

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2015-YL-027**

**ZEYTİN VE ZEYTİN ÜRÜNLERİNİN BAZI MAKRO VE
MİKRO İNORGANİK BİLEŞENLERİNİN ANALİZİ**




Ceylan YILMAZ ÇEVİK

**Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Mustafa DEMİR**

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Ceylan YILMAZ ÇEVİK tarafından hazırlanan “Zeytin Ve Zeytin Ürünlerinin Bazı Makro Ve Mikro İnorganik Bileşenlerinin Analizi” başlıklı tez 12.01.2015 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Mustafa DEMİR	ADÜ	
Üye : Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER	ADÜ	
Üye : Prof. Dr. Cafer TURGUT	ADÜ	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun Sayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın ÜNAY

Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

09.02.2015

Ceylan YILMAZ ÇEVİK

ÖZET

ZEYTİN VE ZEYTİN ÜRÜNLERİNİN BAZI MAKRO VE MİKRO İNORGANİK BİLEŞENLERİNİN ANALİZİ

Ceylan YILMAZ ÇEVİK

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa DEMİR

2015, 73 sayfa

Zeytin ve ürünlerindeki eser element bileşenlerinin incelenmesi hem yağın oksidatif kararlılığı açısından hem de eser elementlerin metabolik işlevlerdeki rolleri ve toksikolojik etkileri göz önüne alındığında sağlık açısından önemi teşkil etmektedir.

Bu çalışmamızda; zeytin ve zeytin ürünlerinde bulunan elementlerin (Zn, Fe, Se, Mg gibi bazı besleyici elementler Pb, Cd gibi bazı toksik elementler) analizi yapılmıştır.

Bu analizler zeytinin yetiştirildiği bölgeye göre: Çeşit ve yöre olarak farklılıkları gözlemek için 4 farklı bölge seçilmiştir. Bunlar: Aydın Yöresi, Milas-Çomakdağ Yöresi, Milas-Selimiye Yöresi, Muğla-Yatağan Yöresidir.

Zeytin çeşidine göre: Memecik, Gemlik, Delice, Çelebi cinsi türler seçildi.

Hasat zamanı: Hasat zamanı öncesi (Yeşil zeytin) hasat zamanı (siyah zeytin) olmak üzere çeşitli parametreler ve her bir parametre zeytin yaprağında, zeytin meyvesinde, zeytinin yetiştirildiği toprakta, zeytin karasuyun da, olmak üzere çeşitli örneklerde metal dağılımları incelendi. Analizler ICP-OES kullanılarak yapıldı. Örneklerin analize hazırlanmasında mikrodalga ile çözünürleştirme yöntemi kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Zeytin, zeytin yaprağı, icp-oes

ABSTRACT

ANALYSE OF SOME MACRO AND MICRO INORGANIC COMPONENTS OF OLIVE AND ITS PRODUCTS

Ceylan YILMAZ ÇEVİK

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DEMİR

2015, 73 pages

Investigation of trace elements components in olive and its products is important for both oxidative stability of oil and also health that considered toxicologic effects and roles in Metabolic functions of trace elements.

In this research, we analysed the elements of olive and its products (such as Zn, Fe, Se, Mg; some nutritious elements, Pb, Cd; some toxic elements)

These analyses are chosen four different regions where olive is produced: in order to investigate the difference types and areas. These are Aydin, Milas-Çomakdağ, Milas-Selimiye and Muğla-Yatağan Regions.

According to the olive varieties: Memecik, Gemlik, Delice, Chalabi was named the genus species.

Harvest time: Harvest time before (green olive) harvest (black olives), including various parameters, and each parameter olive leaf, olive fruit, the land where olives are grown, olive processing is also examined metal distribution in various samples, including. The analyzes were performed using ICP-OES spectrophotometer. Solubilization in preparation for analysis of samples by microwave method was used.

Key Words: Olive, olive leaf, icp-oes

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında bana yol gösteren, bilimsel birikim ve deneyimleri ile çalışmamın her aşamasında desteğini esirgemeyen danışmam hocam Prof. Dr. Mustafa DEMİR'e,

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için ihtiyaç duyduğum imkanları bana sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na ve araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Deneysel çalışmalardaki yardımlarından ve desteklerinden dolayı Arş. Gör. Gülşen GÜVEN'e,

Bu günlere gelmemin en önemli nedeni olan aileme,

Her zaman desteğiyle yanımda olan eşim Hüseyin ÇEVİK'e,

Ve emeği geçen herkese çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Zeytinin Bileşimi.....	1
1.2. Türkiye’deki mevcut zeytin çeşitleri ve bölgelere göre dağılımı.....	2
1.3. Zeytinyağı.....	6
1.3.1. Naturel zeytinyağı.....	7
1.3.1.1. Naturel birinci zeytinyağı.....	7
1.3.1.2. Naturel ikinci zeytinyağı.....	7
1.3.1.3. Ham zeytinyağı/lampant.....	8
1.3.2. Rafine zeytinyağı.....	8
1.3.3. Riviera zeytinyağı.....	8
1.3.4. Çeşnili zeytinyağı.....	8
1.4. Zeytinyağı Üretim Prosesleri.....	8
1.4.1. Kesikli Üretim Prosesi (Pres Prosesi).....	9
1.4.2. Sürekli Üretim prosesi (santrifüj-kontinü Prosesi).....	12
1.5. Karasu (Zeytin Vejetasyon Suyu).....	15
1.6. Eser elementlerin tayini ve önemi.....	17
1.6.1 Eser Elementlerin ve Eser Elementlerle İlgili Analiz Metotlarının Tarihsel gelişimi.....	17
1.6.2. Biyolojik Eser Elementler.....	19
1.6.3. Organizmada Metal Birikimi.....	20
1.6.4. Canlı Organizmalardaki Eser Elementler.....	21
1.7. Eser Elementlerin Çeşitli Alanlardaki Önemi.....	22

1.7.1. Biyokimya ve Tıp.....	22
1.7.2. Çevre Bilimi.....	23
1.7.3. Endüstri ve Teknoloji.....	25
1.7.4. Diğer Alanlar.....	25
1.8. Bitki Besin Elementleri Hakkında Genel Bilgiler.....	26
1.8.1. Bakır elementi.....	26
1.8.1.1. Bakır noksanlığında meydana gelen değişimler	26
1.8.1.2. Bakır fazlalığında meydana gelen değişimler	26
1.8.2. Kalsiyum elementi.....	27
1.8.2.1. Kalsiyum noksanlığında meydana gelen değişimler	27
1.8.2.2. Kalsiyum fazlalığında meydana gelen değişimler	27
1.8.3. Demir elementi.....	28
1.8.3.1. Demir noksanlığında meydana gelen değişimler	28
1.8.3.2. Demir fazlalığında meydana gelen değişimler	28
1.8.4. Potasyum elementi	28
1.8.4.1. Potasyum noksanlığında meydana gelen değişimler	29
1.8.4.2. Potasyum fazlalığında meydana gelen değişimler	29
1.8.5. Magnezyum elementi.....	29
1.8.5.1. Magnezyum noksanlığında meydana gelen değişimler	29
1.8.5.2. Magnezyum fazlalığında meydana gelen değişimler	30
1.8.6. Mangan elementi.....	30
1.8.6.1. Mangan noksanlığında meydana gelen değişimler	30
1.8.6.2. Mangan fazlalığında meydana gelen değişimler	30
1.8.7. Çinko elementi.....	31
1.8.7.1. Çinko noksanlığında meydana gelen değişimler	31
1.8.7.2. Çinko fazlalığında meydana gelen değişimler	31
1.9.İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi.....	31
1.9.1. ICP-OES Cihazı	31
1.10. Numune parçalama yöntemleri.....	35
1.10.1. İnorganik Asitlerle Parçalama.....	35
1.10.1.1. Hidroklorik Asit.....	35

1.10.1.2. Nitrik Asit.....	35
1.10.1.3.Perklorik Asit.....	36
1.10.1.4. Sülfürik Asit.....	36
1.10.1.5.Hidroflorik Asit.....	36
1.10.1.6. Yükseltgen Karışımlar.....	36
1.10.2. Yakma Yöntemleri.....	37
1.10.2.1. Kuru Kül Etme.....	37
1.10.2.2.Eritis ile Parçalama.....	37
1.10.2.3. Mikrodalga ile Parçalama.....	37
1.10.2.3.1. Mikrodalga fırınlar.....	38
1.10.2.3.2. Orta basınçta çalışan mikrodalga kapları.....	38
1.10.2.3.3. Yüksek basınçta çalışan mikrodalga kapları.....	39
1.10.2.3.4. Mikrodalga etüvleri.....	40
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1. Numune alınacak yerlerin tespiti ve numunelerin alınması.....	45
3.2. Deneyleerde Kullanılan Cihazlar.....	50
3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	50
3.4. Deneyleerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanmaları.....	51
3.5. ICP-OES ile Yapılan Tayinler.....	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Olgunlaşma derecesine göre metal dağılımı.....	53
4.2.Numunenin alındığı bölgelere göre metal dağılımı.....	58
4.3. Zeytin türlerine göre metal dağılımı.....	59
4.4. Alınan numunenin konumuna göre.....	61
SONUÇ.....	66
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	73

SİMGELER DİZİNİ

ICP-OES	Inductively coupled plasma optic emission spectrometry
IC	İyon Kromatografi
MWt	Megawatt termal
GWh	Gigawatt saat
MWe	Megawatt elektrik
mg/L	Miligram/litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
MTA	Maden Tetkik Arama
WHO	World Healt Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
ABD	Amerika Birleşik Devletleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünya da zeytin üretiminin ülkelere göre dağılımı	2
Şekil 1.2. Kesikli üretim prosesi	10
Şekil 1.3. Hidrolik pres sistemleri	11
Şekil 1.4. Süper pres sistemleri	11
Şekil 1.5. 3-akımlı dekantör	13
Şekil 1.6. 2-akımlı dekantör	13
Şekil 1.7. Zeytinyağının 3-akımlı santrifüj ile elstraksiyonu	14
Şekil 1.8. Zeytinyağının 2-akımlı santrifüj ile ekstraksiyonu	14
Şekil 1.9. ICP-OES cihazının yapısı	32
Şekil 1.10. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi	33
Şekil 1.11. İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı	33
Şekil 1.12. Orta basınçlı mikrodalga kabı	39
Şekil 1.13. Yüksek basınçlı mikrodalga kabı	40
Şekil 1.14. Mikrodalga etüvü	41
Şekil 3.1. Yatağan yöresinden numune alınan zeytin bahçesi	46
Şekil 3.2. Selimiye yöresinden numune alınan zeytin bahçesi	47
Şekil 3.3. Aydın yöresinden numune alınan zeytin bahçesi	48
Şekil 4.1. Selimiye yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri	54
Şekil 4.2. Çomakdağ yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri	55
Şekil 4.3. Yatağan yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri	56
Şekil 4.4. Aydın yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri	57
Şekil 4.5. Milas-Çomakdağ, Milas-Selimiye, Muğla-Yatağan ve Aydın bölgelerinden dalından alınan meyve örneklerinde metal dağılımı	59
Şekil 4.6.Çomakdağ yöresinden memecik, delice, çebebi, gemlik türlerinde metal dağılımı	61
Şekil 4.7. Değişik noktalardan alınan örneklerde metal dağılımı	63
Şekil 4.8. Yatağan yöresinden alınan siyah zeytin meyvesinde ve çekirdeğindeki metal dağılımı	64

Şekil 4.9. Milas-Selimiye yöresinden alınan siyah zeytin ve topraktaki metal dağılımı.....65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Zeytin tanesinin ortalama bileşimi	1
Çizelge 1.2. Türkiye tane zeytin üretiminin bölgelere göre değerlendirilmesi	3
Çizelge 1.3. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri	15
Çizelge 1.4. Geleneksel yöntem, 3-akımlı sistem, 2-akımlı sisitem sonucunda girdi ve çıktı miktarları	16
Çizelge 1.5. İnsan organizmasının element bileşimi	21
Çizelge 1.6. İnsan organizmasının günlük element gereksinimi	22
Çizelge 3.1. Numuneler ve alındığı bölgeler	49
Çizelge 3.2. ICP-OES çalışma koşulları	50
Çizelge 3.3. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler	51
Çizelge 3.4. ICP-OES cihazında analizlenen elementlerin kalibrasyon grafik bilgileri	52
Çizelge 4.1. Selimiye yöresinden olgunlaşmış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri	54
Çizelge 4.2. Çomakdağ yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri	55
Çizelge 4.3. Yatağan yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri	56
Çizelge 4.4. Aydın yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri	57
Çizelge 4.5. Milas-Çomakdağ, Milas-Selimiye, Muğla-Yatağan ve Aydın bölgelerinden dalından alınan meyve örneklerinde metal dağılımı	58
Çizelge 4.6. Çomakdağ yöresinden memecik, delice, çebebi, gemlik türlerinde metal dağılımı	60
Çizelge 4.7. Değişik noktalardan alınan örneklerde metal dağılımı	62
Çizelge 4.8. Yatağan yöresinden alınan siyah zeytin meyvesinde ve çekirdeğindeki metal dağılımı	63
Çizelge 4.9. Milas-Selimiye yöresinden alınan siyah zeytin ve topraktaki metal dağılımı	65

1.GİRİŞ

Dünyanın en eski kültür bitkilerinden olan zeytin; Oleaceae familyasının, Olea cinsinin, Olea europa türünün, Olea europa sativa alt türünde yer almaktadır (Kiritsakis ve Markakis, 1987). Zeytin kışları ılık ve yağışlı, yazları ise sıcak ve kurak geçen iklim koşullarında yetişebilen tipik Akdeniz bitkisidir (Anonymous, 2007).

1.1. Zeytinin Bileşimi

Zeytin, besin içeriği açısından oldukça değerli bir ürün olup, şekli ve rengi çeşide göre değişmektedir. Zeytin tanesinin kimyasal bileşiminin önemli bir kısmını su ve yağ oluştururken protein, selüloz, şeker, mineral maddeler, hidrokarbonlar, fenolik bileşikler ve tokoferoller de bileşimde yer almaktadır. Zeytinin bileşimini etkileyen faktörler arasında; olgunluk derecesi, yetiştirildiği bölge ve çeşit bulunmaktadır (Vinha vd., 2005). Zeytin tanesinin ortalama bileşimi Çizelge 1.1.de verilmiştir.

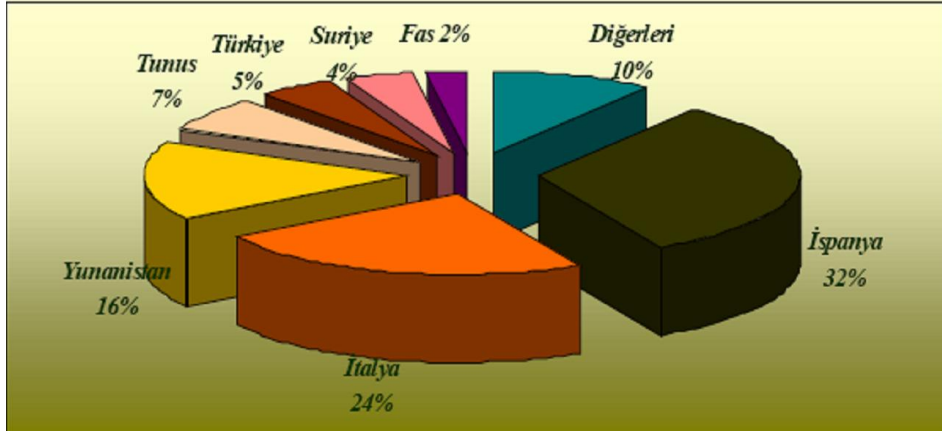
Çizelge 1.1. Zeytin Tanesinin Ortalama Bileşimi (Kiritsakis, 1998)

BİLEŞİM	MİKTAR %
Su	50-60
Yağ	18-25
Protein	1,5-2
Şeker	18
Selüloz	5
Mineral Madde(Kül)	1,5
Hidrokarbon	0,8 - 1
Polifenoller	0,5 - 0,8
Tokoferoller	0,3 - 0,8

Zeytinin anavatanının Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ni de içine alan Yukarı Mezopotamya ve Güney Ön Asya olduğu bildirilmektedir. Günümüzde zeytin ağacının yetiştirilmesi ve olgun meyveden zeytinyağının üretimi Akdeniz ülkelerinde zeytincilik uygulamalarının en önemli parçasını oluşturmaktadır (Owen vd., 2000).

2007 yılı verilerine göre dünyada 8,3 milyon hektar alanda 17 milyon ton dane zeytin üretimi gerçekleşmiştir. Bu üretimin %90'ı 8 tipik Akdeniz ülkesinde gerçekleşmiştir. Bu ülkeler sırasıyla İspanya (%32), İtalya (%24), Yunanistan (%16), Türkiye (%5), Tunus (%7), Suriye (%4) ve Fas (%2)'tir. Bu ülkeler ekonomik olarak esas zeytin üreticisi devletlerdir. Diğer yandan Güney yarımkürede de 8 kadar ülkede zeytin tarımı yapılmaktadır. Güney Afrika Cumhuriyeti, Arjantin, Şili, Brezilya, Peru, Uruguay ve Avustralya gibi güney ülkelerindeki üretimin payı çok düşüktür.

Hemen eklemek gerekir ki, özellikle Avustralya ve Arjantin son yıllarda zeytin üretimine özenle yaklaşmış ve üretimi teşvik eden politikaları uygulamaya koymuştur (Nas vd., 1998).



Şekil 1.1 Dünya da zeytin üretiminin ülkelere göre dağılımı (FAO, 2004)

1.2. Türkiye'deki Mevcut Zeytin Çeşitleri ve Bölgelere Göre Dağılımı

Türkiye'de yoğun olarak Akdeniz ikliminin hakim olduğu Ege ve Akdeniz kıyılarında yaygın olan zeytin üretimi, bu bölgelerdeki tarım işletmelerinin ana üretim dallarından birini oluşturmaktadır. 2007 yılı istatistiklerine göre 732.314 hektar olan Türkiye zeytin üretim alanı, toplam tarım alanlarının %2,3'ünü ve bağ-bahçe alanlarının ise %22'sini oluşturmaktadır. Toplam 81 ilin %46'sında (36 il), 843 ilçenin ise %32'sinde (270 ilçe) zeytin üretimine rastlanmaktadır. Söz konusu illerde 1.098.774 ton üretim yapılmıştır. Türkiye tane zeytin üretiminin %77,6 karşılayan 7 önemli il sırasıyla Aydın (%17,7), İzmir (%13,6), Manisa (%11,3),

Muğla (%11,1), Balıkesir (%10,9), Bursa (%18) ve Çanakkale (% 4,5)'dir (Oktav vd., 2003).

Türkiye zeytin ağaç sayısı 2005/2006 yılları ortalaması olarak 122 milyon adete ulaşmış, 2007 yılı itibariyle de 150 milyon ağaç varlığının olduğu tahmin edilmektedir. Ağaç başına zeytin verimi 23,0 kg ile en yüksek Akdeniz bölgesinde, en düşük 10,3 kg ile Karadeniz bölgesindedir. Türkiye geneli itibariyle ortalama verim ise 15,9 kg/ağaçtır (Demicheli ve Bontoux, 1996). Üretilen tane zeytinin yaklaşık %65–70'i yağlık olarak değerlendirilirken geriye kalan %30-35 kısmı da sofralık olarak değerlendirilmektedir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005) Çizelge 1'de Türkiye dane zeytin üretiminin 2006/2007 yılı ortalama değer olarak bölgelere göre değerlendirilmesi verilmiştir.

Çizelge 1.2. Türkiye Tane Zeytin Üretiminin Bölgelere Göre Değerlendirilmesi

Bölgeler	Alan (ha)	Toplam üretim (ton)	%	Yağlık üretim (ton)	%
Ege	454.290	760.094	53,5	516.959	56,5
Marmara	115.008	260.987	18,4	122.641	13,4
Akdeniz	106.189	328.601	23,1	217.780	23,8
Güneydoğu	56.476	68.369	4,8	57.716	6,3
Karadeniz	349	3.236	0,2	8	0,0
TÜRKİYE	732.314	1.421.288	100,0	915.104	100,0

Kaynak: TÜİK, 2007

1. Ege Bölge: Balıkesir (Erdek ve Marmara hariç), Manisa, İzmir, Aydın, Denizli, Muğla
2. Marmara Bölge: Çanakkale, Balıkesir (Erdek ve Marmara), Bursa, Bilecik, Sakarya, Kocaeli, İstanbul, Yalova, Tekirdağ, Eskişehir

3. Akdeniz Bölge: Antalya, İçel, Adana, Osmaniye, Hatay, Kahramanmaraş, Karaman

4. Güneydoğu Anadolu Bölge: Gaziantep, Kilis, Adıyaman, Şanlıurfa, Mardin

5. Karadeniz Bölge: Zonguldak, Bartın, Kastamonu, Sinop, Samsun, Ordu, Trabzon, Artvin.

Ege Bölgesi Türkiye zeytin tane üretimin genel olarak %62,8'ini karşılamakta olup, yaygın çeşitler Ayvalık, Memecik, Domat, Erkence, Uslu, Çakır, Çilli'dir. Bu çeşitlerin yanısıra son yıllarda Marmara bölgesi çeşidi olan Gemlik zeytin çeşidi de Akhisar, Salihli – Manisa, İzmir ve Karacasu – Aydın yörelerinde hızla yaygınlaşmaktadır. Yapılan çalışmalarda, bölgenin ana çeşidi durumundaki Memecik çeşidinin en uygun adaptasyon performansı verdiği ortaya konulmuştur. (Dally ve Mullinger, 2002) Marmara Bölgesi Türkiye zeytin dane üretimin genel olarak %14,2'sini karşılamaktadır. Bölgenin en önemli çeşidi Gemlik olmakla birlikte Edincik Su, Beyaz Yağlık, Çelebi (İzmit), Çizmeli (Tekirdağ), Erdek Yağlık, Eşek Zeytini (Tekirdağ), Karamürsel Su, Samanlı, Şam ve Siyah Salamuralık bölgede yetiştirilen diğer çeşitlerdir (Skerratt ve Ammar, 1999). Gemlik çeşidinin %80'i bölgede siyah sofralık olarak değerlendirilmekte olup %20'si yağa işlenmektedir. Akdeniz bölgesi Türkiye zeytin tane üretiminin genelde %17,9'unu karşılamaktadır.

