilen analiz sonuçları üzerinde SPSS 16.0 programı kullanılarak “Bağımsız Örneklem t-testi” yöntemi uygulanmıştır. Bağımsız örneklem t-testi’nde iki ayrı grubun ortalamaları açısından karşılaştırılmasından yararlanılır. Böylelikle numune türlerine (Ispanak, marul veya maydanoz) göre sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Seçilen istatistiksel anlamlılık seviyesi $p < 0,05$ (% 95)’tir.

Çizelge 3. 11 Na, Mg, P, K ve Ca elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem t testi” ile değerlendirilmesi ($p < 0,05$)

S. No	Element	Karşılaştırılan Numune Tipi	Anlamlılık Değeri	Anlamlılık
1	Sodyum (Na)	Ispanak –Marul	0,040	–
		Ispanak – maydanoz	0,683	+
		Marul – Maydanoz	0,001	–
2	Magnezyum (Mg)	Ispanak –Marul	0,323	+
		Ispanak – Maydanoz	0,784	+
		Marul – Maydanoz	0,129	+
3	Fosfor (P)	Ispanak –Marul	0,119	+
		Ispanak – Maydanoz	0,617	+
		Marul – Maydanoz	0,062	+
4	Potasyum (K)	Ispanak –Marul	0,040	–
		Ispanak – Maydanoz	0,104	+
		Marul – Maydanoz	0,369	+
5	Kalsiyum (Ca)	Ispanak –Marul	0,000	–
		Ispanak – Maydanoz	0,083	+
		Marul – Maydanoz	0,001	–

Çizelge 3. 12 Al, Fe, Cu, Zn ve Sn elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem t testi” ile değerlendirilmesi ($p < 0,05$)

S. No	Element	Karşılaştırılan Numune Tipi	Anlamlılık Değeri	Anlamlılık
1	Alüminyum (Al)	Ispanak –Marul	0,004	–
		Ispanak – maydanoz	0,168	+
		Marul – Maydanoz	0,002	–
2	Demir (Fe)	Ispanak –Marul	0,000	–
		Ispanak – Maydanoz	0,002	–
		Marul – Maydanoz	0,000	–
3	Bakır (Cu)	Ispanak –Marul	0,026	–
		Ispanak – Maydanoz	0,032	–
		Marul – Maydanoz	0,032	–
4	Çinko (Zn)	Ispanak –Marul	0,911	+
		Ispanak – Maydanoz	0,090	+
		Marul – Maydanoz	0,086	+
5	Kalay (Sn)	Ispanak –Marul	0,020	–
		Ispanak – Maydanoz	0,020	–
		Marul – Maydanoz	0,000	–

Çizelge 3. 13 As, Se, Cd, Hg ve Pb elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem t testi” ile değerlendirilmesi (p < 0,05)

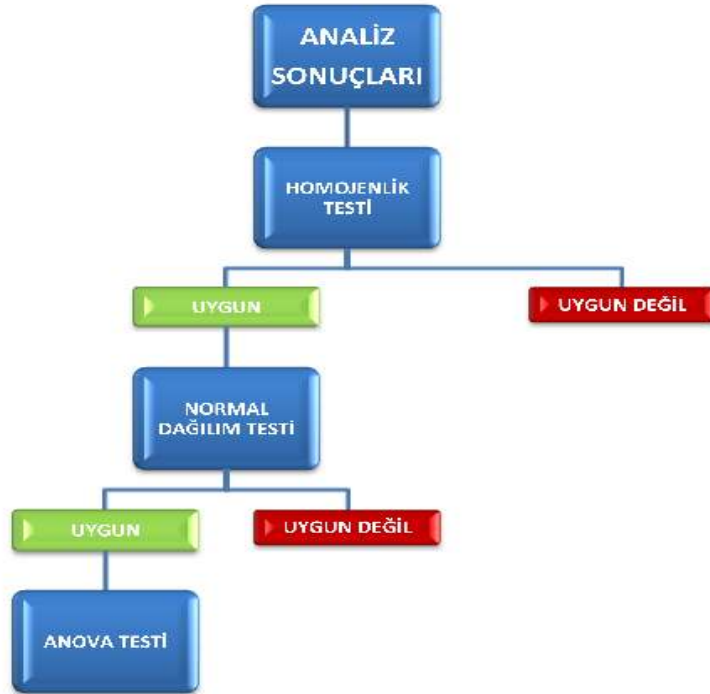
S. No	Element	Karşılaştırılan Numune Tipi	Anlamlılık Değeri	Anlamlılık
1	Arsenik (As)	Ispanak –Marul	0,002	–
		Ispanak – maydanoz	0,044	–
		Marul – Maydanoz	0,098	+
2	Selenyum (Se)	Ispanak –Marul	0,014	–
		Ispanak – Maydanoz	0,003	–
		Marul – Maydanoz	0,716	+
3	Kadmiyum (Cd)	Ispanak –Marul	0,000	–
		Ispanak – Maydanoz	0,000	–
		Marul – Maydanoz	0,004	–
4	Cıva (Hg)	Ispanak –Marul	0,000	–
		Ispanak – Maydanoz	0,002	–
		Marul – Maydanoz	0,002	–
5	Kurşun (Pb)	Ispanak –Marul	0,000	–
		Ispanak – Maydanoz	0,002	–
		Marul – Maydanoz	0,076	+

Yapılan analizlerin ortalamaları açısından değerlendirildiğinde;

- Na, P, Ca, ve Zn elementlerinin numunelerde bulunma sırası maydanoz > ispanak > marul ‘dur.
- Mg, K, Al, Fe, Cu, Sn, As, Se ve Pb elementlerinin numunelerde bulunma sırası ispanak > maydanoz > marul ‘dur.
- Cd elementinde ise bulunma sırası ispanak > marul > maydanoz ‘dur.

