

**AFYON MANDA KAYMAĞI VE KAYMAKALTI SÜTLERİNDE  
BAZI AĞIR METALLERİN ICP-MS İLE ARAŞTIRILMASI**

**Fahriye KAN**  
**BİYOKİMYA ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**  
**Yrd. Doç. Dr. İsmail KÜÇÜKKURT**  
**TEZ NO: 2015 – 007**

**2015 - AFYONKARAHİSAR**

**TÜRKİYE CUMHURİYETİ**  
**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AFYON MANDA KAYMAĞI VE KAYMAKALTI SÜTLERİNDE BAZI**  
**AĞIR METALLERİN ICP-MS İLE ARAŞTIRILMASI**

**Fahriye KAN**

**BIYOKİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. İsmail KÜÇÜKKURT**

**Bu Tez Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu**  
**13.Sağ.bil.19 proje numarası ile desteklenmiştir.**

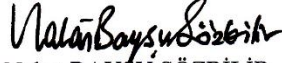
**TEZ NO: 2015 - 007**

**2015 – AFYONKARAHİSAR**

**KABUL ve ONAY**

Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü  
Veteriner Biyokimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans **Programı**  
Çerçevesinde yürütülmüş bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından  
Yüksek Lisans **Tezi** olarak kabul edilmiştir.


Tez Savunma Tarihi: 27/02/2015



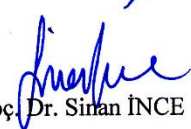
Prof. Dr. Nalan BAYŞU SÖZBİLİR

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Jüri Başkanı



Yrd. Doç. Dr. İsmail KÜÇÜKKURT  
Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Üye



Doç. Dr. Siran İNCE  
Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Üye

Veteriner Biyokimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Fahriye KAN'ın "Afyon Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütlerinde Bazı Ağır Metallerin ICP-MS ile Araştırılması" başlıklı tezi 24.03.2015... günü saat 14:00 da Lisansüstü Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Abdullah ERYAVUZ

Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Afyonkarahisar ilinin yöresel özelliklerinden biri olan manda kaymağı ile ilgili yüksek lisans tezimde, çalışmalarım boyunca katkı ve yardımlarından dolayı Biyokimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Nalan Bayşu SÖZBİLİR'e, bana maddi ve manevi desteklerini veren danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. İsmail KÜÇÜKKURT'a, ve Biyokimya Anabilim Dalı hocalarım Doç. Dr. Gülcan Erbil AVCI'ya ve Doç. Dr. A. Fatih FİDAN'a, tezimin hazırlanmasında bana büyük destek olan eşim Ali KAN'a ve çocuklarım M. Halil ve Ahmet Berk'e ve hayatımın her anında olduğu gibi tez aşamasında da gösterdikleri özveriden dolayı değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmamda destek aldığım Doç. Dr. Sinan İNCE'ye, Yrd. Doç. Dr. Recep KARA'ya, Biyokimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlileri Damla ACARÖZ'e, Barış DENK'e ve Besin/Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi Yağmur Nil DEMİREL'e şükranlarımı sunarım. Çalışmamın 13.Sağ.bil.19 no ile proje olarak desteklenmesini sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
Kabul ve Onay.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
Simgeler ve Kısaltmalar.....	vi
Tablolar.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	2
1.1.1. Manda ve Manda Sütünün Önemi.....	2
1.1.1.1. Türkiye ve Dünyada Manda Varlığı.....	2
1.1.1.2. Manda ve Manda Ürünlerinin Özellikleri.....	3
1.1.1.3. Manda Süt Üretimi.....	4
1.1.1.4. Manda Sütünün Beslenme Açısından Önemi.....	4
1.1.2. Manda Kaymağı.....	8
1.1.3. Ağır Metaller.....	10
1.1.3.1. Ağır Metallerin Tanımı.....	10
1.1.3.2. Ağır Metallerin Çevreye Yayılımı.....	10
1.1.3.3. Ağır Metallerin Canlılar Üzerindeki Bazı Etkileri.....	13
1.1.3.4. Bazı Önemli Ağır Metaller.....	15
a) Krom (Cr).....	15
b) Mangan (Mn).....	16
c) Demir (Fe).....	17
d) Kobalt (Co).....	18
e) Nikel (Ni).....	19
f) Bakır (Cu).....	20
g) Çinko (Zn).....	22
h) Arsenik (As).....	23
i) Selenyum (Se).....	23
j) Molibden (Mo).....	24
k) Gümüş (Ag).....	25
l) Kadmiyum (Cd).....	26

m) Baryum (Ba).....	27
n) Kurşun (Pb).....	28
1.1.4. Ağır Metal Analiz Yöntemleri.....	29
2. MATERİYAL – METOT.....	32
2.1. Materyal.....	32
2.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	32
2.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	32
2.2. Metot.....	33
2.2.1. Örneklerin Alınması.....	33
2.2.2. Kaymak Üretimi.....	33
2.2.3. Örnek Hazırlama ve Analiz.....	34
3. BULGULAR.....	36
4. TARTIŞMA.....	42
5. SONUÇ.....	49
ÖZET.....	50
SUMMARY.....	51
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	61

**SİMGELER ve KISALTMALAR**

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
vit. B12	: Kobalamin
B	: Bor
Be	: Berilyum
Ca	: Kalsiyum
DNA	: Deoksiribonükleik asit
GTF	: Glukoz Tolerans Faktörü
g	: Gram
g/cm <sup>3</sup>	: Gram/birim hacminin kütlesi
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik asit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen peroksit
Hg	: Civa
ICP-MS	: İnduktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
ICP-OES	: İnduktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektroskopisi
kg	: Kilogram
kJ/kg	: Kilojoul/Kilogram
Li	: Lityum
mg/kg	: Miligram/Kilogram
mg/L	: Miligram/Litre
mg	: Miligram
mM	: Milimolar
ppm	: Milyonda bir birim
RNA	: Ribonükleik Asit
Sn	: Kalay
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
µg/kg	: Mikrogram/Kilogram
µg/l	: Mikrogram/litre
Va	: Vanadyum

## TABLOLAR DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Tablo 1.1. Türkiyede Yıllar İtibariyle Büyükbaş ve Küçükbaş Hayvan Sayıları.....	3
Tablo 1.2. Farklı Hayvan Türlerinden Elde Edilen Süt İçeriklerinin Manda Süt İçerikleriyle Karşılaştırılması.....	7
Tablo 1.3. Manda ve İnek Sütlerinin Bazı Mineral Madde Değerleri.....	8
Tablo 1.4. Ekosisteme Dahil Olan Toksik Ağır Metallerin Kaynakları.....	12
Tablo 1.5. Önemli Ağır Metallerin Ekolojik Sınıflandırılması.....	14
Tablo 3.1. Bolvadin Bölgesinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg).....	37
Tablo 3.2. Akçın Bölgesinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg).....	37
Tablo 3.3. Erenler Bölgesinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg).....	39
Tablo 3.4. Küçük Çobanlar Bölgesinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg).....	39
Tablo 3.5. Araştırma Çiftliğinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg).....	41
Tablo 3.6. Toplam Kaymak ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg).....	41



## 1. GİRİŞ

Dünyada manda yetiştiriciliği yaygın olarak Hindistan, Pakistan ve Çin gibi ülkelerde, sınırlı olarak da Türkiye’de yapılmaktadır. Ülkemizde son yıllarda manda sayısında bir azalış görülmekle beraber günümüzde artan desteklemeler, teşvikler ve ıslah çalışmalarıyla mandacılığın canlandırılması hedeflenmektedir. Manda daha çok et ve süt verimleri için yetiştirilmektedir. Elde edilen ette düşük yağ ve kolesterol, sütte yüksek yağ bulunması nedeniyle kullanıldığı sucuk, peynir, yoğurt ve kaymak gibi ürünlere ayrı bir kıvam, tat ve lezzet vermektedir. Manda sütünün inek, koyun ve keçi sütüyle kıyaslandığında daha az su içermesine rağmen daha çok kuru madde, mineral, yağ ve protein içermesi besleyici değerini artırmaktadır. Manda sütünün yağ oranının diğer sütlere göre iki kat fazla olması kaymak yapımında öne çıkmaktadır. Kaymak çeşitli hayvan sütlerinden yapılsa da daha çok manda sütünden elde edilmektedir. Manda sütü kaymak bağlama özelliği ve renginin daha beyaz olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kaymak üretimi Afyon, Edirne, Kocaeli, İstanbul, Bursa, Balıkesir illeri ve çevrelerinde yapılmaktadır. Afyon kaymağının lezzeti ve ünü manda sütünden yapılmasından kaynaklanmaktadır.

Endüstrileşmeyle birlikte ağır metal kirliliği hızla artmış olup, dolaylı olarak gıda maddelerinde de ağır metal kirliliğinin riskli seviyelere ulaştığı bilinmektedir. Su, toprak ve havanın kirlenmesiyle birlikte ekolojik dengenin bozulması sonucu gıda maddelerine geçen ağır metaller insan sağlığını tehdit etmektedir. Ağır metallerin süt ve süt ürünlerine bulaşması; süt ürünlerinin sağıldığı kaplar, süt taşımada kullanılan tanklar, süt ürünlerinin hazırlandığı ortamlar gibi doğrudan olabilir. Diğer yandan farklı kaynaklardan çevreye bulaşan atıkların ağır metal içeriklerinin hayvanın tükettiği yeme ulaşması, hayvanın içtiği su, soluduğu hava gibi dolaylı yollardan da olabilir. Gıdalara bulaşan ağır metallerin ölçülebilmesi hususunda son zamanlarda teknolojik gelişmeler göze çarpmaktadır. Bunlardan birisi tayin kapasitesi yüksek ve ultra eser analizler için standart yöntem haline gelmiş olan İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) teknolojisidir.

Yaptığımız bu tez çalışması ile Afyonkarahisar'ın bazı bölgelerinden toplanan manda sütünün kaynatılması ile elde edilen kaymak ve kaymakaltı sütlerinde ağır metal varlığının ICP-MS cihazı ile araştırılması amaçlanmıştır.

## **1.1. Genel Bilgiler**

### **1.1.1. Manda ve Manda Sütünün Önemi**

#### **1.1.1.1. Türkiye ve Dünyada Manda Varlığı**

Dünya'da tamamına yakını Asya kıtasında bulunan manda, günümüzde 40'a yakın ülkede az ya da çok yetiştirilmektedir (Nanda ve Nakao, 2003). Türkiye'de yetiştirilen mandalar, nehir mandalarının bir alt grubu olan Akdeniz mandalarından köken almakta ve Anadolu mandası olarak adlandırılmaktadır (Soysal ve ark., 2005). Dünya'da manda varlığı 1991 yılında 150 214 574 baş iken, Türkiye'de aynı yıl manda varlığı 366 150 olmuştur. Dünya'da 2011 yılına gelindiğinde %29,99 oranında artarak 195 266 180 baş'a ulaşan manda varlığı, Türkiye'de ise %73,33 oranında azalarak, 97 632 baş manda varlığı ile dünya manda popülasyonunun da %0,04'lük bir paya sahiptir (Şahin ve Ulutaş, 2012; TÜİK, 2014). Türkiye'de özellikle 24 Ocak 1980 tarihinde uygulamaya konulan ekonomik istikrar tedbirleri kapsamında başta et olmak üzere hayvansal ürünlerin destekleme kapsamından çıkarılması kararıyla birlikte manda yetiştiriciliğinde azalma görülmüştür. Son yıllarda ise anaç mandaların devlet tarafından desteklenmeye başlaması, manda yetiştirici birliklerinin birbiri ardına kurulması ile manda varlığı artış göstermiştir (Aral ve Çevger, 2000; TÜİK, 2014). Tablo 1.1'de Türkiye'de manda sayısı ve diğer hayvan sayıları verilmiştir.

**Tablo 1.1.** Türkiye’de Yıllar İtibariyle Büyükbaş ve Küçükbaş Hayvan Sayıları (bin baş) (TUİK, 2014)

Yıl	Sığır	Koyun	Kıl Keçi	Ankara Keçi	Manda
1928	6 934	13 632	8 936	3 170	795
1936	8 329	20 772	10 727	4 295	801
1940	9 759	26 272	11 395	5 501	947
1945	9 810	23 386	12 222	4 026	848
1950	10 123	23 083	14 498	3 966	948
1955	11 059	26 444	16 217	4 816	1 056
1960	12 435	34 463	18 636	5 995	1 140
1965	13 203	33 382	15 305	5 500	1 216
1970	12 756	36 471	15 040	4 443	1 117
1975	13 751	41 366	15 216	3 547	1 051
1980	15 894	48 638	15 385	3 658	1 031
1985	12 466	42 500	11 233	2 103	551
1990	11 377	40 553	9 698	1 279	371
1995	11 789	33 791	8 397	714	255
2000	10 761	28 492	6 828	373	146
2005	13 526	25 304	6 285	233	105
2009	10 724	21 750	4 981	147	87
2010	11 370	23 090	6 141	153	85
2011	12 386	25 032	7 126	151	98
2012	13 915	27 425	8 199	158	107
2013	14 415	29 284	9 059	166	118

### 1.1.1.2. Manda ve Manda Ürünlerinin Özellikleri

Günümüzde manda; et, süt, deri, boynuz, süt ve et mamülleri, çeki gücü ve nakliye amaçlı olarak kullanılmaktadır. Mandaların karkas et verimleri ve süt verimleri sığırlara göre daha az ise de, düşük kaliteli kaba yemleri tüketebilmeleri ve yemden yararlanma gücünün yüksekliği nedeniyle beslenmeleri daha kolaydır. Çetin iklim koşullarına ve hastalıklara karşı dayanıklılıkları, ilave işgücüne gereksinim duymamaları nedeniyle daha düşük maliyetle üretim yapılabilir (Küçükkebabçı ve Aslan, 2002). Elde edilen ürünlerin daha yüksek fiyata satılması gibi avantajları da bulunmaktadır. Ayrıca mandalardan elde edilen etin düşük yağ ve kolesterol içermesi ve sütünün yüksek yağ oranına sahip olması nedeniyle elde edilen sucuk, peynir,

yoğurt ve kaymak gibi ürünlere de ayrı bir kıvam, tat ve lezzet vermektedir (Sarıözkan, 2011). Manda derisinin kalın olması nedeniyle de deri sanayinde ayrı bir yeri ve önemi vardır. Özellikle kalın deri gerektiren ayakkabı, kösele, tasma, yular, çanta vs. gibi özel tasarımlarda kullanılmaktadır (Soysal, 2009).

### **1.1.1.3. Manda Süt Üretimi**

Dünya süt üretiminin %5'i manda kaynaklıdır (Soysal, 2006). Anadolu mandalarının laktasyon sürelerinin ortalama 232 gün olduğu görülmüştür. Laktasyon süt verimlerinin ırk, bakım-beslenme, yaş laktasyon ve kuruda kalma süresi gibi çeşitli faktörlere bağlı olmak üzere 925 kg olduğu bildirilmektedir. Mandalarda genel olarak en yüksek süt verimi 6 – 7 yaş arasında yani üçüncü laktasyonda gerçekleştiği bildirilmektedir (Yılmaz 2013).

Afyonkarahisar'da manda yetiştiriciliği manda kaymağına dayalı olduğu için pazar olanaklarının elverişli olması nedeniyle merkez ve bağlı köylerinde yoğunlaşmıştır. İlçelerinde yeteri kadar pazar bulunmadığından manda varlığı sürekli azalmaktadır. 1991 yılında sağlıklı durumdaki 3,529 mandadan 3,986 ton süt elde edilmişken, 2011 yılında 1,898 baş mandadan 2,088 ton süt elde edilmiştir. Elde edilen sütün tamamına yakını kaymak yapımında kullanılmaktadır. Kaymağın yapımından geriye kalan süttten genellikle yoğurt yapılmaktadır (TUIK, 2012; Yılmaz, 2013).

### **1.1.1.4. Manda Sütünün Beslenme Açısından Önemi**

Türk Standartları Enstitüsü (TSE)' ne göre süt: inek, koyun, keçi ve mandaların meme bezlerinden salgılanan, kendine özgü tat ve kıvamda olan, içine başka

maddeler karıştırılmamış, içinden herhangi bir maddesi alınmamış, beyaz veya krem renkli sıvı olarak tanımlanmıştır. Türk Gıda Kodeksi'ne (2000) göre ise sütün tanımı: bir veya daha fazla inek, keçi, koyun veya mandanın sağılmasıyla elde edilen 40 °C'nin üzerinde ısıtılmamış veya eşdeğer etkiye sahip herhangi işlem görmemiş kolostrum dışındaki meme bezi salgısıdır. Ülkemizde tüketilen sütler inek, koyun, keçi ve manda olmak üzere dört çeşittir.

Süt ve süt ürünleri özellikle kalsiyum ve fosfor başta olmak üzere önemli mineralleri, protein, riboflavin gibi bazı B grubu vitaminleri içermesi sebebiyle halk sağlığı açısından önemli bir besin kaynağı olduğu bilinmektedir (Christopher ve Nordin, 1997). İnsan yaşamının her evresinde gerekli olan süt, C vitamini ve demir dışında makro ve mikro besin öğeleri için iyi bir kaynaktır. Özellikle çocukluk, gebelik-emzirme ve yaşlılık dönemlerinde kemik sağlığı açısından süt önemli bir besindir. Ayrıca obezitede, kanserde, hipertansiyon gibi kronik hastalıklarla ilişkisini ortaya koyan çalışmalar mevcuttur ve bu yönde çalışmalar artış göstermektedir (Jain, 1998; Miller ve ark., 2000). Yapılan araştırmalara göre bir litre süt yetişkinlerin günlük kalsiyum ve fosfor gereksinimlerinin tamamını, 10-12 yaşlar arasındaki çocukların ise tamamına yakınına, yine bir litre süt yetişkin ve çocukların günlük riboflavin (vitamin B2) ve kobalamin (vitamin B12) gereksinimlerinin tümünü, günlük proteinin ise yarısını karşılamaktadır (Özcan ve Erbil, 1998).