Bölgenin çeşitleri; Büyük Topak Ulak, Çelebi (Silifke), Küçük Topak Ulak, Elmacık, Halhalı (Hatay), Karamani, Sarı Haşebi, Sarı Ulak, Saurani, Sayfi'dir (Skerratt ve Ammar, 1999). Güneydoğu Anadolu Bölgesi zeytin çeşitliliği bakımından en zengin bölgemiz olmasına karşın, Türkiye dane zeytin üretiminin yaklaşık %4,9'unu karşılamaktadır. Bölgenin en yaygın çeşitleri; Kilis Yağlık, Nizip Yağlık, Halhalı (Derik), Eğriburun (Nizip) ve Kan Çelebi gibi çeşitleri çok yaygındır. Ayrıca Belluti, Hursuki, İri Yuvarlak, Eğriburun (Tatayn), Halhalı Çelebi, Hamza Çelebi, Hırhalı Çelebi, Kalembezi, Mavi, Melkabazı, Tesbih Çelebi, Yağlık Çelebi, Yağlık Sarı Zeytin, Yuvarlak Çelebi, Yuvarlak Halhalı, Yün Çelebi ve Zoncuk diğer bölge çeşitleridir (Dally ve Mullinger, 2002). Karadeniz Bölgesi için ekonomik anlamda kayda değer bir zeytinyağı üretimi mevcut değildir.

Türkiye’de ekonomik açıdan önem arzeden yağlık zeytin çeşitlerinin ana üretim bölgeleri olarak Ege Bölgesi tane zeytin üretiminin yaklaşık %76’sı yağlık olarak değerlendirilirken diğer üretim bölgesi olan Marmara Bölgesinde ise tanelerin %73’ü sofralık olarak işlenmektedir. Diğer bir ifade ile Türkiye zeytinyağı üretiminin en büyük kısmı Ege Bölgesinden gelmektedir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005).

Son yıllarda yerel zeytin çeşitlerinin orijin bölgelerinde giderek azalması ve hatta yok olması tehlikesine karşı, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı’na bağlı Bornova Zeytincilik Araştırma Enstitüsü tarafından bugüne kadar yapılan araştırma bulgularının ışığında dört önemli ana bölge için zeytin tavsiye listesi yayınlanmıştır (Ergun, 2004).

Buna göre;

- Kuzey Ege; Ayvalık, Gemlik, Uslu, Domat, Çelebi (Eşek Zeytini),
- Güney Ege; Memecik, Domat, Yamalak Sarısı, Erkence, Tavşan Yüreği, Manzanilla,
- Marmara Bölgesi; Gemlik, Karamürsel Su, Domat, Samanlı çeşitleri,
- Batı Akdeniz; Tavşan Yüreği, Kan Zeytini, Büyük Topak Ulak (Çilli), Uslu, Gemlik,
- Doğu Akdeniz; Sarı Ulak, Büyük Topak Ulak, Halhalı, Gemlik, Ayvalık,
- Güney Doğu Anadolu Bölgesi; Nizip Yağlık, Kilis Yağlık, Halhalı, Edincik Su, Tavşan Yüreği çeşitleri yer almıştır.

Ayrıca Güney Doğu Anadolu Bölgesi için Gemlik ve Ayvalık çeşitlerinin daha ziyade bölgede yer alan barajlar çevresindeki nisbi rutubeti yüksek bölgelerde yetiştirilebileceği özellikle Gemlik çeşidinden kuru yetiştiricilik şartlarında beklenen sonuçların elde edilemeyeceği dikkate alınmalıdır şeklinde bir uyarı da yapılmıştır. Uzun yılları kapsayan gözlem, araştırma ve tecrübeler sonucunda hazırlanan bu liste, ülke zeytinciliğinin bilimsel ve ekonomik anlamda geliştirilmesi ve çiftçilere yol göstermesi açısından son derece önem taşıyan bir belgedir (Ergun, 2004).

1.3. Zeytinyağı

Zeytinyağı, Akdeniz Bölgesinde tüketilen temel yağ çeşididir. Zeytinyağı, iyi kalitede, taze, olgun meyveden presleme, santrifüjleme ve süzme ile mekanik olarak elde edilen, oda sıcaklığında (20–25°C) sıvı olan ve yemeklik olarak kullanılan yağdır. Esansiyel yağ asitlerinin kaynağı ve yağda çözünen A, D, E, K vitaminlerinin deposu olan zeytinyağı kendine has güzel tad ve kokusu ile diğer bitkisel yağlara tercih edilen, hazım olma derecesi yüksek olan önemli bir yağ kaynağıdır. Zeytinyağı tekli doymamış yağ asidi olan oleik asidi de %75-85 oranında içerdiği için okside olmaya diğer yağ asitlerinden daha dirençlidir. Bu özelliği zeytinyağını kızartmaya en elverişli yağ olmasını da sağlamaktadır.

Zeytinyağı insan beslenmesi ve biyolojik değeri bakımından diğer tüm yemeklik yağlardan üstündür. Zeytinyağının bu üstünlüğü, diğer yemeklik yağlarla aynı kalori değerine sahip olmasına karşın, yağ asidi bileşiminin farklı oluşu ve sabunlaşmayan kısımda bulunan birçok bileşeni içermesinden kaynaklanmaktadır.

Fenol bileşenleri, besinsel değere sahip olmamakla birlikte sağlık üzerine olumlu etkileri nedeniyle çok önemlidirler, insan vücudu tarafından sentezlenemezler ve günlük diyet ile alınmaları gerekir. Zeytinyağında bulunan fenol bileşenlerinin başlıcaları; oleuropein, tirosol, hidrokstirosol, p-hidroksifenilasetik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, ferulik asit ve vanillik asittir. Fenol bileşenleri ve lignanların en önemli özelliklerinin; kardiyovasküler hastalıklara karşı koruyucu etkileri, tümör oluşumunu teşvik eden singlet oksijen ve çeşitli serbest radikalleri yok etme etkileri, metallerle şelat oluşturma ve lipoksigenaz enzimini inaktive etmeleri olduğu bildirilmiştir. Lignanlar, deri, göğüs, bağırsak ve akciğer kanseri hücrelerinin büyümesini önlemektedirler.

Epidemiolojik sonuçlar, Akdeniz diyetinde bulunan zeytin ve zeytinyağının koroner kalp hastalığı (CHD) ve kansere (bağırsak, göğüs, deri) karşı önemli koruyucu etkileri olduğunu bildirmektedir. Akdeniz diyetinde bulunan oleik asidin temel kaynağı zeytinyağıdır ve CHD'nin bu ülkelerde düşük oranda oluşumu ile zeytinyağı tüketimi arasında bir ilişki olduğu kanıtlanmıştır. Zeytinyağı gibi yüksek oranda oleik asit içeren diyetlerin toplam ve LDL kolestrol seviyelerini azalttığı, buna karşılık HDL kolestrol seviyesini etkilemediği belirtilmiştir. Zeytinyağında bulunan fenol bileşenleri, diyetteki diğer antioksidanlarla birlikte alındığında lipoprotein oksidasyonunda olduğu gibi atheroklerotik hastalığın

önlenmesine katkıda bulunmaktadır. Akdeniz diyetinin koroner kalp hastalıkları üzerindeki yararlı etkileri zeytinyağının eşsiz lipid profiline bağlanmakta ve bu etkinin oluşumuna doğal antioksidanlarında katkısı olabileceği düşünülmektedir. Zeytinyağı tüketiminin bazı kanser türlerinin daha düşük oranda oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Akdeniz diyetinin kansere karşı önemli koruyucu etkileri bulunduğunu gösterilmiştir. Zeytinyağında bulunan antioksidanlar, serbest radikal hasarına ve kanserojenlere karşı da koruyucu olabilmektedirler.

Zeytinyağının, hormon metabolizmasına nötral ya da koruyucu bir etkisinin olduğu ve endokrine bağlı kanserlerde (prostat, göğüs ve yumurtalık) artırıcı etkisinin olmadığı bildirilmiştir. Bu durumun, Akdeniz diyetinde özellikle sebzelerde, baklagillerde ve zeytinyağında bulunan fitoestrogenlere bağlı olduğu iddia edilmekte ve bu fitoestrogenlerin endojen-östrojen üretimini düşürebildiği düşünülmektedir. Zeytinyağı, tohum yağlarına göre yüksek miktarda skualen ve oleik asit içerir, bu bileşenlerin cilt kanserine karşı temel koruyucu etkisinin olduğu düşünülmektedir. Zeytinyağında bulunan oleik asidin ayrıca kemik gelişimi ve büyümesinde de katkıda bulunduğu ve zeytinyağının daha birçok özellikleri nedeni ile insan sağlığının korunmasında çok önemli olduğu bildirilmiştir. Türk Gıda Kodeksine (2007) göre; zeytinyağları naturel, rafine, riviera ve çeşnili olmak üzere 4 sınıfa ayrılır (Anonymous, 2007).

1.3.1. Naturel Zeytinyağı

Zeytin ağacı meyvesinden doğal niteliklerinde değişikliğe neden olmayacak bir ısı ortamında, sadece yıkama, sızdırma, santrifüj ve filtrasyon işlemleri gibi mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen, fiziksel, kimyasal ve duyuşsal özellikleri itibarıyla sınıfına ait özelliklere uygun yağlarını ifade eder.

1.3.1.1. Naturel birinci zeytinyağı

Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 2.0 gramdan fazla olmayan yağlar,

1.3.1.2. Naturel ikinci zeytinyağı

Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 3.3 gramdan fazla olmayan yağlardır.

1.3.1.3. Ham zeytinyağı/lampant

Doğrudan tüketime uygun olmayan, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden %3.3'ün üzerinde olan ya da duyuşal ve karakteristik özellikleri bakımından natürel zeytinyağı özelliklerini taşımayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağlardır.

1.3.2. Rafine Zeytinyağı

Ham zeytinyağının doğal trigliserid yapısında değişikliğe yol açmayan metotlarla rafine edilmeleri sonucu elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.3 gramdan fazla olmayan yağdır.

1.3.3.Riviera Zeytinyağı

Rafine zeytinyağı ile gıda olarak doğrudan tüketilebilecek natürel zeytinyağları karışımından oluşun ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1.0 gramdan fazla olmayan yağdır.

1.3.4. Çeşnili Zeytinyağı

Natürel sızma zeytinyağlarına değişik baharat, meyve ve sebzeler veya bunların doğal aroma maddeleri katılarak çeşitlendirilmesi ile elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.8 gramdan fazla olmayan yağdır (Anonymous, 2007).

1.4. Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Zeytinlerden yağın çıkarılmasında başlıca 3 işlem uygulanır.

- a. Zeytinlerin ezilmesi (zeytin hamurunun hazırlanması),
- b. Ezmenin preslenmesi,
- c. Yağ ile meyve suyu (kara su)'nun ayrılması (Altan, 1989).

Zeytin yağı üretiminde Kesikli (pres) proses ve Sürekli (santrifüj-kontinü) proses olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de zeytinler yıkanır, ezilir, hamuru sıkılır ve yan ürünler olarak pirina ve karasu oluşur (Şengül vd., 2003; Oktav vd., 2004).

Klasik yöntemde kullanılan taş değirmen ve pres yerine, sürekli sistemde metal değirmenler, dövücüler ve santrifüj yer almaktadır (Oktav vd., 2004).

Zeytinyağı üretiminde seçici filtrasyonun kullanıldığı Sinolea prosesi uygulama alanı bulan diğer bir yöntemdir. Bu proseste hamura herhangi bir basınç uygulanmadığı için pres sistemin tersidir.

Paslanmaz çelik bıçaklardan oluşan sistemin çalışma prensibi katı parçalar, su ve yağ içeren hamurun içine çelik bıçakların daldırılmasıyla yağın çelik bıçaklarda tutulması ve başka bir tank içine aktarılmasıdır. Böylece yağ katı maddelerden ve sudan ayrılmış olmaktadır (Aktan, 1999).

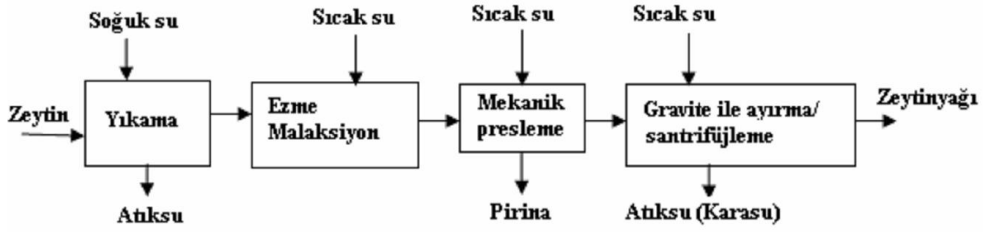
Sistemin sağladığı avantajlar; Yüksek polifenol içeriğine sahip yağ, düşük sıcaklık gereksinimi, otomasyona uygun olması, düşük iş gücü, yağ-su ayırma adımına gerek duyulmaması, düşük enerji gereksinimidir (Nas vd., 1998).

Sistemin dezavantajları ise; perkolasyon yöntemi ile yağın tamamı alınamadığı için tüm yağ elde edebilmek için presleme veya santrifüjlemenin kullanılması. Böylece yer ve işgücü gereksinimi, geniş yüzey alanından dolayı hızlı oksidasyonun oluşmasıdır.

1.4.1 Kesikli Üretim Prosesi (Pres Prosesi)

Bu proseste öncelikle zeytinler su ile yıkanır. Daha sonra ezilerek öğütülür ve su ilavesi ile yoğrulur. Elde edilen hamur, daha sonra preslenerek, yağı ve vejetasyon suyu (zeytin karasuyu) ayrılmaktadır. Son olarak ise düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılmaktadır.

Pres prosesi ile zeytinyağı üretimi Şekil 1.2. de görülmektedir.



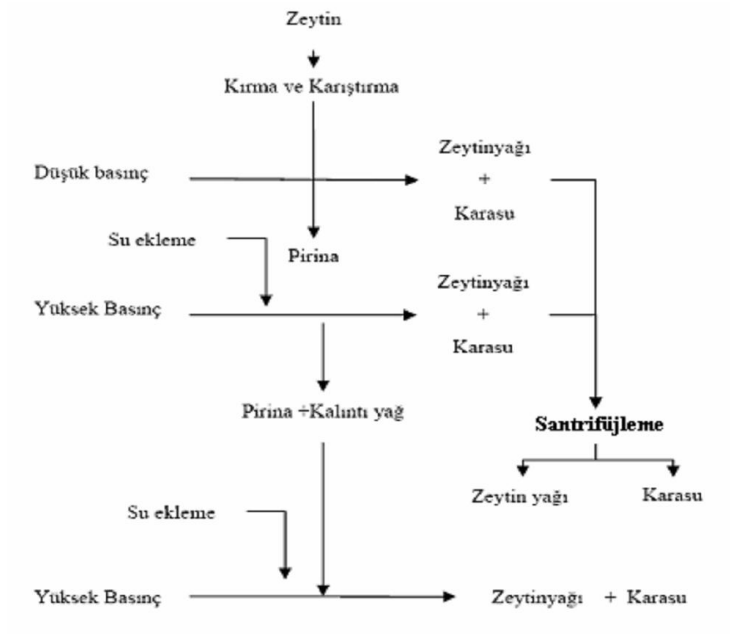
Şekil 1.2. Kesikli üretim prosesi (Skerratt ve Ammar, 1999)

Kesikli prosesle üretimde miktarı ve kirlilik değeri yüksek olan karasu hacimsel olarak %13 katı madde içermekte iken, sürekli proseslerde %8'dir. Kesikli proseste oluşan katı madde %6-7 yağ ve %25-30 nem içeriğine sahiptir (Dally ve Mullinger, 2002; Anonymous, 2007).

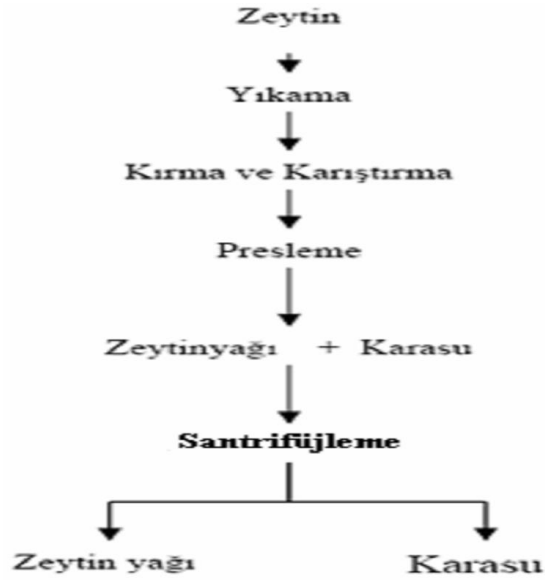
Zeytinyağı üretiminde zeytinlerin sıkılması işleminde; klasik presleme sistemlerinden;

- Hidrolik presler (sulu sistem ve düşük basınç) (Şekil 2.2)
- Süper presler (kuru sistem ve yüksek basınç) (Şekil 2.3)

kullanılmaktadır.



Şekil 1.3. Hidrolik pres sistemleri (Sulu sistem) (Ergun, 2004)



Şekil 1.4. Süper pres sistemleri (Susuz sistem) (Ergun, 2004)

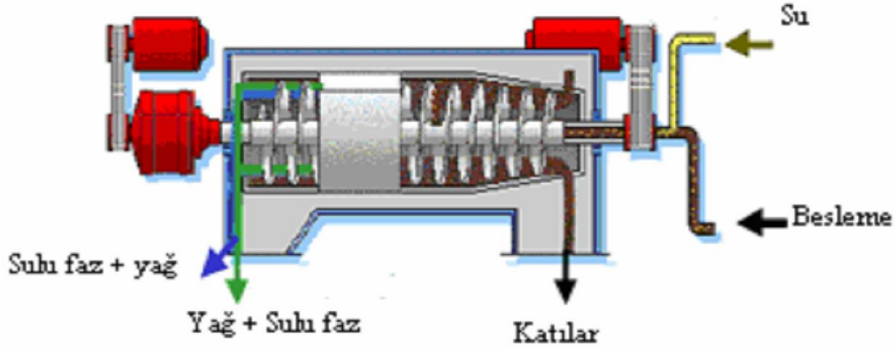
Üretimde kullanılan zeytinin cinsine bağlı olarak değişmekle birlikte santrifüj sistemlerle üretim yapan yağ tesisleri, diğer sistemlerle (hidrolik veya süper preslerle) üretim yapan yağ tesislerine göre daha fazla verim ve daha kaliteli yağ elde etmektedirler. Zeytincilik Araştırma Enstitüsü'nün kayıtlarına göre zeytinyağı sektöründe faaliyet gösteren işletme sayısı 2001/2002 sezonu itibarıyla 980 adettir. Bu işletmelerin yarısı (450 adet) modern sistem ile üretim yapan tesislerden oluşmakta iken, geriye kalan yarısı da klasik sistemle (hidrolik ve süper preslerle) üretim yapan tesislerden oluşmaktadır. Klasik sistemle çalışan yağhanelerin ise %85'i sulu sistem (hidrolik presler), %15'i de kuru sistem (süper presler) ile üretimde bulunmaktadır (Genç, 2004).

1.4.2. Sürekli Üretim Prosesi (Santrifüj-Kontinü Prosesi)

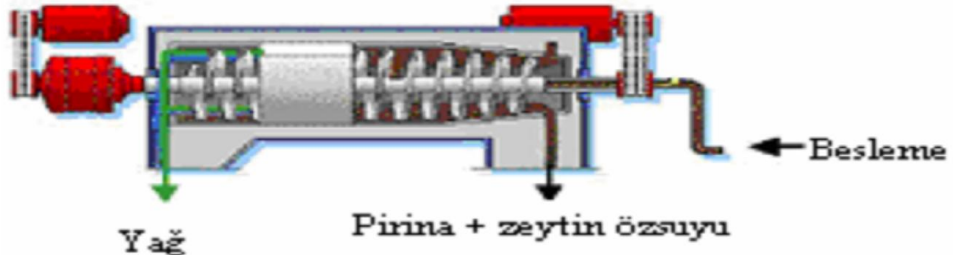
Bu üretim sistemi; besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama ünitelerinden oluşmaktadır.

Sürekli sistemde presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır. Kullanılan dekantöre göre iki farklı proses mevcuttur. Şekil 1.5 ve Şekil 1.6 da sürekli proseslerde kullanılan dekantörler görülmektedir. Biri, proses suyu gerektiren ve üretim sonucunda üç akım (yağ, atıksu, pirina) oluşturan, diğeri ise proses suyu gerektirmeyen ve üretimde sonucunda iki akım (yağ ve pirina) oluşturan proseslerdir (Oktav vd., 2003). 3- akımlı ve 2- akımlı santrifüj ile ekstraksiyon üretim prosesleri Şekil 1.7. ve Şekil 1.8.de görülmektedir.

