

**ÇEŞİTLİ RAFİNE BİTKİSEL YAĞLARDA
VE KAHAVALTILIK MARGARİNLERDE
BAZI ELEMENT İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Ercan YÜKSEL
Yüksek Lisans Tezi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat TAŞAN

2010

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEŞİTLİ RAFİNE BİTKİSEL YAĞLARDA VE KAHVALTILIK MARGARİNLERDE
BAZI ELEMENT İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Ercan YÜKSEL

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. MURAT TAŞAN

TEKİRDAĞ-2010

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Murat Taşan danışmanlığında, Ercan Yüksel tarafından hazırlanan bu çalışma 05/03/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Burhan ARSLAN *İmza :*

Üye : Doç. Dr. Ömer ÖKSÜZ *İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat TAŞAN *İmza :*

Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
12.03.2010 tarih ve 12/08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Fatih KONUKÇU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ RAFİNE BİTKİSEL YAĞLARDA VE MARGARİNLERDE BAZI ELEMENT İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ercan YÜKSEL

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat TAŞAN

Bu çalışmada, ülkemizde üretilen çeşitli rafine bitkisel sıvı yağlarda (ayçiçeği, mısır, fındık, soya, kanola ve bitkisel karışım sıvı yağlar) ve margarinlerde (paket ve kâse) kadmiyum (Cd), bakır (Cu), demir (Fe), kurşun (Pb), nikel (Ni), çinko (Zn), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve sodyum (Na) içeriklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, genelde ulusal olarak erişilebilir markaların rafine bitkisel sıvı yağları (36 farklı marka) ve margarinleri (12 paket ve 6 kâse olmak üzere 18 farklı marka) çalışma için seçilmiş olup yerel olarak temin edilmiştir. Söz konusu rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinler çeşitli amaçlar için ülkemizin bütün bölgelerinde satılmaktadır. Elementlerin düzeyleri atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Örnek hazırlama aşaması kapalı kaptaki mikrodalga çözünme sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sonuçlara göre, element içerikleri yağ çeşitleri arasında farklılaşmaktadır. Varyans analizlerine göre bu farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. İz elementlerin düzeyleri ile rafine bitkisel sıvı yağların ve margarinlerin kalite özellikleri doğrudan ilişkilidir. Fe, Cu, Mg gibi iz elementlerin yağ oksidasyonu derecesini arttırdığı, Cr, Cd, Ni, Pb gibi iz elementlerin ise toksik ve metabolik rolleri bakımından çok önemli oldukları bilinmektedir. Elde edilen sonuçların literatür değerleri ile karşılaştırılması yapılmış olup rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki iz element bulaşmasının muhtemel kaynakları da ele alınmıştır.

Anahtar kelimeler: margarin, bitkisel yağ, kadmiyum, bakır, demir, kurşun, nikel

2010, 81 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

VARIOUS DETERMINATION OF THE LEVELS OF SOME ELEMENT IN REFINED VEGETABLE OILS AND MARGARINES PRODUCED IN TURKEY

Ercan Yüksel

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Main Science Division of Food Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Murat Taşan

The aim of this study was to determine the cadmium (Cd), copper (Cu), iron (Fe), lead (Pb), nickel (Ni), zinc (Zn), calcium (Ca), magnesium (Mg) and sodium (Na) contents of the refined vegetable oils (sunflower, corn, hazelnut, soybean, canola and vegetable blended oils) and margarines (hard-type and soft-type) produced in Turkey. For this reason, commonly consumed nationally available brands of refined vegetable oils (36 different brands) and margarines (18 different brands of 12 hard-type and 6 soft-type) were selected for analysis and purchased locally. These refined vegetable oils and margarines are sold several purposes in all regions of Turkey. The contents of these elements in samples were determined by using Atomic Absorption Spectrophotometer method. Preparing sample stage was made by using microwave analyze system in close container.

Based on the results, the elements contents varied among oil types. According to the analysis of variance, the differences among samples were statistically significant. The quality of vegetable oils and margarines is directly related to the concentration of trace elements. Levels of trace elements like Fe, Cu, Mg are known to increase the rate of oil oxidation while other elements such as Cr, Cd, Ni and Pb are very important on account of their toxicity and metabolic role. The obtained these results in the research were compared between the values reported in literatures. Potential sources of element contamination in the vegetable oils and margarines were also discussed.

Keywords: margarine, refined oil, cadmium, copper, iron, lead, nickel

2010, 81 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELERDİZİNİ.....	v
EKLER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER.....	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Araştırma Materyali.....	22
3.2. Yöntem.....	23
3.2.1. Mikrodalga Yaş Yakma Yönteminin Uygulanması.....	24
3.2.2. Element Ölçümlerinin Yapılması.....	25
3.2.3 İstatistiksel değerlendirme.....	25
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	
4.1. Kurşun (Pb) İçerikleri.....	26
4.2. Demir (Fe) İçerikleri.....	31
4.3. Bakır (Cu) İçerikleri.....	36
4.4. Kadmiyum(Cd) İçerikleri.....	41
4.5. Nikel (Ni) İçerikleri.....	45
4.6. Kalsiyum(Ca)İçerikleri.....	49
4.7. Magnezyum(Mg) İçerikleri.....	54
4.8. Sodyum (Na) İçerikleri.....	58
4.9. Çinko (Zn) İçerikleri.....	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
6. KAYNAKLAR.....	69
7. EKLER.....	79
ÖZGEÇMİŞ	
TEŞEKKÜR	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1 Kurşun (Pb) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki değişimi.....	26
Şekil 4.2 Demir (Fe) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi.....	31
Şekil 4.3 Bakır (Cu) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi.....	36
Şekil 4.4 Kadmiyum (Cd) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi.....	41
Şekil 4.5 Nikel (Ni) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi.....	45
Şekil 4.6 Kalsiyum (Ca) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi.....	50
Şekil 4.7 Magnezyum (Mg) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi.....	54
Şekil 4.8 Sodyum (Na) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi.....	58
Şekil 4.9 Çinko (Zn) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Araştırılan elementler için atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazında çalışma koşulları.....	25
Çizelge 4.1 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kurşun (Pb) miktarları varyans analizi sonuçları.....	27
Çizelge 4.2 Margarinlere ait örneklerin kurşun (Pb) miktarları varyans analizi sonuçları.....	27
Çizelge 4.3 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kurşun (Pb) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	28
Çizelge 4.4 Margarinlere ait örneklerin kurşun (Pb) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	29
Çizelge 4.5 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin demir(Fe) miktarları varyans analizi sonuçları.....	32
Çizelge 4.6 Margarinlere ait örneklerin demir (Fe) miktarları varyans analizi sonuçları.....	32
Çizelge 4.7 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin demir (Fe) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	33
Çizelge 4.8 Margarinlere ait örneklerin demir(Fe) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	34
Çizelge 4.9 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin bakır (Cu) miktarları varyans analizi sonuçları.....	37
Çizelge 4.10 Margarinlere ait örneklerin bakır (Cu) miktarları varyans analizi sonuçları.....	37
Çizelge 4.11 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin bakır (Cu) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	38
Tablo 4.12 Margarinlere ait örneklerin bakır (Cu) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	39
Çizelge 4.13 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kadmiyum (Cd) miktarları varyans analizi sonuçları.....	42
Çizelge 4.14 Margarinlere ait örneklerin kadmiyum (Cd) miktarları varyans analizi sonuçları.....	42
Çizelge 4.15 Margarinlere ait örneklerin kadmiyum (Cd) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	43

Çizelge 4.16 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin nikel (Ni) miktarları varyans analizi sonuçları.....	46
Çizelge 4.17 Margarinelere ait örneklerin nikel (Ni) miktarları varyans analizi sonuçları.....	46
Çizelge 4.18 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin nikel (Ni) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	47
Çizelge 4.19 Margarinelere ait örneklerin nikel (Ni) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	48
Çizelge 4.20 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kalsiyum (Ca) miktarları varyans analizi sonuçları.....	50
Çizelge 4.21 Margarinelere ait örneklerin kalsiyum (Ca) miktarları varyans analizi sonuçları.....	51
Çizelge 4.22 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kalsiyum (Ca) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	52
Çizelge 4.23 Margarinelere ait örneklerin kalsiyum (Ca) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	53
Çizelge 4.24 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin magnezyum (Mg) miktarları varyans analizi sonuçları.....	55
Çizelge 4.25 Margarinelere ait örneklerin magnezyum (Mg) miktarları varyans analizi sonuçları.....	55
Çizelge 4.26 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin magnezyum (Mg) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	56
Çizelge 4.27 Margarinelere ait örneklerin magnezyum (Mg) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	57
Çizelge 4.28 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin sodyum (Na) miktarları varyans analizi sonuçları.....	59
Çizelge 4.29 Margarinelere ait örneklerin sodyum (Na) miktarları varyans analizi sonuçları.....	59
Çizelge 4.30 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin sodyum (Na) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	60
Çizelge 4.31 Margarinelere ait örneklerin sodyum (Na) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları	61

Çizelge 4.32 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin çinko (Zn) miktarları varyans analizi sonuçları.....	63
Çizelge 4.33 Margarinelere ait örneklerin çinko (Zn) miktarları varyans analizi sonuçları.....	63
Çizelge 4.34 Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin çinko (Zn) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları.....	64
Çizelge 4.35 Margarinelere ait örneklerin çinko (Zn) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları	65

EKLER DİZİNİ

Ek-1. Rafine ayçiçeği ve rafine mısır yağlarının markalar düzeyinde ortalama olarak bazı element içerikleri (ppm).....	79
Ek-2. Rafine soya, rafine fındık, rafine kanola ve rafine bitkisel sıvı karışım ¹ yağlarının markalar düzeyinde ortalama olarak bazı element içerikleri (ppm).....	80
Ek-3. . Paket ve kase margarinlerinin markalar düzeyinde ortalama olarak bazı element içerikleri (ppm).....	81

1.GİRİŞ

İnsan organizması canlılığın ve yaşamın gerektirdiği işlevleri sürdürebilmesi için, bilinen tüm besin öğelerini yeterli miktarda, dengeli bir karışımda ve sürekli olarak alması gereken, olağanüstü karmaşık bir makinedir (Kayahan 2001). Temel besin maddelerinden olan ve insan beslenmesinde önemli bir yere sahip olan yağlar, insanların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmesi için gerekli olan ana besin maddelerinden birisidir. Yağlarda beslenme zincirinin içinde önemli besin ögesi olarak yer almaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tavsiyesi günlük toplam enerji ihtiyacının % 25-30'unun yağlardan alınmasını gerektirmektedir. Yetişkin bireyin günlük faaliyetlerini sürdürebilmesi için en az 2000 kcal enerjiye ihtiyacı vardır. Bu toplam enerjinin 650–700 kcal'lik kısmını yağlardan sağlaması gerektiği dikkate alınırsa günde yaklaşık 75 g yağ tüketmeye ihtiyaç duymaktadır (Nas ve ark. 2001). Bu miktarın önemli bölümünü bitkisel sıvı yağlar oluşturması gerekmektedir. Günlük alınan toplam yağ miktarının bir bölümü görünür yağ formunda, yemeklik yağlar (tereyağı, margarin ve bitkisel sıvı yağlar), diğer bölümü ise görünmeyen formda, başka bir ifade ile çeşitli gıda maddelerinin içerisinde yer alan yağlar olarak alınmaktadır (Demirci 2005).

Ticari öneme sahip bitkisel yağlar olarak ise hindistan cevizi yağı, palm türevi yağları, pamuk tohumu (çiğit) yağı, yerfıstığı yağı, zeytinyağı, ayçiçek yağı, susam yağı, mısır yağı, aspir yağı, kolza yağı, keten tohumu yağı, soya fasulyesi yağı ve kenevir tohumu yağı sayılabilmektedir. Bu bitkiler dışında daha pek çok bitkiden yağ elde edilmektedir. Bunlar genelde mahallî olarak yetiştirilen, özel amaçlarla üretilen ve/veya herhangi bir bitkinin yan ürünlerinin değerlendirilmesini amaçlayan uygulamalardır (Nas ve ark. 2001).

