

**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TÜRKİYE’NİN FARKLI BÖLGELERİNDEN
TOPLANAN SÜT ÖRNEKLERİNDE BAZI METAL
DÜZEYLERİ**

Erdim Ozan ÇAKIR

**FARMAKOLOJİ VE TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ender YARSAN**

2009- ANKARA

İÇİNDEKİLER

Kabul ve Onay	ii
İçindekiler	iii
Önsöz	iv
Simgeler ve Kısaltmalar	v
Şekiller	vi
Çizelgeler	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Sütün Tanımı ve Beslenmedeki Önemi	1
1.2. Sütün Bileşimi	2
1.3. Metaller Hakkında Genel Bilgiler	4
1.3.1. Kurşun	4
1.3.2. Kadmiyum	7
1.3.1. Demir	9
1.3.1. Bakır	11
1.3.1. Çinko	12
1.4. Ağır Metaller ve Çevre Kirliliği	13
1.5. Ağır Metaller ve Gıda	14
1.6. Süt ve Süt Ürünlerinde Ağır Metaller	15
2. GEREÇ VE YÖNTEM	17
2.1. Gereç	17
2.2. Kullanılan Malzemeler	17
2.3. Yöntem	18
2.3.1. Süt Örneklerinin Hazırlanması	18
2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	20
2.3.3. Mutlak Geri Kazanım	24
2.4. İstatistik Hesaplamalar	24
3. BULGULAR	25
4. TARTIŞMA	43
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	50
ÖZET	52
SUMMARY	53
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	58

ÖNSÖZ

Süt, geniş anlamda bütün memeli hayvanların yavrulamalarından sonra meme bezlerinde oluşturdıkları biyolojik salgı olarak tanımlanır. Süte geçen doğal nitelikte bitki kaynaklı zehirli maddeler, mikotoksinler, pestisidler, metaller, çevre kirleticileri ve veteriner ilaçları süt ve süt ürünlerinin halk sağlığı yönünden tehlikeli olmasına yol açarlar. Ağır metaller, gıda maddelerinin yapısına toprak, gübreleme, sulama, ilaçlama ve benzer çevresel faktörlerle alınabildiği gibi, gıda maddelerinin imalatı ve depolanması sırasında temas ettiği makine, ekipman veya paketleme materyallerinden de bulaşabilmektedir.

Süt ve ürünlerinde bulunma olasılığı yüksek olan ve tüketici tarafından fazla bilinmeyen sağlığa zararlı kalıntı maddeler, toplum sağlığı açısından büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu araştırmada, Türkiye'nin farklı bölgelerinden (Marmara, Karadeniz, İç Anadolu, Doğu Anadolu, Akdeniz ve Ege) temin edilen çiğ inek sütlerinde incelemeler yapılmış, kimyasal özelliklerine bağlı olarak genellikle sütün yapısında bulunan Fe, Cu, Zn yanında sütte bulunması muhtemel Pb ve Cd düzeylerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmamın seçilmesi ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın danışman hocam Prof. Dr. Ender YARSAN'a, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı Başkanı ve Tez İzleme Komitesi Üyesi Prof. Dr. Sezai KAYA'ya, yine Tez İzleme Komitesi üyesi Prof. Dr. Belgin SARIMEHMETOĞLU'na, sevgili eşim Dr. Vet. Hekim Sibel ÇAKIR'a, çalışmalarımı Etlik Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü Biyokimya Laboratuvarında yapabilmem için olanak sağlayan Enstitü Müdürü Dr. Vet. Hekim Nahit YAZICIOĞLU'na, çalışmalar sırasında yardımcı olan Vet. Hekim Gizem Işıl BEKTAŞ'a, doktora eğitimime destek olan ve bugünlere gelmemde maddi ve manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan çok sevdiğim annem ve babam'a sonsuz teşekkür ederim.

SİMGELER ve KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Atomic Absorption Spectrometry)
AOAC	Analitik Topluluklar Derneği (Association of Analytical Communities)
CAC	Kodeks Alimentarius Komisyonu
Cd	Kadmiyum
Cu	Bakır
FL-AAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Flame Atomic Absorption Spectrometry)
Fe	Demir
g	Gram
GF-AAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)
JECFA	Gıda Tarım Örgütü/ Dünya Sağlık Örgütü Ekspertler Komitesi
kg	Kilogram
L	Litre
LOD	Tespit edilebilme sınırı (Limit of detection)
M	Molar
µg	Mikrogram
mg	Miligram
ml	Mililitre
µl	Mikrolitre
N	Normal
nm	Nanometre
Pb	Kurşun
°C	Santigrat derece (Celsius)
ppb	Part per billion (Milyarda bir)
ppm	Part per million (Milyonda bir)
s	Saniye
SD	Standart sapma (Standard deviation)
TKB	Tarım ve Köyişleri Bakanlığı
%	Yüzde işareti
Zn	Çinko

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. AAS'nin çalışma prensibi	21
Şekil 3.1. Kurşun için kalibrasyon eğrisi	25
Şekil 3.2. Kadmiyum için kalibrasyon eğrisi	26
Şekil 3.3. Demir için kalibrasyon eğrisi	26
Şekil 3.4. Bakır için kalibrasyon eğrisi	27
Şekil 3.5. Çinko için kalibrasyon eğrisi	27
Şekil 3.6. Kurşun yönünden 1, 2, 3 ve 4 dönemlerde tespit edilen ortalama değerler	39
Şekil 3.7. Kadmiyum yönünden 1, 2, 3 ve 4 dönemlerde tespit edilen ortalama değerler	39
Şekil 3.8. Demir yönünden 1, 2, 3 ve 4 dönemlerde tespit edilen ortalama değerler	40
Şekil 3.9. Bakır yönünden 1, 2, 3 ve 4 dönemlerde tespit edilen ortalama değerler	40
Şekil 3.10. Çinko yönünden 1, 2, 3 ve 4 dönemlerde tespit edilen ortalama değerler	41
Şekil 3.11. Dört döneme göre Pb ve Cd ortalama düzeylerinin değişim grafiği	41
Şekil 3.12. Dört döneme göre Fe, Cu ve Zd ortalama düzeylerinin değişim grafiği	42

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1. Sütün bileşimi	3
Çizelge 1.2. İnek sütünde bulunan iz elementler	3
Çizelge 1.3. Bazı ülkelerdeki sütte kabul edilebilir kurşun düzeyleri	6
Çizelge 1.4. Bazı ülkelerdeki sütte kabul edilebilir kadmiyum düzeyleri	9
Çizelge 2.1. Süt numunelerinin toplandığı dönemler	17
Çizelge 2.2. Çalışma kapsamında kullanılan maddeler	18
Çizelge 2.3. Mikrodalga fırın parametreleri	19
Çizelge 2.4. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre için analiz parametreleri	22
Çizelge 2.5. Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometre için analiz parametreleri	22
Çizelge 2.6. Kurşun elementi için sıcaklık programı	22
Çizelge 2.7. Kadmiyum elementi için sıcaklık programı	22
Çizelge 2.8. Elementlerin kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart çözelti konsantrasyonları	23
Çizelge 3.1. Metallerin geri kazanım oranları	28
Çizelge 3.2. Birinci dönem (kış) numunelerinde tespit edilen metallerin bölgelere göre düzeyleri	29
Çizelge 3.3. İkinci dönem (ilkbahar) numunelerinde tespit edilen metallerin bölgelere göre düzeyleri	31
Çizelge 3.4. Üçüncü dönem (yaz) numunelerinde tespit edilen metallerin bölgelere göre düzeyleri	33
Çizelge 3.5. Dördüncü dönem (sonbahar) numunelerinde tespit edilen metallerin bölgelere göre düzeyleri	34
Çizelge 3.6. Bölgelere göre 4 döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Pb düzeyleri	35
Çizelge 3.7. Bölgelere göre 4 döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Cd düzeyleri	35
Çizelge 3.8. Bölgelere göre 4 döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Fe düzeyleri	36
Çizelge 3.9. Bölgelere göre 4 döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Cu düzeyleri	36
Çizelge 3.10. Bölgelere göre 4 döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Zn düzeyleri	37
Çizelge 3.11. Tüm dönemlere ait numunelerdeki tespit edilen metallerin ortalama düzeyleri	38

1. GİRİŞ

Süt, içinde bazı maddelerin koloidal, bazı maddelerin emülsiyon, bazılarının moleküler ve iyon halinde dağılmaları ile oluşmuş polidispers bir sistem durumundadır. Bu şekliyle değerlendirildiğinde bileşimine giren maddelerin birbirinden farklı bulunması sütün birçok özelliğini de tayin eder (Oysun, 1987).

Bugün için endüstrideki hızlı gelişmeye bağlı olarak ortaya çıkan çevre kirliliği, hayvan ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Çevre kirliliğinin olumsuz etkilerinden birisi de insan ve hayvanların solunum ve beslenme yoluyla ağır metallerle maruz kalmasıdır. Besinlerin ağır metallerle bulaşmasının, kazara meydana gelmiş istenmeyen bir durum olduğu kabul edilmektedir (Wogan ve ark, 1985).

1.1. Sütün Tanımı ve Beslenmedeki Önemi

Süt, geniş anlamda bütün memeli hayvanların yavrulamalarından sonra meme bezlerinde oluşturdukları biyolojik salgı olarak tanımlanır (Tekinşen, 2000). Çiğ süt ise, bir veya daha fazla inek, keçi, koyun veya mandanın sağılmasıyla elde edilen, 40 °C'nin üzerinde ısıtılmamış veya eşdeğer etkiye sahip herhangi bir işlem görmemiş kolostrum dışındaki meme bezi salgısıdır (Anon, 2008a).

Süt, bitki ve hayvan kaynaklı çok sayıda gıda maddesi arasında özel bir öneme sahiptir. İnsan ve memeli hayvanlarda ilk yaşam periyodu içinde gerekli olan tek gıda maddesi olma özellikleri vardır (Oysun, 1987). Süt insanların ve genç hayvanların beslenmesinde değerli bir gıdadır. Bunun

biyolojik değeri, içerdği esansiyel amino asitler, yağ, laktoz, önemli mineral maddeler ve vitaminlere dayanmaktadır (Demirci, 1997).

Sütün memeli yavrularının beslenmesinde ve bağışıklığında mükemmel bir besin olduğu kabul edilmektedir. Bu özelliği, özellikle vücudun enerji ihtiyacı, yapısı ve biyokimyasal fonksiyonları için gerekli belli başlı besin unsurlarını, diğer besinlere göre daha yeterli ve dengeli bir şekilde içermesinden kaynaklanır. Sütün özellikle kalsiyum (Ca), fosfor (P), riboflavin, vitamin B₁₂ ve yüksek kaliteli protein içerdği bildirilmiştir (Meyer, 1978; Bylund, 1995).

Sütün besin değeri ve temel gıda olarak kullanımı bileşimine bağlıdır; süt diğer gıdalarda ayrı ayrı bulunan esansiyel besin maddelerinin çoğunu içermektedir. Esansiyel besin maddeleri hayati öneme sahip maddelerdir ve bu maddeler yardımıyla metabolizma faaliyetleri gerçekleşmektedir. Süt, vücudun Ca, P ve A vitamini ihtiyacını karşılayabilecek önemli bir kaynaktır. Bu şekliyle değerlendirildiğinde süt, sadece temel bir gıda maddesi değil aynı zamanda koruyucu bir besindir (Hurley, 2004; Parodi, 2004).

Metabolizmada önemli rol oynayan ve mutlaka dışarıdan alınması gereken vitaminler, sütte farklı düzeylerde bulunur. Bir litre sütle günlük gereksinim duyulan vitamin B₁₂'nin % 113'ü, vitamin B₂'nin %104'ü, vitamin A ve pantotenik asidin yaklaşık %50'si, vitamin D ve B₁'in de yaklaşık %30'u karşılanır. Süt hayvansal besinler içerisinde vitamin C'yi içeren tek besindir. Buna rağmen bir litre sütle vitamin C ihtiyacının ancak % 15'i karşılanır (Tekinşen, 2000).

1.2. Sütün Bileşimi

Sütün bileşimini, başlıca emülsiyon şeklinde yağ globülleri, koloidal

şeklinde dağılmış proteinler ile çözelti şeklinde laktoz ve çözünür proteinler oluşturur. Bu besin unsurlarına ek olarak çeşitli mineral maddeler, vitaminler, enzimler organik bileşikler ve erimiş gazlar da sütün bileşimine girer.

Sütün bileşimi, önemli ölçüde farklılık gösterir. Değişimler başlıca, ineğin fizyolojisi (laktasyon dönemi, gebelik, yaş, meme sağlığı) ile kalıtım ve çevre faktörlerine, bir ölçüde de sağıım sırası, arası ve sonrası işlemlere bağlıdır. Sütün genel birleşimi Çizelge 1.1'de ve inek sütünde bulunan iz elementler Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Sütün Bileşimi (Yetişmeyen, 2000)

Kuru madde % 12.5		Su % 87.5
Yağ	% 3,7	
Protein	% 3,4	
Laktoz	% 4,7	
Kül	% 0,7	

Çizelge 1.2. İnek sütünde bulunan iz elementleri (Yetişmeyen, 2000)

Element çeşidi	Miktarı (µg/L süt)
Alüminyum	460
Arsenik	50
Bakır	100
Bor	270
Brom	600
Çinko	3700
Demir	450
Flor	150
Gümüş	47
İyot	43
Kobalt	0.6
Krom	15
Kurşun	40
Manganez	22
Molibden	73
Nikel	27
Selenyum	40-1270*
Silikon	1430
Stronsiyum	171
Vanadyum	0.092
* Yörenin selenit düzeyine bağlı	

1.3. Metaller Hakkında Genel Bilgiler

1.3.1. Kurşun

Kurşun, (Lat. plumbum) periyodik tablodaki elementlerden biri olup, simgesi Pb ve atom numarası 82 dir. Yumuşak, ağır, zehirleyici ve kolay dövülebilen bir metaldir. Yeni kesildiğinde mavimsi beyazdır, ancak zamanla havada oksitlenmesi sonucu mat gri bir renk alır. Kararlı elementler içinde en yüksek atom numarasına sahip olandır. Elektrik iletkenliği düşüktür. Korozyona dayanıklı olmasından dolayı aşındırıcı sıvıların (sülfürik asit gibi) depolanmasında kullanılır. Az miktarda antimom veya diğer metallerle alaşımlandırılarak sertlik değeri yükseltilebilir (Anon, 2008b).

Kurşun ve ürünlerinin başlıca kullanım alanları (Anon, 2008c).

- Otomotiv ve makine imalat sanayii: Akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretimi,
- İnşaat: Kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi, kurşun yünü yapımında;
- Savunma sanayii: Mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,
- Ambalaj sanayii: Paket mührü kurşunu ve muhtelif ambalaj malzemesi imalatı,
- Matbaacılık: Matbaa harfleri imalatı ve kalıp yapımı,
- Kimya sanayii: Kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, üstübeç, toz kurşun gresi ve kurşun borosilikat üretimi,
- Diğer: Aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşim önleyici bloklar, X-ışınlarından korunma amaçlı araç gereçler, lehim olarak, anot olarak ve av saçması yapımı.

Kurşun vücuda; solunum, sindirim ve deri olmak üzere üç yoldan girer. Solunum yoluyla alınan kurşun, bu yoldaki bütün kısımlardan emilebilir. ve doğrudan dolaşıma geçer. Solunum yolu ile alınımı genelde az bir öneme

sahip olmakla beraber akciğerlerdeki emilim oranı %30 ile % 50 arasındadır. Solunum yolu ile alınan kurşunun emiliminde de partikül büyüklüğü önemli bir etkiye sahiptir. Sindirim yolu ile alınması ile meydana gelen emilimi ise yaşa bağlı olarak değişmekte ve yetişkinlerde bu oran %5 ila %10 arasındayken, gençlerde %40'a çıkmaktadır (Kınık ve ark., 2001). Emilimi genellikle, kurşun bileşiklerinin kimyasal yapılarına dayanmaktadır. Düşük kalsiyumlu ve yüksek D vitaminli bir beslenme durumu emilimi arttırmaktadır. Yüksek fitik asit düzeyleri ise emilimi azaltmaktadır. Çeşitli yollardan vücuda alınan kurşun, emilerek kana ulaşır ve büyük bir kısmı (% 90'dan fazlası) eritrositlerin zarına bağlı, bir kısmı plazmada serbest ve diğer bir kısmı da serum albümine bağlıdır bulunur. Kurşun dağılımı ve birikimi ise iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada; kurşun, retikulo endotelyal sistem (RES) bakımından zengin olan karaciğer, dalak, böbrek ve kemik iliği gibi organ ve dokulara tutunarak kalp, kas, tırnak ve merkezi sinir sistemine geçer. Buralara gevşek bir şekilde bağlanır. Kurşunun toksik etkisi, yumuşak dokularda yayılabilir kurşun ve kurşun içeriklerinin seviyelerine bağlıdır. Burada vücuttaki toplam kurşun miktarının önemi yoktur. Düşük demir ve kalsiyum düzeyleri, kurşunun toksik etkisini, yumuşak dokulardaki yayılabilir kurşun yoğunluğunu arttırarak yükseltmektedir. Ayrıca kurşun plasenta engelini de geçebilmektedir. İkinci aşamada ise, yumuşak dokulardan ayrılan kurşun, kana karışır. Kan kemiklerden geçtikçe, bu maddeler kemiklere bağlanır. Bu durumda kurşun, özellikle kalsiyumun yerini alarak kemiğin gelişme bölgelerinde birikir. Erişkinlerde kurşunun %95'i, çocuklarda ise %74'ü, kemiklerde depolanır. Bünyeye alınan kurşun, öncelikle hemoglobin sentezini ALA-D (*delta-aminolevülinik asit dehidraz*) ve *hem sentetaz* enzimlerini inhibe ederek iki aşamada bloke eder. Anemiye sebep olur. Kurşun doğrudan alyuvarlarda parçalanmaya yol açar (Kaya ve Akar, 1998).

Kurşunun en önemli toksik zararlarından birisi de merkezi sinir sistemi üzerine olan etkisidir. Etkilenme nedeniyle özellikle çocuklarda zihinsel hasarlar, öğrenme yeteneğinde azalma ve davranış bozuklukları görülebilir (Yaşar, 1997).

Kurşun vücuttan çoğunlukla dışkı ve çok yavaş olarak da idrarla atılır. İdrarla atılma oranının % 75–80 kadar olduğu, %8 dolaylarındaki kurşunun ise saç, tırnak ve ter ile atıldığı bildirilmiştir. Bunlara ilaveten kan düzeyi ile orantılı olarak sütle de atıldığı saptanmıştır. (Yaşar, 1997; Şener ve Yıldırım, 2000)

FAO/ WHO eksperler komitesi (JECFA) geçici tolere edilebilir haftalık alım miktarını 25 mg/kg vücut ağırlığı olarak belirlemiştir. Kodeks Alimentarius Komisyonu (CAC) tarafından tavsiye edilen haftalık sınır ise, 0,05 mg/kg vücut ağırlığıdır. JECFA tarafından haftalık tolere edilebilir kurşun alım miktarının 3 mg olduğunu saptamıştır. Değişik analitik veriler dikkate alındığında sütteki normal kurşun miktarlarının 0.01–0.05 mg/kg (ortalama 0.02- 0.03 mg/kg) arasında değiştiği ifade edilebilir. Günde ortalama 1 litre süt tüketildiğinde (ve / veya buna eşit miktarda süt ürünleri), sütün ortalama kurşun içeriği düşünüldüğünde, tolere edilebilir kurşun alınımında sütün etkisi %1'den az olmaktadır.