Sürekli proseslerde süreklilik yatay santrifüjlerle sağlanır. Santrifüjleme ile ayırma işleminde kullanılan aletin çalışma ilkesi, santrifüj kuvvetin etkisi ile yoğunlukları farklı olan zeytinyağı ile karasuyun birbirinden ayrılmasıdır. Etkin bir ayırmada yağda kalan su miktarının %0.5 değerinin altında olması gerekmektedir (Azbar vd., 2004; Yorulmaz, 2004).

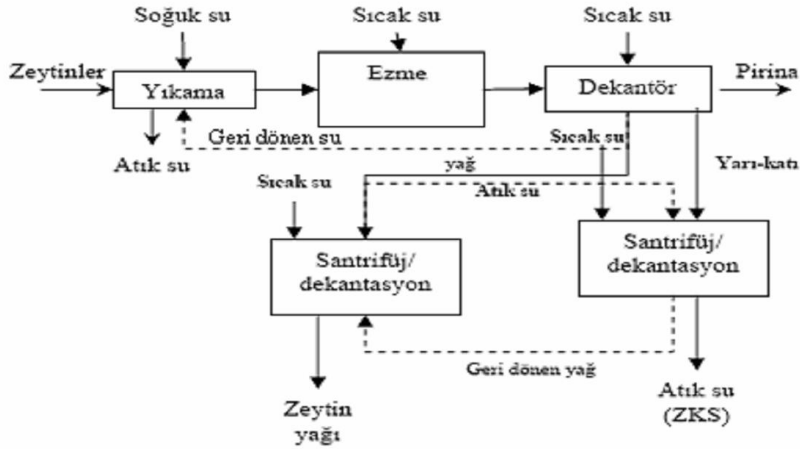


Şekil 1.5. 3-akımlı dekantör 8 (DİE, 2001)



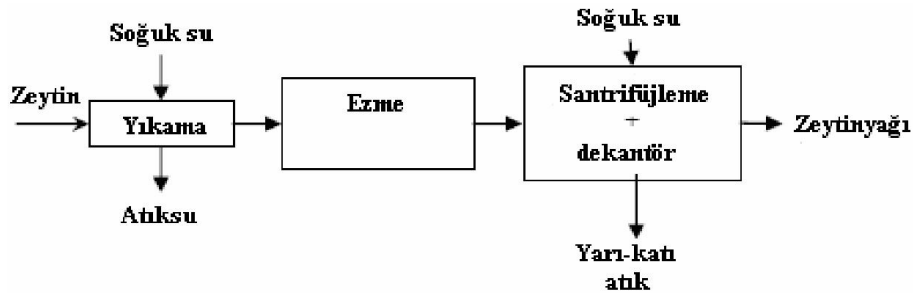
Şekil 1.6. 2-akımlı dekantör (DİE, 2001)

Sürekli santrifüj prosesin geleneksel preslemeye göre sağladığı avantajlar daha fazla üretim, aynı günde üretimi gerçekleştirme imkanı, düşük işçilik ücreti, daha az yer gereksinimi, daha iyi kalite kontrol sonucu daha kaliteli ürün, gelişmiş proses kontrol ve otomasyonun getirdiği kolaylık olarak sıralanabilir. Dezavantajı ise ilk yatırım maliyetinin yüksek olmasıdır. Sürekli proseslerde su içeriği bakımından zengin katı atıklar oluşmaktadır. Katı atıkların su içeriği 3- akımlı sistemde %30–50, 2- akımlı sistemlerde ise %60-70'dir. Ayrıca katı atıklarda %2–4 oranında kalıntı yağ bulunmaktadır. Zeytinyağı üretiminde oluşan katı atıklardan tekrar yağ elde edilebilir ayrıca 3- akımlı proses ve pres sistemi sonucu oluşan katı atıklar yakıt olarak da kullanılabilir fakat 2- akımlı proseslerde oluşan katı atığın nem oranı yüksektir. Zeytinyağı üretimi için 3- akımlı sistemin kullanılmasında fazla su kullanımı ve oluşan atıksu hacmi önemli parametrelerdir (Azbar vd., 2004; Demichelli ve Bontoux, 1996).



Şekil 1.7. Zeytinyağının 3- akımlı santrifüj ile ekstraksiyonu (Skerratt ve Ammar, 1999).

3- akımlı ekstraksiyonla üretim sonucu oluşan karasu miktarı presleme sisteminde oluşan karasu hacminden yaklaşık 3 kat daha fazladır. Presleme yönteminde 1 ton ürün için $0.4-0.6 \text{ m}^3$ karasu oluşurken, 3- akımlı sürekli proseste oluşan karasu hacmi $1.0-1.2 \text{ m}^3$ 'tür. Ancak presleme sistemi sonucu oluşan karasuyun kirlilik içeriği 3- akımlı sürekli prosese göre daha konsantredir. 2- akımlı sürekli proseslerde genelde yıkama suyundan kaynaklanan az miktarda karasu oluşmaktadır. 2- akımlı sürekli prosesler az su ve enerji gereksinimi ayrıca diğer sistemlere kıyasla daha az kirlilik yükü içeren atıksu oluşumu bakımından ekolojik bir prosestir. Fakat asıl problem kullanılan prosesler sonucu oluşan katı-sıvı atık karışımının bertarafıdır ve bu henüz tam anlamıyla çözülmemiştir (Azbar vd., 2004).



Şekil 1.8. Zeytinyağının 2- akımlı santrifüj ile ekstraksiyonu (Skerratt ve Ammar, 1999).

Çizelge 1.3'te zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin 100 kg zeytinin işlenmesi için gerek duyulan proses suyu, ısı enerjisi ve üretim sonucu oluşan karasuyun hacmi ve kirlilik yükü görülmektedir.

Çizelge 1.3 Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri

Proses Tipi (100 kg zeytin için)	Proses su hacmi (L)	Isı enerjisi (MJ)	Atık su hacim(L)	KOİ (g/kg)
Presleme (kesikli)	>0	3,3	40-50	90130
Üç akımlı (sürekli)	50-70	5,8	90-110	60-90
İki akımlı (sürekli)	0	0	5-10	10-15

(Demichelli ve Bontoux, 1996)

2-akımlı sürekli proseste besleme olarak sıcak su kullanılmaması su ve enerji bakımından önemli bir getirdir. Diğer iki prosesle karşılaştırıldığında oluşan düşük atıksu hacmi ve çok az kirlilik yükünden dolayı avantajlı bir prosestir. Ayrıca elektrik tüketiminde azalma ve atıksuyun bertaraf kolaylığı sağladığı diğer avantajlardandır (Demichelli ve Bontoux, 1996). Atıksuyun boşaltımının ve bertaraf edilmesinin maliyet getirilerini azaltmak için İspanya'da 2-akım teknoloji kullanımı desteklenmektedir. Zeytinyağı üretiminin yapıldığı diğer ülkelerde yavaş yavaş bu teknolojiye geçmeye başlamışlardır. 2- akımlı prosesin önerilmesindeki etkenler kullanılan proses suyu için %80, enerji için ise %20'e kadar tasarruf edilebilmesidir. Ayrıca 3- akımlı prosesle karşılaştırıldığında 2-akımlı proses %25 kadar daha az yatırım maliyeti gerektirmektedir (Azbar vd., 2004).

1.5. Karasu (Zeytin Vejetasyon Suyu)

Karasu, yağlık zeytinin zeytinyağına işlenmesi sonucu açığa çıkan atık su olarak nitelendirilmektedir. Karasu, klasik sulu pres ve üç fazlı modern zeytinyağı fabrikalarında işlenirse pirinadan ayrı olarak elde edildiği için çok daha fazla, iki fazlı modern zeytinyağı işletmelerinde pirina ile birlikte elde edildiğinden daha az miktarda elde edilmektedir. Karasu ile ilgili yapılan araştırmalarda, fiziksel-kimyasal ve biyolojik arıtma uygulamalarından geçmeden

kullanılmasının çevreye zarar vereceği görülmüştür. Bu nedenle likit gübre, sulama suyu ya da yabancı ot kontrolü için kullanılabileceği bilinmesine rağmen zeytin üretimi yapılan birçok ülkede karasu kullanıma uygun hale getirilmedikçe sorun olarak kabul edilecektir (Sengül vd., 2002).

Karasu önemli zeytin ve zeytinyağı üreticisi ülkelerden İtalya’da 1996 yılındaki yasal düzenleme ile kontrollü olarak disiplin altına alınmıştır. İtalya’da uygulanan kanun çerçevesinde karasuyun tarım için kullanılan arazilere kontrollü olarak verilmesi ve bu işlemde en az 30 gün önce Belediye Başkanlığı’na Ziraat ve Jeoloji Mühendislerinin raporları ile birlikte bilgi verilmesi gerekmektedir. Ayrıca araziye değil de il-ilçe kanalizasyonuna boşaltılması ya da silo, sarnıç, depo veya işletmelerin havuzlarında stoklanabilmesi içinde yöre belediye başkanlığına en az 30 gün önceden bilgi verilmesi öngörülmektedir. Bu sürecin izlenmemesi durumunda Çevre Bakanlığı, Gıda ve Orman Bakanlıkları tarafından para cezası yaptırımları uygulanmaktadır. İspanya sorunu üç fazlı sistemden iki fazlı sisteme geçerek çözmeye çalışırken, Yunanistan’da araştırmalar devam etmektedir.

Çizelge 1.4. Geleneksel yöntem, 3-akımlı sistem, 2-akımlı sisitem sonucunda girdi ve çıktı miktarları (Improlive , 2000 a)

Üretim prosesi	Girdiler	Girdi miktarları	Çıktılar	Çıktı miktarları
Geleneksel yöntem	Zeytin Yıkama suyu Enerji	1 ton 0.1–0.12 m ³ 40-63kWh	Yağ Katı atık (%25 su+%6 yağ) Atıksu (%88 su+katı maddeler ve yağ)	200 kg 400 kg 600 kg
3-akımlı sistem	Zeytin Yıkama suyu Dekantör için su Saf olmayan yağ için su Enerji	1 ton 0.1–0.12 m ³ 0.5–1 m ³ ~10 L 90–117 kWh	Yağ Katı atık (%50 su+%4 yağ) Atıksu (%94 su+%1 yağ)	200 kg 500–600 kg 1000–1200 kg
2-akımlı sistem	Zeytin Yıkama suyu Enerji	1 ton 0.1–0.12 m ³ <90-117 kWh	Yağ Katı atık (%60 su+%3 yağ)	200 kg 800–950 kg

1.6. Eser Elementlerin Önemi ve Tayini

19. yüzyılda enstrümental analitik metotların gelişmeye başlamasıyla, kısa bir zaman içinde bir örnekte birçok element tayin edilebilir hale gelmiştir. Eser element analizi, organik ve inorganik örneklerdeki mg/L, μ g/L ve hatta daha düşük düzeydeki derişimlerin tayini olarak tanımlanabilir. Eser element analizleri ile ilgili yapılan çalışmalar özellikle son yıllarda büyük ivme kazanmıştır.

Bunun nedeni tıp, kimya, biyoloji, ziraat, arkeoloji (Ataman ve Aysal, 2003), çevre bilimi (Majewska, 1999) ve hatta sanat tarihi çalışmaları gibi çok farklı alanlarda uygulama alanına sahip olmasıdır. Vücut eser element seviyesinin belirlenmesi; bu elementlerin çeşitli fizyolojik proseslerde ihtiyaç duyulmasına rağmen yüksek konsantrasyondaki miktarların bu prosesler üzerinde toksik etki yaratıyor olması (Goldhaber, 2003), çevre kirliliğine maruziyetin ölçüsünün belirlenmesinde kullanıyor olması (Demieaka, 2006) , bazı hastalıkların teşhisinde ve tedavisinde rol oynuyor olması ve meslek hastalıkları ile olan ilişkisi bakımından son derece önemlidir (Sevinç, 2004).

Özellikle son 50 yılda artan sanayileşme ve hızlı nüfus artışları sonucu toprak, su ve havanın sürekli ve bazı bölgelerde aşırı kirlenmesi eser elementlerin canlılara geçişini etkilemiştir. Canlılar için hayati öneme sahip bir element çevre kirlenmesi sonucu biraz yüksek dozda alındığı zaman organizma üzerinde toksik etki yapmaktadır. Buna karşılık bazı elementler, yaşamsal önemde olmasalar bile çevre kirlenmesi sonucu canlıların besin zincirlerine geçerek canlı yaşamı ve gelişimini etkilemektedir (Saraçoğlu, 2001).

1.6.1 Eser Elementlerin ve Eser Elementlerle İlgili Analiz Metotlarının Tarihsel Gelişimi

Canlı organizmasında eser elementlerin önemi ile ilgili bilgiler çok eskilere dayanmaz. Bunun nedeni de bu elementlerin insan doku ve vücut sıvılarında çok düşük olan konsantrasyonlarını ölçebilecek analitik yöntemlerin henüz gelişmemiş olmasıdır. 1947–1956 yılları arasında analitik kimyada önemli atılımlar olmuş ve klasik yöntemlerden aletli analiz yöntemlerine geçilmiştir. 1947’de ilk ticari MS, 1952’de ilk ticari GC, 1955’de ilk ticari FAAS, 1953’de ilk ticari NMR yapılmıştır (Skoog vd., 1998).

Analitik kimyada klasik analiz yöntemlerinden aletli analiz yöntemlerine geçişle birlikte analizlerde seçicilik artmış, gözlenebilme sınırları düşmüş ve canlı organizmasında o güne kadar tayin edilemeyen elementlerin tayini gerçekleşmiştir. Örneğin insan vücudunda çinkonun varlığı ilk olarak 1939 yılında anlaşılmıştır. Öte yandan insan dokularında çok az miktarlarda bulunan selenyum ve kobaltın varlığı bu gelişmelerden sonra tespit edilmiş ve bu elementlerin vücuttaki fonksiyonları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Selenyumun hemoglobini oksidatif hasardan koruyan bir enzim olan glutation peroksidazın, kobaltın vitamin B12'nin yapısında bulunduğu, çinkonun çok sayıda enzimin kofaktörü olarak rol oynadığının anlaşılması ve bu elementlerin eksikliğinde pek çok fonksiyon bozukluğunun ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Bu olumlu gelişmeler olmadan önce eser elementlerle ilgili pek çok konu gün ışığına çıkmayı beklemekteydi. Örneğin; ortaçağın ünlü hekimi Paracelsus cıva (II) bileşiklerini cilt hastalıklarında (sedef, cüzzam gibi) ilaç olarak kullanmıştır. 1926 yılına kadar cıvanın toksik etkileri anlaşılmamış, bu tarihte Alfred Stock adında bir kimyacı bor bileşikleri üzerine sentezler yaparken kendi vücudunda ortaya çıkan anormallikleri fark ederek cıvanın tehlikelerine dikkat çekmiştir. Ancak o yıllarda aletli analiz yöntemleri henüz gelişmemiş olduğundan insan vücudunda biriken civayı saptayabilecek bir yöntem henüz yoktu ve bu nedenle yaklaşık on yıl bu konu ile kimse ilgilenmemiştir. 1935 yılında Japonya'da Minamoto koyunda bir cıva tesisi yanında bulunan bir balıkçı köyünde 50'den fazla insanın kısa aralıklarla ölmesi, sakat doğumlar ve çok sayıda düşük olayı dikkatleri bu yöreye çevirmiş ve bu hastalığa Minamoto Sendromu adı verilmiştir. Ancak söz konusu hastalığın kaynağının cıva olduğunun kesinleşmesi 1952 yılında gerçekleşmiştir. O zamana kadar insan vücudunda 30–35 mg cıvanın bu sonuçlara yol açabileceğini kimse düşünmemiştir. Analitik kimya, tıp ve çevre bilimcilerin katkılarıyla cıva günümüzde tehlikeli ve atıkları kontrol altında tutulması gereken elementler sınıfına girmiştir.

Yine çarpıcı bir örnek olarak alüminyum ile Alzheimer Hastalığı arasındaki ilişki verilebilir. 1920'li yıllarda özellikle Japon araştırmacılar alüminyumu yüzyılın metali olarak tanımlamışlar ve kapı, pencere aksamları, mutfak eşyaları o yıllardan başlayarak alüminyumdan imal edilmiştir. Metalin islenme kolaylığı ve ucuzluğundan dolayı üçüncü dünya ülkelerinde bu durum halen devam etmektedir. Ancak 1960'lı yıllardan sonra aletli analiz yöntemlerinin gelişmesi ile alüminyumun Alzheimer Hastalığı'na yol açtığı kesin bulgularla saptanmış ve

alüminyum eşya üretimi kısıtlanmış, hatta bazı alanlarda tamamen yasaklanmıştır. Bu gün birçok ilaç ve serumda alüminyum miktarının 10 ppb'den daha yüksek olmaması zorunluluğu getirilmiştir.

Bunların dışında bir başka örnek de topraktaki azot bakterileri tarafından üretilen bir enzim olan molibden nitrojenaz ve bu enzimi aktive eden Mo (III) iyonudur.

Enzimin aktivasyonu için gereken molibden miktarı o kadar azdır ki, toprakta bulunabilen 8–10 ppb molibden tuzları bunun için yeterlidir. Bazı topraklarda molibden eksikliği nedeniyle doğal azot döngüsü içindeki azotun toprağa fiksasyonu gerçekleşemez. Molibdenin bitkilerin büyümesindeki rolünün anlaşılmasından sonra Mo (III) tuzları gübreleme yöntemlerinde kullanılmaya başlanmıştır.

Yukarıda sözü edilen elementlerin tayin edilebilmesi için gelişmiş analitik yöntemlere ihtiyaç olduğu açıktır. Eser elementlerin canlılardaki denge konsantrasyonları analitik yöntemlerin gelişmesi ile yeni yeni saptanabilmektedir.

Günümüzde gerek analitik kimya, gerek tıp, çevre ve gıda alanındaki bilim adamları eser elementlerin canlı organizması üzerindeki olumlu ve olumsuz etkilerini bilmektedir. Bu da son 20 yılda eser elementlerle ilgili birçok süreli yayınlar ortaya çıkmasını ve “Biyoinorganik Kimya” adı verilen yeni bir bilim dalının doğmasını sağlamıştır.

1.6.2. Biyolojik Eser Elementler

Canlılarda hücrenin proliferasyonu, replikasyonu ve farklılaşması için aminoasitler, glikoz, yağ asitleri ve vitaminler yanında minerallere de gereksinim vardır. Bazı inorganik maddeler, örneğin demir (Fe), çinko (Zn), bakır (Cu), selenyum (Se), molibden (Mo), mangan (Mn), krom (Cr), kobalt (Co) ve iyot (I) esansiyeldir ve sağlıklı yaşam için her gün belli bir miktar alınmaları gerekmektedir. Bu elementler ‘Biyolojik eser element’ olarak adlandırılırlar (Arcasoy, 2002). Esansiyel elementler organizmanın normal fizyolojik fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için gereklidirler. Esansiyel elementler olmadan organizma yaşam döngüsünü tamamlayamaz ya da normal gelişimini gerçekleştiremez. (Zheng, 2008). Esansiyel elementler metalloenzimlerin yapısında kilit rol oynarlar. Ayrıca oksijen taşınması, hormonal aktivitelerin düzenlenmesi, serbest radikallerin etkisiz hale getirilmesi gibi birçok önemli

biyolojik fonksiyonun yerine getirilmesinde yine bu elementler karsımıza çıkmaktadır (Parsons ve Pariarca, 2008).

Bu elementlerin majör ve eser şeklinde sınıflandırılması vücut sıvılarında ve dokulardaki miktarlarına göre yapılmaktadır. Majör (Makro) elementler; Doku ve vücut sıvılarında derişimleri g/L, g/kg seviyesinde olan elementlerdir. Eser ve ultraeser (Minör, Mikro) elementler ise; Doku ve vücut sıvılarında derişimleri mg/L, mg/kg ve µg/L, µg/kg seviyesinde olan elementlerdir.

Esansiyel majör elementler: Sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, fosfor, kükürt, klor ve silisyum bu gruba örnek olarak verilebilir. Esansiyel eser elementler: Vanadyum, krom, mangan, kobalt, molibden, çinko, bakır, nikel, selenyum, flor ve iyot bu sınıfın üyeleri arasındadır. Esansiyel olmayan toksik elementler: Kurşun, kadmiyum, alüminyum, berilyum, arsenik, cıva ve talyum olarak sıralanabilir. Tedavi amaçlı kullanılan elementler: Lityum platin ve altın gibi elementlerin bazı bileşik ve kompleksleri tedavi amaçlı kullanılır (Fraga, 2005).

1.6.3. Organizmada Metal Birikimi

Metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellikleri, insanlar tarafından ne oluşturulabilir nede yok edilebilir olmalarıdır. Periyodik tablodaki 105 elementin yaklaşık 80'ini metaller oluşturur. Daha öncede değinildiği gibi birçok metal, insan ve hayvanlar için esansiyeldir. Esansiyel olanlar, eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut homeostazını bozarak toksik etki oluşturabilirler.

Bugün "endüstriyel metaller" olarak nitelendirilen yaklaşık 50 metal ve alaşımı tıpta ve veteriner hekimlikte ilaç, pestisit (fungusit, insektisit, herbisit, rodendisit) gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Bugün 30 civarında metalin insanlarda toksik etki oluşturduğu bilinmektedir.

Doğal kaynaklar veya teknoloji nedeniyle metaller ile kirlenen toprakta yetişen bitkilerde metal birikimi olabilir. Öte yandan fosil kaynaklı katı ve sıvı yakıtların içerdiği pek çok metal (arsenik, kurşun, kadmiyum, selenyum, vanadyum gibi) yakın çevremizdeki havayı kirleterek soluduğumuz hava yolu ile metabolizmaya alınabilir.