Elde edilen analiz sonuçları üzerinde SPSS 16.0 programı kullanılarak ANOVA’nın “Bağımsız Örneklem Tek Yönlü Varyans Analizi” yöntemi uygulanmıştır. Böylelikle numune türlerine (ispanak, marul veya maydanoz) veya alındıkları yerlere (Bilecik,

Çanakkale vb.) göre sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Seçilen istatistiksel anlamlılık seviyesi $P < 0,05$ (% 95)'tir.



Şekil 3.11 SPSS programı ile verilerin istatistiksel değerlendirme akış şeması

Farklı yerlerden alınan numunelerin (ıspanak, marul ve maydanoz) alındıkları yer bakımından Bağımsız Örneklem Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA) testine göre değerlendirilmiştir. Sonuç olarak aşağıdaki çizelgelerde görüleceği üzere istatistiksel olarak anlamlı farklar olduğu saptanmıştır.

Çizelge 3.14 Na, Mg, P, K ve Ca elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem tek yönlü varyans analizi” ile değerlendirilmesi ($p < 0,05$)

S. No.	Element	Karşılaştırılan Numune Tipi	Anlamlılık
1	Sodyum (Na)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
2	Magnezyum (Mg)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
3	Fosfor (P)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
4	Potasyum (K)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
5	Kalsiyum (Ca)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+

Çizelge 3.15 Al, Fe, Cu, Zn ve Sn elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem tek yönlü varyans analizi” ile değerlendirilmesi ($p < 0,05$)

S. No.	Element	Karşılaştırılan Numune Tipi	Anlamlılık
1	Alüminyum (Al)	İspanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
2	Demir (Fe)	İspanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
3	Bakır (Cu)	İspanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
4	Çinko (Zn)	İspanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
5	Kalay (Sn)	İspanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+

Çizelge 3.16 As, Se, Cd, Hg ve Pb ve Sn elementleri miktarının numune türlerine göre “bağımsız örneklem tek yönlü varyans analizi” ile değerlendirilmesi ($p < 0,05$)

S. No.	Element	Karşılaştırılan Numune Tipi	Anlamlılık
1	Arsenik (As)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
2	Selenyum (Se)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
3	Kadmiyum (Cd)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
4	Civa (Hg)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+
5	Kurşun (Pb)	Ispanak	+
		Marul	+
		Maydanoz	+

ANOVA testine göre verilerin tümü değerlendirildiğinde alındıkları yerler açısından tüm elementlere dair gruplar arasında anlamlı bir fark olduğu tespit edilmiştir.

4.3 Tartışma

Kirlilik; kötü tarım uygulamaları, madencilik, endüstriyel ve kentsel atıkların atılması gibi nedenlerle toprakta oluşmaktadır. Ayrıca herbisitler ve pestisitler vasıtasıyla da toprak kirlenmektedir. Bunun sonucunda; gıda üretim zincirine ağır metallerin

bulaşması gerçekleşmektedir. Genel olarak, ağır metaller biyolojik olarak bozunabilir değildir ve bundan dolayı insanların önemli organlarına da nüfuz ederler.

Sebzeler insan beslenmesinde önemli yere sahiptir ve her biri sıklıkla karşılaşılan ağır metalleri içermektedir. Çalışmamızda daha fazla ağır metal biriktirme potansiyeli bulunan yeşil yapraklı sebzeler kullanılmıştır. Üç farklı sebzenin ağır metal bulaşmasına dair insanların kronik maruz kalma riskini araştırmak amacıyla, bu çalışma ıspanak, marul ve maydanozun mineral ve ağır metal içeriğinin analizine odaklanmıştır. Ocak 2013’de; ıspanak, marul ve maydanoz numuneleri Marmara Bölgesi’nden toplam 54 numune olacak şekilde toplanmış ve numune alınacak yerler illerin nüfuslarına göre belirlenmiştir.

Literatür bilgisine göre analizlerin ortalamaları açısından değerlendirildiğinde;

- Ispanak numunelerinde As, Cu, Cd ve Pb elementlerinin literatürdeki bazı değerlere yakın olduğu söylenebilir.
- Marul numunelerinde As, Cu, Zn, Cd ve Pb elementlerinin literatürdeki bazı değerlere yakın olduğu söylenebilir.
- Maydanoz numunelerinde As, Cu, Cd ve Pb elementlerinin literatürdeki bazı değerlere yakın olduğu söylenebilir.

Sebzelerin ağır metal içeriklerinde görülen farklılıkların sebzelerin kendi karakteristik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak numunelerin alındıkları yerler arasında da çok büyük farklılıklar gözlenebilmektedir. Bu farkın sebzelerin yetiştikleri ortam şartlarının farklılığından ve benzeri etkenlerden ileri gelebileceği düşünülmektedir.

