

## Çeşitli Soğuk Pres Yağların Bazı Mikro ve Makro Element İçeriklerinin Belirlenmesi\*

Yasemin İMER

Murat TAŞAN\*\*

Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ, Türkiye

\*\*Sorumlu yazar: E-mail: [mtasan@nku.edu.tr](mailto:mtasan@nku.edu.tr)

Geliş Tarihi (Received): 11.01.2017

Kabul Tarihi (Accepted): 24.02.2017

Bu çalışmada soğuk pres yöntemiyle üretilmiş dokuz farklı yağ çeşidinin bazı ağır metal ve mikrobese element miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada materyal olarak kullanılan soğuk pres yağlar Türkiye’de üretilen ve yerli piyasadan temini kolay, özellikle yemeklik olarak kullanılan ayçiçek, aspir, keten tohumu, fındık, susam, ceviz, badem, kabak çekirdeği ve yerfıstığı soğuk pres yağlarıdır. İndüktif eşleşmiş plazma/optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazı kullanılarak yağların sodyum (Na), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), potasyum (K), fosfor (P), alüminyum (Al), demir (Fe), çinko (Zn), cıva (Hg), kurşun (Pb), nikel (Ni), kalay (Sn), kükürt (S), arsenik (As), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), bakır (Cu), mangan (Mn), krom (Cr) element düzeyleri ölçülmüştür. Ağır metallerden kurşun (Pb) ve cıva (Hg), bunun yanında alüminyum (Al) elementlerinin bazı soğuk pres yağ çeşitlerinde yüksek miktarlarda mevcut olduğu belirlenmiştir. Ağır metal ve mikrobese elementleri miktarlarının hem soğuk pres yağ çeşidi, hem de markalara göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Yapılan varyans analizlerine göre bu farklılıklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Elde edilen element değerlerinin literatür verileri ile kıyaslaması ve yasal limitlere göre değerlendirmeleri yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Soğuk pres yağ, Ağır metal, Makro element, ICP-OES

\*Bu çalışma Yasemin İmer’in yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

### Determination of Some Micro and Macronutrient Elements in Various Cold Press Vegetable Oils

The aim of this study was to determine the amount of some heavy metals and macro elements in various cold pressed vegetable oils produced by cold pressing. For this reason, commonly consumed nationally available brands of cold pressed vegetable oils were selected for analysis and purchased locally. These cold pressed vegetable oils are easily obtainable from local market and using edible; sunflower oil, safflower oil, flax seed oil, hazelnut oil, walnut oil, almond oil, pumpkin seed oil, peanut oil and sesame oil. The content of elements such as Na, Ca, Mg, K, P, Al, Fe, Zn, Hg, Pb, Ni, Sn, S, As, Cd, Co, Cu, Mn, Cr in the cold pressed vegetable oils were determined by using inductively-coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The elements contents varied among cold pressed vegetable oil types and brands. According to the analysis of variance, the differences among samples were statistically significant. According to the finding of the research, any amount of Pb, Hg and Al were not detected in some of cold pressed vegetable oils. However, these elements contents in some cold pressed vegetable oils were detected on high level. The obtained these results in the research were compared with values in literatures and were evaluated according to legal limits. Potential sources of heavy metals contamination in the cold pressed vegetable oils were also discussed.

**Key Words:** Cold press oil, Heavy metal, Macronutrient element, ICP-OES

\*This study is a part of Yasemin İmer’s master thesis.

#### Giriş

Gıda ve Tarım Teşkilatı (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ortak uzman grubunun raporunda, insan beslenmesinde yağların kullanımına dair önemli öneriler yer almaktadır. Diyetle alınan kalorinin %15-30’unun lipitlerden sağlanması, tüketilen yağ miktarının önemli bir bölümünün bitkisel sıvı yağların oluşturması gerekliliği

bildirilmiştir (Taşan ve Geçgel, 2007). Bununla birlikte, son yıllarda katı ve sıvı yağlar dâhil, doğal ve güvenli gıda tüketimine ilgi gittikçe artmaktadır. Son yıllar içerisinde çözücü kullanılmadan sadece mekanik ekstraksiyon ile üretilmiş, geleneksel olmayan bitkisel yağlar ortaya çıkmış ve tüketiciler için kullanılabilir hale getirilmiştir. Bu yağlar farklı yağlı tohumlardan ya

da meyvelerden elde edilebilmektedir (Dimic, 2005). Dünyada olduğu gibi ülkemizde de tüketiciler bitkisel sıvı yağlara doğru tüketim eğilimine girmişlerdir (Matthaus ve Brühl, 2003). Tüketiciler gıda ürünlerinin yararlı faktörleriyle hastalıkları önlemek ve/veya insan beslenmesinin iyileştirilmesi yoluyla genel sağlık düzeyinin yükseltilmesi konusu ile daha ilgili hale gelmiştir. Son zamanlarda tüketicilerin market alışverişlerinin üçte ikisinde satın alma kararlarını ya belirli bir özel sağlık durumu ya da riski azaltma isteğinin yönlendirdiği bildirilmiştir (Sloan, 2000). Bitkisel yağların temel görevleri ile birlikte, içerdikleri biyoaktif bileşenleri sayesinde insan sağlığına olumlu katkıları hakkında her geçen gün daha fazla bilgi edinilmesi, tüketicilerin soğuk presleme ile üretilen ve rafine edilmeden tüketilen bitkisel yağlara olan ilgisinin giderek artmasına neden olmuştur. Karakteristik tat, yoğun renk ve özel aromaya sahip soğuk pres yağları tüketicilerin beğenisini kazanmaktadır (Matthaus ve Brühl, 2003).

Başlangıçta ağırlıklı olarak ilaç ve kozmetik sanayinde kullanılan soğuk pres yağlar, artık sofralarımızda da yerini almaya başlamıştır. Soğuk pres yağların üretim tekniklerinin basit, ekolojik ve fazla yatırım maliyeti gerektirmemesine karşılık, hammaddeden alınan yağ veriminin düşük olması bu tür yağların perakende satış fiyatını da etkilemektedir (Gürpınar ve ark., 2011). Marketlerde soğuk pres için yüksek fiyatların yanı sıra bazı durumlarda pazar paylaşımı için mücadele ayrıca haksız rekabeti ortaya çıkarmaktadır. Rafine ürünlerle harmanlama ya da soğuk presin kısmi rafinasyonu sıkça rapor edilmektedir (Wolff ve Sebedio, 1991; Grob ve ark., 1994). Kodeks Alimentarius'a göre soğuk pres yağlar ısı uygulamaksızın, sadece mekanik işlemlerle, yağın doğasını bozmadan üretilen bitkisel yemeklik yağlardır. Bu yağlar, sadece su ile yıkama, bekletme, süzme ve santrifüjleme işlemleri ile saflaştırılabilirler. Alman standartlarındaki soğuk pres yağı tanımında ise, natürel yağlar ve rafine edilmemiş yağların, herhangi bir ısı uygulaması olmaksızın, hammaddenin dikkatli ve hassas bir şekilde gerçekleştirilen mekanik ekstraksiyon ile elde edilmesi durumunda soğuk pres yağı olarak etiketlenebileceği belirtilmiştir. Hammaddenin hazırlanmasında ve/veya presleme ardından elde edilen yağta ısı işlem yapılmasına izin verilmiştir. Böylelikle Kodeks Alimentarius'taki soğuk pres yağı tanımından ayrılmaktadır. Soğuk pres terimi yönetmelik çerçevesinde ek bir kalite özelliği

olarak nitelendirilmiştir ve hassas ekstraksiyon koşullarına işaret etmektedir (Matthaus ve Speener, 2008).