Günlük hayatta kullandığımız metalden yapılmış veya metal bileşikleri içeren besin kaplarından metaller besinlere geçebilir. Endüstride metallerin işlenmesi ve teknoloji sırasında doğrudan maruz kalma ile pek çok mesleksel zehirlenme olabilmektedir.

Ayrıca tedavi amaçlı olarak kullanılan altın, lityum, platin, bizmut gibi bazı elementlerin bileşik ve kompleksleri bu elementlerin metabolizmaya alınma yollarından biridir. Benzer şekilde tanı amaçlı olarak görüntüleme teknolojisinde kullanılan mangan, gadolinyum gibi bazı elementler ve kompleksleride metabolizmaya bu yolla alınabilmektedirler (Suzan, 2003). Kullanımı son yıllarda çarpıcı şekilde artan bitkisel ilaç ve diyet destek ürünlerinin kalite kontrolünün yeterli ve sağlıklı bir şekilde yapılamıyor olması bu ürünlerin hazırlanması esnasında birçok toksik ve ağır metalin vücudumuzda birikmesine neden olmaktadır. Buda kontrolsüz ve bilinçsizce alınan bu ürünlerin ciddi bir halk sağlığı problemi haline dönmesine neden olmaktadır Gijsbert vd. (2008), yaptıkları çalışma hormon içeren bazı bitkisel ilaç ve diyet destek ürünlerdeki arsenik ve kurşun düzeylerinin sağlığı tehdit eden düzeyde olduğunu ortaya koymuştur.

1.6.4. Canlı Organizmalardaki Eser Elementler

Besin maddelerinde genellikle 20-25 element bulunur. Bunlar; Ca, P, K, Zn, Mg, Na, Cl, Al, Se, Ni, Fe, Si, Co, I, Mn, Br, Cu, As, F'dir.

Çizelge 1.5. İnsan organizmasının element bileşimi (Sevinç vd., 2004).

Element (Bol bulunanlar)	Miktarı (g/kg)	Element (Az bulunanlar)	Miktarı (mg/kg)
Ca	10-20	Fe	60-10
P	6-12	Zn	20-25
K	2-2,5	Cu	1,5-2,5
Na	1-1,5	Mn	0,15-0,3
Cl	1-1,2	I	0,1-0,2
Mg	0,4-0,5	Mo	0,1
		Se	0,2
		Cr	0,02

Çizelge 1.6. İnsan organizmasının günlük element gereksinimi (Sevinç vd., 2004).

Element	Miktarı (mg/gün)
Se	0,05-0,2
Fe	10-15
Cu	1-3
Cr	0,2-0,5
Zn	15-20
Mn	4-5
Co	0,05-0,01
Mg	400
K	800
Ca	800-900
P	800-1200

1.7. Eser Elementlerin Çeşitli Alanlardaki Önemi

Eser elementler düşük derişimlerine rağmen, birçok alanlarda çok önemli rol oynamaktadır. Eser elementlerin bu alanlardaki önemlerini kısaca inceleyebiliriz (Vandecasteele ve Block, 1997; Mizuike, 1983).

1.7.1. Biyokimya ve Tıp

Normal bir insan vücudunu beş ana elementin (karbon, hidrojen, oksijen, azot ve fosfor) organik bileşikleri ile kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum, kükürt ve klor gibi tali elementleri de içeren sert doku ve elektrolitler oluşturur. Bu 11 element dışında kalan elementlerin toplamı, 70 kilo gelen bir insanda ancak 10 gram civarında olup bu elementlere eser elementler denir. Zira bu elementlerin vücuttaki konsantrasyonları on binde bir, iki veya kilogram vücut başına 50 mg'ın altındadır. Son araştırmalar 11 element dışında 40-50 kadar elementin de insan vücudunda bulunduğunu göstermiştir. Son yüzyılda bu elementlerden 20 kadarının yaşamsal önemi anlaşılmıştır. Diğerlerinin ise işlevleri, vücuda giriş şekilleri, yarar ve zararları henüz tam anlaşılamamıştır. Ancak bazı elementlerin vücuda alerjik, toksik ve kanserojen etki yaptıkları da kesin olarak anlaşılmıştır. Genel olarak vücut için yaşamsal öneme sahip olan elementlerin bile fazlası vücuda zararlı, toksik etki yaparken, yetersiz alınmalarında eksikliklerinden kaynaklanan birçok hastalık ve bozukluklar görülür. Eser elementlerin işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktifler, bir kısmı ise aynı zamanda enzimlerin yapısında

bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taslarıdır. Eser elementler aynı zamanda yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinde, protein ve nükleik asitlerin kararlılığında önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin demir hemoglobinde bulunur. Hemoglobinde geri dönüşümlü bir yolla oksijeni bağlayarak, doku için gerekli olan oksijenin ciğerlerden taşınmasını sağlar. Yiyeceklerin vücuda alınmasında veya ihtiyacın yükselmesiyle demir eksikliği ortaya çıkabilmektedir. Demir eksikliği anemi, yorgunluk, bitkinlik ve baş ağrısına yol açar. Diğer yandan çözülebilir demir tuzlarının 1,5 g'dan daha fazlasının vücuda alınması hepatit gibi ciddi etkileri yanında, beslenme ile ilgili kanalları takip ederek ciddi yaralanmalara neden olabilir. Sürekli olarak aşırı miktarda demirin vücuda alınması karaciğer sirozuna yol açan Heamochromatosis'e neden olur. Yasayan organizmaların önemli bir bileşeni olarak iyodun rolü de 1850 yılından beri kabul edilmektedir. İyot eksikliğinin guatr hastalığı ile ilişkisi, flor eksikliğinde diş sertliği ve tartar oluşumu ile ilişkisi herkes tarafından bilinmektedir. Buna karşılık çoğu eser elementin insan vücudundaki işlevi ve eksikliğinin doğurduğu bozukluklar oldukça karmaşık olup, halen bilinmeyen yönleri de vardır.

Biyolojik örneklerde faydalı ve faydalı olmayan eser elementlerin tayin edilmesi, insan fizyolojisinin anlaşılması, teşhiste ve bir hastalığın uygun tedavisini seçmede önemlidir.

1.7.2. Çevre

Son 20 yıldır, doğal çevrenin kirliliği üzerine yapılan çalışmalara olan ilgi artmaktadır. Havanın, yer yüzeyinin, içme ve deniz sularının ve toprağın kirliliğinin azaltılması, analitik kimya da dahil çeşitli bilim dallarında uzmanlaşmayı gerektiren önemli ve çok karmaşık bir iştir. Metal kirliliğinin bütün olası kaynakları, fosil yakıtların yanması, endüstriyel işlemlerdeki atıkların su ve havayı kirletecek şekilde dışarı yayılması ve taşınması, atık çamurlar örnek olarak gösterilebilir.

Profesyonel olarak sürekli deneysel çalışmalar yapan insanlarda, derişim düzeylerinin yükselmesiyle birçok olumsuz etkiler, örnek olarak; As, Be, Cr, Ni ve belki Cd ile kanser belirtileri, Be ve Cd ile kronik akciğer rahatsızlıkları veya Hg ve Pb ile sinirsel hastalıklarla sonuçlanabilen bozukluklar görülebilir. Bu yüzden eser elementlerin bu özellikleri göz önünde tutulduğu zaman, biyolojik sıvı ve

doku matrislerinde bu elementlerin tayinine yarayan analitik tekniklere sahip olmak hayati önem arz eder.

Bir ağır metal olan cıvanın neden olduğu çevre probleminin ilk örneklerinden biri, 1952 yılında başlayan ve Minamata Limanı'ndaki balıkların ölümüne neden olan çevre problemidir. O güne kadar bilinmeyen ve organociva bileşiklerinin neden olduğu düşünülen Minamata Hastalığı olarak adlandırılan hastalık, hızla büyüyerek gerçek bir salgın halini almıştır. Bu zehirlenmenin beyini etkilediği, organların hareket ettirme fonksiyonlarının tutulmasına neden olduğu ve duyu organlarının fonksiyonlarında bir bozulmanın olduğu örnek olarak gösterilebilir. Belirtiler ilk olarak kediler ve deniz kuşlarında, daha sonra insanlarda gözlenmiştir. Takip eden yıllarda ölüm oranlarının sayısında fark edilebilir bir artış olmuştur. Bunların bütün sebeplerinin yüksek derişimdeki alkali civa bileşiklerinin olduğu ortaya konulmuştur. Bir yerel şirket plastik üretiminde büyük miktarda civayı katalizör olarak kullanarak atık sularıyla civayı körfeze boşaltmış ve körfez sularında yaşayan organizmalarda civa birikmiştir. Benzer civa zehirlenmeleri diğer ülkelerde de görülmüştür.

Bu analizler örneklerin karmaşık doğası ve düşük derişim içermesi yüzünden genellikle oldukça zordur. Bir atık suyun veya nehir ve içme sularının kalitesinin yasal gerekliliklere uyup uymadığı gibi metal tayinlerinin yönetmeliklerde belirtilen değerlere uygunluğunu kontrol etmek için rutin tayinler yapılmaktadır. Rutin uygulamalarda genellikle bir metalin toplam miktarının tayini önemli olmasına rağmen organometalik bileşenlerin türleme çalışmaları da artan bir öneme sahiptir. Toksik elementlerin zehirlilik özellikleri, sadece bunların inorganik tuzlarıyla ilişkili değildir. Bu yüzden sadece toplam metal derişimini bilmek karar vermek için yeterli değildir.

İdeal analiz metodunun, hassas, spesifik, büyük, az ve eser miktarlardan birinde doğru ve uygulanabilir, kolay, hızlı ve mümkün olduğu kadar otomatik olması istenir.

Çoğu analitik teknikler bu özelliklerden sadece bir kısmını karşılar. Endüstriyel atık suların analizi, çoğu elementler için 0,1 mg/L limitinde tayini yeterli olabilir. Halbuki okyanus sularındaki bir çok element için ng/L seviyesinin altındaki tayinler gerekli olabilir (Vandecasteele ve Block, 1997).

1.7.3. Endüstri ve Teknoloji

Metal, yarı iletken, seramik endüstrisi ve nükleer teknolojideki yeni gelişmeler, eser ve ultra eser element tayinlerini gerektirmektedir. Yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri, safsızlık miktarına ve türüne bağlıdır. Safsızlık düzeyi ppm veya ppb düzeyinde olabilmektedir. Bilindiği gibi 4. grup elementleri 3. ve 5. grup elementlerinin eser miktarda katkılanması ile n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlere dönüşür ve optik özellikleri değişir. Bunun yanında kırma indisi, ışık absorpsiyonu ve emisyonu gibi özellikleri de etkilenir.

Elektronikteki çok hızlı gelişmeler büyük ölçüde yarı iletkenlerdeki yüksek saflıktan kaynaklanmaktadır. Yarı iletken malzemelerin yapılması sırasında kullanılan reaktif ve sular son derece yüksek saflıkta olmak zorundadır. Oldukça hassas analitik metotlar, ürünlerin ve reaktiflerin saflığının kontrolü için gereklidir. Metallerin sertlik, gerilme, kırılma ve işlenebilirlik gibi mekanik özellikleri, içerdikleri safsızlıklardan etkilenir. Çünkü safsızlıkla metalin kristal örgüsünde hatalar meydana gelir. Bu örgü hatalı noktalar elektron saçılmasına dolayısıyla elektronların ortalama serbest yollarını azaltacak şekilde etkiler. Sonuç olarak direnç yükselir. Süper iletkenlerde safsızlık düzeyi arttıkça süper iletkenlik geçiş sıcaklığı düşer. Yani süper iletken davranış için daha düşük sıcaklık gerekir. Özellikle manyetik karakterdeki safsızlıklar (Fe, Mn gibi) azaltılırsa süper iletkenlik ortaya çıkar. Nükleer reaktörlerde kullanılacak madde ve malzemelerin içerdikleri safsızlıklar arttıkça nötron akısı azalır. Bu yüzden nükleer malzemeler yüksek saflıkta olmalıdır (Vandecasteele ve Block, 1997).

1.7.4. Diğer Alanlar

Jeolojik araştırmalar sırasında, kayalarda ve sulu örneklerde eser element tayinleri oldukça önemlidir. Arkeolojik araştırmalarda da analitik kimyanın önemi büyüktür. Sanat alanındaki metalik olmayan malzemeler yanında metalik olanların da kimyasal yapısı, sahte olup olmadığının anlaşılmasında önemli ipuçları sağlar. Çanak, çömlek ve porselen yapımında kullanılan killerde ve mermerlerde bulunan element derişimi, maddeleri karakterize ederken, insanın parmak izi gibi sayısal bir veri oluşturur (Vandecasteele ve Block, 1997).

1.8. Bitki Besin Elementleri Hakkında Genel Bilgiler

1.8.1. Bakır Elementi

Bitkiler, bakırı Cu^{2+} iyonu şeklinde bünyelerine alırlar ve bitkilerin bakır gereksinimleri oldukça düşüktür. Bakır, toprakta çözünebilir durumda ise bitkiye faydalı olur. Bakırın bitkilerdeki miktarını bitki türü, bitkinin olgunluk durumu, yaşı, mevsim ve toprak özellikleri etkilemektedir (Sağiroğlu ve Özdemir 1997, Kacar ve İnal, 2008).

Bakır, hareketliliği düşük olan bir elementtir (Kacar ve Katkat, 1998). Yapılan araştırmalar bakırın hareketliliğinin bitkideki miktarıyla yakından ilişkili olduğunu göstermiştir (Lonerangan, 1975). Bakır miktarı yeterli olan bitkilerde, yapraklardan diğer bitki organlarına taşınması kolay olurken, bakır noksanlığı gösteren bitkilerde taşınma çok daha yavaş gerçekleşir (Kacar ve Katkat, 1998).

Bakır bitkide, klorofil ve hücre duvarının oluşmasında görev alır. Fotosentezde etkilidir. Karbondioksit alımını düzenler. Birçok enzimin yapısında bulunur ve protein sentezi için önemlidir.

1.8.1.1. Bakır noksanlığında meydana gelen değişimler

Bakır noksanlığı genellikle kaba tekstürlü, yıkanmış ve aşırı kireçli topraklarda görülmektedir (Kacar ve İnal, 2008).

Bakır noksanlığı olan bitkide; bodur büyüme, genç yapraklarda kıvrılıp bükülme, genç yapraklarda solma ile birlikte gövdede bükülme ve yana yatma gözlemlenir, hastalıklara karşı dayanıklılık azalır, genç yaprak uçlarında ve kenarlarında çürüme meydana gelir ve yapraklar büzük bir hal alır (Graham, 1976; Bozcuk 1996; Kacar ve Katkat, 1998).

1.8.1.2. Bakır fazlalığında meydana gelen değişimler

Bakır fazlalığı bitkide zehir (toksik) etkisi yapar ve bitkide kloroza (demir noksanlığından kaynaklanan yaprakların sararması hastalığıdır) sebep olur (Kacar ve Katkat, 1998). Sommer (1945), yaptığı çalışmada bakır içeriği yüksek olan topraklardan bitkilerin yeterli miktarda demir alamadıklarını belirtmiştir. Bakır fazlalığı ayrıca, kök büyümesini olumsuz etkiler (Kacar ve Katkat, 1998).

1.8.2. Kalsiyum Elementi

Bitkiler tarafından kalsiyum Ca^{2+} iyonu formunda alınır. Kalsiyum bitki için mutlak gerekli bir elementtir ve bitki bünyesinde potasyumdan sonra en çok miktarda bulunan besin elementidir (Kacar ve İnal, 2008).

Kacar ve Katkat (2007), yaptıkları araştırmada bitkilerde kalsiyum miktarının %0.2-3.0 arasında değiştiğini, çoğu bitkiler için yeterli kalsiyum miktarının %0.3-1.00 arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Bitkide kalsiyumun, hücre duvarını güçlendirme, hücre büyümesine ve uzamasına yardımcı olma, protein sentezini düzenleme, normal bir çiçeklenme ve kök gelişimini sağlama ve bitkinin hastalıklara, kuraklığa ve strese dayanımını artırma gibi görevleri vardır.

1.8.2.1. Kalsiyum noksanlığında meydana gelen değişimler

Toprak çözeltilisinde Ca^{2+} un alınması kök uçlarında gerçekleşmektedir. Bu neden ile köklerin oluşumunu engelleyen düşük sıcaklık ve yetersiz havalanma gibi sebepler kalsiyum alımını etkileyerek noksanlığa sebep olur (Kacar ve Katkat, 1998).

En belirgin noksanlık belirtisi, meristematik dokularda gelişme gerilemesi meydana gelmesidir. Ayrıca bitkinin hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılığı azalır, genç yapraklarda sararma ve şekil bozuklukları meydana gelir, noksanlığın daha ileri aşamalarında kahverengi nekrozlar gözlemlenir, kök gelişimi zayıflar, köklerin dayanıklılığı azalır, bitki dokusu ve meyveler hücre duvarı eridiğinden yumuşar (Kacar ve Katkat, 1998).

1.8.2.2. Kalsiyum fazlalığında meydana gelen değişimler

Fazla kalsiyum; demir, fosfor, mangan ve bor gibi mikro besin maddelerinin alımlarını engeller ve bunlara ilişkin noksanlık belirtilerinin ortaya çıkmasına neden olur (Ergene, 1987).

1.8.3. Demir Elementi

Doğada demirin çok bulunmasına ve bitkilerin demir ihtiyacının az olmasına rağmen çözünürlüğün ve dolayısıyla da alınabilirliğinin az olması nedeniyle demir noksanlığı görülür.

Demir toprakta Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları halinde bulunur. Ancak bitki için yararlı olan Fe^{2+} iyonudur. Fe^{3+} iyonunun bitki metabolizması için yararlı hale gelebilmesi için Fe^{2+} iyonuna indirgenmesi gereklidir. Demirin indirgenme reaksiyonunu, toprağın kireç içeriği, yüksek pH, bikarbonat iyonlarının fazla miktarda varlığı (demirin hareketliliğini kısıtlayarak noksanlığa sebep olur), yüksek fosfat içeriği, diğer elementlerle (Cu, Zn, Co, Cr, Ni ve özellikle mangan) interaksiyon göstermesi gibi etmenler etkiler.

Kacar ve Katkat (2007), yaptıkları çalışmada, bitkilerde demirin 10-1000 mg kg-1 arasında değişen miktarlarda bulunduğunu, bitki için yeterli demir miktarının 50-250 mg kg-1 olduğunu ve 50 mg kg-1'dan az demir içeren bitkilerde ise noksanlık belirtilerinin gözlemlendiğini belirtmişlerdir.

1.8.3.1. Demir noksanlığında meydana gelen değişimler

Demirin noksanlık belirtileri, magnezyum elementinin noksanlık belirtilerine benzerlik göstermesine karşın demirin hareketsiz bir besin elementi olması nedeniyle yaşlı yapraklardan genç yapraklara taşınamamasından dolayı belirtiler genç yapraklarda gözlemlenirken, magnezyumda noksanlık belirtileri yaşlı yapraklarda ortaya çıkar.

1.8.3.2. Demir fazlalığında meydana gelen değişimler

Demir fazlası bitki gelişmesinin zayıflamasına, çiçek oluşumunun azalmasına, yaprak uçlarının ölmesine neden olur.

1.8.4. Potasyum Elementi

Bitkiler potasyumu K^+ iyonu şeklinde alırlar. Bitkilerin azottan sonra en fazla gereksinim duyduğu element potasyumdur. Bitki membranlarında yüksek miktarda iyonofor bulunmasından dolayı potasyum, bitki membranlarından daha

hızlı ve fazla miktarda geçer (Kacar vd., 2008). Potasyum, azot ve fosfor gibi bitki yapısında değil, daha çok bitkinin bazı hayatsal olaylarında kendini hissettirir.

Potasyum hareketli bir elementtir. Bitkilerde yaşlı yapraklardan genç yapraklara taşınır. Bu nedenle genç yaprakların potasyum miktarları yaşlı yapraklara göre daha fazladır (Kacar vd., 2002). Dolayısıyla potasyum noksanlığı öncelikle yaşlı yapraklarda ortaya çıkar. Ancak noksanlık belirtileri hemen ortaya çıkmaz.

1.8.4.1. Potasyum noksanlığında meydana gelen değişimler

Potasyum noksanlığı yaprak kenarındaki dokularda sararma ve sonrasında koyu kahverengi yanıklar şeklinde gözlemlenir (Kacar ve Katkat 1998). Ayrıca potasyum noksanlığında bitkilerde turgor basıncı düşer, dokular gevşer, kuraklığa ve dona karşı dayanıklılık azalır, bitkinin hastalık, zararlı ve tuz zararına karşı dayanıklılığı azalır, meyve eti yumuşak, kof, meyve kabuğu kalın olur, meyve renk almada problem yaşar, aroma ve lezzet azalır, meyveler gelişme geriliği göstererek küçük kalır.

1.8.4.2. Potasyum fazlalığında meydana gelen değişimler

Yaşlı yapraklarda zamanından önce sararmalar görülür. Çiçekler küçük, yaprak rengi beyazımsı yeşil olur.

1.8.5. Magnezyum Elementi

Bitkiler tarafından magnezyum Mg^{2+} iyonu formunda alınır. Bitkilerde bulunan magnezyum miktarı genellikle %0.02-2.5 arasında değişmektedir (Kacar ve İnal 2008).

Magnezyum klorofilin merkez atomudur. Fotosentez için önemlidir. Bitkide, karbonhidrat metabolizması, ATP gurubunu içeren bir bileşik oluşturarak enzim yüzeyine bağlanıp karbonhidratların taşınmasını sağlamaktadır (Kacar ve Katkat, 1998). Bitkinin fosfor alımını artırır.