Avrupa Birliği 1881/2006 EC direktifleri çiğ süt için 0.02 mg/kg düzeyinde sınırlama getirmiştir (Anon, 2006). Bunun yanı sıra diğer bazı ülkelerde, süt için kabul edilebilir limit değerleri Çizelde 1.3'de verilmiştir (Kınık ve ark., 2001).

Çizelde 1.3. Bazı ülkelerdeki sütte kabul edilebilir kurşun düzeyleri

Ülke	Miktar (mg/kg)
Almanya ve Avusturya	0.03
Danimarka	0.02
Hollanda	0.05
Avustralya	0.20
Polonya	0.15

Ülkemizde de 17.05.2008 tarih ve 26879 sayılı resmi gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren “Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ” de çiğ süt, ısıtılmış süt ve süt bazlı

ürünlerin üretiminde kullanılan süt için 0.02 mg/kg düzeyinde sınırlama getirilmiştir (Anon, 2008d). Yetişmeyen (2000) tarafından kurşunun sütteki miktarı 40 µg/l olarak bildirilmiştir.

1.3.2. Kadmiyum

Kadmiyum simgesi Cd ve atom numarası 48'dir. Kadmiyum en çok yer kabuğunda bulunur. Her zaman çinko ile birlikte bulunur. Kadmiyum ayrıca endüstrilerde çinko, kurşun ve bakır ekstraksiyonunun kaçınılmaz yan ürünüdür. Doğaya başlıca toprak yolu ile girmektedir çünkü kadmiyum gübre ve pestisitlerde bulunmaktadır.

Kadmiyumun insanlar tarafından yüksek alımı başlıca gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin gıdalar insan vücudunda kadmiyum yoğunluğunu oldukça arttırabilir. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu bu gıdalara bazı örneklerdendir.

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. Sigara içenlerden elde edilen veriler kadmiyumun sigara dumanı ile emiliminin %25-50'den fazla olduğunu göstermektedir. Sigara içenlerin kanındaki kadmiyum yoğunluğu (0.0025 mg/kg), içmeyenlerinkine göre (0.0009 mg/kg) daha fazladır (Kınık ve ark., 2001).

Yüksek miktarlarda maruz kalmaya ilişkin diğer yaklaşımlar ise; tehlikeli atık bölgelerinde veya kadmiyumu hava ile serbest bırakan fabrikalara yakın yerlerde yaşayan insanlarda ve metal rafinasyon endüstrisinde çalışan insanlarda görülmesi durumudur. 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, organizma için önemli proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır.

Kadmiyum çinko ve bakır arasında güçlü bir ilişki bulunmaktadır. Kadmiyum ve çinkonun, kadmiyum ve diğer metallerin emiliminden sorumlu bir protein olan metallothioneinin aktivitesini engellediği düşünülmektedir. Düşük dozda uzun süreli kadmiyuma maruziyet esansiyel hipertansiyona ve erkeklerde kısırlığa neden olabilir. Ayrıca tubüler proteinüri, glikozüri ve aminoasitüri şeklinde karakterize edilen böbrek yetersizliklerine neden olur. Akut kadmiyum maruziyeti ciddi mide bağırsak yangısı meydana getirir. Kadmiyum zehirliliği kalsiyum metabolizmasını bozar, kemiklerde kalsiyum kaybı, kemik ağrıları, osteomalasi ve osteoporozisler meydana getirir. Solunum yolu ile alınan kadmiyum ise akciğer yetmezliği ve amfizemlere yol açar. Ayrıca mercapto gruplarının özel enzimlerini bloke ederler. Fosfolipidler ve nükleik asitler üzerinde bağlayıcı etkileri vardır. Yüksek dozları mutajenik ve karsinojenik etki yapar (Kınık ve ark., 2001; Kaya ve Akar, 1998).

Japonya’da “Itai Itai hastalığı” diye adlandırılan şiddetli ve acı veren bir hastalığın pirinç tüketimi ve madenlerden yüksek oranda suya bulaşan kadmiyumdan kaynaklandığı saptanmıştır. Bunun yanında “Itai Itai” hastalığına neden olan en önemli faktörler olarak ayrıca protein ve vitamin D eksikliği de sıralanmıştır (Kınık ve ark., 2001).

Kadmiyumun başlıca vücuttan atılım yolu idrardır. Ancak az miktarda da olsa anne sütü, saç, ter ve dışkı ile de atılır. Vücuttaki yarı ömrü 7–30 yıl arasında değişir. Yaşlanma ile vücudun kadmiyum yükü artarken, atılan miktar genellikle değişmez (Kaya ve Akar, 1998).

Gıdalardan gelen kadmiyum toksisitesi nadirdir ve sadece çevresel kirlenmeden sonra veya kadmiyum miktarı yüksek gıdaların kronik alımından sonra meydana gelmektedir.

Normal şartlar altındaki üretim ve imalat aşamalarında süt kadmiyum ile temas etmez. Süte bulaşması süt ineklerinin kadmiyum içeren yemlerle beslenmesi ve sular yolu ile olmaktadır (Kınık ve ark., 2001).

Yemlere bulaşma kaynakları ise lağım pislikleri, çamur ve kadmiyumca zengin fosfatlı gübrelerden olabilmektedir.

JECFA insanların her kg ağırlığı başına haftalık 0.007 mg/kg kadmiyum almasına tolerans tanınmıştır. Öte yandan bazı özel yiyeceklerin alımı ile (örneğin böbrek ve keten tohumu) önerilen değerlerden daha fazla kadmiyum alınabildiği yapılan bir takım çalışmalarda gösterilmiştir. İnek sütünün kadmiyum içeriği 0,0002 mg/kg ile 0,0008 mg/kg (ortalama 0.0005 mg/kg) arasında bulunmaktadır. Bazı ülkeler süt için kendi kabul edilebilir değerlerini tespit etmiştir (Kınık ve ark., 2001). Bu değerler Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4 Bazı ülkelerdeki sütte kabul edilebilir kadmiyum düzeyleri

Ülke	Miktar (mg/kg)
Almanya	0.005
Danimarka	0.01
Hollanda	0.005
Avustralya	0.05
Slovakya	0.01

1.3.3. Demir

Demir, insan beslenmesinde esansiyel olan ve insan vücudunda en bol bulunan iz elementtir. Demir insan fizyolojisinde iki ana role sahiptir.

Hemoglobin ve myoglobin içindeki demir atomları oksijen ile gevşek biçimde bağlanır ve vücut dokularında kaslarında bir oksijen taşıyıcısı olarak rol oynar (Kınık ve ark., 2001).

Demir (II) ve demir(III), sitokromlarda ve tüm hücrelerdeki birçok proteine bağlı olarak bulunur. Demirin iki formu, pek çok maddenin ara metabolizması gibi çeşitli oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarında ve büyük moleküllerin sentezlenmelerinde yer alır. Yetişkin bir erkeğin vücudu 4 g demir içerir ve bu miktar, kadınlarda biraz daha azdır. Kan, hemoglobin yapısında yaklaşık 2,5 g demir içerir. Myoglobin, kan enzimleri ve dokulardaki kana ait olmayan enzimler 0,5 g demir içerir. Kalanı ise (*ferritin* ve *hemoksiderin* gibi) başlıca karaciğerde, dalakta ve kemik iliğinde olmak üzere depolanmış demir şeklinde bulunur (Davidson ve Passmore, 1982).

Sütteki demir başlıca yağ globülü zarına bağlı olarak ve *laktoferritin* bir bileşeni olarak bulunur. Laktoferritin, demiri bağlayıcı niteliği göz önüne alındığında kısmen doymuş yapıda olduğu söylenebilir. Demirin gıda yolu ile günlük alım miktarı 10–15 mg olmalıdır. Normal olarak gıda ile alınan demirin yalnızca 1–1,5 mg'ı emilir. Gıda yolu ile alınan bu demirin kalanı ise dışkı yoluyla kaybedilir. İnsanda demir metabolizması ile günde yaklaşık 1 mg demir kaybedilir. Böylesi demir kayıpları dışkı, idrar ve terleme yolu ile gerçekleşmektedir (Reinhold J.G., 1975).

Demir eksikliği, insanda görülen en yaygın gıdasal eksikliktir. Buna rağmen, belirli bölgelerde demir yüklenmesi ortaya çıkabilir. Süt ve süt ürünleri oransal olarak demirce fakir kaynaklardır. İneklerde sütün demir içeriği yönünden farklılıklar vardır. Sütün normal içeriği yaklaşık 0,2 mg/kg'dır.

Süt ve süt ürünlerinde normal oranda bulunan demir miktarları kalite problemleri yaratmaz. Buna rağmen, daha yüksek miktarlarda demir ile bulaşma, oksidatif aroma kusurlarına neden olabilir. Bu yüzden üretim

işlemleri boyunca ve sütün taşınması sırasında demir bulaşımını en aza indirmek önemlidir (Kınık ve ark., 2001).

1.3.4. Bakır

Bakır, molekül ağırlığı 63,546 olan ve Cu simgesi ile gösterilen bir elementtir. Doğada yaygın halde bulunur. Bakır insan ve hayvan gelişiminde rol oynayan esansiyel elementlerden birisidir. Normal günlük diyetle 2–5 mg düzeyinde alınmaktadır. JECFA, bakır için geçici olarak en yüksek günlük alınabilir miktarı 0.5 mg/kg olarak belirlemiştir (Işık ve ark., 1996). Bakır, tuzlarına nazaran daha az zehirli bir elementtir (Browning, 1969). Bakır tuzları, veteriner hekimlikte sağaltım amacıyla kullanılır. Tarımda ise fungusid, insektisid, emetik, antiseptik ve gübreleme amaçlı kullanılmaktadır. Her ne amaçla kullanılırsa kullanılsın, bunlarla bulaşık olan bitkisel tarım ürünleri ve suların tüketilmesi halinde, zehirlenmeler görülmektedir. Ayrıca gıda sanayinde bakırlı kapların kullanılması ve bu kaplarda tutulan gıdaların tüketilmesi sonucu bazen ölümlerle sonuçlanan zehirlenmeler ortaya çıkmaktadır (Booth ve Mc Donald, 1982; Kaya ve Akar, 1998). Bunların yanı sıra yüksek voltajlı kablolar altında yetişen otların normale göre %40 oranında daha fazla bakır içerdiği belirlenmiştir. Bu durumlarda hayvanlar için yerlerde yetişen otlar büyük bir risk oluşturmaktadır (Şanlı, 1986).

Bakır, vücutta *tyrosinaz*, *katalaz*, *peroksidaz*, *sitokrom oksidaz*, *amin oksidaz*, *ürrikaz* ve bunun gibi birçok enzim için esansiyel bir elementtir. Hemoglobin sentezi için gereklidir. Demirden daha iyi faydalanmayı, demirin serbest hale geçmesini ve demirin kolay emilimini sağlar. Ayrıca merkezi sinir sisteminin düzenli çalışmasına ve myelin tabakası oluşmasına yardımcı olur (Klaassen, 1996; Sevgican, 1977).

Sütte, bakırın yaklaşık %15-50'si yağ globülleriyle birleşmiş durumdadır. Bundan başka, bakırın %35'i de kazeinle birleşmiş durumdadır.

Serum proteinleri ise bakırın yaklaşık %28'ini içerirler. Bakırın sütteki önemi, toksikolojik etkilerinden ziyade, yağ oksidasyonundaki büyük etkisi nedeniyle süt ve süt ürünlerinin tat ve aromasını olumsuz yönde etkilemesi ile ilişkilidir. Bakır, peynirin oluşum ve olgunlaşma aşamalarını da etkileyebilmektedir. İnek sütü zayıf bir bakır kaynağıdır. Bunun nedeni olarak ineklerin birçok elementi tutarak biyolojik aktif bir filtre gibi davranmaları gösterilebilir. İneklerde sütün bakır içeriği değişmekte ve laktasyon dönemi yanında, beslenme şekline de bağlı bulunmaktadır. İnek sütünün normal bakır içeriği laktasyon dönemine göre 0.02 ile 0,2 mg/kg arasındadır (Kınık ve ark., 2001).

1.3.5. Çinko

Çinko, element halinde zehirli değildir. Fakat tuzları ve kirlilik durumunda ortamda bulunan arsenik, kurşun ve kadmiyum gibi metallerle beraber olduğunda toksik etki gösterir. Galvanizli, bakırlı ve plastik borularla kontamine olan sular veya gıdalar çinko yönünden zengindir (Ekin, 1996; Klasseen, 1996).

Çinko, 200'den fazla metalloenzimin kofaktörüdür. Ayrıca hücre bölünmesi ve büyümesinde büyük rolü vardır. Hücre zarı ve organik komponentlerin yapısını stabilize etmesi nedeniyle esansiyel bir elementtir. Bağışıklık sisteminde önemli rolü olan çinko, bütün vücut sıvılarında ve dokularında bulunmaktadır. İnsülin hormonunun da önemli bir elemanıdır. Çinko , vücutta yoğun bir şekilde göz , testisler, karaciğer, pankreas, sperma, kemik ve tüylerde bulunur (Sevgican, 1977; Kirchgessner, 1985; Viarengo, 1985; Ekin, 1996; Işık ve ark., 1996; Klasseen, 1996).

Yetişkinler için günlük alınması önerilen çinko miktarı 15 mg'dır. Günlük alım miktarı 400 mg'ın üzerine çıktığında toksik etki göstermektedir. Süt ve süt ürünlerindeki çinko alım düzeyi için sınırlı sayıda resmi kayıt bulunmaktadır. Örneğin, Yeni Zelanda Gıda ve İçki Yönetmelikleri (1973)

diğer gıda maddelerinde olduğu gibi sütte maksimum izin verilen çinko miktarını 40 mg/kg olarak belirtmektedir. İnek sütünün normal çinko içeriği 2,3 – 5,1 mg/l'dir. Ağız sütünde ise normal süte göre 3 ila 5 kat daha fazla çinko bulunabilmektedir (Kınık ve ark., 2001).

1.4. Ağır Metaller ve evre Kirliliği

evre kirliliği, insanların her türlü aktiviteleri sonucu havada, suda ve toprakta oluşan olumsuz gelişmelerle ekolojik dengenin bozulmasına neden olan ve aynı aktiviteler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede oluşturduğu arzu edilmeyen sonuçlar şeklinde tarif edilmektedir (Kocataş, 1999).

İnsanoğlu var olduğundan beri doğadan çok çeşitli yararlanma yoluna gitmiş ve geçen süre içinde artan bir oranda gelişme kaydetmiştir (Sur ve Köksal, 1998). Doğa insan ilişkileri teknolojinin gelişmesiyle bugün çok ileri bir düzeye ulaşmış olmakla birlikte, bu gelişim doğadaki dengeyi bozmuş ve birtakım sorunları da beraberinde getirmiştir. Dünyada süren hızlı endüstriyel gelişim, kentleşme ve nüfus artışı büyük boyutlara varan bir evre kirliliği yaratmıştır. evre kirlenmesinin sonucu olarak insan ve hayvan sağlığı ciddi bir şekilde tehdit altına alınmıştır (Mert ve ark, 1994). Bu nedenle evre ve sorunları artık uluslar arası düzeyde tartışılmakta ve gerekli önlemlerin alınması için geniş kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır.

Her evre sorununun kökeninde hava, su ve topraktan en az birinin doğal bileşiminin bozularak kirlenmesi yatmaktadır. Özgül ağırlıkları 5 ve bu değerin üzerinde olan metaller, ağır metal olarak nitelenmekte (Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn gibi) ve bunların çok yönlü zararlara neden oldukları bilinmektedir.

Bu tanıma dayalı olarak ağır metal adıyla bilinen bakır, kadmiyum, krom, kurşun, mangan, civa, çinko, bizmut, nikel, kobalt elementlerinin hava, su ve toprak aracılığıyla gıdalara ve oradan da insanlara ulaştığını söyleyebiliriz. Bu aracı ortamlar birçok araştırmacı tarafından incelenerek farklı sonuçlar ortaya konmuştur (Yıldız, 2001).

Toprakların ağır metaller için son depolanma yeri olabildiği ve toprak çözeltisinde serbest halde bulunan ağır metallerin, toprak mikroorganizmaları ve bitki kökleri tarafından alındığını veya yer altı sularına yıkanarak geçtiğini ve yer altı su kalitesinin bozulmasına, besin zincirinin kirlenmesine neden olduğu bildirilmiştir. Toprak kirliliğinin de sulama sularından gübrelemeden, sanayi atıklarından, fosseptiklerin boşaltılmasından, ilaçlamadan, çevrenin volkanik yapısından kaynaklanacağı belirtilmiştir (Agrawal, 1999; Yilmazer ve Yaman, 1998).

1.5. Ağır Metaller ve Gıda

Ağır metaller, gıda maddelerinin yapısına toprak, gübreleme, sulama, ilaçlama ve benzer çevresel faktörlerle alınabildiği gibi, gıda maddelerinin imalatı ve depolanması sırasında temas ettiği makine, ekipman veya paketlenme materyallerinden de bulaşabilmektedir.

Işık ve ark. (1996), konserve sebze ürünleri ve bazı balık çeşitleri üzerine üretim yapan işletmelerden 1990–1993 yılları arasında toplam 683 örnekte demir, bakır, çinko, kurşun ve kadmiyum metalleri düzeylerini araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, analiz edilen domates salçası konservelerinin % 20,8'inin, taze fasulye konservelerinin % 65.52'sinin, bamya konservelerinin % 73.49'unun, bezelye konservelerinin % 90.54'ünün incelenen metal içerikleri bakımından Türk Standartlarına uygun olmadığını saptanmışlardır. Balık örneklerinde ayrıca civa analizleri de yapılmıştır. Buna göre; tatlı su balıklarının % 18.75'inin, deniz balıklarının % 28.21'inin ve

uskumru balıklarının % 7.14'ünün Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tebliğ değerlerine uygun olmadığı belirlenmiştir.

1.6. Süt ve Süt Ürünlerinde Ağır Metaller

Sütteki eser elementler, süt hayvanlarının yetiştiği topraklar üzerindeki bitkilerin yenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu elementleri çoğu toprak ve dolayısıyla da bitki içermektedir. Her ne kadar sütte bulunan eser elementlerin ilk kaynağı yiyeceklerse de sudan (brom, flor), insektisitler ve ilaç artıklarından (As, Pb), cam kaplardan (silisyum), mandıradaki ekipmanlardan ve metal kaplardan (Cu, Fe, Ni, Zn) gelerek süte geçen miktarları kantitatif olarak tayin edilebilmiştir (Johnson ve ark., 1971).

Özdemir ve ark. (2000)'nin belirttiğine göre özellikle sütteki demir ve bakır düzeyinin yüksek olması, süt yağının oksidasyonunu arttırmakta ve tereyağı teknolojisinde tat ve aroma bozukluklarına neden olmaktadır. Ayrıca metaller, süt bakterilerinin fermentatif aktivitelerini de olumsuz yönde etkilemektedirler.

Kottferova ve Korenekova, (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, bakırın bakterilerin gelişmesini yavaşlattığı, Cd inhibitör etkiye neden olduğu ve Pb'nin yüksek düzeyde ortamda bulunmasının da aynı etkiyi gösterdiği gözlenmiştir.

Hayvan beslemede kullanılan yemin, çevre koşullarının ve mevsim değişikliklerinin sütün ağır metal içeriğine etkisinin incelendiği bir çalışmada (Coni ve ark., 1995) ; mevsim değişimlerinde kullanılan yem türünün sütteki ağır metal içeriğinde önemli düzeyde etki ettiği belirlenmiştir. Kışlık yemlerde kurşun, demir, bakır, çinko düzeyinin daha yüksek olduğu ve bunun süte yansıdığı saptanmıştır. Ayrıca kış döneminde kuşun ve kadmiyum içeriklerinin daha yüksek olduğu bildirilmiştir.