Soğuk preslemede üründe kimyasal kirletici olacak organik çözücüler kullanılmaz (Parker ve ark., 2003). Üretim tekniği açısından ele alındığında, yağlı tohum hammaddesinin içerisindeki yabancı maddeler temizlendikten sonra yüksek derecelerde ısıya maruz kalmadan (en fazla 40°C) preslerde sıkım işlemi gerçekleşmekte ve daha sonra da basit bir filtreleme işlemi yapılarak yağlar satışa sevk edilmektedir. Yağlı tohum kalite düzeyi kadar üretim parametre ve şartları da oldukça önemli olup proses süresince uygulanacak ısı artışları yağın kalitesinin düşmesine sebebiyet verebilmektedir (Gürpınar ve ark., 2011). Soğuk pres ayçiçeği yağının üretiminde başlıca sorunlardan biri hammaddenin değişken kalitesidir. Temel sorun tohumun hasat sonrası hemen işlenmemesidir. Üretim en az bir yıl üzerinde sürekli devam etmektedir. Bu yüzden yağlı tohumlar optimal koşullar altında depolanmalıdır. Soğuk pres yağının kalitesi yağlı tohum ve yağlı meyve olgunluğu ile kalitesinden ve özellikle preslenen materyaldeki kabuk ve safsızlıklardan etkilenmektedir. Yağ stabilitesinin kimyasal özelliklerle ilgili olduğu gerçeği göz önüne alınırsa ilgili parametre bilgileri bütün üreticiler ve yağ tüketicileri açısından kritik önem taşımaktadır (Frega ve ark., 1999; Broadbent ve Pike, 2003; Matthaus, 2008; Matthaus ve Brühl, 2008; Rab ve ark., 2008).

Soğuk presleme işleminin dezavantajı düşük verimlilik ve standart kalitede ürün eldesinin oldukça zor olmasıdır. Coğrafi konum, çeşit, üretim tekniği gibi bazı faktörler son ürünün stabilitesini etkilemektedir (Rotkiewicz ve ark., 1999). Soğuk pres yağlarının rafine yağlara nazaran raf ömrü daha kısa olabilmektedir. Çünkü soğuk pres yağları prooksidatif bileşikler daha yüksek oranda içerebilmektedir. Soğuk pres yağlar ısıya karşı hassastır ve rafine yağlar ısı işlemlere daha fazla dayanıklılık göstermektedir. Diğer taraftan, rafinasyon uygulamalarında pestisit kalıntılarının, diğer çevresel kontaminantların ve ağır metallerin uzaklaştırılması söz konusu olmaktadır (Brühl, 1996).

Günümüzde gıda endüstrisinde yapılan çalışmalar tüketiciye sağlık açısından daha güvenli ve farklı özelliklerde değişik ürünlerin sunumunu hedeflemektedir. Bununla birlikte, farklı tekniklerle üretilen bu gıdalar yapılarında arzu edilmeyen ve çeşitli yollarla bulaşan bazı

maddeleri de bulundurulabilirler (Akin ve ark., 2003). Yirminci yüzyılın başından itibaren endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin giderek artması ve buna bağlı olarak teknolojilerin gelişmesi, çevre kirliliği ve dünya ekosistem dengesinin bozulması gibi bazı sorunları da beraberinde getirmekte ve dolayısıyla gıda maddelerinin gün geçtikçe artan bir biçimde kirlenmesine neden olmaktadır (Şahan ve ark., 2004). Günümüz teknolojisine paralel olarak toprak, su ve atmosfere bırakılan ağır metal iyonu miktarının ve çeşidinin artması, maden alanlarının işletimi, endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz atıkların çevreye kontrolsüzce bırakılması, artan nüfus ile birlikte fosil yakıtların konutlarda ve araçlarda kullanım miktarının artması, tarımda zirai ilaçlama ve gübreleme faaliyetlerinin bilinçsizce yapılmasından ileri gelmektedir (Şişli, 1999). Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler: çimento üretimi, demir-çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, kağıt endüstrisi, petrokimya, gübre sanayi, klor-alkali üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak bakır, kadmiyum, civa, kurşun, çinko, kalay, krom ve nikel gösterilmektedir (Rether, 2002).

Yağlarda meydana gelen değişikliklerin nedenlerinin araştırılmasında ve bu değişimlerin nasıl kontrol altına alınacağı belirlenmesinde metal içeriklerinin bilinmesi önemli bir etkenidir. Metal içeriklerinin belirlenmesiyle yağların tazeliklerinin korunması, depolama özelliklerinin geliştirilmesi sağlanabilir. Yağların içerdikleri metaller yetiştirildikleri toprağa, gübreleme işlemine, sulamada kullanılan suya bağlı olarak değişiklikler gösterebilir. Ayrıca yağların işlenmesi sırasında da kullanılan ekipmandan metal bulaşmaları olabilir (Cindric ve ark., 2007).

Hem ülkemizdeki yağ açığını kapatmak, hem de daha besleyici ekonomik gıda ürünlerini üretebilmek için yeni yöntemlerin kullanılması zorunlu bir gereklilik olarak görünmektedir. Ülkemizde yağ açığının yanında bitkisel sıvı yağ çeşitliliği de oldukça sınırlı kalmaktadır. Bilindiği gibi ülkemizde bitkisel sıvı yağ tüketiminde ayçiçek yağı büyük bir yer tutmaktadır. Pamuk tarımının yan ürünü olan pamuk çiğidi ile ayçiçek tohumu yerli bitkisel yağ kaynaklarımızın çok önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Kanola, aspir, soya gibi alternatif yağ bitkileri fazla olmasına karşılık yağlı tohum üretiminde ve çeşitliliğinde istenilen artışlar sağlanamamıştır. Diğer taraftan, gelişmiş

ülkelerde rafine bitkisel yağlar dışında soğuk pres yağlar gibi alternatifler de sunulmaktadır. Bu ülkelerin toplumlarında mümkün olduğunca az prosese uğramış gıdaların tercihlerinde artış söz konusu olduğundan soğuk pres yağlara talep hızla artış göstermektedir. Ayrıca soğuk pres yağ grubunda geniş bir çeşitlilik görülmektedir. Bu ürünlerin kullanımı tüketicilerin güvenli gıda tüketimine olan ilgisi ile paralellik göstermektedir (Taşan, 2006; Geçgel ve ark., 2012).

Yüksek kalitede soğuk pres yağı elde edebilmek için yüksek kalitede yağlı hammadde temin etmek gereklidir. Bu noktada, besin elementlerini yeterli ve dengeli miktarda içeren yağlı tohumları ve yağlı meyveleri kullanmak son ürünü de etkileyecektir. Sanayi atıklarıyla kirlenmiş bir bölgede yetişmiş yağlı tohum ve yağlı meyvelerden elde edilen yağların kalite özellikleri de olumsuz etkilenecektir. Sanayi atıklarının bulaşma miktarı yağlı materyalinin çeşidine ve yetiştiği bölgeye göre değişmektedir. Bazı elementlerin elimine edilmesini ya da azalmasını sağlayan rafinasyon işlemi, soğuk pres yağlarda uygulanmadığı için özellikle ağır metallerin uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır. Dolayısı ile yağlı tohumda ve yağlı meyvede meydana gelen bir bulaşmanın bu yağ çeşitlerinde son ürüne geçmesi kaçınılmaz olacaktır (Taşan, 2006; Güler ve Taşan, 2012).

Gıda hazırlamada rafine yağların kullanılma sahası daha geniştir. Ayrıca hammaddelerin dikkatli bir şekilde seçilmesi aynı zamanda pahalı bir hasat metodunu da gerektirmektedir. Sıcak presleme veya çözücü ekstraksiyon işlemi de uygulanmadığı için soğuk presleme ile daha az verim elde edilir. Bu sebepler soğuk pres yağlarının kıymetini daha da arttırmaktadır. Hem ekonomik hem de içerdikleri biyoaktif bileşiklerden dolayı soğuk pres yağları bitkisel yağ sektörünün en kıymetli ürünleridir. Bunlarla birlikte bu yağlarda kimyasal ve sıcaklık uygulamaları olmadığı için proses sırasında kimyasal madde ve bilhassa metal bulaşması söz konusu olmadığı gibi soğuk pres yağda *trans* yağ asitleri ve kloropropanoller (MCPD) oluşumları görülmemektedir (Gürpınar ve ark., 2013; Taşan ve Aksoy, 2015; Taşan ve ark., 2013). Bitkisel yağ sektörünün en kıymetli ürünlerinden olan soğuk pres yağlarının üretildiği hammaddeler kalite düzeyini belirlemektedir. Çevresel etkiler her geçen gün yağlı tohum ve yağlı meyveleri de etkilemektedir. Sanayi atıkları, ağır metal etken maddeli tarımsal ilaçlar, araç trafiği, yakıtlar ve evsel atıklar ağır metal kontaminasyonuna neden olmaktadır. Bunlarla

birlikte, yağlar yağlı tohum ve yağlı meyve kaynaklı olarak da doğal olarak çeşitli mikro ve makro elementleri de içermektedir. Bu çalışmada son yıllarda tüketimi artarak devam eden soğuk pres yöntemiyle elde edilmiş olan ve piyasadan temin edilen dokuz farklı soğuk pres yağ çeşidinin bazı mikro ve makro besin element içerikleri, özellikle de ağır metal birikimi yönünden değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Element konsantrasyonu induktif eşleşmiş plazma/optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazı ile belirlenerek, herhangi bir kimyasal ve ısı işlem kullanılmadan üretilen, sağlık açısından daha avantajlı kabul edilen bu soğuk pres yağ çeşitlerinin makro ve mikro element profili bakımından diğer benzer veya farklı metotlarla üretilen yağ çeşitleriyle karşılaştırılması da amaçlanmıştır.