Ülkemizde hızlı nüfus artışı ve kişi başına artan tüketim sonucu bitkisel yağ tüketimimiz sürekli bir artış göstermektedir. Bununla birlikte, bitkisel yağ tüketimi yıllara göre de değişkenlik göstermektedir. Ülkemizde kişi başına tüketim dünya ortalamasından yüksek olmasına rağmen, gelişmiş ülkelerdeki tüketim değerleri dikkate alındığında yeterli bir tüketim düzeyine ulaşmamaktadır. Bitkisel yağ sektörümüzde, ham yağın en büyük kaynağı ayçiçeği tohumu olduğu gibi, aynı zamanda ham pamuğun işlenmesinde yan ürün olarak ayrılan pamuk çiğidi de önemli bir kaynaktır. Toplam yağlı tohum üretiminde kanola, mısır, soya, aspir ve benzeri ürünlerin miktarları henüz son derece sınırlıdır (Taşan 2006).

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de tüketiciler bitkisel sıvı yağlara doğru tüketim eğilimine girmişlerdir. Bitkisel sıvı yağ satın alma alışkanlıklarına değişik faktörlerle birlikte özellikle ekonomik faktörler etkili olmaktadır. Ayçiçeği yağı tüketim alışkanlığının yüksek olduğu

ülkemizde, diğer bitkisel sıvı yağ çeşitlerine talepte oldukça sınırlı kalmaktadır. Genel kullanım amacıyla tüketicilerin çoğunluğu rafine yağları tercih etmekle beraber, tüketicilerin minimal işlemler uygulanmış ürünlere ilgisi artış göstermektedir. Gelişmiş ülkelerde tüketicilerin bir bölümü özellikle çözücü ekstraksiyon ve rafinasyon işlemlerine maruz kalmış yağları kullanmaktan kaçınmakta olup natürel zeytinyağlarının yanında soğuk presyon yöntemi ile yağlı tohumlardan üretilmiş bitkisel yağların kullanımı son yıllarda hızla artmaktadır. Karakteristik tat, yoğun renk ve özel aromaya sahip soğuk pres yağları tüketicilerin takdirini kazanmaktadır (Matthaus ve Brühl 2003). Buna karşın, rafinasyon işlemlerinde önemli oranda tokoferol kaybı olmasına (Taşan ve Demirci 2005) rağmen, soğuk pres yağlarının rafine yağlara nazaran raf ömrü daha kısa olabilmektedir. Çünkü soğuk pres yağları prooksidatif bileşikleri daha yüksek oranda içerebilmektedir. Soğuk pres yağlar ısıya hassas olup kızartma ve uzun süreli pişirme gibi ısı işlemlere rafine yağlar daha fazla dayanıklılık göstermektedir. Diğer taraftan, rafinasyon uygulamalarında pestisit kalıntılarının, diğer çevresel kontaminantların ve ağır metallerin uzaklaştırılması söz konusu olmaktadır (Brühl 1996).

Ham yağlar yağlı tohumlardan presyon (basınçla) ve çözücü ekstraksiyon gibi farklı esaslara dayalı endüstriyel uygulamalarla üretilmektedir. Preslemede oluşan ısı ve yüksek sıcaklığın yağ ve küspeye zarar vermesi nedeniyle, pres kekindeki yağ içeriğini %5-6'nın aşığına indirmek güçtür (Nas ve ark. 2001). Dolayısıyla genelde yağlı tohumlara ön presyon işlemi uygulandıktan sonra çözücü ekstraksiyon işlemi uygulanmaktadır (Karaali 1981). Böylece yağ işletmelerinin çoğu önpresyon-çözücü ekstraksiyon olarak tanımlanan iki aşamalı yağ çıkartma işlemini uygulamaktadır. Ham yağların insan tüketimine sunulabilmeleri için rafinasyon işlemlerine tabi tutulmaları gerekmektedir. Yağlı maddelerden elde edilen yağlar temel madde olan trigliseridler yanında başka maddelerde içerebilirler ki bunların cinsi ve miktarı yağın cinsine ve elde edilmesine göre değişir ve bunlardan bazıları yemeklik yağlarda istenmezler. Ham yağlarda bulunan bu istenmeyen maddeler çoğu karbonhidrat olan zamksı maddeler, metal iyonları, pigmentler, su, serbest yağ asitleri, fosfatidler, aldehitler, ketonlar, hidrokarbonlar ve uçucu yağlar gibi koku ve tat veren maddeler, yüksek erime noktalı gliseridler ve bazen küflerin meydana getirdiği mikotoksinlerdir. Bu yüzden bitkisel ham yağlar yemeklik yağ ve yağlı besinler, besin maddesi olarak kullanılmadan ve hidrojenizasyon işleminden önce bir temizleme eylemine tutulurlar. Yağları bu istenmeyen maddelerden kurtarma, niteliğini yükseltme işlemlerine arıtma diğer bir ifade ile rafinasyon denilmektedir (Keskin 1981, Haraldson 1983). Bitkisel ham yağların rafinasyonu, geniş anlamda trigliseritlerden yağda çözünmeyen safsızlıkların ayrılmasını ifade etmektedir. Rafinasyonun

amacı, tat, koku, görünüş özellikleri ve raf ömrü iyi olan tam rafine edilmiş yağları yüksek randıman ve düşük maliyetle üretmektir.

Margarin teknolojik olarak, homojen bir karışım oluşturmayan su ve/veya süt fazı ile yağ fazının meydana getirdiği emülsiyondur. Margarinde su fazı sürekli olan yağ fazı içerisinde dağılmış halde bulunur (Nas ve ark. 2001). Margarinlerin yapısında esas olarak su ve yağ fazları yanında değişik amaçlarla kullanılan katkı maddeleri olmak üzere, üç grup madde yer almaktadır. Bunlardan su ve yağ fazları margarinlerin ana bileşenleri olup, üretilen yağın amaç ve niteliklerine bağlı olarak kompozisyonları belirlenmektedir (Kayahan 2001). Yağ fazı, çeşitli sıvı ve katı yağların karışımı olup, margarinin tüketildiği sıcaklıkta margarin için uygun katılığı sağlayabilecek katı yağ oranına sahip olmalıdır. Ayrıca yağ fazı, yağda çözünen vitaminler, esanslar, renk maddeleri ve emülsifiye edici maddeleri ihtiva eder. Su fazı ise fermente edilmiş süt, tuz, koruyucu maddeler ve antioksidantları bünyesinde bulundurur. Margarinler için en önemli kalite faktörleri, kristal yapı, kıvamlılık ve plastiklik gibi fiziksel özelliklerdir. Bu faktörler verilen herhangi bir sıcaklıkta birleşimde bulunan gliseritlerin erime noktalarına toplam katı veya kristal gliserit miktarlarına, bu katı kısımların belirli sıcaklık değerleri arasındaki dağılımlarına ve margarinlerin üretildiği çalışma şartlarına bağlıdır (Nas ve ark. 2001). Margarinler elde edildikleri hammaddeye göre bitkisel margarinler ve hayvansal margarinler olarak tanımlanabilirler. Ülkemizde kahvaltılık ve paket olarak tarif edilen margarin tüketimi sürekli azalma göstermektedir. Günümüzde omega-3 katkılı, zeytinyağı ilaveli ve *trans* içeriği düşürülmüş margarinler satış noktalarında yer almakta olup bu şekilde tüketicinin tercihi etkilenebilmektedir. Diğer taraftan endüstriyel gıda maddelerindeki (kek, bisküvi, milföy, cips, gofret, kraker, kurabiye, şekerleme, mayonez, kızartma, pastacılık gibi çeşitli ürünlerde) tüketim miktarlarının artışı endüstriyel margarinlerin (lipid şorteningler) tüketim artışını doğurmuştur.

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 bulundurabilirler (Akın 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 sebep olmaktadır (Şahan ve Başoğlu 2003). Bu durumun sonucu olarak, insan ve hayvan sağlığı ciddi şekilde tehdit altında kaldığı bilinmektedir. Atmosferde ve çevremizde bulunan ağır metaller zehirli ve birikmiş etkileri nedeniyle en önemli kirleticiler içerisinde yer almaktadır (Vural 1984).

Ağır metaller doğadaki elementler içerisinde özgül ağırlıkları 5g/cm^3 ve üzerindeki elementlerdir (Çepel 1997). Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ile bu örgütlerin ortaklaşa kurmuş oldukları ve dünya standartlarını oluşturmaya yönelik çalışmaların yapıldığı Kodeks Alimentarius Komisyonu (CAC), kirleticiler üzerinde ısrarla durmakta ve bu konuda bir seri çalışmalar yapmaktadır (Saldamlı 1998). Ağır metaller geniş kullanım alanları nedeniyle en çok izlenen ve araştırılan kirleticiler arasında yer almaktadır. Üye ülkelerde ve dünya ticaretiyle ilgilenen diğer ülkelerde gıda ve yem maddelerinde kirlenme düzeylerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Doğal kaynaklar (hava, toprak, su) metaller ile kirlenebilmektedir. Atmosferde bulunan kirleticiler, çeşitli hava hareketleri ve diğer atmosferik olaylarla çok uzak mesafelere taşınmaktadır. Zamanla yeryüzüne çökerek çok geniş kara ve su alanlarının ve dolayısıyla bitkisel ve hayvansal kökenli besinlerin ve su ürünlerinin de kirlenmesine neden olmaktadır. Sulara karışan atık ve artıkların, içerdiği sanayi kaynaklı siyanür, bakır, cıva, kurşun, kadmiyum, arsenik vb. inorganik bileşikler, tarımsal uygulamalardan kaynaklanan kimyasal gübre artıkları, pestisit artıkları, deterjanlar doğal parçalanmaya dayanıklı maddelerdir (Şanlı 1984; Baysal 1989). Toprakların ağır metallerle kirlenmesi, ağır metal içeren kayaçların çeşitli nedenlerle çözünerek su ve toprak ortamına taşınmasıyla da olabilmektedir (Vanlı ve Yazgan 2008).

Tüm lipit ve yağlı gıda maddeleri iz miktarlarda çeşitli mineraller içermektedir. Bu maddeler doğal orijinli olabildiği gibi üretim sırasında da ürüne geçebilmektedir. Üretildiği toprak, kullanılan gübre, sulama suyu, rafinasyondaki ağartma ve işleme ekipmanının korozyonu gibi çeşitli nedenlerle yağa bulaşma olabilmektedir (Alpaslan ve ark. 2001). Ağır metaller gıda zinciri olarak tanımlanan olay sonucunda zincirin üst halkasını oluşturan insan vücuduna ulaşmaktadır. Kurşun, kadmiyum, cıva, arsenik vb. ağır metaller insan vücudunda belirli limitlere geldiğinde birçok problemlere ve hatta zehirlenmelere neden olmaktadır. Ağır metallerin vücuda alınmaları çevredeki konsantrasyonları ile paralellik göstermektedir (Şahan ve Başoğlu 2003, Üstbaş 2009).

Kaliteli bir son ürün elde etmek için her ne kadar proses süreç koşulları önemli ise de aynı zamanda hammaddenin ve son ürünün bileşimi de gerek nitelik ve gerekse insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. Bitkisel yağların kalitesi ve stabilitesi iz elementlerin çeşit ve

düzeyleri ile doğrudan ilgili olmaktadır. Çünkü bazı iz metaller (demir ve bakır gibi elementler) yağlarda oksidasyonun artışına neden olmaktadır. Diğer bazı iz metallerde toksik özellikleri ve metabolik rolleri nedeniyle önem arz etmektedirler. Bu çalışmada, ülkemizde üretilen ve tüketime sunulan çeşitli rafine bitkisel sıvı yağlarda ve kahvaltılık (paket/kâse) margarinlerde çevresel kontaminasyonun önemli bir belirteci olan bazı ağır metallerin ve bazı önemli minerallerin düzeylerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER

Son yıllarda teknoloji ve sanayinin hızla gelişmesi, çevre sorunlarının da artmasına sebep olmuştur. Plansız endüstrileşme ve sağlıksız kentleşme, nükleer denemeler, verimi artırmak amacıyla tarımda kimyasal maddelerin (pestisit) bilinçsiz kullanılmasıyla birlikte, gerekli çevresel önlemler alınmadan ve arıtma tesisleri kurulmadan yoğun üretime geçen sanayi tesisleri çevre kirliliğini tehlikeli boyutlara çıkarmıştır. Tarımda diğer zararlıların olumsuz etkilerinden korunmak ve kaliteyi kontrol altına almak amacıyla pestisitler yoğun olarak kullanılmaktadır. Bitkinin direkt yolla veya toprakta kalan pestisiti kendi bünyesine alması ve bu bitkilerin insan gıdası veya hayvan yemi olarak kullanılması sonucunda pestisitler insanların gıda zincirine girmiştir (Yücel 2001).