Bu araştırmada, Türkiye'nin farklı bölgelerinden (Marmara, Karadeniz, İç Anadolu, Doğu Anadolu, Akdeniz ve Ege) temin edilen çiğ inek sütlerinde incelemeler yapılmış, kimyasal özelliklerine bağlı olarak genellikle sütün yapısında bulunan Fe, Cu, Zn yanında sütte bulunması muhtemel Pb ve Cd düzeyleri tespit edilmiş, bölgesel ve mevsimsel değişiklikler literatür bilgileri ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereç

Bu çalışmada, Türkiye'nin 6 farklı bölgesinden (Marmara, Karadeniz, İç Anadolu, Doğu Anadolu, Akdeniz ve Ege) 3'er aylık periyotlarla, 4 dönemde temin edilen çiğ inek sütlerinde kurşun, kadmiyum, demir, bakır ve çinko düzeyleri yönünden analizler yapıldı. Bu kapsamda her bölgeden 20 adet olacak şekilde, 120 örnek (Çizelge 2.1) alındı. Örnekler 100 ml miktarda propilen kaplara konuldu. Örnek toplama işlemi, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın "Canlı Hayvanlar ve Hayvansal Ürünlerde Belirli Maddeler ile Bunların Kalıntılarının İzlenmesi için Alınacak Önlemlere Dair Yönetmelik" (ANON, 2005) ilkeleri doğrultusunda yapıldı. Bu amaçla süt örnekleri süt toplama tanklarından doğrudan alındı ve plastik tüpler içerisinde laboratuvara getirildi. Alınan örnekler analiz edilinceye kadar derin dondurucuda -18° C'de muhafaza edildi.

Çizelge 2. 1. Süt numunelerinin toplandığı dönemler

Dönem	Numune Sayısı
1 Aralık 2006 – Şubat 2007	30
2 Mart 2007 – Mayıs 2007	30
3 Haziran 2007 - Ağustos 2007	30
4 Eylül 2007 – Kasım 2007	30

2.2. Kullanılan malzemeler

Çalışma kapsamında kullanılan cihaz, cam malzemeler ve kimyasal maddeler aşağıda çizelge halinde sunulmuştur.

Çizelge 2. 2. Çalışma kapsamında kullanılan maddeler

Cihazlar	
Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)	(Perkin Elmer AAnalyst 800, HGA Grafit Fırını ile donanımlı, USA)
Mikrodalga Fırın	(Berghof MWS-2 , Germany)
Teflon Sindirim Kapları	(Berghof DAP-60, Germany)
Hassas Terazi	(Shimadzu EB-3200H)
Oyuk Katot Lambaları	(Pb, Fe, Cu ve Zn için elemente özel)
Elektrotsuz boşalım lambaları	(Cd için elemente özel)
Mikropipet	(Socorex 0,5-5 ml)
Mikropipet ucu	
Derin dondurucu	(Bosch)
Cam ve diğer malzemeler	
Propilen Balon Joje	(50,100 ve 1000 ml)
Süzgeç Kağıdı	(Macherey-nagel MN460)
Propilen Numune Kapları:	(15 ve 50 ml)
Kimyasal Maddeler	
Nitrik asit	(% 65 ekstra saf, Merck, 100443)
Hidrojen peroksit	(% 30, Merck)
Pb, Cd, Fe, Cu ve Zn için standart çözeltiler	(1000 mg/ml, Merck)
Matrix değiştirici NH ₄ H ₂ PO ₄	(High-Purity Standards)
Matrix değiştirici Mg(NO ₃) ₂	(High-Purity Standards)
Argon gazı	(%99,99 saflıkta, BOS)
Asetilen gazı	(BOS)
Deiyonize Su	

2.3. Yöntem

2.3.1. Süt Örneklerin Hazırlanması

Örneklerin hazırlanmasındaki temel amaç örneklerin içerdiği protein, yağ ve karbonhidratlar ile diğer organik moleküllerin tamamen yakılması ve bunu takip eden mineral bileşenlerin asit içerisinde çözünmesidir. Bu amaçla kuru yakma, yağ yakma ve mikrodalga yakma yöntemlerinden birisi kullanılabilir. Kuru yakma yönteminde yüksek sıcaklıkta bazı metallerin buharlaşma ile kaybı ve işlemin uzun sürmesi gibi olumsuzluklar vardır. Bu nedenle kurşun, kadmiyum gibi gaz haline geçerek kaybolan elementlerin

aranmasında yaş yakma yöntemi kullanılır. Ancak bu yöntemde de çok fazla kimyasal maddenin kullanılması ve özellikle perklorik asit gibi tehlikeli asitlerin kullanımını gerektirmesi gibi olumsuzlukları vardır. Mikrodalga yönteminde ise kapalı sistem içerisinde yüksek basınç ve sıcaklık altında organik moleküllerin parçalanması amaçlanır. Kuru ve yaş yakmanın dezavantajlarını içermeyen bir yöntemdir. Ancak özel alet ve donanım ihtiyacı vardır (Kınık ve ark., 2001).

Süt örneklerinde metallerin analizleri AOAC metot 999.10 (mikrodalga yakma metodu ile hazırlanan gıdalarda Pb, Cd, Fe, Cu ve Zn düzeyinin AAS ile tespiti) ile gerçekleştirildi (AOAC, 2000).

Çalışma kapsamında örneklerdeki metal düzeyleri mikrodalga yakma yöntemi ve AAS ile gerçekleştirildi. Analiz aşamasında dondurulmuş süt örnekleri iyice çözündürülerek, homojen bir şekilde ve 2 ml miktarda teflon kaplara alındı. Örneklerin üzerine 5 ml HNO₃ (%65) ve 2 ml H₂O₂ (%30) eklenerek kapakları kapatıldı. Mikrodalga fırına konulan örnekler Çizelge 2.2'de belirtilen parametrelere göre işleme tabi tutuldu.

Çizelge 2.3. Mikrodalga fırın parametreleri.

Aşama	Sıcaklık (° C)	Güç (watts)	Süre (dakika)
1	160	% 80	15
2	210	% 80	15
3	100	% 80	15

İşlemin sonunda teflon kaplar, kapakları açılmadan 15 dakika süre ile çeker ocak altında soğumaya bırakıldı ve sürenin sonunda açılarak kapak ve teflon kap iç duvarı aşağı doğru deiyonize su ile yıkandı. Ardından süzgeç kâğıdından süzülerek 15 ml'lik propilen tüplere alındı ve üzeri 15 ml'ye kadar bidistile su ile tamamlandı. Bu şekilde örnekler AAS'de analiz edilebilecek forma getirildi, analiz yapılncaya kadar +4°C'de buzdolabında bekletildi. Örnek hazırlanmasında kullanılan cam ve plastik malzeme sırası ile;

- Su ve deterjan ile yıkandı,

- Önce musluk suyu sonra bidistile su ile çalkalandı,
- 500 ml konsantre nitrik asit + 4500 ml deiyonize su ile çalkalandı,
- Son olarak 4–5 kez deiyonize su ile çalkalandı.

Teflon kaplar ise sırasıyla;

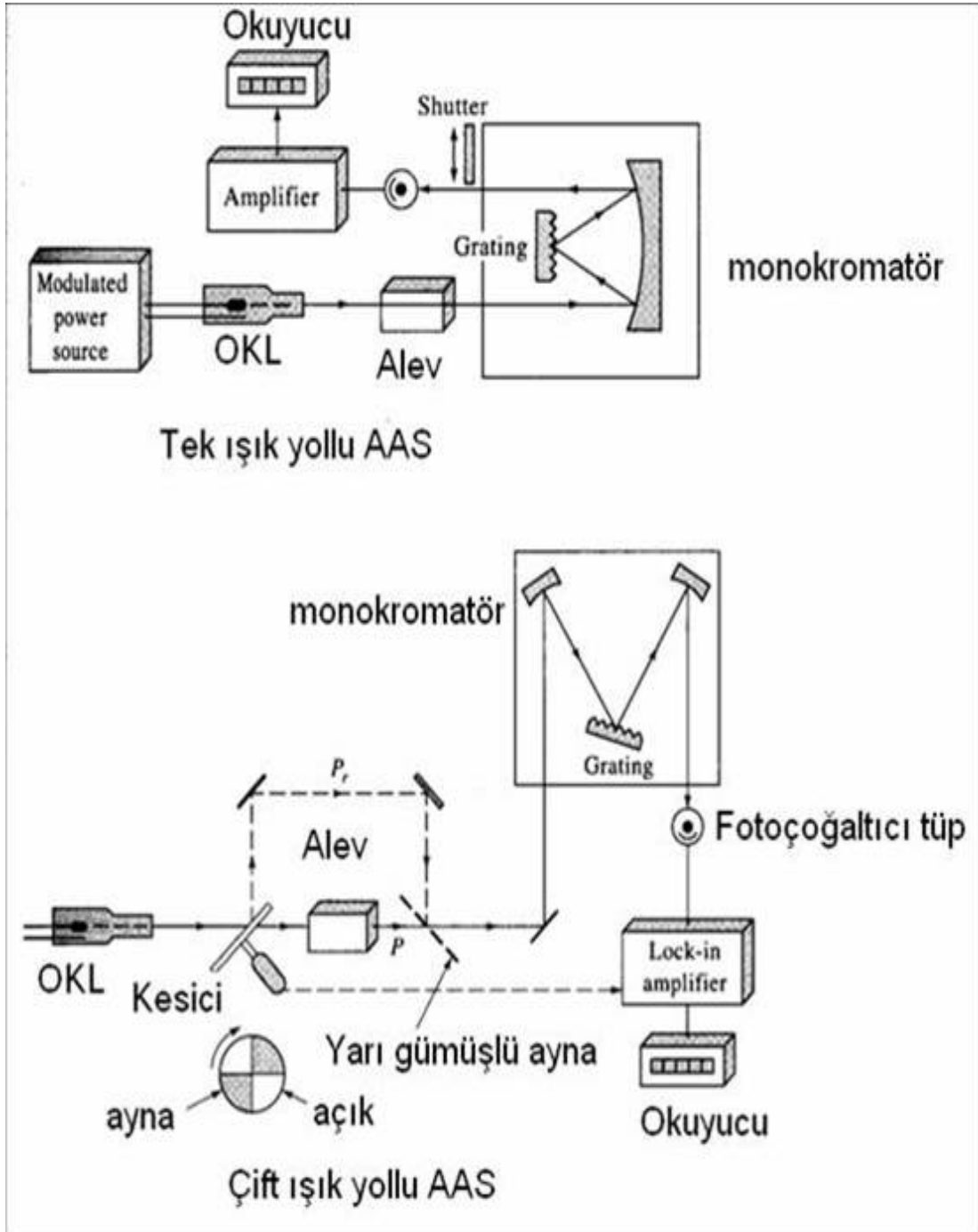
- Asetonla çalkalandı,
- deiyonize su ile yıkandı,
- 0.1 M nitrik asit içinde en az 30 dakika bekletildi,
- Deiyonize su ile çalkalandı,
- Kurutuldu (metale temas etmeden).

2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Prensip: Atomlaştırılmış analiz elementi üzerine onun absorplayacağı bir ışın gönderilerek gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Metallerin bu yöntemle miktarlarını tayin edebilmek için metalin nötral duruma gelerek buhar haline dönüşmesi, elektromanyetik ışın demetinde dağılması ve ışınları absorplaması gerekmektedir (Turan, 1996). Bu işlemler AAS’lerde başlıca 4 bölümde gerçekleştirilir. Bunlar, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan bir ışık kaynağı (lambalar), numuneyi atomlarına ayıracak bir atomlaştırıcı (alev, grafit fırın), çalışılan dalga boyundaki ışığı diğer ışıklardan ayıran bir monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü bir detektör (alıcı) ile diğer elektronik devrelerdir. AAS çalışma prensibi Şekil 2.1’de gösterildi.

Işık kaynağı olarak her metalin kendine özgü dalga boyunda ışımaya yapan, Cd için elektrotsuz boşalım lambası diğer elementler için oyuk katot lambaları kullanıldı. Alevle atomlaştırma için çok sayıda metalin analiz edilmesine uygun bir ortam ve yeterli sıcaklığı (2125–2400°C) sağlayan hava/asetilen karışımı, grafit fırınında ise inert gaz olarak argon kullanıldı. Pb ve Cd analizleri Grafit Fırınlı AAS (GF-AAS) ve Zeeman zemin düzeltici

sistem ile, Fe, Cu ve Zn analizleri ise Alevli AAS (A-AAS) cihazı ile deuterium zemin düzeltici sistem kullanılarak yapıldı. Çalışılan metaller için kullanıcı parametreleri Çizelge 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7’de gösterildi.



Şekil 2.1. AAS'nin çalışma prensibi

Çizelge 2.4. Alevli Atomik Absorpsiyon spektrometre için analiz parametreleri

Element	Dalga boyu (nm)	Slit açıklığı (nm)	Lamba akımı (mA)	Asetilen (L/dk)	Hava (L/dk)
Fe	248.3	0.2 H	30	2.0	17
Cu	324.8	0.7 H	30	2.3	18
Zn	213.9	0.7 H	25	2.0	17

Çizelge 2.5. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon spektrometre için analiz parametreleri.

Parametreler	Pb	Cd
Lamba tipi	C-HCL	EDL
Dalga boyu (nm)	283.3	228.8
Slit açıklığı (nm)	0.7 L	0.7 L
Lamba akımı (mA)	30	230
Argon (mL/dk)		
Örnek hacmi (µl)	20	20
Modifier (µl)	5	5

Çizelge 2.6. Kurşun elementinin sıcaklık programı.

Basamak	Sıcaklık (°C)	Yükselme Süresi (s)	Tutma Süresi (s)	Argon Akışı (mL/dak.)
Kurutma1	110	5	15	250
Kurutma2	500	10	25	250
Külleme	900	15	35	250
Atomizasyon	1800	0	1	0
Temizleme	2600	1	2	250

Çizelge 2.7. Kadmiyum elementinin sıcaklık programı

Basamak	Sıcaklık (°C)	Yükselme Süresi (s)	Tutma Süresi (s)	Argon Akışı (ml/dak.)
Kurutma1	110	1	30	250
Kurutma2	130	15	30	250
Külleme	500	10	20	250
Atomizasyon	1500	0	5	0
Temizleme	2450	1	3	250

Atomik Absorpsiyon Spektrometre bağlı bir metot olup bilinmeyenin yoğunluğu standart çözeltilerle karşılaştırılarak bulunur. Bunun için analiz

öncesi cihaz, analiz edilecek her element için 1000 ppm'lik stok çözeltisinden hazırlanan farklı yoğunluklardaki standartlar ile kalibre edildi.

Tayini yapılacak olan bir elementin optimum çalışma aralığında olacak şekilde 5 farklı element için 50 ml'lik çeşitli standart çözeltiler hazırlandı. Standart çözeltilerin ihtiva ettiği element miktarları Çizelge 2.7'da verildi.

Çizelge 2.8. Elementlerin kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart çözelti konsantrasyonları.

Element	Standart No				
	1	2	3	4	5
Pb (ppb)	2.0	4.0	6.0	8.0	10
Cd (ppb)	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Fe (ppm)	1.5	3.0	4.5	6.0	-
Cu (ppm)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Zn (ppm)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

Bu çalışmada incelenen Pb, Cd, Fe, Cu ve Zn miktarları TKB Etlik Merkez Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü Biyokimya Laboratuvarı'ndaki Perkin Elmer AAnalys 800 AAS ile ölçülmüştür. Okumanın yapıldığı AAS cihazı 0.001 hassasiyetle çalışmaktadır. Okuma değerleri bu değerden daha düşük olan veriler, sıfır olarak değerlendirildi ve istatistik analizlerde de eksik gözlem olarak kabul edildi. Fe, Cu, ve Zn düzeyleri Alevli AAS cihazı ile doğrudan ölçüldü. Grafit Fırınli AAS cihazı ile çalışmaya başlamadan önce örnek hacimleri, istenilen sıcaklığa ulaşma süresi ve bu sıcaklıkta kalma süresi, kurutma, külleştirme, atomizasyon ve grafit tüpün temizlenmesi aşamalarındaki sıcaklıklar analiz öncesinde en üst düzeyde verim sağlayacak şekilde ayarlandı. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kurşun için ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ kadmiyum için matriks değiştirici (modifier) olarak kullanıldı. Her bir numuneden 20 µl olacak şekilde ve üzerine Pb ve Cd için 5µl matriks değiştirici eklenerek cihazda 3 kez analiz edilerek ortalaması alındı. Elde edilen veriler, bilgisayar programı kullanılarak takip edildi.

2.3.3. Mutlak Geri kazanım

Mutlak geri kazanım hesaplanması, içinde ağır metal olmadığı bilinen veya metal içeriği bilinen sütlere Pb ve Cd için 5 µl/ml, Fe ve Cu için 2 mg/l, Zn içinde 1 mg/l standart eklendi. Mutlak geri kazanım için 5 bağımsız tekrar yapıldı ve metaller için en uygun derişimdeki geri kazanım sonuçları  izelge 3.1’de verildi. Geri kazanımın mümkün olduğunca yüksek olması istenir. İdeal olanı % 100’d r. Ancak analitin geri kazanım değerlerinin % 70–125 arasında olması da kabul edilebilir niteliktedir.

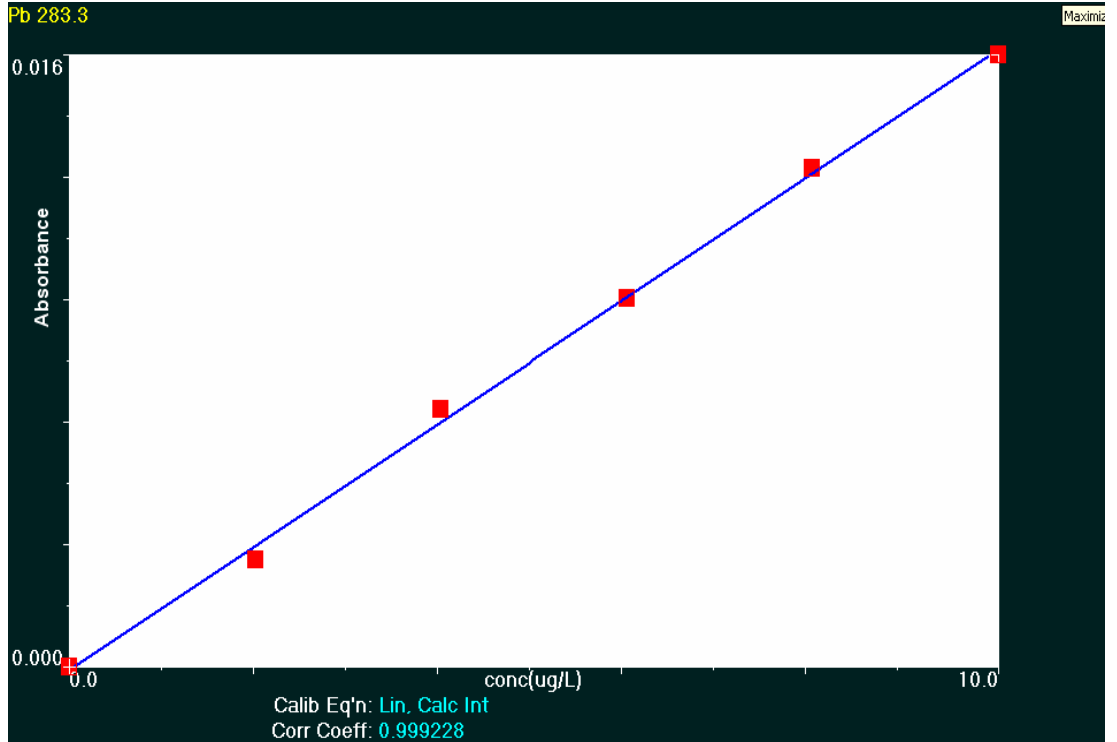
2.4. İstatistik Hesaplamalar

Çalışma sonunda elde edilen verilerin istatistik değerlendirmesi SPSS (16.0.0) istatistik paket programı ile yapıldı. Bu kapsamda, aritmetik ortalama, standart sapma, en alt ve en üst değerler belirlendi. Genel olarak bölgeler ve dönemler arasındaki farklılıkların tespiti ise tek yönlü varyans analizi ve Duncan’s testi ile gerçekleştirildi.