## Materyal ve Yöntem

### Materyal

Bu çalışmada soğuk pres yöntemi ile üretilmiş ve ülke genelinde satışı yapılan, tüketicilerin kolay ulaşabileceği çeşitli soğuk pres yağları materyal olarak kullanılmıştır. Materyal olarak özellikle daha yoğun olarak mutfaklarda yemeklik ve/veya salata yağı olarak kullanılan yağların seçimine öncelik tanınmıştır. Öncelikle piyasa araştırması yapılarak soğuk pres yağ çeşitleri ve örnekleme sayısı belirlenmiştir. Bu soğuk pres yağ çeşitleri; ayçiçek yağı, keten tohumu yağı, aspir yağı, susam yağı, badem yağı, ceviz yağı, fındık yağı, kabak çekirdeği yağı ve yarfıstığı yağlarıdır.

Çalışma kapsamında her bir soğuk pres yağ çeşidi, yarfıstığı hariç olmak üzere İstanbul piyasasında satışı sunulan altı farklı markadan üç farklı üretim döneminden (farklı parti numaralı) temin edilmiştir. Piyasada yarfıstığı soğuk pres yağı üretici firma sayısının sınırlı olmasından dolayı üç farklı markadan temin edilebilmiştir. Alınan örnekler 20 cc'lik kahverengi cam şişelerde analizlerin yapılacağı laboratuvara ulaştırılmıştır. Sonuçlar her bir örnek için ortalama değerler olarak sunulmuştur.

Örneklerin mikrodalga yakma işlemi Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü bünyesindeki laboratuvarlarda yapılmıştır. Yakma işlemi biten örneklerin element konsantrasyonu analizleri ICP-OES cihazı ile Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

### Yöntem

Soğuk pres yağ örneklerindeki organik bileşikler yok etmek ve inorganik bileşikler çözünür faza geçirebilmek amacıyla yapılan çözümleme işlemleri kapalı sistem mikrodalga yakma metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Örneklerin mikrodalga yakma işlemi "Milestone Start D Microwave Digestion System" ile gerçekleştirildi. Mikrodalga kapları kapaklı sistemler olup, teflondan üretilmiş, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklıdır. Tüm örnekler "Milli-Q Ultra Pure" saf su cihazından alınan saf su kullanılarak seyreltilti. Örnekler mikrodalga fırında %65'lik nitrik asit ile yakıldı. Örnek çözeltisi %5'lik nitrik asit ile son hacme tamamlandı ve metal konsantrasyonu ICP-OES cihazı ile tespit edildi. Yakma işlemi için 0,75 g numune tartıldı. Tartılan örnekler mikrodalga cihazının kaplarına aktarıldı ve üzerine 12 ml derişik HNO<sub>3</sub> (nitrik asit) ilave edildi. Mikrodalga fırınında uygun programda yakma yapıldı. Mikrodalga fırında belirli zaman, güç ve sıcaklık aralarında çözündürme işlemi yapıldı. Yakma programına göre ilk 15 dakikalık sürede 180°C sıcaklığa ulaşıldı. Örnekler bu sıcaklıkta 15 dakika tutuldu. Sonraki 15 dakikada ise soğuma işlemi gerçekleştirildi. Yakma işlemi bitince sistem sıcaklığı 50°C'nin altına düşünceye kadar soğutuldu. Soğutma işleminden sonra yakma tüpleri balon jöjelere aktarıldı ve üzerlerine %5'lik HNO<sub>3</sub> ilave edilerek 20 ml olan son hacme tamamlandı. Buradan steril falcon tüplerine aktarıldı. Her örnek üç tekrarlı olacak şekilde hazırlandı.

### Element miktarlarının belirlenmesi

Hazırlanan örneklerin element ölçümleri Spectroblue ICP-OES ile yapıldı. Cihazın çalışma esası, çözelti durumundaki örneğin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesiyle gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış duruma geçmesinden sonra yaydıkları ışını uygun bir detektörle ölçerek çözeltideki elementlerin miktarını belirlenmesine dayanmaktadır. Analizi yapılacak olan elementlere (Na, Mg, Ca, Fe, Al, Zn, P, K, Hg, Ni, Pb, Sn, S, Co, Cu, As, Mo, Mn, Cr) ait standartlardan CPI International Analytical and Life Science Solutions markasının 1000 ppm'lik stok çözeltisinden 10 ppm'lik ana stok hazırlanmış ve daha sonra analize yönelik uygun standartlar ana stoklardan seyreltilti. Ağır metaller için 25, 50, 250 ve 500 ppb; diğer elementler için ise 50, 250, 500 ve 1000 ppb'lik çözeltiler hazırlandı. Her bir element için kalibrasyon eğrileri çizildi. Kör numune için de aynı

uygulamalar gerçekleştirildi. Her bir örnek üç paralel olacak şekilde çalışıldı ve sonuçların ortalaması alındı.

### İstatistiksel değerlendirme

Analizler her örnek için üç tekrar olarak yapıldı. Tekrarların aritmetik ortalamaları ve standart hataları ( $\pm$ ) hesaplandı. Elde edilen verilere tesadüfi blokları deneme desenine göre SPSS paket programı kullanılarak varyans analizleri uygulandı. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulandı (Duncan, 1955). Çizelgelerde ortalama veriler arasındaki farkın önem durumu harflendirme sistemi ile gösterildi.

### Bulgular ve Tartışma

Çeşitli soğuk pres yağ örneklerinin analizi yapılan elementlere (Na, Mg, Ca, Fe, Al, Zn, P, K, Hg, Ni, Pb, Sn, S, Co, Cu, As, Mo, Mn, Cr) ait içerdikleri değerler Çizelge 1 ve Çizelge 2' verilmiştir. Ayrıca soğuk pres yağ çeşitleri arasında ve farklı firmalar arasında farklılıkları görebilmek amacıyla uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonucunda oluşan gruplar yine ilgili çizelgelerde gösterilmiştir.

Çizelge 1 incelendiğinde, sodyum (Na) içeriği ortalaması en yüksek olan çeşidin 13,27 ppm ile kabak çekirdeği yağı, en düşük olan çeşidin 4,45 ppm ile ayçiçeği yağı olduğu göze çarpmaktadır. Na elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Ogunronbi ve ark. (2011) soğuk pres keten tohumu yağı kekinde yaptıkları çalışmada Na elementi değerini 380-600 ppm olarak çalışmamızdan yüksek düzeyde bulmuşlardır. Yılmaz ve ark. (2015) iki farklı soğuk pres domates tohumu yağında Na elementi ortalama değerini kavrulmamış tohum yağında 2232,40 ppb, kavrulmuş tohum yağında ise 2228,80 ppb olarak bulmuşlardır. Bu değerler çalışmamızdaki değer aralığına göre düşük seviyede kalmaktadır. Arslan ve Özcan (2010) zeytinyağı örneklerinde Na elementine ait ortalama değer aralığı olan 1,9-71,8 ppm çalışmamızdaki değer aralığına yakındır. Yüksel (2010) Na elementi ortalama değerini rafine fındık yağında 0,781 ppm ve rafine ayçiçeği yağında 1,009 ppm olarak tespit etmiştir. Bu ortalama değerler, çalışmamızdaki soğuk pres fındık yağı ve soğuk pres ayçiçeği yağına göre düşük kalmaktadır. Cindric ve ark. (2007) kabak çekirdeği yağında Na elementi içeriğini 20,6 ppm olarak

belirlenmiş olup, bizim çalışmamızdaki değer aralığının içerisinde yer almaktadır.