Manda sütü çok değerli bir gıda maddesidir. 100 g inek sütü 70 kalori enerji verirken 100 g manda sütü 109 kalori vermektedir. Süt çeşitlerinin enerji değerleri incelendiği zaman kuru madde, özellikle de yağ içeriği ile yakından ilişkilidir. En yüksek enerji miktarı koyun sütünde (5932 kJ/kg) iken, bunu sırasıyla manda (3450 kJ/kg), deve (3283 kJ/kg), inek (3169) ve keçi (3018 kJ/kg) sütü izlemektedir. En düşük enerji değerleri eşek sütü (1842-2051 kJ/kg), at (2080-2453 kJ/kg) ve insan (2407 kJ/kg) sütlerinde belirlenmiştir. Manda sütünün pH'sının da 6.58 – 6.95 olduğu bildirilmiştir (Küçükkebaççı ve Şahin, 2002; Guo ve ark., 2007; Shamsia, 2009).

Süt proteinleri, sütün besinsel değeri ve teknolojik uygunluğuna etki eden en temel bileşendir. Geleneksel olarak süt proteinleri kazeinler, peyniraltı suyu

proteinleri (serum proteinleri) ve iz proteinler olarak sınıflandırılır. İz proteinler sınıfında yağ globüllerinin yüzeyinde bulunan proteinler ve enzimlerdir. Kazein olgunlaştırma ile veya düşük pH değerlerinde kolayca çökelirken serum proteinleri genellikle çözeltide çözülmüş olarak kalır. Orta dereceli ısı işlemlerde kazeinler bozulmadan kalırken küre şeklindeki serum proteinleri denatüre olurlar. Yağ globülü membran proteinleri, isminden de anlaşılacağı gibi, yağ globüllerinin yüzeyine tutunmaktadır ve yalnızca mekanik etkiyle serbest kalmaktadırlar, bu duruma yayıkla kremanın tereyağı yapılması örnek verilebilir. Manda sütünün % 3,5 – 4'ü proteindir. Bileşimindeki proteinli maddelerin yaklaşık % 77'si kazein olduğu için kazeinli sütler grubuna dahildir (Metin, 2005; Guo ve ark. 2007).

Kazein total proteinin yaklaşık % 80'ini oluşturmaktadır ve doğada yalnızca sütte bulunmaktadır. Kazeine, kalsiyum-kazeinat-fosfat kompleksi de denilmektedir. Bileşiminde %2,9 kalsiyum, %0,8 fosfor bulunur. Kazein ısıya karşı oldukça dirençlidir ancak asitliğe karşı duyarlıdır ve izoelektrik noktasında (pH 4,6-4,7) pıhtılaşır. Yoğurt yapımında mikroorganizmalar tarafından oluşturulan asitlikle bu olaydan yararlanır (Küçüköner, 2011).

Peyniraltı suyu proteinlerinin antioksidan fonksiyonları destekleyen sülfür içeren aminoasitlerini yüksek oranda içermesi, diğer proteinlerden ayırıcı özelliğidir. Peyniraltı suyu proteinleri kısa zincirli aminoasitleri içermekte olup bu aminoasitler proteinlerin bozulmasının artması durumundaki kas kaybının mümkün olduğunca azalmasını sağlamaktadır (Simithers ve ark., 1996).

Süt yağı, ekonomik, besin değeri, tat, aroma ve yağın fiziksel özellikleri açısından önemli bir bileşendir. Yağ su emülsiyonu içerisinde mikroskobik globüller halinde bulunmaktadır. Lipidlerin 'süt yağı' olarak bilinen ana bileşeni trigliseritlerdir ve lipidlerin % 97- 98'ini oluşturur. Trigliseritlerin yanında, fosfolipidler, serbest steroller, serbest yağ asitleri, yağda eriyen vitaminler (A, D, E, K), 400'den fazla farklı yağ asidi ve yağ asit türevleri bulunmaktadır. Özellikle sağlık açısından önemli olan konjuge linoleik asiti (KLA) bünyesinde bulundurur. Süt yağı beslenme fizyolojisi açısından iyi bir enerji kaynağıdır. Enerji değeri, laktoz ve proteinin iki katıdır. Doymuş yağ asitlerinden butirik asit karakteristiktir,

doymamış yağ asitlerinden linoleik, linolenik ve araşidonik asit bulunur (Miller ve ark., 2000; Metin, 2005; Akalın ve ark., 2005; Seçkin ve ark., 2005; Akalın ve ark., 2006; Gerhart ve Thomas, 2006 ). Manda sütü, süt yağı açısından en yüksek değere sahip bir süttür ve sütün % 7'si süt yağından oluşur. Laktasyonun sonlarına doğru süt yağı ve proteinde artış görülür. Süt yağının bileşiminde yağ asitlerinin oranı daha fazla olduğu için manda yağlarının kıvamı, donma ve erime noktaları ile iyot sayısı inek sütüne göre bir hayli fazladır (Metin, 2005). Tablo 1.2'de manda ve diğer hayvanlara ait süt içerikleri verilmiştir.

**Tablo 1.2.** Farklı Hayvan Türlerinden Elde Edilen Süt İçeriklerinin Manda Süt İçerikleriyle Karşılaştırılması  
(Oysun, 1987; Demirci ve ark., 1991, Guo ve ark., 2007; Shamsia, 2009; Barłowska ark., 2011)

Türler	Protein (%)	Yağ (%)	Laktoz (%)	Toplam kuru madde (%)	Enerji
İnek	3,42	4,09	4,82	12,38	3169 kj/kg
Manda	4,38	7,73	4,79	17,5	3450 kj/kg
Koyun	5,73	6,99	4,75	18,8	5932 kj/kg
Keçi	3,26	4,07	4,51	13,2	3018 kj/kg
Deve	3,26	3,84	4,3	13,4	3283 kj/kg
At	1,9	1,46	6,85	9,52	2080-2453
Eşek	1,68	9,61	0,83	9,61	1842-2051

Süt mineral açısından bakıldığında ise özellikle kalsiyum, fosfor, potasyum, klor, iyot, magnezyum ve düşük miktarda da demir minerali içermektedir. Kemik gelişimi için kalsiyum ve fosfor önem taşımaktadır. Kalsiyum kazeini bağlayarak sütün sindiriminde rol oynamaktadır. (Gueguen ve Pointillard, 2000; Gaucheron, 2005; Al-Wabel, 2008). Tablo 1.3'te manda ve inek sütlerinin mineral madde içeriklerinden bazıları verilmiştir.

**Tablo 1.3.** Manda ve İnek Sütlerinin Bazı Mineral Madde Değerleri (Sarfarz, 2008)

	MANDA	İNEK
Kalsiyum(mM)	47.1 ± 1.2	30.5 ± 0.8
Fosfat (mM)	27.7 ± 1.4	19.2 ± 1.0
Magnezyum(mM)	7.3 ± 0.2	4.6 ± 0.1
Sodyum(mM)	20.3 ± 0.5	17.5 ± 0.4
Potasyum(mM)	28.7 ± 0.7	42.0 ± 1.0
Klor(mM)	16.6 ± 0.8	21.8 ± 1.0
Toplam sitrat(mM)	8.3 ± 0.4	8.8 ± 0.4
Kuru madde (g/kg)	174.5 ± 8.2	136.7 ± 10.8

Süt hem suda çözünen hem de yağda çözünen vitaminlerin önemli kaynağıdır. Manda koyun ve keçi gibi hayvanların sütleri yüksek A vitamini içermeleriyle karakterizedir. A vitamini yanında niasin, tiamin, riboflavin, pantotenik asit, vit.B12 ve folik asit de bulunur. Özellikle vit.B12 ve folik asit eksikliğinde anemi görülür (Jandal, 1996; Park, 2007; Raynal-Ljutovac ve ark., 2008).

### 1.1.2. Manda Kaymağı

Çeşitli süt ürünlerinin üretiminde önemli bir kalite kriteri olan süt yağı ülkemizde bazı yöresel süt ürünlerinin üretiminde kaymak yapımında kullanılır. Özellikle Afyon, Edirne, Kocaeli, İstanbul, Bursa, Ankara illerinde genellikle küçük aile işletmelerinde üretilir ve "Lüle Kaymağı" olarak satılır (Kurt ve Özdemir, 1988 ; Çon ve ark., 2000). Özellikle kaymak Afyon yöresinde lokumun içerisine sarılarak kaymaklı lokum şeklinde tüketilmektedir (Adam, 1971). Kaymak üretiminde çeşitli hayvan sütleri kullanılmakla birlikte daha çok manda sütü tercih edilir. Manda sütünün yağ ve kuru madde miktarının yüksek olması ve yağ renginin de beyaz olması kaymak üretiminde tercih edilmesinin başlıca nedenidir (Tekinşen, 2000).



Türk Gıda Kodeksi (2003) Yönetmeliğinin Krema ve Kaymak Tebliği'ne göre kaymak; en az %60 oranında süt yağı içeren krema olarak tanımlanır. Afyon Kaymağının tanımı ise manda sütünün tekniğine uygun kaynatılarak 92 °C en az 2 dakika tutulması ve tekniğine uygun soğutulması ile elde edilen ürün olarak tanımlanmıştır. Kaymak kürecikler halinde bulunan süt yağının sütün plazma kısmıyla olan özgül ağırlıklarının farkıyla oluşmaktadır. Özgül ağırlığı az olan yağ kısmı yavaş yavaş yağ kürelerinin yukarı çıkmasıyla sütün yüzeyinde toplanır. Sütün yüzeyinde toplanan yağ kürecikleri tabaka halinde yağca zenginleşir böylece kaymak tabakası oluşur (İnal, 1990).

Geleneksel Afyon Kaymağı, süt sağıldıktan sonra, süzülerek 2,5-3 litrelik çelik kaymak tavalarına alınır, tavalar yaklaşık 30 dk süre ile 95°C'ye gelinceye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta 'göbek bağlama' olarak adlandırılan süt kabarması gerçekleştiğinde ısıtma işlemine son verilir. Isıtma işlemi sonrası tavalar oda sıcaklığında 1-2 saat soğumaya bırakıldıktan sonra +4 °C'de 12-14 saat bekletildikten sonra oluşan kaymak tabakası, tava cidarından kesilerek alınır (Hamzaçebi,1973; Korkmaz, 1990).

Kaymak ülkemize has geleneksel bir ürün olup en iyi kaymak yağ oranını yüksek, kuru madde bakımından zengin ve kaymak bağlama yeteneğinin yüksek olması sebebiyle manda sütünden yapılmaktadır. Belli oranlarda taze inek kreması ile zenginleştirilen kaymak üretilmekte fakat bu kaymak daha ince ve sarımtırak olmaktadır. Bu inek sütüyle yapılan kaymak inek sütünden fiziksel yöntemlerle ayrılan ve en az % 60 oranında süt yağı içeren krema, pastörizasyon ya da eşdeğer ısıtma işleminden sonra paketlenildikten sonra piyasaya sunulmaktadır. Kaymak kadayıf, baklava gibi tatlılar üzerine konulup süsleme ve tat verme amacıyla yenilmesi yanında kahvaltılarda da tüketilmek üzere değişik şekilde ve ambalajlar içerisinde sunulan bir üründür (Akalin ve ark., 2006).

### **1.1.3. Ağır Metaller**

#### **1.1.3.1. Ağır Metallerin Tanımı**

Atmosferdeki değişik gaz ve parçacıkların fazlalığı, fabrika bacalarından çıkan hava kirleticiler ve atıkları toprak ve bitki verimliliğine olumsuz etkide bulunmaktadır. Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında endüstri gelişimine bağlı olarak ortaya çıkan ve artarak devam eden hava ve ağır metal kirliliği günümüzde bütün canlılar üzerinde tehdit oluşturmaktadır (Zheljazkov ve Nielsen, 1996). Ağır metal genel anlamda tanımlanacak olursa nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metaldir. Gerçekte tanımı ise atom numaralarına göre sınıflandırıldığında, atom numarası 20'den büyük olan veya bir santimetreküp hacim kaplayan miktarı beş gramdan ağır olan metaller, ağır metal olarak isimlendirilmektedir. Ağır metal grubuna kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), civa (Hg) ve çinko (Zn) başta olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

#### **1.1.3.2. Ağır Metallerin Çevreye Yayılımı**

Zehirleyici özelliğe sahip ağır metaller çeşitli kaynaklardan çevreye yayılmakta ve günümüzde çevre kirliliğinin önemli nedenlerinden birini oluşturmaktadır (Goyer, 1991). Toprak, su, hava ve gıdanın kirlenmesine neden olan ağır metal kaynakları; depremler, volkanik patlamalar, seller vs. gibi jeolojik kökenli doğal kaynaklardan olabileceği gibi endüstriyel, kentsel, tarımsal ve ulaşım gibi antropojenik kökenli de olabilmektedir (Yıldız, 2004). İnsanlar yüzyıllar boyunca ağır metallerin etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Günümüzde gerek hızla sanayileşme gerekse her geçen gün artan trafik yoğunluğu sebebiyle ağır metallerin çevredeki yoğunluğu hızla artmaktadır (Munzuroğlu ve Gür, 2000). Son

dönemlerde kimya fabrikalarının çok yaygın olarak kullandıkları metal içeren mantar ilaçları ile ahşap koruyucuları, büyük sanayi komplekslerinin yaydığı gaz ve tozların toprak ve bitkileri kirlettiği belirtilmektedir (Peterson, 1993). Bu şekilde gıda zinciri içerisine taşınabilir, yüksek toksik madde içermelerinden dolayı, insan ve hayvan sağlığı ve ürün üretimi üzerinde bir tehdit unsuru olabilirler (Korentajar, 1991). Termik santrallerde enerji üretmek için kullanılan linyit kömürü, yüksek sıcaklıklarda yakıldığından, kömür içerisinde bulunan pek çok ağır metal; Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Ni, Co, Cr ve bazen polisiklik aromatik hidrokarbonlar küle geçmektedir Enerji üretme amacıyla kullanılan kömürün kül oranının artışıyla doğru orantılı olarak ağır metal içeriği de kaynaktan kaynağa göre değişmekle birlikte, genellikle artış göstermektedir (Constantine ve ark., 2004). Ağır metaller yağış durumuna göre, doğrudan doğruya toprağa gelip, oradan bitkilere, hatta bazı koşullarda taban sularına ulaşır. Kısmen de yüzeysel akışla uzak çevreye yayılır (Yıldız, 2004). Ağır metallerin ekolojik sistemde yayılımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayılımı söz konusu olduğu görülmektedir. Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir (Markert, 1993). Ağır metallerin çevreye yayılım kaynakları Tablo 1.4'te verilmiştir.



### 1.1.3.3. Ağır Metallerin Canlılar Üzerindeki Bazı Etkileri

Doğada bulunan elementlerden Cu, Zn, Co, Mn, Mo, Ni, Cr ve Se başta olmak üzere 25 tanesi yaşam için elzem olup vücutta esansiyel element görevini yüklenmektedir. Örneğin bu metallere Cu ve Zn gibi metaller yaşam için gereklidir. Bitkide Zn, metabolizma olaylarını düzenleyen enzim sistemi için gereklidir (Allan, 1997). Vücutta fizyolojik değeri olan bu elementlerin eser miktarda olmaktadır fakat vücuttaki düzeyi maksimum değere ulaştıklarında metal bulaşması haline gelerek toksik etki oluşturmaktadır. Diğer yandan bazı metallerse fizyolojik ve biyokimyasal fonksiyonların oluşum ve düzenlenmesinde hiçbir rolü olmamakla birlikte vücutta bulduklarında vücut fonksiyonlarını bozucu etki göstermektedir. Örneğin Pb, Cd, As, Hg, Be, B ve Sn gibi vücut için elzem olmayan ve vücutta bulunmaması gereken bu ağır metaller belirli limitlerin üzerinde vücut ve gıda maddelerinde bulunması halinde toksik etki yapmaktadır (Concon, 1988; Bakar ve Baba, 2009).

Organizmaya alınan metaller, metabolizma üzerindeki toksik etkilerini değişik yollarla yapabilmektedir. Bu duruma örnek olarak proteinlerle etkileşerek onların enzimatik ve yapısal fonksiyonlarını değiştirip inhibe etmesini verebiliriz. Böylece temel elementlerin yerini alarak toksik etkilerini gösterebilirler ya da bazı toksik metaller, proteinlerle birleşerek intraselüler birikimlere neden olabilirler (Bremner, 1974; Yoshikawa, 1982). Metallerin birçoğunun karsinojenik potansiyeli de olabilmektedir. Çeşitli karsinojenik metal bileşiklerinin hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) varlığında deoksiribonükleik asit (DNA) oksidatif hasarına yol açtığı bildirilmiştir. Metaller karsinojenik kimyasalları aktive ederek de etki etmektedir. 1970'lerde araştırmacılar biyolojik elementlerle toksik metallerin benzer kimyasal ve fiziksel özellikleri olduğunu ileri sürmüşlerdir. Kanserojen olarak etki gösteren birçok bileşimin DNA'ya zarar verdiği ve zarar gören DNA'ya sahip hücreler de bölündüğünde mutant hücrelerin oluşumuna yol açabilir (Güven, 1999; Ames ve ark., 1975).

