

İstanbul Aktarlarında Satılan Bitkisel Çaylarda Ağır Metal Tayini

Dilek BİLGİÇ ALKAYA, Serap KARADERİ, Gülbin ERDOĞAN, Ayşen KURT CÜCÜ

ÖZET

Bitki çayları Türkiye’de oldukça fazla miktarda tüketilmektedir. Çaylar pek çok faydalarının yanı sıra yapılarında ağır metalleri de barındırırlar ve çevre kirliliği arttıkça çaylardaki ağır metal kirliliği de artmaktadır. Araştırmada adaçayı, biberiye, sarı kantaron, ıhlamur, nane, kekik, papatya, rezene, yeşil çay, yaban mersini kullanılmış ve

kurşun ve kadmiyum metallerinin aktarlardan alınan çaylardaki konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde çaylardaki kadmiyum ve kurşun konsantrasyonlarının sınırlar içinde olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Bitkisel çay, ağır metal, atomik absorpsiyon, kadmiyum, kurşun

GİRİŞ

Bitkisel çaylar bitkilerin köklerinin, kök gövdelerinin, dal sürgünlerinin, yapraklarının, çiçeklerinin, kabuklarının, meyvelerinin veya tohumlarının aromatik kısımlarının kurutulmasıyla, kaynar suda içime uygun hale getirilerek hazırlanmasına dayanan karışımlardır. Bunun için kullanılacak drog çiçek ise tamamen açtıktan sonra, yaprak ise tek tek, ancak yaprakları dökülen bir bitki ise çiçeklenme döneminden önce, toprak üstü kısım bitkinin çiçeklenme döneminde, tohumlar ve meyveler olgunlaştıklarında, kökler ve gövdeler genellikle toprak üstü kısmın kuruduğu sonbaharda toplanmalıdır. Toplanmış olan bitkinin gerekli kısımlarının tıbbi olarak kullanılabilmesi için, o bitkinin öncelikle kurutulması gereklidir (1,2).

Bugüne kadar önemli miktarlarda tüketilen bitki çaylarının inorganik madde içerikleri, mutajenik etkileri, mikrobiyolojik kaliteleri, kül-nem miktar tayinleri ile ilgili yapılmış birçok yurtiçi ve yurtdışı araştırma mevcuttur(3-5). Bitki çaylarını ağır metal içerikleri açısından değerlendiren çalışmalara bakıldığında ise bitkisel çayların kapsamında Cu, Co, Zn, Mn, Fe gibi bitkiler içinde doğal olarak bulunan ve insan sağlığı için gerekli olan metallerin yanı sıra Ni, Pb, Cd, As, Hg gibi belirli seviyelere ulaştıklarında zehir etkisi gösteren bazı metallerin de bulunduğu görülmektedir (6-9).

Dilek Bilgiç Alkaya, Serap Karaderi, Gülbin Erdoğan, Ayşen Kurt Cücü
Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya ABD
Haydarpaşa İstanbul

Sorumlu Yazar:

DİLEK BİLGİÇ ALKAYA
Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Analitik Kimya ABD Haydarpaşa İstanbul.
Tel: 0 216 414 29 62-1165
Fax: 0 216 345 29 52
E-mail: dbilgic@marmara.edu.tr

Bu durumun insan sağlığı açısından ciddi sorunlara sebep olduğu bilinmektedir. Bu nedenle son yıllarda çevre kirliliği sebebiyle de gıdalara bulaşan toksik metaller, tüketici açısından sağlık sorunları oluşturduğu için halk sağlığı kurumları bu konuda çalışmalar yapmaktadırlar. Gıda Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) günümüz üretim şartlarını da göz önünde bulundurarak çeşitli gıdaların içerebileceği maksimum toksik metal miktarlarını belirlemiştir.