Ağır metaller açısından değerlendirilme en fazla birikimin kurşunda olduğu ve bu elementin en çok ıspanak tespit edildiği söylenebilir. Yapılan istatistiksel analizler sonucunda sebze türleri yönünden değerlendirildiğinde ise; birçok elementteki farklılık 0,05 düzeyinde önemli bulunurken; ıspanaktan elde edilen sonuçların diğerlerine oranla daha farklı olduğu söylenebilir.

Genel olarak düşünöldüğünde; kirliliği ve bitkilerde biriken ağır metalleri azaltmada alınabilecek tedbirler Őunlar olabilir;

- Halkımız çeşitli yollarla (sempozyum, panel, seminer vb.) bilgilendirilmeli ve halkımızın duyarlılığı arttırılmalıdır.
- Tarım arazilerine yakın yerlerde sanayii tesisleri, santraller ve konut yapımından sakınılmalıdır.
- Kamu gücü tarafından yapılan denetimler sıklaŐtırılmalı ve uygulanacak cezalar arttırılmalıdır.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirdiğimiz çalışma sonucunda Marmara Bölgesi'nde sıklıkla tüketilen ıspanak, marul ve maydanozda bulunan bazı elementlerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu konuda ulusal ve uluslararası literatürün yetersiz olduğu görülmüş olup yapılan çalışmanın bu alanda önemli bir kaynak oluşturacağı düşünülmektedir.

Numuneler Marmara Bölgesi'nde satış yapan gıda firmalarından ve pazarlardan temin edilmiştir ve numune çeşitliliğinin ülkesel bir sonuç çıkarmak için yetersiz olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden Türkiye çapında yapılacak kapsamlı araştırmalar ile daha fazla numuneye ulaşılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Numunelerin toplanması kış aylarında gerçekleştirilmiştir çünkü literatür bilgisine göre ağır metallerin en fazla miktarda birikebileceği mevsim kış aylarıdır. Bu yüzden yıl boyunca alınan numunelerde yapılacak kapsamlı araştırmalar ile daha fazla numuneye ulaşılması ve ağır metal birikiminin daha net tespiti için gerekli olan analiz periyot sıklığının artırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Kullanılan sertifikalı refrans madde'deki analitlerin miktarlarının sertifika değerleriyle uygun olduğu tespit edilmiş ve yapılan analizlerin sonuçlarının doğruluğu kanıtlanmıştır.

Örneklerdeki ağır metallerden As, Cu, Zn, Cd ve Pb miktarları genel olarak daha önce yapılan çalışma sonuçlarına yakın çıkmıştır. Aynı çeşit ve farklı yerlerden alınan numunelerdeki metal miktarlarında ise önemli farklılıklar görülmüştür. Bu yüzden

yapılan çalışmanın kapsamının genişletilmesi ve zamana yayılması daha doğru sonuçların elde edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Ağır metal miktarları açısından değerlendirildiğinde ıspanaktaki ağır metal konsantrasyon değerleri ortalamasının diğerlerine göre yüksek olduğu saptanmıştır. Buna göre bitkinin ağır metal içeriğinin yetiştirildiği ortam şartları yanı sıra bitki türüne göre de değişebileceği sonucuna varılmıştır.

Türk Gıda Kodeksi'ne göre ıspanak, marul ve maydanoz için tespit edilen Cd ve Pb limitleri sırasıyla 0,2 ve 0,3 mg/kg'dır. Bu limitlere göre çalışma sonuçları değerlendirildiğinde hiçbir analiz sonucunun bu değerleri aşmadığı ancak ıspanaktaki Cd ve Pb değerleri ortalamasının diğerlerine göre yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Türk Gıda Kodeksi'ne göre ıspanak, marul ve maydanozdaki As, Cu ve Hg gibi ağır metallerin limitleri belirlenmemiş ve bu elementlere dair denetleme yapılmamaktadır. Çalışma sonuçları değerlendirildiğinde bu elementlerin numunelerin çoğunda bulunabildiği tespit edildiğinden; bu elementler için bir limit değerinin tespit edilmesi ve denetlenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada yapılan örnekleme noktalarına ait elde edilen değerler, gelecekte topraklarımızda meydana gelecek değişimlerin takip edilmesinde veri tabanı oluşturacaktır. Esasen ülkemizde mevcut olmayan izleme ağının bütün risk bölgelerinde oluşturulması ve zamansal izleme verilerinin elde edilmesi gerekmektedir.

Dünyada ve ülkemizde tehlike oluşturan ağır metallerin neden olduğu toprak kirliliğini en aza indirmek için acil önlemler alınmalıdır. Kirli toprakta sağlıklı yetişen bitkisel ürünler insan ve hayvan hayatını doğrudan olumsuz etkilemekte ve ağır metal toprak kirliliği doğadan yok edilememektedir.