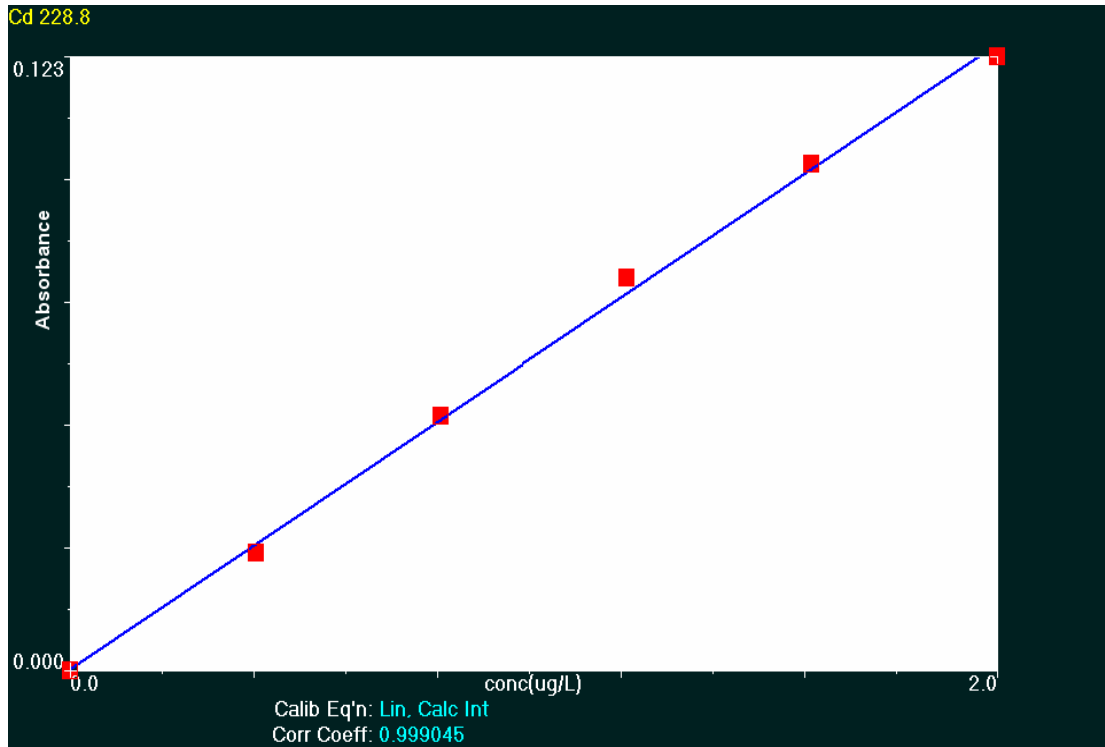
3. BULGULAR

Çalışma kapsamında İç Anadolu, Marmara, Ege, Akdeniz, Karadeniz ve Doğu Anadolu bölgelerinden kış, ilkbahar, yaz, sonbahar dönemlerinde toplanan çiğ süt örneklerinde Pb, Cd, Fe, Cu ve Zn düzeyleri AAS cihazı ile belirlendi. Bölgelere ve dönemlere göre ortalama metal düzeyleri ile en alt ve en üst değerler tespit edildi.

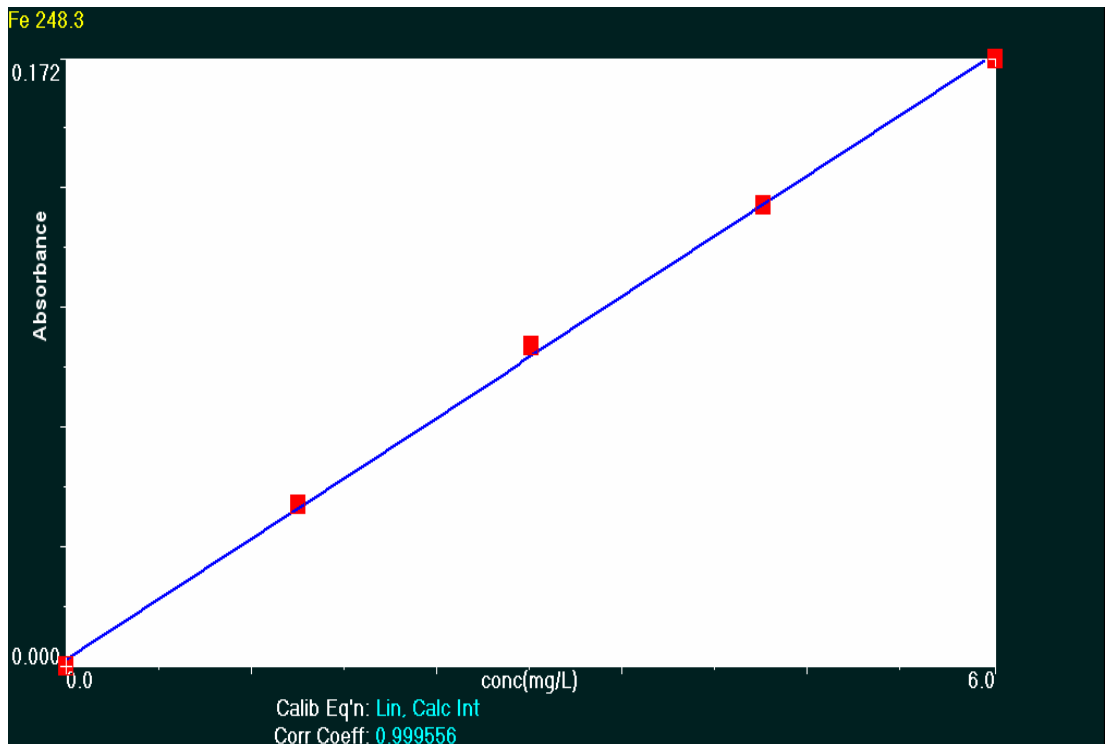
Analizlere başlamadan önce AAS cihazı her element için Çizelge 2.8’de belirtilen konsantrasyonlarda standartlar kullanılarak kalibre edildi. Hazırlanan standart çözeltilerdeki element konsantrasyonlarına karşı okunan absorbans değerleri, grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri elde edildi. Elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 ve 3.6’da verildi.



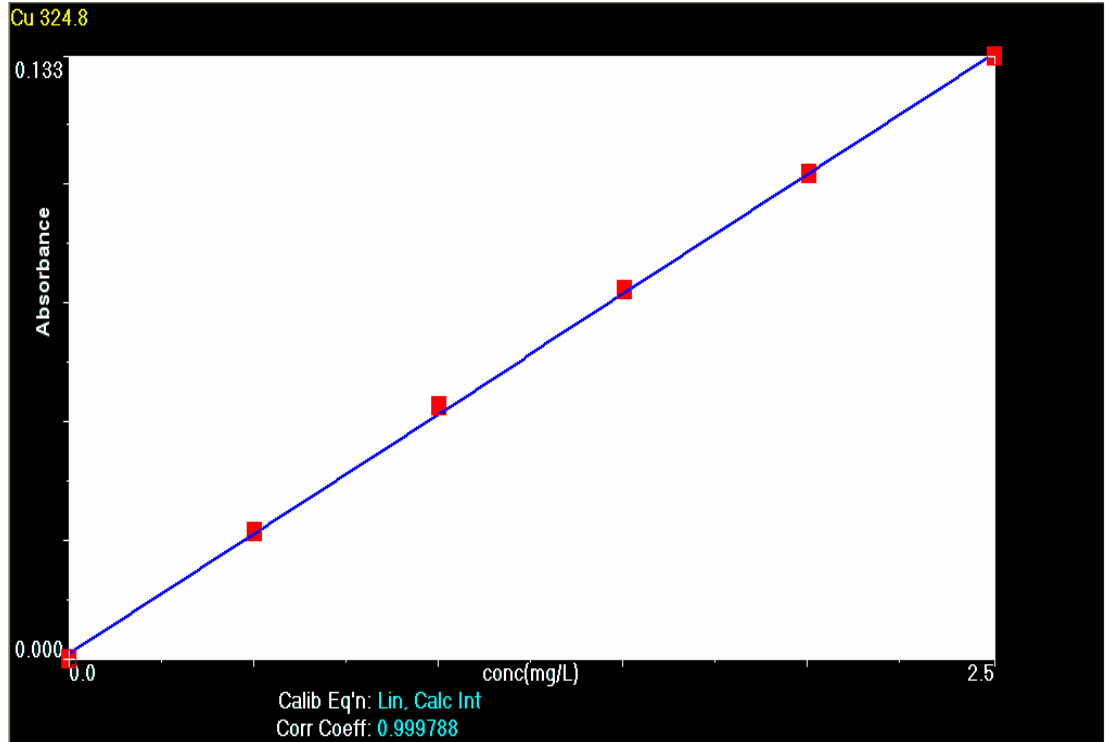
Şekil 3.1. Kurşun için kalibrasyon eğrisi



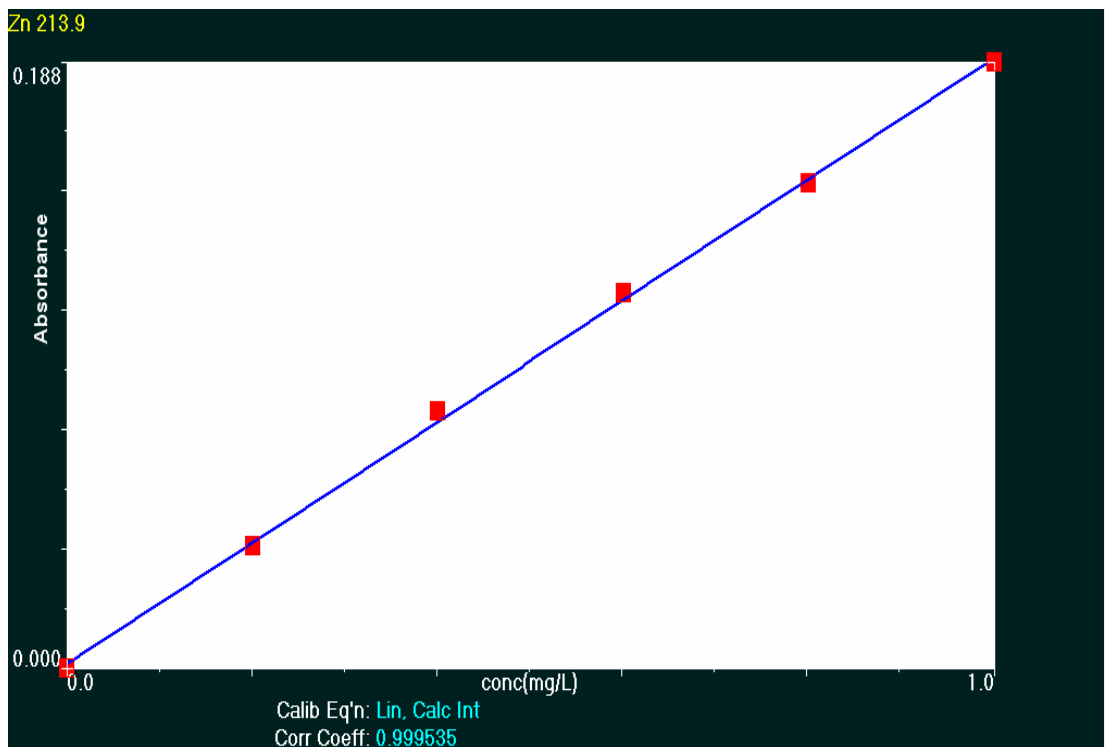
Şekil 3.2. Kadmiyum için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.3. Demir için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.4. Bakır için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.5. Çinko için kalibrasyon eğrisi

Yöntemin duyarlılığını gösterecek şekilde geri kazanım çalışmaları da yapıldı. Geri kazanım çalışması sonucunda elde edilen değerler de Çizelge 3.1’de verildi.

Çizelge 3.1. Metallerin geri kazanım oranları

Metal	Eklenen Standart Miktarı	Geri Kazanım Oranı (%)
Kurşun	5 ppb	106,0
Kadmiyum	5 ppb	93,7
Demir	2 ppm	105,5
Bakır	2 ppm	92,2
Çinko	1 ppm	110,2

Birinci döneme (kış) ait numunelerde incelenmeye alınan 30 örnekten 2’sinde kurşun miktarı cihazın okuma limiti olan 0.001 ppb’den düşük olması nedeniyle tespit edilebilir limitin (LOD) altında kaldı. Bu değerler sıfır kabul edildi ve istatistiksel analizlerde eksik gözlem olarak dikkate alındı. Birinci dönem numunelerindeki ortalama Pb değeri $11,17 \pm 13,62$ ppb olarak belirlendi; en düşük Pb düzeyi 0,75 ppb (Karadeniz ve Doğu Anadolu), en yüksek Pb değeri ise 59.25 ppb (Ege Bölgesi’nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Pb değeri $1,31 \pm 0,37$ ppb ile Doğu Anadolu’da, en yüksek Pb ortalama değeri ise $27,3 \pm 22,30$ ppb ile Ege Bölgesi’nde tespit edildi.

Kadmiyum yönünden, incelenmeye alınan 30 örnekten 24’ünde kadmiyum miktarı cihazın okuma limiti olan 0.001 ppb değerinden düşük olması nedeniyle sıfır kabul edildi ve bu değerler istatistiksel analizlerde eksik gözlem olarak dikkate alındı. Kadmiyum tespit edilen 6 numuneden 3 tanesi Marmara, 2 tanesi Akdeniz ve 1 tanesi de Doğu Anadolu bölgesine aittir. Ortalama Cd değeri $0,14 \pm 0,15$ ppb olarak belirlendi; en düşük Cd düzeyi 0,06 ppb (Akdeniz), en yüksek Cd değeri ise 0,45 ppb (Doğu Anadolu Bölgesi’nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Cd değeri $0,07 \pm 0,02$ ppb ile Akdeniz, en yüksek Cd ortalama değeri ise 0,45 ppb ile Doğu Anadolu Bölgesi’nde tespit edildi.

Bakır ortalama değeri $0,30 \pm 0,25$ ppm olarak belirlendi; en düşük Cu düzeyi 0,01 ppm (İç Anadolu), en yüksek Cu değeri ise 0,76 ppm (Doğu Anadolu Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Cu değeri $0,05 \pm 0,07$ ppm ile İç Anadolu, en yüksek Cu ortalama değeri ise $0,70 \pm 0,04$ ppm ile Doğu Anadolu Bölgesi'nde tespit edildi.

Demir ortalama değeri $0,22 \pm 0,08$ ppm olarak belirlendi; en düşük Fe düzeyi 0,04 ppm (Doğu Anadolu), en yüksek Fe değeri ise 0,37 ppm (Marmara Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Fe değeri $0,09 \pm 0,04$ ppm ile Doğu Anadolu, en yüksek Fe ortalama değeri ise $0,34 \pm 0,02$ ppm ile Marmara Bölgesi'nde tespit edildi.

Çizelge 3.2. Birinci dönem (kış) numunelerde tespit edilen metallerin bölgelere göre düzeyleri.

Metal Bölge	Pb (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cd (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Fe (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cu (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Zn (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
İç Anadolu	$9,15 \pm 7,22^a$ (3,00–21,00)	LOD	$0,25 \pm 0,04^a$ (0,22–0,33)	$0,05 \pm 0,07^a$ (0,01–0,19)	$3,98 \pm 0,42$ (3,60–4,52)
Marmara	$13,05 \pm 8,78^{ab}$ (4,50–27,00)	$0,08 \pm 0,02$ (0,07–0,10) (n: 3)	$0,34 \pm 0,02^d$ (0,32–0,37)	$0,19 \pm 0,17^a$ (0,02–0,44)	$3,52 \pm 0,73$ (2,78–4,67)
Ege	$27,30 \pm 22,30^b$ (2,25–59,25)	LOD	$0,24 \pm 0,02^a$ (0,22–0,27)	$0,11 \pm 0,12^{ab}$ (0,04–0,32)	$4,05 \pm 0,26$ (3,78–4,41)
Akdeniz	$13,12 \pm 13,28^a$ (3,75–32,25) (n: 4)	$0,07 \pm 0,02$ (0,06–0,10) (n: 2)	$0,25 \pm 0,04^a$ (0,19–0,30)	$0,28 \pm 0,14^b$ (0,14–0,51)	$4,68 \pm 1,13$ (3,37–5,72)
Karadeniz	$3,75 \pm 2,05^a$ (0,75–6,00)	LOD	$0,18 \pm 0,04^b$ (0,11–0,23)	$0,47 \pm 0,18^c$ (0,34–0,66)	$3,66 \pm 0,80$ (2,99–4,98)
Doğu Anadolu	$1,31 \pm 0,37^a$ (0,75–1,50) (n: 4)	0,45 (0,45–0,45) (n: 1)	$0,09 \pm 0,04^c$ (0,04–0,16)	$0,70 \pm 0,04^d$ (0,66–0,76)	$4,29 \pm 1,35$ (2,23–5,70)

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).

Çinko ortalama değeri $4,02 \pm 0,88$ ppm olarak belirlendi; en düşük Zn düzeyi 2,23 ppm (Doğu Anadolu), en yüksek Zn değeri ise 5,72 ppm (Akdeniz Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Zn değeri $3,52 \pm 0,73$ ppm ile Marmara, en yüksek Zn ortalama değeri ise $4,68 \pm 1,13$ ppm ile Akdeniz Bölgesi'nde tespit edildi. Belirlenen bu sonuçlar Çizelge 3,2'de gösterildi.

İkinci döneme (ilkbahar) ait numunelerde incelenmeye alınan 30 örnekten 11'inde Pb miktarı cihazın okuma limiti olan 0.001 ppb değerinden düşük olması nedeniyle sıfır kabul edildi ve bu değerler istatistiksel analizlerde eksik gözlem olarak dikkate alındı. İkinci dönem numunelerindeki ortalama Pb değeri $2,76 \pm 2,16$ ppb olarak belirlendi; en düşük Pb düzeyi 0,75 ppb (İç Anadolu, Ege ve Akdeniz), en yüksek Pb değeri ise 8.25 ppb (Doğu Anadolu Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Pb değeri $1,00 \pm 0,43$ ppb ile Akdeniz, en yüksek Pb ortalama değeri ise $4,5 \pm 3,43$ ppb ile Doğu Anadolu Bölgesi'nde tespit edildi.

