

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİLEBİLİR MANTARLARIN
ESER METAL İÇERİĞİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Muhammet Emre HİŞİR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ

Temmuz 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİLEBİLİR MANTARLARIN
ESER METAL İÇERİĞİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Muhammet Emre HİŞİR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 01.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr.
Hüseyin ALTUNDAĞ
Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr.
Esra ALTINTIĞ
Üye

Yrd. Doç. Dr.
Sezen SİVRİKAYA
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Muhammet Emre HİŞİR

01.07.2016

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a ve bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a, Araş. Gör. Celal Caner'e, Yüksek Lisans öğrencisi Açelya ALSANCAK'a, beni bugünlere getiren, maddi manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Filiz HİŞİR ve Yunus HİŞİR'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Sakarya Bölgesi.....	3
2.2. Mantarlar.....	4
2.2.1. Mantarların önemi.....	5
2.2.2. Mantarların beslenme açısından önemi.....	5
2.2.3. Mantarların kimyasal bileşimi.....	6
2.3. Literatür Taraması.....	6
2.4. Çalışılan Mantar Türleri ve Özellikleri.....	7
2.4.1. <i>Lactarius deliciosus</i> (Çam kanlıcası mantarı).....	7
2.4.2. <i>Lactarius salmonicolor</i> (Kanlıca mantarı).....	8
2.4.3. <i>Pleurotus ostreatus</i> (Kavak mantarı).....	8
2.4.4. <i>Agaricus bisporus</i> (Kültür mantarı).....	9
2.4.5. <i>Pleurotus spp</i> (Kayın mantarı).....	9
2.4.6. <i>Russula delica</i> (Dılbıran mantar).....	10
2.4.7. <i>Suillus luteus</i> (Kestane mantarı).....	11

2.4.8. <i>Russula cyanoxantha</i> (Acı mantarı).....	11
2.4.9. <i>Pleurotus eryngii</i> (Karakulak mantarı).....	11
2.4.10. <i>Boletus edulis</i> (Orman mantarı).....	12
2.4.11. <i>Hydnum repandum</i> (Sığırdili mantarı).....	12
2.5. Eser Elementler ve Ağır Metaller.....	13
2.5.1. Mantardaki eser element içeriğinin çevresel faktörlere etkileri	13
2.5.2. Eser elementler.....	14
2.5.2.1. Bakır.....	14
2.5.2.2. Baryum.....	16
2.5.2.3. Çinko.....	16
2.5.2.4. Demir.....	18
2.5.2.5. Kadmiyum.....	18
2.5.2.6. Kobalt.....	21
2.5.2.7. Krom.....	22
2.5.2.8. Kurşun.....	23
2.5.2.9. Mangan.....	24
2.5.2.10. Nikel.....	25
2.6. Eser Elementler için Çözünürleştirme Yöntemleri.....	27
2.6.1. Mikrodalga yöntemi.....	27
2.7. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES)	28
2.7.1. ICP-OES cihazının parçaları.....	29
2.7.1.1. Örnek giriş üniteleri.....	30
2.7.1.1.1. Nebulizer.....	30
2.7.1.1.2. Püskürtme odaları.....	31
2.7.1.1.3. Atık boruları.....	31
2.7.1.2. Emisyon oluşumu.....	32
2.7.1.3. Radyo frekansı üreticileri.....	34
2.7.1.4. Emisyonu toplama ve tespit etme transfer optikleri...	35
2.7.2. Argon plazma.....	36
2.7.3. Analitin atomlaşması ve iyonlaşması.....	36
2.7.4. ICP-OES tekniğinin avantajları.....	37
2.7.5. ICP-OES tekniğinde görülen girişimler.....	37

2.7.5.1 Ortam girişimi.....	37
2.7.5.2 Kimyasal ve fiziksel girişimler.....	38
2.7.6. ICP-OES tekniğinde sınırlamalar.....	38
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	39
3.2. Numunelerin Alınması ve Analize Hazırlanması.....	39
3.3. Numunelerin Çözülmesi.....	40
3.4. Numunelerin Analizi.....	40
3.5. Yöntemin Analitik Performansı.....	41
BÖLÜM 4.	
BULGULAR.....	42
BÖLÜM 5.	
SONUÇ ve TARTIŞMA.....	50
BÖLÜM 6.	
ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	66

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

β	: Beta
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
cm	: Santimetre
cm^3	: Santimetreküp
CRM	: Sertifikalı Referans Madde
dk.	: Dakika
g	: Gram
Hb	: Hemogloblin
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
K	: Kelvin
kg	: Kilogram
l	: Litre
m^3	: Metreküp
μ	: Mikron
μg	: Mikrogram
mg	: Miligram
μm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
mL	: Mililitre
ms	: Milisaniye
ng	: Nanogram
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir
ppb	: Milyarda bir kısım

W : Watt

WHO : Dünya sağlık örgütü



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Sakarya ili ve ilçeleri haritası.....	3
Şekil 2.2. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı ve bileşenleri.....	30
Şekil 2.3. ICP-OES cihazı ile kullanılan tipik bir püskürtme odası.....	31
Şekil 2.4. ICP-OES cihazında kullanılan hamlacın şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.5. ICP-OES hamlaçları.....	34
Şekil 2.6. Dikey ve yatay plazma görüntüleri.....	35
Şekil 4.1. Mantar örneklerinde Ba dağılımı (mg/kg).....	45
Şekil 4.2. Mantar örneklerinde Cd dağılımı (mg/kg).....	45
Şekil 4.3. Mantar örneklerinde Co dağılımı (mg/kg).....	46
Şekil 4.4. Mantar örneklerinde Cr dağılımı (mg/kg).....	46
Şekil 4.5. Mantar örneklerinde Cu dağılımı (mg/kg).....	47
Şekil 4.6. Mantar örneklerinde Fe dağılımı (mg/kg).....	47
Şekil 4.7. Mantar örneklerinde Mn dağılımı (mg/kg).....	48
Şekil 4.8. Mantar örneklerinde Ni dağılımı (mg/kg).....	48
Şekil 4.9. Mantar örneklerinde Pb dağılımı (mg/kg).....	49
Şekil 4.1. Mantar örneklerinde Zn dağılımı (mg/kg).....	49

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Kadmiyum kullanım alanları.....	19
Tablo 2.2. WHO'a göre insanlarda günlük izin verilebilen miktar.....	20
Tablo 3.1. Kullanılan cihazlar.....	39
Tablo 3.2. Mikrodalga programının parametresi.....	40
Tablo 3.3. ICP-OES cihazının çalışma şartları.....	41
Tablo 3.4. ICP-OES ile analit iyonlarının analitik özellikleri.....	41
Tablo 4.1. CRM değerleri ve çay yapraklarının sonuçları.....	42
Tablo 4.2. CRM değerleri ve domates yapraklarının sonuçları.....	43
Tablo 4.3. Mantarlardaki Metal Konsantrasyonu (mg/kg).....	44

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Mantar, ICP-OES, Ağır Metal

Türkiye'nin Sakarya bölgesinden *Russula cyanoxantha* (acı mantarı), *Russula delica* (dılbrıran mantarı), *Lactarius salmonicolor* (kanlıca mantarı), *Lactarius deliciosus* (çam kanlıcası mantarı), *Pleurotus eryngii* (karakulak mantarı), *Pleurotus ostreatus* (kavak mantarı), *Agaricus bisporus* (kültür mantarı), *Suillus luteus* (kestane mantarı), *Pleurotus spp* (kayın mantarı), *Boletus edulis* (orman mantarları), *Hydnum repandum* (sığır dili mantarı) ayrı ayrı toplanmıştır. Ayrıca malgadin, karakulak, *Lactarius salmonicolor* (kanlıca mantarı) mantarlarının da konserve türleri alınmıştır. Mantarların eser metal konsantrasyonları mikrodalga işleminden sonra indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Sonuçlar bakır için 17,38-132,75 mg/kg, baryum için 0-4,85 mg/kg, çinko için 22,86-126,84 mg/kg, demir için 26,3-225,4 mg/kg, kadmiyum için 0,37-11,63 mg/kg, kobalt için 0,15-6,05 mg/kg, krom için 0,3-26,65 mg/kg, kurşun için 7,41-34,30 mg/kg, mangan için 0-22,29 mg/kg, nikel için 2,57-39,28 mg/kg olarak elde edildi. Bazı yenilebilir mantar türlerinin analizinde metal düzeylerinin yasal limitlerin üzerinde olduğu tespit edildi. Prosedürün doğruluğu sertifikalı referans malzeme ile doğrulandı.

EXAMINATION OF THE HEAVY METAL CONCENTRATION IN THE MUSHROOM SAMPLES

SUMMARY

Keywords: Mushroom, ICP-OES, Heavy Metal

Russula cyanoxantha, *Russula delica*, *Lactarius salmonicolor*, *Lactarius deliciosus*, *Pleurotus eryngii*, *Pleurotus ostreatus*, *Agaricus bisporus*, *Suillus luteus*, *Pleurotus spp.*, *Boletus edulis* and *Hydnum repandum* collected from Sakarya-Turkey respectively. Also canned food of the oyster, *Lactarius salmonicolor* mushrooms were used for the examination. Trace metal concentrations of these mushrooms were determined inductively coupled plasma optic emission spectrometry after wet and microwave process. The results were obtained for barium 0-4.85 mg/kg, cadmium 0.37-11.63 mg/kg, chrome 0.3-26.65 mg/kg, cobalt 0.15-21.68 mg/kg, copper 17.38-132.75 mg/kg, iron 26.3-225.4 mg/kg, lead 11.52-182.5 mg/kg, manganese 0-22.29 mg/kg, nickel 2.57-39.28 mg/kg, zinc 22.86-126.84 mg/kg. Metal levels in some eatable mushroom species were found over the legal limits. The reliability of the procedure was verified with certified reference material.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Fungi aleminde yer alan mantarlar çok özel bir yere sahiptirler. Mantarlara olan ilginin yıldan yıla artmasının sebebi lezzetleri, tıbbi özellikleri, ekonomik ve ekolojik değerleridir [Sanchez C., 2004]. Günümüzde yaklaşık 35 mantar türü ticari olarak üretilmektedir. Bunların 20 türünün üretimi endüstriyel boyutlara ulaşmıştır. Dünya’da mantar üretiminin %87’si sadece 6 mantar türünden sağlanmaktadır. Bu türler *Agaricus bisporus* (%31,8), *Lentinula edodes* (%25,4), *Pleurotus* türleri (%14,2), *Auricularia auricula* (%7,9), *Volvariella volvaceae* (%7,9) ve *Flammulina velutipes* (%4,6)’dir [Chang S. T., 1999].

Yabani ortamda yetişen mantarlar Doğu ve Orta Avrupa’daki ülkelerde ve Türkiye’de tüketilir. Bunun nedeni mantarların tadı, aroması ve heterojen bir tür olmasıdır [Sisak L., 2007]. Mevcut mantar türlerinin büyük kısmı, yenilebilirdir. Mantarlar tüm dünyada gurme geleneği olarak değerlendirilirken; Çin, Japonya, Nijerya, Tibet vb. ülkeler gibi diğer birçok ülkelerde de geleneksel tıbbi ilaç olarak kullanılırlar. Bunlar; *P. Tuber - Regium* kullanımı baş ağrısı, mide ağrısı, ateş, soğuk algınlığı ve kabızlık hafifletilmesinde, *L. squarul – losus* kullanımı kabakulak ve kalp hastalığının tedavi edilmesi için, *T. Microcarpus* kullanımı bel soğukluğu için, *C. Cyathiformis* kullanımı kısırlık için, *Ganodorma lacidium* kullanımı eklem iltihabı için, *G. Resinaceum* kullanımı hiperglisemi ve karaciğer hastalığı için, *G. Applanatum* şeker hastalığı için antioksidan olarak kullanıldıkları rapor edilmiştir [Zhang D. ve ark., 2010; Falandysz J. ve ark., 2011; Nnorom I. C., 2011].

Mantar bileşeninin biyoyararlanımı hakkında sınırlı bilgi vardır. Proteinlerin ise besinsel katkısının fazla hesaplanması dikkat çekicidir. Mantarların başlıca beslenme varlıkları düşük enerji, sindirilemeyen lif oranının yüksek olması, β -glukonlar, antioksidan ve lezzet bileşenleridir.

Yabani mantarlardaki eser element içerikleri ile ilgili çalışmalar 1970'lerden beri yapılmaktadır [Kalac P. ve Svoboda L., 2000]. Yapılan çalışmalar, mantarlardaki ağır metal içeriklerini meyveler, sebzeler ve diğer tarımsal bitkilerden daha yüksek konsantrasyonlarda olduğunu göstermektedir [Manzi P. ve ark., 2001]. Mantarların, bileşikleri ve çevreden gelen besinleri biriktirebildiği bilinmektedir [Alonso J. ve ark., 2004]. Mantarlar, epitelinde metalleri biriktirir ve hatta bazı bölgelerinde metal verimi çok yüksektir. Bazı durumlarda mantarların yetiştirme ortamında daha yüksek konsantrasyonlara ulaştığı gözlemlenmiştir [Campos J.A. ve ark., 2009]. Toprağın yapısal türü, çevre koşulları, coğrafi konumu, asidik özellikleri ve organik madde içeriği mantarlardaki ağır metal konsantrasyonlarını etkileyen başlıca unsurlardır [Kalac P. ve Svoboda L., 2000; Sarıkürkçü C. ve ark., 2011].

Bu çalışmada, Sakarya ili ve ilçelerinden toplanan bazı mantar türlerindeki eser element (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) konsantrasyonları ICP-OES ile belirlenmiştir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sakarya Bölgesi

Marmara Bölgesi'nin doğusunda kurulmuş olan Sakarya'nın topraklarını doğuda Bolu, güneyde Bilecik, güneybatı köşesinde Bursa, batıda Kocaeli illeriyle kuzeyde Karadeniz kuşatır (Şekil 2.1.) [Konukçu E., 2005].



Şekil 2.1. Sakarya ili ve ilçeleri haritası [Konukçu E., 2005].

Sakarya ilinin yüzey şekilleri sade bir özellik gösterir. Topraklarının %34'ü dağlardan, %44'ü platolardan ve %22'si ovalardan ibarettir [Konukçu E., 2005]. İl alanı güneyden kuzeye doğru uzanarak Kocaeli'ye doğuya uzanarakta Karadeniz'e açılır [Bektaş E., 2005].

2.2. Mantarlar

Mantarlar ökaryotik canlı grubunda olup klorofil içermeyen, spor oluşturan ve heterotrof halde saprofit ve parazit olarak yaşayan canlılardır. Dünyadaki dağlar, ovalar, denizler, sulak alanlar, orman alanları, tarım alanları, çayır ve meralar özellikle de toprakların üst tabakaları çeşitli canlı türleriyle kaplanmış durumdadır. Dünyanın bu alanlarında yaklaşık 1.7 milyon canlı türü olduğu bilinmektedir [Wong G. J., 2011]. Bunlardan bitkiler ve mantarlar yaklaşık 500 milyon yıl önce okyanuslardan yeryüzündeki karalara ilk olarak dağılan canlılardır [Anonymous, 2011a].

Mantarlar ışığa bağımlı olmadığından karanlık ortamlarda da büyüyebilirler. Ayrıca gerçek çekirdekleri olan hücrelere sahip olup klorofilden yoksun olduklarından dolayı karbonlu besinler sentezleyemez ve bu yüzden karbonlu besinleri diğer canlılardan elde ederler. Çoğunlukla sulu, yüksek nemli, aerobik ve 4-7 arası pH'ya sahip ortamlarda beslenip yaşarlar. Besinlerini salgıladıkları enzimlerle suda eriyebilir hale getirdikten sonra emerek alırlar. Mantarlar genellikle en uygun olarak oda sıcaklığında (22-24 °C) yaşasalar da, soğuk ve sıcak koşullara uyum sağlamış olanları mevcuttur [Alexopoulos C. J. ve ark., 1996].

Doğada mantar çeşidi oldukça fazladır. Bu mantarların her biri tür ve çeşitlerine göre çok farklı özelliklere sahiptir. Bu özelliklerin belirlenmesi “Mikoloji” (Mantar Bilimi) denilen bilim dalının görev alanıdır. Mikologlar (Mantar Bilimciler) her bir mantarın bu özelliklerini belirleyebilmek için bazen yıllarını harcarlar. Doğada zehirli mantarlar ile zehirsiz mantarlar bir arada yetişmektedir. Mantarların yenilebilir olup olmadıkları mikologlar dışındaki kişiler tarafından genellikle görünüm ve basit deneysel sonuçlara dayanır. Bu ise, sonu ölümle bile sonuçlanabilecek durumlar yaratır. Çünkü, mantarların yenilebilirliğini esas belirleyen değerlendirmeler bunların çok daha ötesindeki değerlendirmeler olabilir [Cohen R. ve ark., 2002].

2.2.1. Mantarların önemi

Mantarlar çürükçül beslenme biçimleri ile yerkürede besin döngüsünün devamını sağlamakta olup, yaşamın devamı için oldukça önemlidir. Toprakta yaşayan mantar türleri, bitkilerin ve birlikte yaşayan hayvanların tiplerini belirlemiştir [Liang B., 2005]. Mantar çeşitliliği ekosistem üretkenliğini belirler. Kısaca, mantarların bitkilerle karşılıklı yarara dayanan bir beraberlik içinde yaşamaları yeryüzünde canlıların hayat bulmalarına oldukça katkı sağlamıştır [Song Y. Y., 2010].

Mantarlar kök, gövde, yaprak ve çiçek gibi bir organ özelleşmesi göstermezler. Vücutları mikroskobik düzeyde çok ince, enine bölmeli veya bölmesiz, bol miktarda dallara ayrılan, ipliksi hif yığınlarından oluşan misel olan yapılardan oluşurlar. Hifler ve bol miktarda oluşturulan hifsel dallar yaşanılan ortamın içerdiği besin maddeleri ile temas etmek için uç kısımlarından büyürler [Alexopoulos C. J. ve ark., 1996].

2.2.2. Mantarların beslenme açısından önemi

Dünyada çok fazla çeşidi bulunan mantarlar, besin değeri oldukça yüksek gıda türü arasında yer alır. Özellikle protein ve demir açısından çok zengindir. Ayrıca mantarlarda A, B, D, P ve K vitaminleri ile kalsiyum, potasyum, fosfor ve bakır mineralleri de bulunur. Mantar bilinen en iyi bitkisel protein kaynağıdır [Pamir M. H., 1985].

Mantarların sağlıklı besin kaynağı olmasının sebebi iyi bir protein kaynağı olmaları, kolesterol içermemeleri, fibrilli yapıları, vitamin ve mineral bakımından zengin olmaları, ayrıca bazı mantar türlerinde biyoaktif moleküllerden biri olan β -glukanları içermeleridir [Chang S. T. ve Miles P. G., 2004].

Mantarların hipertansiyon, hiperkolesterol ve kanser gibi hastalıklara karşı koruyucu bir besin olarak kullanılmasının nedeni kimyasal kompozisyonlarıdır [Manzi P. ve ark., 2001].

2.2.3. Mantarların kimyasal bileşimi

Mantarların %88-94 aralığındaki kısmını su oluşturmaktadır. Geriye kalan %6-12'lik kısmın ise %15-42'sini protein, %2-6'sını ham yağ, %42-71'ini karbonhidrat ve geriye kalan %6-13'ünü kül oluşturmaktadır.

Mantar bilinen en iyi bitkisel protein kaynağı ve yağ oranının da düşük olması sebebiyle tüketilmektedir. Örneğin protein ihtiyacı olan bir kişinin kırmızı et yediğinde aldığı doymamış yağ oranı %17-20 aralığındadır. Bu kişinin aldığı doymamış yağlar doymuş yağlarla birleşerek kalp ve damar tıkanıklıklarına neden olmaktadır. Bu dolayı sağlık açısından kırmızı veya beyaz et yerine protein kaynağı olarak mantarların tüketilmesinde fayda olmasının sebebi mantardaki yağ oranının çok küçük olmasıdır [Gücin F. ve Tamer A. Ü., 1994].

2.3. Literatür Taraması

Birçok çalışmada kirlenen alanlarda elementlerin bulaşıcı düzeyleri hakkındaki bilgi akışı devam etmiştir. Cuny ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptıkları çalışmada Fransız otoyolu boyunca seçilen çeşitli mantar türlerinde kadmiyum, kurşun ve çinko içeriği rapor edilmiştir [Cuny D. ve ark., 2001]. Işıloğlu ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptıkları çalışmada ise bir otoyol kenarında toplanan *Lactarius sanguifluus* ait kök ve şapka, ormanların iç kısımlarından toplanan mantarlara göre kadmiyum, kurşun, manganez ve kobalt içeriği daha yüksektir. Bununla birlikte, diğer beş mantar türlerinin yanı sıra çinko, bakır, nikel ve demirde bu farklar gözlenmemiştir [Işıloğlu M. ve ark., 2001]. Svoboda ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları çalışmada bir şehir içinde yetişen *Agaricus maleolens* ve *Agaricus arvensis* de kadmiyum, kurşun ve civa içeriklerinin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir [Svoboda L. ve Kalac P., 2003].

