



MAKÜ FEBED
ISSN Online: 1309-2243
<http://dergipark.gov.tr/makufebed>

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 8(2): 196-201 (2017)
The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University 8(2): 196-201 (2017)

Araştırma Makalesi / Research Paper

İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi ile Patates, Elma ve Mısırdaki Ağır Metal Tayini

Yasin ARSLAN¹, Diğdem TRAK¹, Fatma TOMUL¹, Erdal KENDÜZLER^{1*}

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Burdur

Geliş Tarihi (Received): 19.06.2017, Kabul Tarihi (Accepted): 20.09.2017

✉ *Sorumlu Yazar (Corresponding author): kenduzler@mehmetakif.edu.tr*

☎ +90 248 2133022 📠 +90 248 2133099

ÖZ

Bu çalışmada, Burdur bölgesinde yetiştirilen ve Burdur Merkez yerel pazarından satın alınan patates, elma ve mısır örneklerinde bazı ağır metallerin (As, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn) tayini indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICPOES) ile gerçekleştirilmiştir. Patates ve elma örnekleri kuru yakma, mısır örnekleri ise yaş yakma tekniği kullanılarak çözünür hale getirilmiştir. ICPOES tekniği ile örneklerin kantitatif analizinde kalibrasyon yöntemi kullanılmış ve sonuçlar %95 güven seviyesinde verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Patates, Elma, Mısır, Ağır metal, ICP-OES

Determination of Some Heavy Metals in Potato, Apple and Corn by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

ABSTRACT

In this study, the heavy metals (As, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn) in the potato, apple and corn samples grown in Burdur Region and obtained from Burdur Center local bazaar were determined by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICPOES). Potato and apple samples were solubilized using dry ashing, while corn samples were solubilized using wet ashing technique. The calibration method was applied for the quantitative analysis of the samples and the results are given at 95% of confidence level.

Keywords: Potato, Apple, Corn, Heavy metal, ICP-OES

GİRİŞ

Yoğunluğu 4 g/cm³'ten büyük olan elementler ağır metal olarak adlandırılmaktadır (Vareda ve ark., 2016). Canlı organizmalarda gerçekleşen biyolojik olaylarda, eser miktardaki Fe, Mn, Cu, Ni ve Zn gibi ağır metaller çeşitli görev alırlar (Ragi ve ark., 2017). Örneğin Fe, oksijen taşınmasında, enzim katalizinde, elektron transfer süreçlerinde, DNA ve RNA sentezinde görev alır

(Chen ve ark., 2017). Cu, karbonhidrat ve lipit metabolizmasının yanı sıra kalp ve damar aktivitesinin korunmasında rol oynar (Karadaş ve Kara, 2017). Çinko ise, protein, karbonhidratlar, hücre bölünmesi ve büyümesinde rol alan enzimlerin yapısında bulunmaktadır (Rasouli ve ark., 2016).

Cd, Pb ve Cr gibi ağır metaller ise vücut için gerekli değildir ve düşük miktarları bile zehir etkisi gösterebilir

(Ragi ve ark., 2017). Cd, Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından belirlenen 13 tehlikeli ağır metalden birisidir. Prostat, osteoporoz ve pankreas kanseri gibi çeşitli hastalıklara neden olabileceğine dair bilgiler literatürde mevcuttur (Dahaghin ve ark., 2017). Pb ise kanda >0,5-0,8 µg/L'den daha fazla bulunduğu zaman çeşitli istenmeyen durumlar ortaya çıkabilmektedir. Pb, özellikle kemikte birikir. Zeka geriliğine ayrıca hemoglobine etki ederek anemiye neden olabilir (Tokaloğlu ve ark., 2017). Cr, EPA tarafından belirlenen 13 tehlikeli ağır metal içerisinde yer alan diğer bir metaldir. Cr, cildi tahriş eder, mukozaya zarar verir ve kanser riskini artırır (Fan ve ark., 2017).

Kömür ve petrol kullanımı, endüstriyel atıklar, modern tarım uygulamaları (fungisidler, herbisitler vb.), hızlı kentleşme, toz ve aerosollerin birikimi gibi çeşitli sebeplerden dolayı çevre çok yüksek miktarlarda ağır metal kirliliğine maruz kalmaktadır (Asaduzzamanet ve ark., 2017). Ağır metaller, uzun yarılanma ömrüne sahiptir ve biyolojik olarak parçalanmazlar (Dahaghin ve ark., 2017). Bitkilere ağır metal bulaşması kirli hava ve metal kirliliği içeren toprak ile olmaktadır (Radwan and Salama, 2006). Tüm bu sebeplerden dolayı, su, sebze, süt, bitkisel yağlar ve bal gibi gıda maddelerinde metal birikimi olabilmektedir. Bu nedenle, ağır metallerin tarım, konserve ve deniz ürünlerinde belirlenmesi önemli bir çalışma alanıdır (Koduru and Lee, 2014).