Suda çözünme özelliği en yüksek olan kadmiyum biyolojik fonksiyonlar açısından gerekli bir element değildir ve diğer ağır metallere göre 2-20 kat daha fazla toksik etkiye sahiptir. Suda çözünebilir özelliğinde dolayı Cd(II) iyonu halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır. Bitki bünyesinde 1.0ppm' den fazla kadmiyumun bitkiler için toksik etkili olduğu ve 3 ppm' den fazla kadmiyum içeren bitkileri düzenli olarak tüketen insanlarda zehir etkisi yaptığı belirtilmekle birlikte 6.15 µg/g düzeyindeki kadmiyum birikiminin insan sağlığı açısından önemli zararlara yol açabileceği saptanmıştır (10,11).

Kurşunun vücutta %5 oranında olan absorpsiyonu kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. İyonik çap ve yük benzerlikleri nedeniyle, kurşun kalsiyumun yerine geçebilmekte ve kemik dokusuna yerleşebilmektedir. Yüksek miktarlarda kalsiyum alındığında kemik dokusuna yerleşip bağlanmış olan kurşun kalsiyumla yer değiştirebilmektedir. Böylece sistemde serbest kalan kurşun nefrotoksisite, nörotoksisite ve hipertansiyona neden olabilmektedir (12,13). Bu çalışmada; yaygın olarak tüketilen bitkisel çayların (adaçayı, biberiye, ıhlamur, kantaron, kekik, nane, papatya, rezene, yaban mersini ve yeşil çay) kadmiyum ve kurşun içerikleri üzerine aktarlardan alınan örnekler üzerinden incelemeleri yapılmıştır.

GEREÇ VE YÖNTEM

İstanbul'daki farklı aktarlardan temin edilen *Thymusvulgaris L.*, *Salviafruticosa L.*, *Rosmarinusofficinalis L.*, *Foeniculumvulgare L.*, *Hypericumperforatum*, *Tiliacordata*, (*Vacciniummyrtillus*, *Menthapiperita L.*, *Matricariachamomilla*, *Cameliasinensis* bitkilerindeki ağır metal analizleri bitkilerin yaprak ve meyvelerinde yapılmıştır. Çalışmaya başlamadan önce 105 °C'lik etüvde 48 saat kurutulmuş ve etüvden alınan numuneler desikatörde bekletilmiştir. Kurutulmuş bitkilerden SCALTEK SBA 31 elektronik terazi kullanılarak 3 er tartım alınmıştır (Tablo 1). Tartılan numunelerin İKA LABORTECHNİC RH BASIC İKASMAG RET-GS Hot Plate ile yaş yakma yöntemi ve

Tablo 1: Satın alınan çay örneklerine ait tartım sonuçları

Alınan madde	Latince adı	Miktarı (g)	Miktarı (g)
		Açık	Paket
Kekik	<i>Thymusvulgaris L</i>	0,2647	0,2609
Adaçayı	<i>Salviafruticosa L</i>	0,2746	0,2628
Biberiye	<i>Rosmarinusofficinalis L</i>	0,2441	0,2796
Rezene	<i>Foeniculumvulgare L.</i>	0,2506	0,2360
Sarı kantaron	<i>Hypericumperforatum</i>	0,2783	0,2657
ıhlamur	<i>Tiliacordata</i>	0,2334	0,2968
Yaban mersini	<i>(Vacciniummyrtillus</i>	0,2655	0,2954
Nane	<i>Menthapiperita L.</i>	0,3014	0,3121
Papatya	<i>Matricariachamomilla</i>	0,2729	0,2777
Yeşil çay	<i>Cameliasinensis</i>	0,2525	0,2820

BERGHOFF marka mikrodalga parçalama sistemi kullanılarak çözümlenirilmeleri sağlanmıştır.

Yaş Yakma Yöntemi: Tartılan örnek 100,0mL lik behere konularak 4,0mL der HNO₃ ve 1,0mL der. HClO₄ eklenerek kaynatılmıştır. Parçalanmış kalıntı ultra saf su ile çözülmüş ve 1 numaralı filtre kullanılarak süzölmüştür. Üzerine 2,0mL der HNO₃ eklenmiş ve son hacim ultra saf su ile 100,0 mL ye tamamlanmıştır.