Metaller Domingo tarafından 4 gruba ayrılmıştır (Domingo, 1998);

1. Çevrede geniş oranda bulunan ve en fazla toksisiteye neden olan metaller: Ar, Cd, Pb, Hg
2. Esansiyel iz elementler: Cr, Co, Mn, Se, Zn
3. Biyolojik önemi olan diğer metaller: Ni, Va
4. Farmakoloji ile ilgili metaller: Al, Ca, Li

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre bitki ve hayvanlarda gerekli olup olmaması ve kirletici olup olmadığına göre sınıflandırılması Tablo 1.5'te verilmiştir. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin Cu hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (Bigersson ve ark., 1988). Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan Hg'dır (John ve ark., 1996).

**Tablo 1.5.** Önemli Ağır Metallerin Ekolojik Sınıflandırılması (Yıldız,2004)

Element	g/cm <sup>3</sup> özgül ağırlık	Bitki ve Hayvan İçin Gereklilik	Kirletici Olmadığı Olup
Ag (gümüş)	10,5	-	K
Cd (kadmiyum)	8,5	-	K
Cr (krom)	7,2	G	K
Co (kobalt)	8,9	G	K
Cu (bakır)	8,9	G	K
Fe (demir)	7,9	G	K
Hg (civa)	13,6	-	K
Mn (mangan)	7,4	G	-
Pb (kurşun)	11,3	-	K
Mo (molibden)	10,2	G	K
Ni (nikel)	8,9	G	K
Pt(platin)	21,5	-	-
Tl (talyum)	11,9	-	K
Sn(kalay)	7,3	-	K
U (uranyum)	19,1	G	K
V (vanadyum)	6,1	G	K
W (tungstem)	19,3	G	K
Zn (çinko)	7,1	G	K
Zr (zirkon)	6,3	-	-

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamaları ana sistemler açısından kısaca ele alırsak:

- Kimyasal reaksiyonlara etki edenler,
- Fizyolojik ve Taşınım sistemlerine etki edenler,
- Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler,
- Alerjen olarak etki edenler,
- Spesifik olarak etki edenler olarak sıralamak mümkündür (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

#### 1.1.3.4. Bazı Önemli Ağır Metaller

##### a) Krom (Cr)

Krom darbe ve ısıya dayanıklı olması ile paslanmaz özelliğinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle savunma sanayinde kullanımı yaygındır ve bu nedenden dolayı günümüzde jeopolitik önemi olan madenler arasındadır. Cr'un  $Cr^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ , ve  $Cr^{+6}$  olmak üzere üç farklı değerlikli atomu vardır. Bunlardan en kararlı ve doğada en çok bulunanı  $Cr^{+3}$  iyonudur. Cr çelik üretiminde kütük demir içine katılarak sağlamlığı, sertliği ve kimyasal bozunmaya ve aşınmaya karşı dayanıklılığı arttırarak yüksek çelik üretiminde kullanılmaktadır. Son yıllarda metalürji alanında kullanılmaya başlayan kromun yaklaşık %95'i ferrokrom şeklindedir. Ferrokrom, kromun demir ile alaşımına denir ve buna çelik de denmektedir. Ferrokromun %90'ı başlıca paslanmaz ve ısıya dirençli çelik yapımında kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikler %12-40 arasında krom içermektedir. Cr, çeliğe başlıca yüksek karbonlu ferrokrom şeklinde ilave edilir. Cr kimyasalları paslanmayı önleyici özelliği ile uçak ve gemi sanayinde yaygın olarak kullanılır. Kimya endüstrisinde de sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003; Daş ve ark., 2012).

Cr vücutta birçok fizyolojik fonksiyona sahip olup karbonhidrat, yağ ve proteinlerin normal metabolizması için esansiyel bir elementtir (Barceloux, 1999). Cr organizmanın karbonhidratlardan yararlanması için gerekli olan Glukoz Tolerans Faktörünün (GTF) en önemli bileşenidir. GTF'nin kimyasal yapısının üç değerli Cr'un nikotinic asit, glutamik asit, glisin ve sistin ile bir kompleks oluşturduğu düşünülmektedir. Böylece krom GTF'nin bir bileşeni olarak protein ve ribonükleik asit (RNA) sentezini etkilediği, amino asitlerin emilimini ise iyileştirdiği bildirilmektedir (Akıllı, 2006). Biyolojik olarak aktif olan Cr insülinin kofaktörüdür (Noyan, 2003).

Cr'a düşük seviyelerde maruz kalındığı zaman deride iritasyon ve ülser oluşması, uzun süreli maruz kalındığında da böbreklerde ve karaciğerde hasara yol açabilir. Bunun yanında kan dolaşım sistemini ve sinir dokularını tahrip edebilir. Cr daha çok sulu ortamlarda birikerek çoğaldığı için yüksek seviyelerde Cr'a maruz kalmış balık yemek oldukça tehlike oluşturmaktadır. Laboratuvar denemelerinde Cr<sup>+6</sup>'nın kanserojen özelliği tespit edilmiştir ve kanserojen etkisini özellikle bronş sisteminde göstermektedir. Cr'a uzun süreli temas durumunda kimyasal kanser oluşabileceği düşünülmektedir. Kromatlama yapan ve Cr üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, cevherden dikromatların üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçilerde bronş kanserinin arttığı tespit edilmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr<sup>+6</sup>'nın çift-iplikli DNA ile bağlandığı ve dolayısıyla, Cr<sup>+6</sup> gen kopyalanmasını, onarımını ve duplikasyonunu değiştirdiği düşünülmektedir (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Yüksek sıcaklık altında barındırılan etlik piliç rasyonlarına mevcut çalışma düzeyinde organik formdaki Cr'un eklenmesi ile kan parametrelerinden kolesterol, trigliserit, VLDL ve glikoz düzeylerini düşürmüştür (Akıllı, 2006).

## **b) Mangan (Mn)**

Demir-çelik fabrikaları, güç santralleri, yakma fırınları ve maden yataklarının tozlarından havaya karışabilir. Suya ve toprağa karışımı doğal kaynaklardan,



atıkların deşarjıyla ve atmosferik taşınımına olur. Nehir, göl ve yer altı sularında doğal olarak bulunur ve sudaki bitkiler tarafından bir miktar alınarak birikebilir. Genellikle karaciğer, böbrek ve pankreasta birikim gösterir (Çalışkan, 2005).

Mn, genç hayvanların kemik doku metabolizması, ineklerde fertilizasyonun düzenlenmesi, reprodüksiyon ve santral sinir sistemi fonksiyonları için önemli bir iz elementtir. Birçok enzimin aktivatörüdür ve metalloenzimlerin önemli bir ögesidir. Bağışıklık sisteminde fonksiyonu vardır ve aynı zamanda beyin fonksiyonlarını etkiler. Lipid ve karbonhidrat metabolizmasına, hücre fonksiyonlarına ve hücre zarının yapımına katılır (Harris ve ark., 1994; Artington, 2002; Akın, 2004; Al-Quhad ve Gharaibeh, 2010).

Diyette fazla miktarda manganez bulunması kandaki yağ asitleri kompozisyonunu değiştirir, kolesterol ve kandaki yağlar artar. Karaciğer ve kalbin normal fonksiyonları etkilenir (Harris ve ark., 1994; Artington, 2002; Akın, 2004; Al-Quhad ve Gharaibeh, 2010).

### c) Demir (Fe)

Fe doğada diğer metallere göre yüksek oranlarda bulunurken element halinde bulunmaz. Element halindeki Fe sadece meteorların yapısında rastlanır. Buna karşın bileşikleri doğada bol ve yaygındır. Tabiatta oksit, sülfür ve karbonat bileşikleri şeklinde bulunur. Doğal olarak toprakta bulunan Fe akarsular ile deniz ve göllere taşınmaktadır. Ayrıca endüstriyel atıklarda kirletici kaynakları oluşturmaktadır (Tuncay, 2007).

Fe eritropoetik fonksiyon, oksidatif metabolizma ve hücrel immunite için gerekli esansiyel bir elementtir. Vücuttaki Fe'in yaklaşık %65'i hemoglobinler içinde dağılım gösterir. Yaklaşık %10'u da kas lifleri içinde, enzimler ve stokromlarda

bulunur. Kalan Fe ise karaciğerde retiküloendotelyal sistem makrofajında ve kemik iliğinde bulunur (Gürsel ve ark., 2014).

Fe ince bağırsakların üst kısmından emilir. Emilimde hücrelerdeki ferritin miktarı ve kandaki oksijen miktarı etkilidir. Vücuttan Fe'in başlıca depo yerleri karaciğer, dalak ve bağırsak mukozasıdır (Bayşu Sözbilir, Bayşu, 2008).

Fe öncelikle karaciğer (siroz), pankreas (diabetes mellitus) ve diğer birçok endokrin organlar ve kalp kasında (kalp yetersizliği) rastlandığı üzere patolojik birikim sonucu hemosiderin olarak depo edilir. Deride karakteristik bronz rengi meydana gelir. Kan plazmasının Fe bağlama kapasitesini aşacak miktarda iyonize Fe alındığı zaman akut demir zehirlenmesi meydana gelir. Bu durumda bulantı, kusma, asidoz ve kramplı ağır hallerde ölüm görülür (Bayşu Sözbilir, Bayşu, 2008).

#### **d) Kobalt (Co)**

Co stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Co, süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, paslanmaz çelik eldesinde, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak kullanılır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Dayanıklı ve oksitlenmeye karşı dirençli bir metal olması nedeniyle elektrolizle kaplama işleminde, porselen ve cam sanayilerinde kalıcı ve parlak mavi rengin üretilmesinde Co tuzları kullanımı yaygındır (Kartal ve ark. 2004).

Canlıların beslenmesinde önem taşıyan, günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden Co, kırmızı kan hücrelerinin üretiminin ve sinir düzenlenmesinde

kullanılan B<sub>12</sub> vitamininin merkez yapı taşıdır. Co et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber bakla tohumu, ıspanak, lahana, salata, pancar, incir gibi kara sebzeleri de Co içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da Co bulunmaktadır. Co vücutta yapı taşı olarak bulunur ve anemiye engeller, ayrıca B12 vitaminin yorgunluk, sindirim kolaylığı ve kas problemlerinin giderilmesine faydası vardır. Yetersiz Co alınımında pernisiyöz (zararlı) anemi ve sinirlerde bozukluk gibi pek çok problemler ve semptomlar ortaya çıkar ancak yeterli B12 vitamini alınarak etkiler ortadan kaldırılabılır (Mertz, 1987; Kartal ve ark., 2004).

Co vücutta kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır. Co fazla alınması toksik etki gösterir. Suda çözünürlüğü olmayan kobaltoksit solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde bir kaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Suda çözünür Co bileşikleri ağız yolu ile alındığında % 75' i tekrar atılırken geriye kalan Co kan, karaciğer, akciğer, böbrek, testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır. Uzun süre Co tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen Co kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar (eritem) şeklinde; özellikle sıcak havalarda, ellerde Co temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar Co bileşikleri ile temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır (Kartal ve ark., 2004).

#### e) Nikel (Ni)

Ni yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların küllleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0 - 0.51 µg/sigara) bulunmaktadır. Derideki etkileşim Ni içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Ni madenciliği ve ergitme endüstrisinde mesleki maruziyet görülmektedir. Kimyasal endüstride ise Ni elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır (Kartal ve ark., 2004).

Ağız yoluyla alınan Ni'in büyük bir kısmı vücut tarafından absorblanmadan dışkı ile atılır, bir kısmı da akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikebilir. Ni organizmada RNA gibi moleküllere, sistin, metiyonin ve histidin gibi aminoasitlere, fosfolipidlere, asetil CoA ve sitrik asit gibi komponentlerle birleşebilir. Bazı bitki türleri, örneğin; baklagiller, için yararlı bir element olan Ni, belli bir doz aşımında (0,18-5 ppm) zehirleyici olmaktadır. Ni hem altın için mükemmel bir beyazlaştırıcı olduğu gibi hem de Cu ile birlikte kullanıldığında mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri iyi olan bir alaşım eldesini mümkün kılan önemli bir alaşım elementidir. Kompakt Ni ve Ni alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki Ni ve Ni'in kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1 (kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar. Rusya'da yapılan çalışmada Ni rafinasyon işçilerinin mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkat çekmiştir (Vural, 1993). Ni'in toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar: Kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik (alerjik) etkidir (Habashi, 1997; Emre, 2000).

#### **f) Bakır (Cu)**

Cu farklı özelliklere sahip olmasından dolayı endüstride önemli rol oynar ve çeşitli alanlarda kullanılır. Bu özelliklerden en önemlileri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekebilme ve dövülebilme özelliği sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır. İnsan beslenmesinde Cu bir esansiyel elementtir ve doğada yaygın olarak bulunmaktadır (Yüzbaşı ve Sezgin, 2002; Kartal ve ark., 2004).

Cu hayvansal organizmalarda, kemik oluşumu, omuriliğin miyelinleşmesi, hemoglobin ve metalloenzimlerin sentezinde işlev görmektedir. Sitokrom oksidaz gibi hücredeki redoks reaksiyonlarına katılan enzimlerin de başlıca yapısal bileşenini oluşturur. Ayrıca sinir sisteminde özellikle tat ve duyu fonksiyonlarının yerine

getirilmesinde görev alır. Cu, vücutta demirin kullanılması için önemli bir elementtir. Bununla birlikte glukoz metabolizmasında, hemoglobin sentezinde ve bağ dokunun oluşmasında, kofaktör olarak görev almaktadır. Cu kan tarafından absorbe edilir ve Cu, ilk önce serum albümini ile birleşmekte ve daha sonra karaciğer tarafından hızlı bir şekilde absorbe olup seruloplazmin enziminin bir parçası olarak kanda tekrar yer almaktadır. Bu enzim vücuttaki Cu'nun % 93'ünü tutabilme özeliğine sahiptir. Karaciğer enzim sisteminin yanı sıra kalp, beyin ve böbrek dokularındaki enzim sistemlerinde de görev almaktadır. Toplam Cu'nun yarısı kemik ve kaslarda bulunmaktadır (Fox, 1982; Nussey ve ark., 1995).

Cu'nun bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle Cu ve bileşikleri fungusit, biosit, antibakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Örneğin % 1 - 20 CuSO<sub>4</sub> içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler Cu alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellediği bildirilmektedir (Kartal ve ark. 2004).

Kontaminasyon veya başka nedenlerle alınan fazla Cu, vücutta toksik etki oluşturabilmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda alınan Cu, hiperkupremiye neden olmaktadır. Ayrıca Cu karaciğer ve beyin dokularında birikerek sinir sisteminin bozulması, gözlerde renk halkalarının oluşması gibi belirtilerle ortaya çıkan Wilsons hastalığına ve siroza yol açmaktadır (Yüzbaşı ve Sezgin, 2002; Bayşu Sözbilir ve Bayşu, 2008).

Kontamine olmamış sütte ortalama 0,02-0,05 mg/kg düzeyinde Cu içermektedir. Ancak bu değer hayvanın cinsine, ırkına, laktasyon dönemine ve beslenmeye bağlı olarak değişim göstermektedir. Normalde sütün Cu içeriği düşüktür. Bu yüzden süt ve süt ürünlerindeki Cu'nun yüksek seviyede olması sonradan oluşan kontaminasyonun göstergesidir. Sütteki Cu'nun yaklaşık %15- 50'si yağ globullerinde

yer almaktadır. Yağ globül membranındaki proteinler, sütteki diğer proteinlere göre en yüksek Cu içeriğine sahiptir. Sütteki Cu'nun yaklaşık % 35'i kazeinle, % 28'i peynir altı suyu proteinleriyle birlikte bulunmaktadır (Fox 1982; Yüzbaşı ve Sezgin, 2002).

#### **g) Çinko (Zn)**

Zn; otomotiv, gübre, cam, çimento, metal, petrol, plastik – sentetik madde, çelik vb. endüstri alanlarında geniş oranda bulunmasının yanında bitkisel ve hayvansal kaynaklı olarak da bulunabilmektedir (Boğa, 2007).

Zn insanlar ve tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve yaşamsal elementlerden biridir ve günlük dozu 10 - 20 mg'dır. Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi ve karbohidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik prosesler için gereklidir. Alkol dehidrojenazı, karbonik anhidraz ve karboksipeptidaz gibi 70' den fazla metaloenzim fonksiyonu için ko-enzim bileşeni olarak gereklidir. Zn yetersizliği, gelişim bozuklukları, cinsiyet ve iskeletin gelişmemesi, kol ve bacak gibi uzuvlarda ve açık yerlerde deri iltihabı, ishal, kellik, iştah azalması ve davranışlarda değişikliklere yol açmaktadır (Habashi 1997; Kartal ve ark., 2004).

Kontaminasyon ya da farklı şekilde alınan fazla miktardaki Zn toksik etki oluşturmaktadır. Özellikle bağışıklık sistemini ve serum lipidlerinin yapısını olumsuz yönde etkilemektedir. Zn fazlalığı Cu eksikliğine de yol açarak anemiye sebep olabilmektedir. Karın ağrısı ve mide bulantısı sindirim sistemi rahatsızlıklarının da oluşabileceği bildirilmektedir (Yüzbaşı ve Sezgin, 2002).