Benzer şekilde, Svoboda ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptığı çalışmada bakır ergitme tesisi ve civa ergitme tesisi çevresinde [Svoboda L. ve ark., 2000], Svoboda ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptığı çalışmada tarihsel bir gümüş maden sahasının [Svoboda L. ve ark., 2006] ve Jamnicka ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı

çalışmada bir alüminyum ergitme tesisinde [Jamnicka G. ve ark., 2007] çeşitli mantar türlerinde civa ve kadmiyumun çok yüksek seviyelerde olduğu rapor edilmiştir. Falandysz ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı çalışmada ise kurşun ve rubidyum yüksek seviyelerde bir metal-zengin cevherleri alanından *B.edulis* örneği gözlemlemiştir [Falandysz J. ve ark., 2008a].

Benbrahim ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada ise belediyeye ait bir ormanın hektar başına 6 ton çamurun (kuru madde) uygulanmasından sonra mantarlarda kadmiyum, civa ve kurşun içeriği iki yılda biraz arttığı görünürken arsenik, bakır, selenyum ve çinko düzeylerin değişmediğini gözlemlemiştir. Değişiklik oranı çamur tipi ve sahaya bağlıdır [Benbrahim M. ve ark., 2006].

Finlandiya’da, odun külü büyük miktarda kısmen orman gübresi olarak geri dönüştürülerek üretilmiştir. Küldeki kadmiyumun yüksek seviyede olması nedeniyle ortadan kaldırılması sorunları bir dezavantaj olmuştur. Bununla birlikte, mantarlarda ne kadmiyum içeriği artışı [Lodén M. ve ark., 2002] ne de 12 eser elementten daha fazla kül uygulanmasını birkaç yıl boyunca izlenilmiştir [Moilanen M. ve ark., 2006].

2.4. Çalışılan Mantar Türleri ve Özellikleri

2.4.1. *Lactarius deliciosus* (Çam kanlıcası mantarı)

Lactarius cinsinin 20’den fazla türünden biridir. Şapkası 4-9 cm civarında, konveks yapılı, merkezi batık, kenarı içe kıvrık, olgunlaşınca vazo şeklinde, yağışlı havalarda yapışkan, portakal renginde, olgunlaşınca yer yer yeşilimsidir.

Sapı 2-6/1-2 cm civarında, portakal renkli, olgunlaşınca ise yeşilimsidir. Lamelleri hafifçe sap üzerine dökük ve sıktır. Lamellerinin rengi soluktur ve kayısı renginden koyu portakal rengine kadar değişir. Eti sıkı, sarımsı, zedelendiğinde turuncu renkte, bir süre sonra donuk renktedir. Çiğ yendiği zaman acıdır, pişirildiğinde ise bu acılık kaybolmaktadır. Sütü mantar olarak tanınan *Lactariuslar* Türkiye’de zehirli mantarlar içinde sütü mantar bulunmaması nedeniyle diğerlerinden kolayca ayrılır ve güvenle

toplanarak yenir. Spor izi sarımsı, sporlar yuvarlak, amiloid ortalama 7–10/6–9 mikrondur [Subaşı R., 2010].

2.4.2. *Lactarius salmonicolor* (Kanlıca mantarı)

Şapka büyüklüğü 5-15 cm kadardır. Mantar gençken ortası hafifçe çukur, kenarı içeri kıvrıktır, büyüdükçe ortası daha da çukurlaşarak hemen hemen huni şekline döner. Renk turuncudur. Lameller, başlangıçta kırmızımtırak daha sonra açık portakal rengi tonundadır. Sap, 3-65 cm boyunda 8-25 cm kalınlığında silindir şeklindedir. Renk bakımından portakal sarısıdır. Sapın etli kısmı kırmızı-pembedir ve koparıldığında turuncu renkte bir sıvı çıkarır. Gençken içi dolguludur daha sonra şapkaya kadar olan alt kısımda boşlukludur. Etli kısım kırmızımtırak ve yumuşak sünger gibidir. Spor izi parlak tunç rengindedir [Dedeoğlu N. ve ark., 2009].

2.4.3. *Pleurotus ostreatus* (Kavak mantarı)

Şapka 2-5 cm olup gençlerde sapsızdır ve yaslandıkça yelpaze şeklini alır. beyazımsı açık kahverengidir. Kenarlar lamellere doğru kıvrıktır ve raf şeklinde üst üste gelecek şekilde sıralanırlar. Sap 0,5-4/1-3 cm, genel olarak silindirik, içi dolu, beyaz, sarımsı, üzeri beyaz tüylüdür. Lameller genç mantarlarda beyaz ve yumuşak, olgunlarda hafif sarımsı renge döner ve sertleşir. Sapa doğru gelirken lamellerin enleri azalır ve kaybolur. Eti gençlerde beyaz ve yumuşak iken olgunlarda sarımsı ve serttir [Yıldız M. A., 2006].

Şapkasının kenarı düzgün dalgalı olmasıyla istiridye kabuğuna benzediğinden istiridye mantarı olarak da adlandırılan *Pleurotus ostreatus* sıcaklık ve ışık gibi koşullara göre değişen beyaz, sarı, pembe, gri ve kahverengi tonlarındaki renklere sahiptir. Evrimsel bakış açısından baktığımız zaman, bu mantarların çeşitli ağaç türlerinde saprofit olarak yaşayabilecek yeteneğe sahip olduklarını görebiliriz. Ölmekte olan ağaçlarda görülmeleri, bu mantarların öncelikli olarak saprofit olduklarını düşündürse de, uygun koşulları elde ettikleri zaman fakültatif parazit olarak davranış göstermektedirler [Stamets P., 2000].

Basidiomycota şubesinde yer alan [Sümer S., 2006], *Pleurotaceae* familyasından *Pleurotus* mantarları yenilebilen mantarlar arasında oldukça popülerdirler. *Pleurotus ostreatus* gibi birçok *Pleurotus* cinsleri meşe ağaçlarının birincil ayrıştırıcıları olup, dünya genelinde bulunmaktadır. Çeşitli iklimlere oldukça iyi adapte olmaları sebebiyle, *Agaricus bisporus*'tan sonra dünya genelinde en çok üretilen mantar türüdür [Kong W., 2004].

2.4.4. *Agaricus bisporus* (Kültür mantarı)

Şapka 3-8 cm olup genç iken küresel, olgunlukta konvektir. Yüzeyi gençlerde beyaz, olgunlukta sarımsı kahverengi renge sahiptir. Sap 2-5/1-4 cm olup silindirik, içi dolu ve lifsi bir görünümündedir. Eti beyaz, oldukça kalın, tadı hoş, kokusu mantarimsıdır. Lameller genç mantarlarda velum paryetal ile örtülüdür, şapkanın açılmasıyla önce kirli pembe, daha sonra koyu çikolata rengine döner [Yıldız M. A., 2006].

Agaricus bisporus mantarlar aleminin Homobasidiomycetes sınıfı *Agaricales* takımının *Agaricaceae* ailesine aittir. Türkiye'de en çok bilinen ve kültür mantarı olarak adlandırılan bir mantar türüdür. *Portabello* mantarı olarak bilinen büyük mantarlar aslında *Agaricus bisporus*'un erginleşmiş halidir [Dedeoğlu N. ve ark., 2009].

Kültür mantarları ise, çeşitli seleksiyon (seçim) çalışmaları sonucunda elde edilirler ve zehirli olmadığı kesinlikle ortaya çıkarılan türler daha sonra laboratuvar ortamında çoğaltılırlar [Dedeoğlu N. ve ark., 2009].

2.4.5. *Pleurotus spp* (Kayın mantarı)

Pleurotus mantarları, 'oyster mushroom' (istiridye mantarı) veya 'hiratake' olarak adlandırılır. Latince 'Pleurotus', kulak arkası, 'ostreatus' ise istiridye şeklinde olan demektir [Cohen R. ve ark., 2002]. Ülkemiz florasında da bulunan ve halk arasında kavak, kayın, dil, kulak, melek mantarı vb. yöresel isimlerle anılan *Pleurotus* türleri dünyanın hemen hemen bütün ılıman iklim bölgelerinde; kavak, kayın, meşe,

akçağaç, söğüt, karaağaç, ıhlamur, ceviz ve kestane gibi birçok ağaç türünün çürümüş gövdelerinde yabancı olarak kendiliğinden yetişmektedir [Ağaoğlu Y. ve Güler M., 1991].

Kültürü yapılan *Pleurotus* türlerinde %90,14-93,08 nem, kuru ağırlıkta %40,13-46,2 karbonhidrat, %25,63-44,3 ham protein, 2,98-8,63 mg/g serbest azot, 0,95-3,16 mg/g yağ, 0,64-2,10 mg/g kalsiyum, 6,1-12,7 mg/g demir, 10,3-33,2 mg/g potasyum, 9,40-18,9 mg/g magnezyum, 0,78-1,15 mg/g sodyum, 118-220 mg/g fosfor, %27,4-46,2 selüloz, %23,40-40,30 hemiselüloz, ve %14,0-20,40 lignin bulunmaktadır [Ragunathan R. ve Swaminathan K., 2003].

Bünyesinde bulunan Ca, P, Fe gibi mineral maddeler et ürünlerinde bulunanın iki katına yakındır. Mantar türleri içinde en fazla B1 ve B2 vitaminine sahip olan *Pleurotus spp.*, sebzelere göre 10 kat daha fazla B3 vitamini içermektedir [İlbay M. E., 1995].

Pleurotus spp.'nin önemli miktarda β -glukan içermesinden dolayı tıbbi bir mantar olarak ilgi çekmektedirler [Jablonsky I. ve ark., 2005]. Mantardaki β -glukanlar bağışıklık sistemini güçlendirerek ve harekete geçirerek, kanser hücrelerinin gelişimini engellemektedir. Bundan dolayı kanser tedavisinde, bağışıklık sistemi hastalığında ve ilaç tedavisinden sonra bağışıklık sisteminin yeniden oluşumunda uyarıcı etki yapmaktadırlar [Daba A. S. ve Ezeronye O. U., 2003].

2.4.6. *Russula delica* (Dılbıran mantar)

Şapka 80–130 mm, gençken yuvarlak (küresel) daha sonraki dönemlerde genişlemiş, genellikle içe doğru kıvrılmış huni şeklinde, nemli iken kısmen kaygan, gençken beyaz, kısmen soyulabilir ve kenarları kavislidir. Sap 20–50 x 20–30 mm ebatlarında, silindirik, gençlerde içi dolu, olgunlarda boş, önce beyaz, sonra açık kahverengindedir. Lameller sap üzerinde bir miktar ilerleyerek sonlanır. Spor tozları beyaz, sporları ovaldır. *R. delica* makro mantarı *Russulaceae* sınıfına ait bir mantar türüdür. Genellikle gruplar halinde meşeliklerde, karışık ormanlarda ya da açık arazilerde

bulunur. Nötral veya hafif bazik, kısmen kuru ve nemli topraklarda yetişir. Meşeliklerde ve başlıca kayın ağaçlarının yanında, nadir olarak da kozalaklı ağaçların yanında yaz sonu ve sonbahar başlangıcında bulunur. Etli kısmı beyazdır ve tadı pek hoş değildir [Kränzlin F., 2005].

2.4.7. *Suillus luteus* (Kestane mantarı)

Şapka 5-9 cm, genç iken yarı küresel, olgunlarda konveks, konik biçimdedir. Yüzeyi nemli iken parlak, yapışkan, kuru iken donuk ve yapışkan, kahverengi renktedir. Sap 4-5/1-3 cm, silindirik, tabana doğru hafifçe şişkinleşir, içi gençlerde boş, olgunlarda dolgundur. Annulusun üst kısımlarında kahverengimsi benekler, alt kısımlarında ise koyu kahverengi granüller bulunur [Daştan E., 2010].

2.4.8. *Russula cyanoxantha* (Acı mantarı)

Şapka 5-15 cm çapında, başlangıçta küremsi, sonra yassı, merkez kısmı çukur, kahverengimsi, sıkı ve dayanıklı yapıda, nemli iken yüzeyi kaygandır. Etli kısmı beyaz, kokusu belirsiz ve tadımsıdır. Lamelleri sıkı, olgun bireylerde çatallı, sap üzerinde hafifçe dökük durumdadır. Sapı 5-10 x 1,5-3 cm ölçülerinde, silindirik, beyaz ve sert yapıdadır. Sporları 7-9,5 x 6,5-7 µm, genişçe eliptik ve renksizdir. Spor baskısı beyazımsıdır. Sonbahar ve yaz aylarında genellikle geniş yapraklı ormanlarda yetişir [Phillips R., 1988].

2.4.9. *Pleurotus eryngii* (Karakulak mantarı)

Şapka, 8-15 cm, başlangıçta konveks sonra düz, merkezi az çökük yaygınca huni biçimini alır. Kenarlar ince, aşağıya kıvrık, bazen yetiştiği yerin durumuna ve diğer şapkaların etkisiyle oluşan sıkışıklık nedeniyle şekil bozulabilir. Bu nedenle şekil yönünden değişkendir. Nemli havalarda kaygandır. Şapka yüzeyi ince tüylü, pas kırmızısı veya koyu mor renkli zeminde bu çizgiler siyahımsıtrak ve devamlı şekildedir.

Lameller; 5-10 mm kalınlığında, araları mesafeli, bazen çatallanmış, ince yay şeklinde sapa bağlanıp biraz düz olarak devam ederler. Sap; 4-6 x 1-3 cm genellikle şapkaya eksantrik olarak, bazen iyice sentral olarak bağlanır, içi dolu, sıkı, elastiki, fibrilimsi, beyazımtırak renktedir. Dip kısmındaki miseller keçe gibi birbirine girmiş ve koyu kahverengidir. Eti; kalın, kurtlanmaz ve uzunca zaman dayanır [Gucin F., 1983].

İlkbahar aylarından yaz ortasına kadar yüksek yerlerde dağlık alanlarda ve onların eteklerindeki düzlüklerde, kurak sahalarda, küçük çayırıklarda, kayalık ve taşlık olan ve pek bitki yetişmeyen yerler ile yol kenarlarındaki Umbelliferae üyelerinden yöre halkının “Kıncor” dediği *Ferula sp*’nin ölü (önceki seneden kalmış) kök kalıntıları üzerinde ve ayrıca literatüre göre *Eryngium campestre*, *E. maritimum* kalıntıları üzerinde görülür [Gucin F., 1983].

2.4.10. *Boletus edulis* (Orman mantarı)

Şapka 5-14 cm çapında, kahverengi renkte, konveks, daha sonra düzleşir. Nemli havalarda yapışkan özelliktedir. Sap 6-15 x 3-4 cm boyutlarında, sağlam yapılı, soluk beyaz ağsı bir yapıyla kaplıdır. Etli kısım beyaz renktedir. Tat ve kokusu güzeldir. Porlar küçük ve yuvarlaktır. Spor izi yeşilimsi kahverengi renkte, sporlar 14-17 x 4,5-5,5 µ’ dur [Erdem Ö., 2008].

2.4.11. *Hydnum repandum* (Sığırdili mantarı)

Kirpi mantar ve sığırdili olarak isimlendirilen Basidiomycetes sınıfından *Hydnaceae* ailesine ait yenilebilir mantar türündendir. Şapka yapısı 2-17 cm genişliğinde, kuru, düzensiz şekilde ve açık sarımtırak beyaz renktedir. Mantar dokusu beyaz renkte ve baharatlı hoş bir tada sahiptir. Gövdesi, 3-10 cm uzunluğunda, 1-3 cm kalınlığında genellikle beyazımsı düz yapıdadır. Şapka yapısının altında aşağıya doğru sarkan diken şeklinde yapılarıyla dikkat çekmektedir. Genel olarak Avrupa, Asya ve Kuzey Amerika’nın iğne yapraklı ve yapraklarını döken ormanlık alanlarında tek tek veya küçük gruplar halinde yayılım göstermektedirler. Yaz sonu ve sonbahar mevsiminde yetişmektedir [Yılmaz N. ve ark., 2006].

2.5. Eser Elementler ve Ağır Metaller

Ağır metaller özgül ağırlıkları 5 gr/cm^3 'den atom numarası 20'den fazla olan periyodik cetvelin geçiş elementleri olarak tanınan geniş bir gruba aittirler. Aslında ağır metal terimi literatüre çevre kirliliği ile girmiştir. Kirlenme ve toksisite bakımından bir yan anlam olarak kullanılmaktadır. Bu grubun içine 70 kadar element girmekle birlikte ekolojik bakımdan önemli 20 element dikkat çekmektedir (Ag, Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Zn). Bunların bir kısmı bitki ve hayvanlar için mikro besin (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn) maddesi olabilmekte, izin verilebilir sınırı aşmadığı sürece toksik olmamaktadır [Yıldız N., 2004].

Bir analiz işleminde, tayin edilecek olan analit derişimi geniş bir aralığa yayılabilir. Bu bileşenler numunenin %1-100'ünü oluşturan maddelerdir. Numunenin %0,01-1'i aralığındaki bileşenler, $1 \text{ } \mu\text{g/kg}^{-1}$ -100 mg/kg^{-1} aralığındaki bileşenler eser bileşenlerdir. Numunede $1 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ 'dan daha düşük düzeyde bulunan bileşenler ise ultraeser bileşenlerdir [Skoog D.A. ve ark., 2008].

Bir analizi sınıflandırmak için kullanılan numune miktarı dikkate alınarak yapılır. Numune miktarı 0,1 g'dan fazla ise makro analiz, 0,01-0,1 g aralığında ise yarı mikro analiz, 10^{-4} - 10^{-2} g aralığına mikro analiz 10^{-4} g'dan daha az numuneler ile çalışılan yöntemlere ultramikro analiz olarak adlandırılır [Skoog D.A. ve ark., 2008].

2.5.1. Mantardaki eser element içeriğinin çevresel faktörlere etkileri

Genel olarak, mantardaki element içerikleri türe bağlıdır. Mantar gövdesi ve büyüklüğünün önemi az denecek kadardır. Atmosferdeki birikmelerden kaynaklanan elementlerin uyumu nedeniyle çoğu türün ömrü sınırlıdır.

Özellikle kadmiyum gibi birçok eser element içeriği mantar artışlarının kirlenmiş alanlar ile kirlenmemiş kırsal alanlardakiyle kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamalar sonucu, eser element ve mantardaki eser element içeriği ile kirlenme arasındaki ilişki güvenilir

biyoindikatör olarak bir mantar türünün kullanımını sağlayacak uygunlukta olmadığı gözlemlenmiştir [Kalac P. ve Svoboda L., 2000].

Son zamanlarda metal-mantar etkileşimini inceleyen yeni bir bilim dalı ortaya çıkmıştır [Gadd G. M., 2007]. Çörek mantarı ve yenmeyen *Lactorius trivialis* mantarında baryum, bakır, nikel, çinko ve gümüş içeriği doğal jeokimya etkisi gözlenmiştir [Nikkarinen M. ve Mertanen E., 2004].

Bazı metaller, çinko, bakır, kadmiyum büyük oranda ağaç dokularında metallerin hareketlerini azaltan biyolojik bir engel oluşturur [Adriaensen K. ve ark., 2004; Krupa P. ve Kozdroj J., 2004]. Ancak, böyle bir bariyer kavak (*Populus tremula*) ağacında mevcuttur [Krpata D. ve ark., 2009].

2.5.2. Eser elementler

Mantar analizi, toprak parçacıkları ile kirlenmesi sonucu demir, lantanitler ve diğer metallerde, fakat genellikle kadmiyum, civa ve selenyum tespiti önemli bir kaynak hatası olabilir. Böyle bir kirlenme yeraltında gelişen mantar türlerinin analizinde meydana gelmiştir [Stijve T. ve ark., 2004].

Belirtilen sebepler ile bir tür içindeki eser element içeriklerinin geniş varyasyona sahip olduğunu göstermiştir. Aşağıdaki 10 eser element alfabetik sıraya göre ayarlanmıştır. Aksi verilmemesi durumunda tüm içerikler mg/kg cinsinden ifade edilmiştir.

2.5.2.1. Bakır

Bakır canlılar için gerekli olan bir elementlerden en önemlisidir [Stern B. R. ve ark., 2007]. Ayrıca, bakır insanlar tarafından kullanılan ilk metallerden biridir ve doğada doğal olarak bulunur. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmaktadır. Fakat sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir [Şener Ş., 2010]. Endüstride bakırın önemli rol oynaması ve çeşitli alanlarda kullanılması çok farklı özelliklere sahip olmasından kaynaklanır. Bakırın en önemli özellikleri arasında

yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona karşı direnci sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik şekillerde kullanılmaktadır [Kartal G. ve ark., 2004].

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, canlının büyüklüğüne ve kimyasal formuna göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için toksik özellik gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri biyosit, fungusit, antibakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır [Kartal G. ve ark., 2004]. Ayrıca bakır iyonu bitkilerde uzun zaman kalabilir. Örneğin; elma ağaçlarında giderek azalmakla birlikte 12 hafta varlığını sürdürdüğü tespit edilmiştir [Şener Ş., 2010]. Bakır insanlar için vücut fonksiyonları açısından önemlidir. Özellikle saç, derinin esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortalama 50-120 mg civarında bulunan bakır, aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının temel ögesidir. Bakır birçok enzim ve proteinin yapısında da bulunur. Bakır eksikliğinde insanlarda ve hayvanlarda büyümede gecikme, kemik erimesi, solunum sistemi enfeksiyonları, saç ve deride renk kaybı, anemi gibi ciddi sağlık problemleri görünür. Bunun yanında bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesi ve romatizma tedavisinde kullanılırlar [Kahvecioğlu Ö. ve ark., 2004].