1.8.5.1. Magnezyum noksanlığında meydana gelen değişimler

Magnezyum bitkide hareketli bir elementtir ve bitkinin yaşlı yapraklarından genç yapraklarına taşınır. Bundan dolayı noksanlık belirtileri öncelikle yaşlı yapraklarda gözlemlenir. Ayrıca diğer elementler de interferans etki gösterip magnezyum

noksanlığına neden olabilirler. Örneğin topraktaki fazla potasyum, kalsiyum ve amonyum, magnezyum noksanlığına neden olur (Kacar ve İnal, 2008).

Noksanlığın belirtileri olarak ana damarlar yeşil, damar araları sarıdır. Bazen kahverengi kurumalar görülür, meyve sapı zayıflar ve meyve dökülmesi fazlaşır, klorofil miktarı düşer ve fotosentez geriler ve verim azalır.

1.8.5.2. Magnezyum fazlalığında meydana gelen değişimler

Magnezyum fazlalığı ile sık karşılaşılmaz ve potasyum alımını engeller. Ayrıca ağaçların kök gelişmesini olumsuz etkiler.

1.8.6. Mangan Elementi

Bitkiler manganı Mn^{2+} iyonu şeklinde bünyelerine alırlar. Mangan hareketliliği az olan bir elementtir bundan dolayı noksanlık belirtileri ilk olarak genç yapraklarda gözlemlenir (Kacar ve Katkat, 1998).

Toprak pH'sı bitkinin mangan alımını etkileyen bir faktördür. Uygun pH'da mangan alımı çok kolay olmakta, yüksek pH'lı topraklarda ise mangan noksanlığı görülmektedir.

1.8.6.1. Mangan noksanlığında meydana gelen değişimler

Mangan noksanlığında bitki yapraklarında sararmalar görülür. Bunun nedeni bitkinin yeterince klorofil oluşturamamasıdır (Kacar ve İnal, 2008).

Dokuların ve meyvelerin şeker seviyesi düşük kalır. Bu yüzden meyveler tatlanmaz ve meyve küçük kalır (Kacar ve Katkat, 1998).

1.8.6.2. Mangan fazlalığında meydana gelen değişimler

Mangan fazlalığı demir noksanlığına neden olur.

1.8.7 Çinko elementi

Bitkiler tarafından çinko Zn^{2+} iyonu şeklinde alınır. Bitki metabolizması için çinkonun az miktarda bulunması yeterlidir. Çinko, orta dereceli asitli topraklarda çözünür.

Organik madde bakımından fakir topraklarda noksanlığı yaygındır (Atalay, 1982).

Toprak pH'sı diğer besin elementlerinin alımında etkili olduğu gibi çinko alımında da etkilidir. Lindsay (1979), yaptığı araştırma da toprak pH'sının 5 ile 7 olduğu aralıklarda artan her bir pH birimi için toprak çözeltisinde çinko derişiminin azaldığını belirlemiştir.

1.8.7.1 Çinko noksanlığında meydana gelen değişimler

Çinko noksanlığında bodur büyüme en sık rastlanan bir durumdur. Yapraklar yeşil rengini korurken, damarlar arası açık yeşil, sarı veya beyaza dönebilir. Noksanlığında kök büyümesi gözlemlenir ve kök salgıları artar, meyve ağaçlarında ve sürgün uçlarında boğumlar arası kısılır, yapraklar küçülerek rozet oluşumu gözlemlenir (Kacar ve Katkat, 1998).

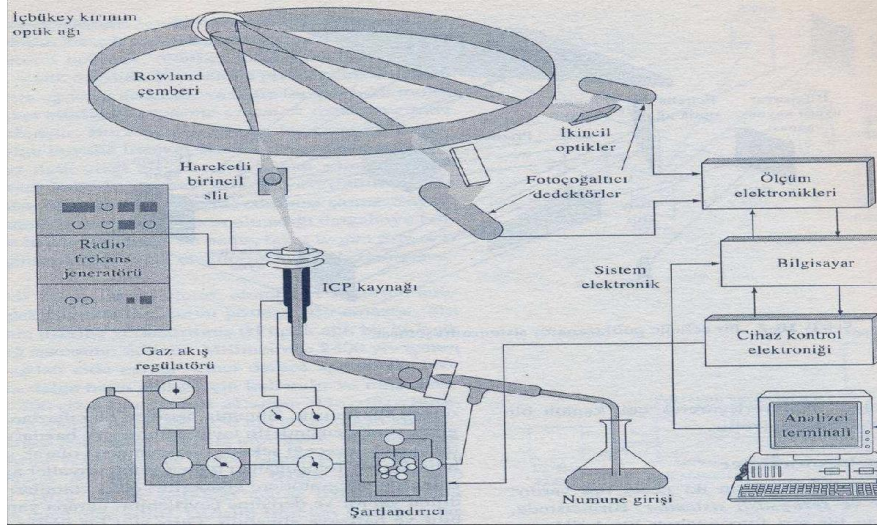
1.8.7.2 Çinko fazlalığında meydana gelen değişimler

Fazla çinko bitkilerde önce kloroza, sonra da bitkinin ölümüne neden olur.

1.9. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (Icp-Oes)

1.9.1 ICP-OES Cihazı

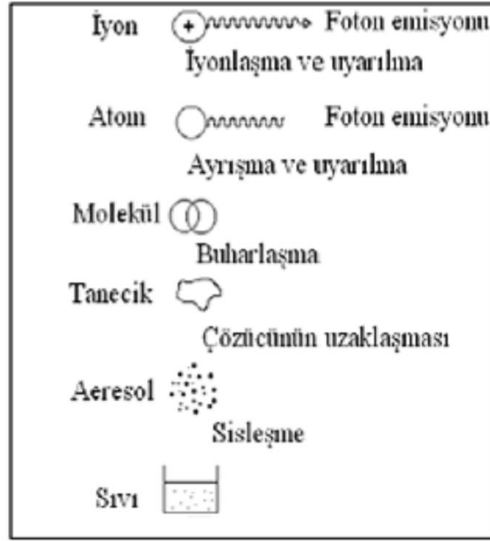
Cihazın çalışma esası, çözelti durumundaki örneğin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesiyle gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış duruma geçmesinden sonra yaydıkları ışını uygun bir dedektörle ölçerek çözeltideki elementlerin miktarını belirlenmesine dayanır (Kacar ve İnal, 2008).



Şekil 1.9. ICP-OES cihazının yapısı (Daşdemir, 2008)

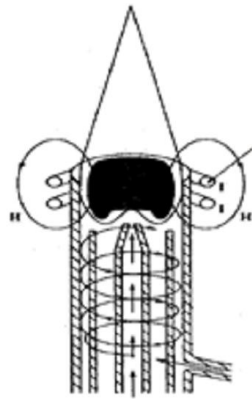
ICP-OES cihazı atomik emisyon spektrometresinin yüksek sıcaklıktaki plazma ile donatılmasıyla geliştirilmiştir. Plazma, katyon ve elektronları içeren ve elektrik akımını ileten gaz karışımı olarak tanımlanır. ICP-OES cihazında plazmayı çoğunlukla inert bir gaz olan argon gazı oluşturur (Şekil 1.12).

Cihaza genellikle sıvı fazda verilen numune aerosol tanecikleri halinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya (10000K) gönderilir. Plazmada aerosol tanecikleri sırasıyla kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve uyarılır (Şekil 1.11). Bunun sonucunda elementler kendilerine özgü ışın yayarlar. Bu ışın şiddeti elementlerin derişimleriyle doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür (Daşdemir, 2008; Atakuru, 2009).



Şekil 1.10 Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi (Daşdemir, 2008).

İndüktif olarak eşleşmiş plazma, iç içe geçmiş üç kuartz borudan (torch) yapılmıştır ve en geniş boru çapı 2,5 cm' dir. En dıştaki boru, 15 L/min hızla argon gazı taşır ve böylelikle plazmayı besler, korur ve soğumasını sağlayarak kuartz tüpünün erimesini önler. Ortadaki boru, organik numunelerle çalışırken yardımcı gaz olarak plazmaya 1L/min argon gazı taşır. En içteki boru ise 0,3-1,5 L/min aralığında numuneyi plazmaya taşır (Kacar ve İnal, 2008; Atakuru, 2009; Keleşoğlu, 2011).



Şekil 1.11 İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı (Kacar ve İnal, 2008).

ICP cihazında monokromatör ve polikromatör olmak üzere iki spektrometre bulunmaktadır. Monokromatör, bir tane ikincil yarığa sahip olduğundan sadece bir dalga boyunda ölçüm yapabilir. Polikromatör ise seçilen her bir analit için ikincil bir yarığa sahip olduğundan numunedeki elementler aynı anda tayin edilebilir (Daşdemir, 2008; Keleşoğlu, 2011).

ICP-OES cihazının; analiz sonuçlarının doğruluğunun, kesinliğinin ve duyarlılığının yüksek olması, düşük derişimlerde çalışma imkanı sağlaması, girişimlerin çok az olması gibi avantajları vardır (Kacar ve İnal, 2008).

ICP-OES cihazlarında; numune çözeltisinin ve gazın plazmaya akışındaki düzensizlikler, optik aksamda kaymalar ve elektronik aksamlardaki düzensizlikler veya sistemin kilitlenmesi gibi problemlerle karşılaşılabilir. Ayrıca kullanılan argon gazının kalitesi de çok önemlidir. Düşük kalitedeki argon gazının kullanımında plazma oluşumu zor olur veya hiç oluşmaz (Kacar ve İnal, 2008).

ICP' deki girişimler diğer enstrümantel cihazlara kıyasla yok denecek kadar azdır. ICP tekniğindeki bazı temel girişimler şunlardır;

Ortam girişimi: Numunedeki katı miktarı, yüzey gerilimi ve viskozite numune giriş sisteminin etkinliğini yakından etkiler. Numune ve standart çözeltiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirici alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde farklılıklar meydana getirebilir. Ortam girişimleri; ortam benzetilmesi, iç standart veya standart ekleme metotlarının kullanımıyla giderilebilir (Daşdemir, 2008; Keleşoğlu, 2011).

Kimyasal girişimler: Plazmanın yüksek sıcaklıkta olmasından dolayı kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık (10000K), birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için yeterlidir (Daşdemir, 2008; Keleşoğlu, 2011).

Fiziksel girişim: Numune tüketimi, numune taşınma hızındaki değişimler ve damlacık oluşum işlemleri sebebiyle oluşur. Numune tüketim hızı çok düşük olduğundan ICP üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Numune akış hızı ise ICP de peristaltik pompa ile kontrol edildiğinden fiziksel girişimler en aza düşürülür. Numune alım hızı, numune viskozitesinden bağımsız hale gelir (Daşdemir, 2008; Keleşoğlu, 2011).

İyonlaşma girişimleri: Numune içerisindeki analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve tayin edilecek türlerin atom veya iyon derişimlerinin değışmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının elektronca zengin olması yüksek sıcaklık ortamının iyonlaşma etkisini tamponlar ve ICP de oluşan iyonlaşma oranının sabit kalmasını sağlar (Daşdemir, 2008; Keleşoğlu, 2011).

Zemin değer ve spektral girişimler: Zemin değer girişimleri; uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yaymasından kaynaklanır. Spektral girişimler ise, numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşur. Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltilmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılmasıyla en aza indirgenebilir (Daşdemir, 2008; Keleşoğlu, 2011).

1.10. Numune Parçalama Yöntemleri

1.10.1. İnorganik Asitlerle Parçalama

Bu yöntem aynı zamanda yaş kül etme yöntemi olarak da adlandırılabilir. Bunun nedeni sıvı reaktiflerin kullanılıyor olmasıdır. Yaş kül etme yönteminde organik numuneler HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 gibi asitlerle ayrı olarak parçalanacağı gibi bu asitlerin karışımı yükseltgen reaktiflerle parçalanması da söz konusudur. Bir ısıtıcı yardımıyla numunenin asitteki süspansiyonu katı faz kayboluncaya kadar ısıtılır. Parçalanma sıcaklığı asitin kaynama noktasıdır (Nakışçı, 2003).

1.10.1.1. Hidroklorik asit

Bu asitin yüksek konsantrasyonları organik maddelerin parçalanmasında sınırlı olarak uygulanabilmesine karşın inorganik maddeler için ideal bir çözücüdür. Bu asit aynı zamanda bazı iyonları indirgemek için de kullanılır.

1.10.1.2. Nitrik asit

Nitrik asit ile parçalama organik numunelerin eser element içeriklerinin tayininden önce yaygın olarak kullanılır. Bu asit çözünürleştirme işlemi için tek başına kullanıldığı gibi diğer asitlerle karışım oluşturarak da kullanılabilir.

1.10.1.3. Perklorik asit

Çok etkin bir yükseltgen maddedir. Derişik perklorik asitin sıcak çözeltilisinin organik asitlerle veya kolay yükseltgenen inorganik maddelerle teması halinde patlayıcı özelliği olması nedeni ile özel yapım çeker ocakta hazırlanmalıdır.

1.10.1.4. Sülfürik asit

Sıcak derişik sülfürik asitte çok sayıda madde yükseltgenerek parçalanabilmektedir. Bunun nedeni sülfürik asitin sahip olduğu yüksek kaynama noktasıdır.

1.10.1.5. Hidroflorik asit

Hidroflorik asit silikat bileşiklerinin parçalanmasında çok kullanışlı olmasına rağmen parçalanma sonrasında ortamda kalan fazla hidroflorik asitin uzaklaştırılması uzun zaman alan ve oldukça zahmetli olan bir iştir. Ortamda kalan aşırı hidroflorik asit H_2SO_4 ve $HClO_4$ ile uçurular. Ayrıca hidroflorik asit toksik özellikte olduğu için bu işlemler çeker ocakta yapılmalıdır.

1.10.1.6. Yükseltgen karışımlar

Numune çözme işlemlerini daha hızlı hale getirebilmek için bazı asitlerin karışımları hazırlanabilir veya kuvvetli aside yükseltgen maddeler ilave edilebilir.

Örneğin çok iyi bir çözücü olan kral suyu 3 hacim hidroklorik asit ile 1 hacim nitrik asitin karıştırılması ile elde edilir. Brom veya hidrojen peroksidin asitlere eklenmesi de organik maddelerin yükseltgenmesini hızlandırarak çözücü etkiyi artırır. Bu şekilde hazırlanacak çözeltilerin bir başka yararı da tek başınayken patlama tehlikesi olan asitlerin bu özelliğinin azaltılabilesidir.

H_2SO_4 ve $HClO_4$ ile uçurular. Ayrıca hidroflorik asit toksik özellikte olduğu için bu işlemler çeker ocakta yapılmalıdır.

1.10.2. Yakma Yöntemleri

1.10.2.1. Kuru kül etme

Organik maddelerin parçalanması işleminde kullanılan en basit ve yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Tayin edilecek elementi içeren numune bir kapsül ya da kroze içine konularak kül fırınında yakılır. Yapıda bulunan bütün karbonlu maddeler karbondioksite yükseltgeninceye kadar ısıtma işlemi sürdürülür.

Bu yöntem basit olmasına rağmen çok hassas değildir. Uçucu olmayan bileşikler katı halde kalır ve hesaplamalarda hatalara neden olur. Bunun yanında uçucu bileşik oluşması durumunda da sorunlar çıkabilir. Bu da analizi yapılacak elementinde diğer uçucu bileşenlerle beraber buharlaşma tehlikesidir.

1.10.2.2. Eritiş ile parçalama

Eritiş hazırlamak suretiyle birçok inorganik maddenin parçalanması mümkündür. Bazı mineral alaşımları, silikatlar ve birkaç demir alaşımı sıvı reaktiflerden yavaş etkilendiği için bu maddeleri çözebilmek için eritiş maddelerine ihtiyaç vardır. Eritiş maddesi bir alkali metal tuzu ile karıştırılır. Sonra bu karışım suda çözülür. Örneğin CaCO_3 ve NH_4Cl karışımı ısıtıldığında, CaO ve CaCl_2 oluşur; bunlar silikatları parçalayabilirler. Yüksek sıcaklıkta hazırlandıklarından ve konsantrasyonları büyük olduğundan dolayı eritişler birçok maddeyi parçalama özelliğine sahiptir.

Eritiş kullanımı genelde bir yaş çözme işleminden sonra olur. Yani öncelikle numune bir sıvı reaktifle muamele edilerek numunenin çözülmesi sağlanır. Sonra çözünmeden kalan kalıntı süzülerek ayrılır. Nihayetinde bu katı ile bir eritiş maddesi muamele edilir. Karışım soğutulduktan sonra eriyik çözülür ve numunenin esas çözeltisiyle birleştirilir.

1.10.2.3. Mikrodalga ile parçalama

Mikrodalga ile parçalama metodu diğer metotlara göre daha yeni bir metottur. Mikrodalga ile parçalama metoduyla hem organik hem de inorganik maddeler parçalanabilir. Bu parçalama işlemi istersek açık kapta istersek kapalı kapta yapabiliriz. Tabi yüksek basınç ve sıcaklık elde edilmesi bakımından kapalı kaplar tercih edilir.

Kapalı kapların yüksek basınç ve sıcaklık sağlaması dışındaki bir avantajı da buharlaşma kayıplarının önüne geçilebilmesidir. Burada az miktarda kullanılan reaktif parçalama için yeterli olacaktır. Böylece reaktiften gelen kirlenmelerinde önüne geçilebilecektir.

Ayrıca böyle bir analiz kolaylıkla otomatik hale getirilerek, zamandan tasarruf sağlanabilir.

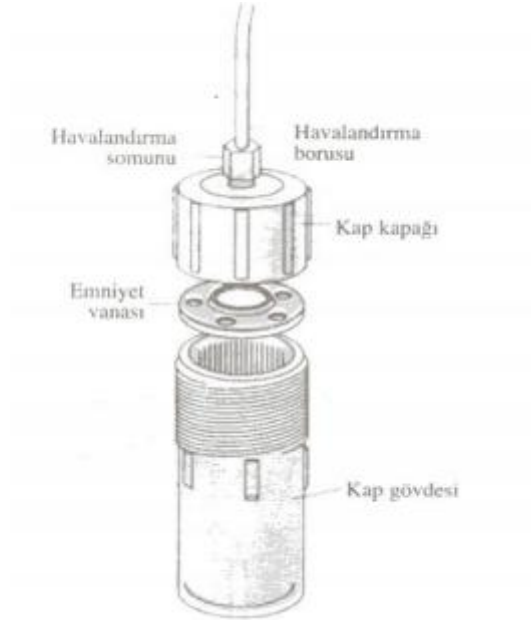
Mikrodalga ile parçalama metodu son derece hızlı yapılabilen bir metottur. Diğer metotlarla saatler süren bir parçalama işlemi bu metotla beş on dakika sürer. Bu mikrodalga ile parçalama işleminin diğer metotlara karşı bir üstünlüğüdür. Bu üstünlüğü sağlayan, enerjinin çözelti moleküllerine diğer metotlardan farklı olan bir mekanizma üzerinden aktarılmasıdır. Bu da mikrodalgada kap hiç ısıtılmadan enerji aktarımı yapılabilirken diğerlerinde bir ısı iletiminin sağlanması için beklenmesi zorunluluğundan olur.

1.10.2.3.1. Mikrodalga fırınlar

Mikrodalga fırınlar kuvars yalıtkan maddesi ile çevrelenmiş silisyum karbürden yapılmış küçük bir odadan oluşur. Mikrodalga bu odaya odaklandığı zaman sıcaklık hemen 1000 °C ye kadar yükselir. Mikrodalga fırınlar büyük miktarlarda organik madde içeren numunelerin parçalanması ve eritişlerin hazırlanması için geliştirilmiştir. Bu fırınlar normal fırınlara göre daha kısa süre çalıştırılır. Ayrıca mikrodalga fırınların bir avantajı da fırını kullanırken yüksek sıcaklığa maruz kalmamamızdır. Yalnız mikrodalga fırınların tek dezavantajı kroze konan yerin hacminin diğer fırınlara nazaran daha küçük olmasıdır.

1.10.2.3.2. Orta basınçta çalışan mikrodalga kapları

Orta basınçlı bir kapta Basıncın çok yüksek olduğu durumlarda güvenlik vanası açılır ve sonra tekrar kapanır. Böylelikle olası bir tehlikeyi önlemiş oluruz (Şekil 1.13).

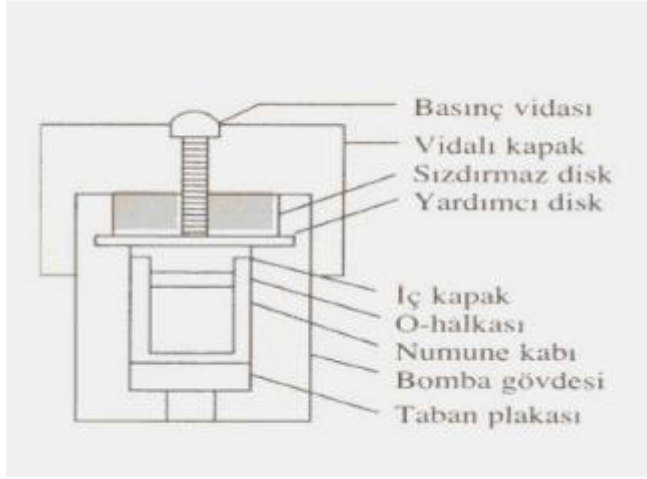


Şekil 1.12. Orta basınçlı mikrodalga kabı

Bu kaplar genellikle teflondan yapılıdır. Bunların kullanılmasının sebebi teflon benzeri maddelerin mikrodalga ışınlarını geçirgen ve düşük kayıplı maddeler olmalarıdır. Aynı zamanda bu malzemeler ısıya ve asitlere karşı dirençlidir. Teflon 300 °C erime noktasına sahip olan ve parçalanma esnasında asitlerden etkilenmeyen bir maddedir. Teflon yerine bazen kuvars veya borosilikat cam kaplar da kullanılabilir. Ancak bu kapların kullanılması durumunda unutulmaması gereken bir nokta vardır ki; bu da bu maddelerin hidroflorik asitten etkilenip analizde hatalara yol açabilme ihtimalidir.