**h) Arsenik (As)**

As endüstride yarı iletken teknolojilerinde ve laser üretiminde kullanılmaktadır. Madencilik, metallerin eritilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel prosesler As'nin hava, su ve toprağa yayılarak kirlenmesine sebep olmaktadır. As içeren tarımsal ilaçların kullanılması ve kereste muhafazasında As kullanılması çevre kirliliğine neden olmaktadır. As maden sızıntı sularıyla toprak ve sulara karışabilmektedir (Habashi, 1997; Güven ve ark., 2004).

İnorganik As bileşikleri 60 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda oral yolla vücuda alındığında insanlar için öldürücü etki gösterebilmektedir. Akut As zehirlenmesinde gözlenen bazı etkiler bulantı, kusma ve ishaldir. Aynı zamanda böbrek ve karaciğer hasarı, deri pigmentlerinde artma, görme bozukluğu, kas felçleri de meydana gelebilmektedir. As'nin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır (Güven ve ark., 2004; Bakar ve Baba, 2009).

**i) Selenyum (Se)**

Se; bakır rafinerisinde yan ürün olarak elde edilmektedir. Endüstride kullanımı; elektronik alanında rektifikasyon sağlayıcı olarak, fotosel üretiminde, güneş bataryaları, cam ve seramik endüstrisinde, çelik alaşımları, boya ve vernik üretimi alanlarında kullanılmaktadır. Makine yağları üretiminde oksitleyici madde olarak kullanılmasının yanı sıra fungusid ve sinek kovucu ilaçların bileşimine girer (Şanlı, 2002).

Se bitkisel ve hayvansal yaşam için gerekli iz elementlerden biridir. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırma sonucunda uygun miktarda Se'nin canlıları kansere neden olan kimyasallara ve ultraviyole ışınlarla karşı koruduğunu göstermiştir.

Epidemiolojik çalışmalar neticesinde insanlarda Se'nin eksikliğinden kaynaklanan kalp rahatsızlıkları riski Se fazlalığından kaynaklanana oranla 2-3 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Se; Hg, Cd, Pb, Ag, Cu ve As gibi birçok metallerin toksikolojik etkisini azaltır. Kanda düşük Se konsantrasyonu kalp hastalıklarına yol açar. Örneğin, Çin'de günlük alınan Se eksikliğine bağlı olarak özellikle çocuklarda bir çeşit kalp rahatsızlığı olan Keshan hastalığı nedeniyle yüksek oranda ölüme neden olmuştur. Kandaki Se konsantrasyonu 60-100µg/l olmalıdır. Ayrıca Se tiroid hormonu olan triiodothyronine (T3) üretiminde kullanılan enzimin bir parçasıdır, dolayısıyla Se eksikliğine bağlı tiroid hormonun fonksiyonunda bozukluklar gözlenmektedir (Habashi, 1997; Güven ve ark., 2004).

Se, yüksek konsantrasyonda alındığında zehirli olabilmektedir. Selenozis olarak bilinen Se zehirlenmesinin meydana geldiği alanda buluna toprağın Se içeriği 1 – 6 ppm arasında değişmektedir. Evcil hayvanlarda karşılaşılan Se zehirlenmelerinin başlıca nedeni sakıncalı boyutlarda Se tutan bitkilerin yenilmesinden kaynaklanır. Kronik yüksek Se alınımı 5mg/gün'den yüksek olduğunda, saç kaybı, tırnak morfolojisinde değişim, ishal, merkezi sinir sisteminde bozukluklar, böbrek ve karaciğer hasarları, iştahsızlık gibi belirtiler gözükmektedir. Çalışma ortamında yüksek Se konsantrasyonunda çalışanlar üzerinde baş ağrısı ve "selenyum nezlesine" neden olmaktadır (Habashi, 1997; Şanlı, 2002; Güven ve ark., 2004).

#### **j) Molibden (Mo)**

Yeryüzündeki Mo nin ortalama bulunuş oranı 1 ppm olmakla birlikte, bazı kaya türlerinde 0-3000 ppm arasında bulunabilmektedir. Bitkilerdeki Mo içeriği; büyük oranda toprağın Mo içeriği ve pH'sı ile mevsimsel farklılıklara göre değişmektedir. Mo içeriği yüksek olan topraklarda büyüyen bitkilerde kuru madde 0.5-100 ppm arasında Mo bulunabilmektedir (İpek, 2003).

Mo'nin biyolojik fonksiyonları genelde Cu metabolizması ile ilişkilidir. Mo insan ve hayvanların yapısında bulunan ksanthine oksidaz, aldehid oksidaz ve sülfid oksidaz



gibi birçok enzimlerinin yapısına katılır. Ayrıca, sitokrom C ile ksanthin oksidaz reaksiyonuna ve aldehid oksidaz ile sitokrom C'nin indirgenme reaksiyonuna katıldığı kaydedilmektedir. Sülfiteksidaz da sülfitin sülfata dönüşümünü sağlamaktadır. Bunlardan başka; büyüme, hücre sel solunum ve Fe metabolizmasına da katıldığı belirtilmektedir (Undervood, 1977; Allen ve Gawthorne, 1987; İpek, 2003).

Mo en çok kemik ve karaciğerde bulunmakla birlikte tüm vücut doku ve sıvılarında az miktarda bulunur ve vücutta depolanması da azdır. Dokulardaki Mo seviyesi rasyondaki protein, Fe, Zn, Pb, askorbik asit ve alfa tokoferol tarafından etkilenmektedir. Mo hızlı bir şekilde emildiği gibi hızlı bir şekilde, özellikle de idrar ve safra aracılığı ile atılabilmektedir. Ruminantlar tarafından Mo'in atılımı hem rasyondaki hem de gastro intestinal sistemdeki dozu ile ilişkilidir. Genelde rasyonla alınan Mo'in % 90-95' i feçes ile %2-4'ü idrar ile atılmaktadır. Rasyondaki Mo içeriği yüksek olduğu zaman ise feçesle atılımı biraz azalırken (%60-80) idrar ile atılımı ise biraz artmaktadır. Ayrıca koyun ve sığırlarda sütle de atılabildiği kaydedilmektedir (Miller ve ark., 1988; Keen ve Graham, 1989; İpek, 2003).

Sığır koyun gibi bazı hayvanlarda fazla molibden alınımına bağlı olarak inatçı ishal ile karakterize Mo zehirlenmesi görülür. Bu duruma molibdenosis adı verilmektedir. Cu, Mo zehirlenmesine karşı koruyucudur (Bayşu Sözbilir ve Bayşu, 2008). Diyetlerle birlikte Cu düzeyi normalin çok altına düşerse 1 ppm'lik Mo bile tehlikeli olabilir (Şanlı, 2002). Molibdenosis proteinlerin ince bağırsaklardan emilimini düşürmek suretiyle protein kullanımını da azaltmaktadır (İpek, 2003).

### **k) Gümüş**

Ag; fotoğrafçılık, elektronik, mücevherat yapımı, dekoratif amaçlı amalgam üretimi, ayna yapımı ve korozyona karşı uygulamalar gibi endüstride kullanılmaktadır (El Bachiri ve ark., 1996). Bunun yanında Ag, ağır metal iyonları arasında yüksek antibakteriyel aktivitesi olan ve insanlar üzerinde minimum düzeyde toksisitesi

olmasından dolayı tıpta kullanılmaktadır (Schierholz ve ark., 1998). Antibakteriyel etkisini proteinlerin sülfhidril grupları ile reaksiyona girdiği ve onları etkisiz hale getirerek zar geçirgenliğini düşürdüğü ve böylece bakteri hücrelerinin ölümüne neden olduğu bildirilmektedir (Duran ve ark., 2010).

Ag'ün toksisitesi hakkında açık yaraların tedavisinde yüksek miktarda kullanılması durumunda mavi deri hastalığı ortaya çıktığı bildirilmektedir (Hussain ve ark., 2005).

### **1) Kadmiyum (Cd)**

İnsan yaşamını etkileyen önemli Cd kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak Cd zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, Cd içeren boyalar ve Cd'li piller nedeniyledir. Cd önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Bazı motorlu taşıt araçları tarafından Cd içeren lastiklerin aşınması sonucu çevreye verilen emisyonlar ve dizel yağının Cd içeren yakıt atıkları karayollarına 10 m'ye kadar olan mesafede içerisinde bulunan toprakların Cd'la kontaminasyonuna neden olmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atık sular yüksek konsantrasyonda metal bulundurabilmektedirler. Bu suların arıtma işlemine tabi tutulmaksızın akarsu, göl, baraj veya denizlere bırakılması sonucunda ağır metaller ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır. Cd, Cu, Cr, Ni, Zn ve Mn gibi ağır metaller su ortamında eser miktarda bulunmalarına karşılık organizmadaki doğal düzeyleri ve birikimleri farklı olmaktadır (Özbek ve ark., 1995; Yarsan ve ark., 2000). İnsanlar besin zincirinin yanı sıra çimento üretimi, demir işleme gibi fosil yakıt kullanım işlemleri sonucunda havaya ve dolayısıyla çevreye yayılan Cd solunum yoluyla da alınmaktadır. Bu bağlamda çimento tozlarına maruz kalan bir kırsal yerleşim birimindeki Cd durumunu belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada yaşları 15-82 yaş üstü insanların kan Cd konsantrasyonu ortalama 2.328 g/l iken kontrol grubunda 1.308 g/l düzeyinde olduğu bildirilmiştir (Işıklı ve ark., 2007).

Cd'un toksik etkisi sonucu; karaciğer, kalp – damar rahatsızlıkları, prostat kanseri, böbrek fonksiyonlarında bozukluk, kemik hastalıkları, anemi ve anosmia adı verilen tat alma duyusunun kaybolması rahatsızlıkları ortaya çıkabilmektedir (Yüzbaşı ve Sezgin, 2002).

Dünya Sağlık Örgütü'nün bildirdiğine göre haftalık 60 kg'lık insan için miktar 0.4-0.5 mg tolere edilebilir olarak kabul edilmektedir. Türk Gıda Kodeksi (2002) Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğe göre gıdalarda Cd miktarı 0,01 ile 1 mg/kg'dan daha fazla bulunmamalıdır.

#### **m) Baryum (Ba)**

Asitlerde çözünen baryum tuzları; örneğin baryum karbonat Baz ile baryum sülfür zehirlidirler. Baryum sülfat gibi suda ve asitte çözünmeyen baryum tuzları normal koşullarda zehirsizdir. Baryum karbonat rodentisid ilaçların ve havayi fişeklerin hazırlanmasında kullanılır. Baryum sülfat, sindirim sisteminden verildiğinde zehirsiz olduğu için radyo-opak madde olarak kullanılır. Ancak bu bileşiğin arı olmaması, bayatlayarak kısmen de baryum karbonata dönüşmesi veya yanlışlıkla bu bileşiğin yerine baryum sülfatin verilmesi nedeniyle zehirlenme kazalarına yol açabilir. Öte yandan baryumca zengin alanlardan kaynaklanan veya böyle alanlardan gelen bazı sular da tehlikeli olabilir (Şanlı, 2002).

Ba toksik dozları tam olarak belirlenememekle birlikte 30 mg/kg dozları köpeklerde, 0,4 – 0,7 g dozları da kümes hayvanlarında öldürücü olmaktadır. Genellikle atlarda damar içi yolla 0,5 g veya daha yüksek dozlarda verilen baryum klorür akut zehirlenmeye yol açabilmektedir. Ba iyonları düz kaslarda tonusu artırır ve bu etkisiyle mide barsak ve düz kaslarda şiddetli kasılmalara yol açar. Kalp kası üzerinde digitale benzer etkileri vardır. Özellikle sistölü güçlendirir ve diyastolik dilatasyonu azaltır. Akut zehirlenmelerde kalbin durması ve gecikmiş olgularda da

solunum sisteminin felç olması sonucu hayvan ölür. Emilen Ba tuzları daha çok karaciğer, böbrekler, akciğerler, kan kemikler ve sinir sistemine dağılır. Başlıca idrarla ve daha az ölçüde de dışkıyla atılır (Şanlı, 2002).

#### **n) Kurşun (Pb)**

Pb doğada bol bulunmakta olup geniş bir endüstriyel kullanım alanı vardır. Pb'lu otomobil yakıtları, Pb içeren boyalar, bu boyaların kullanıldığı oyuncak ve diğer malzemelerin yanı sıra yiyecekler ve su da Pb kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstri ve şehir merkezine yakın yerlerde yetişen yiyecekler, tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde Pb bulundurabilmektedir. Bunların yanı sıra vinil güneşlikler, sırlı porselen ve seramik malzemeler, Pb içeren kap ve cam ürünleri, otomobillerde kullanılan Pb-asit bataryalar, Pb lehimli ambalajlardaki konserve, mama ve diğer gıda ve içecekler de Pb kaynakları olabilmektedir (Denizli ve Yavuz, 2001; Kahvecioğlu ve ark., 2003). Petrol bağımlı iş kolları, tamirhaneler ve yoğun trafik de önemli faktörlerdir (Kaiser ve ark., 2001). Araç trafiğinin çok az olduğu tarımsal topraklarda 3.75 kg/dekar Pb; kent tozlarında ise 250 kg/dekar Pb tespiti, büyük ölçüde egzozla atılan Pb bileşikleriyle ilişkilidir (Günay, 1993).

İnsan vücudundaki Pb miktarı tahmini ortalama olarak 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar Pb'ü atabilme yeteneğine sahiptir. Birçok kişinin maruz kaldığı günlük miktar 300- 400 mg'ı geçmemektedir. Buna rağmen çok eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizleri günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızdakinin 500-1000 katı kadar fazla Pb bulunduğunu göstermektedir (John, 1980; Bigerson, 1988).

Gerçekleştirilen araştırmalar sonucu vücuda alınan toplam Pb'nin % 70'ten fazlasının gıdalarla alındığı tespit edilmiştir. Diyetle alınan Pb'nin % 90'ının kemiklerde kalan kısmının ise kanda ve yumuşak dokularda özellikle karaciğer ve

böbreklerde biriktiği belirtilmiştir. Pb genç yaşlarda yumuşak dokularda birikme eğiliminde olurken ilerleyen yaşlarda ise kemiklerde birikme eğilimindedir. Kan ve yumuşak dokularda bulunan Pb yaklaşık 4-6 hafta süreyle bünyede kalırken kemiklerdeki Pb ise 30 yıl süreyle vücutta tutulabilmektedir (Biddle, 1982; Saldamlı, 1998).

Pb, proteinlerin ve peptidlerin sülfhidril gruplarıyla reaksiyona girerek bu moleküllerin hücredeki biyolojik reaksiyonlarına olumsuz yönde etki etmektedir (Biddle, 1982). Pb'nin toksik etkileri akut ve kronik olarak ayrımlansa da, bu iki kategori arasında keskin bir sınır yoktur (Grandjean, 1992). Pb zehirlenmesinin belirtileri erişkinlerde birkaç hafta, çocuklarda ise, birkaç gün içinde ortaya çıkar. Belirtiler çocuklarda daha şiddetli olarak görülür. Önlem alınmayan Pb zehirlenmelerinde felçler, körlük, hafıza kaybı, mental gecikme, kısırlık ve karaciğer yetmezlikleri hatta koma ve ölüm gelişebilmektedir (Denizli ve Yavuz, 2001; Grandjean, 1992; Cummins ve Jackson, 2001; Trachtenbarg, 1996).

Türk Gıda Kodeksi (2002) gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkındaki tebliğe göre gıdalarda Pb miktarı sütte 0,02 mg/kg ve süt tozunda 0,2 mg/kg olarak bildirilmiştir.

#### **1.1.4. Ağır Metal Analiz Yöntemleri**

Ağır metal analizinde kullanılan atomik spektroskopik yöntemlerden bazıları şunlardır:

- ✓ Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS)
- ✓ Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES)

- ✓ İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)
- ✓ İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometrisi (ICP-MS)

AAS; yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorblaması üzerine kurulmuştur. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o elementin önce nötral hale sonra buhar haline gelmesi daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. İleri teknoloji spektroskopi yöntemlerine göre AAS ucuz, pratik ve kullanımı kolay olması sebebiyle analitik uygulamalarda tercih edilmektedir (Armağan, 2000)

AES; uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerji düzeylerine geçişlerinde yaydıkları ultra viyole ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesi ilkesine dayanır. Tabiatta bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır. AES, uyarılmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre isimlendirilir. Örneğin atomlaştırmak ve uyarılmak için alevin kullanıldığı yöntemle alev emisyon spektroskopisi, elektriksel boşaltım ve plazma gibi yüksek enerji kaynağı kullanılan yöntemle atomik emisyon spektroskopisi veya optik emisyon spektroskopisi denir (Yiğenoğlu, 2007).

ICP-OES; çok küçük derişimlerde yüksek hassasiyette elementlerin tayini yapmaktadır. ICP kaynağı, inert gazlar genellikle argon gazı ile yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayarlar. Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar (Yiğenoğlu, 2007).