Çeşitli örneklerdeki ağır metal içeriklerinin belirlenmesinde elektrokimyasal yöntemler, atomik absorpsiyon spektroskopisi, plazma optik emisyon spektroskopisi ve floresans spektroskopisi gibi teknikler kullanılmaktadır (Zinoubi ve ark., 2017). ICPOES, çeşitli örneklerdeki elementlerin belirlenmesinde sıkça kullanılan bir tekniktir. Bu teknik; yüksek hassasiyet, seçicilik, düşük gözlenebilirlik sınırı gibi önemli analitik özelliklere sahiptir (Amorello ve ark., 2016). Literatürde ICPOES kullanılarak sebze ve meyvelerde ağır metal içeriklerinin belirlenmesi hakkında çalışmalar mevcuttur (Altundağ ve Tüzen, 2011; Bressy ve ark., 2013).

MATERYAL VE YÖNTEM

Örneklerin Toplanması

Burdur bölgesinde yetiştirilen patates, elma ve mısır örnekleri, Burdur Merkez yerel pazarından temin edilmiştir.

Patates Örneğinin Analize Hazırlanması

Kabukları soyulmuş patates örnekleri, yaklaşık 1×1×0,5 cm boyutlarında kesilip petri kabına konulmuş ve 105°C'a ayarlanmış etüvde 12 saat kurutulmuştur. Etüvden çıkartılan örnekler, havanda toz haline getiril-

dikten sonra yaklaşık 5 g örnek sabit tartıma getirilmiş krozelere konulmuştur. Üzerine 4 damla % 65'lik (m/m) derişik nitrik asit damlatıldıktan sonra kroze, 3-4 dakika bek alevine tutulmuştur. Daha sonra kül fırınında yakma işlemi gerçekleştirmek için sıcaklık 300°C'dan başlayarak her yarım saatte sıcaklık 50 °C yükseltilmiştir. Sıcaklık 550°C'a geldiğinde 4 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Fırından çıkan örnek soğutulduktan sonra 1 M'lık 10 mL nitrik asit çözeltisi ile muamele edilmiş, daha sonra siyah bant süzgeç kağıdı ile süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kap 1 M'lık nitrik asit çözeltisi ile birkaç defa yıkandıktan sonra tüm süzüntüler 25 mL'lik ölçülü balonda toplanmış ve balon çizgisine kadar son hacim 1 M'lık nitrik asit çözeltisi ile tamamlanmıştır. Elde edilen örnek çözeltileri kapaklı polietilen kaplara konulup analiz zamanına kadar buzdolabında +4°C'da saklanmıştır.

Elma Örneğinin Analize Hazırlanması

Elma örnekleri, yukarıda anlatıldığı gibi yaklaşık 1×1×0,5 cm boyutlarında kesilip petri kabına konulmuş ve örnekler, 105°C'da 24 saat etüvde kurutulmuştur. Daha sonra patates örneğinin çözme yöntemi elma örneğine aynı şekilde uygulanmıştır.

Mısır Örneklerinin Analize Hazırlanması

Yerel pazardan temin edilen kuru mısır taneleri ilk olarak havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. Ardından etüvde 105°C'da 12 saat bekletildikten sonra yaklaşık 0,8 g mısır örneği tartılmış ve 250 mL'lik erlene konulmuştur. Yaş yakma işlemiyle örneğin çözünürleştirilmesi için, örnek üzerine 8 mL kral suyu (HCl:HNO₃,3:1 v/v) eklenmiştir. Çözme işlemleri, asit ilavesinden sonra ısıtıcı tabla üzerinde yapılmıştır. Elde edilen çözeltiler, siyah bant süzgeç kağıdıyla süzöldükten sonra süzüntüler, 50 mL'lik ölçülü balonlara alınmıştır. Süzöntü kabı ultra saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra son hacim 50 mL olacak şekilde ultra saf su ile tamamlanmıştır. Elde edilen örnek çözeltileri kapaklı polietilen kaplara konulup analiz zamanına kadar buzdolabında +4°C'da saklanmıştır.