Ağır metaller küresel kirlilik faktörleri olarak insan ve tüm canlı yaşamında tehlike ve risk oluşturmaktadır. Maruz kalınan doz, genetik, kişinin bağışıklık direnci ve genel sağlık hali, yaş, beslenme düzeyi gibi faktörlere bağlı olarak insanlarda en başta kanser olmak üzere çeşitli hastalıklara sebep olmaktadır. Bu nedenle üretim, depolama, ambalajlama, muhafaza ve tüketim gibi aşamalarda her türlü ağır metalin bulaşma yollarının ve önleme çarelerinin araştırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Schürmann, G., (1998). "Ecotoxicology, Ecological Fundamentals, Chemical Exposure, and Biological Effects", John Wiley & Sons, Inc. and Spektrum Akademischer Verlag: 900–910
- [2] Seaward, M.R.D. ve Richardson, D.H.S., (1989). "Atmospheric Sources of Metal Pollution and Effects on Vegetation", Shaw, A.J.: 75–91.
- [3] Roderer, G., (1984). "On the Toxic Effects of Tetraethyl Lead and Its Derivatives on the Chrysophyte *Poteriochromonas Malhamensis*.", *Env. Exp. Bot.*: 17–30.
- [4] Onar, A.H. ve Temizer, A., (1987). "Çevre Kirliliğinin Etkisinin Ölçüsü Olarak Cd ve Pb Derişimlerinin İdrarda Tayini", *Doğa Türk Müh. ve Çevre Dergisi*. 11(2): 254–267.
- [5] Kovacs, M., Opanszky, I., Klincsek, P., ve Podani, J., (1982). "The Leaves of City Trees as Accumulation Indicators", *Tasks Veg. Scie*. 7: 149–153.
- [6] Rappaport, B.D., Matrens, D.C., Reneau, P.B. ve Simpson, T..W., (1987). "Metal Accumulation in Corn and Barley Grown on a Sludge Amended Typic Ochragualf", *J. Environ. Qual*. 16: 26–33.
- [7] Özörgücü, B. ve Türkan, İ., (1985). "İzmir İli Çevre Yolları Kenarında Yetişen Tütün (*Nicotina tabaccum L.*)'lerde Kurşun Kirlenmesinin Araştırılması.", *Milli Tütün Komitesi–Bitkisel Araştırma Alt Komitesi 5. Toplantısı Bildirileri*.: 67–75.
- [8] Öztürk, B. ve Türkan, İ., (1985). "Kurşun Kirlenmesi ve Bitkiler", *Tabiat ve İnsan Dergisi*, 16(3): 32–35.
- [9] Türkan, İ., (1982). İzmir İli Merkezi ve Çevre Karayollarında Yetişen Bitkilerde Kurşun Kirlenmesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [10] Karademir, M., (1992). Ankara'nın Bazı Kavşaklarında Yetişen Çim Bitkilerinde Egzos Gazlarından Gelen Ağır Metal Birikimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [11] Alexander P.D., Alloway B.J. ve Dourado A.M., (2006). "Genotypic Variations in the Accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn Exhibited by Six Commonly Grown Vegetables", *Environmental Pollution* 144: 736–745.
- [12] Mohamed A.E., Rashed M.N., ve Mofty A., (2003). "Assessment of Essential and Toxic Elements in Some Kinds of Vegetables", *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55: 251–260.
- [13] Türkiye İstatistik Kurumu, <http://tuikapp.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>, 11 Mart 2013.
- [14] Marcussen, H., Joergnesen, K., Holm, P.E., Brocca, D., Simmons, R.W., ve Dalsgaard, A., (2008). "Element Content and Food Safety of Water Spinach (*Ipomea Aquatica* Forssk.) Cultivated with Wastewater in Hanoi", Vietnam. *Environ. Monit. Assess.* 139: 77–91.
- [15] Aehle, E., Raynaud–Le Grandic, S., Ralainirina, R., Baltora–Rosset, S., Mesnard, F., Prouillet, C., Maziere, J. ve Flinaux, M., (2004). "Development and Evaluation of an Enriched Natural Antioxidant Preparation Obtained from Aqueous Spinach (*Spinacia Oleracea*) Extracts by an Adsorption Procedure", *Food Chem.* 86: 579–585.
- [16] Demirezen D. ve Aksoy A., (2006). "Heavy Metal Levels in Vegetables in Turkey within Safe Limits for Cu, Zn, Ni and Exceeded for Cd and Pb", *Journal of Food Quality* 29: 252–265.
- [17] Stalikas C.D., Mantalovas A.C. ve Pilidis G.A., (1997). "Multielement Concentrations in Vegetable Species Grown in Two Typical Agricultural Areas of Greece", *The Science of the Total Environment* 206: 17–24.
- [18] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., (2006). "Metallerin Çevresel Etkileri–I.", http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 11 Mart 2013.
- [19] Gür, N., Topdemir, A., Munzuroğlu, Ö. ve Çobanoğlu, D., (2004). "Ağır Metal İyonlarının *Clivia* sp. Bitkisi Polenlerinin Çimlenmesi ve Tüp Büyümesi Üzerine Etkileri", *Fırat Üniversitesi Fen ve Matematik Bilimleri Dergisi*, 16(2): 177–182.
- [20] Alfrey, A.C., (1994). "Aluminum Intoxication in Renal Failure a Historic Overview", In M. Nicolini, P. F. Zatta, & B. Corain (Eds.), *Aluminium in Chemistry Biology and Medicine*, *Life Chemistry Reports*, 11/2: 197–205.
- [21] Beliles, R. V., (1975). *Metals, in Toxicology, The Basic Science of Poisons.* L.J. Casarett & J. Ditil (Editors) Macmillan Publ. Co, Inc., New York, USA.
- [22] Demirci, M., (2007). *Beslenme, Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ.*
- [23] Kaçar, B. ve Katkat, V., (2006). *Bitki Besleme, Nobel Yayın No:849.*
- [24] Anon., 2008. "Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri.", <http://www.doktorre.net/forum/arsiv-konu-18053.0-agir-metallerin-insan-sagligina-etkiler.html>, 11 Mart 2003.