ICP-MS'in tayin kapasitesinin yüksek oluşu ve ultra eser analizleri için kullanışlı olması dolayısıyla standart yöntem haline gelmiştir. ICP-MS teknolojisinde Kütle

spektroskopisinin doğru, düşük tespit limitleri ile ICP teknolojisinin kolay numune girişi ve hızlı analiz özelliği birleştirilmiştir. Bu teknolojinin kullanım alanları ise şu şekilde özetlenebilir (Deveci, 2012):

- ✓ Silah sanayinde (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler)
- ✓ Gıda sanayinde
- ✓ Çevre (içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur)
- ✓ Klinik (kan, saç, idrar)
- ✓ Jeoloji (toprak, kaya)

ICP-MS örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya genellikle argon gazı gönderilerek moleküler bağların kırıldığı, atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. Örnek genel olarak bir solüsyon halinde örnek giriş sistemi aracılığıyla nebulizöre ve spreyciye sunulur. Burada yüksek hızlı argon akışı sayesinde örnek solüsyonu sisleştirilir. Sadece çok küçük damlacıklar argon plazmasına taşınır, diğerleri doğrudan atığa geçer. 6000 K sıcaklıklardaki plazma örneği buharlaştırır ve iyonize eder. İyon akışı atmosferik basınçtan örnekleyici (sampler) ve süzücü (skimmer) konular aracılığıyla yüksek vakumlu bir ortama gider. Sonra iyon akımı iyon lensleri aracılığıyla quadropola odaklanarak kütle filtresine yönlendirilir. İyonlar kütle spektrometrede kütle yük oranına göre ayrılırlar ve dedektör tarafından ölçülürler (Kandemir, 2013).

ICP MS teknolojisi sayesinde katı veya sıvı örneklerde 76 element aynı anda çok düşük derişimlerde hassas ve hızlı bir biçimde analiz edilebilmektedir. Niceliksel analizlerde pek çok element için ölçüm sınırı ppb ve altı düzeydedir. ICP cihazında aynı anda birden çok element analizi yapılabilir. Katı örnekler sıvıda çözündürülerek spreyleme yöntemiyle yaklaşık 8000 °C sıcaklığına ulaşan indüktif eşleşmiş argon plazmasına gönderilir (Kandemir, 2013).

## **2. MATERYAL- METOT**

### **2.1. Materyal**

#### **2.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler**

- ICP-MS – Agilent Technologies – 7700 seri
- Hassas Terazi – Metler Toledo – NS 205 DU
- Ultra Distile Su Cihazı – Elga DV 25
- Mikrodalga Yaş Yakma cihazı – Sneo – MDS-10
- Buzdolabı – Beko
- Etüv - Nüve
- Pipetler – Rainın, Isolab
- Pipet uçları - Isolab
- Enjeksiyon Filtre Kağıdı - Econofilter
- Beher – Isolab
- Balon joje - Isolab
- Deney Tüpü (10x10 ml) - Isolab
- Eldiven - Tentynt

#### **2.1.2. Kullanılan Kimyasallar**

- Nitrik asit % 65 – Merck – K45327856 406
- Hidrojen Peroksit – Riedel – de Haën – 3083A



## 2.2. Metot

### 2.2.1. Örneklerin alınması:

Manda sütleri, Afyonkarahisar ilinde bulunan Erenler bölgesinden 9 adet, Bolvadin bölgesinden 10 adet, Akçin bölgesinden 10 adet, Küçük Çobanlı bölgesinden 10 adet ve Afyon Kocatepe Üniversitesine bağlı Araştırma Çiftlik'inden 11 adet olmak üzere farklı bölgelerden 50 adet çiğ manda sütü örneği 200 ml olarak toplandı. Sütlerin sağılması Erenler, Bolvadin, Akçin ve Küçük Çobanlı bölgelerinde elle sağılmakta olup hayvancılık geleneksel yöntemle yapılmaktadır. Afyon Kocatepe Üniversitesine bağlı Araştırma Çiftlik'inde makine ile sağım yapılmakta ve modern teknikler kullanılmaktadır. Süt örneklerinin alındığı 200 ml'lik cam kavanozlar ve kaymak üretimi için kullanılan beherler 1:1 HNO<sub>3</sub> çözeltilisinde 1 gece bekletildikten sonra ultra distile suyla yıkandı ve kurutuldu.

### 2.2.2. Kaymak üretimi

Sütler toplandıktan sonra bekletilmeden beherlerde bek üzerinde yaklaşık 30dk süre ile 95°C'ye gelinceye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 'göbek bağlama' olarak adlandırılan süt kabarması gerçekleştiğinde ısıtma işlemine son verildi. Isıtma işlemi sonrası beherler oda sıcaklığında 1-2 saat soğumaya bırakılarak ardından +4 °C'de 12-14 saat bekletildi. Süre sonunda oluşan kaymak tabakası yine cam kavanozlara alındı. Kaymak ve kaymakaltı sütü bekletilmeden analize alındı.

### 2.2.3. Örnek Hazırlama ve Analiz

ICP-MS tekniğinin en önemli aşamalarından birisi örnek hazırlama aşamasıdır. ICP-MS tekniğinde örnekler çözelti halinde uygulandığı için katı örneklerin analiz aşaması öncesinde çözelti haline getirilmesi gerekmektedir. Katı örneklerin türüne ve analiz edilmesi istenilen elementlere göre farklı örnek hazırlama metotları uygulanmaktadır.

Çözünürleştirme için genellikle nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit, sülfürik asit, perklorik asit kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ve bunların değişik kombinasyonları da kullanılabilir. Kombinasyonlar analize ve metoda göre değişmektedir.

Kaymak ve kaymakaltı sütü örnekleri için çözünme işlemleri kapalı sistem mikrodalga yakma metodu kullanıldı. Sineo MDS- 10 marka mikrodalga kapalı sistem HP-100 teflon kaplar kullanıldı.

Kaymakaltı sütü örneği için; her bir teflona önce mikropipet yardımıyla süt örneğinden 2 ml alındı ve üzerine 8 ml % 65'lik HNO<sub>3</sub> eklendi üzerine 1 ml %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendikten sonra 15- 20 dakika bekletildi. Teflon kapların kapakları sıkıştırılarak çözündürme işlemi için 130 °C 'de 10 dakika, 150 °C 5 dakika ve 180 °C'de 10 dakika şeklinde yaş yakma cihazında yakma işlemi uygulandı.

Kaymak örneği için; önce 0,5 g hassas terazide tartılarak teflon kaplara alındı ve üzerine 6 ml HNO<sub>3</sub> eklendi. 15 dakika ön muameleden sonra 3 ml HNO<sub>3</sub> daha eklenerek üzerine 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendi. Çözünürleştirme için yaş yakma cihazında 130 °C'de 10 dakika, 150 °C'de 5 dakika, 180 °C'de 15 dakika şeklinde sıcaklık dereceleri ayarlanarak yaş yakma yöntemi uygulandı.

Çözünürleştirme işlemi sonrası oda sıcaklığında soğutulan kapların kapakları açıldıktan sonra teflondan çözünmüş çözeltiler 50 ml'lik balon jodelere alındı. Çözelti 50 ml'ye ultra distile su ile tamamlanarak seyreltme işlemi gerçekleştirildi ve plastik tüplere alındı daha sonra tüplerden (econofilter) 25/0,45µm'lik filtrelerden süzüldü

ve okuma işlemine kadar buzdolabında + 4'te bekletildi. Metal kontaminasyonunu önlemek amacıyla örneklerin çözündürülmesi esnasında kullanılan tüm malzemeler, HNO<sub>3</sub> ve ultra distile su (1/9) ile birkaç kez çalkalandı. Daha sonra ultra distile su ile çok sayıda yıkanan ve durulanan malzemeler etüvde kurutuldu. Ağır metal analizlerinin gerçekleştirilmesi için Agilent 7700 seri ICP-MS cihazı kullanıldı.

### 3. BULGULAR

Manda sütleri Afyonkarahisar'daki beş farklı bölgeden toplandı. Manda kaymak ve kaymakaltı sütlerinin ağır metal analizleri bölgelere göre yapılarak elde edilen bulgular tablolar halinde verildi.

Tablo 3.1'den de görüldüğü üzere Bolvadin bölgesinden alınan manda sütlerinden üretilen manda kaymağı ve kaymakaltı sütünde Cr, Mn, Fe, Cu, As, Se, Mo, Ag ve Cd ağır metallerinin saptanabilir değerin altında olduğı tespit edilmiştir. Kaymakta Ni, Co ve Pb saptanmasına rağmen kaymakaltı sütünde bulunmamıştır. Zn ve Ba yönünden hem kaymak hem de kaymakaltı sütünde saptanabilir değerin üzerinde ağır metal varlığı tespit edilmiştir. Bu ağır metallerin kaymakta ortalama değeri bakımından daha yüksek olduğı görülmektedir.

Akçin bölgesinden toplanan manda sütlerinden elde edilen kaymak ve kaymakaltı sütüne ait ağır metal analizlerinin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değeri Tablo 3.2'de verilmiştir. Tabloda verilen değere göre Cu, Ag, Cd ve Pb ağır metallerinin hem kaymakta hem de kaymakaltı sütünde saptanabilir değerin altında olduğı görülmektedir. Mo kaymakta görülmezken kaymakaltı sütünde tespit edilmiştir. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se ve Ba ortalama değeri kaymakta kaymakaltı sütünden daha yüksek değerde bulunurken sadece Mo'nin ortalama değeri kaymakaltı sütünde yüksektir.

**Tablo 3.1.** Bolvadin Bölgesinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg)

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Pb
Kaymak	X±Sx	0,00±0	0,00±0	0,00±0	0,01±0,001	0,04±0,06	0,00±0	2,63±1,09	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,29±0,05	0,01±0,01
	min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00
	max	0,00	0,00	0,00	0,02	0,18	0,00	4,42	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,02
Kaymakaltı Sut	X±Sx	0,00±0	0,00±0	0,00±0	0,00±0,00	0,00±0	0,00±0	0,70±0,29	0,00±0,00	0,00±0	0,00±0	0,00±0	0,00±0	0,22±0,05	0,00±0,00
	min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00
	max	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00

**Tablo 3.2.** Akçin Bölgesinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg)

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Pb
Kaymak	X±Sx	0,73±0,18	1,24±0,35	4,96±0,85	0,16±0,02	1,33±0,11	0,00±0,00	21,23±20,50	0,27±0,03	1,96±0,32	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,16±0,03	0,00±0,00
	min	0,40	1,04	3,43	0,14	1,20	0,00	9,98	0,20	1,40	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00
	max	0,92	2,27	6,60	0,22	1,48	0,00	81,51	0,29	2,39	0,00	0,00	0,00	0,20	0,01
Kaymakaltı Sut	X±Sx	0,01±0,01	0,24±0,07	0,81±0,75	0,04±0,01	0,25±0,06	0,00±0,00	5,54±1,32	0,05±0,02	0,18±0,09	0,19±0,04	0,00±0,00	0,00±0,00	0,09±0,02	0,00±0,00
	min	0,00	0,14	0,22	0,02	0,16	0,00	4,22	0,03	0,06	0,10	0,00	0,00	0,06	0,00
	max	0,04	0,31	2,96	0,06	0,33	0,00	9,28	0,08	0,33	0,26	0,00	0,00	0,12	0,00

Erenler bölgesinden toplanan sütlerden elde edilen manda kaymak ve kaymakaltı sütlerine ait ağır metal analizleri Tablo 3.3'de görüldüğü üzere Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Ag ve Cd ve Pb ağır metallerinin kaymakta ve kaymakaltı sütünde saptanabilir değerin altında bulunmuştur. Zn ve Ba ağır metallerinin ortalama değerleri kaymakta kaymakaltı sütüne göre daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 3.4'te Küçük obanlar bölgesinden toplanan sütlerden elde edilen manda kaymak ve kaymakaltı sütünün ağır metal analizleri verilmiştir. Tabloya göre Ag, Cd, ve Pb kaymakta ve kaymakaltı sütünde tespit edilmemiştir. Mo kaymakta bulunmazken kaymakaltı sütünde tespit edilmiştir. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se ortalama değerleri kaymakta yüksek bulunurken Mo kaymakaltı sütünde daha yüksek bulunmuştur. Ba kaymakta ve kaymakaltı sütünde ortalama değerleri aynı iken maksimum kalıntı limit değerleri kaymakta daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 3.5'te AK Araştırma iftliğinden alınan sütlerden elde edilen kaymak ve kaymakaltı sütlerinin ağır metal analizine göre Cr, Mo, Ag ve Cd her iki süt ürününde de tespit edilmedi. Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Se kaymakaltı sütlerinde görülmemekle birlikte kaymakta tespit edildi. Ba kaymağa göre kaymakaltı sütünde yüksek değerlerde bulundu. Pb kaymakta ve kaymakaltı sütünde ortalama değerleri aynı fakat kaymakaltı sütünde maksimum kalıntı değerleri daha yüksek olduğu görüldü.

**Tablo 3.3** Erenler Bölgesinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg)

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Pb
Kaymak	X±Sx	0,00±0	0,00±0	0,00±0	0,00±0,00	0,00±0	0,00±0	3,18±2,87	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0	0,00±0	0,00±0,00	0,24±0,07	0,00±0,00
	min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00
	max	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,01
Kaymakaltı Sut	X±Sx	0,00±0	0,00±0	0,00±0	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0	0,92±0,34	0,00±0,00	0,00±0	0,00±0	0,00±0	0,00±0,00	0,18±0,03	0,00±0,00
	min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00
	max	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00

**Tablo 3.4.** Küçük Çobanlar Bölgesinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg)

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Pb
Kaymak	X±Sx	1,10±0,14	1,48±0,20	8,59±0,30	0,18±0,03	1,51±0,21	0,24±0,56	10,29±10,86	0,33±0,04	2,70±0,05	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,10±0,06	0,00±0,00
	min	0,76	1,31	8,16	0,15	1,22	0,00	4,32	0,28	2,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	max	1,23	2,03	9,29	0,23	1,77	1,79	40,28	0,40	2,77	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00
Kaymakaltı Sut	X±Sx	0,11±0,02	0,42±0,05	1,77±0,18	0,06±0,01	0,34±0,06	0,08±0,26	4,09±1,06	0,13±0,02	0,69±0,03	0,02±0,02	0,00±0,00	0,00±0,00	0,10±0,02	0,00±0,00
	min	0,09	0,35	1,51	0,04	0,24	0,00	2,50	0,09	0,65	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
	max	0,16	0,47	2,01	0,07	0,42	0,81	6,10	0,16	0,71	0,06	0,00	0,00	0,11	0,00

Tablo 3.6’da tüm toplanan sütlerden elde edilen kaymak ve kaymakaltı sütlerinin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri verilmiştir. Buna göre Ag ve Cd kaymakta ve kaymakaltı sütünde tespit edilebilir değerin altında bulundu. Manda sütünden elde edilen kaymakların hiğbirisinde Mo ağır metaline tespit edilmedi fakat kaymakaltı sütünde Mo varlığı tespit edilmiştir. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd ve Ba kaymaktaki ortalama değerleri kaymakaltı sütüne göre daha fazla olduğu tespit edildi. Pb kaymakta ve kaymakaltı sütünde ortalama değeri aynı iken standart sapma ve maksimum değeri kaymakaltı sütünde daha yüksek olduğu görüldü.



**Tablo 3.5.** Çiftlik Bölgesinden Alınan Manda Sütlerinden Üretilen Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg)

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Pb
Kaymak	X±Sx	0,00±0	0,07±0,09	0,03±0,08	0,04±0,03	0,35±0,35	0,19±0,35	3,93±2,64	0,09±0,14	0,04±0,04	0,00±0	0,00±0	0,00±0,00	0,06±0,03	0,02±0,03
	min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
	max	0,00	0,25	0,27	0,08	0,66	1,16	10,26	0,51	0,14	0,00	0,00	0,00	0,11	0,12
Kaymakaltı Sut	X±Sx	0,00±0	0,00±0	0,00±0	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0	0,61±0,20	0,01±0,01	0,00±0	0,00±0	0,00±0	0,00±0,00	0,07±0,02	0,02±0,06
	min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
	max	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	1,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,22

**Tablo 3.6.** Toplam Kaymak ve Kaymakaltı Sütünde Ağır Metal Düzeyleri (mg/kg)

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Pb
Kaymak	X±Sx	0,36±0,48	0,56±0,69	2,72±3,57	0,08±0,08	0,65±0,66	0,09±0,31	8,27±12,70	0,14±0,15	0,94±1,18	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,17±0,10	0,01±0,02
	min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	max	1,23	2,27	9,29	0,23	1,77	1,79	81,51	0,51	2,77	0,00	0,00	0,02	0,40	0,12
Kaymakaltı Sut	X±Sx	0,02±0,04	0,13±0,17	0,52±0,79	0,02±0,03	0,12±0,15	0,02±0,11	2,37±2,22	0,04±0,05	0,17±0,27	0,04±0,08	0,00±0,00	0,00±0,00	0,13±0,07	0,01±0,03
	min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
	max	0,16	0,47	2,96	0,07	0,42	0,81	9,28	0,16	0,71	0,26	0,00	0,00	0,29	0,22

#### 4. TARTIŞMA

Yapılan çalışma ile Afyon bölgesinden toplanan manda sütlerinden elde edilen kaymak ve kaymakaltı sütlerindeki ağır metal varlığı ICP-MS cihazı ile araştırıldı.