Örneklerinin Analizi

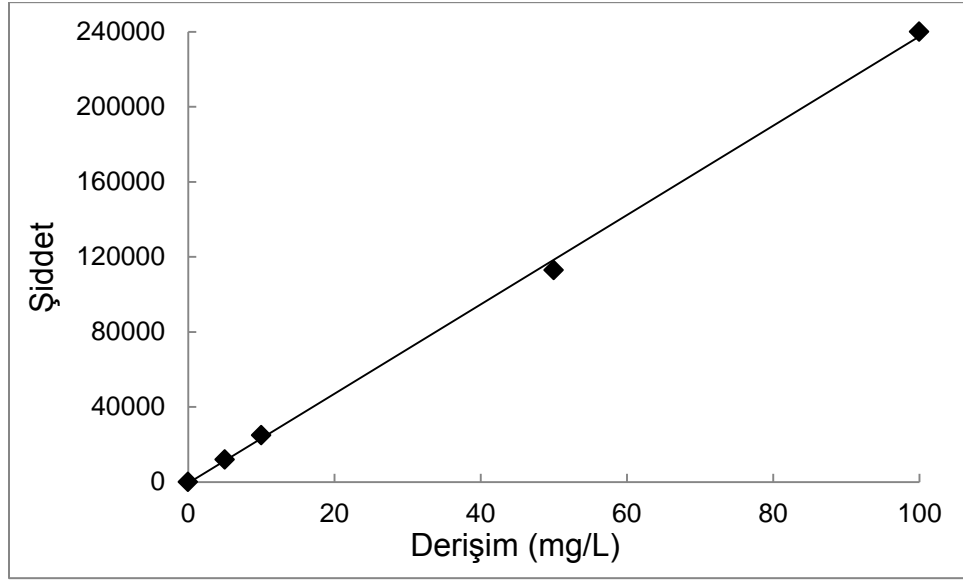
Çalışılan örnekler analize hazırlandıktan sonra, içindeki As, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn elementlerinin tayini ICPOES (Model: Thermo Icap 6500) ile gerçekleştirilmiştir. Tayin basamağında, her element için ayrı ayrı ve bilinen miktarda standart çözeltiler (0-100 mg/L) hazırlanmış ve bu standart çözeltiler ile yukarıda verilen elementler için kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak patates, elma ve mısır örneklerindeki yukarıda verilen elementlerin miktarları belirlenmiştir. Daha sonra elde

edilen sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi ve yorumlanması yapılmıştır.

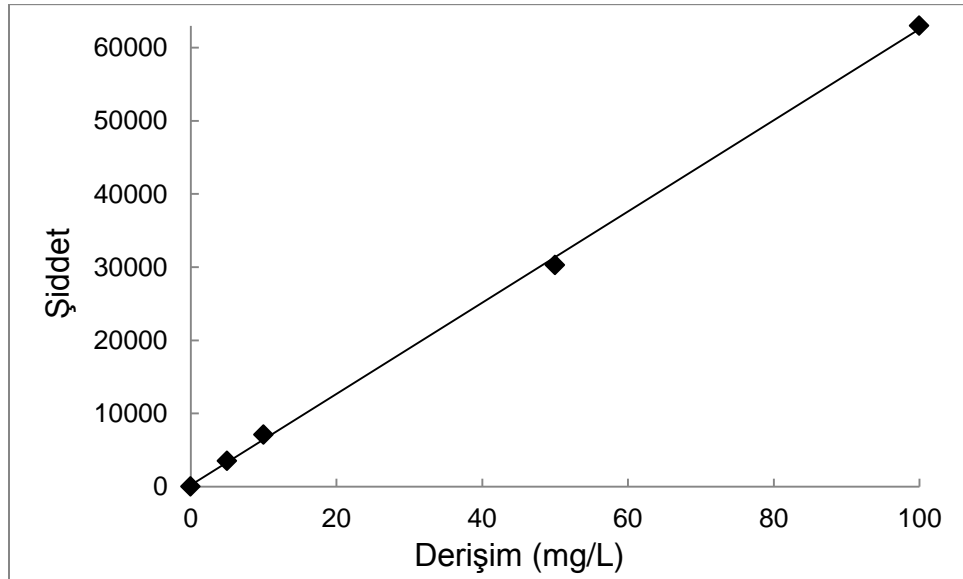
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, ICPOES tekniği kullanılarak patates, elma ve mısır örneklerinde As, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V ve Zn tayinleri gerçekleştirilmiştir. En