Şabudak ve ark. (2008) çalışmalarında, çevresel döngüden dolayı atmosferden ve endüstriyel kirlilikten toprağa yığılan iz elementlerin ekosistemi yakından etkilediğini belirtmişlerdir. Bu elementlerin toprakta birikebildiğini, bitkilerde toplanabildiğini ya da yer altı sularına sızabildiğini ve bitkilerde biriktiklerinde gıda zincirine ulaşabileceğini ve insan hayatı için zararlı olabileceğini bildirmişlerdir. Söz konusu araştırmacılar, toprak ve bitki sistemleri arasındaki ilişkiyi gözlemlemek için örneğin Tekirdağ Çorlu bölgesinden toprak ve bitki numunelerini incelemişlerdir. Bitkilerde Cu miktarları normal seviyelerde bulunmuştur.

Günümüzde katı ve sıvı yağlarda ağır metal bulgularına ilgi giderek artmıştır. Prosesde kullanılan metal ekipmanlar, topraktan ve gübrelemeden gelen metal bulguları en temel sebepler olarak gözlenmiştir. Doğal olarak katı ve sıvı yağlar bileşimlerinde ağır metal iyonları olan Fe, Cu, Zn, Cd, Mn, Cr, Ni gibi metalleri eser miktarda içermektedir. Yağın işlenmesi ve taşınması sırasında kullanılan alet ve ekipmanlardan da bulaşma olabileceği bildirilmektedir (Abdel Rahman 1984; Nergiz 1991). Robert ve ark. (1975) koroner kalp hastalıklarında ölüm oranlarının, alınan yağlarla ve plazma kan kolesterolü ile ilişkili olduğunu, fareler üzerinde yapılan çalışmaların plazmadaki kolesterol miktarının kandaki çinko/bakır oranındaki artışa bağlı olarak artabildiğini kaydetmektedir.

Ağır metaller kalp ve damar hastalıklarının görülmesinde ve kan oluşum sistemlerinin bozulmasında da rol oynayabildikleri gibi, bunların kanser, anemi, zehirlenme ve erken ölüm gibi olaylara da neden oldukları belirtilmektedir (Işık ve ark. 1996; Kılıçel ve ark. 2000). Ayrıca bu metaller, proteinlerin fonksiyonel gruplarına bağlanarak birçok reaksiyonu olumsuz yönde etkileyebilir, farklı yollardaki enzimatik aktivitelerde rol alabilir, metabolizmaya ve ATP sentezine etki edebilirler (Viarengo 1985). Özellikle kurşun ve kadmiyum varlığının,

zehirli olmaları dolayısıyla gıda zincirinin kontaminasyonu için önemli olduğu vurgulanmıştır. Kurşun ve kadmiyum akut ve kronik zehirlenmelere; böbrekler, kalp, akciğerler, vasküler ve bağışıklık sistemi üzerinde yan etkilere, daha fazla alımının ise kromozom anomalileri, kanser ve doğum zararlarına sebebiyet verdiği bildirilmiştir (Heyes 1997).

Maywald ve Weigel (1997) çalışmalarında, iz metallerin toprak yoluyla yer altı sularına ya da tarımsal ürünleri de kapsayan bitkilere taşınabileceğini ve gıda zinciri boyunca insanlar için riskli olabileceklerini bildirmişlerdir. Çok çeşitli kullanım alanları olan Cu, çevreye endüstri tozları, fungusitler, maden zenginleştirme ve atık sular ile bırakılmaktadır. Tarımsal amaçlarla $CuSO_4$ fungusid olarak kullanılmaktadır. Cu katkılı yemlerle beslenen hayvanların gübrelerinin toprağa verilmesi de Cu birikimine yol açar (Haktanır ve Arcak 1998). Birçok biyolojik sistem için bakır hayati ve toksik olarak bilinmektedir. Mineralizasyon yoluyla topraktan mahsule ve daha sonra da gıda maddelerine girebilir. Ayrıca gıda işleme proseslerinden ve çevresel kontaminasyondan ve bazı ülkelerde bakır kaynaklı pestisitlerin kullanılması gibi tarım uygulamalarından dolayı gıda maddelerinde bulunabilir (Onianwa ve ark. 2001, Koç ve ark. 2008). Başka bir çalışmada Iskander (1993) , yenilebilir sıvı yağlar ve margarinlerde 17 elementin içeriğini araştırmıştır. Co, Fe, K, Na ve Zn elementleri tüm yağ numunelerinde bulunmuştur. Bu elementlerin konsantrasyon aralıkları bitkisel sıvı yağlarda (badem yağı, ayçiçek yağı, fıstık yağı, susam yağı, ketentohumu yağı, soya yağı, mısır yağı ve zeytin yağı) şu şekilde bulunmuştur: Co: 0,016-0,053 ppm, Fe: 4,45-19,1 ppm, K: 5,93- 47,2 ppm, Na: 2,44- 12,9 ppm ve Zn: 0,48- 1,54 ppm. Aynı elementlerin margarinlerde elde edilen sonuçları ise şöyledir: Co: 0,09-0,012 ppm, Fe: 4,53- 10,6 ppm, K: 58,3-1140 ppm, Na:13,2-9870 ppm, Zn: 0,38- 0,47 ppm.

Schultz ve ark. (1962), yağların genellikle iz miktarda ağır metal içerdiklerini belirtmişlerdir. İz metaller ya çamurlu tohum meyveden yağa doğal yolla, ya da hammaddenin işlenmesi sırasında metalik ekipmandan veya depolama, taşıma aşamasında kullanılan kaplardan kontaminasyon sonucu yağa geçerler. Yağların bozulması olayında iz metaller, serbest radikallerin oranını artırarak zincir reaksiyonların hızlanmasına ve indüksiyon periyodunu kısaltarak oksidasyonun artmasına neden olurlar.

Ağır metallerin, özellikle iki ve üç değerlikli olanlarının çok düşük miktarda bile yağların bozulmasını hızlandırarak istenmeyen tad ve kokuların oluşmasına yol açtıkları, dayanma süresini etkiledikleri bilinmektedir (Nergiz ve Ünal 1986). Bitkisel yağ tüketiminde önemli bir yer tutan margarinlerin “flavor stability” olarak ifade edilen özelliğine ışık ve sıcaklığın yanında, içerdiği metallerin etkisinin de büyük önemi bulunmaktadır. Mertens ve ark. (1971)

0,1mg/kg bakır metalinin margarinlerde hızlı bir tat bozulmasına yol açtığını, tat stabilitesinin iyi bir şekilde kalabilmesi için maksimum bakır miktarının 0,02 mg/kg'ı geçmemesini tavsiye etmektedir. Araştırmada margarin örneklerindeki demir miktarının 0,3-1,0 mg/kg, bakır miktarının ise 0,02-0,07 mg/kg arasında değiştiği kaydedilmektedir. Bakır metali, 30 µg/kg gibi seviyelerde dahi depolama süresini azaltmakta, tat ve koku stabilitesini etkilemektedir (List ve ark.1971; Nergiz ve Ünal 1986).

Geleneksel hazırlık ve proses teknikleri metal konsantrasyonları üzerinde etki yapsa da bazı durumlarda yıkama işlemleri metalin azalması yönünde tesir edebilmektedir (Morgan 1999). Pb elementi için, kimyasal işlem gören üründe, doğal yolla işlenen ürüne göre daha fazla kurşun bulunma ihtimali vardır (Ziena ve ark. 1997). Bu durum, Californiya ve İspanyol tipi zeytinlerde Pb konsantrasyonunu açıklayabilir (Yasemin ve ark. 2006). Zeytin tüketiminin ülkemizde, diğer birçok ülkeden daha fazla olduğu belirtilmiş (IOOC 2005) ve bu nedenle metal birikimlerinin bu üründe oldukça önemli olduğuna dikkat çekilmiştir. Günlük tüketimde, yetişkin yaşamında 15-45 gr zeytin tüketilmesinin gerektiği göz önüne alındığında, vücuda alınan toksik metal seviyesi, zeytin temel alındığında önemsiz bulunmuştur. Elde edilen değerler de zaten güvenlik limitlerinin oldukça altında bulunmuştur. Bu çalışmada önemle vurgulanan nokta, proses metotlarına olduğu kadar toprak kompozisyonuna da vurgu yapmanın gerekli olduğudur. Kurşun elementi, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliğini taşımaktadır. Atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik oluşturan en önemli ağır metaldir. Birçok kaynağın yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler, tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyenin üstünde kurşun bulundurabilmektedir. Ayrıca sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilmektedir (Baykara 2003, Güven ve ark. 2004).

Baruffaldi ve ark. (1972), bitkisel yağların oksidatif dayanıklılıklarının ekstraksiyon metotları ile ilişkilerini inceledikleri bir araştırmada, paslanmaz çelikten yapılmış alet ve ekipmanlarla preslenerek ayçiçeği tohumundan elde edilen ham yağlarda 0,399 mg/100g demir içeriği belirlemişlerdir. Normal özellikteki alet ve ekipmanlar kullanılarak elde edilen ham yağlarda ise 0,501 mg/100g olarak belirlenmişlerdir.

Smouse (1994) yağlardaki demir ve bakır içeriklerinin sırası ile 0,1 ve 0,02 ppm'in altında olduğunda yağ stabilitesinin en iyi olduğunu tespit etmiştir. Karaali (1981) çalışmasında, ayçiçeği yağının rafinasyonu sırasında demir miktarında azalmalar olduğunu, buna karşın metal ekipmandan bulaşan demirin yağdan tamamen uzaklaştırılmasının mümkün olmadığını

ifade etmiştir. Peredi ve Balogh (1981) çalışmalarında fosfolipitlerin 9-450 mg Fe/kg demir bağladıklarını tespit etmişlerdir. Wiedermann (1981) ise çalışmasında fosfolipitlerle metallerin kompleks oluşturduklarını bildirmiştir. Prevot ve ark. (1977) çalışmalarında, rafinasyon işlemi sonunda ham bitkisel yağların demir ve bakır içeriklerinde önemli miktarda azalmalar meydana geldiğini, degumming işleminin yağın metal miktarındaki azalmalarda daha etkili olduğunu ancak rafinasyon kademelerinde metallerin tamamen uzaklaştırılmadığını bildirmektedirler. Araştırmacılar çalışmalarında, ham ayçiçeği yağında 2 ppm, degumming ve nötralizasyon sonrasında 0,02-0,05 ppm, ağartma sonrasında 0,2 ppm, vinterezasyon sonrasında 0,04 ppm demir belirlemiştir.

Vioque ve ark. (1965) tarafından yapılan çalışmada, özel olarak katyon değiştirici reçinelerle doldurulmuş kolonlardan ham ve degumming işlemine tabi tutulmuş soya yağları geçirildiğinde metallerin tamamen giderilemediği tespit edilmiştir.

Sullivan (1980), Kanada ham ayçiçeği yağlarında fosfor 21-237 ppm; kalsiyum 9-77 ppm; magnezyum 6-66 ppm; demir 1-22 ppm; su ile degumming işlemi uygulanmış yağlarda fosfor 14-55 ppm; kalsiyum 8-48 ppm; magnezyum 4-1 ppm; demir 1-10 ppm oranlarında bulunduğunu açıklamıştır. Burada belli oranlarda su ile degumming işlemi sonrasında azalmalar olduğu gözlenmektedir.