Çizelge 1 incelendiğinde, kalsiyum (Ca) içeriği ortalaması en yüksek olan çeşidin 57,37 ppm ile ceviz yağı, en düşük olan çeşidin 16,84 ppm ile aspir yağı olduğu görülmektedir. Ca elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Ogunronbi ve ark. (2011) soğuk pres keten tohumu yağı kekinde Ca elementi ortalama değerini 3,3-3,8 mg/g olarak tespit etmişler olup keten tohumu yağı için bulduğumuz değerlerden yüksektir. Yüksel (2010) rafine ayçiçeği yağında ortalama Ca değerini 0,061 ppm, rafine fındık yağında 0,087 ppm olarak bulmuştur ve bu değerler çalışmamızdaki değerlerin oldukça altındadır. Garrido (1994) ham kanola yağında Ca elementini 296 ppm olarak belirlemiş olup çalışmamızda belirlenen değerlerden yüksektir. Cindric ve ark. (2007) kabak çekirdeği yağı ve fındık yağında Ca miktarını 14 ile 17 ppm arasında bulmuştur. Bu değerler çalışmamızdaki kabak çekirdeği yağı ve fındık yağında tespit ettiğimiz Ca elementi ortalama değerlerinin altında kalmaktadır. Sullivan (1980) ham ayçiçeği yağında 9-77 ppm olarak tespit ettiği Ca değer aralığı çalışmamızdaki soğuk pres ayçiçeği yağının Ca elementi ortalama değer aralığına yakın seyretmektedir.

Çizelge 1'den magnezyum (Mg) içeriği ortalaması en yüksek olan çeşidin 25,82 ppm ile badem yağı, en düşük olan çeşidin 2,30 ppm ile aspir yağı olduğu görülmektedir. Mg elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Yüksel (2010) rafine ayçiçeği yağında ortalama Mg değerini 0,041 ppm, rafine fındık yağında 0,011 ppm olarak tespit etmiş olup bu değerler çalışmamızdaki örneklere göre çok düşük kalmaktadır. Arslan ve Özcan (2010) zeytinyağı örneklerinde Mg elementi değerini 1,6-7,1 ppm arasında bulmuşlar olup çalışmamızdaki değerlerden düşüktür. Sullivan (1980) ham ayçiçeği yağında Mg elementini 6-66 ppm aralığında bulmuştur. Bu değer aralığının çalışmamızdaki soğuk pres ayçiçeği yağı değer aralığına göre yüksek olduğu görülmektedir. Mg elementi topraktan bitkilerce  $Mg^{++}$  iyonları şeklinde absorbe edilmektedir. Bitkilerin yapısında klorofil molekülleri oluşturma yönünde bir işlev görmektedir. Magnezyumun diğer önemli bir rolü de fosfor metabolizmasında ortaya çıkmaktadır.

İçeriği düşük topraklarda gübre bileşeni olarak uygulanmaktadır (Gültekin ve Örgün, 1994).

Potasyum (K) elementi ortalaması en yüksek olan çeşidin 56,81 ppm ile ceviz yağı olup, en düşük olan çeşidin 1,99 ppm ile aspir yağı olduğu Çizelge 1'den anlaşılmaktadır. K elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Iskander (1993) ayçiçeği, susam, keten tohumu, soya, mısır ve zeytinyağı örneklerinde K elementini 5,93-47,2 ppm aralığında tespit etmiştir. Cindric ve ark. (2007) kabak çekirdeği yağında 45,3 ppm olarak tespit ettiği ortalama K değeri çalışmamızda soğuk pres kabak çekirdeği yağında tespit ettiğimiz ortalama değerinden üstündür. K elementi bitkilerde hayati öneme sahip metabolik, fizyolojik ve biyokimyasal işlevlere sahiptir. Bu işlevlerin etkisi sonucu bitkilerde ürün miktarı ve kalitesi artar. K elementi enzim aktivitesine, fotosenteze, bitki besin elementlerinin ve fotosentez ürünlerinin taşınmalarına yardım eder, protein kapsamını artırır, turgoru düzenler, bitkilerde su yitmesini ve solmayı önler. K elementi bitkilerde kök gelişmesini ve büyümesini olumlu şekilde etkilerken bitkilerde yatmayı önler, soğuğa dayanıklılığı artırır, azotun etkinliğini artırır, hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılığı olumlu şekilde etkiler (Kaçar, 2005).

Fosfor (P) elementi içeriği en yüksek olan çeşit ortalama 90,92 ppm ile badem yağı olarak belirlenmiştir. En düşük olan çeşit ise 5,96 ppm ile aspir yağıdır (Çizelge 1). P elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Ersungur (2008) farklı yöntemlerle elde edilmiş kolza tohumu yağlarıyla yürüttüğü çalışmada soğuk pres yağlarıyla elde edilip hiçbir ön işlemden geçmeyen kolza tohumu yağlarında fosfor miktarını 37,3 ppm olarak belirlemiştir. Ön işlem uygulanmış diğer kolza tohumlarının P içeriğinin oldukça yüksek çıkmasından ötürü sıcaklık artışı ile beraber P elementi miktarının arttığını gözlemlemiştir. Güler ve Taşan (2012) soğuk pres kolza yağında ortalama P değerini 51,7ppm; rafine kolza yağında ortalama P değerini ise 4,4ppm olarak bulmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda rafinasyonun etkin bir şekilde yapıp yapılmadığının P elementi değerinden anlaşılabilirliğini; degumming işlemi sırasında yağdan uzaklaştırılması gerektiğini vurgulamıştır. Bizim çalışmamızda incelediğimiz bazı soğuk pres yağlara ait P elementi miktarları bu değerlerin üzerindedir. Bir kısım soğuk pres yağ çeşitlerinde

ise bu değer aralığında kalmaktadır. Soğuk pres yağ çeşitlerinde rafine yağlara nazaran P miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Sullivan (1980) ham ayçiçeği yağında P içeriğini 21-237 ppm olarak tespit etmiştir. Çalışmamızda soğuk pres ayçiçeği yağında tespit ettiğimiz değer aralığı ilgili değer aralığından oldukça düşüktür. Primer besleyici öğeler içinde bitkilerce en az kullanılan P elementidir. Gübre tüketimine bağımlı olarak kullanma oranı sürekli artış göstermektedir. Bitki dokuları içinde nükleoprotein sentezinde kullanıldığından büyüme alan bitkiler içinde oldukça bol oranda bulunan bir elementtir (Gültekin ve Örgün, 1994).

Aluminyum (Al) elementi ortalaması en yüksek olan çeşit 10,93 ppm ile ayçiçeği yağı olarak belirlenmiştir. En düşük olan çeşit ise 0,51 ppm ile yerfıstığı yağıdır (Çizelge 1). Al elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Arslan ve Özcan (2010) zeytinyağı örneklerinde Al elementi ortalama değer aralığını 0,6-96,4 ppm olarak bulmuşlardır. Bizim çalışmamızda kullandığımız soğuk pres yağ örneklerinde elde ettiğimiz değerler oldukça düşük kalmaktadır. Asemave ve ark. (2012)'nin yerfıstığı yağlarında belirlediği ortalama Al miktarı (1,774 ppm) çalışmamızdaki soğuk pres yerfıstığı yağına göre yüksek seviyededir. Araştırmacıların soya ve palm yağında tespit ettiği ortalama Al miktarı (0,38 ppm ve 0,178 ppm) çalışmamızdaki diğer soğuk pres yağ örneklerine ait ortalama değerlerden düşüktür. Dünyada en çok bulunan minerallerden birisi olan Al toprakta, havada ve suda doğal olarak bulunabilmektedir (Anonim 2008). Toprağa kıyasla suda bulunan Al miktarı düşüktür. İçme sularına asit yağmurlarının karışması sonucu Al topraktan ayrılıp suya geçmektedir (Campbell ve ark., 1957). Önemli sağlık sorunlarına neden olmalarından dolayı gıdalardaki ağır metal kontaminasyonun önlenmesi ve/veya azaltılması amacıyla bazı ulusal ve uluslararası düzenlemeler mevcuttur. Bu çerçevede Gıda Katkıları Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi (JECFA) tarafından ağır metallerin tolere edilebilir haftalık alım düzeylerini belirlemiştir. Buna göre Al elementi haftalık tolere edilebilir alım düzeyi 2 ppm'dir (Anonim, 2009).