Fazla alınan bakır vücut için toksiktir ve bu yüzden vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engeller. Bunun dışında bakırın vücutta fazla birikmesi sonucunda “Wilson’s Hastalığı” adı ile bilinen hastalık görölmektedir. Sinir sistemi bozuklukları, karaciğer sirozu, gözde renk halkası oluşması gibi durumlar ise bu hastalığın belirtileri arasındadır. Bu hastalığa bağlı olarak karaciğer işlevini tam olarak yapamamaktadır. Bunun sonucunda da bakırın dokular arasındaki dağılımı iyi olmayacağından büyüme geriliği, kemik ve sinir sisteminde bozukluklar görölür [Yaşar Y., 2008]. Yüksek bakır düzeyi dolaylı olarak Alzheimer hastalığı ve prion hastalıkları gibi bazı nörolojik hastalıklarla da ilişkili bulunmuştur [Stern B. R. ve ark., 2007].

2.5.2.2. Baryum

Baryum element halinde beyaz-gri metalik renktedir. Fakat yüksek reaktivitelerden dolayı element halinde bulunmaz. Baryumun tamamına yakın bütün bileşikleri ise zehirlidir. Metalik baryum yakıldığında elma yeşili bir renk verir. Metalik halde saklanması çok zordur. Aktif bir element olduğu için su, hava ve asitlerle kolayca reaksiyon verir. Bu kategorideki metallerin özellikleri birbirine benzemesine karşın kalsiyum, stronsiyum ve baryum diğerlerinden ayrılır. Bu üç element adı derecede suyu ayrıştırılarak hidrojen açığa çıkarır ve hidroksit (OH) oluştururlar. Bu hidroksitler ısıtıldığı zaman su kaybederek oksit haline dönmektedirler. Karbonatlı ısı karşısında kolay ayrışmasına karşı baryum karbonat ($BaCO_3$) en zor ayrışanıdır. Sülfatları suda hemen hemen hiç çözülmez [Kım K.W. ve Kım S.O., 2001].

En sık bulunan ve en çok kullanılan baryum kaynağı “Barit” madenidir. Doğada çökme meydana gelmiş olarak bulunur. Genellikle sıcak su çıkan bölgelerde görülür. Kurşun, gümüş, çinko üretiminde kullanılır. En son kullanım alanlarından birisi ise fren balatalarının altlık malzemesi olmasıdır.

Baryum insanı zehirleyebilir. Saf baryum, suya karıştırılınca zararsız olduğu halde, baryum tuzları, suda ya da asitlerde erimiş halde vücuda girerlerse, şiddetli zehirlenmelere yol açabilirler. Baryum tuzlarıyla zehirlenmiş bir kimsede, kusma, ishal ve karın ağrıları görülür [Kım K.W. ve Kım S.O., 2001].

2.5.2.3. Çinko

Çinko hava, su ve toprakta doğal olarak bulunan bir maddedir. Birçok yiyecek maddesi ve içilen su belirli konsantrasyonlarda çinko içermekte ve bu konsantrasyon insan faaliyetleri sonucu giderek artmaktadır. Çinko yüklemesi daha çok madencilik, kömür ve atık madde yakılması, demir-çelik işleme sanayiden kaynaklanmaktadır. Çinkonun kullanım alanları; metalik çinkonun %50’sinden fazlası demir ve çeliği galvanizlemede kullanılmaktadır. Çinko oksit boya maddesi olarak kozmetiklerde, plastiklerde, yazıcı mürekkeplerinde, seramiklerde, fotokopi ve duvar kağıtlarında,

gübrelerde, kauçuk sanayinde kullanılmaktadır. Bunun dışında çinko oksit tıbbi ilaçlarda deri ve kas yaşlanmasını önlemek amacıyla da kullanılmaktadır [Çınar Ö., 2008]. Çinko insan vücuduna yetersiz miktarda alındığı zaman iştah kaybı, yara iyileşmesinde gecikme, tat ve koku duyularında azalma, gençlerde büyüme sorunları, bağışıklık sisteminde zayıflama, deri sorunları ve en önemlisi doğan bebeklerde doğum esnasında ve sonrasında sağlık sorunları meydana getirmektedir. Çinkonun gerekenden fazla alınması halinde iştah ve bağışıklık sistem aktivitesinin azalması, derideki aşırı hassasiyetler, ishal, kolesterolün yükselmesi, karın ağrısı, yaraların geç iyileşmesi, sindirim sisteminde rahatsızlıklarına neden olur [Kahvecioğlu Ö. ve ark., 2004].

Çinko vücut sağlığı için her gün belirli miktarda alınması gereken önemli bir metaldir. Vücudun birçok kısmında bulunur. Vücut için gerekli proteinlerin ve enzimlerin katalitik bölümlerinde önemli bir etkidir. Ayrıca çinko karbonhidratlarda ve yağlarda önemli rol oynar [Belgemen T. ve Akar N., 2004]. Bunun dışında memelilerde immün ve sinir sisteminin önemli bir düzenleyicisidir. Kandaki çinko seviyesinin değişmesi ruhsal bozukluklara da sebep olmaktadır [Kovancı A., 2008].

Proteince zengin gıdalar, örneğin; et ve deniz canlıları yüksek konsantrasyonda çinko içermesine rağmen (10-50 mg/kg yaş ağırlık). Bu hububatlar, sebzeler ve meyveler düşük konsantrasyonda çinko içermektedirler (genellikle <5 mg/kg) [Kovancı A., 2008].

Yapılan çalışmalarda, farklı bölgelerde çinkonun ortalama günlük alımı 5-22 mg olduğu belirtilmiştir. Önerilen diyetlerde erkekler için 15 mg/gün, yetişkin bayanlar için 12 mg/gün, bebekler için 5 mg/gün ve ergenlik çağı öncesi çocuklar için 10 mg/gün çinko alımına izin verilmektedir [Kovancı A., 2008].

2.5.2.4. Demir

Demir doğada diğer metallere göre yüksek oranlarda bulunurken element halinde bulunmaz. Element halindeki demire sadece meteorların yapısında rastlanır. Buna rağmen bileşikleri doğada bol ve yaygındır. Tabiatta oksit, sülfür ve karbonat bileşikleri şeklinde bulunur. Doğal olarak toprakta bulunan demir akarsular ile deniz ve göllere taşınmaktadır. Ayrıca endüstriyel atıklarda kirletici kaynakları oluşturmaktadır [Tuncay Y., 2007]. Demir, insan organizmasında özellikle kırmızı kan hücrelerinin yapısında bulunan hemoglobinin fonksiyonel bir parçası olması bakımından önemlidir [Alhas E. ve ark., 2009].

Vücudun ihtiyacı olan demir sadece gıdalardan alınmaz. Kanın önemli kısmını oluşturan alyuvarların her an bir kısmı yaşlanmakta ve dalak tarafından parçalanmaktadır. Buradaki parçalanma hemoglobinin yıkılmasına neden olmaktadır. Bu yıkım ile tekrar demir oluşmaktadır. Ve oluşan bu demir yine eritrositlerin hemoglobin maddesini sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Demirin fazla olması durumunda vücuttan atılmak yerine parçalandığı dalakta ve karaciğerde depolanmaktadır [Doğaner Y.,1981].

2.5.2.5. Kadmiyum

Doğada başlıca sülfür tuzu halinde bulunan kadmiyum, endüstride en çok metal kaplamada kullanılır. Kadmiyum, demir-çelik, bakır, pirinç ve diğer alaşımların korozyona karşı korunmasında, elektroliz yolu ile kaplamada kullanılır. Kadmiyum ile kaplama, özellikle alkalilere karşı dayanıklıdır. Nötron tutma kabiliyetinden dolayı nükleer reaktörlerde, pil yapımında, elektro kaplamacılıkta, boya üretiminde ve tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca kadmiyumdan, nikel oksit veya gümüş katotlu yeniden doldurulabilir pillerde anot olarak kullanılır. Tablo 2.1’de kadmiyumun kullanım alanları yüzdeleri ile birlikte verilmiştir [Efendioğlu A., 2010].

Tablo 2.1. Kadmiyum kullanım alanları [Efendioğlu A., 2010].

Kullanım Alanları	Yüzde Oranı (%)
Piller (Ni-Cd)	37
Boya Maddeleri	22
Kaplama	22
Stabilizatör	12
Alaşımlar	4
Diğer	3

Çeşitli endüstrilerde kullanılan kadmiyum, zehirli bir metal oluşu için doku toksikolojisi açısından aşırı zehirleyici grupta yer alır. Kadmiyumla zehirlenme solunum ya da beslenme yoluyla olur. Zehir etkisi, gıda zehirlenmesine benzer ve insan vücudunda böbrek, karaciğer ve kemiklerde etkilidir. Kronik zehirlenmenin en şiddetli şekli, ilk kez Japonya’da görülen ‘İtai-İtai’ hastalığıdır [Baykut S. ve ark., 1987]. Kadmiyumun insan sağlığı açısından tehlikeli olmasının sebebi çevrede artan miktarda birikmesi ve biyolojik yarı ömrünün (5-30 yıl) uzun olmasıdır. İnsan kanında ve idrarındaki kadmiyum miktarının karşılaştırılması zehirlilik açısından çok önemlidir. Kandaki kadmiyum miktarı son zamanlarda maruz kalınan kadmiyum miktarını gösterirken, idrardaki kadmiyum vücut taşıma kapasitesini gösterir [Chen S. C. ve ark., 1997]. İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalmakta ve kadmiyum dumanla akciğerlere, kan yoluyla da vücudun diğer kısımlarına taşınmaktadır. Kadmiyumun insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır. WHO (Dünya Sağlık Örgütü)’ya göre insanlarda günlük izin verilebilen miktar Tablo 2.2 ’de verilmiştir.

Tablo 2.2. WHO'a göre insanlarda (70 kilo vücut ağırlığında) günlük izin verilebilen miktar, (mg/gün) [WHO, 2006].

Metal	Günlük İzin Verilebilen Miktar
Kadmiyum	0,07
Kurşun	0,25
Bakır	35
Çinko	70
Nikel	0,35
Demir	56
Mangan	9,8

Kadmiyum, tabiatta az bulunan ağır metallere aittir. Yumuşak ve saf halde bulunur. Çinkonun bulunduğu her yerde bulunabilir [Tuncay Y., 2007]. Kadmiyum doğal olarak çevrede bulunan bir metal olup, günlük alımının 1/3'ü hayvansal kaynaklardan, 2/3'si ise bitkisel kaynaklardan sağlanmaktadır. Kadmiyum bulaşmasının diğer iki kaynağı, malzemesinde kadmiyum içeren gıda makina ve ekipmanları ile çinko galvanizlenmiş ekipmanlardır [Ayaz A. ve Yurttagül M., 2008].

Kadmiyum, canlılar için gerekli elementler grubuna girmemektedir. Ancak çevre kirliliği olan denizlerde canlı vücuduna alınmakta, biriktirilmekte ve değişik seviyelerde toksik etkiler göstermektedir [Tuncay Y., 2007]. Sulara genellikle endüstri atık sularından karışır. Fosil yakıtların yanması sonucu baca gazları ve katı partiküller içinde çevreye önemli ölçüde kadmiyum yayılır. Ayrıca tekstil ve bazı kimya endüstriyel sularında kadmiyum bulunur [Yalçın H. ve Gürü M., 2010].

Kadmiyum endüstride kullanılan bir metal olup, maden alaşımlarında, madeni levha kaplamacılığında, pillerde, mürekkep, boya ve plastiklerin yapısında yer alan pigmentlerde sürekli olarak kullanılmaktadır [Tuncay Y., 2007]. Kadmiyum ve bileşikleri; boya (boyar madde ve mürekkep üretimi), cam, tekstil, elektrik, pil ve metal alaşımlar ile sentetik üretiminde yaygın olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Ayrıca kadmiyumun birçok sanayi dalında kullanılmasının, bu toksik metalin toprak, hava ve su yoluyla gıdalara bulaşma riskini artırdığını ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde

kadmiyum olduğunu göstermektedir. Sulardaki kaynağı sanayi ve maden atıklarıdır. Kadmiyum ve çinko, endüstri kuruluşlarının çevresini sardığı limanlarda, suda ve sedimentte oldukça yaygındır. Liman sedimentlerinde, kuru sediment ağırlığında kadmiyum konsantrasyonu 100 pp'den daha fazla olabilmektedir [Kovancı A., 2008].

2.5.2.6. Kobalt

Kobalt adını ortaçağ Avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “Kobold” tanımlamasından almıştır [Alacabey İ., 2014]. Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (%0,25 Co) dışında, tahmini rezerv $5,7 \times 10^6$ ton olarak tahmin edilmektedir. Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılmasına rağmen, malzemelere manyetik özellik kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır [Atanassova I., 1999].

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Hayvanlarda yapılan deneylerde ince partiküllerin (20 nm) yarım saatte, kaba partiküllerin (11 μ m) 3–4 günde yarı yarıya çözüldüğü ortaya konulmuştur. Suda çözünürlüğü olmayan kobalt (II-III) oksit (Co_3O_4) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde bir kaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar şeklinde; özellikle sıcak havalarda

ellerde kobalt temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar kobalt bileşikleri ile temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır [Alacabey İ., 2014].

Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmış ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır [Atanassova I., 1999].

Günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden kobalt, kırmızı kan hücrelerinin üretiminde ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B12 vitaminin bileşenidir. Kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 µg'dır ve kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır. Et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber kara sebzeleri (bakla tohumu, ıspanak, lahana, salata, pancar, incir) de kobalt içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır [Atanassova I., 1999; Alacabey İ., 2014].

2.5.2.7. Krom

Krom, tarihi çok eski olmayan bir metal olup 1797 yılında keşfedilmesine rağmen 20. yüzyılın başlarında kullanılmaya başlanmıştır. Sert, parlak, ısıya ve darbeye karşı dayanıklı bir metaldir. Evlerde, mutfak eşyalarından savunma sanayine kadar birçok alanda kullanılmakta olup gün geçtikçe kullanımı artmaktadır. Kromun özellikle savunma sanayinde kullanımı, insanlık üzerindeki etkilerini ve jeopolitik önemini arttırmıştır [Daş B. ve ark., 2012].

Krom birçok endüstriyel kullanımı olan bir geçiş elementidir. Saf halde kullanılmayan bir metaldir. Dış etkilere ve aşınmalara karşı dayanıklıdır ve sertliğinden dolayı koruyucu kaplamacılıkta (kromaj işlemi) kullanılır. Krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Krom, çeliğe sertlik, kırılma ve darbelere karşı direnç, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma

sağlar. Metal ve silah endüstrisinde kullanılan çok önemli bir maddedir. Krom tuzlarından bazıları ise deri tabaklama, tekstil üretiminde anilin türevleriyle boyama işlemlerinde kullanılır [Atalay S., 2008].

En fazla bulunan ve işletilebilen tek krom minerali kromittir. Kromit erken magmatik evrede kristalleşmenin başlangıç aşamasında, magmatik farklılaşma sonucu kristalleşir. Kromun stratiform ve alpin tipi krom yatakları olarak ekonomik öneme sahip iki tip yatak oluşumu vardır. Günümüzde krom üretimi başta Güney Afrika Cumhuriyeti olmak üzere belli başlı ülkelerde yapılmaktadır. Türkiye, kromları kalite bakımından aranan kaynaklar olup üretimde ilk sıralarda yer alır. Türkiye'de ortaya çıkarılan yatakların yanı sıra keşfedilmeyi bekleyen çok önemli bölgeler vardır [Daş B. ve ark., 2012].

Krom endüstriyel öneme sahip olup çok sayıda kullanım alanına sahiptir. Yıllık dünya çapında 11 milyon ton krom cevheri tüketilmektedir. Bunların büyük bir kısmı metal imalat endüstrisinde, çelik hazırlanmasında alaşım bileşeni ve korozyonda koruyucu tabaka oluşturmak için krom kaplamada kullanılır. Doğal sularda krom, Cr (III) ve Cr (IV) şeklinde iki kararlı oksidasyon basamağında bulunur. Atık sularda bulunan çeşitli krom türlerinin özelliği, çeşitli endüstriyel kaynakların atıklarındaki değişik fizikokimyasal şartlardan dolayı, doğal sularda bulunduğu farklı olabilir. [Mihçioğur H., 2007].

Krom doğal olarak atmosferdeki emisyonu homojen bir dağılım göstermemektedir. Havadaki en düşük derişimi $0,005 \text{ ng/m}^3$ ile Antartika'da ölçülmüştür. Denizlerde ise genelde $0,1-1 \text{ ng/m}^3$ arasında değişir. Endüstri bölgelerindeki havadaki krom derişimi oldukça değişmektedir. Örnek olarak Amerika'nın endüstri şehri Baltimo'da 1977 ortalarında 157 ng/m^3 ölçülmüştür [Mihçioğur H., 2007].

2.5.2.8. Kurşun

Atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21 g, yoğunluğu $11,3 \text{ g/cm}^3$ olan, $327,4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen, yumuşak ve bükülgen, mavimsi esmer renkte bir elementtir. Atmosfere

metal veya bileşik olarak yayılan kurşunun her formu toksik özellik gösterir. Kurşun insan faaliyetleri sonucu ekosisteme zarar veren elementler arasındadır [Dündar Y. ve Aslan R., 2005; Durkan N., 2006]. Kurşun, endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan gazlar, fosil yakıtları, gübreler ve pestisitler ile hava, su ve toprağa bulaşmakta, bunun nedenle bitkilere de bulaşmaktadır. Trafiğin yoğun olduğu yollarda ve kurşun işleyen ya da malzeme olarak kurşunu kullanan sanayi kuruluşlarının bulunduğu çevredeki topraklarda kurşun içeriğinin arttığı gözlemlenmiştir [Doğan Ü. ve Certel M., 1999]. Normal şartlarda insan vücudundan yaklaşık 1-2 mg/gün kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir [Dündar Y. ve Aslan R., 2005; Durkan N., 2006].

Kurşun elementi, hücre duvarının stabilitesini olumsuz etkilemesi ve yaprak alanını azaltması sebebiyle bitki su rejimini etkilemektedir. Aynı zamanda kökler tarafından tutulması ve kök gelişimini azaltması nedeniyle bitkilerin katyon ve anyon alımını azaltmakta bunun sonucunda da besin alımını etkilemektedir [Sharma P. ve Dubey R. S., 2005].

Kurşun elementi bitkiler için mutlak gerekli olmayıp, toprakta 15-40 ppm civarında bulunur, topraktaki kurşun konsantrasyonu 150 ppm'i aşmadığı sürece insan ve bitki sağlığı açısından tehlike oluşturmamaktadır. Ancak 300 ppm'i aştığında potansiyel olarak insan sağlığı açısından tehlike olarak görülmektedir [Dürüst N. ve ark., 2004].

2.5.2.9. Mangan

Mangan, gümüş parlaklığında bir metaldir. Yoğunluğu kromunkinden biraz daha fazla olduğu hâlde erime ve kaynama noktaları kromunkinden düşüktür [Arabacı S. S., 2011]. Mangan yaşam için gerekli olup tahıl ve çay gibi gıdalarda bulunan esansiyel bir iz elementtir. Demir-çelik fabrikaları, güç santralleri, yakma fırınları ve maden yataklarının tozlarından havaya karışabilir. Suya ve toprağa karışımı doğal kaynaklardan ve atmosferik taşınım ile olur. Nehir, göl ve yer altı sularında doğal olarak bulunur ve sudaki bitkiler tarafından bir miktar alınarak birikebilir. Genellikle karaciğer, böbrek ve pankreasta birikim gösterir [Çalışkan E., 2005].

Mangan, normal koşullarda havada kararlıdır. Geçiş elementleri içinde suda hidrojen açığa çıkarabilen tek metaldir. Manganın büyük bir kısmı çelik üretiminde kullanılır. Mangan, çeliğe özel bir sertlik ve aşınmaya karşı dayanıklılık verir. Mangan tuncu, %30 mangan ve %70 bakırdan ibarettir. Tuzlu su korozyona karşı dayanıklı olduğundan özellikle gemi endüstrisinde çok kullanılır [Arabacı S. S., 2011].

Manganın %84 bakır, %12 mangan ve %4 nikel bulunduran bir alaşımdır. Bu alaşım elektrik araçlarının ve standart dirençlerin yapımında kullanılır. Çünkü alaşımın elektrik direnci sıcaklıkla çok az değişir. Mangan oranı %5–20 arasında olan demir alaşımı, parlak görünümünden dolayı demir aynası olarak adlandırılır. Ayrıca mangan, çelikteki oksijen, azot ve kükürt gibi safsızlıkları da giderir [Arabacı S. S., 2011].

Manganın aşırısı insan vücudunda toksik etki yapar. Mangan yeterli alınmadığında da hastalıklara neden olur. Mangan etkileri başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. Mangan zehirlenmesinin belirtileri halüsinasyonlar, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Mangan insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, mangan yokluğu da sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu etkiler; şişmanlık, glikoz intoleransı, kan pıhtılaşması, deri problemleri, düşük kolesterol seviyeleri, iskelet bozukları, doğum hataları, saç renginde değişiklikler, nörolojik semptomlar şeklinde kendisini gösterebilir [Arabacı S. S., 2011].