Rafine sıvı yağlardan 14 adet numune üzerinde Cu, Fe, Mn, Co, Cr, Pb, Cd, Ni ve Zn analizlerinin yapıldığı bir çalışmada (Pehlivan ve ark. 2008) yağ çeşitlerine göre en yüksek olan değerler şu şekilde sonuçlanmıştır; badem yağı içerisinde Cu miktarı 0,0850 ppm, mısır yağı içerisinde demir 0,0352 ppm, soya yağı içerisindeki manganez 0,0220 ppm, ayçiçek yağı ve badem yağı içerisindeki kobalt 0,004 ppm, badem yağı içindeki krom 0,001 ppm, zeytinyağı içindeki kurşun 0,0074 ppm, ayçiçek yağı içerisindeki kadmiyum 0,0045 ppm, badem yağı içindeki nikel 0,0254 ppm ve yine bademyağı içindeki çinko 0,2870 ppm olarak elde edilmiştir. Kanola yağlarında element miktarlarının tespit edildiği bir çalışmada Garrido (1994) fosfor, demir, kalsiyum, sülfür, çinko ve kurşun üzerine tetkikler yapılmıştır. Elde edilen değerlere baktığımızda örneğin, 1190 ppm olan fosfor miktarı, su ile degumming işlemi sonrasında 222 ppm, fosforik asitle degumming işlemi sonrasında ise 117,2 ppm; ağartma işlemi sonrasında su ile degumming işleminin ardından ise 0,21 ppm değerine gerilemiştir. Demire baktığımızda hamyağda 3,52 ppm olan değer su ile degumming sonrasında 1,32 ppm'e, fosforik asitle degumming sonrasında ise 0,63 ppm'e, ağartma sonrası su ile degumming işlemi sonrasında ise 0,23 ppm'e gerilemiştir. Aynı çalışmada kalsiyum sonuçları ise şöyle bir azalma göstermiştir: Ham yağ aşamasında 296 ppm ölçülmüşken, su ile degumming işlemi sonrasında 169 ppm, fosforik asitle degumming işlemi sonrasında ise 34,8

ppm olarak ölçülmüş, ağartma sonrası su ile degumming işlemi sonrasında ise 5,6 ppm'e gerilemiştir. Çinkoda ise çok fazla dikkate değer boyutta düşüş gözlenmemiştir. Hamyağda 2,4 ppm olarak ölçülen değer, su ile degumming işlemi sonrasında 2,1 ppm olarak ölçülmüştür. Kurşunda hamyağ aşamasında 0,24 ppm değeri sonraki aşamalarda tespit edilememiş olup, ağartma ve deodorizasyon sonrası uygulanan, su ile degumming işlemi sonrasında 0,07 ppm olarak tespit edilmiştir.

Segers (1983), degumming işlemi uygulanmamış ekstrakte soya yağında fosfor, kalsiyum, magnezyum, demir miktarlarını (ppm) sırayla 636, 50, 62, 3 olarak belirlemiştir.

Young (1983), rafinasyon işlemleri ile hamyağda bulunan 0,2 ppm bakır; 2 ppm demir miktarları deodorizasyon çıkışı yağa kadar bakır miktarı 0,02 ppm'e, demir ise 0,1 ppm'e düştüğünü bildirmiştir.

Yoon ve Min (1986) ile Jung ve ark. (1989) yağ kalitesini korumak için çok önemli olan oksidatif stabilitenin yağlarda bulunan fosfolipitler, tokoferoller, yağ asitleri ve iz metaller gibi minör bileşiklerden çok etkilendiğini bildirmişlerdir.

Martin- Polvillo ve ark. (1994) ile Carlosena ve ark.(1999) yaptıkları çalışmalarda belirttiklerine göre metaller, ağartma, hidrojenasyon, rafinasyon ve deodorizasyon aşamaları sırasında ortaya çıkabilirler ya da metal proses ekipmanlarından kontamine olabilirler ve yağ içerisinde asılıp kalabilirler.

Bitkisel yağlarda rafinasyon sırasında demir ve bakır niceliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelendiği bir çalışmada (Ünal ve ark. 1989) çığıt yağı, soya yağı ve zeytinyağı işleyen işletmelerden alınan numunelerin, rafinasyonun çeşitli aşamalarında demir ve bakır derişimindeki değışimleri incelemişler ve şu sonuçları elde etmişlerdir; ham yağların rafinasyon sırasında yağın bileşimindeki diğere bazı bileşenlerle birlikte metal içeriğinde de değışmeler olduğu bildirilmektedir. A fabrikasından alınan iki farklı çığıt yağı sonuçlarına rafinasyon aşamalarında baktığımızda presyondan sonra demir değerlerinin 1. numunede 11,422 ppm ve 2. Numunede ise 7,465 ppm olduğu görülmüştür. Ekstraksiyondan sonra incelendiğinde yine sıra ile 6,975 ppm ve 6,516 ppm değerleri bulunmuştur. Nötralizasyondan sonra bakıldığında ise 1,655 ppm ve 1,622 ppm bulunmuştur. Burada ilk numunede %82 azalma, ikincide ise %76,8 azalma görülmektedir. Son ürün aşamasında incelendiğinde 1. numunede 1,521 ppm ve 2. numunede 1,334 ppm değerleri elde edilmiştir. Toplam azalmaya bakıldığında ilk numunede %83,4; ikinci numunede ise %80,9'luk bir azalma söz konusu olmuştur. B fabrikasından alınan çığıt yağı örneklerinde ise presyondan sonra 9,127 ppm olan değer aşama aşama düşerek; ekstraksiyon sonrasında 7,325 ppm; degumming sonrasında 5,026 ppm; nötralizasyon sonrasında 2,833 ppm; deodorizasyon

sonrası ise 1,233 ppm değeri elde edilmiş; proses başlangıcından itibaren demir miktarındaki toplam azalma %85 olarak gerçekleşmiştir. Soya yağı işleyen başka bir firmanın yağı da ham yağ aşamasından başlanarak incelenmiş ve demir miktarında % 83,5`luk bir azalma görülmüştür. Genel olarak demir miktarındaki azalmanın degumming aşamasında, diğer aşamalara göre daha çok olduğu görülmüştür.

Nergiz ve Ünal (1990) , farklı tip zeytinyağı ekstraksiyon sistemlerinin, zeytinyağının demir ve bakır içeriğine etkisini araştırmışlardır. Demir açısından eski sistemlerle (klasik ve süper pres), yeni sistemler (sürekli dekantasyon, sinolea) arasındaki fark istatistikî olarak önemli bulunmuştur.

Kamyshin ve Derevyanko (1971) ayçiçeği yağının rafinasyonu müddetince P, K, Na, Ca, Mg ve Fe miktarlarındaki değişimleri incelemişler ve bu elementlerin miktarlarındaki büyük değişimleri yıkamada kullanılan suyun kalitesinin de etkilediğini tespit etmişlerdir.

Anonim (1973) yağdaki serbest yağ asitleri miktarları ile alet ve ekipmandan geçen demir miktarı arasında bir orantı olduğu, serbest asitlik arttıkça yağa metalik ekipmandan geçen demir miktarında artma olduğu bildirilmektedir.

Thomas (1976) soya yağının içermiş olduğu toksik iz elementlerin kimyasal rafinasyon süresince miktarlarındaki değişimleri araştırmış, arsenik, kurşun, kadmiyum, civa, miktarlarının ppm cinsinden sırasıyla ham soya yağında 0,02 -0,06- 0,005-0,01; nötralizasyon aşaması çıkışı yağda 0,02-0,04-0,003-0,01; % 1 ağartma toprağı kullanılarak ağartılmış yağda 0,01-0,004`ten az-0,005-0,03; deodorizasyon aşaması çıkışı yağda 0,01`den az; 0,04-0,004-0,01`den az olarak belirlemiştir.

List ve ark. (1977), beş ayrı bölgeden üretim aşamasında aldıkları ekstraksiyon çıkışı soya yağında 580-867 ppm fosfor, 0,4-2,1 ppm demir, su ile degumming işlemine tabi tutulmuş yağlarda ise 12-167 ppm fosfor, 0,19-0,95 ppm demir belirlediklerini, su ile degumming işlemiyle fosfor miktarında %75,8-98,4; demir miktarında %12,8-66,4 arasında azalmalar olduğunu bildirmektedirler.

Yenilebilir yağlarda K, Ca, Na, Mg, Cu, Zn ve Fe analizlerinin yapıldığı (Garrido ve ark. 1993) bir çalışmada (İspanya), asit indisleri ve peroksit indislerini de tespit edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında Dünya Sağlık Örgütünün limitlerinden Cu ve Fe için sırayla; %18,3 ve %2,8 oranında daha yüksek değerler elde edilmiştir. Fakat bu iki metal için İspanya otoritelerinin verdiği limitlerin aşılması söz konusu olmamıştır. Asidite ve peroksit değerlerinde ise ülke limitlerinin (İspanya) sırayla %17 ve %21 oranında aşıldığı bulgusu elde edilmiştir. Zeytinyağı için, diğer yağlara göre elde edilen değerlerde yükseklik gözlenmiştir (diğer analiz numuneleri ile kıyaslandığında ve İspanya otorite limitlerine göre). Sodyum-

potasyum arasında ve kalsiyum-magnezyum arasında tüm yağ analiz çalışmalarında kuvvetli bir ilişki olduğu anlaşılmıştır. Asidite indeksi ile demir konsantrasyonu arasında ve asidite ile peroksit indisi arasında da kuvvetli bir ilişki olduğu elde edilen bulgular arasındadır (Garrido ve ark.1993).

Carlosena ve ark. (1999)`da yaptıkları çalışmada trafiğin yoğun olduğu bölge civarlarında toprak ve bitkiler üzerinde yoğunlaşmışlardır. Bu çalışmada insanların bitkiler kanalıyla bünyelerine aldıkları ağır metal varlığına vurgu yapılmış ve bu ürünlerin yetiştirildiği topraklarda Pb, Cd ve Cu varlığının önemine dikkat çekilmiştir. Tarımsal şartlar ve farklı trafik yoğunluklu bölgeler, bitkilerden elde edilen çevresel kirlilik emarelerini destekler nitelikteki fonksiyonlardır.

Sütlerde ağır metal kirlilik düzeyi ve bazı mineral madde içerikleri ile ilgili yapılan bir çalışmada (Özrenk ve Akyüz 2003), trafiğin yoğun olduğu ilçelerdeki değerler, kırsalda elde edilen değerlerden yüksek bulunmuştur. Örneğin Edremit (Van) ilçesinde bulunan değerlerin en yüksek seviyede olması, ilçede bulunan çimento fabrikası faaliyetleri ve zaman zaman gerçekleşen asit yağmurlarıyla ilişkilendirilmiştir. Çünkü bilindiği gibi biyolojik ekosistemde bazı element değerleri asit yağmurlarıyla oldukça artmaktadır. Toprak asitliğinin artması ile çözünebilir demir miktarının arttığı ve bunun da, bitkilerin çoğuna kuvvetli zehir etkisi yaptığı bilinmektedir. Bunun yanında ilçe civarında bulunan ve içme, sulama amaçlı kullanılan suların da demir ve çinko mineral seviyesini artırdığı tahmin edilmektedir. Demir minerali açısından kırsaldaki en yüksek değerler incelendiğinde Çaldıran, Başkale ilçeleri ilk sıralarda yer almaktadır. Bu durum, belirlenen ilçelerdeki demir rezervi, civardaki maden suyu kaynakları ve kaplıcaların varlığı ile açıklanabilir.