Demir (Fe) elementi ortalaması en yüksek olan çeşit 4,14 ppm ile ceviz yağı olarak belirlenmiştir. En düşük olan çeşit ise 0,45 ppm ile fındık yağıdır (Çizelge 1). Fe elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$

düzeyinde önemli bulunmuştur. Pehlivan ve ark. (2008) rafine mısır yağında Fe değerini 0,035 ppm olarak tespit etmişlerdir. Peker (1993) ham ayçiçeği yağında tespit ettiği ortalama Fe miktarı çalışmamızdaki soğuk pres ayçiçeği yağlarının ortalama Fe miktarlarına göre oldukça yüksektir. Aynı çalışmada, ham soya yağında tespit edilen ortalama Fe miktarları da çalışmamızdaki diğer soğuk pres yağ çeşitlerinin Fe miktarlarına göre yüksektir. Asemave ve ark. (2012)'nin yerfıstığı yağlarında belirlediği ortalama Fe miktarı çalışmamızdaki soğuk pres yer fıstığı yağına göre yüksek seviyededir. Araştırmacıların soya yağı ve palm yağında tespit ettiği ortalama Fe miktarı çalışmamızdaki diğer soğuk pres yağ örneklerine ait ortalama değer aralığının içerisinde yer almaktadır. Güler ve Taşan (2012) soğuk pres kolza yağında ortalama Fe değerini 19,399 ppm, rafine kolza yağında ise 0,522 ppm olarak bulmuştur. Araştırmacı soğuk pres yağ için bu değer yüksek olduğunu tespit ederken, çalışmamızda soğuk pres yağ çeşitlerinde bulduğumuz ortalama Fe miktarları araştırmacının soğuk pres kolza yağında tespit ettiği ortalama Fe miktarının altında kalmaktadır. Yüksel (2010) Fe elementi ortalama değerini rafine ayçiçeği yağında 0,284 ppm ve rafine fındık yağında 0,339 ppm olarak tespit etmiştir. Bu ortalama değerler, çalışmamızdaki soğuk pres ayçiçeği yağından daha düşük, soğuk pres fındık yağına yakındır. Güleç (2013) naturel ve organik zeytinyağı örneklerinde tespit ettiği ortalama Fe miktarları çalışmamızdaki diğer soğuk pres yağ çeşitlerinin değer aralığı içerisinde yer almaktadır. Prooksidan ve toksik metallerin kontaminasyonu, katı ve sıvı yağları uygun işlemeyle minimumda tutulmalıdır. Fe gibi geçiş metalleri hidroperoksitlerin parçalanmasını katalizleyerek istenmeyen bileşiklerin oluşmasına yol açarlar (Pehlivan ve ark. 2008). Yapılan araştırmalara göre yağların yüksek stabiliteye sahip olması için Fe konsantrasyonu 0,1 ppm'in altında olmalıdır (Anwar ve ark., 2004; Ansari ve ark., 2008).

Çizelge 1 incelendiğinde, çinko (Zn) içeriği ortalaması en yüksek olan çeşidin 0,88 ppm ile ceviz yağı, en düşük olan çeşidin 0,14 ppm ile yerfıstığı yağı olduğu göze çarpmaktadır. Zn elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Pehlivan ve ark. (2008) rafine badem yağında ortalama Zn değerini 0,287 ppm olarak tespit etmiştir. Çalışmamızda tespit ettiğimiz soğuk pres badem yağının ortalama Zn değeri olan 0,54 ppm seviyesindedir. Yüksel

(2010) Zn elementi ortalama değerini rafine fındık yağında 0,057 ppm ve rafine ayçiçeği yağında 0,083 ppm olarak tespit etmiştir. Bu ortalama değerler, çalışmamızdaki soğuk pres fındık yağı ve soğuk pres ayçiçeği yağına göre düşük kalmaktadır. Kabaran (2015) zeytinyağı örneklerinde tespit ettiği ortalama Zn miktarı çalışmamızdaki bazı soğuk pres yağ çeşitlerinin ortalama değer aralığı içerisinde yer almaktadır. Zn elementi, insan ve hayvanlarda olduğu gibi bitkilerde de çok çeşitli ve önemli metabolik işlevlere sahiptir. Protein ve karbonhidrat sentezine katılmasının yanı sıra, enzim aktivasyonu, fotosentez, solunum ve biyolojik membran stabilitesi üzerine etkileri nedeniyle üretilen ürün miktarı ve kalitesini direkt olarak etkilemektedir (Rout ve Das, 2003).

Çizelge 2 incelendiğinde, kurşun (Pb) içeriği sadece ayçiçeği yağı örneklerinde olup değişim aralığı 0,14-1,65 ppm ve ortalama değer ise 0,58 ppm'dir. Diğer sekiz farklı soğuk pres çeşidinde Pb elementi tespit edilebilir düzeyde bulunmamıştır. 28157 sayılı Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (Anonim, 2011) "katı ve sıvı yağlar" için belirlenmiş Pb limit değeri 0,1 ppm'dir. Soğuk pres ayçiçeği yağı örneklerinin yasal limiti aştığı görülmektedir. Üstbaş (2008) ayçiçeği tohumu yağlarında Pb elementi değer aralığını 0,1-0,7 ppm, Ay (2010) ise 0,003-0,103 ppm aralığında tespit etmiştir. Dugo (2004) çalışmasında yerfıstığı, ayçiçeği, soya, mısır, pirinç, üzüm çekirdeği ve fındık yağlarında Pb içeriğini 8,6-55,61 ppb düzeyinde belirlemiştir. Asemave ve ark. (2012) yerfıstığı yağında ortalama Pb miktarını 0,163 ppm olarak bulmuşlardır. Arslan ve Özcan (2010) zeytinyağı örneklerinde Pb elementi değerini 0,0-0,9 ppm arasında bulmuşlardır. Tuna (2011) zeytin örneklerinde Pb miktarını belirlediği çalışmada anayolda yetişen örneklerde ortalama Pb miktarını 0,744 ppm; fabrika yakınındaki örneklerde 0,465 ppm; kontamine olmuş araziden toplanan örneklerde 0,561 ppm olarak tespit etmiştir. Pb insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Pb atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir (Karademir ve Toker 1995). FAO/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi (JECFA) tarafından ağır metallerin tolere edilebilir haftalık alım düzeylerini belirlemiştir. Buna göre yetişkinler için tolere edilebilir haftalık Pb alım düzeyi 0,025 ppm'dir (Türküzü ve Şanlıer, 2014).

Çizelge 1. Soğuk pres yağ çeşitlerinin bazı mikro ve makro elementleri ortalama içerikleri (ppm, ortalama±std.hata)

Table 1.The average contents of some micro and macro elements in the cold press oils (ppm, average±std. deviation)

Soğuk pres yağı/ cold press oil	elementler/elements							
	Na	Ca	Mg	K	P	Al	Fe	Zn
ayçiçek/sunflower	4,45±0,32c	54,16±5,52a	10,16±1,95cde	7,10±1,43c	22,39±4,41ef	10,93±0,99a	1,03±0,20d	0,58±0,10b
aspir/safflower	6,97±0,90bc	16,84±1,71d	2,30±0,11e	1,99±0,29c	5,96±0,57f	1,84±0,52b	0,74±1,10d	0,35±0,05bc
keten/flaxseed	9,73±1,18ab	24,58±1,57cd	5,49±0,75de	4,40±0,49c	17,43±2,35ef	1,56±0,39b	0,86±0,14d	0,39±0,06bc
fındık/hazelnut	7,93±1,41bc	52,65±8,56a	11,93±1,47cd	9,69±1,39c	36,49±3,08de	1,11±0,29b	0,45±0,06d	0,32±0,07bc
susam/sesame	8,69±1,92abc	39,02±4,68abc	15,18±2,91bc	16,26±3,79bc	50,10±10,78cd	1,92±0,27b	2,16±0,57bcd	0,24±0,07c
ceviz/walnut	8,48±1,43abc	57,37±7,22a	23,84±2,80a	56,81±11,47a	75,77±5,21ab	0,716±0,10b	4,14±0,94a	0,88±0,14a
badem/almond	8,59±1,12abc	32,37±3,80bcd	25,82±3,36a	30,54±4,01b	90,92±10,73a	1,35±0,25b	3,00±0,58abc	0,54±0,11b
kabak çek./pumpkin	13,27±2,78a	47,70±10,27ab	20,07±4,17ab	28,64±4,85b	67,09±13,40bc	0,56±0,11b	3,74±0,79ab	0,31±0,07bc
yerfıstığı/peanut	8,23±1,09bc	20,89±3,58cd	9,33±1,99cde	51,73±13,92a	36,57±7,71de	0,51±0,14b	1,46±0,26cd	0,14±0,04c

\*Her bir değer altı farklı firmaya ait örneklerin analiz değerlerinin aritmetik ortalamasıdır. Her bir elementin farklı soğuk pres yağları için farklı harflerle gösterilen ortalamaları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (P<0,01). Çizelgedeki istatistiksel farklılık değerlendirmesi dikey hizadaki harflendirmeler arasında yapılmıştır.