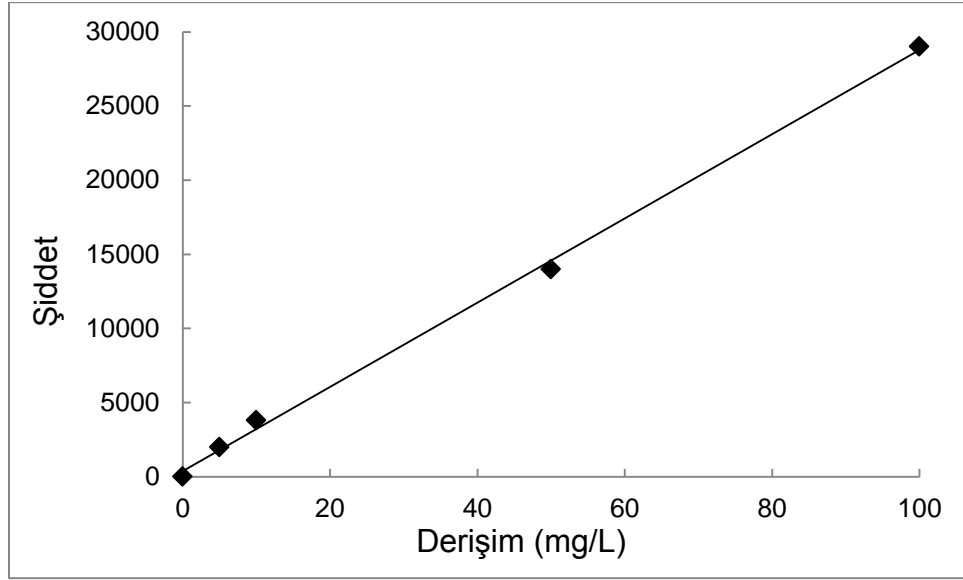
uygun şartlarda, çalışılan elementlerin standart çözeltilerinin emisyon şiddeti değerleri kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve Mn, Cu ve Zn için elde edilen kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 1-3'de verilmiştir. Her element için ayrı ayrı çizilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak örnek içindeki elementlerin derişimleri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Mn için ICPOES'de kalibrasyon grafiği



Şekil 2. Cu için ICPOES'de kalibrasyon grafiği



Şekil 3. Zn için ICPOES'de kalibrasyon grafiği

Tablo 1. Patates, elma ve mısır örnekleri içindeki bazı ağır metallerin miktarları, ($x \pm ts\sqrt{N}$)

Metaller	Örnekler (mg/kg)		
	Patates	Elma	Mısır
As	<LOD	<LOD	<LOD
Bi	<LOD	<LOD	<LOD
Cd	<LOD	<LOD	<LOD
Co	<LOD	<LOD	<LOD
Cu	2,50±0,012	1,5±0,1	<LOD
Mn	3,50±0,05	<LOD	<LOD
Mo	<LOD	<LOD	<LOD
Ni	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD
Sb	<LOD	<LOD	<LOD
V	<LOD	<LOD	<LOD
Zn	10,5±0,09	5,5±0,1	43,8±0,3

LOD: Gözlenebilme sınırı

SONUÇLAR

Bu çalışmada Burdur bölgesinde yetiştirilen ve Burdur yerel pazarından satın alınan patates, elma ve mısır örneklerinde As, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V ve Zn gibi bazı ağır metallerin miktarları ICPOES kullanılarak tespit edilmiştir.

Elde edilen değerler, literatürde bulunan değerlerle kıyaslanmıştır. Örneğin Radwan ve Salama'nın (2006) yaptığı bir çalışmada patatesteki $0,83 \pm 0,17$ mg/kg Cu, $7,16 \pm 0,66$ mg/kg Zn tayin etmişlerdir. Hashmi ve ark., 2005 yılında patates üzerine yaptıkları çalışmada $1,17$ mg/kg Cu, $1,30$ mg/kg Mn, $3,35$ mg/kg Zn tespit etmişlerdir. Bu çalışmada bulunan değerler, yukarıda bahsedilen çalışmalar ile kıyaslandığında Cu, Mn ve Zn mik-

tarları açısından Burdur bölgesinde yetiştirilen ve yerel pazardan temin edilen patateslerin daha yüksek değerler içerdiği görülmektedir. Öztürk ve ark., 2011 yılında Erzurum'da yetişen 16 patates türünde yaptıkları araştırmada Cu içeriğinin 3,07-5,43 mg/kg arasında, Mn içeriğinin 6,93-13,06 mg/kg, Zn içeriğinin ise 13,80-18,89 mg/kg arasında değiştiğini bulmuşlardır. Bu çalışma ile analiz sonuçları kıyaslandığında ise Burdur bölgesinde yetiştirilen ve yerel pazardan temin edilen patateslerdeki Cu, Mn ve Zn içeriğinin daha az olduğu görülmektedir.