- [25] Sossé, B.A., Genet, P., Dunand-Vinit, F., Toussaint, L.M., Epron, D ve Badot, P.M., (2004). "Effect of Copper on Growth in Cucumber Plants (*Cucumis Sativus*) and Its Relationships with Carbonhydrate Accumulation and Changes in Ion Contents.", *Plant Science* 166: 1213–1218.
- [26] Dunand, V.F., Epron, D., Sossé, A.B. ve Badot, P.M., (2002). "Effects of Copper on Growth and Photosynthesis of Mature and Expanding Leaves in Cucumber Plants", *Plant Science* 163: 53–58.
- [27] Xu, J., Yang, L., Wang, Z., Dong, G., Huang, J ve Wang, Y., (2006). "Toxicity of Copper on Rice Growth and Accumulation of Copper in Rice Grain in Copper Contaminated Soil", *Chemosphere* 62: 602–607.
- [28] Sönmez, S., Kaplan, M., Sönmez, N.K., Kaya, H ve Uz, İ., (2006). "High Level of Copper Application to Soil and Leaves Reduce the Growth and Yield of Tomato Plants", *Sci. Agric.(Piracicaba, Braz.)*, 63(3): 213–218.
- [29] Sönmez, S., Kaplan, M., Sönmez, N.K ve Kaya, H., (2006). "Topraktan Yapılan Bakır Uygulamalarının Toprak pH'sı ve Bitki Besin Maddesi İçerikleri Üzerine Etkisi", *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19(1): 151–158.
- [30] HIŞIL. Y., (1987). Gıda Maddelerinde Kimyasal Kontaminantların Saptanması, TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, İzmir İl Kontrol Lab. Md. Genel Yayın No: 103.
- [31] El Nabavv, A., Heinzow, B. ve Kruse, H., (1987). "As, Cd, Pb, Hg and Zn in Fish from Alexandria Region", *Egypt. Bull. Environ, Contam. Toxicol.* 39: 889–897.
- [32] Yiğit, V., Teke, I., Yazar, O., Bozkurt, E., Ceritoğlu, A., Nas, C., Saygı, G. ve Gergin, Y. (1979). Bazı Gıda Maddelerinde Kimyasal Kontaminantlar (Ağır Metaller) Üzerinde Araştırmalar, TÜBİTAK, MBEAE, Beslenme ve Gıda Tekn. Ünitesi, Yayın No: 37.
- [33] Marcovecchio, . E., Moreno, V.J. ve Perez, A.. (1988). "Determination of Heavy Metal Concentrations in Biota of Bahia Blanca, Argentina", *The Science of the Environment*, 75: 181–190.
- [34] Ntow, W.J. ve Khvvaaja, M.A., (1989). "Mercury Pollution in Ghana (West Africa) Coastal Commercial Fish", *Environniental Technology Letters* 10: 109–116.
- [35] Barak, N.A.E. ve Mason. C.F., (1990). "Mercury, Cadmium and Lead in Eels and Roach: The Effects of Size, Season and Locality on Metal Concentrations in Liver", *Science of The Total Environment* 92: 249–256.
- [36] Cuvın-Aralar, L.A. (1990). "Mercury Levels in the Sediment, Water and Selected Fishes of Laguna Lake, The Philippines", *Aquaculture* 84: 277–288.
- [37] Şanlı, Y., Yavuz, H., Demet, Ö., Bilgili, A., Doğan, A., Akar, F. ve Liman, B.C. (1990). "Buldan Baraj Suyunun Doğal Kalitesi ve Buradan Avlanan Sazan Balığı Örneklerinde Bazı Ağır Metal Artıkları Üzerinde Araştırmalar", *A.Ü. Vet. Fak. Derg.* 37: 56–73.

- [38] Topçuoğlu, S., Erentürk, N., Saygı, N., Kut, D., Esen, N., Başsarı, A. ve Seddigh. E., (1990). "Trace Metal Levels of Fish from the Marmara and Black Sea", *Toxic. Environ. Chem.* 29: 95–99.
- [39] Vural, H., (1993). "Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler", *Çevre Dergisi* 8: 3–8.
- [40] Tunçok, Y., (2008). İçme Suyunda Ağır Metaller ve İnsan Sağlığına Etkileri., DEÜTF Farmakoloji Anabilim Dalı Klinik Toksikoloji B.D. İlaç ve Zehir Danışma Merkezi İzmir, http://izmir.kalder.org/Yesim_Tuncok.pdf , 11 Mart 2013.
- [41] Anonymous, (1989). Mercury–Environmental Aspects, Environmental Health Criteria, No: 86 (United Nations Environment Programme, International Labour Organisation, WHO).
- [42] Güneş, H.İ. (1984). İzmir Körfezi Deniz Suyunda ve Su Ürünlerinde Ağır Metal Kontaminasyonunun (Hg, Pb, Cd, As, Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) Araştırılması, TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, İzmir Gıda Kontrol ve Araştırma Enst. Md. Genel Yayın No: 130.
- [43] Elmad, A. ve König, J., (1990). "Quecksilber", *Verbraucherdienst* 35: 8–14.
- [44] Rout, G.R. ve Das, P., (2003). "Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism: I. Zinc", *Agronomie* 23: 3–11.
- [45] El-Ghamery, A.A., El-Kholy, M.A ve El-Yousser, A., (2003). "Evaluation of Cytological Effects of Zn⁺² in Relation to Germination and Root Growth of *Nigella Sativa* L. and *Triticum Aestivum* L.", *Mutation Research* 537: 29–41.
- [46] Van Assche, F.V. ve Clijsters, H., (1990). "Effects of Metals on Enzyme Activity in Plants.", *Plant Cell Environ.* 13: 95–206.
- [47] Vaillant, N., Monnet, F., Hitmi, A., Sallanon, H. ve Coudret, A., (2005). "Comparative Study of Responses in Four *Datura* Species to a Zinc Stress", *Chemosphere* 59: 1005–1013.
- [48] Yağmur, B., Hakerlerler, H. ve Kılınc, R., (2003). "Gübreler ve İnsan Sağlığı", *Çiftçi Dergisi* Sayı:2
- [49] Waisberg, M., Joseph, P., ve Hale, B., (2003). "Molecular and Cellular Mechanism of Cadmium Carcinogenesis", *Toxicology* 192 (2-3): 95-117.
- [50] Watson, D., (2001). *Food Chemical Safety*, Boca Raton. CRC Pres/Woodhead Pub.: 151–165.
- [51] Abu-Hilal, A.H. ve Badran, M.M., (1990). "Effect of Pollution Sources on Metal Concentration in Sediment Cores from the Gulf of Aqaba (Red Sea)", *Marine Pollution Bulletin.* 21: 190–197.
- [52] El Nabavvi, A., Heinzow, B. Ve Kruse, H. (1987). "As, Cd, Cu, Pb, Hg and Zn in Fish from Alexandria Region", *Egypt. Bull. Environ, Contam. Toxicol.* 39: 889–897.