Kadmiyum yönünden, incelenmeye alınan 30 örnekten 22'sinde Cd miktarı cihazın okuma limitinden düşük olması nedeniyle sıfır kabul edildi ve bu değerler istatistiksel analizlerde eksik gözlem olarak dikkate alındı. Kadmiyum tespit edilen 8 numuneden 2'si İç Anadolu, 4'ü Marmara ve 2'si de Ege Bölgesine aittir. Ortalama Cd değeri $0,07 \pm 0,04$ ppb olarak belirlendi; en düşük Cd düzeyi 0,008 ppb (Marmara), en yüksek Cd değeri ise 0,13 ppb (İç Anadolu Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Cd değeri $0,06 \pm 0,04$ ppb ile Marmara, en yüksek Cd ortalama değeri ise $0,07 \pm 0,08$ ppb ile İç Anadolu Bölgesi'nde tespit edildi.

Bakır'ın ortalama değeri $0,54 \pm 0,16$ ppm olarak belirlendi; en düşük Cu düzeyi 0,19 ppm (Doğu Anadolu), en yüksek Cu değeri ise 0,91 ppm (Marmara Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Cu değeri $0,27 \pm 0,02$ ppm ile Doğu Anadolu, en yüksek Cu ortalama değeri ise $0,70 \pm 0,12$ ppm ile Marmara Bölgesi'nde tespit edildi.

Demir'in ortalama değeri $0,21 \pm 0,09$ ppm olarak belirlendi; en düşük Fe düzeyi 0,02 ppm (Akdeniz), en yüksek Fe değeri ise 0,41 ppm (Doğu Anadolu Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Fe değeri $0,09 \pm 0,050$ ppm ile Ege, en yüksek Fe ortalama değeri ise $0,34 \pm 0,04$ ppm ile Doğu Anadolu Bölgesi'nde tespit edildi.

Çinko'nun ortalama değeri $3,78 \pm 0,40$ ppm olarak belirlendi; en düşük Zn düzeyi 2,55 ppm (Marmara) ,en yüksek Zn değeri ise 6,46 ppm (Doğu Anadolu Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Zn değeri $3,26 \pm 0,67$ ppm ile Ege, en yüksek Zn ortalama değeri ise $4,61 \pm 1,10$ ppm ile Doğu Anadolu Bölgesi'nde tespit edildi. Belirlenen bu sonuçlar Çizelge 3.3'de gösterildi.

Çizelge 3.3. İkinci dönem (ilkbahar) numunelerde tespit edilen metallerin bölgelere göre düzeyleri.

Metal Bölge	Pb (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cd (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Fe (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cu (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Zn (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
İç Anadolu	$3,30 \pm 2,58$ (0,75–7,50)	$0,07 \pm 0,08$ (0,02–0,13) (n: 2)	$0,17 \pm 0,04^{ab}$ (0,13–0,23)	$0,69 \pm 0,09^a$ (0,57–0,77)	$3,95 \pm 0,74^{ab}$ (3,43–5,24)
Marmara	$2,50 \pm 0,40$ (2,25–3,00) (n: 3)	$0,06 \pm 0,04$ (0,008–0,10) (n: 4)	$0,17 \pm 0,025^{ab}$ (0,15–0,21)	$0,70 \pm 0,12^a$ (0,62–0,915)	$3,31 \pm 0,52^a$ (2,55–3,93)
Ege	$2,25 \pm 2,03$ (0,75–5,25) (n: 4)	$0,07 \pm 0,04$ (0,045–0,10) (n: 2)	$0,09 \pm 0,05^a$ (0,03–0,16)	$0,58 \pm 0,02^b$ (0,56–0,62)	$3,26 \pm 0,67^a$ (2,59–4,00)
Akdeniz	$1,0 \pm 0,43$ (0,75–3,75) (n: 3)	LOD	$0,19 \pm 0,11^b$ (0,02–0,30)	$0,58 \pm 0,52^b$ (0,50–0,63)	$3,99 \pm 0,47^{ab}$ (3,66–4,76)
Karadeniz	3,00 (3,00–3,00) (n: 1)	LOD	$0,28 \pm 0,04^c$ (0,22–0,32)	$0,44 \pm 0,025^c$ (0,37–0,50)	$3,57 \pm 0,33^a$ (3,22–4,06)
Doğu Anadolu	$4,50 \pm 3,43$ (1,50–8,25) (n: 3)	LOD	$0,34 \pm 0,04^c$ (0,30–0,41)	$0,27 \pm 0,02^d$ (0,187–0,34)	$4,61 \pm 1,10^b$ (3,76–6,46)

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).

Üçüncü döneme (yaz) ait numunelerde ortalama Pb değeri $6,97 \pm 7,43$ ppb olarak belirlendi; en düşük Pb düzeyi 0,75 ppb (İç ve Doğu Anadolu), en yüksek Pb değeri ise 34.50 ppb (Ege Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Pb değeri $2,70 \pm 3,95$ ppb ile Doğu Anadolu, en yüksek Pb ortalama değeri ise $12,45 \pm 12,46$ ppb ile Marmara Bölgesi'nde tespit edildi.

Kadmiyum yönünden ise, incelenmeye alınan 30 örneğin hepsinde Cd miktarı, cihazın okuma limiti olan 0.001 ppb değerinden düşük olması nedeniyle sıfır kabul edildi ve bu değerler istatistiksel analizlerde eksik gözlem olarak dikkate alındı.

Bakır ortalama değeri $0,23 \pm 0,36$ ppm olarak belirlendi; en düşük Cu düzeyi 0,02 ppm (Ege ve Akdeniz), en yüksek Cu değeri ise 0,64 ppm (Doğu Anadolu Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Cu değeri $0,07 \pm 0,03$ ppm ile Akdeniz, en yüksek Cu ortalama değeri ise $0,52 \pm 0,09$ ppm ile Karadeniz Bölgesi'nde tespit edildi.

Demir ortalama değeri $0,29 \pm 0,11$ ppm olarak belirlendi; en düşük Fe düzeyi 0,12 ppm (Doğu Anadolu), en yüksek Fe değeri ise 0,49 ppm (Marmara Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Fe değeri $0,18 \pm 0,03$ ppm ile Doğu Anadolu, en yüksek Fe ortalama değeri ise $0,44 \pm 0,04$ ppm ile Marmara Bölgesi'nde tespit edildi.

Çinko ortalama değeri $3,18 \pm 0,69$ ppm olarak belirlendi; en düşük Zn düzeyi 1,92 ppm (Akdeniz), en yüksek Zn değeri ise 4,61 ppm (İç Anadolu Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Zn değeri $2,55 \pm 0,70$ ppm ile Akdeniz, en yüksek Zn ortalama değeri ise $3,52 \pm 0,71$ ppm ile Karadeniz Bölgesi'nde tespit edildi. Belirlenen bu sonuçlar Çizelge 3,4'de gösterildi.

Çizelge 3.4. Üçüncü dönem (yaz) numunelerde tespit edilen metallerin bölgelere göre düzeyleri.

Metal Bölge	Pb (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cd (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Fe (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cu (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Zn (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
İç Anadolu	7,35 $\pm$ 10,28 (0,75–25,50)	LOD	0,36 $\pm$ 0,02 ^a (0,33–0,39)	0,10 $\pm$ 0,06 ^a (0,03–0,20)	3,44 $\pm$ 0,83 ^{ab} (2,48–4,61)
Marmara	12,45 $\pm$ 12,46 (3,75–34,50)	LOD	0,44 $\pm$ 0,04 ^c (0,38–0,49)	0,21 $\pm$ 0,09 ^{ab} (0,10–0,33)	3,28 $\pm$ 0,28 ^{ab} (2,84–3,55)
Ege	9,15 $\pm$ 4,05 (5,25–15,75)	LOD	0,35 $\pm$ 0,07 ^a (0,24–0,44)	0,15 $\pm$ 0,17 ^{ab} (0,02–0,43)	2,93 $\pm$ 0,42 ^{ab} (2,24–3,36)
Akdeniz	4,50 $\pm$ 1,91 (3,00–7,50)	LOD	0,21 $\pm$ 0,09 ^b (0,14–0,36)	0,07 $\pm$ 0,03 ^a (0,02–0,13)	2,55 $\pm$ 0,70 ^a (1,92–3,46)
Karadeniz	5,70 $\pm$ 5,2 (2,25–15,00)	LOD	0,22 $\pm$ 0,02 ^b (0,19–0,26)	0,52 $\pm$ 0,09 ^c (0,37–0,59)	3,52 $\pm$ 0,71 ^b (2,66–4,30)
Doğu Anadolu	2,70 $\pm$ 3,95 (0,75–9,75)	LOD	0,18 $\pm$ 0,03 ^b (0,13–0,23)	0,32 $\pm$ 0,11 ^b (0,04–0,64)	3,37 $\pm$ 0,79 ^{ab} (2,06–4,03)

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).

Dördüncü döneme (sonbahar) ait numunelerde ortalama Pb değeri 10,37 $\pm$ 5,24 ppb olarak belirlendi; en düşük Pb düzeyi 3,00 ppb (Akdeniz), en yüksek Pb değeri ise 26,25 ppb (Marmara Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Pb değeri 7,80 $\pm$ 2,98 ppb ile Ege, en yüksek Pb ortalama değeri ise 17,25 $\pm$ 6,64 ppb ile Marmara Bölgesi'nde tespit edildi.

Kadmiyum yönünden, analiz edilen 30 örnekten 29'unda kadmiyum miktarı cihazın okuma limiti olan 0.001 ppb değerinden düşük olması nedeniyle sıfır kabul edildi ve bu değerler istatistiksel analizlerde eksik gözlem olarak dikkate alındı. Kadmiyum tespit edilen 1 numune Doğu Anadolu Bölgesi'ne aittir. Bu numunenin Cd değeri 0,46 ppb olarak belirlendi.

Bakır ortalama değeri $0,28 \pm 0,18$ ppm olarak belirlendi; en düşük Cu düzeyi 0,02 ppm (Ege), en yüksek Cu değeri ise 0,56 ppm (Marmara Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Cu değeri $0,15 \pm 0,10$ ppm ile Ege, en yüksek Cu ortalama değeri ise $0,41 \pm 0,15$ ppm ile Marmara Bölgesi'nde tespit edildi.

Demir ortalama değeri $0,22 \pm 0,09$ ppm olarak belirlendi; en düşük Fe düzeyi 0,10 ppm (Karadeniz), en yüksek Fe değeri ise 0,39 ppm (İç Anadolu Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Fe değeri $0,12 \pm 0,01$ ppm ile Karadeniz, en yüksek Fe ortalama değeri ise $0,30 \pm 0,05$ ppm ile Marmara Bölgesi'nde tespit edildi.

Çinko ortalama değeri $3,72 \pm 0,88$ ppm olarak belirlendi; en düşük Zn düzeyi 0,72 ppm (Akdeniz), en yüksek Zn değeri ise 5,02 ppm (Doğu Anadolu Bölgesi'nde) olarak tespit edildi. Bölgelere göre en düşük ortalama Zn değeri $2,92 \pm 1,36$ ppm ile Akdeniz, en yüksek Zn ortalama değeri ise $4,49 \pm 0,40$ ppm ile Karadeniz Bölgesi'nde tespit edildi. Belirlenen bu sonuçlar Çizelge 3.5'de gösterildi.

Çizelge 3.5. Dördüncü dönem (sonbahar) numunelerde tespit edilen metallerin bölgelere göre düzeyleri

Metal Bölge	Pb (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cd (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Fe (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cu (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Zn (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
İç Anadolu	$8,55 \pm 5,50^a$ (3,75–18,00)	LOD	$0,28 \pm 0,07^a$ (0,22–0,39)	$0,25 \pm 0,19^{ab}$ (0,11–0,54)	$3,30 \pm 0,40^{ab}$ (2,90–3,85)
Marmara	$17,25 \pm 6,64^b$ (10,50–26,25)	LOD	$0,30 \pm 0,05^a$ (0,22–0,34)	$0,41 \pm 0,15^b$ (0,21–0,56)	$3,46 \pm 0,52^{abc}$ (2,76–4,16)
Ege	$7,80 \pm 2,98^a$ (5,25–12,00)	LOD	$0,27 \pm 0,06^{ab}$ (0,18–0,32)	$0,15 \pm 0,10^a$ (0,2–0,26)	$4,20 \pm 0,48^{bc}$ (3,82–5,02)
Akdeniz	$9,15 \pm 3,84^a$ (3,00–13,50)	LOD	$0,15 \pm 0,34^c$ (0,11–0,20)	$0,28 \pm 0,23^{ab}$ (0,03–0,53)	$2,92 \pm 1,36^a$ (0,72–4,00)
Karadeniz	$8,70 \pm 3,16^a$ (3,75–11,25)	LOD	$0,12 \pm 0,01^c$ (0,10–0,13)	$0,35 \pm 0,21^{ab}$ (0,06–0,53)	$4,48 \pm 0,40^c$ (3,88–4,89)
Doğu Anadolu	$10,80 \pm 3,77^a$ (0,75–1,50)	0,46 (n: 1)	$0,19 \pm 0,05^{bc}$ (0,04–0,16)	$0,22 \pm 0,04^{ab}$ (0,12–0,56)	$3,93 \pm 0,85^{abc}$ (2,24–5,02)

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).

Çalışma sonunda elde edilen veriler bölgelere göre de değerlendirildi ve istatistiki olarak karşılaştırıldı. Buna ilişkin sonuçlar da Çizelge 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10'da verildi.

Çizelge 3.6. Bölgelere göre 4 döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Pb düzeyleri (ppb).

Bölge Dönem	İç Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Marmara Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Ege Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Akdeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Karadeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Doğu Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
1. Dönem	9,15 $\pm$ 7,22 (3,0–21,00)	13,05 $\pm$ 8,79 ^{ab} (4,50–27,00)	27,30 $\pm$ 2,30 ^a (2,25–59,25)	13,12 $\pm$ 13,2 ^a (3,75–32,25)	3,75 $\pm$ 2,05 (0,75–6,00)	1,31 $\pm$ 0,37 ^a (0,75–1,50)
2. Dönem	3,30 $\pm$ 2,58 (0,75–7,50)	2,50 $\pm$ 0,43 ^a (2,25–3,00)	2,25 $\pm$ 2,03 ^b (0,75–5,25)	1,00 $\pm$ 0,43 ^b (0,75–3,75)	3,000 (3,00–3,30)	4,50 $\pm$ 3,44 ^a (1,50–8,25)
3. Dönem	7,35 $\pm$ 10,28 (0,75–5,50)	12,45 $\pm$ 12,46 ^{ab} (3,75–4,50)	9,15 $\pm$ 4,05 ^b (5,25–5,75)	4,50 $\pm$ 1,91 ^{ab} (3,00–7,50)	5,70 $\pm$ 5,26 (2,25–5,00)	2,70 $\pm$ 3,95 ^a (0,75–9,75)
4. Dönem	8,55 $\pm$ 5,50 (3,75–8,00)	17,25 $\pm$ 6,64 ^b (10,50–6,25)	7,80 $\pm$ 2,98 ^b (5,25–12,00)	9,15 $\pm$ 3,84 ^{ab} (3,00–13,50)	8,70 $\pm$ 3,16 (3,75–11,25)	10,80 $\pm$ 3,77 ^b (6,00–15,00)
Ortalama	7,08 $\pm$ 6,81 (0,75–5,50)	12,29 $\pm$ 9,46 (2,25–4,50)	12,12 $\pm$ 14,50 (0,75–9,25)	7,28 $\pm$ 7,56 (0,75–2,25)	5,85 $\pm$ 3,98 (0,75–5,00)	5,07 $\pm$ 4,95 (0,75–5,00)

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir (p<0,05).

Çizelge 3.7. Bölgelere göre 4 döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Cd düzeyleri (ppb).

Bölge Dönem	İç Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Marmara Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Ege Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Akdeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Karadeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Doğu Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
1. Dönem	LOD	0,08 $\pm$ 0,02 (0,32–0,37) n:3	LOD	LOD	LOD	0,45 (n:1)
2. Dönem	LOD	0,63 $\pm$ 0,04 (0,15–0,21) n:4	LOD	LOD	LOD	LOD
3. Dönem	LOD		LOD	LOD	LOD	LOD
4. Dönem	LOD		LOD	LOD	LOD	0,08 (n:1)
Ortalama	LOD	0,07 $\pm$ 0,03 (0,22–0,34) n:7	LOD	LOD	LOD	0,27 $\pm$ 0,26 (n:2)

LOD: Tespit edilebilme sınırı (Limit of Detection)

Çizelge 3.8. Bölgelere göre 4 döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Fe düzeyleri (ppm).

Bölge Dönem	İç Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Marmara Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Ege Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Akdeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Karadeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Doğu Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
1. Dönem	0,25 $\pm$ 0,04 ^a (0,22–0,33)	0,34 $\pm$ 0,02 ^a (0,32–0,37)	0,24 $\pm$ 0,01 ^a (0,22–0,27)	0,25 $\pm$ 0,04 (0,19–0,30)	0,18 $\pm$ 0,04 ^a (0,11–0,23)	0,09 $\pm$ 0,05 ^a (0,04–0,16)
2. Dönem	0,17 $\pm$ 0,03 ^b (0,13–0,23)	0,17 $\pm$ 0,025 ^b (0,15–0,21)	0,10 $\pm$ 0,05 ^b (0,03–0,16)	0,19 $\pm$ 0,11 (0,02–0,30)	0,28 $\pm$ 0,04 ^b (0,22–0,32)	0,35 $\pm$ 0,04 ^b (0,30–0,41)
3. Dönem	0,36 $\pm$ 0,02 ^c (0,33–0,39)	0,45 $\pm$ 0,037 ^c (0,38–0,49)	0,35 $\pm$ 0,07 ^c (0,24–0,44)	0,21 $\pm$ 0,09 (0,14–0,36)	0,21 $\pm$ 0,03 ^a (0,19–0,26)	0,18 $\pm$ 0,03 ^c (0,13–0,23)
4. Dönem	0,28 $\pm$ 0,06 ^a (0,22–0,39)	0,30 $\pm$ 0,05 ^a (0,22–0,34)	0,27 $\pm$ 0,07 ^a (0,18–0,32)	0,15 $\pm$ 0,34 (0,11–0,20)	0,11 $\pm$ 0,01 ^c (0,10–0,13)	0,19 $\pm$ 0,09 ^c (0,12–0,31)
Ortalama	0,26 $\pm$ 0,08 (0,13–0,39)	0,31 $\pm$ 0,10 (0,15–0,49)	0,24 $\pm$ 0,10 (0,03–0,44)	0,20 $\pm$ 0,081 (0,02–0,36)	0,20 $\pm$ 0,07 (0,10–0,32)	0,20 $\pm$ 0,10 (0,04–0,41)

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).

Çizelge 3.9. Bölgelere göre 4 döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Cu düzeyleri (ppm).

Bölge Dönem	İç Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Marmara Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Ege Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Akdeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Karadeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Doğu Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
1. Dönem	0,06 $\pm$ 0,07 ^a (0,01–0,19)	0,16 $\pm$ 0,17 ^a (0,02–0,44)	0,11 $\pm$ 0,12 ^a (0,04–0,32)	0,28 $\pm$ 0,14 ^a (0,14–0,51)	0,47 $\pm$ 0,11 (0,34–0,66)	0,70 $\pm$ 0,04 ^d (0,66–0,76)
2. Dönem	0,69 $\pm$ 0,09 ^c (0,57–0,77)	0,70 $\pm$ 0,12 ^b (0,62–0,92)	0,58 $\pm$ 0,03 ^b (0,56–0,62)	0,57 $\pm$ 0,56 ^b (0,50–0,63)	0,43 $\pm$ 0,025 (0,37–0,50)	0,27 $\pm$ 0,02 ^a (0,19–0,34)
3. Dönem	0,10 $\pm$ 0,06 ^{ab} (0,03–0,20)	0,21 $\pm$ 0,09 ^a (0,10–0,33)	0,15 $\pm$ 0,17 ^a (0,02–0,43)	0,07 $\pm$ 0,03 ^c (0,02–0,13)	0,52 $\pm$ 0,08 (0,37–0,59)	0,32 $\pm$ 0,10 ^a (0,04–0,64)
4. Dönem	0,25 $\pm$ 0,19 ^b (0,11–0,54)	0,31 $\pm$ 0,29 ^a (0,00–0,56)	0,15 $\pm$ 0,10 ^a (0,2–0,26)	0,28 $\pm$ 0,23 ^a (0,03–0,53)	0,34 $\pm$ 0,20 (0,06–0,53)	0,21 $\pm$ 0,84 ^a (0,12–0,34)
Ortalama	0,28 $\pm$ 0,28 (0,01–0,77)	0,35 $\pm$ 0,26 (0,00–0,92)	0,25 $\pm$ 0,23 (0,2–0,62)	0,30 $\pm$ 0,22 (0,02–0,63)	0,44 $\pm$ 0,13 (0,06–0,66)	0,37 $\pm$ 0,23 (0,04–0,76)

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).