2.5.2.10. Nikel

Atom sayısı 28, atom ağırlığı 58,71 g, yoğunluğu 8,9 g/cm³ olan, gümüş parlaklığında, demir sertliğinde, kolay işlenir ve kolayca tel durumuna getirilebilen bir elementtir. Yapı itibari ile sülfatlar ve oksitler şeklinde genel olarak tüm topraklarda bulunabilmektedir. Kimyasal ve fiziksel karakteristik özelliklerine rağmen alaşımlarda, mücevher ve madeni para yapımında tercih edilen metallere dendir. Nikelin topraktaki temel kaynağı bazik yapıdaki kayaların içerisinde bulunan pentlandit mineralidir. Yapısında nikel bulunan diğer bazı mineraller garnierit, nikel magnezyum silikat, nikkolit, millerit, nikel sülfür şeklindedir. Killi ve mineral topraklarda fazla

iken organik topraklarda azdır [Durkan N., 2006; Bakırcıoğlu D., 2009; Kaçar B., 2009].

Nikel metalik olarak suda çözünmemekle beraber klorür, sülfat ve nitrat tuzları ise çözünebilmektedir. Yer kabuğundaki nikel oranı 58-94 mg/kg arasında değişmektedir. Kontaminasyonun olmadığı durumlarda doğal suyun içerisindeki nikel konsantrasyonu oldukça düşüktür [Boğa A., 2007].

Nikel paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanması, aşınmaya karşı dirençli alaşımların elde edilmesinde, pillerin ve akülerin yapımında, cama yeşil renk verilmesinde, özel çeliklerin ve madeni paraların yapımında kullanılmaktadır [Tuncay Y., 2007].

Dış ortam havasındaki nikel derişimi $10-20 \text{ ng/m}^3$, günlük solunum kapasitesi 20 m^3 kabul edilirse, bir insanın günlük olarak aldığı nikel miktarı kırsal bölgede $0,2 \text{ } \mu\text{g}$, kent havasında $0,4 \text{ } \mu\text{g}$ olarak hesaplanır. Tütün kullanımı bu miktarı arttırır. Günde iki paket sigara içen bir kişinin günde $3-15 \text{ } \mu\text{g}$ nikel alması olasıdır. Solunum yolu ile günlük olarak alınabilecek nikel miktarı $0,05-5 \text{ mg}$ limitleri arasında değişim gösterir. Nikel'in akciğerlerden emilimi hızla gerçekleşir ve akciğerlerde biriken partiküller yine buradan absorbe edilir. İçilen suda $5 \text{ } \mu\text{g}$ nikel varsa bu sudan 2 l tüketen bir kişinin günlük alabileceği nikel miktarı $10 \text{ } \mu\text{g}$ 'dır [Boğa A., 2007].

Genelde bitkisel besinler, hayvansal besinlerden daha fazla miktarda nikel içerir. Absorbe olan nikel ilk önce kan dolaşımına geçer. Normal şartlarda insan vücut sıvılarındaki nikel miktarı kanda $4,5 \text{ } \mu\text{g/kg}$, idrarda $2,7 \text{ } \mu\text{g/kg}$, akciğerde $7,4 \text{ } \mu\text{g/kg}$, böbrekte $13,6 \text{ } \mu\text{g/kg}$ olarak belirlenmiştir. Emilen nikelin bir kısmı da saçta birikir. Fizyolojik stres ve çeşitli hastalıklar, nikel metabolizma kinetiğini etkiler [Boğa A., 2007].

Nikelle kirlenen toprak veya su, deriyle temas ettiği zamanda nikel insana geçebilir. Aslında nikelin az miktarda alınması vücut için gerekli olmasına rağmen aşırı dozda alınması insan sağlığı için tehlikeli olabilir [Tuncay Y., 2007].

2.6. Eser Elementler için Çözünürleştirme Yöntemleri

Numune hazırlama yöntemleri, büyük ölçüde kullanılacak tayin yöntemine ve incelenecek elemente bağlıdır. Numuneler uygun olarak toplandıktan sonra kurutma ve öğütme işlemleri gerçekleştirilir. Böylece numune homojen hale getirilir. Numunelerin homojenlendirilmesi, organik maddeler bozundurularak ağır metallerin izole edilmesi ile sağlanır [Demirel Ş., 2006].

Örneklerin çözülmesi için genellikle üç temel yöntem kullanılır. Bunlar; yaş yakma, kuru yakma ve mikrodalgada çözünürleştirme işlemidir. Bu yöntemlerden hangisinin seçileceği numunenin tipine, kullanılacak donanım ve analizi yapılacak olan elemente bağlıdır. Kül etme yöntemleri aynı zamanda gıdalarda bulunan çok özel minerallerin analizi için örnek hazırlamanın ilk basamağı olarak kullanılır [Srnkolj P. ve ark., 2005].

2.6.1. Mikrodalga yöntemi

Geleneksel kullanılan yaş ve kuru örnek hazırlama yöntemlerinde büyük hacimli reaktifler kullanılır ve fazla zaman tüketilir. Ayrıca açık kaplarda ve yüksek miktarda reaktiflerle çalışıldığından örneğin kirlenme riski yüksek olur. Bu çalışmalar sırasında çıkan dumanlar aşındırıcı oldukları için, analizi yapan kişiye ve çevreye zarar verir. Bu nedenle bir diğer çözme tekniği olan mikrodalga çözünürleştiriciler temiz kimya prensibiyle bu sistemlerin yerini almaya başlamıştır [Mantovi P. ve ark., 2003].

Biyolojik örneklerin erlenmayer içinde asitle parçalandığı konvansiyonel yöntemle 1-2 saat süren parçalama süresi mikrodalga ısıtma ile 5-15 dakikaya indiği belirlendikten sonra mikrodalga ile yeni örnek hazırlama teknikleri hızla gelişmeye başladı. Başlangıçta bu işlemler cam kaplarda ve açık teflon kaplarda yapılırken şimdi bu işlem için kapalı kaplar tercih edilmektedir. Çözünürleştirme için kapalı kapların kullanılması zararlı buharların yayılmasını ve örnek kirlenmesini engellerken, kolay uçucu minerallerin de örnekten uzaklaşmasını önler [Valiente L. ve ark., 2002].

Bu sistemde basınç ve sıcaklık programı yardımıyla çözünürleştirme yapılır. Bu nedenle mikrodalga ile çözünürleştirmede basınç, sıcaklık, süre ve çözünürleştirme için kullanılan reaktif seçimi önemlidir. Çözünürleştirme için genellikle nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit, sülfürik asit, perklorik asit kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ve bunların değişik kombinasyonları da kullanılabilir. Katı örneklerin çözülmesi için 10 ml gibi diğer yöntemlere göre oldukça az miktarda çözücüler kullanılır. Ayrıca geleneksel ısıtma metotlarında ısı, gıda maddesine kondüksiyon, konveksiyon ve radyasyon ile transfer olurken mikrodalga ısıtmada tersine ısı direkt olarak gıda maddesinin içine girer. Bu yüzden mikrodalga ısıtma geleneksel ısıtmaya göre daha hızlıdır. Bunun yanında mineral asitler, mikrodalga enerjisini aniden ısıya dönüştürdüklerinden örneğin ısınması hızlı olur ve reaksiyon kısa sürede tamamlanır [Mantovi P. ve ark., 2003].

Modern analiz laboratuvarlarında mikrodalga çözünürleştirme yöntemleri eser ve ultra eser elementlerin analizinde örneğin çözünürleştirilmesinde gittikçe yaygınlaşarak kullanılmaktadır. Özellikle un, buğday, yenilen deniz ürünleri, şarap gibi farklı gıda maddelerinde ve referans maddelerde eser element analizlerinde farklı çözünürleştirme yöntemleri kullanılmış ve en iyi sonucun mikrodalga çözünürleştirmenin verdiği görülmüştür [Mantovi P. ve ark., 2003; Valiente L. ve ark., 2002].

2.7. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES)

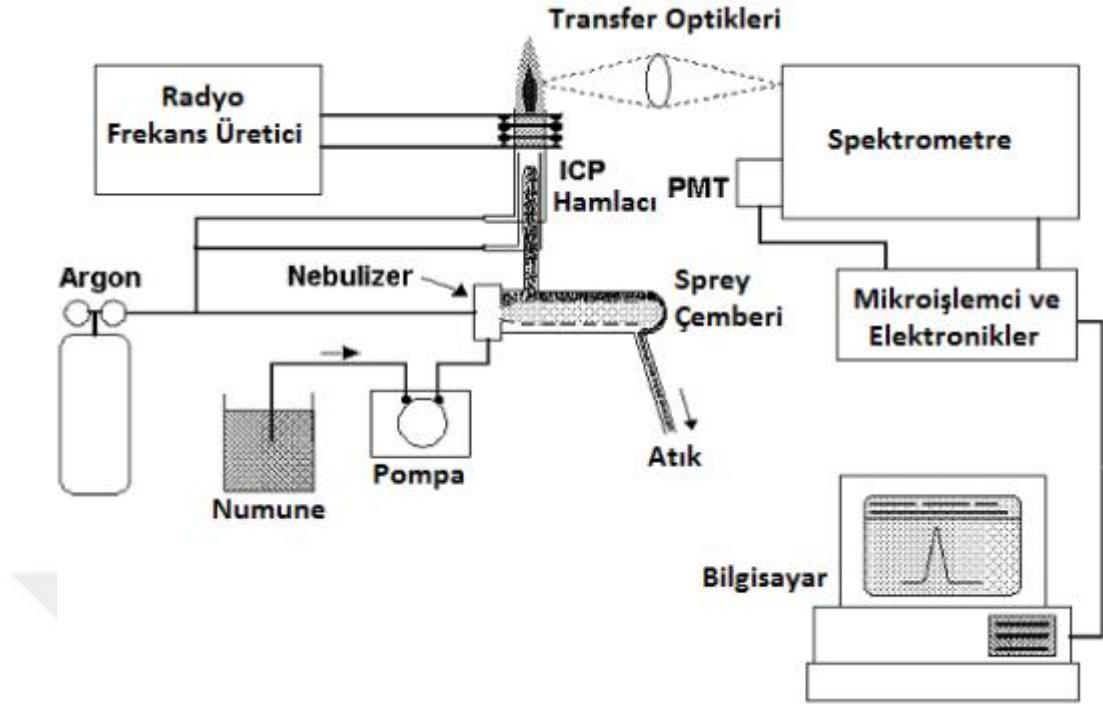
Bir güç kaynağı sayesinde oluşturulan plazma içerisine püskürtülen çözeltinin iyonlaştırılarak oluşan iyonların emisyonunun ölçümüne dayalı olarak yapılan kantitatif ve kalitatif analiz tekniğidir. Bu teknik sayesinde 2 dakikadan daha az sürede eş zamanlı olarak fosfor ve azot elementleri de dahil olmak üzere 70'in üzerinde elementin tayini ppb düzeyinde yapılabilmektedir. Eş zamanlı ölçüm yapan bir cihaz için bir örneğin verilmesi, sistemin hazır duruma gelmesi, verilerin alınması ve yıkama işlemi yaklaşık olarak 2 dakika almaktadır. Ardışık olarak ölçüm yapan cihazlar için ise bu süre biraz daha uzundur. ICP-OES tekniği, geniş ölçüm aralığı, düşük tayin sınırı, yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirliği nedeniyle multi element analizlerinde çok

yaygın biçimde kullanılır. Cihazın ısınması ve kalibrasyonu için yaklaşık olarak 30-60 dakika gereklidir. Katı veya sıvı örnekler, örnek hazırlama işlemlerinden sonra, cihaza verilmeye uygun hale getirilir. Cihazın örnek giriş sistemi, verilen sıvı çözeltiyi aerosole dönüştürür. Aerosol plazmaya taşındıktan sonra önce katı partiküllere sonra da gaz haline geçer. Yaklaşık 6000-8000 K plazma sıcaklığında örnekten gelmiş olan atom ve iyonlar uyarılmış halde bulunur. Bu atom ve iyonlara ait karakteristik radyasyon, cihazın optik sistemi tarafından intensite olarak ölçülür. Analizlenen örneğin intensitesi ve bilinen derişimlerdeki standartların intensite değerleri karşılaştırılarak, elementlerin kantitatif tayini yapılır. ICP-OES tekniğinin uygulamaları ise aşağıda verilmiştir.

- Su, hava, toprak ve katı atıklarda kirletici metallerin tayini
- Yağlayıcılarda kullanılan metallerin tayini
- Katalizör zehirleyici elementlerin tayini
- Bilinmeyen maddelerin elementel bileşimlerinin tayini
- Hammaddelerin, üretim sırasındaki ara ürünlerin ve üretim sonundaki son ürünlerin element içeriklerini belirlenmesi [Soylak M. ve ark., 2005].

2.7.1. ICP-OES cihazının parçaları

İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresinde sıvı örnek genellikle akıntı halinde cihazın içine taşınır. Cihazın içinde, sıvı nebulizasyon olarak bilinen işlem vasıtasıyla aerosole çevirilir [Boss C.B. ve Fredeen K.J., 2004]. Daha sonra ise aerosol plazmaya taşınarak desolvatasyona, buharlaşmaya, uyarılmaya ve iyonlaşmaya uğrar. Uyarılan atomlar ve iyonlar kendi karakteristik ışıklarını yaparak dalga boyu seçici bir cihaz tarafından sınıflandırılırlar [Hou X. ve Jones B.T., 2000]. Saptanan ışımaya elektronik sinyallere çevrilerek derişim olarak bilgisayarda okunur. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı ve bileşenleri [Boss C.B. ve Fredeen K.J., 2004].

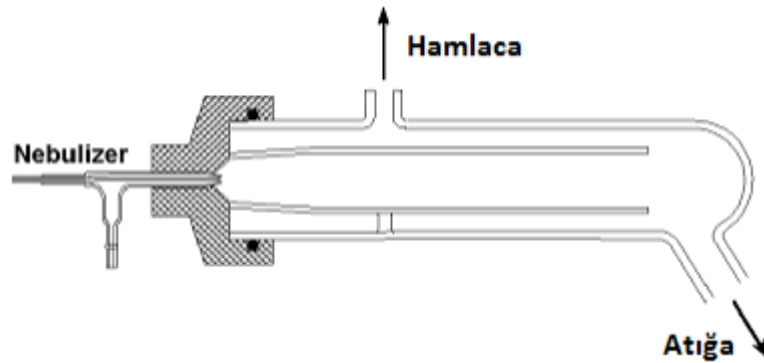
2.7.1.1. Örnek giriş üniteleri

2.7.1.1.1. Nebulizer

Nebulizer sıvıyı aerosole çevirip plazmaya gönderen cihazdır. Nebulizasyon işlemi ICP-OES cihazındaki hassas basamaklardan bir tanesidir. İdeal bir numune iletim sistemi bütün maddeyi uygun yapıda plazmaya iletip plazmanın sürekli olarak desolvatasyon, buharlaşma, atomlaşma, iyonlaşma ve uyarılma işlemlerini yapmasına olanak sağlamalıdır. ICP cihazında sadece küçük damlalar kullanışlı olduğu ve ölçülebildiği için, geniş çeşitlilikteki maddelerin küçük damlalar halinde üretilebilme kabiliyeti nebulizerin ICP-OES için işe yararlılığını belirler [Mosqueda Y. ve Pomares M., 2006].

2.7.1.1.2. Püskürtme odaları

Aerosol nebulizer tarafından oluşturulduktan sonra, plazmaya enjekte edilebilmesi için hamlaca taşınmalıdır. Sadece aerosol içindeki çok küçük damlalar plazmaya enjekte edilebileceğinden, nebulizer ile hamlaç arasına püskürtme odası yerleştirilmiştir. Tipik bir ICP püskürtme odası Şekil 2.3.'te gösterilmiştir. Püskürtme odasının öncelikli görevi aerosol içindeki büyük damlaları ayırmaktır. İkinci görevi ise nebulizerden kaynaklanan akış düzensizliklerini gidermektir. Genel olarak, ICP için tasarlanan püskürtme odaları 10 mm ya da daha küçük çaptaki damlaların plazmaya taşınması için tasarlanmıştır. Normal nebulizerler ile bu damlaların oluşma aralığı sadece %1-5 arasındadır. Geriye kalan örneğin %95-99 luk kısmı nebulizer tarafından atık deposuna gönderilir. Püskürtme odalarının hangi malzemeden yapıldığı önemlidir. Aşınmaya dayanıklı malzemeden yapılan püskürtme odaları cam olarak yapılan püskürtme odalarına oranla daha dayanıklıdır ve hidroflorik asit içeren örneklerde kullanılabilirler [Mosqueda Y. ve Pomares M., 2006].



Şekil 2.3. ICP-OES cihazı ile kullanılan tipik bir püskürtme odası [Boss C.B. ve Fredeen K.J., 2004].

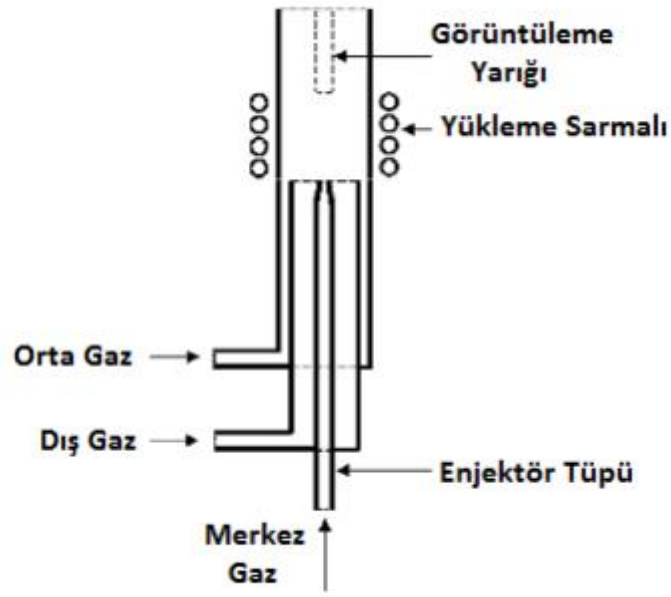
2.7.1.1.3. Atık boruları

Tahliye borusu püskürtme odalarından gelen fazla sıvıyı atık kabına taşıyan ICP cihazının performansında önemli etkisi olan bir parçadır. Fazla numuneyi sürüklemenin yanında, tahliye sistemi geri basınç sağlayarak örneğin aerosol taşıyan gaz akış sistemi yoluyla hamlacın enjekte tüpüne ve plazma içine daha kolay bir şekilde akmasını sağlar. Tahliye borusu sistemin içerisinde kabarcık oluşmasını

sağlarsa ve dengeli şekilde çalışmazsa, numunenin plazma içine enjeksiyonu aksayabilir ve gürültülü emisyon sinyalleri oluşabilir. ICP-OES cihazı için kullanılan tahliye sistemleri çember, makara, U-tüpü ya da peristaltik pompaya bağlanmış borular şeklinde olabilir. Düzgün bir performans için, tahliye borusundaki sıvı seviyesini önerilen pozisyondaki seviyede tutmak gerekir. Aynı zamanda, organik temelli maddeler ICP cihazına verildiğinde, tahliye borularının organik çözücüler için uygun olması gerekmektedir [Steve J. H., 2007].

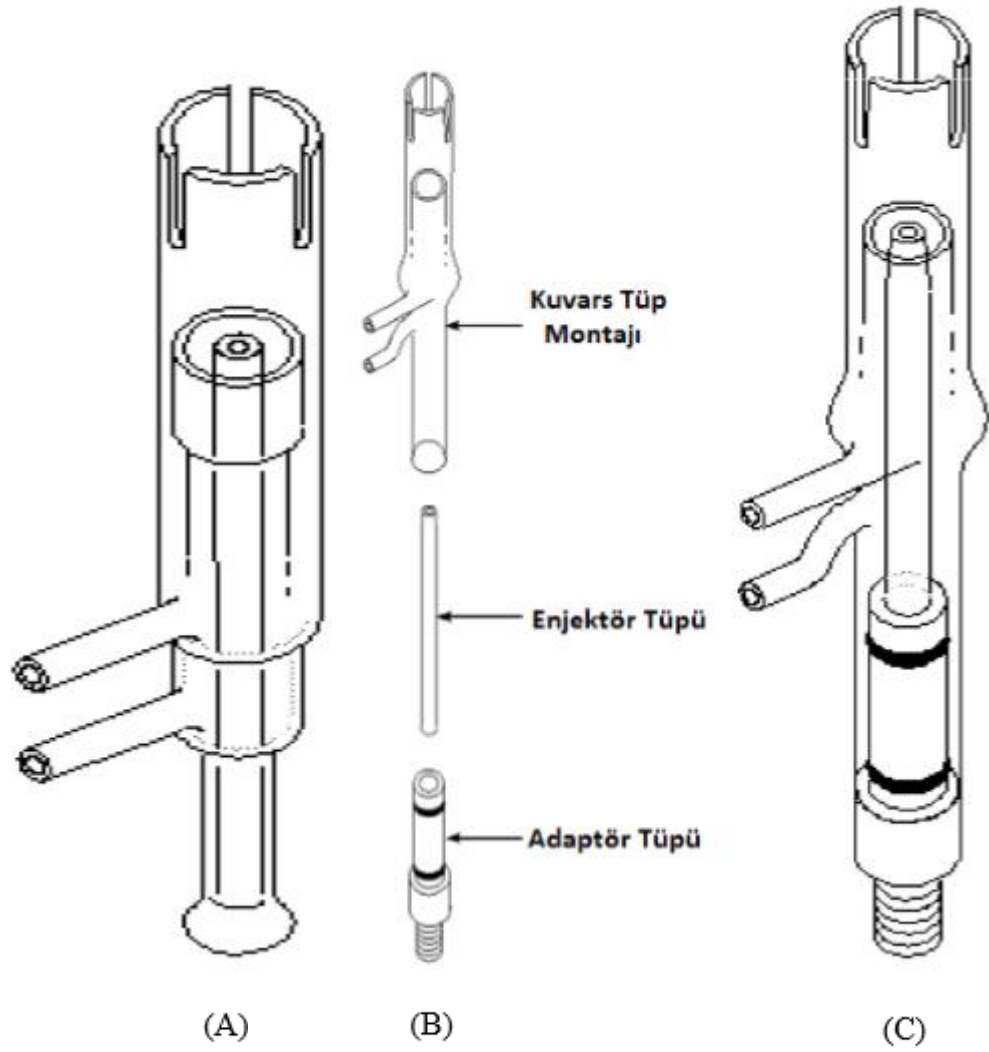
2.7.1.2. Emisyon oluşumu

Şekil 2.4.'te şematik olarak gösterildiği gibi, hamlaçlar argon akışı ve aerosol girişi için 3 konsantrik tüp içerir. Dış katmandaki iki tüp arasındaki mesafe kısa tutularak bu tüpler arasındaki gaz hızı yüksek seviyelere çıkar. Dış taraftaki çember de gazın spiral olarak teğetsel oluşmasını sağlayarak çember etrafında yukarı doğru ilerler. Bu gazın işlevlerinden bir tanesi hamlacın kuvars duvarlarını soğuk tutmaktır, bu yüzden de soğutucu gaz ya da plazma gazı olarak adlandırılır. Günümüzde ise dış gaz ismini almıştır. Argon kullanılan ICP cihazlarında, dış gaz akış hızı genellikle dakikada 7-15 litre arasındadır. Dış gaz ve iç gaz arasındaki çember gazı direk olarak plazmaya gönderir. Bu akış plazmayı enjektör tüplerinden uzakta merkezde boşaltılmasını sağlar ve aerosolün plazmaya girişini kolaylaştırır. Normal hamlaç işlemlerinde, bu akış daha önceden yardımcı gaz olarak bilinmekteydi fakat şu anda merkez gaz olarak isimlendirilmektedir ve akış hızı dakikada 1 litredir. Merkez gaz genellikle organik örnekler analiz edildiğinde enjektör tüpünün uç kısmındaki karbon oluşumunu engeller.