Cindric' ve ark., 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada ise elma içinde 3,08 mg/kg Zn tespit etmişlerdir. Radwan and Salama, 2006 yılında elma kullanarak yaptığı bir çalışmada 1,47±0,20 mg/kg Cu ve 1,36±0,24 mg/kg Zn bulunduğunu tespit etmişlerdir. Altundağ ve Tüzen'in (2011) kuru yakma işlemi gerçekleştirerek yaptığı çalışmada elma içinde 0,43±0,06 mg/kg Cu, 3,86±0,30 mg/kg Zn bulunduğunu belirlemişlerdir. Bu üç çalışma, bu çalışmada analiz edilen elmada tespit ettiğimiz değerlerle kıyaslandığında, bu değerlerin daha küçük olduğu görülmektedir. Duran ve ark., 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada ise elma içinde 2,74±0,26 mg/kg Cu miktarı tespit etmişlerdir. Analizi yapılan elmanın Cu içeriği Burdur bölgesinde yetiştirilen ve yerel pazardan temin edilen elmadaki Cu içeriğinden daha yüksektir.

Algül ve Kara'nın (2014) Türkiye'nin çeşitli illerinden temin ettikleri mısır ununda yaptıkları çalışmada en yüksek elde ettikleri Zn değeri 25,2±0,1 mg/kg'dır. Nan ve Cheng'in 2001 yılında Baiyin bölgesinde 4 farklı yerden topladıkları mısırdaki elde ettikleri Zn içeriği 15,71±3,66 ila 22,85±3,20 arasındadır. Tüzen ve Soy-lak'ın (2007) kuru yakma işlemi üzerine yaptıkları çalışmada 8,50±0,5 mg/kg Zn içeriği tespit etmişlerdir. Tüm bu çalışmalarda elde edilen değerler, Burdur bölgesinde yetiştirilen ve yerel pazardan temin edilen mısır örneğinde tespit ettiğimiz Zn miktarından daha küçük değerlerdir.

Çalışılan gerçek örneklerde sağlık açısından risk teşkil eden Cd ve Pb gibi ağır metallerin derişimleri gözlene-bilme sınırının altındadır.

Bulunan ağır metal içeriklerinin tümünün birbiri ile uyumlu olmaması, örnekler arasındaki genotip farklılıklardan kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca örneklerin toplandığı bölgelerin farklı olması, toprak ve iklim özellikleri gibi faktörler de ağır metal içeriklerinin farklı olmasında büyük rol oynar (Öztürk ve ark., 2011).

FAO/WHO'nun belirlediği günlük metal alımın sınırları (60 kg yetişkin için), Cu için 3 mg, Zn için 60 mg'dır (Radwan ve Salama, 2006). Mn için ise 11