- [53] Mc Kenna, I.M., Chaney, R.L. ve Williams, F.M., (1993). "The Effects of Cadmium and Zinc Interactions on the Accumulation and Tissue Distribution of Zinc and Cadmium in Lettuce and Spinach", *Environmental pollution* 79 (2): 113–120.
- [54] Concon, J.M., (1988). *Contaminants and Additives*, Marcel Dekker, Inc., New York. *Food Toxicology*.
- [55] Bellies, R. V. (1997). *Metals in Toxicology, The Basic Science of Poisons*. L.J. Casarett & .1. Dittel (Eds.V Macmillan Publ. Co, Inc.), New York.
- [56] Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M. ve Kaptan, H., (1995). *Toprak Bilimi, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fak. Genel Yayın No: 73 Ders Kitapları Yayın No:16, ADANA*.
- [57] Haktanır, K., (1987). *Çevre Kirliliği, A.Ü. Ziraat Fakültesi Ders Notu, Teksir No:140*.
- [58] Sheoran, I.S., Singal, H.R. ve Singh, R., (1990). "Effect of Cadmium and Nickel on Photosynthesis and Enzymes of the Photosynthetic Carbon Reduction Cycle in Pigeon Pea (*Cajanus cajan* L.)", *Photosynthesis Research* 23: 345–351.
- [59] Zengin, K.F. ve Munzuroğlu, Ö., (2005). "Fasulye Fidelerinin (*Phaseolus vulgaris* L.Strike) Klorofil ve Karotenoid Miktarı Üzerine Bazı Ağır Metallerin Etkileri", *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 17(1): 164–172.
- [60] Gouia, H., Gorbel, M.H. ve Meyer, C., (2000). "Effects of Cadmium on Activity of Nitrate Reductase and on Other Enzymes of the Nitrate Assimilation Pathway in *Bea*.", *Plant Physiol. Biochem.* 38: 629–638.
- [61] Salt, D., Price, R., Pickering, I. ve Raskin, I., (1995). "Mechanisms of Cadmium Mobility and Accumulation in Indian Mustard", *Plant Physiol.* 109: 1427–1433.
- [62] Wagner, G.J., (1993). "Accumulation of Cadmium in Crop Plants and Its Consequences to Human Health", *Adv. Agron.* 51: 173–205.
- [63] Bhattacharya, M. ve Chaudhuri, M.A., (1995). "Heavy Metal Stress–induced Damages in *Vigna* Seedlings and Possible Involvement of Phytochelaton–like Substances in Mitigation of Heavy Metal Stress", *Indian J.Env. Bull.* 33: 236–238.
- [64] Sanita Di Toppi, L. ve Gabbrielli, R., (1999). "Response to Cadmium in Higher Plants", *Environ. Exp. Bot.* 41: 105–130.
- [65] Sgherri, C., Quartacci, M.F., Izzo, R. ve Navari–Izzo, F., (2002). "Relation Between Lipoic Acid and Cell Redox Status in Wheat Grown in Excess Copper", *Plant Physiol. Biochem.* 40: 591–597.
- [66] Boussama, N., Ouariti, O., Suzuki, A. ve Ghorbal, M.H., (1999). "Cd–Stress on Nitrogen Assimilation", *J. Plant Physiol.* 155: 310–317.
- [67] Lee, S.M. ve Leustek, T., (1999). "The Effect of Cadmium on Sulphate Assimilation Enzymes in *Brassica juncea*", *Plant Sci.* 141: 201–207.