Şekil 2.4. ICP-OES cihazında kullanılan hamlacın şematik gösterimi [Boss C.B. ve Fredeen K.J., 2004].

Günümüzde, popüler olarak kullanılan hamlaçlar parçaları sökülebilir olanlardır ve Şekil 2.5.'te gösterilmişlerdir. Bu hamlaçlar parçaları ayrılarak değiştirilebilirler ya da bütün hamlaç sökülmeden yeni parça ile kullanılabilirler. Sökülebilir hamlaçların genel avantajları düşük hamlaç değiştirme maliyetleri ve çeşitli enjektör tüpleriyle kullanılabilmesidir. Bunlar aşınmaya dayanıklı seramik, organik çözücüler içeren örnekler için yapılmış dar delikli ve içinde yüksek miktarda katı çözünen bulunan örnekler için yapılmış geniş delikli enjektörler olarak sıralanabilirler [Caner C., 2015].



Şekil 2.5. ICP hamlaçları A - tek parça, B - sökülüş, C - monte edilmiş [Boss C.B. ve Fredeen K.J., 2004].

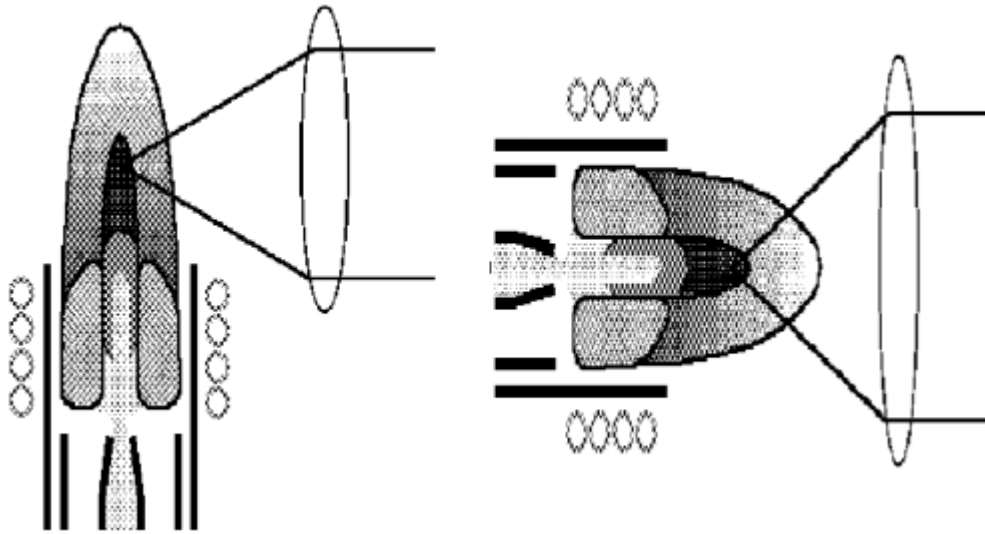
2.7.1.3. Radyo frekansı üreticileri

Radyo frekans üreticisi güç üretimini sağlayan ve plazmanın yük boşaltımına destek olan cihazdır. 700 ile 1500 watt arasındaki bu güç hamlacın üst kısmını çevreleyen yükleme sarmalı yoluyla plazma gazına transfer edilir. Radyo frekans gücünü plazmaya aktaran ve anten gibi davranan yükleme sarmalı genel olarak bakır borulardan yapılır ve işlem sırasında su ya da gaz tarafından soğutulur. ICP-OES için üretilen çoğu radyo frekans üreticisi 27-56 MHz frekans aralığında çalışır. ICP-OES cihazı için belirlenen frekans Amerika Federal İletişim Komisyonu (FCC) ve dünya çapındaki benzer organizasyonlar tarafından bilimsel ve endüstriyel kullanımlar için

düzenlenir. Daha önceki ICP frekans üreticileri 27,12 MHz de çalışmaktaydı. Ancak, artan sayıdaki cihazlar günümüzde 40,68 MHz bandında çalışmaktadır çünkü eşleşme verimindeki gelişmelerin ve arkaplan emisyon şiddetindeki azalmaların bu frekansta elde edildiği keşfedilmiştir. 40 MHz den yüksek frekanslar da kullanılmaktadır fakat ticari olarak çok başarılı olamamışlardır. ICP cihazında iki tip radyofrekans üreticisi kullanılmaktadır. Kristal kontrollü üreticiler piezoelektrik kuvars kristal kullanarak daha güçlü hale getirilirler ve salınan radyofrekans sinyali oluştururlar [Steve J.H., 2007].

2.7.1.4. Emisyonu toplama ve tespit etme transfer optikleri

Normal analitik bölge (NAZ) olarak bilinen plazma bölgesindeki emisyon ışması spektrometrik ölçümler için kullanılmaktadır. Plazma tarafındaki dikey ve yatay olarak yerleştirilmiş olan analitik bölge Şekil 2.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Dikey ve yatay plazma görüntüleri [Boss C.B. ve Fredeen K.J., 2004].

ICP spektroskopisi için olan bu klasik yaklaşım plazmanın radyal ve açısal görüntülerini temsil eder. Her türlü ICP görünümünde, ışma genellikle dışbükey bir lens ya da içbükey bir ayna gibi odaklama optiği tarafından toplanır. Bu optik daha

sonra plazma görüntüsünü giriş yarığına odaklayarak dalgaboyu seçici bir cihaza ya da spektrometreye iletir [Caner C., 2015].

2.7.2. Argon plazma

ICP-OES tekniğinde ayrışma, atomlaşma ve uyarılma basamaklarının meydana geldiği ve yaklaşık 10000 K sıcaklığa sahip olan atomlaşma ortamıdır. Argon plazmanın üstünlüklerini şu şekilde sıralamak mümkündür.

- Yüksek sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen kimyasal girişim ve iyonlaşma girişimi daha düşük düzeydedir. Çünkü; plazma ortamında elektron yoğunluğu yüksektir.
- Isıya dayanıklı bileşikler oluşturan bor, fosfor, zirkonyum, wolfram, uranyum ve niyobyum gibi elementlerin analizleri kolaylıkla yapılabilmektedir.
- Atomlaştırma ortamı inert olduğunda analit oksitlenmez ve plazma ortamında daha uzun süre kalır.
- Plazma ortamında sıcaklık homojen olduğundan geniş bir derişim aralığında tekrarlanır sonuçları almak daha kolaydır.
- Plazma ortamında sıcaklık profili alev ortamına göre daha dardır ve kendi kendine absorpsiyon olayı gözlenmediği için doğrusal çalışma grafikleri elde edilebilmektedir [Başgel S. ve ark., 2012].

2.7.3. Analitin atomlaşması ve iyonlaşması

Numune atomları sıcaklığın 4000-8000 K olduğu gözlenen noktaya ulaştıklarında burada 2 ms kadar kalırlar. Bu sıcaklık, alev atomlaştırma tekniklerinde sağlanan en yüksek sıcaklıktan 2-3 kat daha fazla olduğundan iyi bir atomlaşma meydana gelir ve daha az kimyasal girişim meydana gelir. Argonun iyonlaşmasından meydana gelen elektron derişiminin numunenin iyonlaşmasından meydana gelen elektron yoğunluğundan çok büyük olmasından dolayı iyonlaşma girişimi neredeyse hiç görülmez [Soylak M. ve ark., 2005].

2.7.4. ICP-OES tekniğinin avantajları

- Yaklaşık 10000 K sıcaklığa kadar ulaşıldığında yüksek elektron yoğunluğuna sahip plazma kullanılması
- Argon plazmadaki yüksek sıcaklıktan dolayı matriks girişimlerinin en aza indirilmesi
- Analit atomlarının plazma içerisinde alev göre daha uzun süre kalması
- Birçok element için oldukça düşük tayin sınırlarına ulaşabilmesi (0,1-100 ppb)
- Uçuculuğu düşük elementlere uygulanabilir olması
- Eş zamanlı olarak P ve S elementleri de dahil olmak üzere 70'ten fazla elementin yaklaşık 2 dakikada tayininin yapılabilmesi [Başgel S. ve ark., 2012].

2.7.5. ICP-OES tekniğinde görülen girişimler

Belirli bir analiz için tercih edilen cihaz, o analize ait gerekliliklere sahip olmalıdır. ICP-OES tekniğine ait bazı temel girişimler aşağıda anlatılmaktadır [Demirel Ş., 2006].

2.7.5.1 Ortam girişimi

Numune giriş sisteminin etkinliği, yüzey gerilimi, viskozite ve numunedeki çözünmüş katı madde miktarı ile ilgilidir. Numune ve standart çözeltiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirci alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde meydana gelebilir. Bu etkiler analiz sonuçlarında dalgalanmalar meydana getirir. ICP analizlerinde en iyi sonuçlar için, numune içerisindeki toplam çözünmüş katı madde içeriği en fazla %0,5 seviyesinde olmalıdır. Bu seviyeden yüksek düzeylerde olması halinde sisleştircide tıkanma meydana gelir ve düzenli temizlik gereklidir. Ortam girişimleri, ortam benzetilmesi ya da iç standart veya standart bekleme metodlarının kullanımı ile giderilebilir [Gündüz T., 1999].

2.7.5.2 Kimyasal ve fiziksel girişimler

Argon plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık nedeniyle ICP'deki kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için oldukça yeterlidir. Plazma oksijen içermemektedir. Fiziksel girişimler; numune tüketimi, numune taşıma hızında değişimler ve damlacık oluşum işlemi nedeniyle oluşur. Tüketim hızı oldukça küçük olduğundan, bu işlemlerin ICP üzerinde belirgin bir etkileri yoktur. ICP'de numune akış hızı peristaltik pompa ile kontrol edilir. Bu sayede fiziksel girişimler en aza düşürülür ve numune alım hızı, numune viskozitesinden bağımsız hale gelir [Özcan N., 2010].

2.7.6. ICP-OES tekniğinde sınırlamalar

- Uygun örnek verme sistemlerinin kullanılmaması gibi durumlarda plazmaya etkin bir analit taşınması gerçekleşmez ve analit sinyallerinde ciddi düşüşler görünür.
- Analit, 160-190 nm aralığında bir veya daha fazla atomik yada iyonik emisyon çizgisine sahip olmalıdır.
- Karmaşık yapıdaki örnekler söz konusu olduğunda matriks bileşenleri ile analitin emisyon çizgilerinde çakışmalar meydana gelebilmektedir. Bu ise tayin sınırını olumsuz yönde etkilemektedir.
- Yüksek hidrokarbon içeriğine sahip örneklerin tam mineralize edilmeden plazmaya gönderilmesi ile plazmada anı parlama ve sönme olayları ile dedektör üzerinde karbon birikimi meydana gelmektedir.
- Örnekler ve standartların bileşimlerindeki farklılıklar, analitik cevabın ya da plazma zemin emisyon yoğunluğunun değiştirebileceğinden bundan kaçınılmalıdır [Başgel S. ve ark., 2012].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması boyunca kullanılan cihazlar Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan cihazlar

İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektrofotometresi	Spectro Arcos
Analitik Terazî	Precisa XB 220A
Deiyonize Saf Su Cihazı	Merck Millipore
Mikrodalga Çözme Cihazı	Milestone Start D
Numune Kabı	Yüksek Saflıkta Polietilen Kap

3.2. Numunelerin Alınması ve Analize Hazırlanması

Bir analizin doğru ve yüksek kesinlikte sonuç verebilmesi için numunenin alınması da analiz tekniği kadar önemlidir. Numune alınırken yapılacak herhangi bir hata geriye dönüşü mümkün olmayan hataların oluşmasına neden olabilmektedir. Yapılan ölçümlerde oluşan hataları gidermek için tekrar edilebilir fakat alınan numunenin tekrar alınması ve aynı sonuçların alınabilmesi neredeyse imkansızdır. Bu yüzden numunelerin alınması ve analize hazırlanması sonuçlarımızın gerçekliğini etkileyen en önemli basamaklardan birisidir. Numunelerin alınması ve saklanması kullanılan bütün kaplar, kullanımdan önce deiyonize saf su iyice yıkandıktan sonra %10'luk HNO_3 çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca bekletilip daha sonra deiyonize saf sudan geçirildi. Mantar numuneleri 2014 yılının sonbahar ayında Sakarya bölgesinde toplandı. Toplanan numuneler yüksek saflıkta polietilen kaplara konularak laboratuvara getirildi. Toplanan mantar numunelerinin adlandırması yapıldıktan sonra

mantar numuneleri etüvde 105 °C’de 48 saatte kurutulup toz haline getirildikten sonra polietilen kaplara konularak analiz yapılana kadar vakumlu desikatörde bekletildi.

3.3. Numunelerin Çözülmesi

Toz haline getirilen mantar numunelerini çözmeden önce, standart referans maddeler kullanılarak, mikrodalga ile çözme işlemi yapıldı. Çeşitli çözücü karışımları denenerek en iyi çözme yöntemi ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2 = 6:2$) ve en uygun programda çözücü karışımı belirlendi. 1,0 gram mantar numunesi alınıp üzerine 6 ml (%65) HNO_3 ve 2 ml (%35) H_2O_2 ilave edilerek mikrodalgada çözülüp, saf su ile hacim 25 ml’ye tamamlanmıştır. Referans maddelerde aynı yöntemle çözünmüştür. Mikrodalga programının parametresi Tablo 3.2.’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Mikrodalga programının parametresi

1.Adım	5 dk	1000 W	90 °C
2.Adım	4 dk	1000 W	90 °C
3.Adım	5 dk	1000 W	180 °C
4.Adım	16 dk	1000 W	180 °C
Soğutma	8 dk	0 W	

3.4. Numunelerin Analizi

Mikrodalgada çözülen mantar numunelerindeki eser element düzeylerinin analizleri (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) indüktif eşleşmiş plazma spektrofotometresi cihazıyla yapılmıştır. ICP-OES cihazının çalışma şartları Tablo 3.3.’te gösterilmiştir.

Tablo 3.3. ICP-OES cihazının çalışma şartları

Cihaz	SPECTRO ARCOS
Görüş yüksekliği	12 mm
Dalgaboyu	nm
Replikasyon	3
RF	1400W
Plazma gaz akışı	15,0 l/dk
Yardımcı gaz akışı	1,0 l/dk
Pompa hızı	30 rpm

3.5. Yöntemin Analitik Performansı

Tablo 3.4.'de korelasyon katsayısı ve her bir metale ait dalga boyları verilmiştir. Analit iyonlarını içeren standart çözeltilerin üç kez okunması ve okunan değerlerin ortalaması alınmasıyla yapılmıştır.

Tablo 3.4. ICP-OES ile analit iyonlarının analitik özellikleri

Analit	Korelasyon Katsayısı	Dalga Boyu (nm)
Ba	0.99816	455,404
Cd	0.99814	214,438
Co	0.99841	228,616
Cr	0.99716	267,716
Cu	0.99674	324,754
Fe	0.99776	259,941
Mn	0.99719	257,611
Ni	0.99781	231,604
Pb	0.99863	220,353
Zn	0.99703	213,856

BÖLÜM 4. BULGULAR

Bu çalışmada, Sakarya Bölgesi'nden 2014-2015 yılı sonbaharında toplanan yenilebilir mantar türlerinde (*Lactarius deliciosus*, *Lactarius salmonicolor*, *Pleurotus ostreatus*, *Agaricus bisporus*, *Pleurotus spp*, *Russula delica*, *Suillus luteus*, *Russula cyanoxantha*, *Pleurotus eryngii*, *Boletus edulis*, *Hydnum repandum*) ICP-OES cihazı kullanılarak Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn konsantrasyonları ölçülüp tayin edildi. Örnekler mikrodalga tekniği kullanılarak çözüldü. Analitik prosedürlerin kalitesi sertifikalı referans madde kullanılarak güvence altına alındı. Sertifikalı referans madde (CRM) analizi element konsantrasyonları geniş bir alan üzerinde doğruluk ve hassasiyet değerlendirmesini sağladı. CRM'deki her bir numune için üç kez tekrar yapıldı. Her bir örnek için üç ölçüm yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.1. ve Tablo 4.2.'de verildi.

Tablo 4.1. Standart referans malzemesi değerleri ve çay yapraklarının sonuçları

Element	Sertifika Değeri (mg kg ⁻¹)	Tayin Edilen Değer (mg kg ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
Ba	43,20	43,50	100,70
Cd	0,03	0,025	83,33
Co	0,387	0,380	98,19
Cr	1,91	1,70	89,00
Cu	20,40	20,00	98,04
Fe	432,00	460,00	106,48
Mn	0,160	0,142	90,45
Ni	6,12	6,00	98,04
Pb	1,78	1,74	97,75
Zn	34,70	34,00	97,98

Tablo 4.2. Standart referans malzemesi değerleri ve domates yapraklarının sonuçları

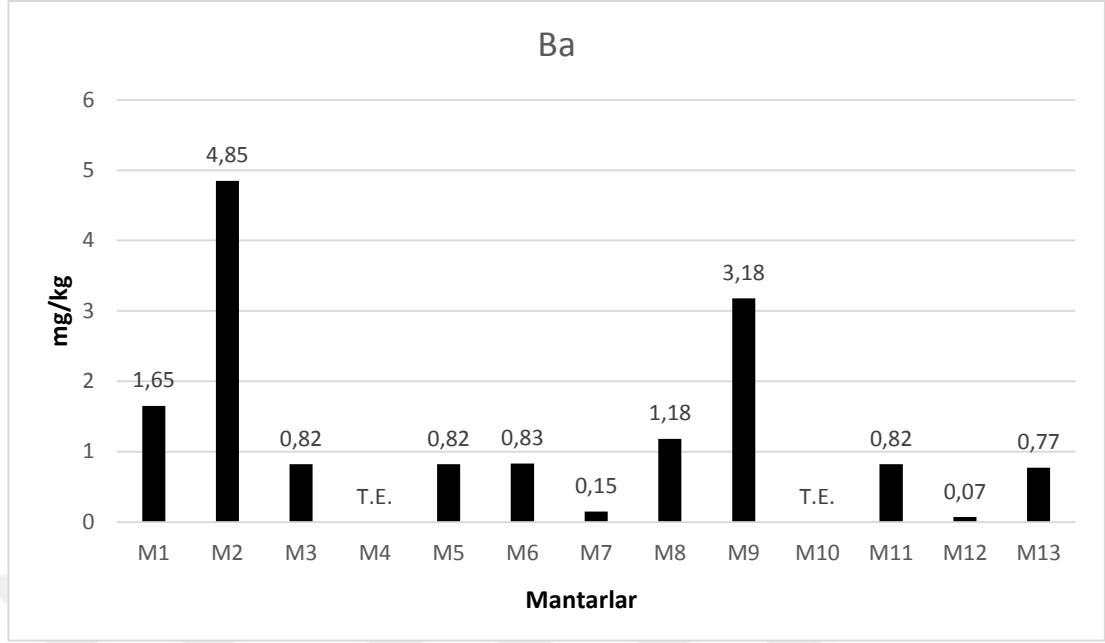
Element	Sertifika Değeri (mg kg ⁻¹)	Tayin Edilen Değer (mg kg ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
Ba	63,00	62,25	98,80
Cd	1,52	1,49	98,02
Co	0,57	0,52	91,22
Cr	1,99	1,89	94,98
Cu	4,70	4,47	95,10
Fe	368,00	363,50	98,77
Mn	-	-	-
Ni	1,59	1,61	101,25
Pb	-	-	-
Zn	30,90	30,50	98,70

Mantar numunelerindeki eser element konsantrasyonları Tablo 4.3.'de (g/ml olarak) kuru ağırlık temel alınarak verildi. Mantar turleri ile metaller arasındaki ilişki şekil 4.1.–4.10.'da verildi.