Zeiner ve ark. (2005) çalışmalarında, bakır ve demirin yağlara proses ekipmanlarından bulaşan potansiyel kontaminantlar olduğunu bildirmişlerdir. Ajayi ve ark. (2006) çalışmalarında, yenilebilir yağlarda bakır içeriğini 2,10–3,10 mg/100g olarak tespit etmişlerdir. Yenilebilir yağlarda metaller çeşitli faktörler nedeni ile bulunabilir: metaller yağlar içerisine topraktan ya da gıda işleme ekipmanlarından bulaşmış olabilir (Benincasa ve ark. 2007, Jamali ve ark. 2008). Rafinasyonun çeşitli aşamalarında, örneğin presyon sonrasında 1. ve 2. numunede 0,425 ppm ve 0,374 ppm değerleri bulunmuşken, ekstraksiyon sonrası 0,25 ve 0,215 ppm değerleri bulunmuştur. Nötralizasyondan sonra değerler 0,087 ve 0,075 ppm olarak tespit edilmiştir. Mamul aşamasında ise bu değerler, iki numunede de 0,075 ppm olarak elde edilmiştir. Azalmalar ilkinde %77,8 ve ikincisinde 74,53 tür. Aynı çalışmada soya yağı ile yapılan analizlerde ise yine bakır için başlangıçta 0,125 ppm olan değer, prosesin son aşamasında 0,055 ppm olarak elde edilmiş ve azalma % 56 olarak bulunmuştur.

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Gıda Maddelerindeki Belirli Bulaşanların Maksimum Miktarlarının Belirlenmesi Hakkındaki 2008/26 Tebliğ (Anonim 2008) demir elementine, sızma ve ham bitkisel yağlarda 5 mg/kg, yenilebilir katı ve rafine yağlarda 1,5 mg/kg düzeylerinde sınırlama getirmiştir. Bakır elementine ise sızma ve ham bitkisel yağlar için 0,4 mg/kg düzeyinde sınırlama getirmiştir.

La Pera ve ark. (2002), bitkisel yağlarda metal varlığının birçok faktöre dayanmakta olduğunu açıklamışlardır. Bunların topraktan, gübrelerden ya da ekili alanın yanında bulunan endüstriyel alandan ya da otoyollardan kaynaklanabildiği ve yağ içerisine yerleşebildiği ifade edilmektedir.

Bitkisel yemeklik yağlarda düşük düzeylerdeki metal kontaminasyonlarının dahi yağların stabilitelerinde ciddi bozulma etkisine sahip olduğuna dikkat çekilmektedir (Evans ve ark. 1951). Diğer taraftan ise, yağlardaki bozulmalara etkilerinin değerlendirilmesinde metal çeşitliliğinin ve içeriklerinin tam olarak belirlenmesi çok önemlidir (Ooms ve Vanpee 1983). Fedeli (1968) yağlarda bulunabilen ağır metallerin raf ömrü ve aroma gibi özellikleri katalizledikleri oksidasyon reaksiyonlarıyla etkilediklerini ifade etmektedir. Lundberk ve Jarvi (1968), katı ve sıvı yağlarda iz elementlerden özellikle demir ve bakırın ransiditenin ilerlemesine ve doymamış yağ asitleri içeren yağlarda ise oksidasyonu katalize ettiklerini bildirmektedir. Metaller yağların bozunmasında prooksidan etki yaparak otooksidasyonun başlamasında önemli rol oynarlar. Bazı metallerin yağlarda yükseltgenerek; ısı, ışık, nem gibi bozulmayı katalize ettiği bilinmektedir. Özellikle bakır ve demir tuzları bu bozulma üzerinde etkilidir. Pozitif katalizör ve peroksidan olması nedeniyle bu elementlerin besin maddelerine karışması istenmemektedir (Nergiz ve Ünal 1986; Keskin 1981). İtalya'da 16 ticari margarin örneğinde nikel miktarını, atomik absorpsiyonla araştıran D'Arrigo (1979), nikel miktarlarının 0,2-1,94 mg/kg arasında değiştiğini belirtmektedir. Başka bir araştırmada 15 Polonya margarinindeki nikel miktarlarının 0,04-0,82 mg/kg arasında olduğu belirtilmektedir. Bitkisel sıvı yağlarda nikel elementi mısır, soya, ayçiçeğinde doğal olarak bulunmakta ve miktarı 0,021 ppm'den az düzeydedir (Calapaj ve ark. 1988). Diğer yandan katalizör kullanılan yağ üretim işlemlerinde yeni metalik kontaminasyonlar ortaya çıkmaktadır (Abdel-Rahman 1984). Hidrojenasyondan sonra hidrojene yağlar yaklaşık 0,1-0,2 ppm kadar nikel elementi içermektedir (Nergiz ve Ünal 1986). Abdel-Rahman (1984) çalışmasında hidrojenasyondan önce nikel içermeyen pamuk çekirdeği yağlarında hidrojenasyondan sonra 0,8 ppm düzeyinde nikel belirlemiştir. Hidrojene yağlardaki nikel, hidrojenasyonda kullanılan nikel katalizörlerden kaynaklanmaktadır (Alpaslan 1997). Ülkemizde margarine işlenmek üzere, sertleştirilmiş yağ üretimi sırasında ve işletmelerin tamamında Ni'li katalizörler

kullanılmaktadır (Kayahan ve Tekin 1994; Taşan 2000). Vücut için elzem olmayan ve normalde vücutta bulunmaması gereken elementler belli limitler üzerinde vücut veya gıdada yer alması durumunda toksik etkili olmaktadır. Bu elementlerden biri de nikel elementidir (Concon 1988). Ham ayçiçeği yağlarında doğal olarak bakır, demir, manganez ve nikel elementleri bulunabileceğini ifade eden List ve ark.(1972), bu elementleri sağlık açısından zarar verme derecelerine göre $Cu > Fe > Mn > Ni$ şeklinde sıralamıştır. Nikel, insan sağlığına zararlı katyonlar sınıfına girdiğine göre hidrojenasyon işleminde kullanılan Ni`li katalizörlerin geri kazanılmasına özen gösterilmesi çok büyük önem arz etmektedir (Taşan 2000). Kahvaltılık margarinlerdeki nikel miktarlarının 0,065-0,5 ppm arasında değiştiği Nergiz (1991) tarafından ifade edilmektedir. 16 değişik markalı kahvaltılık margarinlerden (paket ve kase) rastgele üç tekerrürlü olmak üzere toplam 48 adet numune ile yapılan bir çalışmada (Taşan 2000), margarinlerin nikel miktarları değişim aralığı 0,01-1,22 ppm olarak elde edilmiştir. Margarin markalarına ait nikel miktarları ortalamaları ise 0,01-0,45ppm arasında değişmektedir (Taşan 2000). Margarinlerdeki nikel elementinin çok az bir kısmının yağ fazını oluşturan yağlarda doğal olarak bulunabilecek nikel elementinden de ileri gelebileceği söylenebilir. Bu çalışmada belirlenen bazı nikel miktarları bitkisel sıvı yağlarda doğal olarak bulunabilecek nikel miktarlarıyla aynı düzeyde görülmüştür. Bu çalışma sonucunda hidrojenize yağ üretiminde kullanılan Ni`li katalizörlerin geri alımına bazı firmaların özen göstermediği ve buna bağlı olarak; margarinlerin yağ fazında nikel içeriği yüksek olan hidrojenize yağların kullanılmasıyla, ülkemiz margarinlerinin nikel miktarlarının diğer ülkelerdeki literatür değerlerinden yüksek olduğu söylenebilir (Taşan 2000). D`Arrigo (1979)`un 0,22-1,94 ppm arasında; Lee ve ark. (1986)`nın 0-5 ppm arasında nikel varlığını belirledikleri göz önüne alınırsa, nikel elementinin genel olarak bu değerlerin altında kaldığı görülmektedir. Ancak Fransız margarinlerinde 0,06 ppm, İspanyol margarinlerinde 0,3 ppm nikel bulunduğunu bildiren Kohiyama ve ark. (1993)`nın değerlerinden yüksektir. Bu farklılıkların, margarinlerin üretiminde hidrojenize yağlar kullanıldığı göz önüne alınırsa, nikel elementinin genel olarak hidrojenasyonda kullanılan katalizörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Taşan 2000). Nergiz (1991) ile Nas ve ark. (1998), hidrojenize edilmiş ve filtrelerden geçirilmiş yağlarda çözünmüş veya dağılmış olarak 10 ppm kadar nikel elementi bulunabileceğini ve ağartma işleminden sonra bu miktarın 0,1 ppm seviyesine düşürüldüğünü ifade etmektedir. Nergiz (1999) çalışmasında, B fabrikasından ağartma çıkışında alınan kısmi hidrojene edilmiş yağlardan nikel miktarları pamuk yağında 0,02 -0,04 ppm, soya yağında 0,01-0,03 ppm ve ayçiçeği yağında 0,01-0,02 ppm olarak bulunmuş olup bu sonuçlar literatür sınırlarının en alt limitlerini oluşturmaktadır. A fabrikasından yine aynı aşamadan alınan

kısmi hidrojene edilmiş yağlardan pamuk yağında 5,33-6,30 ppm, soya yağında 4,40-4,63 ppm ve ayçiçeği yağında 5,38-5,61 ppm arasında nikelin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerin ise literatür verilerinin çok çok üstünde bulunduğundan dolayı firma yetkilileri uyarılmıştır. Nikel WHO`ya göre insan sağlığına zararlı katyonlar sınıfına girmektedir.

Yağın stabilitesinin ve tokoferol içeriğinin ham yağın demir içeriğine oldukça bağlı olduğu, bu nedenle demir konsantrasyonunun mümkün olduğu kadar düşük olması gerektiği ve yağdaki demirin çoğunlukla kullanılan ekipmandan geldiği Stage (1985)'in çalışmasında belirtilmektedir.

Pehlivan ve ark. (2008) çalışmalarında, metal iyonlarının (Cu, Fe, Mn, Co, Cr, Pb, Cd, Ni ve Zn) iz miktarlarının yenilebilir yağların oksidatif stabilitesine ters etki yaptığını bildirmişlerdir. Bakır ve demir gibi geçiş metalleri hidroperoksitlerin bozulmasını katalize etmektedir ve istenmeyen maddelerin hızlı formasyonuna yol açmaktadır. Araştırmacılar rafine ayçiçeği yağlarında Cu miktarını ortalama 0,01652 mg/kg, Fe miktarını ortalama 0,00918 mg/kg tespit etmişlerdir. Zeytinyağı, çiğit, soya yağı işleyen değişik fabrikalardan rafinasyon işlemlerinin başlangıçlarından ve değişik aşamalarından alınan yağ örneklerinde demir ve bakır elementlerini inceleyen Ünal ve ark. (1982)'nin çalışmalarında rafinasyon işlemi sonunda demir ve bakır içeriklerinde büyük miktarda azalmalar olduğunu, en çok azalmanın ise degumming ve nötralizasyon aşamalarında meydana geldiği ifade edilmektedir. Cruz ve ark. (2001)'de Güney İspanya`da yaptıkları çalışmada ayçiçek yağlarında kurşun ve kadmiyum elementlerinin konsantrasyon seviyelerini araştırmışlardır. Araştırma materyali olarak 21 adet ayçiçek yağı kullanılmıştır. Elde edilen değerlere bakıldığında kurşun konsantrasyonları dedekte edilemeyen seviyesinden başlayarak 167,58 ppb seviyesine kadar çıkmaktadır. Kadmiyum değerlerine bakıldığında ise sonuç aralığı 0,87 ile 8,3 ppb arasında değişmektedir. Elde edilen tüm değerler göz önüne alınarak sonuçlarda aşırılıkların olmadığı, sadece bir numunede çıkan sonucun (Pb), Avrupa limitlerine göre yüksek olduğu belirtilmiştir. Tespit edilen metal seviyeleri istatistikî karşılaştırmaya tabi tutulmuş ve kurşun ile kadmiyum seviyeleri istatistikî açıdan önemli kabul edilmiştir ($P<0,05$). Burada ayçiçek yağı tüketimi ile beraber, belli seviyelerde Pb ve Cd `un insan bünyesine katıldığı vurgulanmıştır.