Araştırma bölgelerinden elde edilen bulgular ağır metal yönünden tek tek incelendiğinde Cr değerlerinin Bolvadin, Erenler ve Araştırma Çiftliği bölgesindeki örneklerde saptanabilir değerin altında olduğu gözlemlendi. Akçin ve Küçük çobanlar bölgelerinden elde edilen örneklerde ise krom varlığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada Cr Akçin Bölgesinde kaymakta 0,73 mg/kg, sütte 0,01mg/L; Küçük Çobanlar bölgesinde kaymakta 1,10 mg/kg, sütte 0,11 mg/L olarak bulundu. Soylu ve Temiz (2011) Samsun bölgesinde yaptıkları çalışmada süt örneklerinde Cr'ü 0,03 mg/kg olarak bulmuşlardır. Öksüztepe ve ark. (2013), 25 çökelek ve 25 kurut olmak üzere toplam 50 numuneden oluşan çalışmalarında Cr seviyelerini çökelekte 0,06 mg/kg ve kurut örneklerinde 0,09 mg/kg olarak saptamışlardır. Her iki çalışmadaki Cr miktarları yapılan çalışmada elde ettiğimiz değerlerden düşüktür. Aslam ve ark. (2011), Pakistan'da yaptıkları çalışmada keçi ve sığır sütlerindeki ağır metal varlığını mevsimsel olarak incelemişler ve toplamda hayvanların sütlerinde Cr miktarlarını keçilerde 1,277 mg/L, sığırlarda 1,199 mg/L olarak yüksek seviyelerde bulmuşlardır. Bunun sebebinin toprak yapısı, otlakların sanayi bölgelerine yakın olması ve sütün elde edilmesi sırasında meydana gelen kontaminasyonlardan olabileceğini belirtmişlerdir. Aynı yönde Temurci ve Güner (2006), sütte Cr ortalama değerini 1,02 mg/kg ve peynirde 2,60 mg/kg olarak bulmuşlardır. Süt ve peynirdeki yüksek değerlerdeki Cr'un süt ve peynir üretiminin muhafazasında kullanılan kaplardan kaynaklanabileceğini düşünmüşlerdir. Çalışmamızda kaymak üretiminin kontrollü bir şekilde yapıldığı göz önüne alınırsa gözlenen Cr miktarının elle sağımdan ve çevresel kontaminasyondan kaynaklandığı söylenebilir. Yapılan çalışmada Akçin ve Küçük Çobanlar Bölgesinde tespit edilen Cr değerlerinin bu bölgelerin organize sanayi ve otoyola yakınlıkları ile ilişkili olabilir. Zira küçük çobanlar otogar yakınında ve Kütahya yolu üzerinde bulunmaktadır. Yine Akçin bölgesi Ankara yolu üzerinde ve organize sanayi bölgesinde bulunmaktadır. Krom; endüstriyel oksidasyon ve fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması neticesinde doğaya

altı değerlikli olarak yayılmaktadır. Ayrıca Cr sanayide çelik üretiminde de kullanılmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Akçin bölgesine yakın organize sanayi bölgesinde çeşitli işletmeler mevcuttur. Bunlardan bazıları; cam sanayi, çimento gereçleri, inşaat ve yapı malzemeleri, kimya, makine, mermer, plastik ve lastik sanayi gibi işletmelerdir. Toplam örneklerin değerlendirilmesinde Afyonkarahisar’da manda kaymak ve kaymakaltı sütlerinde önemli bir Cr kirliliğinin olmadığı söylenebilir.

Mn Araştırma Çiftliğinde kaymakaltı sütünde tespit edilmedi fakat kaymakta tespit edildi. Akçin ve Küçük Çobanlar bölgelerinde ise hem kaymak hem de kaymakaltı sütünde tespit edilmiştir. Mn için yüksek değer Küçük Çobanlar bölgesinde olup kaymakta (1,48 mg/kg) ve kaymakaltı sütünde (0,42 mg/L) tespit edilmiştir. Samsun’da sanayi emisyonlarının yöre sığır sütlerinin ağır metal içeriğine etkisinin araştırıldığı çalışmada Mn’in ortalama miktarı 0,048 mg/kg olarak bildirilmiştir. Enb ve ark. (2009), manda ve inek sütü ile yaptıkları çalışmada manda sütlerinde Mn miktarını 0,076 mg/kg inek sütlerindeki Mn miktarını 0,056 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada çeşitli süt ürünlerinden kaymak, tereyağ gibi süt ürünlerinde Mn miktarları en yüksek tereyağında 0,316 mg/kg, kremada ise 0,234 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmamızdaki bulgular dikkate alındığında Akçin ve Küçük Çobanlar bölgesindeki örneklerden tespit edilen Mn değerlerinin bu çalışmalardan yüksek olduğu diğer bölgelerin değerlerinin ise düşük olduğu görülmektedir. Öksüztepe ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada ise Elazığ’da tüketime sunulan çökelek ve kurut örneklerinde çökelekte 0,41 mg/kg kurutta 1,25 mg/kg düzeyinde Mn olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada bulunan değerler yapılan çalışma ile uyumlu görülmektedir. Mn sanayi bölgelerinin dışında pestisit uygulaması ve hayvansal gübrelerde de bulunmaktadır. Bu metalin sanayiden uzak bir bölge olan Küçük Çobanlarda yüksek çıkması tarıma ve yemlemeye bağlı bir bulaşma olabileceğini düşündürmüştür.

Elde edilen bulgular Fe yönünden incelendiğinde ortalaması en yüksek değer 8,59 mg/kg olarak Küçük Çobanlar bölgesinde kaymakta olduğu saptanmıştır. Araştırma Çiftliği, Bolvadin ve Erenler bölgelerinin örneklerinde ise Fe saptanabilir değer altındadır. Temurci ve Güner (2006)’in Ankara’da süt ve beyaz peynirlerde

ağır metal kontaminasyonu üzerine yaptıkları çalışmada sütte ortalama Fe değerini 52,19 mg/L ve peynir numunelerinde 62,56 mg/kg olarak bulmuşlardır. Yalçın ve Tekinşen (2010) beyaz salamura, tulum ve kaşar peynirlerinin Fe içeriklerini sırasıyla 17,47 mg/kg, 14,18 mg/kg ve 15,42 mg/kg olarak saptamışlardır. Bu çalışmalardaki yüksek Fe değerlerinin topraktaki demir içeriğinden, ürünlerin metal kaplarda muhafaza edilmesinden ve elle yapılan sağımdan kaynaklanabileceğini söylemişlerdir. Özlü ve ark. (2012), taze ve olgunlaşmış kaşarlarda Fe değerlerini sırasıyla 1,71 mg/kg ve 1,49 mg/kg olarak bulmuşlardır. Soylu ve Temiz (2011), sığır sütlerinde ortalama Fe miktarını 0,39 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmalar sütte ve süt ürünlerinde Fe değerlerinin farklı miktarlarda olabileceğini göstermekle birlikte yapılan çalışma ile uyumlu olarak süttten ziyade süt ürünlerinde Fe'in daha yüksek olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğde (Türk Gıda Kodeksi, 2002) çeşitli gıdalar için bildirilen Fe değerleri 0,2 – 25 mg/kg arasında değişmektedir. Bu çalışmada tespit edilen değerlere bakıldığında belirtilen değerler arasında olduğu görülmektedir.

Co, Erenler hariç diğer bölgelerde görülmektedir. En yüksek değeri 0,18 mg/kg olup Küçük Çobanlar bölgesinde kaymakta ve 0,16 mg/kg olarak da Akçin bölgesinde kaymakta görülmektedir. Kılıçel ve ark. (2004), otlu lorlarda Co içeriğini ortalama 0,29 mg/kg, Benincasa ve ark. (2008) ise manda sütünde Co ortalama değerini 2,10 µg/kg ve inek sütünde 1,44 µg/kg olarak bulmuşlardır. Her iki çalışmadaki Co değerleri yapılan çalışmada elde edilen değerlerden yüksek bulunmuştur. Co değerlerinin yapılan çalışmada düşük olması insan sağlığı açısından olumlu bulunmaktadır.

Ni'in en yüksek değeri 1,51 mg/kg Küçük Çobanlar ve 1,33 mg/kg Akçin bölgelerinde kaymak numunelerinde görülmekteyken Erenler bölgesinde saptanabilir değer altındadır. Aslam ve ark. (2011), keçi ve sığır sütlerinde Ni değerlerini sırasıyla 20,402 mg/L ve 22,394 mg/L düzeylerinde çok yüksek miktarlarda saptamışlardır. Bunun sebebinin endüstriyel kirlenmeye bağlı olarak topraktaki Ni miktarının artması ve kullanılan sulara bulaşması sonucu olabileceğini ileri sürmektedirler. Bu çalışmanın aksine yapılan birçok çalışmada Ni değerlerinin düşük

olduğu görüldü. Kılıçel ve ark. (2003), Van'da üretilen otlulorlarda Ni değerini 0,11 mg/kg, Özlü ve ark. (2012), taze kaşarda 0,26 mg/kg, olgunlaşmış kaşarda 0,30 mg/kg, Soylu ve Temiz (2011), sığırsütlerinde ortalama Ni 0,49 mg/kg olarak bulmuştur. Yalçın ve Tekinşen (2010) ise beyaz salamura, tulum ve kaşar peynirlerde her birinden 30'ar örnek olmak üzere toplamda 90 örnek üzerinde çalışmış ve Ni değerlerini sırasıyla 0,49 mg/kg, 0,65 mg/kg ve 0,43 mg/kg olarak bulmuşlardır. Akçin ve Küçük Çobanlı Ni yönünden diğer bölgelere göre yüksek değerlere sahip olması bu iki bölgenin otoyola ve sanayi bölgesine yakınlığı ile ilişkili olabileceğini düşündürmektedir.

Cu değerleri incelendiğinde Bolvadin, Akçin ve Erenler bölgelerinde görülmemekle birlikte Küçük Çobanlarda hem kaymakta hem de kaymakaltı sütünde ve Araştırma Çiftliğinde ise kaymakta görülmektedir. Bulunan bu değerler sırasıyla 0,24 mg/kg, 0,08 mg/L, 0,19 mg/kg'dır. Soylu ve Temiz (2011)'in yaptığı çalışmada bakır miktarı ortalama değerini 1,08 mg/kg olarak bulmuştur. Öksüztepe ve ark. (2013), çökelek ve kurut örneklerinde Cu miktarlarını çökelekte 1,13 mg/kg ve kurut örneklerinde 2,44 mg/kg olarak bulmuşlardır. Ankara'da yapılan bir çalışmada ise Cu miktarı sütte 4,30 mg/kg olarak saptanmıştır (Temurci ve Güner, 2006). Cu miktarındaki bölgesel farklılıkları sanayi ve otoyol yakınlığı ve bakırın mantarlara karşı kullanılmasından dolayı tarım ilaçlarından süte geçebileceğini şeklinde belirtmişlerdir (Yalçın ve Tekinşen, 2010). Cu değerini beyaz salamura 1,44 mg/kg, tulum peynirinde 1,06 mg/kg, kaşar peynirinde 1,35 mg/kg olarak bulmuşlardır. Bulunan bu değerlerin peynir yapımında kullanılan ekipmanlardan, tarım ilaçlarında kullanılan Cu'nun hayvanın yediği yemlerden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Süt için Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkındaki Tebliğ'de (Türk Gıda Kodeksi 2002) süt ve süt ürünleri için bir oran bildirilmemesine rağmen çeşitli gıdalar için 0,05 – 50 mg/kg sınır belirtilmektedir.

Zn'nin en yüksek değeri Akçin bölgesinde 21,2 mg/kg olarak kaymakta ve en düşük Araştırma Çiftliğinde 0,61 mg/L olarak kaymakaltı sütünde bulunmuştur. Kılıçel ve ark. (2003), otlulordaki Zn ortalama değerini 29,9 mg/kg bulmuşlardır. Yalçın ve Tekinşen (2010) beyaz salamura ve tulum ve kaşar peynirlerinde Zn

değerlerini sırasıyla 15,35 mg/kg, 15,96 mg/kg, 27,15 mg/kg olarak bulmuştur. Öksüztepe ve ark. (2013), Zn çökelekte 4,19 mg/kg ve kurut örneklerinde de 9,66 mg/kg bulmuşlardır. Soylu ve Temiz (2011) ise Tekke ilçesi köylerinden elde edilen süt örneklerinde ortalama çinko miktarını 13,33 mg/kg bulmuşlardır. Enb ve ark. 2009 manda ve inek sütleri toplayarak süt ürünleri elde edip yaptıkları ağır metal analizinde sütte Zn değerini 4,350 mg/kg, yoğurttta 4,059 mg/kg, kremada 19,570 mg/kg ve tereyağında 29,363 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmalardaki Zn değerleri yapılan çalışma ile uyumludur. Şanlı (2002), endüstriyel bölge atmosferinde bulunan çinkonun oldukça yüksek olabileceğini ve element halinde bulunan çinkonun zehirli olmadığını bildirmiştir. Türk Gıda Kodeksi (2002)'ne göre bazı gıdalardaki maksimum miktarlarını 2 – 50 mg/kg olarak bildirilmiştir. Araştırmada bulduğumuz değerler bu sınırların içinde kalmaktadır. Zn'nun otomotiv, azotlu gübreler, cam, çimento, metal, petrol, plastik - sentetik madde, termik enerji ve çelik endüstrisi vb. geniş bir kullanım alanı vardır (Küçüköğlü, 1996). Sütteki kontaminasyon sütün sağıldığı kaplardan kaynaklanabileceği gibi çevresel kontaminasyondan da kaynaklanabilir.

En yüksek As değeri 0,33 mg/kg olarak kaymakta ve en düşük 0,01 mg/L olarak kaymakaltı sütünde tespit edilmiştir. Bolvadin ve Erenlerde As tespit edilmemiştir. İstanbulluoğlu ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada açıkta satılan sütte As'i ortalama olarak 0,5 mg/kg olarak bulmuşlardır. Açıkta satılan sütlerdeki As miktarının yüksek oluşunu hijyen koşullarına uyulmamasının bir sonucu olabileceğini bildirmişlerdir. Ayar ve ark. (2007), Konya'da süt ve süt ürünlerinin ağır metal kontaminasyonu üzerine yaptıkları çalışmada As'i 0,146 mg/kg olarak en yüksek tereyağında bulmuşlardır. Aslam ve ark. (2011), keçi ve sığır sütlerinde As değerlerini sırasıyla 0.403 mg/L ve 0.078 mg/L düzeylerinde saptamışlar. Türk Gıda Kodeksi (2002), gıdalarda As'in limitlerini 0,1 – 1 mg/kg olarak bildirmiştir. Araştırma sonucu incelendiğinde bulunan değerler bu sınırın içinde olduğu görülmektedir. As ile maruziyet volkanik patlamalar ve yeraltı suları gibi doğal nedenlerden olabileceği gibi ahşap koruma, pestisitler, yakıtların yakılması gibi antropojenik nedenlerden kaynaklanabilir (Güven ve ark., 2004).

Se Bolvadin ve Erenler bölgelerinde görünmemekle birlikte en yüksek değeri 2,70 mg/kg olarak kaymakta tespit edildi. İstabulluoğlu ve ark. (2012), çeşitli süt ve ürünlerinde yaptığı çalışmada Se değerini açıkta satılan kaşarda 0,5 mg/kg olarak bulmuştur ve Selenyumun çevreye yayınının olası yollardan birini de insan ve hayvanlarda gıda takviyelerinin yoğun kullanımı olabileceğini söylemişlerdir. Ayar ve ark. (2007), çeşitli süt ve ürünlerinde bazı ağır metalleri incelemişler ve en yüksek Se değerini 0,434 mg/kg ile tulum peynirinde daha sonra en yüksek değeri 0,315 mg/kg ile tereyağında tespit etmiştir.

Mo diğer metallerin aksine kaymakta tespit edilmedi fakat kaymakaltı sütünde tespit edildi. Sadece Akçin ve Küçük Çobanlar bölgelerinin kaymakaltı sütünde görülmüştür. Akçin bölgesinde 0,19 mg/L olarak, Küçük Çobanlar bölgesinde ise 0,02 mg/L olarak bulunmuştur. Mo'in nispeten düşük toksisiteli olduğu ve bitkilere topraktan geçebileceği bildirilmiştir (İpek, 2003). Benincasa ve ark. (2008), manda sütünde Mo ortalama değerini 16,9 µg/kg ve inek sütünde 29,0 µg/kg olarak bulmuşlardır. Mo'in kaymakta görülmemesi sadece kaymakaltı sütünde görülmesi kaymağın Mo bağlamadığını düşündürmüştür.

Ba bütün bölgelerde bulunmakla birlikte en yüksek değeri 0,29 mg/kg olarak Bolvadin bölgesinde kaymakta ve en düşük değeri de 0,01 mg/L olarak kaymakaltı sütünde Küçük Çobanlar bölgesinde tespit edildi. Ba kullanım alanı oldukça geniş bir metaldir ve bu nedenle doğada sık olarak bulunabilmekte bitkiler vasıtasıyla hayvanlara geçebilmektedir. Yine ilaç kalıntılarıyla Ba sütte kontaminasyona neden olabilmektedir (Belitz ve ark., 2009). Tıp alanında kullanımı da çevreye yayınının söz konusu olabileceğini düşündürmüştür (Şanlı, 2002). İstabulluoğlu ve ark. (2012), yaptığı bir çalışmada sütte baryum içeriğini ambalajlı sütlerde 8,3 mg/kg olarak açıkta satılanlarda 1,7 mg/kg olarak bulmuştur. Benincasa ve ark. (2008), manda sütünde Ba miktarını 330 µg/kg ve inek sütünde 226 µg/kg olarak tespit etmişlerdir. Bulduğumuz değerler belirtilen değerlerden daha düşük olduğu görüldü.