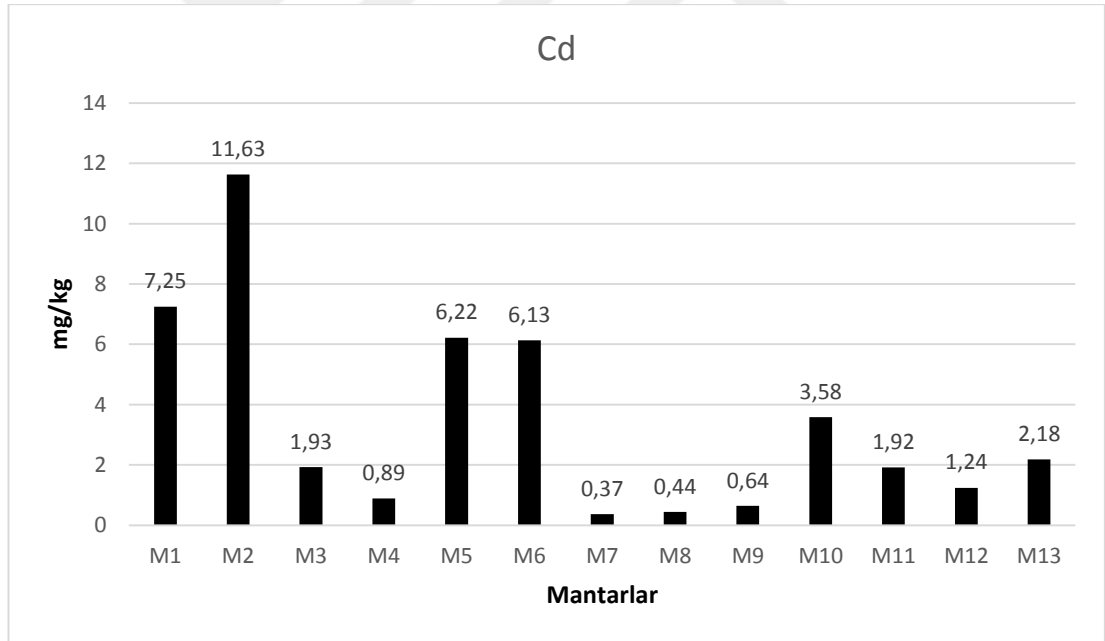
Tablo 4.3. Mantarlardaki metal konsantrasyonu (mg/kg)

Örneğin Toplandığı Yer	Mantar Türü		Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
KARAPÜRÇEK	<i>Russula Cyanoxantha</i>	M1	1,65	7,25	1,19	14,62	132,75	83,60	8,28	23,68	12,24	71,25
KARAPÜRÇEK	<i>Russula Delica</i>	M2	4,85	11,63	2,16	26,65	122,02	99,68	5,17	39,28	18,25	61,23
GEYVE	<i>Lactarius Salmonicolor</i>	M3	0,82	1,93	0,15	0,45	23,90	26,30	T.E	5,16	34,12	32,06
GEYVE	<i>Lactarius Deliciosus</i>	M4	T.E	0,89	0,15	0,30	17,38	32,64	0,35	3,36	34,30	22,86
HENDEK	<i>Pleurotus Eryngii</i>	M5	0,82	6,22	1,10	14,72	74,16	149,90	1,53	24,66	12,04	80,60
AKYAZI	<i>Pleurotus Ostreatus</i>	M6	0,83	6,13	1,10	13,97	76,00	86,90	0,13	25,13	11,72	53,47
ADAPAZARI	<i>Agaricus Bisporus</i>	M7	0,15	0,37	0,37	0,94	40,10	34,78	4,85	2,57	11,52	66,18
KARASU	<i>Suillus Luteus</i>	M8	1,18	0,44	0,34	1,77	57,64	123,98	5,04	3,35	11,80	49,69
AKYAZI	<i>Pleurotus Spp</i>	M9	3,18	0,64	0,54	1,12	25,89	138,66	22,29	2,94	12,65	69,34
TARAKLI	<i>Boletus Edulis</i>	M10	T.E	3,58	6,05	8,04	68,22	47,16	2,26	13,67	7,41	39,38
HENDEK	<i>Pleurotus Eryngii Konserve</i>	M11	0,82	1,92	1,09	2,55	40,72	225,40	6,07	3,49	15,73	126,84
PAMUKOVA	<i>Hydnum Repandum Konserve</i>	M12	0,07	1,24	1,12	1,74	71,89	59,53	6,67	3,59	16,03	81,57
GEYVE	<i>Lactarius Salmonicolor Konserve</i>	M13	0,77	2,18	1,04	1,68	36,99	81,10	4,39	4,35	15,78	78,15

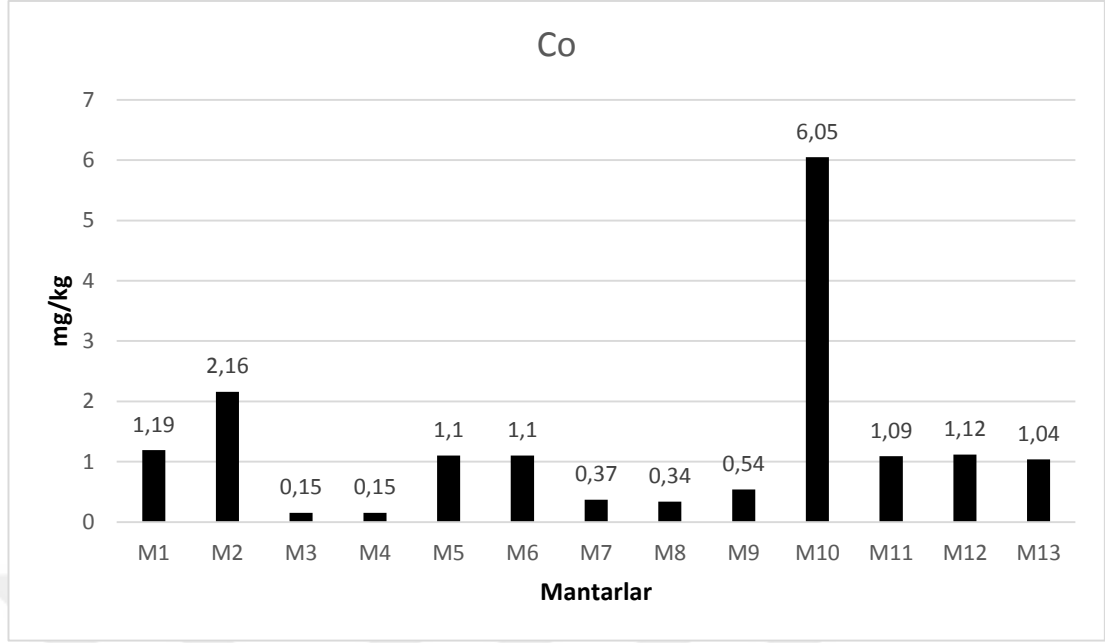
T.E: tayin edilemedi



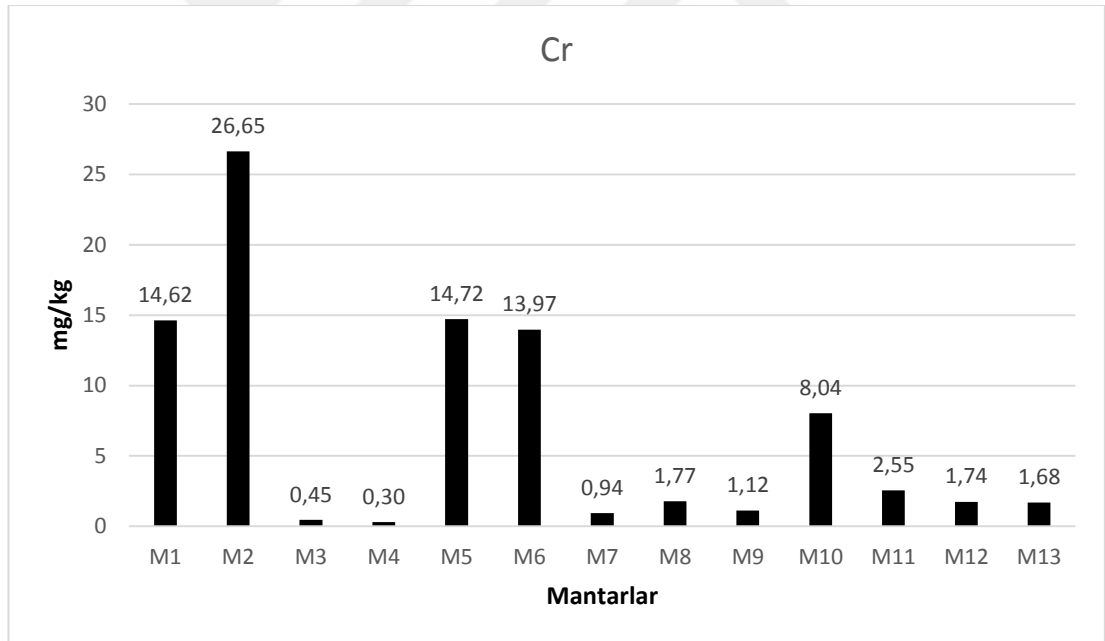
Şekil 4.1. Mantar örneklerinde Ba dağılımı (mg/kg)



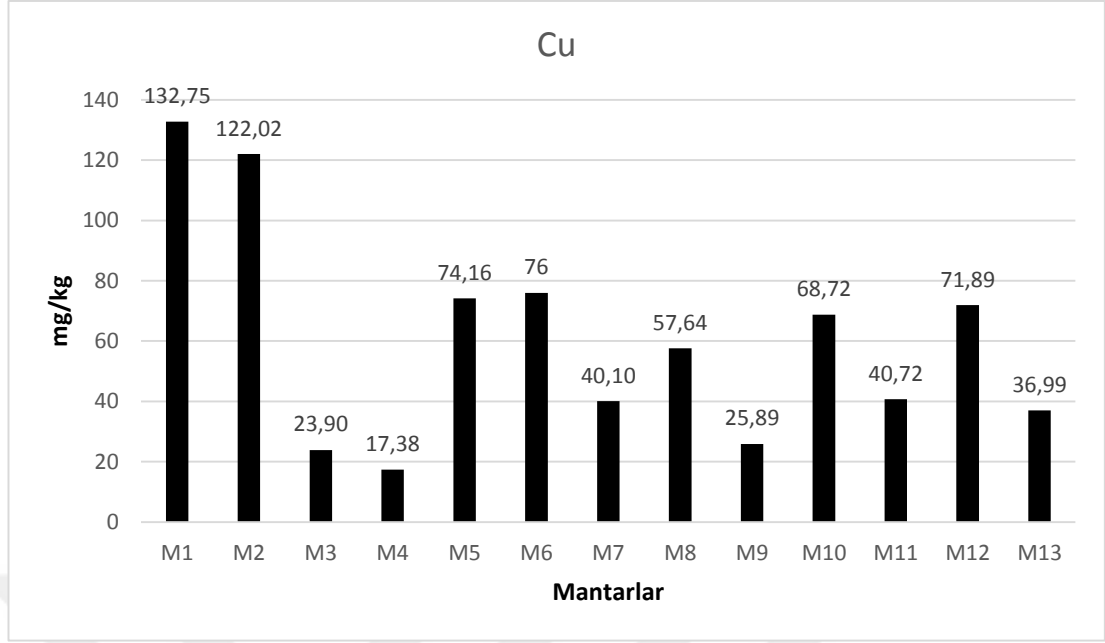
Şekil 4.2. Mantar örneklerinde Cd dağılımı (mg/kg)



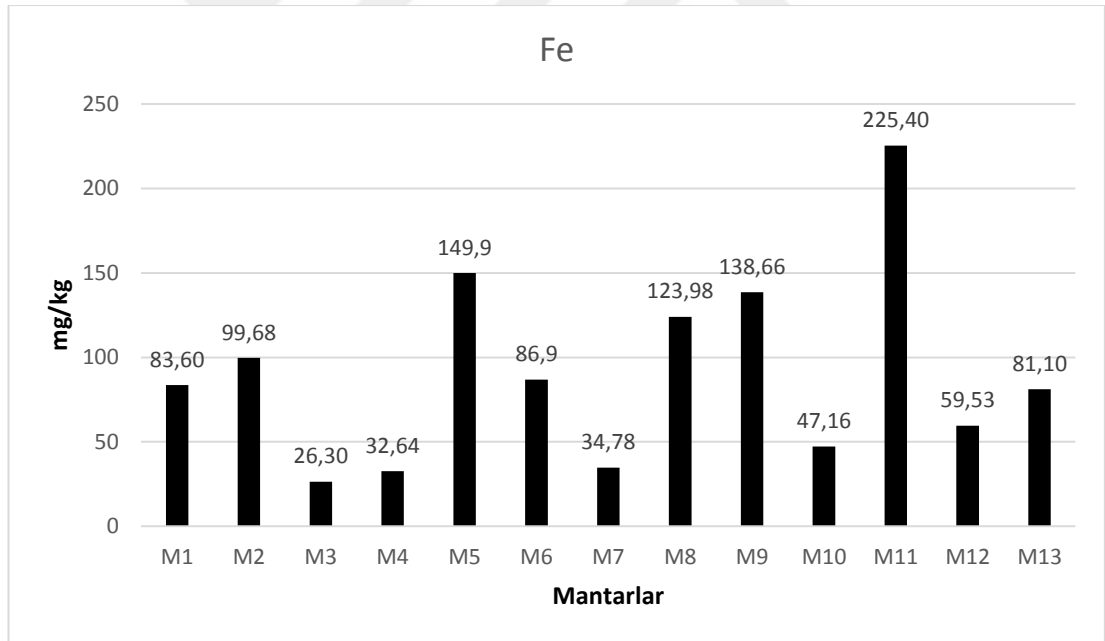
Şekil 4.3. Mantar örneklerinde Co dağılımı (mg/kg)



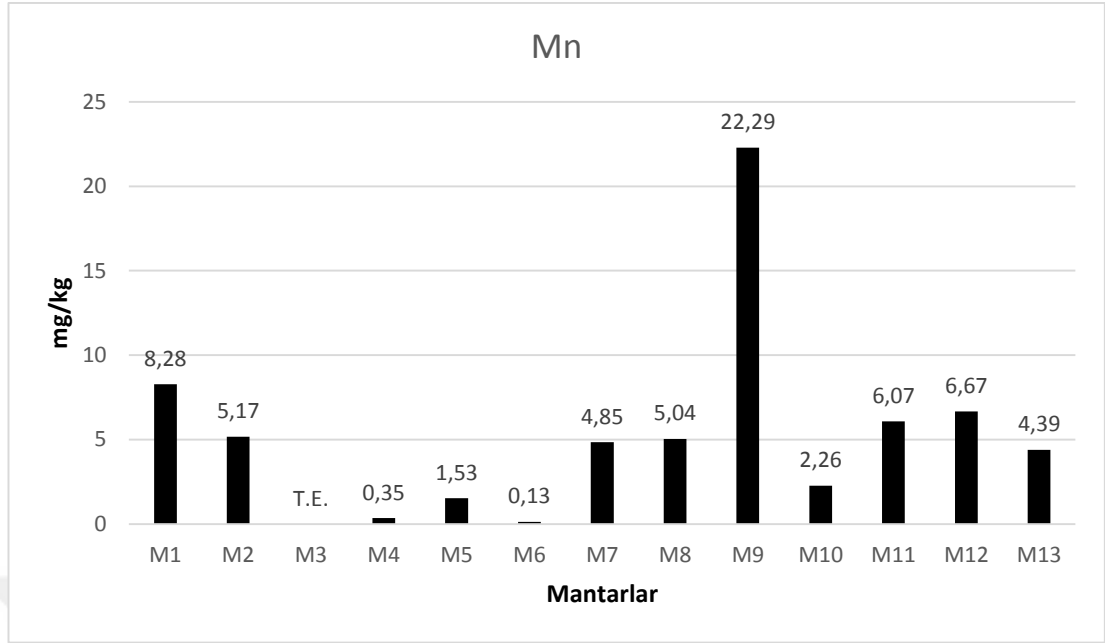
Şekil 4.4. Mantar örneklerinde Cr dağılımı (mg/kg)



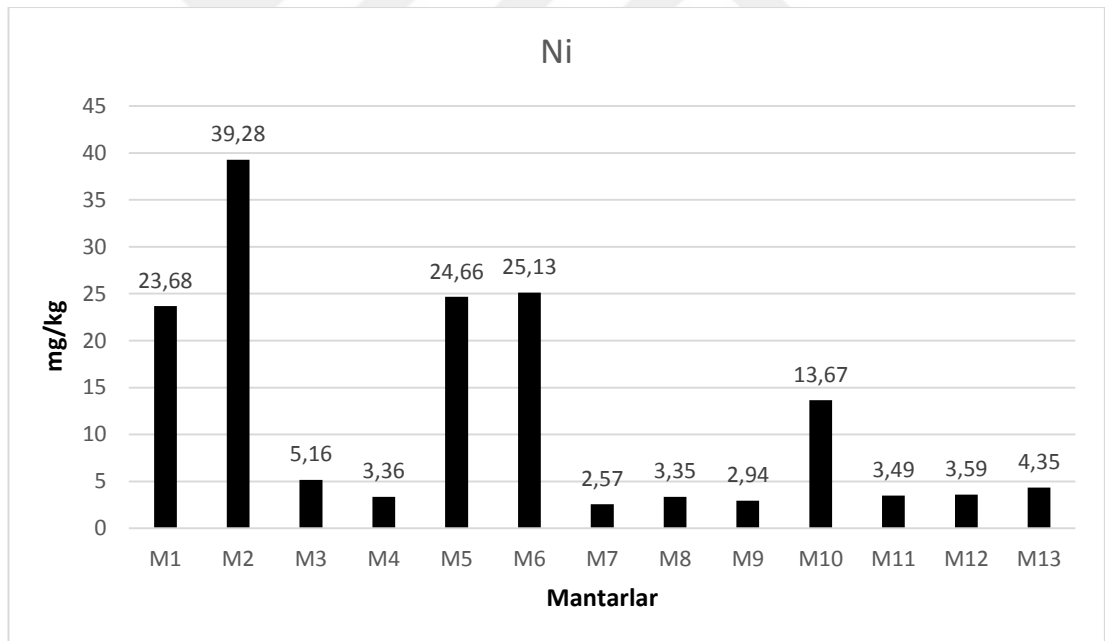
Şekil 4.5. Mantar örneklerinde Cu dağılımı (mg/kg)



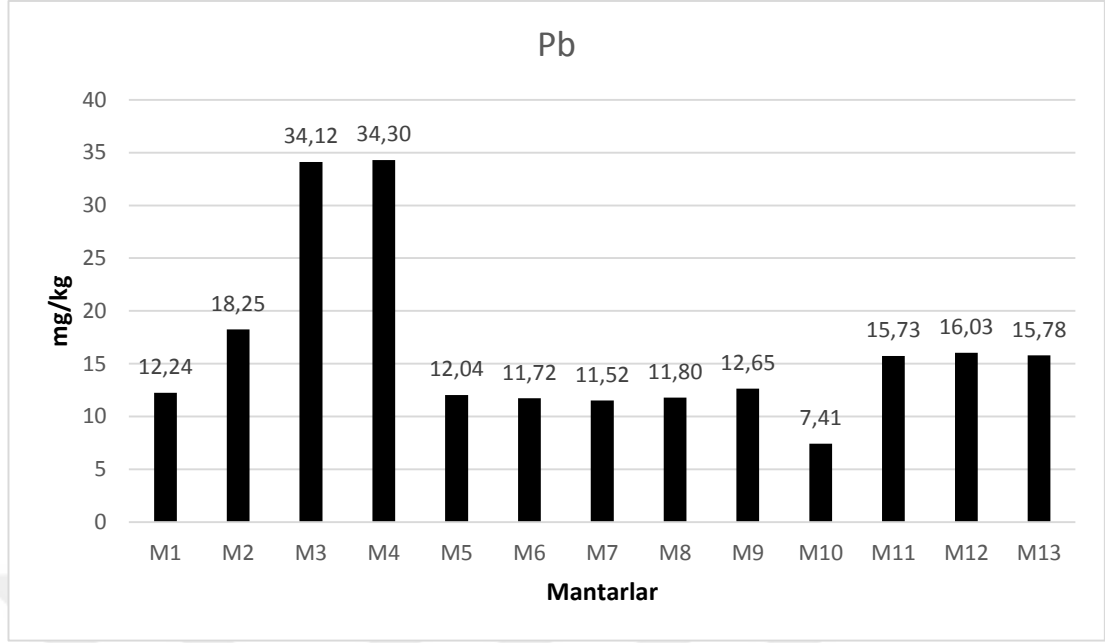
Şekil 4.6. Mantar örneklerinde Fe dağılımı (mg/kg)