Çizelge 3.10. Bölgelere göre 4. döneme ait numunelerdeki tespit edilen ortalama Zn düzeyleri (ppm).

Bölge Dönem	İç Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Marmara Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Ege Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Akdeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Karadeniz Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Doğu Anadolu Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
1. Dönem	3,98 $\pm$ 0,42 (3,60–4,52)	3,52 $\pm$ 0,73 (2,78–4,67)	4,05 $\pm$ 0,25 ^a (3,78–4,41)	4,68 $\pm$ 1,13 ^b (3,37–5,72)	3,63 $\pm$ 0,79 ^a (2,99–4,98)	4,29 $\pm$ 1,34 (2,24–5,70)
2. Dönem	3,95 $\pm$ 0,74 (3,43–5,24)	3,31 $\pm$ 0,52 (2,55–3,93)	3,26 $\pm$ 0,67 ^b (2,59–4,00)	3,99 $\pm$ 0,47 ^{ab} (3,66–4,76)	3,56 $\pm$ 0,32 ^a (3,22–4,06)	4,61 $\pm$ 1,10 (3,76–6,46)
3. Dönem	3,43 $\pm$ 0,83 (2,48–4,61)	3,27 $\pm$ 0,27 (2,84–3,55)	2,93 $\pm$ 0,41 ^b (2,24–3,36)	2,55 $\pm$ 0,70 ^c (1,92–3,46)	3,52 $\pm$ 0,71 ^a (2,66–4,30)	3,37 $\pm$ 0,79 (2,06–4,03)
4. Dönem	3,29 $\pm$ 0,39 (2,90–3,85)	3,45 $\pm$ 0,52 (2,76–4,16)	3,20 $\pm$ 0,48 ^a (3,82–5,02)	2,92 $\pm$ 1,35 ^{ac} (0,72–4,00)	4,49 $\pm$ 0,39 ^b (3,88–4,89)	3,93 $\pm$ 0,85 (2,67–5,02)
Ortalama	3,66 $\pm$ 0,65 (2,48–5,24)	3,39 $\pm$ 0,50 (2,55–4,67)	3,61 $\pm$ 0,70 (2,24–5,02)	3,53 $\pm$ 1,25 (0,72–5,72)	3,80 $\pm$ 0,68 (2,66–4,98)	4,05 $\pm$ 1,07 (2,06–6,46)

a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).

Tüm dönemlere ait numuneler bir bütün olarak değerlendirildiğinde Pb ortalama değeri 8,38 $\pm$ 9,01 ppb olarak tespit edildi. Dönemlere göre en yüksek ortalama Pb değeri 11,57 $\pm$ 13,69 ppb ile birinci dönem; en düşük Pb ortalama değeri ise 2,76 $\pm$ 2,16 ppb ile ikinci dönemde tespit edildi.

Kadmiyum ortalama değeri 0,09 $\pm$ 0,09 ppb tespit edildi. Dönemlere göre en yüksek ortalama Cd değeri 0,12 $\pm$ 0,12 ppb ile birinci dönem; en düşük Cd ortalama değeri ise 0,06 $\pm$ 0,04 ppb ile ikinci dönemde tespit edildi.

Bakır ortalama değeri 0,33 $\pm$ 0,23 ppm tespit edildi. Dönemlere göre en yüksek ortalama Cu değeri 0,54 $\pm$ 0,16 ppm ile ikinci dönem; en düşük Cu ortalama değeri ise 0,23 $\pm$ 0,19 ppm ile üçüncü dönemde tespit edildi.

Demir ortalama değeri $0,23 \pm 0,10$ ppm tespit edildi. Dönemlere göre en yüksek ortalama Fe değeri $0,29 \pm 0,11$ ppm ile üçüncü dönem; en düşük Fe ortalama değeri ise $0,21 \pm 0,08$ ppm ile dördüncü dönemde tespit edildi.

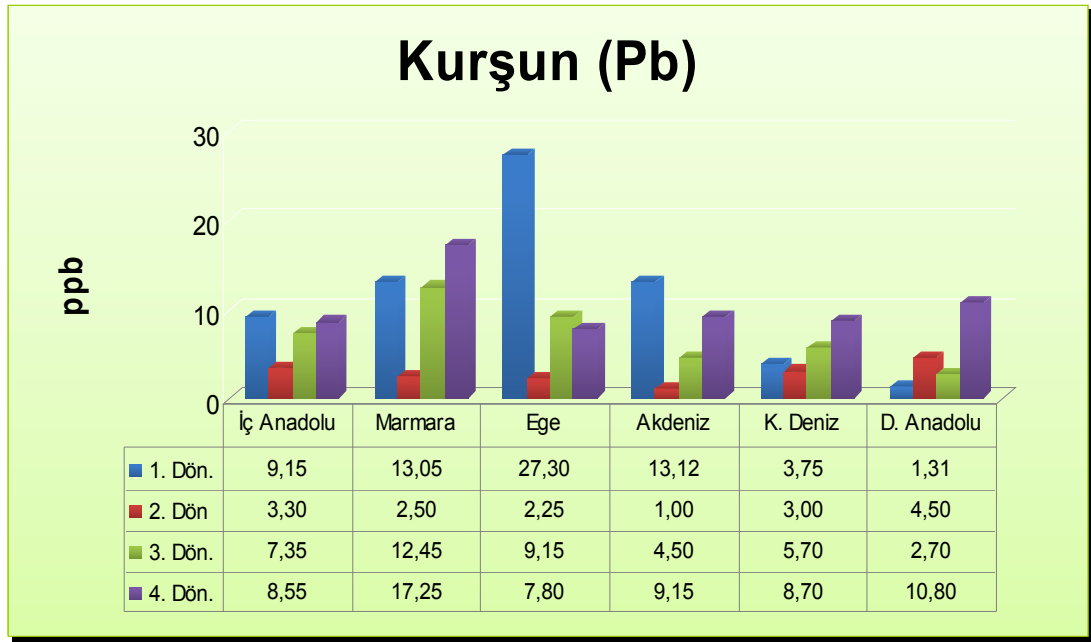
Çinko ortalama değeri $3,67 \pm 0,86$ ppm tespit edildi. Dönemlere göre en yüksek ortalama Zn değeri $4,02 \pm 0,88$ ppm ile birinci dönem; en düşük Zn ortalama değeri ise $3,18 \pm 0,68$ ppm ile üçüncü dönemde tespit edildi

Tüm dönemleri gösterecek şekilde numunelerdeki metallerin ortalama düzeyleri Çizelge 3.11’da verildi. Ayrıca her dönem için numunelerde tespit edilen Pb, Cd, Fe, Cu ve Zn ortalama değerlerinin bölgelere göre değişim grafiği sırasıyla Şekil 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10’da ve dönemlere göre ortalama metal düzeylerinin değişimi de Şekil 3.11 ve 3.12’de gösterildi.

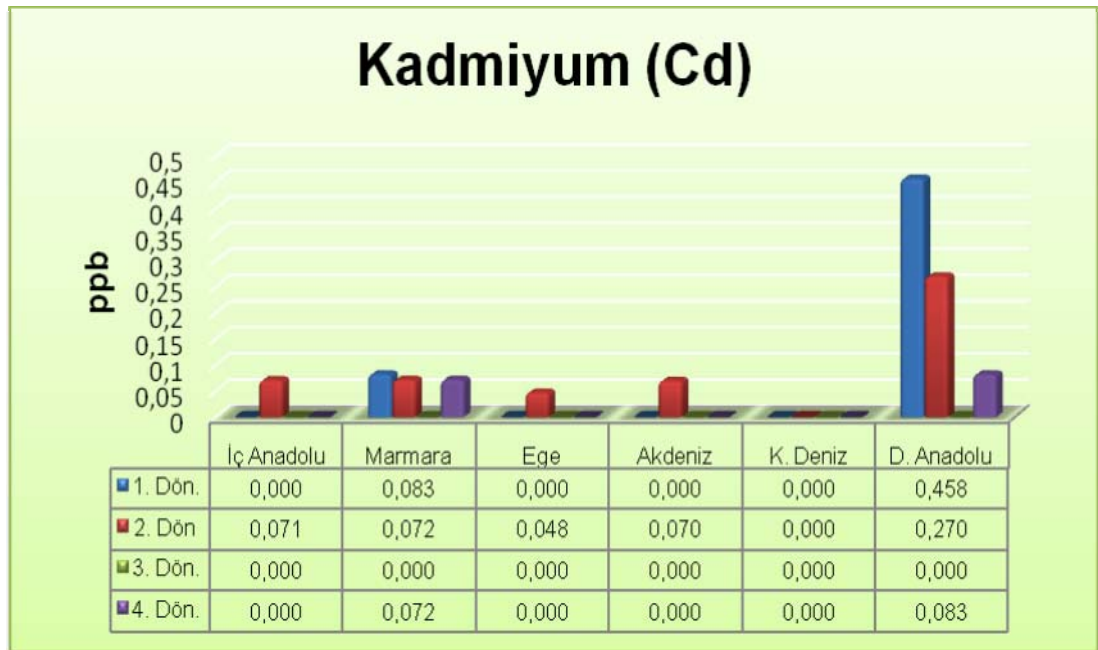
Çizelge 3.11. Tüm dönemlere ait numunelerde tespit edilen metallerin ortalama düzeyleri.

Metal Dönem	Pb (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cd (ppb) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Fe (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Cu (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)	Zn (ppm) Ort. $\pm$ SD (En alt-En üst)
1. Dönem	$11,57 \pm 13,69^a$ (0,75–59,25) (n: 28)	$0,12 \pm 0,12$ (0,06–0,458) (n: 9)	$0,22 \pm 0,08^a$ (0,041–0,37)	$0,30 \pm 0,23^a$ (0,07–0,765)	$4,02 \pm 0,88^a$ (2,235–5,722)
2. Dönem	$2,76 \pm 2,16^b$ (0,75–8,25) (n: 19)	$0,06 \pm 0,04$ (0,008–0,128) (n: 8)	$0,21 \pm 0,09^a$ (0,022–0,411)	$0,54 \pm 0,16^b$ (0,187–0,915)	$3,78 \pm 0,78^a$ (2,55–6,458)
3. Dönem	$6,97 \pm 7,43^{ab}$ (0,75–34,50)	LOD	$0,29 \pm 0,11^b$ (0,127–0,487)	$0,23 \pm 0,19^a$ (0,022–0,637)	$3,18 \pm 0,68^b$ (1,92–4,612)
4. Dönem	$10,37 \pm 5,24^a$ (3,00–26,25)	$0,0825$ (0,0825) (n: 1)	$0,21 \pm 0,08^a$ (0,10–0,388)	$0,27 \pm 0,17^a$ (0,022–0,555)	$3,71 \pm 0,87^a$ (0,72–5,025)
Ortalama	$8,38 \pm 9,01$ (0,75–59,25) (n: 107)	$0,09 \pm 0,09$ (0,008–0,458) (n: 18)	$0,23 \pm 0,10$ (0,022–0,487) (n: 120)	$0,33 \pm 0,23$ (0,07–0,915) (n: 120))	$3,67 \pm 0,86$ (0,72–5,025) (n: 120)

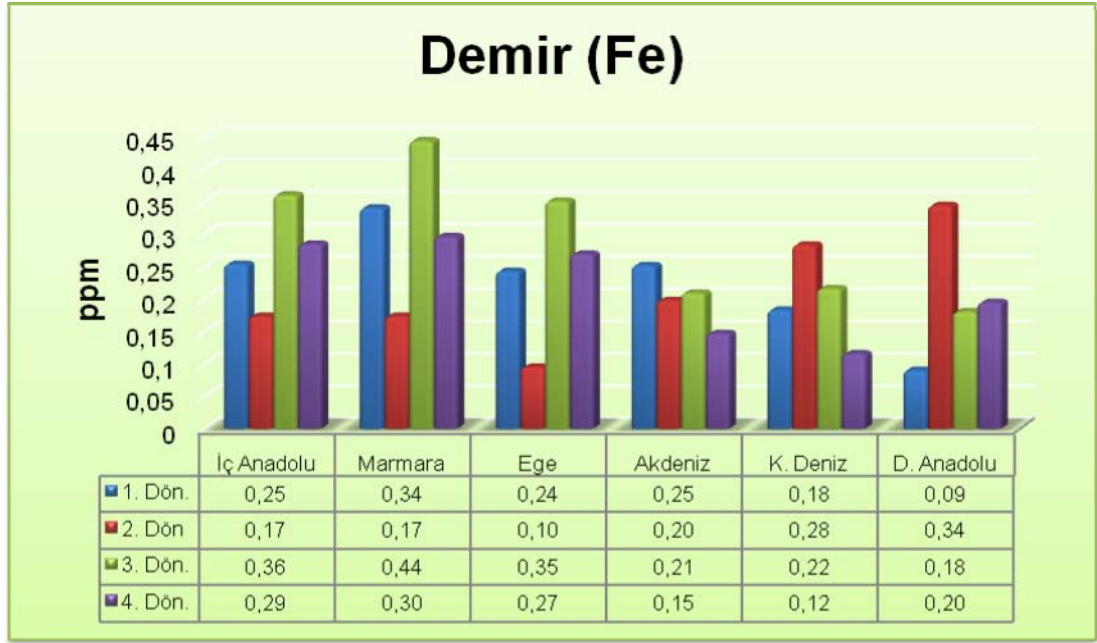
a, b, c, d. Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0,05$).



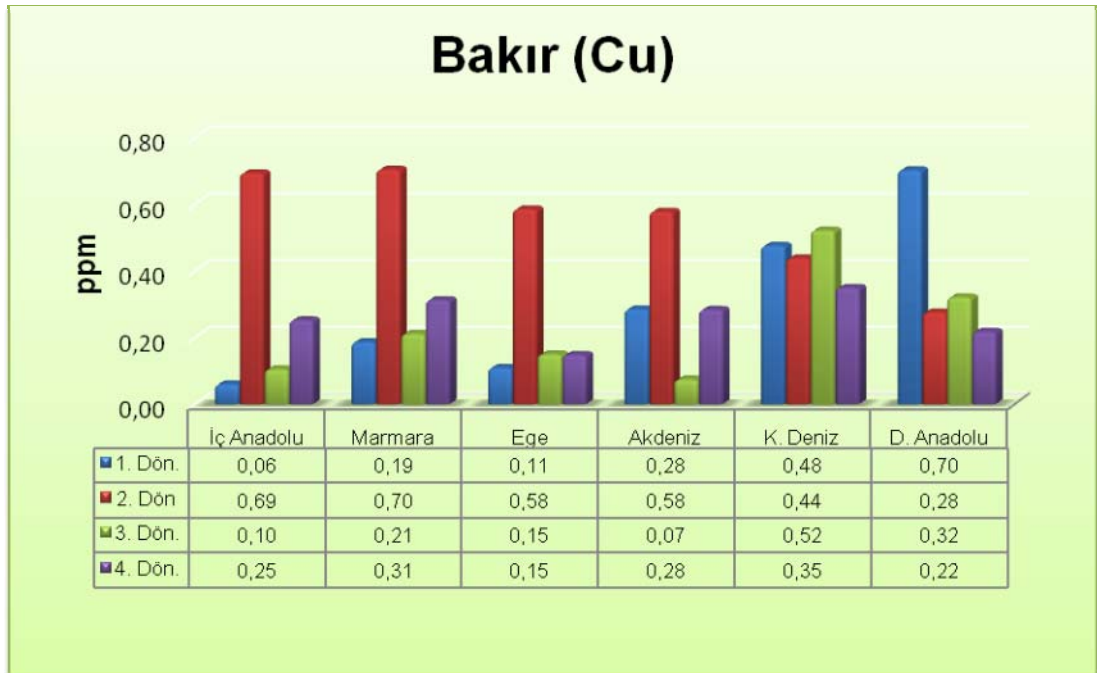
Şekil 3.6. Kurşun yönünden 1, 2, 3 ve 4. dönemlerde tespit edilen ortalama değerler (ppb).



Şekil 3.7. Kadmiyum yönünden 1, 2, 3 ve 4. dönemlerde tespit edilen ortalama değerler (ppb).



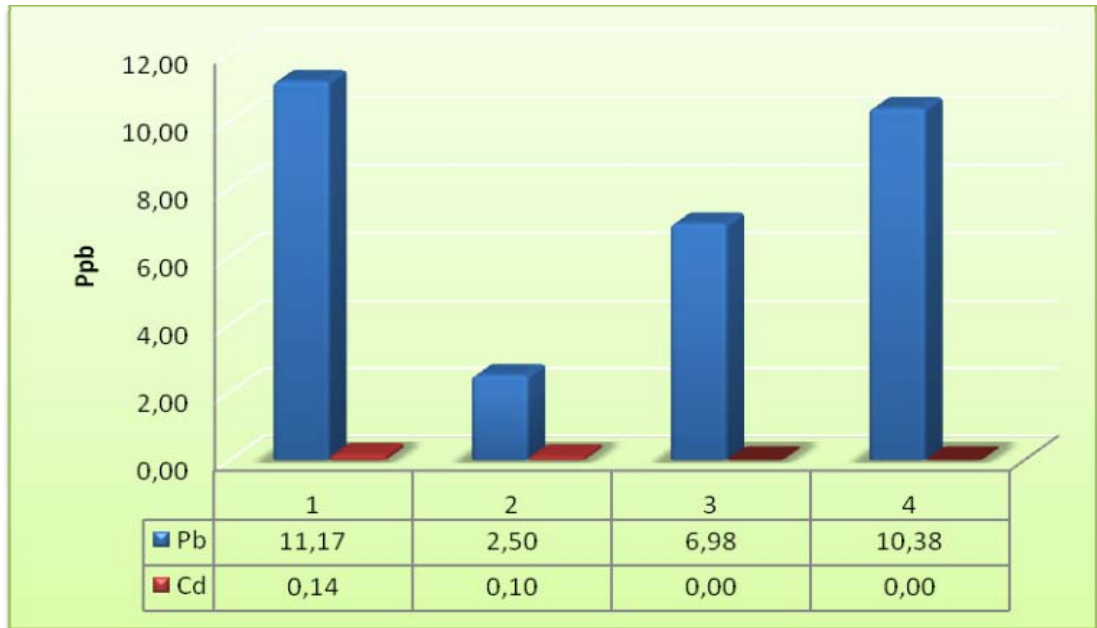
Şekil 3.8. Demir yönünden 1, 2, 3 ve 4. dönemlerde tespit edilen ortalama değerler (ppm).