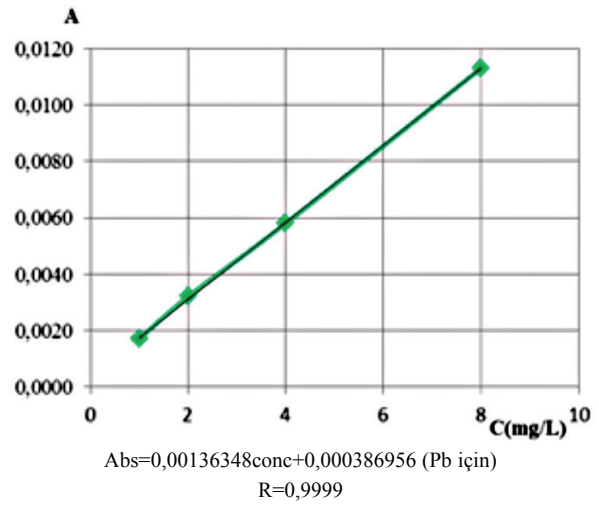
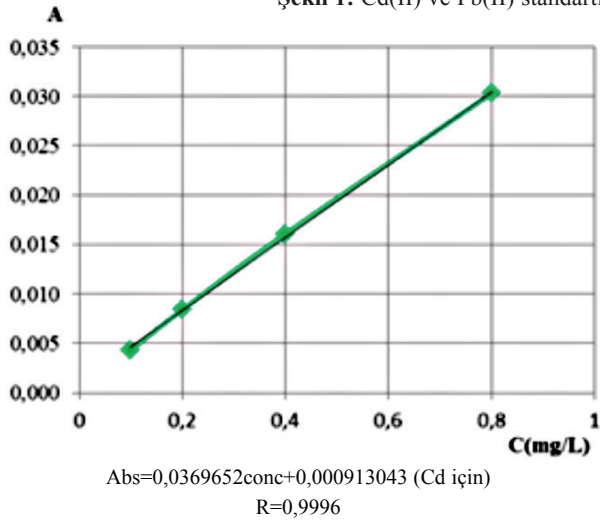
Mikrodalga Çözünürleştirme Yöntemi: Mikrodalga ünitesinde tartılan örnekler mikrodalğanın teflon kabına alınmış ve teflon kaba 10,0mL der. HNO₃ eklenmiştir. Teflon kabın kapağı kapatılarak 20 dakika bekletilmiş ve mikrodalğanın yakma ünitesine konulmuştur. Mikrodalga cihazından çıkan numuneler 50,0mL'lik plastik kaplara alınmıştır.

Numunelerdeki kurşun ve kadmiyum konsantrasyonlarını ölçmek için Shimadzu AA-6800 F, Japan FAAS cihazı, SCHIMADZU ASC6100 autosampler ve girişimleri engellemek için BGC-D2(Zeeman Background Correction Deuterium) kullanılmıştır. Atomlaşma ortamı olarak bu elementler için uygun olan hava asetilen alevi kullanılmıştır. Ölçümlerde kurşun için Hollow Cathode Lamp L-233-82NQ Kurşun Katot Lamba ve kadmiyum için ise Hollow Katod Lamba L-233-48NQ Kadmiyum Katot Lamba kullanılmış ölçüm şartları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2: Örnekler için belirlenen ölçüm şartları

	Kadmiyum	Kurşun
Dalga boyu(nm)	228,8	283,3
Slit genişliği(nm)	1,0	1,0
Işık kaynağı	Oyuk katot	Oyuk katot
Lamba akımı(mA)	8mA	10 mA
Alev tipi	Hava-C ₂ H ₂ (1,8 L/min)	Hava-C ₂ H ₂ (2,0 L/min)

Şekil 1: Cd(II) ve Pb(II) standartları kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrileri



Tablo 3: Satışa sunulan bazı bitkisel çay örneklerinin kurşun ve kadmiyum konsantrasyonları