Bursa bölgesinden, en çok tüketilen sofralık zeytinlerden, farklı noktalardan örnekleme yapılarak (yeşil ve siyah zeytin örnekleri) Mg-Cr-Co-Ni-Fe-Cu-Zn-Sn-Cd-Pb elementlerinin konsantrasyonlarının belirlendiği bir çalışmada (Yasemin ve ark. 2006) elde edilen sonuçların her bir element için güvenlik limitlerinin altında yer aldığı belirtilmiş ve yapılan çalışmanın Türkiye`de ağır metal seviyesi ve gıda kompozisyonu ile ilgili veri oluşumuna katkı

sağlayabileceği vurgulanmıştır. Mg, Zn, Fe, Sn ve Pb elementleri iki tip zeytinde önemli farklılıklar sunmuş ve ($P < 0,05$) bundan dolayı proses metodu, marka, paketleme materyali gibi faktörlerin element miktarları üzerinde etkisi olduğu vurgulanmıştır. Genel olarak ele alınacak olursa, element miktarları çeşit, bölge, çevre, proses metodu, paketleme materyali ve kullanılan kimyasallara göre değişmektedir (Garcia ve ark. 2002; Soares ve ark. 2006). Zeytin numunelerinden elde edilen sonuçlara bakıldığında tespiti yapılan 10 element içerisinde Mg, Cr, Fe, Cu değerlerinin siyah zeytinlere göre yeşil zeytinlerde daha düşük olduğu; Zn, Sn ve Pb değerlerinin ise yeşil zeytinlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Mg, en yüksek konsantrasyonlu element ($79,28 \pm 19,58$ ppm) olup, azalma şöyle sıralanmıştır: Mg, Sn, Fe, Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, Cd ve Co. Yeşil zeytinlerle siyah zeytinler arasında gözlenen element farklılıklarının; zeytin çeşitliliğinden, toprak çeşitliliğinden, olgunlaştırma prosesinden, paketleme materyalinden, çevresel ve mevsimsel farklılıklardan kaynaklandığı vurgulanmıştır. Bu çalışmada siyah zeytinde Mg değeri $125,11 \pm 5,02$ ppm; $36,12 \pm 3,46$ ppm arasında bulunmuştur. Yeşil zeytinde ise $21,61 \pm 3,24$ ppm ile $57,91 \pm 8,62$ ppm arasındadır. Bu sonuçlara göre proses metodu ve olgunlaştırma yöntemlerinin Mg üzerine etki ettiği belirtilmiştir. Nergiz ve Engez (2000) ile Yaşar ve Gücer (2004)'in raporlarına göre Mg miktarları yeşil zeytinde sırayla 114-372 ppm ve 132-223,3 ppm'dir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, yeşil zeytinde Mg konsantrasyonlarının dikkatle incelenmesi gereken bir konu olduğu vurgulanmıştır. Yasemin ve ark. (2006) çalışmalarında elde ettikleri sonuçları göz önüne alarak, siyah zeytinlerde üç ayrı proses tipi arasında metal miktarları bakımından farklılıklar olduğunu, bunun proses farkından olabileceğini vurgulamışlardır. Kaliforniya stilinde kullanılan NaOH'in, mineral konsantrasyonunun düşük olmasında etkili olabileceğini belirtmişlerdir. Element miktarları açısından Cr, Co ve Ni ürün çeşitliliğine göre önemli farklılık göstermemiştir ($P > 0,05$). Nergiz ve Engez (2000), domat çeşidi zeytinlerde, olgunlaştırma periyodunda Cr elementinde düşme olduğunu rapor etmişlerdir. Aynı tip zeytinde Co elementinde herhangi bir seviye farklılığı olmamıştır. Madejan ve ark. (2006), yabani zeytinlerde yaptıkları çalışmalarda Ni değerlerini, bu çalışmaya göre daha yüksek bulmuşlardır (1-3 ppm). Bu farklılıklar hava şartları, toprak kompozisyonu gibi parametrelerle açıklanmıştır (Konarski ve ark. 2006; Mico ve ark. 2006; Taşdemir ve ark. 2006). Yine bu çalışmada Fe, Zn ve Cu elementlerinin insan beslenmesinde gerekli elementler olduğuna vurgu yapılmıştır. Fe seviyeleri 4,45- 48,58 ppm arasında, zeytin tiplerine, proses metoduna, paket tipine ve bölgeye göre değişim göstermektedir. Buradaki sonuçlar Vavoulidou ve ark. (2004)'ün çalışmaları ile (26-31 ppm) örtüşmektedir. Fakat Ziena ve ark. (1997) (10,76-180,06 ppm)'in çalışmalarında elde ettikleri değerlerden daha yüksektir. Yine bir başka

çalışmaya göre, olgunlaştırma, ürün çeşidi ve üretim koşullarının zeytin içerisindeki Fe seviyesine etkisi bulunduğu belirtilmiştir (Madejan ve ark. 2006; Nergiz ve Engez 2000; Ziena ve ark. 1997). Bu çalışmada çinko değerlerine bakıldığında siyah ve yeşil zeytine ait olan değerler sırasıyla ve ortalama olarak 8,50+/-1,75 ppm ve 10,58+/-2,01 ppm bulunmuştur. İstatistikî değerlendirmede zeytinler (siyah ve yeşil) arasındaki farklar önemli bulunmuştur (P<0,05). Bu fark üzerinde etkili olan parametreler hammadde (çeşitlilik, meyve orijini, olgunlaştırma periyodu) ve farklı proses metotlarıdır. Yasemin ve ark. (2006)`da yaptıkları bir çalışmada Cu elementinin önem arzettiğini vurgulamışlardır ve birçok metal arasında bu metalin, zeytin ağaçlarında çeşitli fungal hastalıklarla mücadelede kullanılan kimyasalların formülasyon içeriğinde yer aldığını belirtmişlerdir. Ayrıca bu metalin (Cu) düşük konsantrasyonlarının bile güçlü oksidasyon katalizörü olabileceğini belirtmişlerdir. Soares ve ark. (2006)`de, son ürün içindeki Cu miktarının yüksek oluşunun ürün kalitesi üzerine etkili olduğunu belirtmiştir.

Margarin ve tereyağları ile yapılan bir çalışmada Pb, Cu ve Cd elementleri incelenmiştir. Ortalama konsantrasyonlar farklı tip margarinler ve tereyağları için Cd: 9,1-26,2 ppb; Pb: 9,2-14,2 ppb; Cu: 298,2-364 ppb şeklinde sonuçlanmıştır. Elde edilen değerlerin tamamının, yasal gereklilikleri karşılayacak seviyelerde olduğu belirtilmiştir (Szlyk ve ark. 2004).

Yasemin ve ark. (2006)`nın toplam 92 adet zeytin örneğinde elde ettikleri Sn elementi değerlerine bakacak olursak 92 numunenin yaklaşık olarak %81,52`sinde yani 75 tanesinde konsantrasyonlar 45 ppm`in altında gerçekleşmiştir. Kodeks Alimentarius (1987) ve TSE (2003)`e göre belirlenen (en fazla 250 ppm) limitlerin aşılmadığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara, paket materyalinin etki edebileceği düşünülmüştür. Bu sonuçları ve bu kanaati, Blunden ve Wallace (2003)`in raporları da desteklemekte ve Sn kaplamalı ambalajların varlığı bu sonuçlarla uyum göstermektedir.

Zeytinyağlarında coğrafi karakterizasyonu belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada (Michaela ve ark. 2004) Al, Co, Cu, K, Mn ve Ni elementleri ölçüm aralıkları 0,15-1,5 ppm bulunmuş ve farklılıkların coğrafi olduğuna dikkat çekilmiştir. Fe, Mg, Na ve Zn `da ise, coğrafi merkezli önemli farklılıklar gözlenmemiş ve ortalama değerler sırası ile 15,31-3,26-33,1-3,39 ppm olarak sonuçlanmıştır. Ca aralığı ise 1,3-9,0 ppm olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak zeytinyağı içerisinde yer alan iz elementlerin varlığı coğrafi merkezli ve bölgesel karakterizasyona bağlı olabilir. Bu çalışmada Cu ve Ni tespitinin, endüstriyel bir ürün olan bitkisel yağlarda çok önemli olduğu, çünkü bu metalin hidrojenasyon katalizörü olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Ayrıca Cu ve Fe `in genellikle proses ekipmanlarından bulaştığı da vurgulanmıştır. Pb ve Cu `nun ise bulaşma kaynaklarından birinin de çevresel faktörler

olduğu belirtilmiştir. Teknolojik nedenler ve çevresel etkilere maruz kalma nedeniyle geniş çeşitlilikte element, yenilebilir yağların içerisine girebilmektedir. Bunlar da toprağa ulaşmakta ve iz miktarda tortu ve kalıntı bırakarak doğal metal kaynakları ve çevresel kirlilikle beraber metal seviyelerini artırmaktadır. Diğer taraftan metal seviyelerinin artmasında, geleneksel tarım alışkanlıkları, gübreleme, (kalsiyum fosfat) veya metal içerikli koruma ajanlarının önemli etkisi olduğu ifade edilmektedir (Michaela ve ark. 2004). Bu yüzden de iz elementlerde ürün çeşidine bağlı olarak ürünün menşei, üretim yerinin coğrafi karakteri ve tarımsal yöntemler direkt etkili olmaktadır. Michaela ve ark. (2004)'te yaptıkları çalışmada farklı bölgelerden alınan 14 adet zeytinyağı örneğini (farklı zamanlarda üç ardışık numune) analiz etmişlerdir. Burada numuneler üç bölgeyi temsil edecek şekilde elde edilmiş olup, endüstri bölgesi, kırsal bölge ve ulusal park bölgesi pilot bölge tayin edilerek çalışmalar yürütülmüştür. Bu tespitler neticesinde bazı elementler bakımından, bölgesel karakterlere göre önemli farklılıklar gösterdiği ifade edilmiştir (Özellikle Al-Ca-Co-Cu-K-Mn-Ni elementleri bakımından). Bir özel bölgede Fe-Mg-Na ve Zn değerleri bakımından değişkenlikler dikkate değer bulunsa da bunların coğrafi karakter farklılıklarına temel oluşturduğunun söylenemeyeceği, aynı çalışmada ifade edilmiştir. Bu çalışmada kalsiyum elementindeki değişkenliklerin de, toprak yapısından ve kalsiyum fosfat kullanımından kaynaklanabileceği vurgulanmıştır. Bu çalışmalara ilaveten daha fazla örnekleme ile bu bölgelerde değişkenlik analizlerine temel olacak çalışmalar yapılabileceği belirtilmiştir. Ekilebilir alanlarla ilgili büyüme şartları, zeytin hasat dönemi, üretim yolları ve depolama şartları ile ilgili bilgiler edinilmiştir. Yüksek metal seviyesinin, zeytinyağlarında uygunsuzluk belirteci olabileceği söylenmiş ve üretim prosedürlerinin iz metal seviyelerine bulaşma yönünde etki edebileceği ifade edilmiştir. Bölgeler için dikkate alınması gerekli parametreler, endüstriyel bölge oluşu, nüfus yoğunluğu, altyapı sistemi ve meteorolojik veriler başlığı altında toplanabilir. Zeytin ağaçlarının yetiştirilmesi esnasında kullanılan kimyasallar, tarım alanlarındaki metalik kirleticiler sayesinde başka bölgelere de taşınabilmekte ve ürünün kirlenmesine sebep olabilmektedir. Fiziksel ve kimyasal rafinasyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçeği yağlarının rafinasyon aşamaları ve son ürünlerinde demir, bakır, kurşun, kadmiyum ve çinko metallerini belirlemeye yönelik yapılan araştırmada (Irmak 1999), sonuç olarak en fazla azalmanın %70,3 ve %13,8'lik miktarda demir metalinde olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada demir metalinin yanı sıra, bakırda % 53,1 ve % 48,3; kurşunda % 34,2 ve % 21,6; kadmiyumda % 26,7 ve % 50'lik azalmalar belirlenmişken, çinko metalinde ise % 68 ve % 134,5 'luk bir artış olduğu ifade edilmiştir.