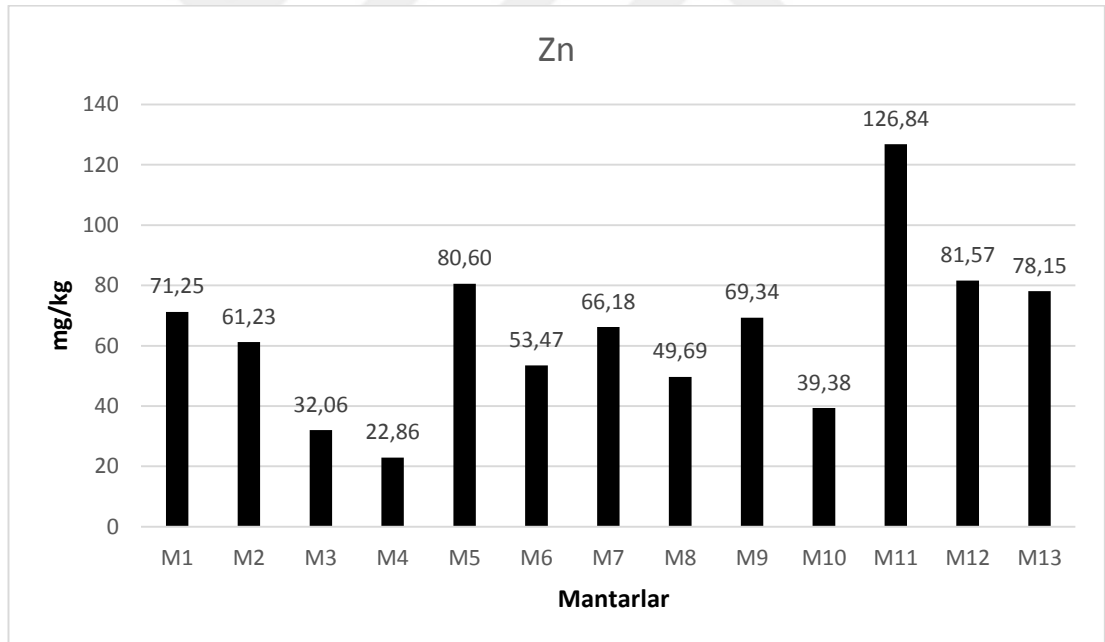
Şekil 4.7. Mantar örneklerinde Mn dağılımı (mg/kg)



Şekil 4.8. Mantar örneklerinde Ni dağılımı (mg/kg)



Şekil 4.9. Mantar örneklerinde Pb dağılımı (mg/kg)



Şekil 4.10. Mantar örneklerinde Zn dağılımı (mg/kg)

BÖLÜM 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu tezde, mikrodalga yöntemi incelendi. Yöntemin doğruluğu (Inct-tl-1 Tea Leaves) çay yaprağı standart referans maddesi ve (1573-a Tomato Leaves) domates yaprağı standart referans maddesi ile test edildi. Bu çalışmada, 10 element için 13 mantar örneği analiz edildi. Mantar örneklerinin eser element düzeyleri baryum, kadmiyum, kobalt, krom, bakır, demir, mangan, nikel, kurşun ve çinko için sırasıyla 0-4,85 mg/kg (Ba); 0,37-11,63 mg/kg (Cd); 0,15-6,05 mg/kg (Co); 0,3-26,65 mg/kg (Cr); 17,38-132,75 mg/kg (Cu); 26,3-225,4 mg/kg (Fe); 0-22,29 mg/kg (Mn); 2,57-39,28 mg/kg (Ni); 7,41-34,30 mg/kg (Pb); 22,86-126,84 mg/kg (Zn) olarak bulundu.

En yüksek baryum değerleri (Dılbıran Mantarı) 4,85 mg/kg'dır. Literatürdeki mantar örneklerinin baryum içeriği 0,08-10,2 mg/kg [Svoboda L. ve ark., 2008] arasında rapor edilmiştir. Bu çalışmadaki baryum değeri bulduğumuz değerlerle neredeyse aynıdır.

En düşük ve en yüksek kadmiyum değeri (Kültür Mantarı) 0,37 mg/kg ve (Dılbıran Mantarı) 11,63 mg/kg'dır. Kalac ve ark. araştırmalarında 1999 yılına kadar kadmiyum içeriğini 0,5-5 mg/kg olduğunu gözlemlemişken 2000 yılından sonra 5-50 mg/kg [Kalac P. ve Svoboda L., 2000] bulunduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca 0,5-1 mg /kg [Demirbaş A., 2001; Ouzuni P. K. ve ark., 2007; Borovicka J. ve ark., 2007; Svoboda L. ve ark., 2008; Ouzuni P. K. ve ark., 2009] olarak rapor etmişlerdir. Literatürdeki mantar örneklerinin kadmiyum içeriği en yüksek 19,1 mg/kg [Kalac P. ve ark., 2004], en düşük değeri ise 0,06-0,58 mg/kg [Zhu F. ve ark., 2011] bulunmuştur. Ayrıca kadmiyum değerinin tolere edilebilme sınırı da 0,5 mg/kg [FAO/WHO, 1987] ve 25 mg/kg [JECFA-960, 2011] olarak rapor edilmiştir. Buradaki kadmiyum değerleri dünya sağlık örgütünün koyduğu sınırlar arasındadır. Tüm bunlar göz önüne alındığında kadmiyum değerlerinin, değerlerimize uygun olduğu gözlemlendi.

En düşük ve en yüksek kobalt değerleri (Kanlıca Mantarı ve Çam Kanlıcası Mantarı) 0,15 mg/kg ve (Dılbıran Mantarı) 21,68 mg/kg'dır. Literatürdeki mantar örneklerini kobalt içerikleri sırasıyla 148 mg/kg [Michelot D. ve ark., 1998], 0,01-0,1 mg/kg [Shiraishi K., 2005] olarak rapor edilmiştir. Buradaki kobalt değerlerinden *lactarius salmonicolor* ve *lactarius deliciosus* mantarlarındaki değerler bizim değerlerimize uygundur.

En düşük ve en yüksek krom değerleri (Çam Kanlıcası Mantarı) 0,3 mg/kg ve (Dılbıran Mantarı) 26,65 mg/kg'dır. Çok sayıda tür için verilen normal krom içerikleri 0,5-5 mg/kg arasındadır. Nadiren 5-10 mg/kg arasında [Demirbaş A., 2001; Işıldak Ö. ve ark., 2004; Vetter J., 2005; Işıldak Ö. ve ark., 2007; Konuk M. ve ark., 2007; Ouzuni P. K. ve ark., 2007; Ouzuni P. K. ve ark., 2009] rapor edilmiştir. Ayrıca literatürdeki mantar örneklerinin krom içeriği en düşük 1,1-9 mg/kg [Mendil D. ve ark., 2005; Yağız D., 2008], en yüksek 22-24,3 mg/kg [Işıldak Ö. ve ark., 2004] olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmalardaki krom değerleri bulunan sonuçlarla uyum içindedir.

En düşük ve en yüksek bakır değerleri (Çam Kanlıcası Mantarı) 17,38 mg/kg ve (Acı Mantarı) 132,75 mg/kg'dır. Literatürdeki mantar örneklerini bakır içerikleri sırasıyla 4,71-51 mg/kg [Tüzen M. ve ark., 1998], 505 mg/kg [Svoboda L. ve ark., 2000], 2 mg/kg [FAO/WHO, 1987] olarak rapor edilmiştir. Buradaki bakır değerleri bulduğumuz sonuçlarla aynı gözükmektedir. Bununla birlikte *lactarius salmonicolor* ve *suillus luteus* mantarlarının günlük alım değerlerine uygun olduğu görüldü [WHO, 2006].

En düşük ve en yüksek demir değeri (Kanlıca Mantarı) 26,3 mg/kg ve (Karakulak Konserve) 225,4 mg/kg'dır. Literatürdeki mantar örneklerinin demir içeriği en düşük 76,3 mg/kg [Kalac P. ve Svoboda L., 2000], en yüksek değeri 568-3904 mg/kg [Türkecul I. ve ark., 2004] olarak rapor edilmiştir. Buradaki demir değerlerinin bizim değerlerimize uygun olduğu görüldü. Bununla birlikte *lactarius salmonicolor*, *lactarius deliciosus*, *agaricus bisporus* ve orman mantarlarının günlük alım değerlerine uygun olduğu görüldü [WHO, 2006].

En yüksek mangan değeri (Kayın Mantarı) 22,29 mg/kg'dır. Mantarlarda genellikle mangan içeriği 10-60 mg/kg arasındadır. Bazı mantarlarda 100 mg/kg aştığı rapor edilmiştir [Rudawka M. ve ark., 2005a; Rudawska M. ve ark., 2005b]. Literatürdeki mantar örneklerinin mangan içerikleri sırasıyla 3-81,3 mg/kg [Demirbaş A., 2001; Işıldak Ö. ve ark., 2004], 45-188 mg/kg [Tüzen M., 2003] olarak rapor edilmiştir. Buradaki değerler bulunan değerler ile birebir örtüşmüştür.

En düşük ve en yüksek nikel değeri (Kültür Mantarı) 2,57 mg/kg ve (Dılbrın Mantarı) 39,28 mg/kg'dır. Birçok tür için nikel içeriğinin 15 mg/kg olduğu rapor edilmiştir [Malinowska E. ve ark., 2004; Vetter J., 2005; Ouzuni P. K. ve ark., 2007; Chudzynski K. ve ark., 2008; Ouzuni P. K. ve ark., 2009]. Literatürdeki mantar örneklerinin nikel içeriği en düşük 0,4-2 mg/kg [Kalac P. ve Svoboda L., 2000], en yüksek değeri 58,6 mg/kg [Işıldak Ö. ve ark., 2004; Işıldak Ö. ve ark., 2007; Yamaç M. ve ark., 2007] olarak rapor edilmiştir. Buradaki nikel değerleri *lactarius salmonicolor*, *lactarius deliciosus*, *agaricus bisporus*, *suillus luteus* ve *pleurotus spp* mantarlarındaki değerler bulunan değerlere uygun olduğu gözlemlendi.

En düşük ve en yüksek kurşun değerleri (Kültür Mantarı) 11,52 mg/kg ve (Dılbrın Mantarı) 182,5 mg/kg'dır. Literatürdeki mantar örneklerinin kurşun içeriğinin en düşük konsantrasyonu 0,1-40 mg/kg [Sesli E. ve ark., 1999], en yüksek konsantrasyonu ise 20-40 mg/kg [Komarek M. ve ark., 2007] olarak rapor edilmiştir. Ayrıca kurşun için tolere edilebilir sınır 25 mg/kg olarak verilmiştir [JECFA-960, 2011]. Bu çalışmalardaki kurşun değerlerinin bizim değerlerimize uygun olduğu gözlemlendi.

En düşük ve en yüksek çinko değerleri (Çam Kanlıcası Mantarı) 22,86 mg/kg ve (Karakulak Konserve) 126,84 mg/kg'dır. Mantarlarda çinko içeriği 25-250 mg/kg arasında değişmektedir. Literatürdeki mantar örneklerini çinko içerikleri 9,9-118 mg/kg [Yeşil Ö. F. ve ark., 2004], 35,8-410 mg/kg [Mykhailo M. V., 2013] olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmalardaki çinko değerleri bulduğumuz değerler ile benzer sonuçlar göstermektedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde acı mantar örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 132,75 mg/kg bakır değeri iken en az metal birikimi ise 1,19 mg/kg kobalt değeridir. Acı mantardaki metal sıralaması ise $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Ba} > \text{Co}$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde dılbıran mantar örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 122,02 mg/kg bakır değeri iken en az metal birikimi ise 2,16 mg/kg kobalt değeridir. Dılbıran mantarındaki metal sıralaması ise $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Co}$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde kanlıca mantar örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 34,12 mg/kg kurşun değeri iken en az metal birikimi ise baryum ve mangan değerleridir. Kanlıca mantarındaki metal sıralaması ise $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Mn} = \text{Ba}$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde çam kanlıcası mantar örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 34,30 mg/kg kurşun değeri iken en az ağır metal birikimi ise baryum değeridir. Çam kanlıcası mantarındaki metal sıralaması ise $\text{Pb} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Ba}$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde karakulak mantar örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 149,90 mg/kg demir değeri iken en az ağır metal birikimi ise 0,82 mg/kg baryum değeridir. Karakulak mantarındaki metal sıralaması ise $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ba}$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde kavak mantar örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 86,90 mg/kg demir iken en az ağır metal birikimi ise 0,83 mg/kg baryum değeridir. Kavak mantarındaki metal sıralaması ise $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ba} > \text{Mn}$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde kültür mantar örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 66,18 mg/kg çinko değeri iken en az ağır metal

birikimi ise 0,15 mg/kg baryum değeridir. Kültür mantarındaki metal sıralaması ise $Zn > Cu > Fe > Pb > Mn > Ni > Cr > Co = Cd > Ba$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde kestane mantar örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 123,98 mg/kg demir değeri iken en az ağır metal birikimi ise 0,34 mg/kg kobalt değeridir. Kestane mantarındaki metal sıralaması ise $Fe > Cu > Zn > Pb > Mn > Ni > Cr > Ba > Cd > Co$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde kayın mantar örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 138,66 mg/kg demir değeri iken en az ağır metal birikimi ise 0,54 mg/kg kobalt değeridir. Kayın mantarındaki metal sıralaması ise $Fe > Zn > Cu > Mn > Pb > Ba > Ni > Cr > Cd > Co$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde orman mantarı örneğinde en yüksek ağır metal birikimi 68,22 mg/kg bakır değeri iken en az ağır metal birikimi ise baryum değeridir. Orman mantarındaki Metal sıralaması ise $Cu > Fe > Zn > Ni > Cr > Pb > Co > Cd > Mn > Ba$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde konservedeki karakulak mantar örneğinde en yüksek metal birikimi 225,40 mg/kg demir değeri iken en az ağır metal birikimi ise 0,825 mg/kg baryum değeridir. Konservedeki karakulak mantarındaki metal sıralaması ise $Fe > Zn > Cu > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd > Co > Ba$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde konservedeki malgadin mantar örneğinde en yüksek metal birikimi 81,57 mg/kg çinko değeri iken en az ağır metal birikimi ise 0,07 mg/kg baryum değeridir. Konservedeki malgadin mantarındaki metal sıralaması ise $Zn > Cu > Fe > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd > Co > Ba$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda mantardaki eser element içerikleri incelendiğinde konservedeki kanlıca mantar örneğinde en yüksek metal birikimi 81,10 mg/kg demir değeri iken en az ağır metal birikimi ise 0,77 mg/kg baryum değeridir. Konservedeki kanlıca mantarındaki metal sıralaması ise $Fe > Zn > Cu > Pb > Mn > Ni > Cd > Cr > Co > Ba$ şeklindedir.



BÖLÜM 6. ÖNERİLER

Mantarlar genelde bünyelerinde ve bağlı bulundukları ortamda element içeriğinin değişimine neden olurlar. Bu çalışmanın sonuçlarına göre mantar örneklerinin ağır metal içeriklerinin literatürde yer alan tolere edilebilir değer aralıklarına göre bazı elementler için farklı kompozisyonlarda olduğu görüldü. Mantarların tamamında kadmiyum içeriği literatürde yer alan değerler ile bulunan değerler arasında uyum içinde olduğu gözlemlendi. Ayrıca bakır, baryum, çinko, demir, krom ve mangan içeriği literatürde yer alan değerler de bulunan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü. Bunun dışında nikel içeriğinde *lactarius deliciosus*, *lactarius salmonicolor*, *agaricus bisporus*, *suillus luteus* ve *pleurotus spp* mantarlarındaki değerler literatür değerleriyle aynı seviyede olduğu görüldü. Çalışmada elde edilen sonuçlar mantarların besin veya tıbbi açıdan kullanılabilir olmasına karşılık toplandığı alanın toprak yapısı, ekolojik faktörler (bitki örtüsü, habitat vb.) ile antropojenik etkilere bağlı olarak bünyesinde, kullanıldığı toksik etki yaratacak nitelikte ağır metaller barındırmasından dolayı doğal olanlardan toplanan mantarların aşırı derecede tüketiminin zarar niteliği taşıyacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adriaensen, K., van der Lelie, D., van Laere, A., Vangronsveld, J., Colpaert, J. V. 2004. A Zinc-Adapted Fungus Protects Pines From Zinc Stress. *New Phytologist*, 161, 549-555.
- Ağoğlu, Y., Güler, M. 1991. Doğal ve Kültüre Alınabilir Mantar Türleri-II. Kayın Mantarı (*Pleurotus spp.*) Yetiştiriciliği. T.C. Orman Bakanlığı, Orman Gen. Müd., Ankara, s. 46.
- Alacabey, İ. 2014. Doğal ve Aktive Edilmiş Van Gölü Sediment (Dip Çamuru) Örneklerinin Bazı Ağır Metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi (Doktora Tezi) Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Van.
- Alexopoulos, C.J., Mims, C.W., Blackwell, M. 1996. *Introductory Mycology* (4th edition). John Wiley Sons, New York.
- Alhas, E., Oymak, S.A., Karadede-Akın, H. 2009. Heavy Metal Concentrations in Two Barb, From Barbus Anthopter and Barbus Rajanorum My Staceus From Atatürk Dam Lake, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment* 148, 11-18.
- Alonso, J., Garcia, M.A., Perez-Lopez, M., Melgar, M.J. 2004. Macrofungi as Potential Bioremediation Agent in Compost Material Contaminated with Heavy Metals. *Revista de Toxicologia* 21, 11-15.
- Anonymous, 2011a. Life on Earth-Organism. [Http://en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org). erişim tarihi: 18 Aralık 2011.
- Arabacı, S.S. 2001. Meriç ve Tuna Nehrindeki Ağır Metal Birikiminin Su ve Balık Türleri Açısından Değerlendirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Trakya Üniversitesi. Edirne.
- Atalay, S. 2008. Metabolik Sendrom ve Metabolik Kontrol Durumuna Göre Tip 2 Diabetes Mellitus'lu Hastalarda Kanda Krom Düzeylerinin Karşılaştırılması (Tıbbi Biyokimya Uzmanlık Tezi). T.C. Sağlık Bakanlığı Haydarpaşa Numune Eğitim ve Araştırma Hastanesi Biyokimya ve Tıbbi Biyokimya Bölümü, İstanbul.
- Atanassova, I. 1999. Competitive Effect of Copper, Zinc, Cadmium and Nicel on İon Adsorption and Desorption by Soil Clays. *Water, Air and Soil pollution*, 113:115-125.
- Ayaz, A. ve Yurttagül, M. 2008. Besinlerdeki Toksik Öğeler-2. Sağlık Bakanlığı Yayınları:727, s.11. Ankara.
- Bakırcıoğlu, D. 2009. Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

- Başgel, S. 2012. Petrol Kökenli Yakıtlarda Önemli Ağır Metallerin Analizi ve Porfirine Bağlı Vanadyum Türünün Tayini, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Baykut, S., Boykut, F., Aydın, A. 1987. Çevre Sorunları ve Koruma, İstanbul.
- Beksaç E. 2005. Bithynia'nın Erken Tarihinde Sakarya ve Arkeolojisi, Editör: Demir M., Sakarya İli Tarihi, 1. Baskı, Kaya Matbaacılık, s.11-32, İstanbul.
- Belgemen, T. ve Akar, N. 2004. Çinkonun Yaşamsal Fonksiyonları ve Çinko Metabolizması ile İlişkili Genler. Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Derg., 57(3):161-166.
- Benbrahim, M., Denaix, L., Thomas, A.L., Balet, J., Carnus, J.M. 2006. Metal Concentrations in Edible Mushrooms Following Municipal Sludge Application on Forest and Land. Environmental Pollution, 144, 847-854.
- Boğa, A. 2007. Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları. Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi, Fizyoloji Anabilim Dalı, (16):218-230, Adana.
- Borovicka J., Randa, Z. 2007. Distribution of iron, cobalt, zinc and selenium in macrofungi, Mycological Progress, no. 6, pp. 249-259.
- Boss, C.B., Fredeen, K.J. 2004. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Second Edition. Perkin elmer, pp.36-71.
- Campos, J.A., Tejera, N.A., Sanchez, C.J. 2009. Substrate Role in The Accumulation of Heavy Metals in Sporocorps of Wild Fungi. Biometals 22, 835-841.
- Caner, C. 2015. Bazı Metal İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu İle Zenginleştirilerek USN-ICP-OES Cihazı İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Chang, S.T. 1999. World Production of Cultivated Edible and Medicinal Mushrooms in 1997 with Emphasis on Lentinus Edodes (Berk) Sing in China. International Journal of Medicinal Mushrooms, 1, 291-300.
- Chang, S.T., Miles, P.G. 2004. Mushrooms: Cultivation, Nutritional Value, Medicinal Effect and Environmental Impact, CRC Press, Boca Raton, 15-18 p, Florida, ABD.
- Chen, S.C., Shiue, M.Y., Yang, M.H. 1997. Microwave Digestion and Matrix Separation for The Determination of Cadmium in Urine Samples by Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry Using a Fast Temperature Program.
- Chudzynski, K., Falandysz, J. 2008. Multivariate analysis of elements content of Larch Bolete (*Suillus grevillei*), Chemosphere, no. 73, pp. 1230-1239.
- Cohen, R., Persky, L., Hadar, Y. 2002. Biotechnological Applications and Potential of Wood-Degrading Mushrooms of the Genus Pleurotus. Appl. Microbiol Biotechnol., 58:582- 594.
- Cuny, D., van Haluwyn, C., Pesch, R. 2001. Biomonitoring of Trace Elements in Air and Soil Compartments Along The Major Motorway in France. Water, Air, and Soil Pollution, 125, 273-289.