Bitkisel çay numuneleri	Cd(II) (ppm)	Pb(II)(ppm)	Cd(II) (ppm)	Pb(II) (ppm)
	Mikrodalga çözünürleştirme		Yaş Yakma	
Kekik(I)	0,166	1,765	0,170	1,810
Kekik(II)	0,177	1,728	0,179	1,720
Adaçayı(I)	0,156	1,618	0,159	1,600
Adaçayı(II)	0,155	1,691	0,150	1,700
Biberiye(I)	0,131	0,958	0,150	0,900
Biberiye(II)	0,136	0,110	0,135	0,289
Rezene(I)	0,138	0,188	0,096	0,347
Rezene(II)	0,137	0,184	0,113	0,259
Sarı kantaron(I)	0,186	1,655	0,111	1,289
Sarı kantaron(II)	0,189	1,618	0,122	1,253
Ihlamur(I)	0,156	1,728	0,132	1,249
Ihlamur(II)	0,165	1,838	0,096	1,468
Nane(I)	0,084	0,373	0,094	0,373
Nane(II)	0,031	0,515	0,094	0,515
Papatya çayı(I)	0,128	0,387	0,066	0,387
Papatya çayı(II)	0,160	0,447	0,067	0,447
Yeşilçay(I)	0,120	0,226	0,040	0,226
Yeşilçay(II)	0,149	0,258	0,055	0,258
Yaban mersini(I)	0,151	1,765	0,048	1,338
Yaban mersini(II)	0,015	1,765	0,055	1,590
X(Ortalama)	0,14	1,04	0,11	0,95
Standart Sapma	0,05	0,72	0,04	0,60
En küçük değer	0,02	0,11	0,04	0,23
En büyük değer	0,19	1,84	0,18	1,81

BULGULAR

Standart Çözelti Hazırlanması

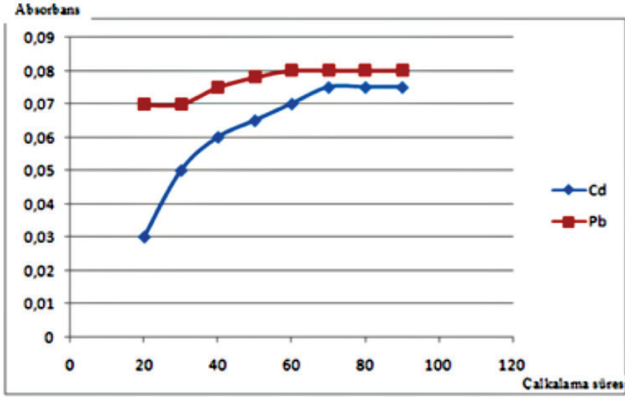
Tayini yapılacak olan Titrisol Merck CertiPUR 1.19776.0100 Pb 1000mg/L ve Titrisol Merck CertiPUR 1.19777.0100 Cd 1000mg/L stok standart çözeltileri kullanılmıştır.

Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Kurşun ve kadmiyum için hazırlanan stok ve standart çözeltiler 0,005 mg/L; 0,010 mg/L; 0,015 mg/L; 0,020 mg/L ve 0,025mg/L konsantrasyonlarda hazırlanmış ve 3'er okuma yapılarak konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorpsiyon değerleri arasında grafik çizilmiştir. En küçük kareler yöntemine göre çizilen regresyon doğru denklemi, korelasyon katsayısı, eğim ve kesim noktası değerleri hesaplanmıştır. Doğrusallık çalışmasına ait verilerden korelasyon katsayısı kadmiyum için $r=0,9996$, kesim noktası $b=0,00091$ ve eğim değeri $m=0,0370$; kurşun için $r=0,9999$, kesim noktası $b=0,0004$ ve eğim değeri $m=0,0014$ olarak bulunmuştur (Şekil 1). Verilerin regresyon doğrusundan sapmasının (Kesim noktası /eğim*100) değeri kadmiyum için 2,4; kurşun için 2,8 olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler metodun lineer ve doğrusal bir ilişkide olduğunu göstermiştir. Konsantrasyona karşı absorpsiyon değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru denklemleri sırasıyla Cd(II) için; $y=0,0370x+0,00091$ ve Pb(II) için; $y=0,0014x +0,0004$ olarak bulunmuştur. Seyreltmelede %0,5 lik HNO₃ kullanılmıştır.