- [68] Astolfi, S., Zuchi, S. ve Passera, C., (2004). "Role of Sulphur Availability on Cadmium-induced Changes of Nitrogen and Sulphur Metabolism in Maize (*Zeamays L.*) Leaves. J.", *Plant Physiol. Jul* 161 (7): 795–802.
- [69] Foyer, C.H., Lopez-Delgado, H., Dat, J.F. ve Scott, I.M., (1997). "Hydrogen Peroxide- and Glutathione-Associated Mechanism of Acclimatory Stress Tolerance and Signalling", *Physiol. Plant.* 100: 241–254.
- [70] Montillet, J.L., Cacas, J.L., Garnier, L., Montane, M.H., Douki, T., Bessoule, J.J., Polkowska-Kowalczyk, L., Maciejewska, U., Agnel, J.P., Vial, A. ve Triantaphylides, C., (2004). "The Upstreamoxylipin Profile of *Arabidopsis Thaliana*: a Tool to Scan for Oxidative Stress", *Plant J.* 40: 439–451.
- [71] Tiryakioglu, M., Eker, S., Özkutlu, F., Husted, S. ve Çakmak, I., (2006). "Antioxidant Defense System and Cadmium Uptake in Barley Genotypes Differing in Cadmium Tolerance", *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 20: 181–189.
- [72] Sharma, S.S. ve Dietz, K.J., (2009). "The Relationship Between Metal Toxicity and Cellular Redox Imbalance", *Trends Plant Sci.* 14: 43–50.
- [73] Davis, R.D. ve Calton-Smith, C., (1980). *Crops as Indicators of the Significance of Contamination of Soil by Heavy Metals.*, WRC, Stevenage.
- [74] Shariati, M. ve S. Farshi, (1997). "Heavy Metal Accumulation in South Tehran Vegetable Crops", *J. Soil and Water* 5: 3-4.
- [75] Umar, S.I., Diva, N.A., ve Qbal, M., (2008). "Potassium Nutrition Reduces Cadmium Accumulation and Oxidative Burst in Mustard (*Brassica Campestris L.*)", *Research Findings: e-ifc No.* 16, June.
- [76] Yost, K.J. ve Miles, L.J., (1979). "Environmental Health Assessment for Cadmium: a Systems Approach", *Journal of Environmental Science and Health A* 14: 285–311.
- [77] Kabata-Pendias, A. ve Pendias, H., (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*, 2nd edition, CRC press, Florida.
- [78] Gu, J.G. ve Zhou, Q.X., (2002). "Cleaning up Through Phytoremediation: a Review of Cd Contaminated Soils", *Ecological Science* 21(4): 352–356.
- [79] Hassan, M.J., Wang, F., Ali, S. ve Zhang, G., (2005). "Toxic Effects of Cadmium on Rice as Affected by Nitrogen Fertilizer Form", *Plant Soil* 277: 845–856.
- [80] Alloway, B. J., (1995). *Heavy Metals in Soils*, B. J. (2.ed.) Blackie, London: 122–152.
- [81] Ryan, J.A., Pahren, H.R. ve Lucas, J.B., (1982). "Controlling Cadmium in the Human Chain: Review and Rationale Based on Health Effects", *Environ. Res.* 28 (2): 251–302.
- [82] Grant, C.A., Buckley, W.T., Bailey, L.D. ve Selles, F., (1998). "Cadmium Accumulation in Crops", *Can. J. Plant Sci.* 78: 1–17.

- [83] Zurera, G., Estrada, B., Rincon, F. ve Pozo, R., (1987). "Lead and Cadmium Contamination Levels in Edible Vegetables", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 38: 805–812.
- [84] Michalska, M. ve Asp, H., (2001). "Influence of Lead and Cadmium on Growth, Heavy Metal Uptake and Nutrient Concentration of Three Lettuce Cultivars Grown in Hydroponic Culture", *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32 (3&4): 571–583.
- [85] Chunilall, V., Kidness, A. ve Jonnalagadda, S.B., (2004). "Heavy Metal Uptake by Spinach Leaves Grown on Contaminated Soils with Lead, Mercury, Cadmium, and Nickel", *Journal of Environmental Science and Health. Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* B39, No. 3: 473–481.
- [86] Farooq, M., Anwar, F. ve Rashid U., (2008). "Appraisal of Heavy Metal Contents in Different Vegetables Grown in the Vicinity of Industrial Area", *Pak.J. Bot.*, 40 (5): 2099–2106.
- [87] Sidhu, V.P.S. ve Khurana, M.P.S., (2010). "Effect of Cadmium Contaminated Soils on Dry Matter Yield and Mineral Composition of Raya (*Brassica Juncea*) and Spinach (*Spinacia Oleracea*)", *Acta Agronomica Hungarica*, 58(4): 407–417.
- [88] Sani, H.A., Tsafe, A.I., Bagudo, B.U. ve Itodo, A.U., (2011). "Toxic Metal Uptake by Spinach (*Spinacia Oleracea* L.) and Lettuce (*Lactuca Sativa*) Cultivated in Sokoto: A Comparative Study", *Pakistan Journal of Nutrition*, 10 (6): 572–576.
- [89] Reeves, R.D. ve Baker, A.J.M., (2000). "Metal Accumulating Plants - Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment", New York: John Wiley & Sons Inc.: 193–229.
- [90] Broadley, M.R., Willey, N.J., Wilkins, J.C., Baker, A.J.M., Mead, A., White, P.J., (2001). "Phylogenetic Variation in Heavy Metal Accumulation in Angiosperms", *New Phytol.* 152: 9–27.
- [91] Verbruggen, N., Hermans, C., Schat, H., (2009). "Mechanisms to Cope with Arsenic or Cadmium Excess in Plants", *Curr Opin Plant Biol.* 12: 364–372.
- [92] Shariati, M. ve Farshi, S., (1997). "Heavy Metal Accumulation in South Tehran Vegetable Crops", *J. Soil and Water*: 5–3.
- [93] Wenzel, W. ve Jackwer, F., (1999). "Accumulation of Heavy Metals in Plants Grown on Mineralized Solids of the Austrian Alps", *Environ. Poll.* 104: 145–155.
- [94] Salaskar, D., Shrivastava, M. ve Kale, S.P., (2011). "Bioremediation Potential of Spinach (*Spinacia Oleracea* L.) for Decontamination of Cadmium in Soil", *Current Science* 101: 10.
- [95] Ismail, B.S., Farihah, K. ve Khairiah, J., (2005). "Bioaccumulation of Heavy Metals in Vegetables from Selected Agricultural Areas", *B. Environ. Contam.Tox.* 74: 320–327.