Çizelge 2. Soğuk pres yağ çeşitlerinin bazı mikro ve makro elementleri ortalama içerikleri (ppm, ortalama±std.hata)

Table 2.The average contents of some micro and macro elements in the cold press oils (ppm, average±std. deviation)

Soğuk pres yağı/ cold press oil	elementler/elements										
	Pb	Hg	Ni	Sn	S	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn
ayçiçek/sunflower	0,58±0,13a	10,65±1,60a	0,03±0,01b	3,90±0,43a	4,61±0,30bc	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
aspir/safflower	TEDB	0,06±0,03b	TEDB	0,96±0,23b	5,79±0,69bc	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
keten/flaxseed	TEDB	0,13±0,07b	0,05±0,02a	0,67±0,20bc	24,41±0,82a	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
fındık/hazelnut	TEDB	0,21±0,07b	TEDB	0,83±0,21bc	7,96±1,26bc	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
susam/sesame	TEDB	TEDB	TEDB	0,26±0,06c	3,94±0,58c	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
ceviz/walnut	TEDB	0,03±0,02b	TEDB	0,65±0,09bc	4,65±0,34bc	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
badem/almond	TEDB	TEDB	TEDB	0,21±0,07c	4,72±0,35bc	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
kabak çek./pumpkin	TEDB	TEDB	TEDB	0,52±0,15bc	6,07±0,55bcd	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
yerfıstığı/peanut	TEDB	TEDB	TEDB	0,19±0,06c	6,75±0,19bc	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB

\*Her bir değer altı farklı firmaya ait örneklerin analiz değerlerinin aritmetik ortalamasıdır. Her bir elementin farklı soğuk pres yağları için farklı harflerle gösterilen ortalamaları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (P<0,01). Çizelgedeki istatistiksel farklılık değerlendirmesi dikey hizadaki harflendirmeler arasında yapılmıştır. TEDB : Tespit edilebilir düzeyde bulunmamaktadır.



Çizelge 2 incelendiğinde, civa (Hg) elementinin ayçiçeği, aspir, keten tohumu, fındık ve ceviz soğuk pres yağlarında belirlendiği anlaşılmaktadır. Soğuk pres ayçiçeği yağlarına ait bütün firma örneklerinde Hg elementi belirlenmiştir. Aspir, keten tohumu, fındık ve ceviz soğuk pres yağlarına ait firmaların birer örneklerinde belirlenmiştir. Hg elementi ortalama olarak ayçiçeği yağında 10,65 ppm iken, aspir, keten tohumu, fındık ve ceviz soğuk pres yağları da sırasıyla 0,06 ppm, 0,13 ppm, 0,21 ppm ve 0,03 ppm olarak belirlenmiştir. Hg elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. 28157 sayılı Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (Anonim 2011) yağlar için belirlenmiş bir Hg limit değeri mevcut olmayıp, sadece deniz ürünleri ve gıda takviyeleri için belirlenmiş limit aralığı 0,1-1 ppm olarak geçmektedir. Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ile Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), kişi başına alınabilecek toplam civa miktarını 0,3 mg/hafta olarak belirlemiştir. Ancak, toplam Hg miktarı içinde metil Hg miktarının 0,2 mg'ı geçmemesi gerektiği de belirtilmiştir. FAO/WHO tarafından gıdalarda bulunabilecek maksimum Hg miktarı 0,05 ppm olarak belirlenmiştir. Almanya'da pestisitlerden kaynaklanan Hg kalıntılarını içeren gıda maddelerinin satışı yasaklanmıştır. ABD ise balıklar dışında diğer gıda maddelerinde Hg kalıntısının bulunmasına izin vermemektedir. İngiltere pestisitlerden ileri gelen kalıntı civa konsantrasyonunu 0,1 ppm; İsveç 1 ppm olarak belirlemiştir. Kanada, Yeni Zelanda, İspanya ve ABD gibi ülkeler FAO/WTJO tarafından balıklar için belirlenen 0,5 ppm; İtalya ve Fransa ihraç ürünleri için 0,7 ppm limitini uygulamaktadırlar (Concon, 1988).

Thomas (1976) ham soya yağında ortalama Hg miktarını 0,01 ppm; nötralizasyon aşaması çıkışı yağda 0,01 ppm; % 1 ağartma toprağı kullanılarak ağartılmış yağda 0,03 ppm; deodorizasyon aşaması çıkışı yağda 0,01 ppm'den az olarak belirlemiştir. Çalışmamızda aynı yağ çeşidi kullanılmamış olsa da örneklerimizin Hg miktarı ilgili çalışmanın Hg değerlerinden daha yüksektir. Diğer taraftan, Şahan ve ark. (2005) yeşil ve siyah zeytin örneklerinde Hg miktarını yeşil zeytinde 0,24 ppm; siyah zeytinde 0,1 ppm olarak tespit etmişlerdir. Sakatatlarda, civalı fungusidlerle muamele görmüş tahıl ve diğer bazı bitkisel ürünlerde de toksik düzeylerde Hg kalıntılarında rastlanabilmektedir (Conor 2006). Ayrıca yapılan bir çalışmada; tatlandırıcılar, bal ve şekerlemelerin de yüksek miktarda (13 µg/kg) Hg içerdiği

belirtilmiştir (Leblanc ve ark., 2005). İncelenen soğuk pres yağlarda sadece ayçiçeği (ortalama 0,03 ppm) ve keten tohumu (ortalama 0,05 ppm) yağlarında Ni elementinin varlığı belirlenmiştir (Çizelge 2). Diğer incelenen soğuk pres yağlarda Ni elementi tespit edilebilir düzeylerde değildir. Soğuk pres ayçiçeği yağlarına ait iki firma örneklerinde 0,045-0,113 ppm aralığında, keten tohumu soğuk pres yağlarında ise yine iki firma örneklerinde olmak üzere 0,107-0,176 ppm aralığındadır. Ni elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Arslan ve Özcan (2010) zeytinyağı örneklerinde ortalama Ni miktarını 0,0-1,68 ppm aralığında bulmuştur. Yapılan araştırmalara göre yağların yüksek stabiliteye sahip olması için Ni konsantrasyonu 0,5 ppm'in altında olmalıdır (Anwar ve ark., 2004; Ansari ve ark., 2008). Reyes ve Campos (2006) rafine mısırözü yağında 4,18-4,30 ppm arasında Ni olduğunu tespit etmişlerdir. Güleç (2013) naturel ve organik zeytinyağı örneklerinde tespit ettiği ortalama Ni miktarları çalışmamızdaki diğer soğuk pres yağ çeşitlerinin değer aralığı içerisinde yer almaktadır. Ay (2014) farklı hasat yıllarında temin edilen ayçiçeği tohumlarında Ni miktarını 1,03-10,11 ppm olarak belirlenmiş olup tespit ettiğimiz değer çok daha düşük seviyededir. Yüksel (2010) rafine fındık yağında ortalama nikel miktarını 0,098 ppm; rafine ayçiçeği yağında ise 0,102 ppm olarak tespit etmiştir. Bu değerler çalışmamızda soğuk pres olarak kullandığımız fındık yağlarına göre yüksektir.

Çizelge 2 incelendiğinde, kalay (Sn) içeriği ortalaması en yüksek olan çeşidin 3,90 ppm ile ayçiçeği yağı, en düşük olan çeşidin 0,19 ppm ile yarfıstığı yağı olduğu göze çarpmaktadır. Sn elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Vardin ve Eren (2002) kalay kaplı kutuda muhafaza edilen ayçiçeği yağında ilk Sn elementi miktarını 16 ppm; 191 gün sonra farklı sıcaklık derecelerinde 583 ppm, 514 ppm ve 222 ppm olarak tespit etmişlerdir. Artışın kalay kaplı kutuda bekleme süresince yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Çalışmamızda soğuk pres ayçiçeği yağının maksimum miktarı ilgili çalışmadan oldukça düşük miktarlarda bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde yağlar için belirlenmiş bir limit değeri mevcut olmayıp, diğer gıda maddeleri için belirlenmiş limit aralığı 50-200 ppm (Anonim, 2011) olarak geçmektedir. Tespit ettiğimiz

değerler bu gıda maddeleri için belirlenen yasal limitlerin çok altında kalmaktadır.