Çalışma Yöntemi:

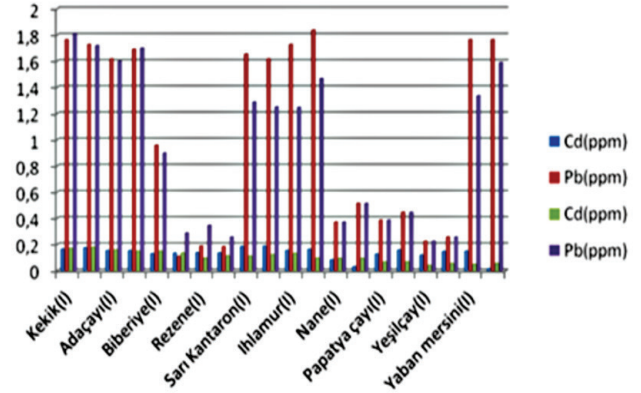
Çaylar iki farklı örnek hazırlama yöntemi kullanılarak analize hazır hale getirilmiştir. Uygulanan ilk yöntemde yaş yakma tekniği kullanılmıştır. Bunun için tartılan örnek der.

Şekil 2: Kurşun ve kadmiyum ekstraksiyonunun tamamlanması için gerekli süre

HNO₃ ve der. HClO₄ eklenerek kaynatılmış, ikinci yöntemde ise mikrodalga çözünürleştirme yöntemi kullanılmıştır. Parçalanmış kalıntı ultra saf su ile çözülerek filtre kullanılarak süzölmüş ve son hacim ultra saf su ile 100,0ml ye tamamlanmıştır.

Her iki yöntemde de çözünürleştirme işleminde kullanılan asitlerden dolayı hazırlanan çay numuneleri seyreltilerek kurşun ve kadmiyum için atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile doğrudan enjeksiyon yöntemi ile çalışılmış ancak tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle bu etkileri giderebilmek için ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Ortam pH'ı, kompleksleşme madde ve organik faz ekstraksiyonunda önemli olduğundan çözücü olarak metil izobutilketon ve kompleksleşme ajanı olarak amonyum pirrolidin ditiyokarbamat kullanılmıştır (14). Çalışmada kadmiyum ve kurşun elementlerinin %95 oranında pH= 3-6 aralığında organik faza geçtiği bilindiğinden pH ayarlaması yapılmıştır ve Pb(II) ve Cd(II)nin kompleksinin sulu fazdan organik faza alımı sağlanmıştır. Ekstraksiyonun 70 dakika sonra tamamlandığı görülmüştür (Şekil 2).

İki yöntemle yapılan analizler sonucunda ortalamalar arasındaki farkın anlamlı olup olmadığına karar verirken t istatistiği kullanılmıştır. Buna göre mikrodalga parçalama çözünürleştirmeyle elde edilen örneklerle yapılan analizlerin yaş kütleme ile yapılan analizlere göre elde edilen sonuçlar arasındaki farkın %5 seviyesinde anlamlı olmadığı görülmüştür. Çalışmada kullanılan bitki örneklerinde kadmiyum ve kurşun olmak üzere iki ağır metal analizi yapılmıştır ve araştırmanın materyalini oluşturan bitki örneklerinde, ağır metallerin belirtilen sınır değerlerinden daha fazla olmadığı tespit edilmiştir.

Şekil 3: Yaş kütleme ve mikrodalga çözünürleştirme uygulanan çay örneklerinin kurşun ve kadmiyum değerleri

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bitki çaylarının sağlık açısından birçok faydası olduğu bilinmesine rağmen bunların yanlış ya da fazla kullanımı veya üretiminin denetimsizliğinden dolayı birtakım kontaminasyonlara maruz kalması durumunda insan yaşamında önemli bir tehdit unsurudur. Bu maruziyetlerin önemli bir kısmını ağır metaller oluşturmaktadır. Çeşitli kaynaklardan ortaya çıkan pek çok zararlı madde ile bitkilerin yaşama ortamı kirlenmektedir. Endüstrinin gelişmesi ve giderek artan trafik, pestisidler, sanayi ve evsel atıklar gibi faktörler ağır metal kirliliğini arttırmaktadır.