- [96] Kirkham, M.B., (2006). "Cadmium in Plants on Polluted Soils: Effects of Soil Factors, Hyperaccumulation, and Amendments", *Geoderma* 137: 19–32.
- [97] Lehoczky, E., Szabo, L. ve Horvath, SZ., (1998). "Cadmium Uptake by Lettuce in Different Soils", *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29 (11–4): 1903–1912.
- [98] Moustakas, N.K., (2001). "Cadmium Accumulation and Its Effect on Yield of Lettuce, Radish and Cucumber.", *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 32 (11&12): 1793-1802.
- [99] Weggler–Beaton, K., Mclaughlin, M. ve Graham, R., (2000). "Salinity Increases Cadmium Uptake by Wheat and Swiss Chard from Soil Amended with Biosolids", *Australian Journal of Soil Research* 38(1): 37– 45.
- [100] Özkutlu, F., (2004). Makarnalık Buğdayda Kadmiyum Alımı ve Birikimi Üzerine Tuzluluğun ve Çinko Beslenmesine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [101] Hafsi, C., Romero, M.C., Abdelly, C. ve Sandalio, L.M., (2011). "Antioxidative Response of *Hordeum Maritimum* L. to Potassium Deficiency", *Acta Physiol Plant* (2011) 33: 193–202.
- [102] Sanita Di Toppi, L. ve Gabbrielli, R., (1999). "Response to Cadmium in Higher Plants", *Environ. Exp. Bot.* 41: 105–130.
- [103] Hışıl, Y., (1987). Gıda Maddelerinde Kimyasal Kontaminantların Saptanması, TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, İzmir İl Kontrol Lab. Md. Genel Yayın No: 103.
- [104] Jasiewicz, C., (1993). "Pollution of Vegetables with Heavy Metals", *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej im Hugona Kollataja w Krokowie, Rolnictwo*, 30: 129–143.
- [105] Spierenburg, T.J., Graff, O.J., Baars, A J., Brus, D.H.J., Tielen, M.J.M. ve Arts. B.J., (1988). "Cadmium, Zinc, Lead and Copper in Livers and Kidneys of Cattles in Neighbourhood of Zinc Refineries.", *Environmental Monitoring and Assesment*: 449–452.
- [106] Dürüst, N., Dürüst, Y., Tuğrul, D. ve Zengin, M., (2004). "Heavy Metal Contents of *Pinus Radiata* Trees of İzmit (Turkey).", *Asian Journal of Chemistry*, 16/2: 1129–1134.
- [107] Varma, S. ve Dubey, R.S., (2003). "Lead Toxicity Induces Lipid Peroxidation and Alters the Activities of Antioxidant Enzymes in Growing Rice Plants.", *Plant Sci.* 164: 645–655.
- [108] Paschke, M.W., Valdecantos, A. ve Redente, E.F., (2005). "Manganese Toxicity Thresholds for Restoration Grass Species", *Environmental Pollution* 135: 313–322.
- [109] Pinto, A.P., Mota, A.M., De Varennes, A. ve Pinto, F.C., (2004). "Influence of Organic Matter on the Uptake of Cadmium, Zinc, Copper, and Iron by Sorghum Plants", *Sci Total Environ.* 326: 239–274.

- [110] Erkmen, G., Orak, H. ve Satiroglu, S., (1990). "Nitrate and Nitrite Content of Fresh Vegetables of Turkish Origin", Doğa-Tr. J. of Chemistry 14: 196–200.
- [111] Kieffer, F., (1991). "Metal as Essential Trace Elements for Plants, Animals, and Humans, in Metals and Their Compounds in the Environment (E. Merian, ed.)", VCH Publishers Inc.: 481–490.
- [112] NMKL (Nordic Committee on Food Analysis) No: 186, 2007.
- [113] Speedwave™MWS–3⁺ Temassız Sıcaklık ve Basınç Ölçüm Sistemine Sahip Mikrodalga Parçalama Sistemi Kullanma Talimatı –BERGHOF.
- [114] Agilent 7500 Series ICP–MS ChemStation(G1834B) Operator's Manual 2007.
- [115] Agilent 7500 Series ICP–MS Tuning and Application Handbook 2007.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Medet ZOR
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.05.1980 / Ordu
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : medetzor@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	İstanbul Üniversitesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü	Kimyager
2007	Jandarma Kriminal Daire Başkanlığı	Narkotik Analiz Uzmanı
2007	Ateşoğlu Süt Ürünleri A.Ş.	Kimyager
2006	Deva İlaç San. A.Ş.	Kimyager