Tüm örnekler dikkate alındığında Pb bulunan en yüksek değer 0,02 mg/kg olarak tespit edildi. Soylu ve Temiz (2011) ortalama Pb değerini sütte 0,04 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Özlü ve ark. (2012) taze ve olgunlaşmış kaşar peynirlerde Pb

miktarını sırasıyla 1,60 mg/kg ve 2,25 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Buldukları bu değerlerin süt üretiminin yapıldığı çiftlikler, peynir işletmeleri ile satış yerlerinin sanayi kuruluşlarına ve otoyollarına olan mesafesiyle ilişkili olabileceğinin kanısına varmışlardır. Özçetin ve ark. (2013) anne sütünde ağır metal analizi üzerine yaptıkları çalışmada Pb ortalama değerini 26, 71 µg/L olarak tespit etmişlerdir. Ayar ve ark. (2007) süt ve ürünlerinde ağır metal analizinde Pb miktarını süte göre peynir, yoğurt çeşitleri ve tereyağında daha yüksek bulmuşlardır. Sütte 0,10 mg/kg, tereyağında 0,11 mg/kg, süzme yoğurttan 0,13 mg/kg, kaşar peynirinde 1,10 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Peynirde Pb miktarının yüksek çıkmasını ise Pb'un kazein tarafından bağlanması nedeniyle olabileceğini bildirmişlerdir. Yalçın ve Tekinşen (2010) yaptıkları çalışmada beyaz salamura peynirde 0,13 mg/kg, tulum peynirinde 0,08 mg/kg, 0,12 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Türk Gıda Kodeksi'nde (2008) bazı bitkisel ve hayvansal gıda maddelerinde maksimum kurşun miktarları 0,02 – 1,5 mg/kg olarak bildirilmiştir. Yapılan çalışmada tüm örneklerin Pb bakımından çok düşük değerlere sahip olması nedeniyle bu ağır metal yönünden sağlık açısından herhangi bir tehdit oluşturmayacağı kanaati oluşmaktadır.

Toplam kaymak ile kaymakaltı sütleri karşılaştırıldığında ise Ag hiçbir kaymakta ve kaymakaltı sütünde tespit edilmemiştir. Mo kaymakta tespit edilmemişken kaymakaltı sütünde gözlenmiştir. Diğer tüm ağır metaller yönünden bakıldığında kaymakta kaymakaltı süte göre yüksek olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda bazı ağır metallerin enzimlerin sülfhidril gruplarına etki edebileceğini ve fosfolipidlerin yapısında bulunabileceğini göstermektedir. Örneğin Cu metali yağ globül membranındaki proteinlerde sütteki diğer proteinlere göre daha yüksek bakır içerdiği gözlenmiştir (Yüzbaşı ve Sezgin 2002). Ayar ve ark. (2007), tarafından gerçekleştirilen süt ve süt ürünleri ağır metal düzeyleri üzerine yapılan bir çalışmada tereyağı ağır metal düzeyi diğer ürünlere oranla yüksek çıktığı görülmüştür. Çalışmamızdaki bulgular bu çalışmalarla uyumluluk göstermektedir. Enb ve ark. (2009) topladıkları inek ve manda sütlerinin ve sütlerden elde ettikleri ürünlerin ağır metal düzeylerini incelemişlerdir. Metal düzeyleri incelendiğinde genel olarak süt ve yoğurda göre krema ve tereyağı gibi yağlı ürünlerin metal düzeylerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.



## 5. SONUÇ

Sonuç olarak;

- Ag ve Cd'a kaymakta ve kaymakaltı sütü örneklerinde tespit edilmemiştir. Bunun yanında bölgelere göre değişik konsantrasyonlarda Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ba ve Pb tespit edilmiştir. Kaymak ve kaymakaltı sütleri ağır metal düzeyleri yönünden karşılaştırıldığında kaymak numunelerindeki ağır metal seviyelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.
- Ağır metal miktarlarına genel olarak bakıldığında Türk Gıda Kodeksi'nde verilen sınırlar içinde yer aldığı görülmektedir.
- Bulunan değerler bakımından kaymak ve kaymakaltı sütü örneklerinin sağlık yönünden herhangi bir tehlike arz etmediği görülmektedir.
- Kaymakta Mn, Fe, Co, Zn, Se gibi esansiyel iz elementlerinin kaymakaltı süte göre daha yüksek bulunması kaymağın besleyici değerinin fazla olduğunu göstermiştir.
- Üretim yerlerine yakın otoyol ve sanayi kuruluşlarının varlığı bu bölgelerdeki manda yetiştiriciliği ve manda kaymağı üretiminin daha dikkatli yapılmasının gerektiğini göstermektedir.
- Araştırma Çiftliği örneklerinden çıkan sonuç dikkate alındığında modern manda işletmeciliğinin sağlıklı manda sütü ve ürünlerinin elde edilmesindeki önemini göstermektedir.
- Kaymak üretiminde mandaların buldukları çevrenin iyi seçilmesi, mandaların beslenmelerine, sütün sağım aşamalarında kullanılan alet ve ekipmanlarının türü ve temizliğine dikkat edilmesi ve her türlü hijyen koşullarının sağlanmasının önemli olduğu bir kez daha görülmektedir.

## ÖZET

### **Afyon Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütlerinde Bazı Ağır Metallerin ICP-MS ile Araştırılması**

Endüstri gelişimine bağlı ortaya çıkan ve artarak devam eden ağır metal kirliliğinin süt ve süt ürünlerine bulaşması doğrudan ve dolaylı yollardan olabilmektedir. Bu çalışma, Afyonkarahisar ilinin bazı bölgelerin toplanan manda sütlerinin kaynatılması ile elde edilen kaymak ve kaymakaltı sütlerinde olası ağır metal varlığının ICP-MS cihazı ile araştırılması amaçlanmıştır.

Süt örnekleri Afyonkarahisar ilinin beş farklı bölgesinden toplam elli adet numune 200 ml'lik cam kavanozlara toplandı. Numuneler laboratuvar ortamında beherler içinde kaynatılarak kaymak ve kaymakaltı sütü elde edildi. Yaş yakma yöntemiyle numuneler çözünürleştirildikten sonra ağır metal miktarları ICP-MS cihazıyla tayin edilerek elde edilen sonuçlar literatür bilgileriyle karşılaştırılarak değerlendirildi. Araştırmada kaymaktaki ortalama krom (Cr), mangan (Mn), demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), arsenik (As), selenyum (Se), molibden (Mo), gümüş (Ag), kadmiyum (Cd), baryum (Ba) ve kurşun (Pb) değerleri sırasıyla: 0,36 mg/kg, 0,56 mg/kg, 2,72 mg/kg, 0,08 mg/kg, 0,65 mg/kg, 0,09 mg/kg, 8,27 mg/kg, 0,14 mg/kg, 0,94 mg/kg, 0,00 mg/kg, 0,00 mg/kg, 0,00 mg/kg, 0,17 mg/kg, 0,01 mg/kg; kaymak altı sütünde ise 0,02 mg/L, 0,13 mg/L, 0,52 mg/L, 0,02 mg/L, 0,12 mg/L, 0,02 mg/L, 2,37 mg/L, 0,04 mg/L, 0,17 mg/L, 0,04 mg/L, 0,00 mg/L, 0,00 mg/L, 0,13 mg/L, 0,01 mg/L düzeylerinde tespit edildi.

Sonuç olarak elde edilen bulgular dikkate alındığında Afyonkarahisar ilinin farklı bölgelerinden toplanan manda sütlerinden elde edilen kaymak ve kaymakaltı sütlerinde insan sağlığı açısından zararlı olabilecek bir kontaminasyonun bulunmadığı görüldü. Bu çalışma ağır metallerin kaymakaltı sütünden daha çok kaymakta görülmesi nedeniyle kaymak yapımında kullanılan sütlerin ağır metal yönünden risk oluşturmaması için sütlerin kontaminasyonlarının önlenmesinin önemini göstermektedir.

**Anahtar kelimeler:** Afyonkarahisar İli, Afyon Manda Kaymağı, Kaymakaltı Sütü, Ağır Metal, ICP-MS

## SUMMARY

### **Investigation of Some Heavy Metals with ICP – MS in Afyon Buffalo Kaymak and Skimmed Milk**

According to industrial development heavy metal pollution affects milk and milk products directly and indirectly. It was aimed to evaluate occurrence of heavy metal in kaymak and skimmed milk, produced from boiled water buffalo milk and obtained from Afyonkarahisar, measurement performed by means of ICP-MS.

Totally 50 milk samples were collected from 5 different regions of Afyonkarahisar. To get kaymak and skimmed milk, samples were boiled in beakers under laboratory circumstances. Samples were dissolved according to wet digestion method afterwards quantity of heavy metals were determined by ICP-MS and obtained results were compared with literature values. In the study, average values of chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), arsenic (As), selenium (Se), molybdenum (Mo), silver (Ag), cadmium (Cd), barium (Ba) and lead (Pb) were determined in clotted cream: 0,36 mg/kg, 0,56 mg/kg, 2,72 mg/kg, 0,08 mg/kg, 0,65 mg/kg, 0,09 mg/kg, 8,27 mg/kg, 0,14 mg/kg, 0,94 mg/kg, 0,00 mg/kg, 0,00 mg/kg, 0,00 mg/kg, 0,17 mg/kg, 0,01 mg/kg; in skimmed milk: 0,02 mg/L, 0,13 mg/L, 0,52 mg/L, 0,02 mg/L, 0,12 mg/L, 0,02 mg/L, 2,37 mg/L, 0,04 mg/L, 0,17 mg/L, 0,04 mg/L, 0,00 mg/L, 0,00 mg/L, 0,13 mg/L, 0,01 mg/L respectively.

Milk samples of water buffalo collected from different regions of Afyonkarahisar province to get kaymak and skimmed milk had no contamination in terms of heavy metals that may be harmful to human health.

**Key Words :** Afyonkarahisar Province, water buffalo kaymak, skimmed milk, heavy metals, ICP-MS

## KAYNAKLAR

- ADAM, R.C. (1971). Süt III. Çeşitli Ürünler ve Artıkları. *E.Ü.Z.F. Yayınları* No: 170. İzmir.).
- AKALIN, A.S., TOKUSOGLU, Ö., GÖNÇ, S. AND ÖKTEN, S. (2005). Detection of Biologically Active Isomers of Conjugated Linoleic Acid in Kaymak. *Grasas Y Aceites*, 56 (4), 298-302.
- AKALIN, A.S., GÖNÇ, S. ÜNAL, G. ÖKTEN, S. (2006). Determination of Some Chemical and Microbiological Characteristics of Kaymak. *Grasas Y Aceites*, 57 (4), 429-432.
- AKILLI, M. (2006). Yüksek Sıcaklık Altında Barındırılan Etlik Piliçlerin Rasyonlarına Farklı Düzeylerde İlave Edilen Organik Krom'un Performans, Kan ve Karkas Parametreleri Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- AKIN, I., (2004). İz Elementler ve Sığır Tırnak Hastalıkları. *Vet. Cerrahi. Derg.*, 10, 54-61.
- AL-QUDAH, K.M., GHARAİBEH, A.A., (2010). Trace minerals status and antioxidant enzymes activities in calves with dermatophytosis. *Biol. Trace. Elem. Res.*, 136, 40-47.
- ALLAN, R. (1997). Introduction: mining and metals in the environment. *J. Geochem. Expl.* 58:95-100.
- ALLEN, J.D., GAWTHORNE, J.M. (1987). İnvolvement of the solid phase of rumen digesta in the interaction between copper, molybden and sulphur in sheep, *Brit J Nutr*, 58: 265-276.
- AL-WABEL, N.A. (2008). Mineral contents of milk of cattle, camels, goatsandsheep in thecentralregion of SaudiArabia. *Asian J. Biochem.* 3: 373-5.
- AMES B., MC CANN J., YAMASAKİ E. (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/Mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutation Res*; 31: 347-364.
- ARAL, S., CEVGER, Y. (2000). Türkiye'de Cumhuriyet'ten Günümüze İzlenen Hayvancılık Politikaları. Türkiye Hayvancılık Kongresi, 31 Mart-2 Nisan, Kızılcahamam, Ankara. s. 38-56.
- ARMAĞAN, F. (2000). Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ARTINGTON J.D. (2002). Essential Trace Minerals For Grazing Cattle İn Florida. AN 086 Animal Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida.

- ASLAM, B., JAVED I., KHAN F.H. (2011). "Uptake of heavy metal residues from sewerage sludge in the milk of goat and cattle during summer season." *Pakistan Veterinary Journal* 31.1: 75-77.
- AYAR, A., SERT, D., AKIN, N. (2007). Konya'da Tüketime Sunulan Süt ve Süt Ürünlerinin Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21 (41): 58 – 64.
- BAKAR C., BABA A. (2009). Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne Ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu, *Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, NEVŞEHİR.
- BARCELOUX, D.G. (1999). Chromium. *Clin. Toxicol*, 37:173-194.
- BARŁOWSKA, J., SZWAJKOWSKA, M., LITWINCZUK, Z., KRÓL, J. (2011). Nutritional Value and Technological Suitability of Milk from Various Animal Species Used for Dairy Production.
- BAYŞU SÖZBİLİR, N., BAYŞU, N. (2008). *Biyokimya, Güneş Tıp Kitabevleri*, ANKARA.
- BELİTZ, H.D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P. (2009). *Milk and Dairy Products. Food Chemistry*. 4th ed. München: Springer; P. 523.
- BENINCASA, C., LEVIS, J., SINDONA, G., TAGARELLI, A. (2008). The Use of Multi Element Profiling to Differentiate Between Cow and Buffalo Milk. *Food Chemistry*, 110: 257 – 262.
- BIGERSSON, B., STERNER, O., ZIMERSON, E. (1988) *Chemie und Gesundheit "Eineverst 2nd liche Einführung in die Toxikologie"*, VCHVerlagsgesellschaft, , ISBN 3-527-26455-8.
- BİDDLE, GN. (1982). *Toxicology of lead: Primer For Analytical Chemists. J. Assoc. Of. Anal.Chem.*, 65 (4); 947 – 952.
- BOĞA, A. (2007). Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları, *Arşiv*, 16:218
- BREMNER, I. (1974). Heavy metal toxicities quart. *J. Biophys.*, 7: 74-124.
- CHRISTOPHER, BE., NORDIN, N. (1997). Calcium and Osteoporosis. *Nutrition*; 13: 718.
- CONCON, J.M. (1988). Marcel Dekker, Inc., New York. *Food Toxicology. Part B: Contaminants and Additives*.
- CONSTANTINE, D.S, CONSTANTİNA I.C, GEORGE A.P. (2004). Enrichment of PAHs and heavy metals in soils in the vicinity of the lignitr-fired power plants of West Macedonia(Greece). *The Science of the Total Environment* 204, 135-146.
- CUMMINS, S.K., JACKSON, R.J. (2001). The Built Environment and Children's Health. *Pediatr Clin North Am.*; 48(5): 1241-1252.

- ÇALIŞKAN, E., (2005). “Asi Nehri’nde Su, Sediment ve Karabalık (*Clarias gariepinus* Burchell, 1822)’ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması”. Yüksek Lisans Tezi Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s: 75.
- ÇON, A. H., GÖKÇE, R., GÜRİSOY, O. (2000). Farklı Şekillerde Ambalajlanan Afyon Kaymaklarının Muhafaza Sürelerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. VI Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu, Tekirdağ, s. 557 – 566.
- DAŞ, B., ARIK, F., ÖZTÜRK, A., ALTAY, O. (2012). Krom Madenciliği ve Geçmişten Günümüze İnsanlık Tarihi Üzerindeki Etkileri, *Journal of Life Sciences*, 1: 2.
- DEMİRCİ, M., YÜKSEL, A. N., SOYSAL, M. İ. (1991). Memeden Mamül Maddeye Süt. Hasad Yayıncılık Hayvancılık Serisi:1: 364.
- DENİZLİ, A, YAVUZ, H. (2001). Ağır Metal Toksikolojisi. Standart Dergisi, s. 477: 76-82.
- DEVECİ, T. (2012). Gaziantep’te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP – MS ile Tayini. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. S:17.
- DOMİNGO, J.L. (1998). Developmental Toxicity of Metal Chelating agents. *Reproductive Toxicology*; 12: 499- 510.
- DURAN, N., MARCATO, P.D., DE CONTI, R., ALVES, O.L., COSTA, F.T.M., BROCCHI, M. (2010). Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicity and possible mechanism of action. *J.Braz.Chem.Soc.* 20(6): 949-959.
- EL BACHİRİ,A., HAGEGE, A., BURGARD, M. (1996). Recovery of Silver Nitrate by Transport Across A Liquid Membrane Containing Dicyclohexano 18 Crown 6 As A Carrier, *J. Membrane Science* 121, 159-168.
- EMRE, M., (2000). Nikelli Ve Nikelsiz Altın Alaşımlarının Geniş Bir Bileşim Aralığında Fiziksel, Kimyasal, Mekanik Ve Alerjen Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ENB, A., ABOU DONIA, M.A., ABD-RABOU, N.S., ABOU-ARAB A.A.K., EL-SENAİTY M.H. (2009). Chemical Composition of Raw Milk and Heavy Metals Behavior During Processing of Milk Products. *Global Veterinaria*, 3 (3): 268 – 275.
- FOX, P.F. (1982). Developments in Dairy Chemistry – 3 (lactose and minor constituents). *Elsevier Applied Science Publishers*, p: 405 LONDON
- GAUCHERON, F. (2005).The minerals of milk. *Reprod Nutr Dev* 45(4):473–83.