mg/gündür (Leggli ve ark., 2011). Günde 25 g patates tüketildiğinde günlük Cu alımının %2'si, günlük Mn alımının %0,8'i, günlük Zn alımının %0,4'ü karşılanmaktadır. 25 g elma tüketildiğinde günlük Cu alımının %1,3'ü, Zn miktarının %0,2'si karşılanmaktadır. 25 g mısır tüketildiğinde ise günlük Zn miktarının %1,8'i karşılanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Algül, I., Kara, D. (2014). Determination and chemometric evaluation of total aflatoxin, aflatoxin B1, ochratoxin A and heavy metals content in corn flours from Turkey. *Food Chemistry* 157: 70–76.
- Altundağ, H., Tüzen, M. (2011). Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology* 49: 2800–2807.
- Amorello, D., Barreca, S., Bruno, M., Milia, A., Orecchio, S., Pettignano, A. (2016). Chemical characterization of ancient liturgical vestment (chasuble) by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry (ICP–OES). *Microchemical Journal* 129: 305–309.
- Asaduzzaman, K., Khandaker, M.U., Baharudin, N.A.B., Amin, Y. B.M., Farook, M. S., Bradley, D.A., Mahmoud, O. (2017). Heavy metals in human teeth dentine: A bio-indicator of metals exposure and environmental pollution. *Chemosphere* 176: 221–230.
- Bressy, F.C., Brito, G. B., Barbosa, I.S., Teixeira, L.S.G., Korn, M.G.A. (2013). Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion. *Microchemical Journal* 109: 145–149.
- Chen, L., Wu, C., Du, P., Feng, X., Wu, P., Cai, C. (2017). Electrolyzing synthesis of boron-doped graphene quantum dots for fluorescence determination of Fe³⁺ ions in water samples. *Talanta* 164:100–109.
- Cindric', I.J., Krizman, I., Zeiner, M., Kampic', Š, Medunic', G., Stinger, G. (2012). ICP-AES determination of minor and major elements in apples after microwave assisted digestion. *Food Chemistry* 135: 2675–2680.
- Dahaghin, Z., Mousavi, H.Z., Sajjadi, S.M. (2017). Trace amounts of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) ions monitoring using Fe₃O₄@ graphene oxide nanocomposite modified via 2-mercaptobenzothiazole as a novel and efficient nanosorbent. *Journal of Molecular Liquids* 231: 386–395.
- Duran, A., Tüzen, M., Soy-lak, M. (2008). Trace element levels in some dried fruit samples from Turkey. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 59(7-8): 581–589.
- Fan, W., Qiao, J., Guan, X. (2017). Multi-wavelength spectrophotometric determination of Cr(VI) in water with ABTS. *Chemosphere* 171: 460–467.
- Hashmi, D. R., Khan, F. A., Shaikh, G. H., Usmani, T. H. (2005). Determination of trace metals in the vegetables procured from local markets of Karachi City by atomic absorption spectrophotometry. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 27(4): 353–357.
- Karadaş, C., Kara, D. (2017). Dispersive liquid–liquid micro-extraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry* 220: 242–248.

- Koduru, J.R., Lee, K.D. (2014). Evaluation of thiosemicarbazone derivative as chelating agent for the simultaneous removal and trace determination of Cd(II) and Pb(II) in food and water samples. *Food Chemistry* 150: 1–8.
- Legg, C.V.S., Bohrer, D., Nascimento, P.C., Carvalho, L.M., Gobo, L.A. (2011). Determination of aluminum, copper and manganese content in chocolate samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a micro-emulsion technique. *Journal of Food Composition and Analysis* 24: 465–468.
- Nan, Z., Cheng, G. (2001). Copper and zinc uptake by Spring Wheat (*Triticum aestivum* L.) and Corn (*Zea mays* L.) Grown in Baiyin Region. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 67: 83–90.
- Öztürk, E., Atsan, E., Polat, T., Kara, K. (2011). Variation in heavy metal concentrations of potato (*Solanum Tuberosum* L.) Cultivars. *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 21(2): 235-239.
- Radwan, M.A., Salama, A.K. (2006). Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food and Chemical Toxicology* 44: 1273–1278.
- Ragi, A.S., Leena, P.P., Cheriyan, E., Nair, S.M. (2017). Heavy metal concentrations in some gastropods and bivalves collected from the fishing zone of South India. *Marine Pollution Bulletin* 118: 452–458.
- Rasouli, Z., Hassanzadeh, Z., Ghavami, R. (2016). Application of a new version of GA-RBF neural network for simultaneous spectrophotometric determination of Zn(II), Fe(II), Co(II) and Cu(II) in real samples: An exploratory study of their complexation abilities toward MTB. *Talanta* 160: 86–98.
- Tokaloğlu, Ş., Papak, A., Kartal, Ş. (2017). Separation/preconcentration of trace Pb(II) and Cd(II) with 2-mercaptobenzothiazole impregnated Amberlite XAD-1180 resin and their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Arabian Journal of Chemistry* 10: 9–23.
- Tüzen, M., Soylak, M. (2007). Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey. *Food Chemistry* 102: 1089–1095.
- Varela, J.P., Valente, A.J.M., Durães, L. (2016). Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels. *Advances in Colloid and Interface Science* 237: 28–42.
- Zinoubi, K., Majdoub, H., Barhoumi, H., Boufi, S., Jaffrezic-Renault, N. (2017). Determination of trace heavy metal ions by anodic stripping voltammetry using nanofibrillated cellulose modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 799: 70–77.
-