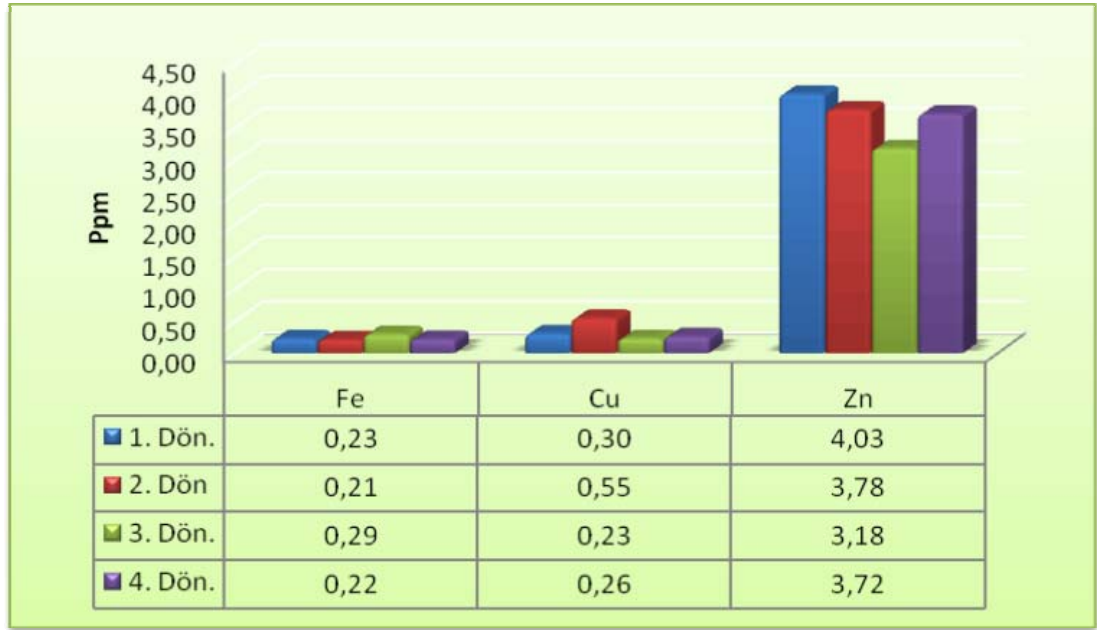
Şekil 3.9. Bakır yönünden 1, 2, 3 ve 4. dönemlerde tespit edilen ortalama değerler (ppm).



Şekil 3.10. Çinko yönünden 1, 2, 3 ve 4. dönemlerde tespit edilen ortalama değerler (ppm).



Şekil 3.11. Dönemlere göre ortalama Pb ve Cd düzeylerinin değişim grafiği.



Şekil 3.12. Dönemlere göre ortalama Fe, Cu ve Zn düzeylerinin değişim grafiği.

4. TARTIŞMA

Hızlı nüfus artışı ve endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak, çevre ve besinsel kirlenme önemli halk sağlığı ve tarımsal problemleri beraberinde getirmektedir. Hayvan ve insan beslenmesinde önemli olan bazı besin maddeleri, canlılara zarar verebilecek düzeylerde metal kalıntıları içerebilmektedir. Fabrika baca gazlarından ve maden ocaklarından çevreye, atmosfere, suya ve toprağa dolayısıyla insan ve hayvan besin zincirine toksik maddelerin karışımı mümkündür. Toksik element ve ağır metaller boya, otomotiv ve oyuncak sektörleri, inşaat, trafik ve metal endüstrileri ile tarımsal gübre yapımında yoğun olarak kullanılmaktadır (Vıcıl, 2005).

Ülkemizde Ulusal Kalıntı İzleme Planı kapsamında sütte aranan maddeler olarak, yasaklanan maddeler (A6), antibakteriyel maddeler (B1), antelmintikler (B2a), steroid olmayan ağır kesiciler (B2e), PCB'ler de dahil organik klorlular (B3a), organik fosforlular (B3b), elementler (B3c) ve mikotoksinler (B3d) belirlenmiştir. Ağır metaller kapsamında sadece kurşun düzeyleri konusunda inceleme yapılmaktadır (Anon, 2005).

2006 yılı Ülkemizde Ulusal Kalıntı İzleme Planı kapsamında ağır metaller (Kurşun) için, 51 numune alınması planlanmış, 44 numune analiz edilmiş ve bunlardan 8'i Pb yönünden Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğde kabul edilen 20 ppb olan maksimum kalıntı limitini aştığı belirlenmiştir. Geri izleme için yeni alınan numunelerde ise Pb düzeylerinin maksimum kalıntı limitlerini aşmadığı görülmüştür. Ayrıca 2008 yılı için sütte B3c kapsamında 32 numunede inceleme yapılması planlanmıştır (Anon, 2008e).

Bu çalışma kapsamında Türkiye genelinde 107 örneğe ait ortalama kurşun düzeyleri $0,008 \pm 0,009$ ppm bulundu (Çizelge 3.10). Örneklerdeki en yüksek kurşun değeri ise 0,059 ppm olarak tespit edildi. Analiz edilen

örnekten 10'unun (%8,3) Pb yönünden Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğde ve Avrupa Birliği 1881/2006 EC direktiflerinde kabul edilen 0,02 mg/kg olan maksimum kalıntı limitlerini aştığı ancak genel Pb ortalamasının bu değerin altında olduğu görüldü. Diğer metaller yönünden herhangi bir kalıntı limiti belirlenmediği için bu yönde bir değerlendirme yapılamadı.

Bölgeler arası değerlendirmede istatistiki açıdan önemli farklılıklar belirlendi. En yüksek ortalama Pb değeri $12,29 \pm 9,46$ ppb ile Marmara Bölgesinde, en düşük ortalama Pb değeri ise $5,07 \pm 4,95$ ppb ile Doğu Anadolu Bölgesinde tespit edildi. Kurşun ortalama değeri bölgelere göre sıralandığında miktar yönünden azalan sırayla Marmara> Ege> Akdeniz > İç Anadolu> Karadeniz> Doğu Anadolu Bölgesi şeklinde tespit edildi.

Dönemler açısından değerlendirildiğinde ise en yüksek ortalama Pb değeri $11,57 \pm 13,69$ ppb ile birinci dönemde (kış), en düşük ortalama Pb değeri ise $2,76 \pm 2,16$ ppb ile ikinci dönemde (ilkbahar) tespit edildi. Pb ortalama değeri dönemlere göre sıralandığında miktar yönünden azalan sırayla kış> sonbahar > yaz> ilkbahar şeklinde ortaya çıktı.

Sütlerde kalite değerlendirmesi ve çevresel kirliliğin belirlenmesi amacıyla ülkemizde farklı araştırmacılar tarafından bazı çalışmalar (Gültekin, 1998; Algan, 2002; Özrenk, 2002; Şenol, 2004; Temurci, 2006; Ayar ve ark., 2007) yapılmıştır.

Gültekin (1998) tarafından yapılan çalışmada, Bursa ili ve çevresinden alınan 75 süt örneğinde trafik yoğun bölgelerde, sanayi bölgelerinde ve kırsal bölgelerde olma durumuna göre bazı mineral madde ve ağır metallerin tespiti yapılmıştır. Araştırma sonucunda, analiz edilen süt örneklerinde Pb düzeyi, trafik yoğun bölgelerde $0,032 \pm 0,002$ ppm ($0,023-0,040$ ppm), sanayi bölgelerinde $0,049 \pm 0,001$ ppm ($0,042-0,058$ ppm) ve kırsal bölgelerde $0,018 \pm 0,00$ ppm ($0,017-0,021$ ppm), Cu düzeyi trafik yoğun bölgelerde

0,58±0,026 ppm (0,47–0,70 ppm), sanayi bölgelerinde 0,96±0,038 ppm (0,77–0,96 ppm) ve kırsal bölgelerde 0,39±0,012 ppm (0,33–0,45 ppm), Fe düzeyi trafik yoğun bölgelerde 1,78±0,16 ppm (1,26–2,60 ppm), sanayi bölgelerinde 4,27±0,26 ppm (2,65–5,30 ppm) ve kırsal bölgelerde 1,01±0,029 ppm (0,80–1,01 ppm), Zn düzeyi trafik yoğun bölgelerde 4,49±0,39 ppm (2,30–6,46 ppm), sanayi bölgelerinde 5,01±0,26 ppm (3,75–6,45 ppm) ve kırsal bölgelerde 3,77±0,18 ppm (2,60–4,72 ppm) olarak belirlenmiş, sanayi bölgesinden alınan örneklerde Fe ve Cu miktarı normal değerlerin üzerinde bulunmuştur. Pb için ise sanayi ve trafik yoğun bölgelerden alınan örneklerdeki Pb miktarı için Avrupa Birliği EC 315/93 direktiflerinde belirtilen 0.02 mg/kg'ın üzerinde bulunmuştur.

Algan (2002) tarafından yapılan çalışmada Konya yöresinden alınan 61 süt örneğinde bazı ağır metal miktarlarının tespiti yapılmıştır. Analiz edilen süt örneklerinde Pb 0,0001 ppb, Cd 0,04 ppb ve Zn 2,66 ppm düzeylerinde tespit etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada Pb, Cd ve Zn yönünden normal sınırlar içerisinde olup bir kirlilik tespit edilmemiştir.

Özrenk (2002) tarafından yapılan Van ili ve çevre ilçelerinde üretilen inek sütlerinin ağır metal kirliliği ve bazı mineral içeriklerinin belirlenmesi çalışmasında, yaz mevsiminde 130, kış mevsiminde 130 toplam 260 örnekte çalışılmıştır. Analiz edilen süt örneklerinin 189'unda ortalama 0,002±0,01 ppm (0,001–0,007) Pb tespit edilmiştir. Fe düzeyi 0,31±0,17 ppm (0,050–0,890), Cu düzeyi 0,182±0,157 ppm (0,10–0,830) ve Zn 3,00±1,09 ppm (0,17–5,28) olarak tespit edilmiştir. Analiz edilen örneklerde ilçeler arası farklılık bulunmamasına rağmen, mevsimsel değişiklik tespit edilmiş ve bunun sebebinin Van gibi kış günlerinin soğuk ve uzun geçtiği bir ilde yakılan soba ve kaloriferlerin yanma süresinin uzun olması, kullanılan kömür miktarının fazla ve kalitesiz olması gösterilmiştir. Coni ve ark. (1985) özellikle Pb, Fe, Cu ve Zn düzeylerinin kışlık yemlerde daha yüksek olduğu ve bu artışın kışlık sütlerde de gözlemlendiği bildirilmiştir.

Şenol (2004) tarafından yapılan Sakarya İli ve çevre ilçelerinde trafik yoğunluğu farklı (az yoğun, orta yoğun, çok yoğun) 3 bölgeden alınan 45 adet süt numunesinde ağır metal düzeyleriyle ilgili çalışmada Pb düzeyleri sırasıyla 0,01ppm(0,003–0,2), 0,02ppm (0,01–0,44) ve 0,04 (0,27–0,80) ppm; Zn düzeyleri sırasıyla, 3,35 ppm (1,26–6,56), 3,70 ppm (1,79–5,24), 3,85 ppm (2,78–5,41) tespit edilmiştir.

Temurci (2006) tarafından Ankara’da tüketime sunulan süt ve beyaz peynirlerde yapılan bir çalışmada 36 süt örneği kullanılmış, bu örneklerin hiç birinde Pb’ye rastlanılmamıştır. Cd düzeyi ise $0,11 \pm 0,03$ ppm (0- 1,16), bakır düzeyi $4,30 \pm 0,36$ ppm (1,5–13,66), Fe düzeyi ise $52,19 \pm 4,09$ ppm (17,16–128,42) bulunmuştur.

Ayar ve ark. (2007) tarafından Konya’da tüketime sunulan süt ve ürünleri değişik süt işletmelerinden ve diğer satıcı marketlerden 4 ay süreyle farklı olacak şekilde 2 şer örnek, her birinden 8 adet olacak şekilde toplam 96 örnek alınmıştır. Pb düzeyi 0.103 ± 0.14 ppm, Cd düzeyi ise 0.017 ± 0.010 ppm olarak tespit edilmiştir. Analiz edilen süt örneklerinin tamamının Türk Gıda Kodeksinde belirtilen limit değer (0.02 mg/kg) üzerinde Pb içerdiği bildirilmiştir. Bu metal dikkate alındığında süt ve süt ürünlerinin tüketim yönünden risk oluşturduğu, Cd seviyesinin ise kabul edilebilir limitlerin altında olduğu ifade edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Pb yönünden Algan (2002), Özrenk (2002) ve Temurci (2006) tarafından yapılan çalışmalardan yüksek; Gültekin (1998), Şenol (2004), Ayar ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmalardan ise düşük bulundu. Gültekin (1998) tarafından yapılan çalışmada elde edilen trafik yoğun bölge ve sanayi bölgesi örnekleri, Şenol (2004) tarafından yapılan çalışmadaki trafik açısından orta ve çok yoğun bölgelerden alınan örnekler ve Ayar ve ark. (2007) tarafından analiz edilen tüm örneklerin kurşun düzeyleri kabul edilebilir limitin üzerindedir. Kurşun yönünden kabul edilebilir maksimum limitlerin üzerinde tespit edilen 10 örneğin dördünün Marmara,

üçünün Ege, ikisinin İç Anadolu ve birinin de Akdeniz Bölgesine ait sütlerde tespit edilmesi, trafik açısından yoğun bölgeler ve sanayi bölgeleri örneklerindeki ağır metal kirliliği ile uyumlu bulundu. Sütlerde metal düzeyi toprağın yapısı, bitki örtüsü, iklim şartları ve endüstriyel faaliyet şartlarından etkilenmektedir. Dolayısı ile çalışmalar arasında böyle bir farklılığın olması bu sebepler bağlı olarak değerlendirilebilir.

Kadmiyum yönünden Özrenk (2002) tarafından yapılan çalışmadaki elde edilen sonucun yaklaşık iki katı yüksek; Temurci (2006) tarafından yapılan çalışma sonuçlarından ise oldukça düşük bulundu.

Demir yönünden Özrenk (2002) tarafından yapılan çalışmadaki elde edilen sonuçlardan biraz düşük; Gültekin (1998), Şenol (2004) tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlardan düşük, Temurci (2006) tarafından yapılan çalışma sonuçlarından ise oldukça düşük bulundu.

Bakır yönünden Özrenk (2002) tarafından yapılan çalışmadaki elde edilen sonuçlardan yüksek; Gültekin (1998) tarafından yapılan çalışmada elde edilen kırsal bölge sonuçları ile uyumlu, trafik yoğun bölge ve sanayi bölgesi örneklerinden düşük bulundu.

Çinko yönünden Özrenk (2002), Şenol (2004) ve Gültekin (1998) tarafından yapılan çalışmada elde edilen kırsal bölge sonuçları ile uyumlu; trafik yoğun bölge ve sanayi bölgesi örneklerinden düşük bulundu.

Uluslararası alanda sütlerde kalite değerlendirmesine yönelik veya çevresel kirliliğin belirlenmesi amacıyla yapılmış çok sayıda çalışma (Jeng ve ark., 1994; Vidovic ve ark., 1997; Rubio ve ark., 1998; Lawal ve ark., 2006) vardır.

Jeng ve ark., (1994) tarafından Tayvan'da 6 bölge ve 107 çiftlikte yapılan çalışmada süt örnekleri yaş yakma ve GF-AAS metodu ile analiz

edilerek Pb ve Cd düzeyleri belirlenmiştir. Pb $0,002\pm0,0006$ ppm ($0,0001-0,0045$), Cd $0,00005\pm0,00002$ ppm ($0,00002-0,00018$) düzeylerinde tespit edilmiştir.

Vidovic ve ark., (1997) tarafından Sırbistan'da yapılan bir çalışmada 1996 ve 1997 yılları arasında toprak, kuru ot ve süt örneklerindeki Pb, Cd ve Zn düzeylerini belirlemişlerdir. 1996 yılında 96 süt örneğinde, Pb düzeyi $0,078\pm0,042$ µg/l, 1997 yılında $0,089 \pm 0,046$ µg/l, Cd düzeyi 1996 yılında $0,008\pm0,004$ µg/l, 1997 yılında $0,007 \pm 0,003$ µg/l ve Zn düzeyi 1996 yılında $1,88\pm0,5$ µg/l, 1997 yılında $1,64 \pm 0,4$ µg/l düzeylerinde tespit edilmiş ve toprak, kuru ot ve süt arasında doğru orantı tespit etmişlerdir.

Rubio ve ark., (1998) tarafından Arjantin, Santa Fe bölgesinde 52 süt örneğinde yapılan çalışmada Pb düzeyi 0,025 ppb ($0,017-0,034$), Cd düzeyi 0,0015 ppb ($0,0004-0,0029$) bulunmuştur. Sonuçların Pb ve Cd'un sütte kalıntı düzeyinde varlığını doğruladığını ve Arjantin'in diğer bölgelerinden yüksek miktarda bulunduğunu ifade etmişlerdir. Bu çalışmada ayrıca hayvanların yaşı ile sütlerindeki Pb ve Cd düzeyleri arasındaki ilişki incelenmiş; hayvan yaşı arttıkça sütündeki Pb düzeyinin de arttığı tespit edilmiştir.

Lawal ve ark., (2006) tarafından Nijerya'da merada otlatılan sığırlara ait 24 süt örneğini Pb, Cd ve Cu yönünden incelemişlerdir. Pb düzeyi $0,53\pm0,29$ ppm, Cd düzeyi $0,26\pm0,13$ ppm ve Cu düzeyi $0,062\pm0,026$ ppm bulunmuştur. Bulunan sonuçlara göre, Pb düzeyinin WHO tarafından belirlenen günlük kabul edilebilir en fazla doz olan 0,05 mg/kg vücut ağırlığı ve Cd düzeyinin de WHO tarafından belirlenen günlük kabul edilebilir en fazla doz olan 0,02–0,06 mg/kg vücut ağırlığı geçtiğini bildirmişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Pb yönünden Jeng ve ark. (1993), Vidovic ve ark. (1997), Rubio ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmalardan yüksek; Lawal ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmalardan düşük

bulundu.

Kadmiyum yönünden Jeng ve ark. (1993), Vidovic ve ark. (1997), Rubio ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmalardan yüksek; Lawal ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmalardan ise düşük bulundu.

Sonuçlar yurt dışı çalışmalarla karşılaştırıldığında, Tayvan, Sırbistan ve Arjantin'den yüksek bulunmasının sebebinin iklim özelliklerinin daha ılıman olması ve araştırma yapılan bölgelerin endüstriyel alanlardan uzak olması düşünülmektedir. Nijerya'da yapılan çalışmadan düşük bulunmasının sebebi ise, bu ülke topraklarının metalleri yüksek yoğunlukta içermesi (özellikle demir ve alüminyum), petrokimya endüstrisinin gelişmiş olması ve çok sayıda rafineri bulunmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, bazı uluslararası limitlerle (Komisyon Direktifi EC No: 1881/2006) karşılaştırıldığında Pb yönünden örneklerin 10'unun (%8,3) maksimum kalıntı limitlerini aştığı, ancak genel ortalamanın bu değerin altında olduğu görüldü. Kadmiyum yönünden çeşitli Avrupa ülkelerinde belirlenen maksimum kalıntı limitlerinin altında kaldığı belirlendi. Kirliliğin insan sağlığı açısından tehdit edici seviyede olmadığı anlaşıldı. Cu, Fe, ve Zn yönünden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ise bu metallerin de normal sınırlar içerisinde olduğu ve insan sağlığı yönünden risk oluşturacak düzeyde olmadığı tespit edildi.