Çizelge 2 incelendiğinde, kükürt (S) içeriği ortalaması en yüksek olan çeşidin 24,41 ppm ile keten tohumu yağı, en düşük olan çeşidin 3,94 ppm ile susam yağı olduğu görülmektedir. S elementi ortalama değerleri açısından farklılıklar istatistiksel olarak  $P < 0,01$  düzeyinde önemli bulunmuştur. Diğer taraftan, soğuk pres yağ örneklerinde analizi yapılan diğer altı element (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn) hiçbir örnekte tespit edilebilir düzeyde bulunmamıştır. Çeşitli çalışmalarda farklı yağ örneklerinde As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn element içerikleri tespit edilmiştir. Güler ve Taşan (2012) soğuk pres kolza yağında ortalama Cu değerini 0,84 ppm olarak tespit etmiştir. Ogunronbi ve ark. (2011) soğuk pres keten tohumu yağı kekinde Mn elementi ortalama değerini 32,8-49,91 ppm; Cu elementi ortalama değerini 16,49-20,86 ppm olarak bulmuşlardır. Arslan ve Özcan (2010) farklı bölgelerden farklı hasat dönemlerinde temin edilen zeytinlerden üretilen zeytinyağlarında Cd elementi ortalama değer aralığını 0,0-0,14 ppm, Mn elementi ortalama değer aralığını 2,6-13,7 ppm, Cr elemanı ortalama değer aralığını 0,5-4,9 ppm, Cu elementi ortalama değer aralığını 0-5,1 ppm olarak bulmuşlardır. Asemave ve ark. (2012) yerfıstığı yağı örneklerinde ortalama Cu miktarını 0,063 ppm, ortalama Cr miktarını 2,706 ppm, ortalama Cd miktarını 0,02 ppm olarak bulmuşlardır. Peker (1993), farklı bölgelerde yetişen ham ayçiçeği yağında ortalama Cu miktarını 0,586 mg/kg; ham soya yağında ortalama Cu miktarını 0,48 mg/kg olarak bulmuştur. Kabaran (2015) KKTC Güzelyurt bölgesinde üretilen zeytinyağı örneklerinde ortalama olarak 123,8 ppb Cr; 0,81 ppb Co; 7,85 ppb Cu; 0,87 ppb As; 1,53 Cd elementleri tespit etmiştir.

## Sonuç

Elde edilen sonuçlar ağır metaller açısından değerlendirdiğimizde Ni, Sn ve Zn değerleri bütün soğuk pres yağı örneklerinde yasal limitlerin altındadır. Fakat Pb, Hg, Fe ve Al değerleri bazı soğuk pres yağı örneklerinde yasal limitlerin üzerine çıkmıştır. As, Co, Cu, Cr, Cd, Mn elementleri soğuk pres yağ örneklerinin hiç birinde tespit edilememiştir. Ağır metallerin dışındaki diğer besin elementlerini değerlendirdiğimizde Mg, P, Ca, K, Na, S elementlerinin literatür verilerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Hatta Ca ve K açısından bazı

örneklerin daha yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre özellikle Pb ve Hg elementlerinin soğuk pres ayçiçeği yağında limitleri aşması ciddi bir olumsuzluk göstergesidir. Gıdalarda ağır metaller dâhil hiçbir toksik bileşiğin bulunmaması gerekmektedir. Fakat hava, toprak ve su gibi kaynakların kirliliğinin artış göstermesi paralelinde tükettiğimiz gıdalar da kirlenmektedir. Bu durumu engellemek veya en azından limitlerin altına çekmek için acil tedbirler alınıp ciddi stratejiler geliştirilmelidir. Ağır metallerin bulaşma kaynakları doğru tespit edilmeli ve bu kaynaklar temizlenmelidir. Bilinçsiz ve kontrolsüz pestisit, fungusit kullanımı yasaklanmalı, çiftçiler bu konuda ciddi eğitimlerden geçirilmelidir. Ürünler yetiştirme sırasında organik tarım sisteminde olduğu gibi sağlıklı tarımsal ürünlerin üretimini amaçlayan kontrollü aşamalardan geçirilebilir. Diğer taraftan, bu önlemlerin haricinde bitkisel yağ işleme ünitelerine yağlı hammadde kabulü sırasında ağır metal analizleri mutlaka uygulanmalıdır. Proses basamaklarının belirli aşamalarında riskler belirlenip önleyici tedbirler alınmalı ve yine son üründe ağır metal analizleri yapıldıktan sonra ürünler piyasaya arz edilmelidir. Piyasadaki ürünlerin ilgili kamu kuruluşları tarafından denetlenmelerinde daha sıkı prosedürler uygulanmalıdır. Sağlık açısından önemli sorunlar oluşturan ağır metallerin bitkisel yağ ürünlerinde de sürekli olarak izlenmesi ve daha etkin yasal düzenlemelerin uygulanması zorunludur. Türk Gıda Kodeksi içerisinde soğuk pres yağların kalıntı ve ağır metal bulaşanlarının daha ayrıntılı ele alınması sağlanmalıdır.

## Teşekkür

Bu araştırmanın yürütülmesinde Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne proje desteklerinden dolayı teşekkür ederiz (NKUBAP. 00.24.YL.14.14).

## Kaynaklar

- Akın, N., A. Ayar, D.Sert ve N. Çalık, 2003. Konya ilinin değişik bölgelerinden toplanan sütlerin ağır metal içerikleri üzerine bir araştırma. Süt Endüstrisinde Yeni Eğilimler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 22-23 Mayıs, İzmir, s. 355-358.
- Anonim, 2008. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Public Health Statement Aluminum CAS, 7429-90-5.