1.10.2.3.3. Yüksek basınçta çalışan mikrodalga kapları

Mikrodalga bombası olarak da adlandırılan yüksek basınçlı mikrodalga kapları orta basınçla çalışan mikrodalga kaplarından daha yüksek basınçta çalışılmak üzere tasarlanmıştır. Mikrodalga bombasının gövdesi bir polimerik malzemeden üretilmiştir. Parçalama, bomba gövdesi içinde desteklenen bir kap içerisinde yapılır. Bu kapta da basınç fazlalığında açılmak üzere yapılmış bir o-halkası bulunur.

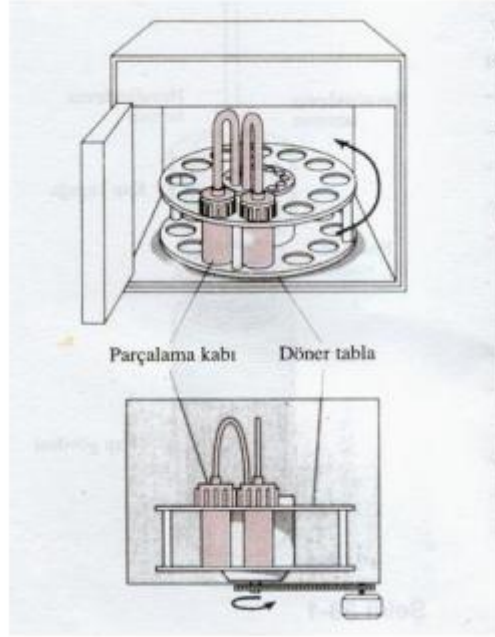


Şekil 1.13. Yüksek basınçlı mikrodalga kabı

Mikrodalga bombasının üstünlüğü; orta basınçlı kapta tamamen çözünmeyen yüksek refrakter maddeleri çözebilmesidir.

1.10.2.3.4. Mikrodalga etüvleri

Mikrodalga etüvü orta basınçlı 12 mikrodalga kabından oluşmaktadır. Bu 12 kabın aynı anda ısıtılmasını sağlayan bir sistem vardır. Bu kaplar sürekli 360° açıyla dönen bir tabla üzerine yerleştirilmiştir. Böylelikle her kabın ortalama aynı enerjiye sahip olması sağlanmıştır. Böyle bir sistemle parçalama işleminde avantaj sağlanmıştır (Nakişçi, 2003).



Şekil 1.14. Mikrodalga etüvü

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Mendil ve grubu Türkiyede üretilen yağlardaki metal miktarlarını belirlemeyi amaçlamışlardır. Yağ örnekleri HNO_3 ve H_2O_2 varlığında mikrodalga işlemi ile bozundurulduktan sonra metal miktarları GF-AAS ile tayin edilmiştir (Mendil vd., 2008) Ansari ve arkadaşları mikrodalga ile bozundurdıkları yağ numunesinde Zn(II) miktarının belirlenmesi için FAAS kullanmışlardır. Cd ve Pb miktarlarının belirlenmesinde ise ET-AAS kullanılmıştır. 16 farklı yağın kullanıldığı araştırmada yağ numuneleri mikrodalga bozundurma yöntemi ile bozundurulmuştur. Bozundurma için mikrodalga bozundurma tekniğinin kullanılması numunelerin analize hazırlanma süresini kısaltmıştır. Çalışma sonucunda sınıflandırma işlemi tamamlandığında tüm yağların Zn içerdiği, ayrıca bazı türlerden elde edilen yağlarda ise yağın kalitesini ve insan sağlığını olumsuz etkileyen Cd ve Pb tespit edilmiştir (Ansari vd., 2008).

Benincasa ve arkadaşları, İtalyan zeytinyağlarındaki eser element miktarlarını ve içerdikleri metal miktarlarına göre yetiştikleri coğrafi bölgelere göre yağların sınıflandırılması amacıyla yaptıkları çalışmada, metal tayini için ICP-MS kullanmışlardır. Be, Mg, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Se, Sr, Y, Cd, Sb, Sm, Eu, Gd eser metallerinin miktarlarının belirlendiği çalışmada yağ numunelerinin bozundurulması amacıyla mikrodalga bozundurma tekniği kullanılmıştır (Benincase vd., 2007).

Allen ve grubunun yaptığı benzer çalışmada yenilebilir yağlardaki Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) miktarı ICP-AES ve GF-AAS ile belirlenmiştir. İki yöntemle elde edilen geri kazanım sonuçları karşılaştırıldığında elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür (Allen vd., 1998).

Soares ve grubunun yaptığı çalışmada, zeytin meyvesindeki bakır ve diğer eser metal miktarlarının belirlenmesi amacıyla ET-AAS kullanılmış ve metot valide edilmiştir. Söz konusu çalışmada bakırdan başka Al(III), Cr(II), Fe(III), Pb(II) ve Ni(II) çalışılmıştır. Kuru zeytin numunelerinin bozundurulması amacıyla, teflon kaplarda üzerine asit eklenmiş zeytin örnekleri sıcaklığın kontrol edilebildiği bir fırında 90 °C de 17 saat süre ile bozundurulmuştur. Geliştirilen metodun kesinliğini göstermek için standart katma metodu uygulanmış ve geri kazanım testleri % 90'ın üzerinde sonuçlar vermiştir (Soares vd., 2006).

Benzer bir çalışma Karadjova ve grubu tarafında yapılmıştır. Bu çalışmada zeytinyağındaki krom, alüminyum, çinko, nikel, demir, bakır, mangan, kadmiyum ve kurşun metallerinin miktarlarının belirlenmesi amacıyla ET-AAS kullanılmıştır. Burada yağ numuesi bozundurulmadan 1,4-dioksan ile seyreltilmiş ve ortam düzenleyici olarak N, N-Hekzametilenditiyokarbamik asit ve hegzameten amonyum tuzu (HMDC-HMA) eklenerek direk olarak cihaza enjekte edilmiştir (Karadjovaa vd., 1998).

Yenilebilir yağlardaki arsenik miktarının belirlenmesi amacıyla Chen ve grubunun yaptığı çalışmada atomik floresans spektrometresi kullanılmıştır. Hurma ve zeytinyağının kullanıldığı çalışmada, numunelerin bozundurulması amacıyla mikrodalga bozundurma tekniği kullanılmıştır (Chen vd., 2001).

Pera ve çalışma grubu yine benzer olarak zeytinyağındaki Cd, Cu, Pb ve Zn miktarlarının tayini için potansiyometrik sıyırma voltammetrisi (dPSA) kullanmışlardır (Pera vd., 2002).

Welna ve grubunun ceviz yağı üzerine yaptığı çalışmada As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Zn gibi eser elementlerin tayini ICP-OES ile yapılmıştır. As, Hg ve Se elementlerinin tayini için hidrür oluşturma tekniği kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yağlarda bulunması gereken metal miktarları ile karşılaştırılmıştır. Çözücü ekstraksiyonu ile deriştirme işlemi yapılmış ve çözücü olarak kloroform-metanol karışımı ve petrol eteri olmak üzere iki farklı çözücü kullanılmıştır (Welna vd., 2008).

Dugo ve arkadaşları, zeytinyağında inorganik anyonların tayininde iyon değişim kromatografisini kullanmışlardır. İnorganik anyonlar yağ matrisinden sıcak ultrasonik banyoda karbonat/bikarbonat tamponu kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Sonuçlar elde edildiğinde, bütün zeytin meyvesi kullanılarak sıkılan zeytinyağının, taşa ezilerek elde edilen zeytinyağına göre daha fazla anyon içerdiği bulunmuştur (Dugo vd., 2007).

Jacob ve Klevay yenilebilir yağ ve margarinlerdeki bakır ve çinko miktarının belirlenmesi için yaptıkları çalışmada, bu metalleri asit ekstraksiyonu ile çözelti fazına almayı denemişlerdir. Söz konusu metaller için, geri kazanım oranları %90 civarında bulunmuştur. Ancak numunenin FAAS ile tayininden önce analize hazırlanmasında kullanılan asit ekstraksiyonunun 4 saat gibi uzun bir zaman

diliminde gerçekleşmesi seri analizler için dezavantaj oluşturmaktadır (Jacob vd., 1975).

Angioni ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Sızma zeytinyağlarında; hasat zamanının Cu, Cd, Pb, Zn miktarına etkisi araştırılmış ve zeytinyağı örneğinde metaller ICP-OES ile tayin edilmiştir. Sonuç olarak birinci ve ikinci hasat zamanında çinko miktarı büyük değişkenlik göstermiştir (Angioni vd., 1995).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Numune Alınacak Yerlerin Tespiti ve Numunelerin Alınması

Çeşit ve yöre olarak farklılıkları gözlemek için 4 farklı bölge seçilmiştir. Bunlar: Aydın Yöresi, Milas-Çomakdağ Yöresi, Milas-Selimiye Yöresi ve Muğla-Yatağan Yöresidir.

Olgunlaşmamış (Yeşil) zeytin örneklerinin alınması: 4 farklı bölgeden, zeytin meyvesinin yeterince irileştiği ancak henüz siyahlanmadığı dönemde yeşil zeytinlerden, örnek alma yöntemlerine uygun olarak (ağacın her tarafından olacak şekilde) örnekler elle toplanmış, etiketlenmiş ve cam kavonozlara konularak laboratuara getirilmiştir. Tüm zeytin örneklerinde, yaklaşık birer kg örnek alınmıştır.

Olgunlaşmış (siyah) zeytin örneklerinin alınması: Yeşil zeytin örneklerinin alınımından yaklaşık 2 ay sonra, zeytin meyveleri yeterince siyahlandıktan sonra aynı zeytin ağaçlarından, örnek alma yöntemlerine uygun olarak (ağacın her tarafından olacak şekilde) örnekler elle toplanmış, etiketlenmiş ve cam kavonozlara konularak laboratuara getirilmiştir. Tüm zeytin örneklerinde, yaklaşık birer kg örnek alınmıştır.

Yaprak numunesinin alınması: Olgunlaşmış (siyah) zeytin örneklerinin alındığı sırada aynı ağaçlardan, dalında ve yere düşmüş yapraklardan örnekler alınmıştır. Yerden ve dalından, yaklaşık 100'er adet zeytin yaprağı etiketlenmiş, delikli poşetlere konularak laboratuvara getirilmiş ve etüvde kurutulduktan sonra analiz için saklanmıştır.



Şekil 3.1 Yatağan yöresinden numune alınan zeytin bahçesi

Toprak numunelerinin alınması: Yeşil ve siyah zeytin örneklerinin alındığı ağaçların altından, gövdeden yaklaşık 1-2 metre uzaktan, toprak yüzeyinin yaklaşık 10 cm altından kürek ve çapa yardımıyla numuneler alınmıştır. Yaklaşık 0,5 kg ağırlığındaki toprak örnekleri etiketlenmiş, poşetlere konmuş, laboratuvara getirildikten sonra etüvde kututulmuş ve analizlenmek üzere saklanmıştır.



Şekil 3.2: Selimiye yöresinden numune alınan zeytin bahçesi

Karasu örneklerinin alınması: Deneyde kullanılan zeytin karasuyu örnekleri, Çomakdağ Yöresinin zeytinlerinin yağının çıkarıldığı fabrikadan ve Yatağan yöresinin zeytinlerinin yağının çıkarıldığı fabrikadan alınmıştır. Her fabrikadan yaklaşık 2.5 litre karasu örneği alınmış, etiketlenmiş ve laboratuvara getirilerek +4 °C de buzdolabında saklanmıştır.



Şekil 3.3: Aydın yöresinden numune alınan zeytin bahçesi

Çizelge 3.1. Numuneler ve alındığı bölgeler

Örnek No	Numunenin alındığı konum	Bölge	Mevsim
1	Siyah zeytin	Milas- Çomakdağ	Hasat sırası (Siyah zeytin)
3	Toprak		
4	Yaprak		
6	Karasu		
7	Siyah zeytin	Yatağan	
9	Toprak		
10	Yaprak		
12	Karasu		
13	Siyah zeytin çekirdeği	Aydın	
14	Siyah zeytin		
15	Toprak		
16	Yaprak		
18	Siyah zeytin	Milas- Selimiye	
20	Toprak		
21	Yaprak		
23	Yeşil zeytin	Milas- Çomakdağ	Hasat öncesi (yeşil zeytin)
24	Yaprak		
26	Yeşil zeytin çekirdeği		
27	Yeşil zeytin	Yatağan	
28	Yaprak		
30	Yeşil zeytin		
32	Toprak	Aydın	
33	Yaprak		
35	Yeşil zeytin çekirdeği		
36	Yeşil zeytin		
37	Yaprak	Milas- Selimiye	
39	Siyah zeytin	Milas- Çomakdağ	Memecik
41	Siyah zeytin	Milas- Selimiye	
42	Siyah zeytin	Milas- Çomakdağ	Delice
43	Siyah zeytin	Milas- Selimiye	
45	Siyah zeytin	Milas- Çomakdağ	Çelebi
46	Yaprak		
47	Siyah zeytin	Milas- Selimiye	
48	Yaprak		
49	Siyah zeytin	Aydın	Gemlik
50	Yaprak		
51	Siyah zeytin	Milas- Çomakdağ	
52	Yaprak		
55	Siyah zeytin	Milas- Selimiye	
56	Yaprak		

57	Siyah zeytin	Aydın	Delice
58	Yaprak		
59	Siyah zeytin	Yatağan	
60	Yaprak		

3.2. Deneyleerde Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada çalışılan tüm metal iyonlarının analizleri, Adnan Menderes üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan Teledyne leeman Labs Prism Model indüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon spektrometresini (ICP OES) de gerçekleştirilmiştir. Örneklerin çözünürleştirilmesi Cem Mars Zpres Mikrodalga çözünürleştirme cihazında gerçekleştirilmiştir. ICP-OES cihazının çalışma koşulları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. ICP-OES çalışma koşulları

ICP-OES	Teledyne Leeman Labs Prism Model aksiyal görüş ICP-OES
Monokromatör	Eşel spektrometre (200 nm’de 0.008 nm çözünürlük)
Dedektör	C-PAD dedektör
Sisleştirici	Eş merkezli
RF jeneratörü	40 MHz
RF gücü	1.0 kW
Plazma gaz akışı	19 L/min
Yardımcı gaz akışı	0.3 L/min
Nebulizör akış basıncı	50 psi
Pompa hızı	1.4 mL/min
Dalga boyu	Cu: 324.754 nm, Zn: 206,200 nm, Cd: 214.441 nm, Co: 228.615 nm, Pb: 220.353 nm, Ni: 231.604 nm

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddelerin tümü analitik saflıktadır ve kullanılan kimyasal maddeler ve sağlandığı firma detaylı olarak Çizelge 3.3 ’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal maddenin adı	Firma
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Merck
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Merck
Cd metali	Merck
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Merck
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Merck
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Merck
HNO_3	Merck

3.4. Deneylerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında Milipore marka saf su sistemiyle elde edilen ultra saf su kullanıldı. (18.2 M Ω /cm)

Stok Bakır (II) Çözeltisi, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$: 0.3802 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ saf suda çözüldü ve 10mL derişik HNO_3 eklendikten sonra saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

Stok Çinko (II) Çözeltisi, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$: 0.4548 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ saf suda çözüldü ve 10 mL derişik HNO_3 eklendikten sonra saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

Stok Kadmiyum (II) Çözeltisi, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$: 0.1000 g kadmiyum metali 4 mL derişik HNO_3 ' de çözüldü, 8 mL derişik HNO_3 eklendi ve saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

Stok Kobalt (II) Çözeltisi, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$: 0.4938 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ saf suda çözüldü ve 10 mL derişik HNO_3 eklendikten sonra saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

Stok Kurşun (II) Çözeltisi, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$: 0.1599 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ minimum miktardaki 1+1 HNO_3 'te çözüldü. 10 mL derişik HNO_3 eklendikten sonra saf su ile 1000 mL'ye seyreltildi.

Stok Nikel (II) Çözeltisi, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$: 0.4953 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ saf suda çözüldü ve 10 mL derişik HNO_3 eklendikten sonra saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

Fe, Cr, Mg, Ba, B ve Mn için 1000 µg/mL'lik standart çözeltiler kullanıldı.

3.5. ICP-OES ile Yapılan Tayinler

Krom, mangan, kobalt, bakır, nikel, kadmiyum, çinko, demir, kurşun, bor iyonlarının tayinleri ICP-OES cihazıyla analizlenmiştir. Çizelge 3.4'de ICP-OES ile yapılan analize ilişkin bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.4. ICP-OES cihazında analizlenen elementlerin kalibrasyon grafikleri bilgileri

Element	Çalışılan dalga boyu (nm)	Kalibrasyon grafiği R ² değeri
B	249.772	0,9991
Cd	214.441	0,9977
Zn	213.856	0,9999
Ni	231.604	0,9973
Pb	220.353	0,9982
Cu	324.754	0,9998
Co	228.615	0,9997
Mn	257.610	0,9895
Cr	206.149	0,9997
Fe	259.940	0,9996

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Zeytin ve zeytin ürünlerindeki metal dağılımı incelenirken başlıca 5 değişken dikkate alınmış ve aşağıdaki sorulara yanıt aranmıştır.

1. Olgunlaşma derecesine göre (siyah zeytin, yeşil zeytin): Olgunlaşmamış yeşil zeytindeki metal derişimi ile olgunlaşmış siyah zeytindeki metal derişimleri arasında bir ilişki var mıdır?

2. Numunelerin alındığı bölgelere göre (Milas - Çomakdağ, Milas - Selimiye, Yatağan ve Aydın Bölgeleri): Farklı coğrafi bölgelerde yetişen aynı türdeki zeytinlerdeki metal derişimleri arasında bir ilişki var mıdır?

3. Zeytin türlerine göre (Memecik, Delice, çebe ve Gemlik): Aynı bölgede yetişen farklı türlerdeki olgunlaşmış siyah zeytinlerin metal derişimleri arasında bir farklılık var mıdır?

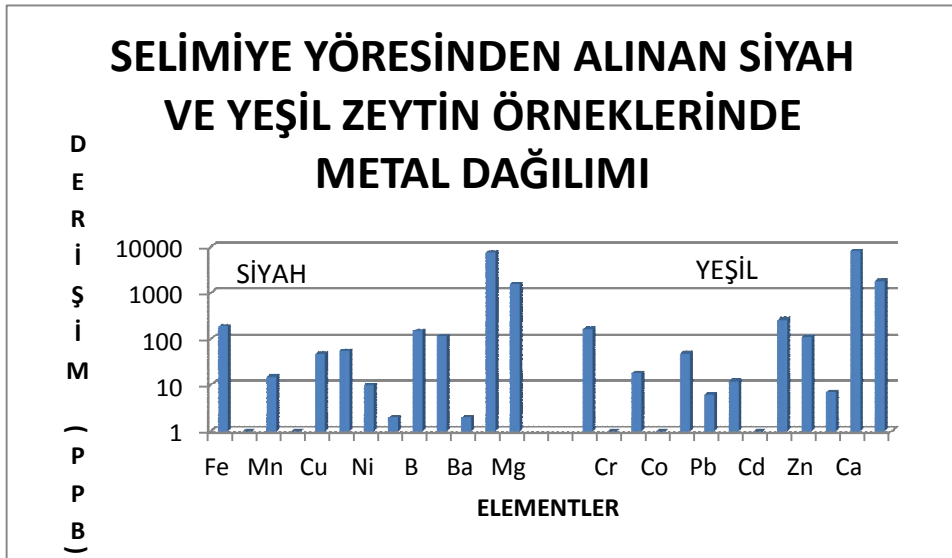
4. Alınan örneğin konumuna göre (siyah zeytin, yeşil zeytin, zeytin yaprağı, zeytin toprağı, zeytin karasuyu ve zeytin çekirdeğı): Olgunlaşmış siyah zeytin ve olgunlaşmamış yeşil zeytin meyvelerinin içerdiği metal derişimi ile aynı bölgede ve aynı türdeki zeytin ağaçlarının yapraklarındaki metal derişimleri arasında bir ilişki var mıdır. Benzer şekilde siyah zeytinin metal derişimleri ile o bölgenin toprağındaki metal derişimleri arasında bir ilişki var mıdır? Siyah zeytindeki metal derişimleri ile bu zeytinlerin çekirdeğindeki metal derişimleri arasında bir ilişki var mıdır? Siyah zeytindeki metal derişimleri ile bu zeytinlerin işlendiğı fabrika atığı karasudaki metal derişimleri arasında bir ilişki var mıdır?

4.1. Olgunlaşma Derecesine Göre Metal Dağılımı

Olgunlaşmamış (yeşil) zeytin ile olgunlaşmış (siyah) zeytindeki metal düzeyleri karşılaştırılmıştır. Bunun için her bölgeden aynı ağaçlardan yaklaşık 2 aylık aralarla 2 ayrı örnek alınmıştır. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'e bakıldığında tüm metaller için geçerli olmamakla birlikte genel olarak olgunlaşmış zeytinlerdeki metal düzeyinin olgunlaşmamış zeytinlerdekenden daha yüksek olduğu söylemek mümkündür.