Yenilebilir yağlarda, inorganik profilin çıkarılmasının amaçlandığı bir çalışmada Cindric ve ark. (2006), 8 farklı türde yağın metal içeriklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada her bir çeşitten 3 ile 5 numune alınarak testler gerçekleştirilmiştir. Burada, kabak çekirdeği yağı hariç, genelde çinko içerikleri 3-4 ppm arasında bulunmuştur (kabak çekirdeği yağında ise 13,5 ppm sonucu elde edilmiştir). Potasyum değeri bakımından da kabak çekirdeği yağı diğerlerinden farklıdır. Elde edilen değer 45,3 ppm'dir. Kabak çekirdeği yağı ve fındık yağı numunelerinde Mg değerleri 16 ila 20 ppm arasında ve Ca değerleri ise 14 ila 17 ppm arasında bulunmuştur. Bu araştırmada Na değerleri yaklaşık 34 ppm olarak bulunmuştur. Sadece kabak çekirdeği yağında 20,6 ppm ve soya yağında 15,1 ppm'dir. En yüksek Fe değeri kabak çekirdeği yağında 74 ppm, diğer tüm yağ örneklerinde Fe içerikleri yaklaşık olarak 15 ppm bulunmuştur. Sadece soyada bu değer 23,3 ppm'dir. Burada, kabak çekirdeği yağında elde edilen K ve Ni sonuçları, düşük konsantrasyonların tespit edilebileceğini göstermiş ve yağlar içindeki diğer yabancı maddelerin tespitine de yol göstermiştir. İthal edilen ton balıklarının histamin, ağır metal içerikleri ve mikrobiyolojik özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili yapılan bir çalışmada (Ökten 2007), elli adet ton balığı numunesi bazı elementler açısından incelenmiş ve kadmiyumla ilgili olarak, 15 numunede tespit edilebilir seviyede bulunamamış, en yüksek konsantrasyon 1,34 ppm olarak tespit edilmiş ve ortalama değer ise 0,063 ppm olarak hesaplanmıştır. İspanya ve Fas'da bitkisel sıvı yağlarda iz elementlerin arandığı bir çalışmada Bakkali ve ark. (2009) atomik absorpsiyon spektroskopi yöntemi ile Cd, Cr, Cu, Mn ve Pb analizini çeşitli tipteki bitkisel sıvı yağlara (ayçiçek, mısır, zeytinyağı) uygulamışlardır. Bu sonuca göre yağ tipleri arasında metal varlığı çeşitlilik göstermiştir. Örneğin zeytinyağı için bölge önem kazanmış ve genelde yağ numunelerinde Fas, özellikle yüksek seviyede kurşun miktarı ihtiva eden numunelerden dolayı dikkati çekmiştir.

Temel endüstrilerden doğaya atılan metal türleri incelendiğinde, petrokimya sanayinin, klor-alkali üretiminin, gübre sanayinin, demir-çelik sanayinin ve enerji üretiminin (termik) çevreye saldığı ağır metaller arasında çinkoda yer almaktadır (Güven ve ark. 2004). Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan da bitki ve besin zinciri yoluyla hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. La Pera ve ark. (2002a, 2002b), İtalyan zeytinyağı çeşitlerinin iz element kompozisyonlarını incelemişlerdir. Kadmiyum değerleri 0- 2,1 ppb, bakır 9,1- 50 ppb, kurşun 15,4-70 ppb, çinko ise 68-576 ppb arasındadır. Bu elementlerin tohum yağlarında bulunmasıyla ilgili veriler ayrıca vardır (Nash ve ark. 1983, Martin-Polvillo ve ark. 1984). Veriler Cd 1-5,5 ppb, Cu 3,1-129 ppb, Pb 3,6-152 ppb olup çinko ile ilgili bilgi verilmemiştir. Hammadde aşamasından ürüne geçişte ne kadar düşüş olduğu sonuçlardan görülmekte olup,

kadmiyumda en fazla elde edilen değer göz önüne alındığında yarı yarıya; bakırda 2,5 kat; kurşunda ise yaklaşık 4 kat oran olduğu tespiti yapılabilir. Bu çalışma hammadde aşamasında ne kadar element konsantrasyonu oluşuna bağlı olarak, üründe karşılaşılabileceğimiz sonuçları veya riskleri görebilme açısından veri teşkil edebilecek sonuçlar içermektedir. AAS yöntemi ile yapılan bir çalışmada sıvı ve katı yağlarda Cu, Fe ve Ni miktarları incelenmiş, bu ürünlerde adı geçen elementlerin prooksidan etkiye sahip oldukları ifade edilmiştir (Hendrikse ve ark.1987). Cu, Fe ve Ni elementlerinin oksidasyon mekanizmasında katalitik etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Bu metallerin doğal orijinli olabileceği veya proses esnasında bulaşma yoluyla geçebileceği ifade edilmiştir. Örneğin demirin ağartma aşamasında, Ni ve Cu'nun katılaştırma aşamasında, yine Fe ve Ni'in proses ekipmanlarından korozyon yoluyla bulaşabileceği belirtilmiştir. Bu metallerin doğru ve standardize edilmiş metotlarla tespitinin, kalite kontrol açısından önemine vurgu yapılmıştır (Hendrikse ve ark.1987).

Bakkali ve ark. (2009), İspanya ve Fas bölgesinde yaptıkları çalışmada AAS yöntemi ile Virgin tipi zeytin, zeytinyağı, ayçiçek, mısıryağı üzerinde araştırma yapmış ve sonuç olarak yağ çeşitleri arasında bölgesel farklılıklar olduğunu ve özellikle Fas bölgesi yağlarının Pb seviyelerinin yüksek bulunduğunu ifade etmiştir.

Çorlu'da tarımsal alanlarda buğday, maydanoz, soğan, biber, mısır, salatalık ve patates üzerinde Pb ve Cd içeriklerinin araştırıldığı bir çalışmada İstanbul yolu çevresi araştırma bölgesi olarak seçilmiştir (Sahmurova ve ark. 2008). Araştırma sonuçlarına göre Pb, 0,221-0,383 ppm buğdayda; 0,526-0,754 ppm ayçiçeğinde; 5,865-0,223 ppm mısırdaki; 1,469-3,517 ppm salatalıkta; 2,013-2,323 ppm maydanozda; 0,587 ppm biberde; 2,672 ppm patatesteki; 1,367-4,586 ppm soğanda bulunmuştur. Cd sonuçları ise; 0,026- 0,048 ppm buğday; 0,072-0,093 ppm ayçiçeği; 0,452-0,025 ppm mısır; 0,501-0,621 ppm salatalık; 0,209-0,396 ppm maydanoz 0,014 ppm biber; 0,462 ppm patates ve 0,213-0,513 ppm soğanda bulunmuştur.

Yüksek bulaşmaya maruz kalma ihtimali olan topraklardan, tortu oluşturan kumlu noktalardan örnekleme yapılarak yürütülen çalışmada (Krauss ve Diez 1997) ağır metal bulgularını inceleyen araştırmacılar mahsulleri 12 yıllık dönem içerisinde değerlendirmiş ve Pb için 808 ppm; Cd için ise 40 ppm değerlerini kaydetmişlerdir. Bu sonuçlara göre hayvansal gıdalar için tehdit oluşturmayan sonuçlar alındığı ifade edilmiştir. Fakat yüksek seviyede kontamine olmuş kırmızı yonca ve yulaf ile şeker pancarında tehdit edici fazla değerlerin bulunduğu ifade edilmiştir. Arpa, mısır ve patatesteki ise sonuçlar, limit değerlerin altında kalmıştır. Bu çalışmada ağır metal seviyeleri ile bölgenin toprağı arasında bir ilgiden bahsedilebileceği tespiti yapılmıştır. Bu çalışmada varılan kanı, yüksek kontaminasyona maruz kalan bölgelerde toprağın tarım alanları dışında bırakılmasının şu aşamada gerekli olmadığı yönündedir.

Topraklarda Pb ve Cd elementlerinin araştırıldığı bir çalışmada (Chronopoulos ve ark. 1997) toprakta bulaşma ve kirlilik derecelerinin bitkisel yapı ve yoğunluğa, trafik hacmine, bitkilerde yaprak yapısına ve rüzgâr hızına bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Dünyada çeşitli ülkelerde ölçülen ortalama yüzey toprağı ağır metal konsantrasyonları incelendiğinde çinko değerinin 50 ppm, Pb değerinin 44 ppm, Cd değerinin ise 0,78 ppm olduğu görülmüştür (Belivermiş 2004).

Trakya bölgesinde yapılan bir incelemede ise 17 istasyonda toprakta ölçülen ortalama Zn konsantrasyonu 21,3 ppm, Pb konsantrasyonu 30 ppm, Cd konsantrasyonu 1,1 ppm bulunmuştur. Çalışma bölgesindeki konsantrasyonlar dünyadaki konsantrasyonlarla karşılaştırıldığında, Zn konsantrasyonunun %57, Pb konsantrasyonunun %32 oranında daha düşük olduğu, Cd konsantrasyonunun ise %41 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür (Belivermiş 2004).

Ostic ve ark. (1980) çalışmalarında, sürekli ve kesikli sistemlerde ayçiçeğı rafinasyonu sırasında demir ve bakır miktarlarındaki değişimleri incelemişler ve verilen sonuçlara göre demir ve bakır miktarlarını ppm cinsinden sırasıyla nötralizasyon çıkışı yağlarda 0,75; 0,70; 0,062; 0,055; ağırtılmış yağlarda 0,63; 0,63; 0,055; 0,047; deodorizasyon çıkışı yağlarda 0,70; 0,63; 0,062; 0,055 olarak tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Araştırma Materyali

Bu çalışmada rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ile paket ve kâse olmak üzere margarinler materyal olarak kullanılmıştır. Rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerden örnek seçiminde ülke genelinde satışı yapılan ve yaygın olarak bilinen markalar tercih edilmiştir. Buna karşın, rafine bitkisel sıvı karışım yağları markaları bu kapsam dâhilinde değildir. Ayrıca rafine ayçiçeği örnekleri teminin de bazı bölgesel markalarda dâhil edilmiştir.

Çalışma kapsamı içerisinde, 12 farklı marka rafine ayçiçeği yağı, 6 farklı marka rafine mısır yağı, 5 farklı marka rafine soya yağı, 5 farklı marka rafine kanola yağı, 3 farklı marka fındık yağı, 5 farklı marka rafine bitkisel sıvı karışım yağı dâhil edilmiştir. Her bir markadan üç farklı zamanda satış noktalarından alım yapılmış olup, rafine bitkisel sıvı yağ olarak toplamda 108 adet örnek incelemesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ülkemizde diğer rafine sıvı yağlara göre tüketim değerlerinin ve marka sayısının daha fazla olması sebebiyle rafine ayçiçeği yağı örnek sayısı yüksek tutulmuştur. Buna karşın, rafine fındık yağında marka sayısının az olması nedeniyle örnek sayısı sınırlı kalmıştır. Diğer taraftan, 12 farklı marka paket margarini ve 6 farklı marka kase margarini çalışma dâhilinde yer almıştır. Her bir markadan üç farklı zamanda satış noktalarından alım yapılmış olup, 36 adet paket margarini ve 18 adet kase margarini olmak üzere toplamda 54 adet margarin örneği incelemesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada genel toplamda ise 162 adet örnek kullanılmıştır.

Rafine sıvı yağlara ait örnekler 1 lt'lik (bulunamadığı durumlarda ise 2 lt'lik veya 5 lt'lik), margarinler ise 250 g'lık ambalajlar halinde temin edilmiştir. Her bir marka (1, 2, 3...) şeklinde kodlanmıştır. Sonuçlar her bir marka için ortalama değerler olarak sunulmuştur.