Ağır metal birikimi ve sebep olduğu sağlık sorunlarını önlemek için bitkinin toplanması, üretim, ambalajlama, muhafaza, depolama gibi aşamalarda ağır metal bulaşmasının önlenmesi önemlidir. Halkın bilinçsiz ve kontrolsüzce bunları kullandığı düşünülürse bu alanda hukuki düzenlemelerin ve denetlemelerin yapılması son derece önemlidir.

Çalışmada kullanılan bitki örnekleri yaş kütleme ve mikrodalga çözünürleştirme ön işlemleri uygulanarak analize hazırlanmış ve ağır metal içerikleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiş ve sonuçları Tablo 1 ve Tablo 3'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü yönetmeliğine göre araştırmanın materyalini oluşturan bitki örneklerinde, kadmiyum ve kurşun metallerin belirtilen sınır değerleri arasında olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılan tıbbi bitkilerin bilinçli olarak tüketilmesi, analizi yapılmış, içeriği belli olan bitki türlerinin alternatif tıpta kullanılması yaşanabilecek tehlikeli sonuçları engelleyecektir.

BİLGİLENDİRME

Bu çalışma Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.
Proje No: SAĞ-A-031110-0256.

Determination of heavy metals in herbal teas marketed in İstanbul

SUMMARY

Herbal teas are being used pretty much in Turkey. Besides having a lot of beneficial speciality, teas carry heavy metals in their structure and heavy metal pollution increase with environmental pollution. In this study; sage, rosemary, St. John'swort, linden,

mint, thyme, chamomile, fennel, green tea, blueberries were used and lead and cadmium metals in this teas which were bought from herbalist, have been researched with Atomic Absorption Spectrophotometer. According to the results, cadmium and lead concentrations in all dried samples have been found in the limits of Turkish Food Codex.

Key words: Herbal tea, heavy metal, atomic absorption, cadmium(II), lead(II)

KAYNAKLAR

1. Baytop T. Türkiye'de Bitkiler İle Tedavi (Geçmişte ve Bugün). Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul. 1999.
2. Gürkan E. Bitkisel Tedavi. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakognozi Anabilim Dalı, İstanbul. 2007.
3. Kaya DB. Piyasada Satışa Sunulan Bazı Bitkisel Çayların Mikrobiyolojik Kalitesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara. 2006.
4. Algan G. Konya Yöresi Sütlerinde Bazı Ağır Metallerin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Besin Hijyeni ve Teknoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Konya. 2002.
5. Parıldar S. Aktarlarda Satılan Antidiyabetik Etkili Droglar Üzerinde Araştırmalar. İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakognozi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul. 2001.
6. Özcan M. Mineral contents of some plants used as condiments in Turkey. Food Chem 2004;84: 437-40.
7. Ergün N. ve ark. Amanoslarda yetişen bazı bitki türlerinde ağır metal birikimi ve mineral içerik üzerine çalışma. BİBAD 2010;3: 121-7.
8. Leblebici S, Bahtiyar SD, Özyurt MS. Kütahya aktarlarında satılan bazı bitkilerin ağır metal içeriklerinin incelenmesi. DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2012;29: 1-6.
9. Bedir N. Açık ve Paket Çaylarda Bulunan Ağır Metallerin ICP-OES ile Analizleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya. 2010.
10. Öktüren Asri F, Sönmez S, Çıtak S. Kadmiyumun çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri. DERİM 2007;24: 32-9.
11. Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven, Timur S. Metallerin Çevresel Etkileri – I. http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf [Erişim Tarihi 23.04.2011]
12. Baş L, Demet Ö. Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller. Ekoloji 1992;5: 42-6.
13. Topçuoğlu. B. Kentsel katı atık kompostu ve arıtma çamurunda ağır metallerin bitkiler ve çevre üzerinde potansiyel etkileri ve kirletici limitleri. DERİM 2002;19: 38-49.
14. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Enstrümantel Analiz, Ed: Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H. Bilim Yayıncılık. 1971, pp 193-227.