Çizelge 4.1. Selimiye Yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri

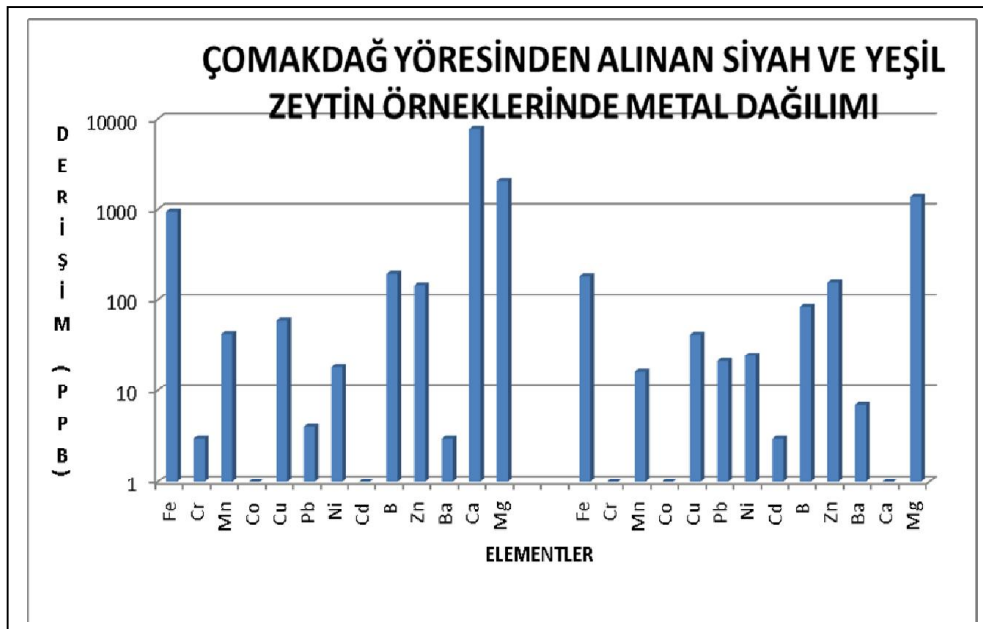
	ELEMENTLER	DERİŞİM	RSD		ELEMENTLER	DERİŞİM	RSD
Olgunlaşmış (Siyah) (18)	Fe	190	12,18	Olgunlaşmamış (yeşil) (36)	Fe	167	14,08
	Cr	0,89	271,34		Cr	0,00	0,00
	Mn	15	18,27		Mn	18	17,67
	Co	0	0,00		Co	0,00	0,00
	Cu	47	39,56		Cu	48	0,86
	Pb	54	287,97		Pb	6	518,83
	Ni	10	162,70		Ni	12	208,76
	Cd	2	184,35		Cd	1	169,35
	B	148	0,20		B	260	0,43
	Zn	114	0,98		Zn	110	14,56
	Ba	2	153,03		Ba	7	28,90
	Ca	7517	50,65		Ca	8069	26,95
	Mg	1523	0,92		Mg	1774	13,88



Şekil 4.1. Selimiye Yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri

Çizelge 4.2. Çomakdağ Yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri

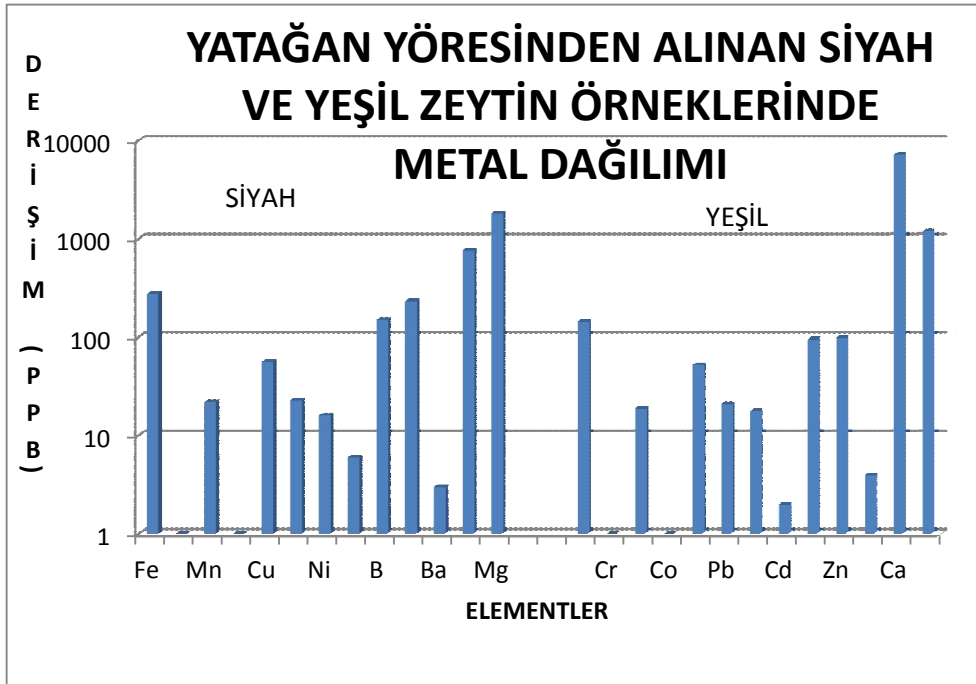
	ELEMENTLER	DERİŞİM	RSD		ELEMENTLER	DERİŞİM	RSD
Olgunlaşmış(Siyah) (1)	Fe	946	346,84	Olgunlaşmamış(yeşil) (23)	Fe	181	17,19
	Cr	3	397,38		Cr	0,71	533,34
	Mn	42	163,14		Mn	16	25,99
	Co	0	0,00		Co	0	0,00
	Cu	60	0,09		Cu	41	23,17
	Pb	4	1587,74		Pb	21	182,59
	Ni	18	30,67		Ni	24	24,56
	Cd	1	204,02		Cd	3	104,11
	B	192	28,42		B	84	0,80
	Zn	145	10,48		Zn	156	0,68
	Ba	3	331,83		Ba	7	12,34
	Ca	7837	26,08		Ca	0	46,03
	Mg	2084	32,13		Mg	1395	15,73



Şekil 4.2. Çomakdağ Yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri

Çizelge 4.3.Yatağan Yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri

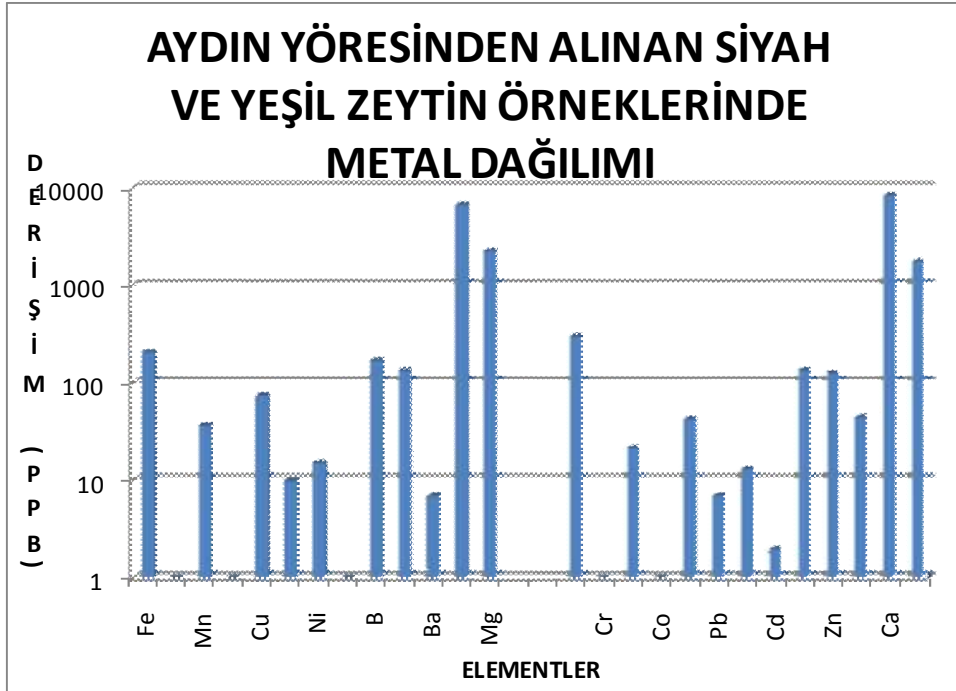
	ELEMENTLER	DERİŞİM	RSD		ELEMENTLER	DERİŞİM	RSD
Olgunlaşmış(Siyah) (7)	Fe	279	20,22	Olgunlaşmamış(yeşil) (27)	Fe	146	0,53
	Cr	0	0,00		Cr	0	0,00
	Mn	22	12,34		Mn	19	11,60
	Co	1	585,61		Co	0	0,00
	Cu	57	16,57		Cu	52	24,03
	Pb	23	97,18		Pb	21	174,66
	Ni	16	67,12		Ni	18	53,35
	Cd	6	17,07		Cd	2	232,39
	B	152	26,38		B	96	10,41
	Zn	234	20,52		Zn	99	0,71
	Ba	3	31,94		Ba	4	23,80
	Ca	767	76,10		Ca	7324	64,52
	Mg	1845	19,71		Mg	1200	11,00



Şekil 4.3. Yatağan Yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri

Çizelge 4.4. Aydın Yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri

	ELEMENTLER	DERİŞİM	RSD		ELEMENTLER	DERİŞİM	RSD
Olgunlaşmış(Siyah) (14)	Fe	208	13,29	Olgunlaşmamış(yeşil) (30)	Fe	296	11,59
	Cr	0	0,00		Cr	1	273,25
	Mn	37	0,85		Mn	22	0,67
	Co	0	0,00		Co	0	0,00
	Cu	75	11,59		Cu	43	12,09
	Pb	10	424,84		Pb	7	645,10
	Ni	15	22,55		Ni	13	88,68
	Cd	0,85	299,74		Cd	2	111,72
	B	170	0,99		B	134	0,55
	Zn	133	12,43		Zn	126	12,64
	Ba	7	18,53		Ba	45	0,86
	Ca	6817	39,24		Ca	8426	90,14
	Mg	2302	15,58		Mg	1783	20,05



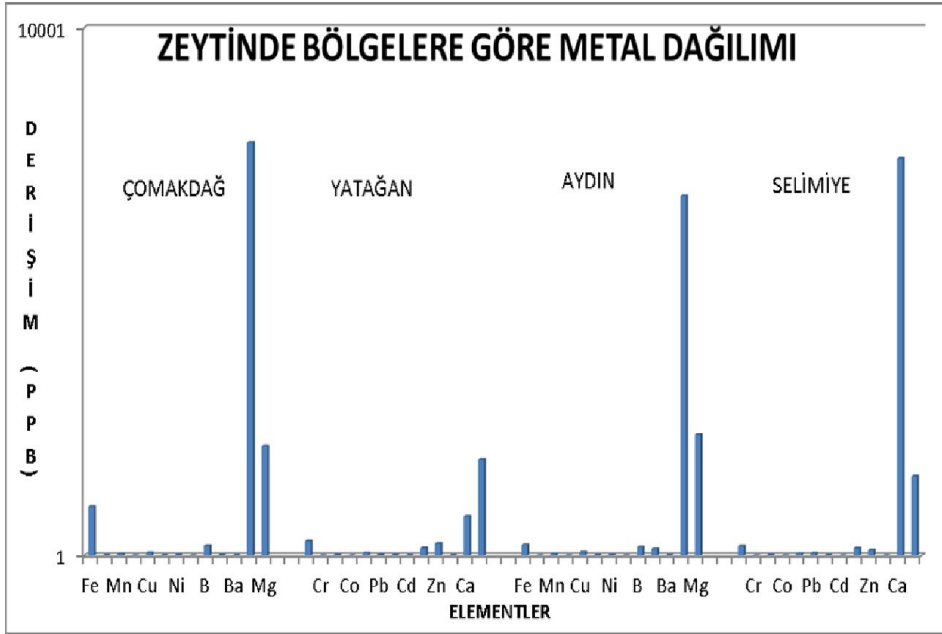
Şekil 4.4. Aydın Yöresinden olgunlaşmamış (yeşil) olgunlaşmış (siyah) meyve örneklerinde element derişimleri

4.2. Numunenin Alındığı Bölgelere Göre Metal Dağılımı

Çalışmada Milas-Çomakdağ, Milas-Selimiye, Muğla-Yatağan ve Aydın Bölgeleri olmak üzere 4 ayrı bölgedeki memecik türü olgunlaşmış siyah zeytin örnekleri toplanmıştır. Analiz sonunda elde edilen değerler Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2 de verilmiştir. Çizelge ve grafikler incelendiğinde Çomakdağ yöresinde demir değeri diğer bölgelere göre en yüksek iken çinko değeri ise en düşüktür. Diğer metallerin dağılımında çok önemli bir farklılık görülmemektedir.

Çizelge 4.5. Milas-Çomakdağ, Milas-Selimiye, Muğla-Yatağan ve Aydın Bölgelerinden dalından alınan meyve örneklerinde metal dağılımı

	ELEMENT	DERİŞİM	RSD		ELEMENT	DERİŞİM	RSD
Çomakdağ (1)	Fe	946	346,84	Yatağan (7)	Fe	279	20,22
	Cr	3	397,38		Cr	0	0,00
	Mn	42	163,14		Mn	22	12,34
	Co	0	0,00		Co	1	585,61
	Cu	60	0,09		Cu	57	16,57
	Pb	4	1587,74		Pb	23	97,18
	Ni	18	30,67		Ni	16	67,12
	Cd	1	204,02		Cd	6	17,07
	B	192	28,42		B	152	26,38
	Zn	14	10,48		Zn	234	20,52
	Ba	3	331,83		Ba	3	31,94
	Ca	7837	26,08		Ca	767	76,10
	Mg	2084	32,13		Mg	1845	19,71
Aydın (14)	Fe	208	13,29	Selimiye (18)	Fe	190	12,18
	Cr	0	0,00		Cr	0,8967	271,34
	Mn	37	0,85		Mn	15	18,27
	Co	0	0,00		Co	0	0,00
	Cu	75	11,59		Cu	47	39,56
	Pb	10	424,84		Pb	54	287,97
	Ni	15	22,55		Ni	10	162,70
	Cd	0,8515	299,74		Cd	2	184,35
	B	170	0,99		B	148	0,20
	Zn	133	12,43		Zn	114	0,98
	Ba	7	18,53		Ba	2	153,03
	Ca	6817	39,24		Ca	7517	50,65
	Mg	2302	15,58		Mg	1523	0,92



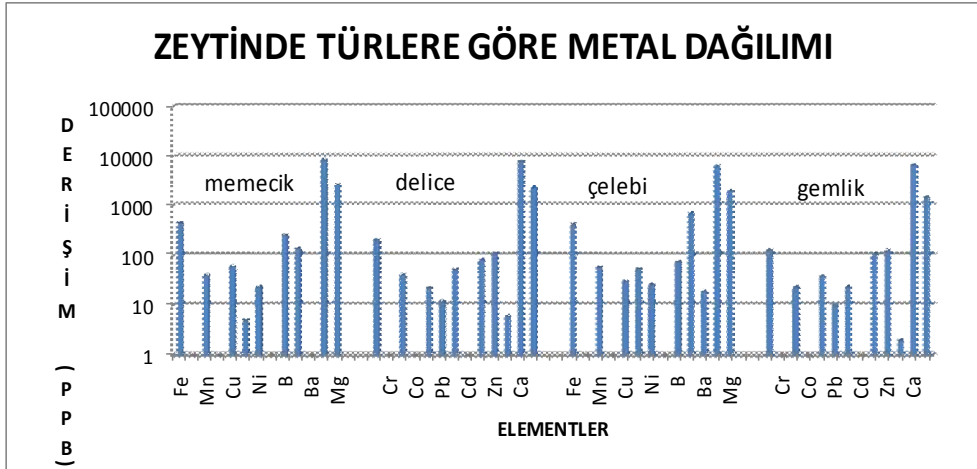
Şekil 4.5. Milas-Çomakdağ, Milas-Selimiye, Muğla-Yatağan ve Aydın Bölgelerinden dalından alınan meyve örneklerinde metal dağılımı

4.3. Zeytin Türlerine Göre Metal Dağılımı

Çalışmada Çomakdağ yöresinden memecik, delice, çeledi, gemlik türü zeytin örnekleri alınmıştır. Analiz sonunda elde edilen değerler çizelge 4.6 ve şekil 4.6 da verilmiştir. Çizelge ve grafikler incelendiğinde Memecik türünde demir ve kalsiyum değeri diğer bölgelere göre en yüksek iken baryum değeri ise en düşüktür. Gemlik türünde demir değeri en düşüktür. Diğer metallerin dağılımında çok önemli bir farklılık görülmemektedir.

Çizelge 4.6. Çomakdağ Yöresinden memecik, delice, çeledi, gemlik türlerinde metal dağılımı

	ELEMENT	DERİŞİM	RSD		ELEMENT	DERİŞİM	RSD
Memecik (39)	Fe	457	0,67	Çeledi (45)	Fe	433	0,57
	Cr	0	0,00		Cr	0	0,00
	Mn	39	14,64		Mn	60	0,46
	Co	0,38	1340,07		Co	0	0,00
	Cu	62	11,53		Cu	30	13,98
	Pb	5	401,52		Pb	55	66,67
	Ni	23	50,25		Ni	26	32,61
	Cd	1	77,65		Cd	1	172,81
	B	262	13,00		B	77	0,25
	Zn	141	0,29		Zn	704	0,37
	Ba	0	0,00		Ba	19	12,09
	Ca	8914	56,37		Ca	6829	41,14
	Mg	2737	20,49		Mg	2043	20,34
Delice (42)	Fe	213	11,87	Gemlik (51)	Fe	133	16,02
	Cr	0	0,00		Cr	0,37	1473,46
	Mn	40	0,86		Mn	23	11,82
	Co	0	0,00		Co	0	0,00
	Cu	22	27,51		Cu	38	23,80
	Pb	12	290,25		Pb	10	457,55
	Ni	53	11,22		Ni	23	57,01
	Cd	0,85	327,07		Cd	0,78	165,42
	B	84	10,14		B	111	0,74
	Zn	113	0,46		Zn	126	0,50
	Ba	6	32,39		Ba	2	239,97
	Ca	8308	30,84		Ca	7100	29,55
	Mg	2345	0,39		Mg	1530	11,11



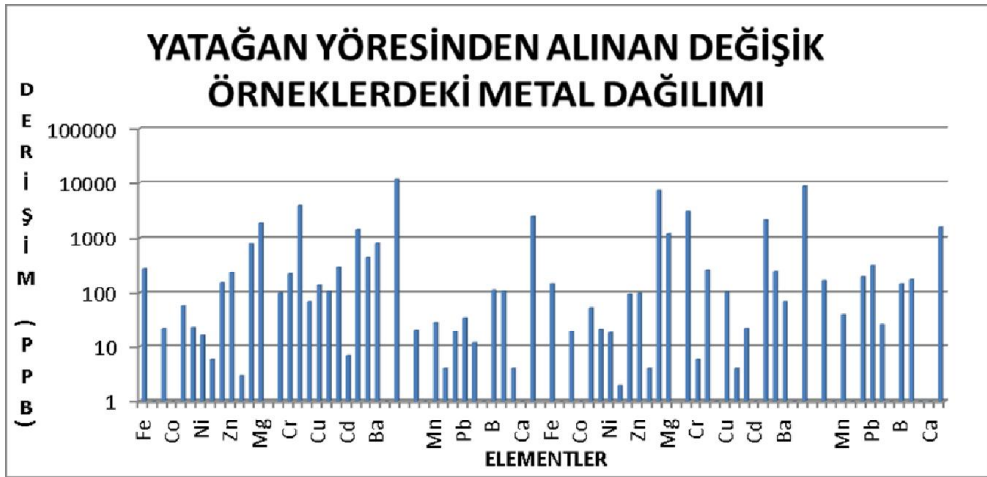
Şekil 4.6. Çomakdağ Yöresinden memecik, delice, çelebi, gemlik türlerinde metal dağılımı

4.4. Alınan Numunenin Konumuna Göre

Çalışmada Yatağan yöresinden siyah zeytin (hasat zamanı) yeşil zeytin (hasat öncesi), toprak, yaprak, karasu ve zeytin çekirdeği örnekleri alınmıştır. Analiz sonunda elde edilen değerler Çizelge 4.7 ve Şekil 4.7 da verilmiştir. Çizelge ve grafikler incelendiğinde en yüksek demir değerinin toprakta en düşük demir değerinin ise zeytin karasu örneğinde olduğu görülmektedir. Diğer metallerin dağılımında çok önemli bir farklılık görülmemektedir.