- Çalışkan, E. 2005. Asi Nehrinde Su, Sediment ve Karabalık (*Clarias gariepinus* Burchell, 1822)'ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s.75, Hatay.
- Çınar, Ö. 2008. Çevre Kirliliği ve Kontrolü Nobel Yayın Dağıtımı 1. Basım, s.201, Ankara.
- Daba, A.S., Ezorenye, O.U. 2003. Anti-cancer Effect of Polysaccharides Isolated from Higher Basidiomycetes Mushrooms. *African Journal of Biotechnology*, 2 (12): 672-678.
- Daş, B., Arık, F., Öztürk, A., Altay, O. 2012. Krom Madenciliği ve Geçmişten Günümüze İnsanlık Tarihi Üzerindeki Etkileri, Batman University International Participated Science and Culture Symposium, Batman, Türkiye.
- Daştan, E. 2010. Bazı Makromantarlarda (*Suillus sp.*, *Lepista sp.*, *Morchella sp.*, *Rhizopogon sp.*) Biyoteknolojik Optimizasyon Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Anabilim Dalı, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Dedeoğlu, N. 2009. Yenilebilir Mantar Türlerinde Polifenol Oksidaz Enziminin Saflaştırılması ve Karakterizasyonu, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Demirbaş, A. 2001. Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region, *Food Chemistry*, no. 75, pp. 453-457
- Demirel, Ş. 2006. Bazı Gıda Maddelerinde AAS Yöntemiyle Eser Metal Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Doğan, Ü., Certel, M. 1999. Antalya-Burdur Karayolu Çevresinde Yetiştirilen Buğdaylarda Kurşun ve Kadmiyum Kirlilik Düzeylerinin Belirlenmesi *Gıda Derg.*, 24(4):283-288.
- Doğaner, Y. 1981. Demir Metabolizması. *Sızıntı Derg.*, Sayı:25.
- Durkan, N. 2006. Yukarı Büyük Menderes Nehri Havzasındaki Makrofunguslarda Ağır Metal İçeriklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Isparta.
- Dündar, Y., Aslan, R. 2005. Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri, *Kocaeli Tıp Dergisi*, Vol 6, 1-5.
- Dürüst, N., Dürüst, Y., Tuğrul, D., Zengin, M. 2004. Heavy Metal Contents of *Pinus Radiata* Trees of İzmit. *Asian Journal of Chemistry*, 16(2):1129-1134.
- Efendioğlu, A. 2010. N,N'-Bis (o-vanilinden) Etilen Diamin ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-4 Reçinesinin Sentezi ve Eser Metallerin Tayininde Kullanılması, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Erdem, Ö. 2008. Hatila Vadisi Milli Parkında (Artvin) Yetişen Yenen Ve Zehirli Mantarlar Üzerinde Taksonomik Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Falandysz, J., Frankowska, A., Jarzynska, G., Dryzalowska, A., Kojta, A.K., Zhang, D. 2011. Survey on Composition and Bioconcentration Potential of 12 Metallic Elements in King Bolete (*Boletus Edulis*) Mushroom That Emerged at 11 Spatially Distant Sites. *J. Environ. Sci. Health B* 46(3), 231-246.

- Falandysz, J., Kunito, T., Kubota, R., Bielawski, L., Frankowska, A., Falandysz, J.J. 2008a. Multivariate Characterization of Elements Accumulated in King Bolete *Boletus Edulis* Mushroom at Lowland and High Mountain Regions. *Journal of Environmental Science and Health A*, 43, 1-8.
- FAO/WHO, 1987. Codex Committee on Food Additives, Report of the Seventeenth Session of the Joint FAO/WHO, Rome: Codex Alimentarius.
- Gadd, G.M. 2007. Geomycology: Biogeochemical Transformations of Rocks, Minerals, Metals and Radionuclides by Fungi, Bioweathering and Bioremediation. *Mycological Research*, 111, 3-49.
- Gücin, F., Tamer, A.Ü. 1994. Mikolojiye Giriş. Uludağ Üniv., Fen Ed. Fak. Ders Notları, No:1, Bursa, s. 8-37.
- Gücin, F. 1983. Elazığ İli Sınırları İçinde Yetişen Bazı Makrofungusların Üzerinde Taksonomik Bir Araştırma, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Bornova, İzmir.
- Gündüz, T. 1999. Instrumental Analiz, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, 556-560, Ankara.
- Hou, X., Jones, B.T. 2000. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry, pp. 2.
- Işıldak, Ö., Türkekul, I., Elmastaş, M., Aboul-Enein, H. Y. 2007. Bioaccumulation of heavy metals in some wild-grown edible mushrooms, *Analytical Letters*, no. 40, pp. 1099-1116.
- Işıldak, Ö., Türkekul, I., Elmastaş, M., Tüzen, M. 2004. Anaysis of heavy metals in some wild-grown edible mushrooms from the Middle Black Sea region, Turkey, *Food Chemistry*, no. 86, pp. 547-552.
- İşıloğlu, M., Yılmaz, F., Merdivan, M. 2001. Concentrations of Trace Elements in Wild Edible Mushrooms. *Food Chemistry*, 73, 169-175.
- İlbay, M.E. 1995. Bitkisel Et: *Pleurotus spp.*, Orman Mühendisliği, TMMOB Orman Mühendisleri Odası Yayın Organı, Ankara, s.12-13.
- Jablonsky, I., Copikova, J., Blafkova, P., Mickova, K., Synytsya, A., Cerna, J., Erban, V. 2005. Isolation and Characterisation of β -Glucans From Fruit Bodies of *pleurotus strains*. http://www.worldmushroomsociety.com/research/r_show2.asp.
- Jamnickska, G., Bucinova, K., Havranova, I., Urban, A. 2007. Current State of Mineral Nutrition and Risk Elements in a Beech Ecosystem Situated Near The Aluminium Smelter in Ziar nad Hronom, Central Slovakia. *Forest Ecology and Management*, 248, 26-35.
- JECFA-960, 2011. Evalution of certain food additives and contaminants, 73rd Report of Joint FAO/WHO, Expert Committee on Food Additives, Technical report series 960, Geneva.
- Kaçar, B. 2009. Toprak Analizleri, Genişletilmiş 2. Baskı, ISBN: 978-605-395-184-1, Nobel Yayınevi, 25-39, 91-98.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-II. *Metallurji Dergisi* 137, 46-51.

- Kalac, P., Svoboda, L. 2000. A review of trace element concentrations in edible mushrooms, Food Chemistry, no. 69, pp. 273-281.
- Kalac, P., Svoboda, L., Havlickova, B. 2004. Content of cadmium and mercury in edible mushrooms, Journal of Applied Biomedicine, no. 2, pp. 15-20.
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S. 2004. Metallerin Çevresel Etkileri II, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, no. 137, pp. 46-531. [Http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi_137/d_137_4651.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi_137/d_137_4651.pdf).
- Kım, K. W., Kım, S. O. 2001. Monitoring of Electrokinetic Removal of Heavy Metals in Tailing-Soils Using Sequential Extraction Analysis, Journal of Hazardous Materials, no. 85, pp. 195-211.
- Komarek, M., Chrastny, V., Stichova, J. 2007. Metal / metalloid contamination and isotopic composition of lead in edible mushrooms and forest soils originating from a smelting area, Environment International, no. 33, pp. 677-684.
- Kong, W. 2004. Descriptions of commercially important Pleurotus species, Mushroom Growers' Handbook 1, Oyster Mushroom Cultivation, Part II, Chapter 4, pp.54-55. <http://www.fungifun.org/mushworld/OysterMushroom-Cultivation/mushroom-growers-handbook-1-mushworld-comchapter-4.pdf>
- Konuk, M., Afyon, A., Yağız, D. 2007. Minör element and heavy metal contents of wild growing and edible mushrooms from western Black Sea region of Turkey, Fresenius Environmental Bulletin, no. 16, pp. 1359-1362.
- Konukçu, E. 2005. Sakarya ve Gezginler, Editör: Demir M. , Sakarya İli Tarihi, 1. Baskı, Kaya Matbaacılık, İstanbul, 111-168
- Kovancı, A. 2008. Çanakkale Şehir Şebeke Suyunda Ağır Metal Analizi ve Bakteriyolojik İnceleme (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Kränzlin, F. 2005. Fungi of Switzerland: a contribution to the knowledge of the fungal flora of Switzerland, Verlag Mykologia, Lucerne, Switzerland.
- Krpata, D., Fitz, W., Peintner, U., Langer, I , Schweiger, P. 2009. Bioconcentration of Zinc and Cadmium in Ectomycorrhizal Fungi and Associated Aspen Trees as Affected by Level of Pollution. Environmental Pollution, 157, 280-286.
- Krupa, P., Kozdroj, J. 2004. Accumulation of Heavy Metals by Ectomycorrhizal Fungi Colonizing Birch Trees Growing in an Industrial Desert Soil. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 20, 427-430.
- Liang, B. 2005. The Fungi Kingdom: Common Characteristics of Fungi. [Http://www.wisc-online.com](http://www.wisc-online.com) (Erişim Tarihi: 18 Aralık 2011).
- Lodén, M., Soltanpour-Gargari, A., Tulisalo, E. 2002. Cadmium in Forest Mushrooms After Application of Wood Ash. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 68, 211-216.
- Malinowska, E., Szefer P., Falandysz, J. 2004. Metals bioaccumulation by bay bolete, *xerocomus badius*, from selected sites in Poland, Food Chemistry, no. 84, pp. 405-416.

- Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E., Marmioli, N. 2003. Accumulation of Copper and Zinc From Liquid Manure in Agricultural Soils and Crop Plants and Soil 250, 249- 257.
- Manzi, P., Aguzzi, A., Pizzoferrato, L. 2001. Nutritional Value of Mushrooms Widely Consumed in Italy. Food Chemistry, 73: 321-325.
- Mendil, D., Uluözlü, O. D., Tüzen, M., Hasdemir, E., Sarı, H. 2005. Trace metals levels in mushroom samples from Ordu, Turkey, Food Chemistry , no. 91, pp. 463-467.
- Mihçioğur, H. 2007. Kromun Kimyasal Formlarının Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Olarak Tayini (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Michelot, D., Siobud, E., Dore, J.C., Viel, C., Poirier, F. 1998. Uptake on metal content profiles in mushrooms toxicological implications and tentative approach to the mechanism of bioaccumulation, Toxicon, no. 36, pp. 1997-2012.
- Moilanen, M., Fritze, H., Nieminen, M., Sirpa, P., Issakainen, J., Piispanen, J. 2006. Does Wood Ash Application Increases Heavy Metal Accumulation in Forest Berries and Mushrooms. Forest Ecology and Management, 226, 5328-5334.
- Mosqueda, Y., Pomares, M. 2006. Determination of major, minor and trace elements in cobalt-substituted lithium nickelate ceramic powders by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. pp. 1855-1862.
- Mykhailo, M.V. 2013. Copper, zinc, and cadmium in various fractions of soil and fungi in a Swedish forest, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering, no. 48(8), pp. 980-987.
- Nikkarinen, M., Mertanen, E. 2004. Impact of Geological Origin on Trace Element Composition of Edible Mushrooms. Journal of Food Composition and Analysis, 17, 301-310.
- Nnorom, I.C. 2011. Lead and Copper Contents of The Sclerotium of The Mushroom *pleurotus tuber-regium* (Osu): Assessment of Contribution to Dietary Intake in Southeastern Nigeria. Toxicol. Environ. Chem. 93(7), 1359-1367.
- Ouzouni, P.K., Petridis, D., Koller, W.D., Kyriakos, A., Riganakos, K.A. 2009. Nutritional value and metal content of wild edible mushrooms collected from West Macedonia and Epirus, Greece, Food Chemistry, no. 115, pp. 1575-1580.
- Ouzuni, P.K., Veltsistas, P.G., Paleologos, E.K., Riganakos, K.A. 2007. Determination of metal content of wild edible mushroom species from regions of Greece, Journal of Food Composition and Analysis, no. 20, pp. 480-486.
- Özcan, N. 2010. Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi Cadde Tozlarında Eser Element Türleştirme Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Pamir, M.H. 1985. Fermentasyon Mikrobiyolojisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:936 Ankara.

- Phillips, R. 1988. Mushrooms and other Fungi of Great Britain and Europe. London: Pan Books Ltd.
- Ragunathan, R., Swaminathan, K. 2003. Nutritioanal status of *pleurotus spp.* Grow on Varius Agro-wastes, Food Chemistry, 80, 371-375.
- Rudawska, M., Leski, T. 2005a. Micro-and macroelement contents in fruting bodies of wild mushrooms from the Notecka forest in West-central Poland, Food Chem, no. 92(3), pp. 499-506.
- Rudawska, M., Leski, T. 2005b. Trace elements in fruiting bodies of ectomycorrhizal fungi growing in Scots pine (*pinus sylvestris l.*) stands in Poland, Science of the Total Environment, no. 339, pp. 103-115.
- Sanchez, C. 2004. Modern Aspects of Mushroom Culture Technology, Applied Microbial Biotechnology, 64, 756-762.
- Sarıkürkçü, C., Copur, M., Yıldız, D., Akata, I. 2011. Metal Concentration of Wild Edible Mushrooms in Soguksu National Park in Turkey. Food Chemistry, 128, 731-734.
- Sesli E., Tüzen M. 1999. Levels of trace elements in the fruting bodies of macrofungi growing in the East Black Sea region of Turkey, Food Chemistry, no. 65(4), pp. 453-460.
- Sharma, P., Dubey, R.S. 2005. Lead Toxicity in Plants. Braz. J. Plant Physiol. , 17(1):35-52.
- Shiraishi, K. 2005. Determination of eighteen elements and 40K in eighteen food categories by Japanese subject, J Radioanal Nucl. Chem., no. 266 , pp. 61-69.
- Sisak, L. 2007. The importance of Mushroom Picking as Compared to Forest Berries in the Czech Republic. Mykologicky Sbornik, 84(3), 78-83 [in Czech].
- Skoog, D.A., Holler, F. J., West, M.D., Crouch, R.S. 2008. Analitik Kimya Temel İlkeler. Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Yılmaz, H., ISBN: 975-556-025-4, Bilim Yayıncılık, Ankara, 175-224.
- Smrkolj, P., Pograjc, L., Hlaston-Ribi, C., Stibilj, V. 2005. Selenium Content in Selected Slovenian Food Stuff Sand Estimated Daily Intakes of Selenium. Food Chemistry 90, 691-697.
- Song, Y.Y., Zeng, R.S., Xu, J.F., Li, J., Shen, X., Yihdego W.G. 2010. Interplant Communication of Tomato Plants Through Undergrand Common Mycorrhizal Networks. PLaS One. 13:5(10):13324.
- Soylak, M. 2005. Çeşitli Şifalı Bitkilerde Eser Element ve Bazı Önemli Polifenollerin Tayini, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Stern, B.R., Solioz, M., Krewski, D., Aggett, P., Aw, T.C., Baker, S., Crump, K., Dourson, M., Haber, L., Hertzberg, R., Keen, C., Meek, B., Rudenko, L., Schoeny, R., Slob, W., Starr, T. 2007. Copper and Human Health: Biochemistry, Genetics, and Strategies for Modeling Dose –Response Relationships. J. Af Toxicol and Environ Health B Crit Rev. , Apr-May;10(3):157-222.
- Stamets, P. 2000. Growing Gourmet and Medicinal Mushrooms. 3.baskı, Canada, s. 572.

- Stijve, T., Goessler, W., Dupuy, G. 2004. Influence of Soil Particles on Concentrations of Aluminium, Iron, Calcium and Other Metals in Mushrooms. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 100, 10-13.
- Steve, J.H. 2007. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications, pp. 232
- Subaşı, R. 2010. Sivas (Ulaş ilçesi) yöresinde yetişen makromantarlar üzerinde taksonomik bir araştırma, Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Sümer S. 2006. Genel Mikoloji. Nobel Basımevi, Ankara, s. 374.
- Svoboda, L., Chrastny V. 2008. Levels of eight trace elements in edible mushrooms from a rural area, *Food Additives and Contaminants*, no. 25, pp. 51-58.
- Svoboda, L., Havlickova, B., Kalac, P. 2006. Contents of Cadmium, Mercury and Lead in Edible Mushrooms Growing in a Historical Silver-Mining Area. *Food Chemistry*, 96, 580-585.
- Svoboda, L., Kalac, P. 2003. Contamination of Two Edible *agaricus spp.* Mushrooms Growing in a Town With Cadmium, Lead and Mercury. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 71, 123-130.
- Svoboda, L., Zimmermannova, K., Kalac, P. 2000. Concentrations of Mercury, Cadmium, Lead and Copper in Fruiting Bodies of Edible Mushrooms in a Emission Area of a Copper Smelter and a Mercury Smelter. *Science of The Total Environment*, 246, 61-67.
- Şener, Ş. 2010. Ağır Metallerin Çevresel Etkileri. SDUGEO (Online:www.geo.sdu.edu.tr), e-dergisi (Süleyman Demirel Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği), Yıl:1, Sayı 3:33-36, ISSN 1309-6656.
- Tuncay, Y. 2007. Kovada Gölünde Yaşayan Istakozlarda (*astacus leptodactylus eschscholtz*, 1823) Ağır Metal Birikiminin İncelenmesi Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s. 51, Isparta.
- Türkecul, I., Elmastaş, M., Tüzen, M. 2004. Determination of iron, copper, manganese, zinc, lead, and cadmium in mushroom samples from Tokat, Turkey, *Food Chem.*, no. 84, pp. 389-392.
- Tüzen, M. 2003. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.*, no. 74, pp. 289-297.
- Tüzen, M., Ozdemir, M., Demirbaş, A. 1998. Study of heavy metals in some cultivated and uncultivated mushrooms of Turkish origin, *Food Chemistry*, no. 63, 2, pp. 247-251.
- Valiente, L., Piccinna, N., Ale, E.R., Grillo, A., Smichowski, P. 2002. Determination of Selenium in Dietary Supplements by ETAAS and HG-AAS: A Comparative Study. *Atomic Spectroscopy* 23, 129-134.
- Vetter, J. 2005. Mineral composition of basidiomes of Amanita species *Mycological Research* , no. 109, pp. 746-750.

- WHO 2006. Guidelines for drinking water quality first addendum to the third edition recommendations.
https://www.researchgate.net/post/Does_anyone_know_the_permmissible_limits_of_heavy_metals_in_the_edible_mushroom
- Wong, G.J. 2011. Introduction to Botany 135: Magical Mushrooms and Mystical Molds. University of Hawai, Botany 135 Syllabus.
- Yağız, D., Konuk, M., Afyon, A., Kök, S.M. 2008. Minor element and heavy metal content of edible wild mushrooms native to Bolu, North-West Turkey, Fresenius Environmental Bulletin , no. 17, pp. 249-252.
- Yalçın, H., Gürü, M. 2010. Su Teknolojisi (2. Baskı). Palme Yayıncılık, 435-550 Ankara.
- Yamaç, M., Yıldız, D., Sarıkürkçü, C., Çelikkollu, M., Solak, M. H. 2007. Heavy metals in some edible mushrooms from the Central Anatolia, Turkey, Food Chemistry, no. 103, pp. 263-267.
- Yaşar, Y. 2008. Polimerik Şelatlaştırıcıların Sorpsiyon Yöntemiyle Eser Ağır Metallerin Tayininde Kullanımı. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, s. 80, Konya
- Yeşil, Ö.F., Yıldız, A., Yavuz, Ö. 2004. Level of heavy metals in some edible and poisonous macro fungi of Diyarbakır region in Turkey, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, no. 73, pp. 853-861.
- Yıldız, M.A. 2006. Artova-Tokat Yöresinde Yetişen Makromantarlar Üzerinde Taksonomik Bir Araştırma (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Ana Bilim Dalı, Tokat.
- Yıldız, N. 2004. Toprak ve Bitki Ekosistemindeki Ağır Metaller. ZT-531. Yüksek Lisans Ders Notları. Erzurum.
- Yılmaz, N., Solmaz, M., Türkekul, İ., Elmastaş, M. 2006. Fatty acid composition in some wild edible mushrooms growing in the middle Black Sea region of Turkey, Food Chemistry, 99, 168-174.
- Zhang, D., Frankowska, A., Jarzynska, G., Kojta, A.K., Drewnowska, M., Wydmanska, D., Bielawski, L., Wang, J., Falandysz, J. 2010. Metals of King Bolote (*boletus edulis*) Collected at The Same Site Over Two Years. Afr. J. Agric. Res. 5(22), 3050-3055.
- Zhu, F., Qu, L., Fan, W., Qiao, M., Hao, H., Wang, X. 2011. Assessment of heavy metals in some wild edible mushrooms collected from Yunnan Province, China, Environmental Monitoring and Assessment, no. 179(1-4), pp. 191-199.

ÖZGEÇMİŞ

Muhammet Emre HİŞİR, 24.07.1990'da İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2007 yılında Mehmet Niyazi Altuğ Lisesi'nden mezun oldu. 2008 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2010 yılına kadar sürdürdü. Daha sonra 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'ne geçiş yaparak 2014 yılında lisans eğitimini bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.