Süt, çeşitli nedenlerle kontaminasyonlara duyarlı bir üründür. Süt sığırlarının merada beslenmeleri sırasında toprakta doğal olarak bulunan ağır metaller, otlara bulaşan endüstriyel kalıntılar, çeşitli pestisit kalıntıları, hayvanların tedavisinde kullanılan çeşitli hormonlar ve ilaçlar, kalitesiz yemlerden süte geçiş yapan aflatoksin ve mikotoksinler, parazitler ve deterjan kalıntıları direkt olarak süte geçebilmektedir. Süt ve ürünlerinde bulunma olasılığı yüksek olan ve tüketici tarafından fazla bilinmeyen sağlığa zararlı kalıntı maddeler, toplum sağlığı açısından büyük tehlike oluşturmaktadır.

Kaliteli süt üretimi, ekonomik anlamda ve sağlık açısından çok önemlidir. Süt sığırcılığının ve süt sanayinin gelecekteki anahtarıdır. Süt üretim faaliyetlerinin muhtemel ağır metal kirliliğine yol açabilecek alanlardan uzak yerlerde yapılması daha uygun olacaktır. Ülkemizde Pb yönünden limit değerleri belirlenmiş olmakla birlikte Cd içinde limit değerinin Avrupa ülkeleri ile uyumlu olarak belirlenmesi gerekmektedir.

Gerek Pb gerekse diğer metallerin süt ve süt ürünlerindeki düzeyinin aşağıya çekilebilmesi için

- Daha bilinçli ve daha kontrollü bir şekilde üretim işlemi

gerçekleştirilmelidir.

- Çiftçi ve işletmecilerin bilgilendirilmesi bir zorunluluktur.
- Ağır metal kalıntılarının önemine ilişkin kamuoyu bilgilendirme çalışmaları yapılmalıdır.
- Bilgilendirmenin yanında etkin bir kontrol mekanizmasının devlet tarafından uygulanmaya konulması da bu metallerin kontaminasyonunun engellenmesinde önemli rol oynayacaktır.
- Ağır metal kalıntılarına ilişkin özellikle riskli bölgeler de göz önüne alınarak geniş ölçekte kalıntı analizleri yapılmalıdır.
- Analiz noktasında uygun laboratuvar şartları/ekipman sağlanmalıdır.
- Sadece süt üretiminin değil yem üretiminin de endüstriyel alanlardan uzak bölgelerde yapılması gereklidir.

Bu çalışma süt ve süt ürünlerinde metal düzeylerini belirlemeye yönelik ülkesel ölçekte yapılan ve yapılacak olan diğer çalışmalarla birlikte, kirletici kaynaklarının ve bunların çevredeki dağılımının belirlenmesine yardımcı olacak niteliktedir.

ÖZET

Türkiye'nin Farklı Bölgelerinden Toplanan Süt Örneklerinde Bazı Metal Düzeyleri

Çalışma kapsamında, Türkiye'nin 6 farklı bölgesinden (Marmara, Karadeniz, İç Anadolu, Doğu Anadolu, Akdeniz ve Ege) toplanılan çiğ inek sütlerinde kurşun, kadmiyum, demir, bakır ve çinko düzeylerinin belirlenmesi amaçlandı.

Bu çalışmada Aralık 2006- Kasım 2007 tarihleri arasında 4 dönem halinde toplanan 120 çiğ süt örneği kurşun, kadmiyum, demir, bakır ve çinko düzeyleri yönünden incelendi. Örnekler, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın "Canlı Hayvanlar ve Hayvansal Ürünlerde Belirli Maddeler ile Bunların Kalıntılarının İzlenmesi için Alınacak Önlemlere Dair Yönetmelik" ilkeleri doğrultusunda alındı ve analiz aşamasına kadar uygun laboratuvar şartlarında saklandı.

Çiğ sütlerdeki ağır metal ve çeşitli mineral maddelerin düzeylerinin belirlenmesi Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde yapıldı. Bunun için öncelikle mikrodalga yöntemi ile örneklerin organik yapıların parçalanması ve cihazda analiz edilebilecek forma gelmesi sağlandı.

Çalışma sonunda analiz edilen çiğ süt örneklerinde mevsimlere göre değişecek şekilde Pb, Cd, Fe, Cu ve Zn tespit edildi ancak örneklerin 13'ünde Pb, 102'sinde de Cd tespit edilemedi. Dört döneme ait ortalama değerler karşılaştırıldığında Pb, Fe, Cu ve Zn yönünden istatistiksel bir farklılık tespit edildi. Birinci döneme ait numunelerde diğer dönemlere göre Pb, Cd ve Zn düzeylerinde artış tespit edildi. Fe düzeyinde üçüncü dönemde, Cu Düzeyinde ise ikinci dönemde artış görüldü. Analiz edilen süt örneklerinde ortalama Pb $0,008 \pm 0,009$ ppm, Cd $0,00009 \pm 0,00009$ ppm, Cu $0,33 \pm 0,23$ ppm, Fe $0,23 \pm 0,1$ ppm Zn $3,67 \pm 0,86$ ppm düzeyinde tespit edildi.

Bu çalışma sonucunda belirlenen Analiz edilen örneklerden 10'unun (%8,3) Pb yönünden Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ'de kabul edilen 0,02 mg/kg olan maksimum kalıntı limitlerini aştığı ancak genel Pb ortalamasının bu değerin altında olduğu görüldü. Diğer metaller yönünden herhangi bir kalıntı limiti belirlenmediği için bu yönde bir değerlendirme yapılamadı.

Anahtar Sözcükler: Ağır metal, Atomik absorpsiyon spektrometre, süt, Türkiye

SUMMARY

Some Metal Levels In Milk Samples Which were Collected From Different Regions of Turkey.

In the present study, the aim was to determine the levels of lead (Pb), cadmium (Cd), iron (Fe), copper (Cu) and zinc (Zn) in raw cow milk samples which were collected from six different regions of Turkey (Marmara, Black Sea, Central Anatolia, Eastern Anatolia, Mediterranean Sea and Aegean).

120 samples of raw cow milk have been analyzed with respect to Pb, Cd, Fe, Cu and Zn. The samples have been collected in four phases between December 2006 and November 2007. Samples were collected in accordance with the principles of Turkish Ministry of Agriculture and Rural Affairs "Regulations Regarding Precautions Which Have To Be Taken When Tracing Specific Substances and Their Residues in Live Animals and Animal Products" and samples have been stored in proper laboratory conditions until the analysis.

Determination of the levels of heavy metals and different mineral substances in raw milk has been performed using Atomic Absorption Spectrometer. Therefore, disintegration of organic structures of samples and shaping up the samples for the analysis in the equipment was provided using microwave method.

At the end of the analysis, Pb, Cd, Fe, Cu and Zn which were differing to seasons have been detected in the samples of raw cow milk. However, Pb has not been detected in 13 samples and Cd has not been detected in 102 samples, either. In terms of Pb, Fe, Cu and Zn statistical significance has been found when mean values of four phases were compared. An increase has been detected at the levels of Pb, Cd and Zn in the samples of first phase. Increases have been observed at the level of Fe in third phase and at the level of Cu in the second phase. As mean $0,008 \pm 0,009$ ppm Pb; $0,00009 \pm 0,00009$ ppm Cd; $0,33 \pm 0,23$ ppm Cu, $0,23 \pm 0,1$ ppm Fe and $3,67 \pm 0,86$ ppm Zn have been detected in the samples.

As a result of present study, it is observed that in terms of Pb, 10 (%8,3) of the analyzed samples have gone beyond the level of maximum residues which was designated (as 0.02 mg/kg in the "Announcement About Maximum Limits of Contaminants in Foodstuffs"; but it is observed that the general mean of Pb is below this level. Any evaluation could not have been done for other metals so that any residues limitation has not been informed.

Key words: Heavy metal, Atomic absorption spectrometer, milk, Turkey

KAYNAKLAR

- AGRAWAL, G. D. (1999). Diffuse Agricultural Water Pollution in India. *Water Science and Technology* Vol.39, Issue:3, 33-47
- ALGAN, G. (2002). Konya yöresi sütlerinde bazı ağır metallerin incelenmesi. Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enst. Yüksek lisans tezi, Konya.
- ANON. (2005). Canlı Hayvanlar Ve Hayvansal Ürünlerde Belirli Maddeler İle Bunların Kalıntılarının İzlenmesi İçin Alınacak Önlemlere Dair Yönetmelik. T. C. Resmi Gazete, 19.01.2005 Tarih ve 25705 Sayı.
- ANON. (2006). Çiğ Süt ve Isıl İşlem Görmüş İçme Sütleri Tebliği. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tebliğ No: 2000/6
- ANON. (2008a). Commission regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*. L 364/5
- ANON. (2008b). Kurşun. Erişim: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun> . Erişim tarihi: 01.09.2008.
- ANON. (2008c). Kurşun kullanım alanları. Erişim: http://quarters.blogcu.com/kursun-kullanım-alanları_347545.html. Erişim tarihi: 01.09.2008.
- ANON. (2008d). Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ. Resmi Gazete, 17 Mayıs 2008, 26879
- ANON. (2008e). KKGM/ Birim faaliyetleri/ Halk sağlığı. Erişim: <http://www.kkgm.gov.tr/genel/birimfaal.html>. Erişim tarihi: 01.09.2008.
- AOAC. (2000). *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 17 th Ed., AOAC International Gaithersburg. Md, Usa Official Method 999.10. Chapter 9 p:16
- AYAR, A., Sert, D., Akin, N. (2007). Konyada Tüketime Sunulan Süt ve Ürünlerinin Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*. 21 (41): (2007) 58-64
- BOOTH, N.H.; Mc DONALD, L.E. (1982) *Veterinary Pharmacology and Therapeutics*. 5 th ed. Iowa State University press, Ames, Iowa.647.
- BROWNING, E. (1969). *Toxicity of Industrial Metals*. 2 nd edition. New York: Appleton-Century- Crofts. 147.
- BYLUND, G. (1995). *Composition of cows' milk*. Dairy processing handbook, Ed: Teknotext AB, Tetra Pak Processing Systems AB, Lund, Sweden. p.:18-21.

- CONİ, E., BOCCA, A., IANNI, D., CAROLİ, S. (1995). Preliminary Evaluation Of The Factors Influencing The Trace Elements Contents Of Milk And Dairy Products. *Food Chemistry*, **52**:123-130.
- DAVIDSON, A., PASSMORE, S. (1982). *Human Nutrition and Dietetics*, 8th edition. Churchill, Livingstone.
- DEMİRCİ, M. (1997). Süt Teknolojisine Giriş. Tekirdağ Üniversitesi Yayın no:105, Ders Notu:68.
- EKİN, S. (1996). Van ve çevresinde İçme-sulama suları ile çimento fabrikası atık ve birikinti sularında bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enst. Doktora tezi, Van.
- GÜLTEKİN, R. (1998). Bursa ili çevresinden alınan çiğ süt örneklerinde bazı mineral madde ve ağır metallerin tespiti üzerine bir araştırma. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans tezi, Tekirdağ.
- HURLEY, W.L. (2004). Milk composition. Erişim adresi: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8786255>. Erişim tarihi: 15.06.2005.
- IŞIK, N., KONCA, N., GÜMÜŞ, Y. (1996) Gıdalarda Katkı-Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma kontrol Genel Müdürlüğü.Gıda Teknolojisi Araştırma Enstitüsü, Bursa.
- JENG, S. L., LEE, S. J., LIN, S. Y. (1994). Determination of Cadmium and Lead in Raw Milk by Graphite Furnace Atomic Absorption Spektrophotometer. *Journal Dairy Sci.* **77**:945-949
- JOHNSON, H. A., Webb, H. B., Alford, A. J. (19 71). *Fundamentals of Dairy Chem.* The Avi Publishing Comp., Inc. Wesport, Connecticut, 24,28.
- KAYA, S., AKAR, F. (1998). Metaller, diğer inorganik maddeler ve radyoetkin maddeler. *Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji*. Ed.: S. Kaya, İ. Pirinçci, A. Bilgili. 1. Baskı, Medisan Yayınevi, Ankara, s.: 122-138.
- KINIK, Ö., UYSAL, H., AKBULUT, N. (2001). *Süt ve Süt Ürünlerinde İz Elementler*. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları no:549, İzmir. s: 1-122
- KIRCHGESSNER, C.D. (1985). *Hayvan Besleme* (Öğretim, Öğrenim ve Uygulama Önerileri). TÜBİTAK Veterinerlik ve Hayvancılık Araştırma Grubu. 515.
- KLAASSEN, C. D., (1996). *Cassaret & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons*. International Edition. 1111.
- KOCATAŞ, A. (1999). *Ekoloji ve Çevre Biyolojisi*. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları no:51 Ders Kitabı Dizini no:20. Bornova , İzmir. 564.
- KOTTEFEROVA, J., KORENEKOVA, B. (1998). Investigation INTO The Susceptibility Of Lactobacillus helveticus And Lactobacillus casei Dairy Cultures To Heavy Metals. *Bulletin Of The Veterinary Inst. In Pulawy*, **42**(2): 191-194

- LAWAL, A. O., MOHAMMED, S. S., DAMİSA, D. (2006). Assessment of Levels Copper, Cadmium and Lead in Secretion of Mammary Gland of Cows Grazed on Open Fields. *Science World Journal* Vol 1 SWJ:7-10
- MERT, N., TAYYAR, M., Şen, C., ÇETİN, M., SAYAL, A., AYDIN, A. (1994). Bursa Yöresinde Tüketilen Sütlerdeki Kurşun (Pb) Düzeylerinin Saptanması. *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi* Seri B, Ek 16/I, 173-176.
- METİN, M. (1996). Süt Teknolojisi. Ege Üniversitesi Mükendislik Fakültesi Yayınları No:33, İzmir. 623.
- MEYER, U.H. (1978). Milk and milk products. *Food Chemistry*. The Avi Publishing Company, Inc. Wesport, Connecticut. 293-314.
- OYSUN, G. (1987). *Süt Kimyası ve Biyokimyası*, 19 Mayıs Üniversitesi Yayınları. Yayın No:18. Samsun.
- ÖZDEMİR, C., ÇELİK, Ş., ÖZDEMİR, S., BAKIRCI, İ., DÖNMEZ, B. (2000) Erzurum ve Yöresinde Üretilen İnek Sütlerinin Mineral Madde Düzeyi ve Ağır Metal Varlığı Üzerine Bir Araştırma. VI. Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu "Süt Mikrobiyolojisi ve Katkı Maddeleri", Tekirdağ. S.:347-353.
- ÖZRENK, E. (2002). Van ili ve çevre ilçelerinde üretilen inek sütlerinin ağır metal kirlilik düzeyi ve bazı mineral madde içerikleri (Doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enst., Van.
- PARODI, P. W. (2004). Milk fat in human nutrition. *Australian J. Dairy Technol.* **59**: 3-57.
- REINHOLD, J.G. (1975). *Clin. Chem.* **21**:476
- RUBÍO, R. M., SIGRIST, M. E., ENCINAS, T., BARONİ, E. E., CORONEL, J. E., BOGGİO, J. E., BELDOMENICO, H. R. (1998). Cadmium and Lead Levels in Cow's Milk from a Milking Region in Santa Fe, Argentine. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*. **60**:164-167
- SEVGİCAN, F.(1977). *İnorganik Elementler ve Metabolizması*. Ege Üniv. Ziraat Fak. Yayınları No:270, İzmir. 127.
- SUR, H., Köksal. L, (1998). Katı Atık Sorunu ve Katı Atıkların Geri Kazanılmasının Ekonomik Önemi *T.S.E.* 439 s.: 55-60 Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- ŞANLI, Y. (1986). *Veteriner Toksikolojisi*. Ankara Üniv. Veteriner Fak. Teksir:86/4. 160.
- ŞENER, S., YILDIRIM, M., (2000) Metalik Zehirler, Bölüm 9. *Veteriner Toksikoloji*. Teknik Yayıncılık, İstanbul, 520 s.
- ŞENOL, A. S. (2004). Sakarya bölgesinde kırsal ve kentsel bölgelerden toplanılan sütlerde ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst. Yüksek lisans Tezi. Sakarya.

- ŞEREN, G. (1993). Edirne bölgesi sütlerinde bazı ağır metal içeriklerinin incelenmesi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans tezi, Tekirdağ.
- TEKİNŞEN, C. (2000). Süt Ürünleri Teknolojisi. *Selçuk Üniversitesi Yayınları*.
- TURAN, S. (1996). İnsan ağız sütü (Kolostrum) ağır metal içeriğinin atomik absorpsiyon spektrofotometresi yöntemi ile araştırılması (doktora tezi).
- TEMURCİ, H. (2006). Ankara tüketime sunulan süt ve beyaz peynirlerde ağır metal kontaminasyonu (yüksek lisans tezi). Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enst., Konya.
- VICIL, S. (2005). Akdağmadeni bölgesi toprak, bitki, koyun kan ve yün örneklerinde bazı esansiyel ve toksik element düzeylerinin saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyokimya (Vet) Anabilim Dalı, Hatay.
- VIARENGO, A. (1985). Biochemical Effects of Trace Metals. *Marine Pollution Bulletin* . Vol.16, no:4, 153-158.
- VIDOVIĆ, M.M., VIDOVIĆ, U.M., RODIĆ, M. N., (1997). *Heavy metals in relation to soil- fodder- milk*
- WOGAN, G. N., Marletta, M. A. (1985). Undesirable or Potentially Undesirable Constituents of Foods. *Food Chemistry*. Ed by Owen P. Fennema. Maecel Dekker Inc. New York.
- YAŞAR, S. (1997) Van yöresi karayolları civarında otlayan sığırların kan ve sütlerinde kurşun ve kadmiyum miktarlarının tespiti ve bunların bazı spesifik karaciğer enzimlerine etkilerinin araştırılması (doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enst., Van.
- YETİŞMEYEN, A. (2000). Süt Teknolojisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi. Yayın No:1511. Ders Kitabı:464.229.
- YILDIZ, N. (2001). Toprak Kirleticisi Bazı Ağır Metallerin (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb, Co ve Ni) Belirlenmesinde kullanılan yöntemler. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **32** (2), 207-213.
- YILMAZER, D., Yaman, S. (1998). Heavy Metals Pollution and Chemical Profile of Ceyhan River. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science* 23, 59-61(<http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Cd-en.htm>).

ÖZGEÇMİŞ

Bireysel Bilgiler

Adı : Erdim Ozan
 Soyadı : ÇAKIR
 Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara. 1978
 Uyruğu : T.C.
 Medeni Durumu : Evli
 Askerlik Durumu : Yaptı

İletişim Adresi ve Telefonu: Kardelen mah. Mobilyacılar sitesi 488. Sok. No:8
 Kardelen/Batıkent/ANKARA

Ev:0 312 255 49 68

İş : 0 312 3260090 /122-160

E-posta: ozancakir@hotmail.com

Eğitimi

Üniversite : Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi
 Lise : Ankara Batıkent Lisesi
 Ortaokul : Müjgan Karaçalı İlköğretim Okulu
 İlkokul : Çizmeci İlkokulu
 Yabancı Dil : İngilizce

Ünvanları

Veteriner Hekim : 2001

Mesleki Deneyimi : Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Merkez Veteriner
 Kontrol ve Araştırma Enstitüsü (2007-Halen)
 Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Kırıkkale / Karakeçili İlçe Tarım Müdürlüğü
 (2003-2007)
 DKK Gölcük Deniz İkmal Merkezi Komutanlığı Gıda Kontrol Subayı Gölcük
 /Kocaeli (Yedek subay 2002-2003)

Bilimsel Etkinlikleri

Seminer 1 : Veteriner tıbbi ürünlerde farmakovijilans kavramı
 Seminer 2 : Bitkisel nitelikli Antelmantik Maddeler
 Bilimsel Makale :