- GEHARDT, S.E., THOMAS, R.G. (2006). Nutritive Value of Foods. United States Department of Agriculture (USDA). Agricultural Research Service. Home and Garden Bulletin. Number 72.
- GRANDJEAN, P. (1992). Health significance of metals-lead. Maxcy-Rosenau-Last Public Health and Preventive Medicine Ed: Last JM, Wallace RB, 13. Baskı: 389- 391.
- GOYER, R.A. (1991). Toxic effects of metals. In: Caserett and Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons (Eds. Amdur M. O., Doull, J., Klaassen, C. D.) Pergamon Press, New York, 1032.
- GUEGUEN, L., POİNTİLLART, A. (2000). The bioavailability of dietary calcium. *J. Am. Coll. Nutr.* 19: 119-36.
- GUO, H.Y., PANG, K., ZHANG, X.Y., ZHAO, L., CHEN, S.W., DONG, M.L., REN, F.Z. (2007). Composition, physicochemical properties, nitrogen fraction distribution, and amino acid profile of donkey milk. *J. Dairy Sci.*, 90(4): 1635-43.
- GÜNAY, K. (1993). Bitkisel Üretimde Besin Ürün Dengesi. 2. Baskı, Sayfa: 48-49, *TCMB Yay.* ANKARA.
- GÜRSEL, O., EKER, İ., KÜREKÇİ, E.A. (2014). Demir Metabolizması ve Bozuklukları, *Türkiye Çocuk Hastalıkları Dergisi*, ANKARA.
- GÜVEN, K. (1999). Biyokimyasal ve Moleküler Toksikoloji. I. Baskı, Dicle Üniversitesi Basımevi Diyarbakır.
- GÜVEN, A., KAHVECİOĞLU, Ö., KARTAL, G., TİMUR, S. (2004). Metallerin Çevresel Etkileri- III. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, *Metalurji Dergisi* 138: 64-71.
- HABASHİ, F. (1997) Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II, WILEY-VCH, Germany.
- HAMZAÇEBİ, Y. (1973). Afyon ve Çevresinde Satışa Arz Edilen Kaymakların Hijyenik Kaliteleri üzerinde Araştırmalar. Doktora Tezi, *Ongun Kardeşler Matbaası*, ANKARA.
- HARRİS, B., ADAMS, A.L., VAN HORN, H.H. (1994). Mineral Needs of Dairy Cattle. University of Florida, Florida Cooperative Extension Service Circular, 468, April.
- HUSSAİN, S., HESS, K., GEARHART, J., GEİSS, K., SCHLAGER, J. (2005). In vitro toxicity of nanoparticles in BRL3A rat liver cells. *Toxicol In vitro*, 19:975-83.
- IŞIKLI, B., DEMİR, T.A., ÜRER, S.M., BERBER, A., AKAR, T VE KALYONCU, C. (2007). Bir Kırsal Alan Yerleşiminde Kadmiyum Maruziyeti. Ulusal Halk Sağlığı Kongresi (2007): 23-28.
- İNAL, T. (1990). Süt ve Süt Ürünleri Hijyen ve Teknolojisi. FİNAL OFSET, İSTANBUL.

- İPEK, H. (2003). Molibden, *YYÜ. Vet. Fak. Derg.*, , 14(1); 73-76.
- İSTANBULLUOĞLU, H., OĞUR, R., TEKBAŞ, F.Ö., BAKIR, B. (2013). Süt ve Süt Ürünlerinde Ağır Metal Kirliliği. *Türkiye Klinikleri J. Med. Sci.* 33 (2): 410 – 419.
- JAIN, M. (1998). Dairy Foods, Dairy Fats, and Cancer: A Review of Epidemiological Evidence. *Nutrition Research.*; 18 (5): 905-937.
- JANDAL, J.M. (1996). Comparative aspects of goat and sheep milk. *Small Rumin. Res.* 22: 177–85.
- JOHN H., DUFFUS, HOWARD G.J. (1996). Worth, “Fundamental toxicology for chemists”. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry Information Services.
- JOHN H. DUFFUS, (1980). Environmental toxicology, New York : Wiley.
- KAHVECİOĞLU, Ö., KARTAL, G., GÜVEN, A., TİMUR, S. (2003). Metallerin Çevresel Etkileri-I. *Metallurji Dergisi.* 136: 47 – 53.
- KAİSER, R., HENDERSON, A.K., DALEY, W.R. (2001). Blood lead levels of primary school Children in Dhaka, Bangladesh. *Environ Health Perspect.*; 109(6): 563-566.
- KANDEMİR, E. (2013). İndüktif Eşleşmiş Plazma ve Uygulama Alanları. Yüksek Lisans Semineri.
- KARTAL, G., GÜVEN, A., KAHVECİOĞLU, Ö., TİMUR, S. (2004). Metallerin Çevresel Etkileri, *Metallurji Dergisi*, 137: 46 – 51.
- KEEN, C.L., GRAHAM, T.W. (1989). Copper. *Clinical Biochemistry of Domestic Animals*, Fourth edition, Edited by Koneko JJ, 757-765, *Academic Press Inc.* New York.
- KILIÇEL, F., TARAKÇI, Z., SANCAK, H., DURMAZ, H. (2004). Otlu Lorların Mineral Madde ve Ağır Metal İçerikleri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, *Tarım Bilimleri Dergisi*, 14(1): 41- 45.
- KORENTAJAR, L. (1991). A review of the agricultural use of sewage sludge. Benefits and potential hazards. *Water SA.* 17 (3) 189-196.
- KORKMAZ, O. (1990). Afyon Kaymağının Dünü ve Bugünü. Beldemiz, *Afyon Belediyesi Bülteni*, 6(21);29~30, Afyon.
- KURT, A., ÖZDEMİR, S., (1988). Erzurum’da Yapılıp Satılan Kaymakların Bileşimi ve Mikrobiyolojik Kalitesi. *Gıda*, 13: 205 – 208.
- KÜÇÜKKEBAPÇI, M., ASLAN, S. (2002). Evcil Dişi Mandalarda Üreme Özellikleri. *Lalahan Hayv Araşt Enst Derg*, 42 (2): 55-63.



- KÜÇÜKOĞLU, M. (1996). Zebra Balığının (*Brachydanio rerio*) Embriyolojik Gelişimi Üzerine Kadmiyum Klorür ve Çinko Klorür gibi Çevre Kirleticilerinin Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- KÜÇÜKÖNER, E. (2011). Peynir ve Yoğurt Oluşum Mekanizması. 1. Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi: Gıda Katkı Maddeleri: Sorunlar ve Çözüm Önerileri, 19-21 Kasım, S.26-29.
- MARKERT, B. (1993). Plant as biomonitors: Indicators for heavy metals in the terrestrial environment, B.Markert (ed), VCH Weinheim, New York/Basel/Cambridge.
- MERTZ, W. (1987). "Trace Elements in Human And Animal Nutrition-15th Edition" Volume 1 Academic Pres.
- METİN, M. (2005). Süt Teknolojisi. Sütün Bileşimi ve İşlenmesi. E. Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 33.
- MİLLER, J.K., RAMSEY N., MADSEN F.C. (1988). The Trace Elements, (Ed) Church, DC. The Ruminant Animal Digestive Physiology and Nutrition. Waveland Press, 342-400.
- MİLLER, G.D., JARVIS, K.J., MCBEAN, L.D. (2000). Handbook of Dairy Foods and Nutrition, international dairy journal 10(505).
- MUNZUROĞLU, Ö., GÜR, N., (2000). Ağır Metallerin Elma (*Malus slyvestris* Miller cv. Golden)'da Polen Çimlenmesi Ve Polen Tüpü Gelişimi Üzerine Etkileri. Turk J. Biol. (24) 677 – 684.
- NANDA, AS., NAKAO, T. (2003). Role of buffalo in the socioeconomic development of rural Asia: Current status and future prospectus. Anim Sci J, 74 (6): 443-455.
- NOYAN, A. (2003). Yaşamda ve Hekimlikte Fizyoloji, ISBN: 975-7746-10-X, Yayın No: 93-06-Y-0057-03, 13. Baskı, 1057s. Ankara.
- NUSSEY, G., J.H.J. VAN VUREN, H.H. DU PREEZ, (1995). Effect of copper on haematology and osmoregulation of the Mozambique tilapia *Oreochromis mossambicus* (Cichlidae). Comp. Biochem. Physiol., 111 (C): 369-380.
- OYSUN, G. (1987). Süt Kimyası ve Biyokimyası. O.M.Ü. Yayınları. Yayın no: 18, 194.
- ÖKSÜZTEPE, G., İNCİLİ, K.G., UYSAL, A.İ. (2013). Elazığ'da Satılan Çökelek ve Kurutların Mineral Madde ve Ağır Metal Düzeyleri. E – Jurnal New World Science Academy. 8 (3), 1 – 9.
- ÖZBEK, H., KAYA, Z., GÖK, M., KAPTAN, H., (1995). Toprak Bilimi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fak. Genel Yayın No: 73 Ders Kitapları Yayın No:16, Adana.

- ÖZCAN, T., ERBİL, F., KURDAL, E., (1998). Sütün insan beslenmesindeki önemi. İçme Sütü Sempozyumu Tebliğler Kitabı, Tekirdağ, s-31-41.
- ÖZÇETİN, M., YILMAZ, R., MENDİL, D., KOÇYİĞİT, R., ÇEDİK KULAK, D. (2013). Presence of Toxic Heavy Metals in Human Breast Milk. *Journal of Clinical and Analytical Medicine*, 4 (2): 89 – 92.
- ÖZLÜ, H., ATASEVER, A.M., URÇAR, S., ATASEVER, M. (2012). Erzurum’da Tüketime Sunulan Kaşar Peynirlerinin Mineral Madde İçeriği ve Ağır Metal Kontaminasyonu. *Kafkas Üniv. Vet. Fak. Derg.*, 18 (2): 205 – 208.
- PARK, Y.W., JUAREZ, M., RAMOS, M., HAENLEİN, G.F.W. (2007). Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small Rumin. Res.*, 68(1–2): 88–113.
- PETERSON, P.J. (1993). “Plant Adaptation to Environmental Stress: Metal Pollution Tolerance” Fowden, L., Mansfield, T., Stoddart, J., Chapman & Hall, p:171-188.
- RAYNAL-LJUTOVAC, K., LAGRİFFOUL, G., PACCARD, P., GUILLET, I., CHILLIARD, Y. (2008). Composition of goat and sheep milk products: an update. *Small Rumin. Res.* 79(1): 57–72.
- SARIÖZKAN, S. (2011). Türkiye’de Manda Yetiştiriciliğinin Önemi. *Kafkas Üniversitesi Vet. Fak. Derg.* 17(1): 163 – 166.
- SALDAMLI, I. (1998). "Gıda Kimyası." Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- SARFARZ, A., GAUCHER, I., ROUSSEAU, F., BEAUCHER, E., PIOT, M., GRONGNET, JF., GAUCHERON, F. (2008). Effect of acidification on physicochemical characteristics of buffalo milk: A comparison with cow’s milk. *Food Chemistry*, 106(1):11-17.
- SCHIERHOLZ, J.M., LUCAS, L.J., RUMP, A., PULVERER, G. (1998). Efficacy of silver-coated medical devices, *Journal of Hospital Infection*, 40:257-262.
- SEÇKİN, A.K., GURSOY, O., KİNİK, O., AKBULUT, N. (2005). Conjugated Linoleic Acid (CLA) Concentration, Fatty Acid Composition and Cholesterol Content of Some Turkish Dairy Products. *LWT.* 38, 909-915.
- SHAMSI, S.M. (2009). Nutritional and therapeutic properties of camel and human milks. *Int. J. Gen. Mol. Biol.*, 1: 52–8.
- SMİTHERS GW, F.J. BALLARD, A.D. COPELAND., K.J. DE SİLVA, D.A. DİONYSIUS., G.L. FRANCİS, C. GODDARD, P.A. GRİEVE, G.H. MCINTOSH. I.R. MİTCHELL, R.J. PEARCE AND G.O. REGESTER. (1996). New Opportunities From The Isolation and Utilization of Whey Proteins. *Journal of Dairy Science* 79 (8) 1454-1459.

- SOYLU, A., TEMİZ, H. (2011). Samsun'da Sanayi Emisyonlarının Yöre Sığır Sütlerinin Ağır Metal İçeriğine Etkisi. Samsun Sempozyumu.
- SOYSAL, İ., KÖK, S., GÜRCAN, E.K. (2005). Mandalarda Alyuvar Potasyum Polimorfizmi Üzerine Bir Araştırma. Tekirdağ Ziraat Fak. Derg. 2 (2): 189-193.
- SOYSAL, İ. (2006). Manda ve Ürünleri Üretimi. Tekirdağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü, Ders Notları. Tekirdağ.
- SOYSAL, M.İ. (2009). Manda ve Ürünleri Üretimi, Tekirdağ, ISBN:9944-5405-1-X.245s.
- ŞAHİN, A., ULUTAŞ, Z., (2012). Karadeniz Bölgesi Manda Yetiştiriciliği ve Geleceği, Hasad Hayvancılık, (Mart-Nisan) 27 (323):56-58.
- ŞANLI, Y. (2002). Veteriner Klinik Toksikoloji, Güngör Matbaacılık, Ankara.
- TEKİNŞEN, C. (2000). "Süt Ürünleri Teknolojisi", Selçuk Üniversitesi Basımevi, Konya.
- TEMURCİ, H., GÜNER A. (2006)."Ankara'da Tüketime Sunulan Süt ve Beyaz Peynirlerde Ağır Metal Kontaminasyonu." *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi* 1.2.
- TGK. (2000). Çiğ Süt ve Isıl İşlem Görmüş İçme Sütleri Tebliği. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. 14.02.2000-23964 nolu Resmi Gazete. 2000/6 Nolu Tebliğ. (Erişim Tarihi: 25.02.2015).
- TGK. (2002). Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Ankara. (Erişim Tarihi: 25.02.2015).
- TGK. (2003). Türk Gıda Kodeksi- Krema ve Kaymak Tebliği. Tebliğ No: 2003/34, R.G. Tarihi:27.09.2003 R.G. Sayısı:25242. (Erişim Tarihi: 12.03.2015).
- TGK. (2008). Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Ankara (Erişim Tarihi: 25.02.2015).
- TRACHTENBARG, D.E. (1996). Tedavi Ne Zaman Gereklidir? Kurşunun Atılması. Sendrom,; 9: 70-76.
- TUİK. (2012). Türkiye İstatistik Kurumu, Hayvansal Üretim İstatistikleri 2012 Verileri. www.tuik.gov.tr. (Erişim Tarihi: 18.12.2012).
- TUİK. (2014). Türkiye İstatistik Kurumu, Hayvancılık İstatistikleri Veri Tabanı, www.tuik.gov.tr. (Erişim Tarihi : 25 Nisan 2014).

- TUNCAY, Y. (2007). Kovada Gölü'nde Yaşayan Istakozlarda (*Astacus leptodactylus* Eschscholtz, 1823) Ağır Metal Birikiminin incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51s, Isparta.
- UNDERWOOD, E.J. (1977). Copper.,Trace Elements in Human and Animal Nutrition" 4th Edition. 56-104, Academic Press. New York.
- VURAL, H. (1993). Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. *Çevre Dergisi* 8: 3-8.
- YALÇIN, Ö., TEKİNŞEN, K.K. (2010). Konya'da Tüketime Sunulan Salamura, Tulum ve Kaşar Peynirlerinin Ağır Metal İçeriklerinin Araştırılması. *Etlik Vet. Mikrobiyol. Derg.*, 21:5 – 10.
- YARSAN, E., BİLGİLİ, A., TÜREL, İ. (2000). Van Gölünde Toplanan Midye (*Unio stevenianus* Krynicki) Örneklerindeki Ağır Metal Düzeyleri. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Science*. 24: 93 – 96.
- YILDIZ, N. (2004). Toprak ve Bitki Ekosistemindeki Ağır Metaller. ZT-531. Yüksek Lisans Ders Notları. Erzurum.
- YILMAZ, S. (2013). Afyonkarahisar Yöresinde Manda Yetiştiriciliği; Küçük Çobalı Köyü Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Anabilim Dalı. s: 43 – 50.
- YİĞENOĞLU, A. (2007). Eser Element Tayini ile Ban otu Bitkisinin Yetiştigi Bölgenin Tahmini, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- YOSHİKAWA, H.S. (1982). Interaction of metals and metallothionein. Elsevier/North-Holland, New York Amsterdam Oxford 11-23.
- YÜZBAŞI N., SEZGİN E. (2002). Süt Ve Ürünlerindeki Metalik Kontaminantların Toksikolojik Etkileri, *Gıda* 27 (2): 121-127.
- ZHELJAZKOV, V.D., NIELSEN, N.E. (1996). Effect of Heavy Metals on Peppermint and Commint. *Plant and Soil*. 178 (1): 59-66.

**ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı** : Fahriye KAN

**Doğum Yeri** : Gölhisar / BURDUR

**Doğum Tarihi** : 10/03/1983

**E posta** : fahriyekan@gmail.com

**Yabancı Dili** : İngilizce

**Eğitim Durumu (Okul başlama ve mezuniyet yılı, şehir)**

**Lisans** : AKÜ-Fen Ed. Fak.-Biyoloji Böl.-2005-2010-AFYONKARAHİSAR

**Yüksek Lisans :**