- Anonim, 2009. JECFA. Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/search.aspx>.
- Anonim, 2011. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, resmi gazete 28157, Ankara.
- Ansari, R., G.K. Tasneem, K.M. Jamali, M.B. Arain, S.T. Sherazi, N. Jalbani and H.I. Afridi, 2008. Improved extraction method for the determination of iron, copper and nickel varieties of sunflower oil by atomic absorptionspectroscopy. Journal of AOAC International,91:400-407.
- Anwar F., T.G. Kazi, R. Saleem and M.I. Bhangar, 2004. Rapid determination of some traces metals in several oils and fats. Grasas and Aceites, 55(2):160-168.
- Arslan, D. ve M.M. Özcan, 2010. Güney Anadolu'dan farklı çeşitlere ait zeytin yağlarının mineral madde içeriği üzerine lokasyon ve hasat döneminin etkisi. Uludağ Ün. Ziraat Fak. Dergisi, 25:11-26.
- Asemaw, K., S.T. Ubwa, B.A. Anhwange and A.G. Gbaamende, 2012. Comparative evaluation of some metals in palm oil, groundnut oil and soybean oil from Nigeria. International Journal of Modern Chem. 1(1):28-35.
- Ay, O. 2010. Trakya Bölgesi'nde yetiştirilen ayçiçeği tohumlarında bazı ağır metal ve mikro besin elementlerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, N.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Broadbent, C.J. and O.A. Pike, 2003. Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. Journal American Oil Chem., 80:59-63.
- Brühl, L. 1996. Determination of *trans*fatty acids in cold pressed oils and in dried seeds. Fett/Lipid, 98:380-383.
- Campbell, I.R., J.S. Cass, J. Cholok and R.A. Keheo, 1957. Aluminium in the environmental of man. A.M.A. Archives of Industrial Health, 15(5):359-448.
- Cindric, I.J., M. Zeiner and I. Steffan, 2007. Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES ve GFAAS. Microchemical Journal, 85:136-139.
- Concon, J.M. 1988. Food Toxicology. Part B: Contaminants and Additives. Marccel Dekker, Inc., New York.
- Conor, R. 2006. Pollutants in Food Metals and Metalloids-Mineral Components in Foods. In Chemical and Functional Properties of Food Components, CRC Press, pp. 363-88,
- Dimic, E. 2005. Cold-Pressed Oils, Monograph. University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, 1-230.
- Dugo, G. 2004. Determination of Cd (II), Cu (II), Pb (II) and Zn (II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. Food Chem. 87(4):639-645.
- Duncan, DB. 1955. Multiple range and multiple F tests. Biometrics, 11:1-42.
- Ersungur, S. 2008. Üretim yönteminin kolza yağının özelliklerine etkisinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., İstanbul.
- Frega, N., M. Mozzom and G. Lercker, 1999. Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. J. Am. Oil Chem. Soc.76:325-329.
- Garrido, M.D., I. Prias, C. Diaz and A. Hardisson, 1994. Concentration of metals in vegetable edible oils. Food Chem. 50:237-243.
- Geçgel,Ü.,A.Ş. Gürpınar, M. Demirci, M. Taşan, M. Arıcı ve O. Ay, 2012. Soğuk pres tekniği ile elde edilen çeşitli yağların bazı fiziko-kimyasal ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi. YABİTED 1. Bitkisel Yağ Kongresi, 12-14 Nisan, Adana.
- Grob, K., M. Biedermann, A. Artho ve J.P. Schmid, 1994. LC, GC, and MS of sterol dehydration products. Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, 71:533-538.
- Güler, G. ve M. Taşan, 2012. Soğuk presyon yöntemi ile üretilen kolza (kanola) yağının bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, YABİTED 1. Bitkisel Yağ Kongresi, 12-14 Nisan, Adana.
- Güleç, A. 2013. Türkiye'de organik ve klasik yöntemlerle üretilen zeytinyağlarının ağır meral içeriğine yönelik bir araştırma. Doktora Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gültekin, H. ve Y. Örgün, 1994. Tarım toprağında bitki besleyici elementlerin rolü. Ekoloji Çevre Der., 13:27-32.
- Gürpınar G.Ç., Ü. Geçgel ve M. Taşan, 2011. Soğuk presyon tekniği ile üretilen bitkisel yağların özellikleri ve sağlık üzerine etkileri. 7. Gıda Mühendisliği Kongresi, Ankara.
- Gürpınar G.Ç., Ü. Geçgel, M. Taşan, O. Ay ve Ü. Geçgel, 2013. Bitkisel yağ sanayinde ekstraksiyon tesislerinde kullanılan heksanın çevre üzerine etkileri. 4. Ekoloji Sempozyum, 2-4 Mayıs, Tekirdağ.
- Iskander F.Y. 1993. Determination of 17 elements in edible oils and margarine by instrumental neutron-activation analyses. J. Am. Oil Chem. Soc., 70:803-805.
- Kabaran, S. 2015. KKTC Güzelyurt Bölgesi'nde üretilen zeytinyağı ile olası ağır metal alımı arasındaki ilişkiyi incelemeye yönelik bir çalışma. Doktora Tezi, Hacettepe Ün., Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kaçar, B. 2005. Potasyumun bitkilerde işlevleri ve kalite üzerine etkileri. Tarımda Potasyumun Yeri ve Önemi Çalıştayı, Ege Ün. Kampüs Dışı Etkinlikleri, 3-5 Ekim, Eskişehir.
- Karademir, M. ve MC. Toker, 1995. Ankara'nın bazı kavşaklarında yetişen çim ve bitkilerde egzoz gazlarından gelen kurşun birikimi. II.Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Ankara.
- Leblanc, J.C., T. Guerin, L. Noel, G. Calamassi, J.L. Volatier and P. Verger, 2005. Dietary exposure estimates of 18 elements from the 1st French total diet study. Food Additives and Contaminants, 22(7):624-41.
- Matthaus, B. and L. Brühl, 2003. Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany.Nahrung/Food 47(6):413-419.
- Matthaus, B. 2008. Virgin oil-The return of a long known product.Eur. J. Lipid Sci. Tech.110:595-596.
- Matthaus, B. and L. Brühl, 2008. why is it so difficult to produce high-quality virgin rapeseed oil for human consumption. Eur. J. Lipid Sci.Tech., 110:611-617.

- Matthaus, B. and F. Speener, 2008. What we know and what we should know about virgin oils-a general introduction. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, 110:597-601.
- Ogunronbi, O., P.J. Jooste, J.O. Abu and B. Van Der Merwe. 2011. Chemical composition, storage stability and effect of cold-pressed flaxseed oil cake inclusion on bread quality. *J. Food Processing and Preservation*, 35:64-79.
- Parker T.D., D.A. Adams, K. Zho, M. Harris and L. Yu, 2003. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. *J. Food Sci.* 68:1240-1243.
- Pehlivan, E., G. Arslan, F. Gode, T. Altun and M. Ozcan, 2008. Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Greases and Aceites*, 59(3):239-244.
- Peker, E. 1993. Soya fasulyesi ve ayçiçeği ham yağında eser element tayini. *Gıda Dergisi* 18(2):121-124.
- Rab, M., C. Schein and B. Matthaus B. 2008. Virgin sunflower oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110:618-624.
- Rether, A. 2002. Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoyl thioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen. Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Almanya.
- Reyes, MNM. and RC. Campos, 2006. Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 70:929-932.
- Rotkiewicz, D., I. Konopka and S. Zylak 1999. State of works on the rapeseed oil processing optimization. I. Oil obtaining. *Rosliny Oleiste/Oilseed Crops XX*, 151-168 (in Polish).
- Rout, G.R. and P. Das, 2003. Effect of metal toxicity on plant growth and metabolism: I. Zinc. *Agronomie*, 23:3-11.
- Sloan, A.E. 2000. The top ten functional food trends. *Food Technol.* 54(4):33-62.
- Sullivan, F.E. 1980. Sunflower oil processing from crude to salad oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58:845A.
- Şahan, Y., A. Çetinoğlu, F. Başoğlu ve Ş. Gücer, 2004. Zeytinyağlarında atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılan bazı metal analizleri ve sorunlar. *Gıda Dergisi*, 29(6):437-441.
- Şahan, Y., G. Çelik, F. Başoğlu ve Ş. Gücer, 2005. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile zeytin örneklerinde demir, bakır, çinko ve civa analizleri örnek hazırlama basamağının optimizasyonu. *Gıda Dergisi*, 30(2):89-95.
- Şişli, M.N. 1999. Çevre Bilim Ekoloji. Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, 2. Baskı, Ankara.
- Taşan, M. 2006. Bitkisel yağ sektörünün bazı sorunlarına yönelik çözüm önerileri. *Hasad Gıda*, 21(252):23-29.
- Taşan, M. ve Ü. Geçgel, 2007. Karışım sıvı yağların yağ asiti bileşimlerinin incelenmesi. *J. Tekirdağ Agri. Faculty* 4(1):1.
- Taşan, M., Ü. Geçgel and M. Demirci, 2013. Comparing cold pressed oils with vegetable oils obtained traditionally with refining technology. The 2<sup>nd</sup> International Symposium on Traditional Foods from Adriatic to Caucasus, October 24-26, Struga, Macedonia, 572pp.
- Taşan, M. and A.Ş. Aksoy, 2015. The effect of traditional refining method on the some quality properties of corn oil, The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Traditional Foods from Adriatic to Caucasus, October 1-4, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina.
- Thomas, A. 1976. Soybean oil refining. Symposium on Soybean Processing June 2nd/4th-Antwerp.
- Tuna, B. 2011. Tekirdağ İli Şarköy yöresinde yetiştirilen zeytinlerde bazı ağır metaller ile mikrobesele elementlerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Türközü, D. ve N. Şanlıer, 2014. Gıdalardaki ağır metal kontaminasyonları: bulaşma kaynakları, sağlık riskleri ve ulusal/uluslararası standartlar. *Gıda Tek. Elekt. Dergisi*, 9:29-46.
- Üstbaş, Y. 2008. Trakya bölgesinde üretilen ayçiçeği tohumu yağlarında bakır, demir, kadmiyum ve kurşun içeriklerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Vardin, H. ve S. Eren, 2002. Kurşun, kalay ve nikel'in ayçiçek yağı ve tahinde depolama süresince birikimi. *Gıda Dergisi*, 27(5):411-415.
- Wolff, R.L. and J.L. Sebedio, 1991. Geometrical isomers of linolenic acid in low-calorie spreads marketed in France. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68:719-725.
- Yılmaz, E., B. Aydeniz, O. Güneşer ve E.S. Arsunar, 2015. Sensory and physicochemical properties of cold press-produced tomato seed oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 92:833-842.
- Yüksel, E. 2010. Çeşitli rafine bitkisel yağlarda ve kahvaltılık margarinlerde bazı element içeriklerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