Çizelge 4.7. Yatağan yöresinden alınan değişik örneklerdeki metal dağılımları

	ELEMENT	DERİŞİM	RSD		ELEMENT	DERİŞİM	RSD
Siyah Zeytin (7)	Fe	279	20,22	Yeşil Zeytin (27)	Fe	146	0,53
	Cr	0	0,00		Cr	0	0,00
	Mn	22	12,34		Mn	19	11,60
	Co	1	585,61		Co	0	0,00
	Cu	57	16,57		Cu	52	24,03
	Pb	23	97,18		Pb	21	174,66
	Ni	16	67,12		Ni	18	53,35
	Cd	6	17,07		Cd	2	232,39
	B	152	26,38		B	96	10,41
	Zn	234	20,52		Zn	99	0,71
	Ba	3	31,94		Ba	4	23,80
	Ca	767	76,10		Ca	7324	64,52
	Mg	1845	19,71		Mg	1200	10,95
Toprak (9)	Fe	10063	0,91	Yaprak (10)	Fe	3087	12,04
	Cr	219	12,26		Cr	6	69,60
	Mn	3929	12,15		Mn	264	10,97
	Co	70	18,51		Co	0,231	3348,87
	Cu	137	16,22		Cu	104	14,25
	Pb	107	58,33		Pb	4	1386,69
	Ni	296	13,09		Ni	22	71,99
	Cd	7	25,78		Cd	1	431,16
	B	1432	13,18		B	2122	13,91
	Zn	444	12,50		Zn	248	0,94
	Ba	782	0,86		Ba	70	12,21
	Ca	0	0,00		Ca	0	103,79
	Mg	11907	12,94		Mg	8684	25,64
Karasu (12)	Fe	20	14,36	Zeytin Çekirdeği (13)	Fe	167	25,32
	Cr	0	0,00		Cr	0	0,00
	Mn	28	0,36		Mn	39	15,61
	Co	4	93,47		Co	0	0,00
	Cu	19	52,74		Cu	194	20,65
	Pb	34	20,83		Pb	317	0,55
	Ni	12	32,43		Ni	26	31,75
	Cd	1	219,02		Cd	1	136,43
	B	112	16,36		B	146	22,54
	Zn	108	11,95		Zn	173	17,54
	Ba	4	15,77		Ba	1	139,60
	Ca	0	33,89		Ca	0	39,81
	Mg	2446	18,11		Mg	1565	23,02

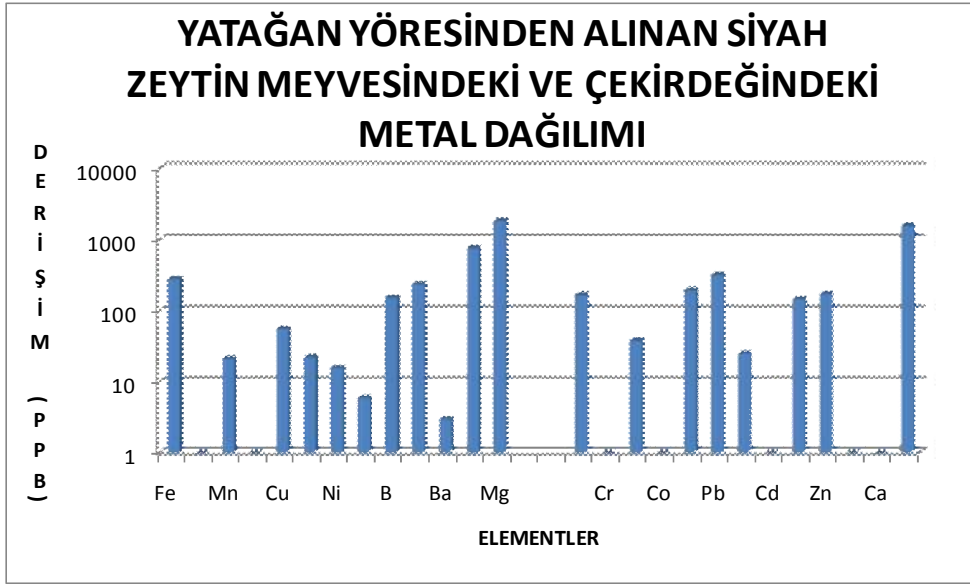


Şekil 4.7. Değişik noktalardan alınan örneklerde metal dağılımı

Çalışmada Yatağan yöresinden siyah zeytin ve siyah zeytin çekirdeği örnekleri alınmıştır. Analiz sonunda elde edilen değerler Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8 de verilmiştir. Çizelge ve grafikler incelendiğinde en yüksek demir değerinin siyah zeytin meyvesinde, en yüksek kurşun değerinde siyah zeytin çekirdeğinde olduğu görülmektedir. Diğer metallerin dağılımında çok önemli bir farklılık görülmemektedir.

Çizelge 4.8. Yatağan yöresinden alınan siyah zeytin meyvesindeki ve çekirdeğindeki metal dağılımı

	ELEMENT	DERİŞİM	RSD		ELEMENT	DERİŞİM	RSD
Siyah zeytin meyve (7)	Fe	279	20,22	Siyah zeytin çekirdek (13)	Fe	167	25,32
	Cr	0	0,00		Cr	0	0,00
	Mn	22	12,34		Mn	39	15,61
	Co	1	585,61		Co	0	0,00
	Cu	57	16,57		Cu	194	20,65
	Pb	23	97,18		Pb	317	0,55
	Ni	16	67,12		Ni	26	31,75
	Cd	6	17,07		Cd	1	136,43
	B	152	26,38		B	146	22,54
	Zn	234	20,52		Zn	173	17,54
	Ba	3	31,94		Ba	1	139,60
	Ca	767	76,10		Ca	0	39,81
	Mg	1845	19,71		Mg	1565	23,02

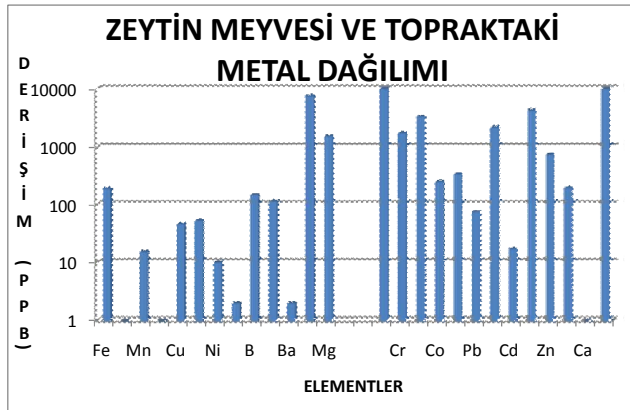


Şekil 4.8. Yatağan yöresinden alınan siyah zeytin meyvesindeki ve çekirdeğindeki metal dağılımı

Çalışmada Milas Selimiye yöresinden yeşil zeytin ve toprak örnekleri alınmıştır. Analiz sonunda elde edilen değerler Çizelge 4.9 ve Şekil 4.9 da verilmiştir. Çizelge ve grafikler incelendiğinde en yüksek demir ve en düşük kalsiyum değerinin toprakta olduğu görülmektedir. Diğer metallerin dağılımında çok önemli bir farklılık görülmemektedir.

Çizelge 4.9. Milas Selimiye yöresinden alınan siyah zeytin ve topraktaki metal dağılımı

	ELEMENT	DERİŞİM	RSD		ELEMENT	DERİŞİM	RSD
Yeşil zeytin (18)	Fe	190	12,18	Toprak (20)	Fe	25604	0,95
	Cr	0,90	271,34		Cr	1749	0,75
	Mn	15	18,27		Mn	3315	0,62
	Co	0	0,00		Co	246	12,94
	Cu	47	39,56		Cu	331	0,96
	Pb	54	287,97		Pb	76	0,20
	Ni	10	162,70		Ni	2201	10,25
	Cd	2	184,35		Cd	17	19,16
	B	148	0,20		B	4242	0,90
	Zn	114	0,98		Zn	748	0,97
	Ba	2	153,03		Ba	196	0,58
	Ca	7517	50,65		Ca	0	0,00
	Mg	1523	0,92		Mg	17177	0,63



Şekil 4.9. Zeytin meyvesi ve topraktaki metal dağılımı

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Selimiye yöresi zeytinlerinde, tüm metaller için geçerli olmamakla birlikte genel olarak olgunlaşmış (siyah zeytinlerdeki metal düzeyinin olgunlaşmamış yeşil zeytinlerdekinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum Çomakdağ yöresi, yatağan yöresi ve Aydın yöresi zeytinleri için de geçerlidir. Her ne kadar bazı metallerde yeşil zeytindeki değerler siyah zeytine göre biraz yüksek bulunmuşsa da bu fark ölçümün hata sınırları içinde kabul edilebilecek düzeydedir.

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5 dikkatle incelendiğinde en yüksek demir değerinin çomakdağ yöresi zeytinlerinde en düşük demirin ise Selimiye yöresi zeytinlerinde olduğu görülmektedir. Çinko da ise en yüksek değer Yatağan, en düşük değer ise Çomakdağ yöresi zeytinlerindedir. Yatağan yöresi zeytinlerinde kalsiyum diğer yörelere göre oldukça düşük görünmektedir.

Çizelge ve grafikler incelendiğinde Memecik türünde demir ve kalsiyum değeri diğer bölgelere göre daha yüksek iken baryum değeri ise düşüktür. Diğer metallerin dağılımına bakıldığında, her ne kadar derişimler birbirinden farklı görünse de, bu fark hata sınırları içinde kabul edilebilecek düzeydedir. Genel olarak metal dağılımının zeytin türlerine göre çok büyük bir farklılık göstermediği söylenebilir.

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.7 incelendiğinde en yüksek demir değerinin toprakta en düşük demir değerinin ise zeytin karasu örneğinde olduğu görülmektedir. Diğer metallerin dağılımında çok önemli bir farklılık görülmemektedir.

Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8 incelendiğinde ise, en yüksek demir değerinin siyah zeytin meyvesinde, en yüksek kurşun değerinin ise siyah zeytin çekirdeğinde olduğu görülmektedir. Diğer metallerin dağılımında çok önemli bir farklılık görülmemektedir.

Çizelge 4.9 ve Şekil 4.9 incelendiğinde en yüksek demir ve en düşük kalsiyum değerinin toprakta olduğu görülmektedir. Diğer metallerin dağılımında çok önemli bir farklılık görülmemektedir.

KAYNAKLAR

- Afridi, H.I., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Kazi, G.H., Arain, M.B., Jalbani N., Shar G.Q., Sarfaraz R.A. 2008. Evaluation of toxic metals in biological samples (scalp hair, blood and urine) of steel mill workers by electrothermal atomic absorptionspectrometry. **Science of The Total Environment**; 389 (2–3): 270 - 276.
- Aktan, N., Kalkan, H. 1999. Sofralık Zeytin Teknolojisi. Ege Üniversitesi Yayınları, Yayın No. 122, İzmir.
- Allen, L., Siitonen, P., Thompson, H. 1998. Determination of Copper, Lead, and Nickel in Edible Oils by Plasma and Furnace Atomic Spectroscopies. **JAOCS**, 75: 477-481.
- Altan, A. 1989. Yemeklik Yağ Teknolojisi Ders Notları. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (Baskıda), Adana.
- Anonymous, 2007. Türk Gıda Kodeksi, Zeytinyağı Ve Pirina Yağı Tebliği (Tebliğ No: 2007/36). <http://www.kkgm.gov.tr>, Erişim Tarih: 18.09.2014.
- Ansari, R., Kazi, T., Jamali, M., Arain, M., Wagan, M., Jalbani, N., Afridi, N., Shah, A. 2008. Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique. *Food Chemistry*.
- Arcasoy A, 2002. Çinko ve Çinko Eksikliği. Ankara Talasemi Derneği Yayınları, 2. Baskı, s. 1-23.
- Atakuru, İ. 2009. Emet ve Hisarcık Bölgesi Sularında Arsenik ve Bor Tayini. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış). Kütahya.
- Atalay, İ. 1982. Toprak Coğrafyası. Ege Üniversitesi Sosyal Bilimler Yayınları, Yayın No. 8, İzmir.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Müezzinoğlu, A., Şengül F., Özer, A. 2004. A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**; 34: 209–247.
- Benincasa, C., Lewis, J., Perri, E., Sindona, G., Tagarelli, A. 2007. Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis. **Analytica Chimica Acta**; 585: 366–370.

- Bozcuk, S.M. 1986. Bitki Fizyolojisi (Metabolik Olaylar). Hatteoğlu Yayınları, Ankara, s. 176
- Chen, S., Lee, B., Cheng, C., Chou, S. 2001. Determination of Arsenic in Edible Fats and Oils by Focused Microwave Digestion and Atomic Fluorescence Spectrometer. **Journal of Food and Drug Analysis**, 9: 121-125.
- Dally, B., Mullinger, P. 2002. Utilization of Olive Husks for Energy Generation: A Feasibility Study. Final Report - Senrac Grant 9/00, Department of Mechanical Engineering The University of Adelaide, Glen Osmond.
- Daşdemir, F. 2008. Şimşir Bitkisinin Hava Kirliliğine Sebep Olan Eser Element Takibinde Bioizleyici Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Ankara.
- Demicheli, M. ve Bontoux, L. (1996), "Survey Current Activity on the Valorization of Byproducts from the Olive Oil Industry", European Commission Joint Research Centre.
- Demicheli, M., Bontoux, L. 1996. Survey Current Activity on the Valorization of Byproducts from the Olive Oil Industry. European Commission Joint Research Centre.
- Demiraka A, Yılmaz F, Tuna L, Ozdemir N. 2006. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern. **Chemosphere**; 63 (9): 1451–1458.
- Deveci, 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, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Kilis.
- DİE, 2001. www.die.gov.tr, Erişim Tarihi: 15.10.2014.
- Dugo, G., Pellicano, T., La Pera, L., Lo Turco, V., Tamborrino, A., Clodoveo, M. 2007. Determination of inorganic anions in commercial seed oils and in virgin olive oils produced from de-stoned olives and traditional extraction methods, using suppressed ion exchange chromatography (IEC). **Food Chemistry**; 102: 599–605.
- Ergene, A. 1987. Toprak Biliminin Esasları Ders Kitabı. Atatürk Üniversitesi Yayınları No. 635, Erzurum.

- Ergun., F.E. 2004. Zeytin Karasuyunun Fiziksel ve Biyolojik Yöntemlerle İyileştirilmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmamış), İzmir.
- FAO, 2004. <http://www.fao.org>, Erişim Tarihi: 21.09.2014.
- Fraga C.G. 2005. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. **Molecular Aspects of Medicine**; (26): 235–244.
- Genç, Ö. 2004. Zeytinyağı Sektör Araştırması. Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, Ankara.
- Gijsbert B., Sarafanov A., Todorov T.I., Mullick F.G. 2008. Clinical and Analytical Toxicology of Dietary Supplements: A Case Study and a Review of the Literature. **Biol Trace Elem Res**; 125:1–12.
- Goldhaber S.B. 2003. Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**; (38): 232–242.
- Gonzalez M, Martin L, Aleman M. 2008. Hair zinc, copper and iron: relationships with quality of diet, tobacco smoking and nutritional status. **Trace Elements and Electrolytes**; 25 (1): 35–40.
- Graham, R.D. 1976. Anomalous water relations in copper-deficient wheat plants. **Aust. J. Plant Physiol.** 3: 229-236.
- Greco Jr G., Toscano G., Cioffi M., Gianfreda L., Sannino F. 1999. Dephenolisation of olive mill waste-waters by olive husk. **Water Research**; 33: 3046–3050.
- İkizoğlu E., Haskök S. 2005. Zeytin karasuyunun fiziksel kimyasal ve ileri yükseltgeme yöntemleriyle arıtımı. **Journal of Chamber of Chemical Engineers**; 167: 48.
- Jacob, R., Klevay, L. 1975. Determination of trace amounts of copper and zinc in edible fats and oils by acid extraction and atomic absorption spectrophotometry. **Analytical Chemistry**; 47: 741-743.
- Kacar, B., İnal, A. 2008. Bitki Analizleri. Cilt 1, Nobel Yayını, Ankara, s. 892.
- Kacar, B., Katkat, V. 1998. Bitki Besleme. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayını, Yayın No. 127, Bursa, s. 595.
- Kacar, B., Katkat, V., Öztürk, Ş. 2002. Bitki Fizyolojisi. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayını, Yayın No. 74, Bursa, s. 563.

- Karadjovaa, I., Zachariadisb, G., Boskoub, G., Stratisb, J. 1998. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**; 13: 201–204.
- Keleşoğlu, T. 2011. Trabzon ve Yöresinde Üretilen/Tüketilen Tereyağlarında Bazı Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyonspektrometri (ICP-OES) ile Tayinleri. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Trabzon.
- Kırıtakıs, A. K. 1998. Olive Oil. From Tree to the Table. 2nd Edition. Food Nutrition Pres., Inc., s. 347.
- Kırıtakıs, A., Markakıs, P. 1987. Olive Oil: A Review. Department of Food Science and Human Nutrition. Michigan State University. East Lansing. Michigan 48824.
- Kocaer F.O. 2004. Uçaroğlu S, Başkaya HS. Karasuyun arazide aritim yöntemiyle bertarafı, **Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 9 (2): 69.
- La Pera, L., Lo Curto, S., Vıscio, A., La Torre, L., Dugo, G. 2002. Derivative Potentiometric Stripping Analysis (dPSA) Used for the Determination of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in Sicilian Olive Oils. **J. Agric. Food Chem**; 50: 3090–3093.
- Lonerangan, J.F. 1975. The availability and adsorption of trace elements in soilplant systems and their relation to movement and concentrations of trace elements in plants. In. Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems. (D.J.D. Nicholas and A.R.Egan, eds.) Academic Press, London, s. 109-134.
- Majewska U., Braziewicz J., Banas D., Kukus A.K., Gózd S, Pajek M, Zadrona M, Jaskóla M, Czyewski T. 1999. Some aspects of statistical distribution of trace element concentrations in biomedical samples. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**; B (150): 254–259.
- Mantzavinos, D., Kalogerakis, N. 2005. Treatment of Olive Mill Effluents Part I. Organic Matter Degradation by Chemical and Biological Processes- An Overview. **Environment International**; 31: 289–295.
- Nakısçı, A. 2003. Yaş Çözme İşlemlerinde Eser Element Kayıpları ve Önlenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Ankara.
- Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M. 1998. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Pamukkale Üniversitesi Yayınları, Denizli.

- Oktav, E., Çatalkaya, E.Ç., Şengül, F. 2003. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı. **Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Fen ve Mühendislik Dergisi**; 5 (3): 11-21.
- Owen, R. W., Giacosa, A., Hull, W. E., Haubner, R., Würtele, G., Spiegelhalder, B., Bartsch, H. 2000. Olive-Oil Consumption and Health: The Possible Role of Antioxidants. **The Lancet Oncology**, 1 (2): 107-112.
- Oy, A., Aysal A., Can S.Z. 2003. Analitik Kimya ve Arkeoloji. XVII. Ulusal Kimya Kongresi İstanbul Üniversitesi, İstanbul, s. 1.
- Pariarca, M., Menditto, A., Felice, G.D., Petrucci, F., Caroli, S., Merli, M., Valente C. 1998. Recent developments in trace element analysis in the prevention, diagnosis and treatment of diseases. **Microchemical Journal**; 59: 194-202.
- Parsons P.J., Barbosa F.J. 2007. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. **Spectrochimica Acta**; B(62): 992-1003.
- Sağiroğlu, A., Özdemir, Z. 1997. Biyojeokimyasal prospeksiyon. **Jeoloji Mühendisliği Dergisi**; 51: 25-32.
- Saraçoğlu, S. 2001. Chromosorb 102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmamış), Kayseri.
- Sevinç, E., Kösecik M., Koçyigit A., Soran M., Baz M. T, Ertas T., Karazeybek, H. 2004. Şanlıurfa ilinde oto tamir atölyelerinde çalışan çıraklarda saç ve kan kursun düzeyleri ve hematolojik degerler üzerine etkileri. **Harran Tıp Fak Der.**; 1 (4): 33.
- Skerratt, G., Ammar E. 1999. The Application of Redbed Treatment Technology to the Treatment of Effluents from Olive Oil Mills. Final report 1999, Country/Project number: Tunisia/066599003ZH010, Staffordshire University, Center for Environmental Technology, UK.
- Skoog D.A., Holler F.J., Neiman A.T. 1998. Enstrümantal Analiz İlkeleri, 5. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Soares, M., Pereira, J., Bastos, M. 2006. Validation of a Method To Quantify Copper and Other Metals in Olive Fruit by ETAAS. Application to the Residual Metal Control after Olive Tree Treatments with Different Copper Formulations. **J. Agric. Food Chem.**; 54, 3923-3928.

- Susan, B. 2003. Goldhaber. Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**; (38): 232–242.
- Şengül, F., Oktav, E., Çatalkaya, Ç. 2002. Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Olusan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım Teknolojileri. **I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı**, Balıkesir, s. 35- 45.
- Vandecasteele, C., Block, C.B. 1997. Modern Methods for Trace Element Determination. John Wiley and Sons, Chichester, s. 1-7.
- Vinha, A. F., Ferreres, F., Silva, B. M., Vanlent O, P., Gonçalves, A., Pere Ra, J. A., Ol Ver A, M. B., Seabre, R. M., Andrade, P. B. 2005. Phenolic Profiles of Portuguese Olive Fruits (*Olea europaea* L.): Influences of Cultivar and Geographical Origin. **Food Chemistry**; 89 (4): 561-568.
- Welna, M., Klimpel, M., Zyrnicki, W. 2008. Investigation of major and trace elements and their distributions between lipid and non-lipid fractions in Brazil nuts by inductively coupled plasma atomic optical spectrometry. **Food Chemistry**; 111: 1012–1015.
- Zheng Y., Li X. K., Wang Y., Cai L. 2008. The role of zinc, copper and iron in the pathogenesis of diabetes and diabetic complications: Therapeutic effects by chelators. **Hemoglobin**; 32 (1–2): 135–145.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ceylan YILMAZ ÇEVİK

Doğum Yeri ve Tarihi : Milas, 16/04/1986

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü 2006-2010

Yüksek Lisans Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı 2010-2015

Pedagojik Formasyon Eğitimi: Adnan Menderes Üniversitesi, Eğitim Fakültesi
2010-2011

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Selmiye Timuçin Biliktan Ç.P.L. 2011-2012 Kimya
Öğretmeni Selimiye/Muğla

Kılıç Holding 2012 Kalite Kontrol Mühendisi
Milas/Muğla

Selinay Yemek Fabrikası 2012-2013 Sorumlu Müdür
Selimiye/Muğla

Menteşe Kaymakamlığı 2013- VHKİ Muğla

İLETİŞİM

E-posta Adresi : kimyager86@hotmail.com

Tarih: 24.02.2015