3.2. YÖNTEM

Örneklerde kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), çinko (Zn), kalsiyum (Ca), sodyum (Na), magnezyum (Mg), nikel (Ni) ve demir (Fe) elementlerinin belirlenmesi

Örneklerin kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), bakır (Cu) çinko (Zn), kalsiyum (Ca), sodyum (Na), magnezyum (Mg), nikel (Ni) ve demir (Fe) elementleri içerikleri mikrodalga yakma sisteminde yağ yakma işlemi uygulandıktan sonra atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazında Anonim (1998)'de verilen metoda göre belirlenmiştir. Yağ örneklerindeki organik bileşikler yok etmek ve inorganik bileşikler çözünür faza geçirebilmek amacıyla yapılan çözümleme işlemleri kapalı sistem yağ yakma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Milestone Microwave Laboratory Systems MLS-1200-MEGA mikrodalga yakma sisteminden ve aksesuarlarından yararlanılmıştır. Kısaca bu cihazı tanıtmak gerekirse: mikrodalga ışınları ile yakma işlemi sağlayan bir cihazdır. Bu şekilde hazırlık, klasik yöntemlere göre daha kolaydır. Klasik tekniklerde kızdırma yapmak, zaman ve işlerlik açısından zorluk çıkarabilmektedir. Mikrodalga yönteminde ise numunelerin bek alevinde kükürt dumanları kalmayınca kadar uçurulması önlenmiş olup, çevre içinde meydana gelecek duman kaçaklarının insana zararı en aza indirgenmiştir. Fırın içinde yakılan numunenin dumanları FAM 40 gaz absorblayıcı tarafından çekilir ve atık gazlar % 40'lık NaOH içerisinde toplanır. Bunlar da işletmede bulunan, çevreye zararlı atıkların bertaraf edilmesi yöntemine göre işlem görür. Element analizlerinde Varian AA 200 model flame (alevli) sistem, yazılım Varian Spectra AA, atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazı kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrofotometre, prensip olarak, çözücü içinde bulunan ilgili metal elementlerin atom bulutu halinde karakteristik dalga boyundaki ışınımı absorblamasından yararlanarak derişimlerinin bulunması ilkesine dayanmaktadır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Yapılan çalışmalarda alınan sonuçlar bir kıyaslama yöntemine göre yapılır. Bu kıyaslama materyallerine standart denir. Standartlar, yetkili firmalardan temin edilen, genellikle 1000 ppm'lik konsantrasyonda stok solüsyonlardır. Gerekli seyreltmeler bu çözeltilerden yola çıkılarak yapılır. Her elementin, Lambert-Beer yasasına uyan bir doğrusal çalışma bölgesi vardır. Yapılan seyreltmeler de kullanılan çözücüler, numune çözücüleri ile aynı olmalıdır. Numune ve standartların kendi aralarında yüzey gerilimi veya viskozite gibi farklar

olmamalıdır. Numune nasıl hazırlandıysa, standartlarda aynı şekilde hazırlanmalıdır. Örneğin numune seyreltik asitte çözüldüyse, standart da aynı şekilde seyreltik asitte çözülmelidir.

3.2.1. Mikrodalga yaş yakma yönteminin uygulanması

Elde edilen örnekler, yüksek basınca dayanıklı teflon kaplarda (100 ml hacimli, 200 bar basınca dayanıklı) 0,25 g numune tartıldıktan sonra üzerlerine 5 ml nitrik asit (HNO_3 , % 69'lik) (J.T.Baker katalog No: 9598/UN 2031-Lot No: E 19025) ve 1 ml hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30'lik) (J.T.Baker katalog no: 7047/UN 2014-Lot No: 0811311011) ilave edilerek kapalı sistem mikrodalga yaş yakma işlemi uygulanmıştır.

Kullanılan tüm kimyasallar, üretici firma garantisi altında sertifikalandırılmış reaktiflerdir. İşlem öncesinde, tüm malzemeler dikkatlice temizlenmiş ve % 10'luk nitrik asit ile çalkalanarak olabilecek bir metal bulaşmasının önüne geçilmiştir. Teflon yakma kaplarına, yukarıda belirtilen miktarda numune tartılıp reaktif ilaveleri yapıldıktan sonra toplamda 32 dakikalık yakma programı uygulanmıştır. İlk 1 dakikada 250 watt güç uygulanmış, 1 dakikalık soğutmadan sonra 5 dakika tekrar 250 watt, kademeli olarak 5 dakika 400 watt, 5 dakika 650 watt, daha sonra da son 15 dakika soğutma süresi verilerek soğuması sağlanmıştır. Yaş yakma programı sonunda örnekler, dikkatlice 0,1 mol/Lt konsantrasyonda hazırlanan seyreltici (nitrik asit) ile yakma kaplarından alınarak, 25 ml'lik balon jodelere alındı. Balon jodeler, aynı konsantrasyondaki çözücü ile hacmine kadar tamamlanmıştır. Örnek çözeltilisine paralel olarak örnek yerine reaktiflerden aynı miktarlarda alınarak ve aynı işlemler uygulanarak bir tanık deney çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.2. Element ölçümlerinin yapılması

Ölçümler her bir element için ayrı oyuk katot lambaları kullanılarak atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında yapılmıştır. Araştırılan elementler için flame atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazında çalışma koşulları aşağıdaki verilmiştir.

Her bir elementin hazır standart çözeltileri 1000 ppm stok çözeltilerdir. Standart bilgileri şu şekildedir: Her elementin Lambert Beer Yasasına uyan bir doğrusal çalışma bölgesi vardır. Pb standardı, Merck lot no: HC894645; Cd standardı Merck lot no: HC735350; Cu standardı, Merck lot no: HC781459; Fe standardı, Merck lot no: HC894725; Ni standardı, Merck lot no:HC802075; Ca standardı, Merck lot no: HC625719; Zn standardı, Merck lot no:

HC807754; Na standardı, Merck lot no: HC784507; Mg standardı, Merck lot no: HC820124`tür. İlgili dalga boylarında okunan absorbanlarından faydalanılarak konsantrasyonlara karşı cihaz tarafından otomatik olarak absorban grafikleri çizilmektedir. Elementlerin konsantrasyonları bu eğrilere göre hesaplanarak verilmektedir.

Çizelge 3.1. Araştırılan elementler için flama atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazında çalışma koşulları

Element	Asetilen akışı (L/min)	Hava akışı (L/min)	Dalga boyu (nm)	Slit width (nm)
Kurşun (Pb)	2	13,5	217	1,0
Kadmiyum (Cd)	2	13,5	228,8	0,5
Bakır (Cu)	2	13,5	324,8	0,5
Demir (Fe)	2	13,5	248,3	0,2
Nikel (Ni)	2	13,5	232	0,2
Kalsiyum (Ca)	2	13,5	422,7	0,5
Magnezyum (Mg)	2	13,5	285,2	0,5
Sodyum (Na)	2	13,5	589	0,5
Çinko (Zn)	2	13,5	213,9	1,0

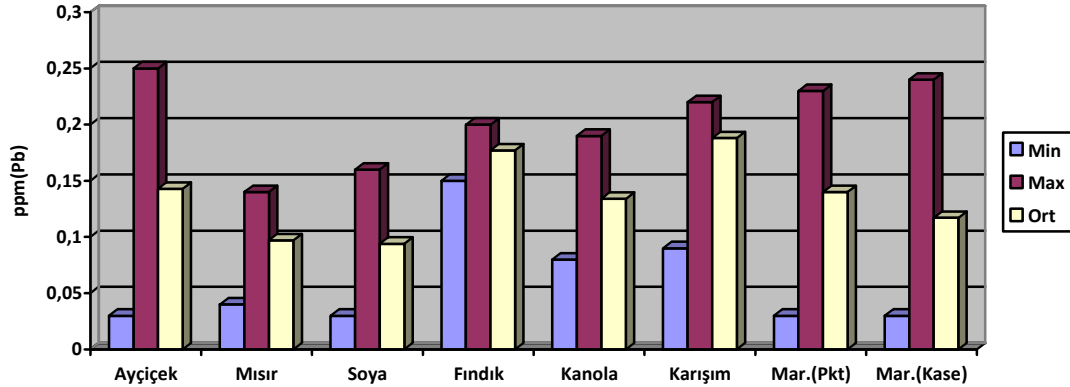
3.2.3. İstatistiksel Değerlendirme

Çalışma sonucunda elde edilen verilere tesadüfi blokları deneme desenine göre SPSS paket programı kullanılarak varyans analizleri uygulanmıştır. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır (Soysal 1998).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kurşun (Pb) İçerikleri

Rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ve margarin (paket ve kâse) örneklerinin kurşun (Pb) elementi içerikleri Ek-1, Ek-2 ve Ek-3'te verilmiştir. İlgili Çizelgeler incelendiğinde, örneklerin tamamında kurşun (Pb) elementinin bulunduğu anlaşılmaktadır. En yüksek ortalama değerler rafine bitkisel sıvı yağlar arasında 0,188 ppm ile rafine bitkisel karışım yağlarında bulunurken margarin örnekleri karşılaştırıldığında ise 0,140 ppm ile paket margarinde belirlendiği görülmektedir. En düşük ortalama değerler ise, bitkisel sıvı yağlar arasında 0,094 ppm ile rafine soya yağında, margarin örnekleri karşılaştırıldığında ise kâse margarin grubunda 0,117 ppm olduğu anlaşılmaktadır. İncelenen rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki kurşun (Pb) elementinin miktarlarının değişimleri Şekil 4. 1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Kurşun (Pb) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki değişimi

Rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin kurşun (Pb) içeriklerindeki değişkenlik istatistiksel olarak varyans analiziyle belirlenmiş olup Çizelge 4.1 'de ve Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kurşun (Pb) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Rafine bitkisel sıvı yağlar	35	0,354	0,012	1,390	0,000*
Hata	72	0,524	0,073		
Genel	107	0,878			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.2. Margarinlere ait örneklerin kurşun (Pb) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Margarinler	17	0,227	0,001	4,924	0,000*
Hata	36	0,097	0,002		
Genel	53	0,324			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizi sonucuna göre, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin kurşun (Pb) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan P<0,01 düzeyinde önemli olarak belirlenmiştir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.3’de ve Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kurşun (Pb) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar	Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,150	abc	19	0,140	abc
2	0,130	abc	20	0,160	abc
3	0,090	abc	21	0,100	abc
4	0,130	abc	22	0,040	a
5	0,150	abc	23	0,030	a
6	0,030	a	24	0,150	abc
7	0,110	abc	25	0,200	abc
8	0,180	abc	26	0,180	abc
9	0,160	abc	27	0,160	abc
10	0,150	abc	28	0,080	abc
11	0,180	abc	29	0,160	abc
12	0,250	c	30	0,190	abc
13	0,070	ab	31	0,080	abc
14	0,100	abc	32	0,220	bc
15	0,140	abc	33	0,090	abc
16	0,040	a	34	0,230	bc
17	0,130	abc	35	0,180	abc
18	0,100	abc	36	0,220	bc

Çizelge 4.4. Margarinlere ait örneklerin kurşun (Pb) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,230	d
2	0,120	abc
3	0,030	a
4	0,140	bcd
5	0,060	ab
6	0,200	cd
7	0,160	bcd
8	0,190	cd
9	0,150	bcd
10	0,210	cd
11	0,110	abc
12	0,080	ab
13	0,030	a
14	0,060	ab
15	0,160	bcd
16	0,240	d
17	0,070	ab
18	0,140	bcd

İlgili Çizelgeler incelendiğinde, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin kurşun (Pb) miktarları bakımından oluşturdukları gruplar görülmektedir.

Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerindeki bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2008/26 nolu tebliğde (Anonim 2008) kurşun elementi için katı ve sıvı yağlar şeklinde gıda grubu belirtilerek 0,1 ppm olarak maksimum limit verilmiştir. Çalışmada incelenen 36 farklı rafine bitkisel sıvı yağ markasına ait örneklerin 24’ünde (yaklaşık %67’si) ve 18 farklı margarin markasına ait örneklerin 12’inde (yaklaşık %67’si) kurşun (Pb) elementi içerikleri Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerindeki bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2008/26 nolu tebliğde (Anonim 2008) verilen 0,1 ppm maksimum limit değerini aşmıştır.

Rafine bitkisel sıvı yağların markalarına ait sonuçlar 0,03-0,25 ppm arasında, margarin markalarına ait sonuçlar ise 0,03-0,24 ppm arasında değişim göstermiştir. Bu sonuçlar, topraktan başlayarak insana kadar gelen besin zincirinde bir kirlenmenin olduğunun kuvvetli işareti olmaktadır. Her yıl dünyamızda çeşitli nedenlerle en az 5 milyon ton kurşun kullanımının, çevremizde gıdalarda kurşun kontaminasyonunun artmasına yol açtığı bilinmektedir (Saldamlı 1998). Üstbaş ve ark. (2008) çalışmalarında Trakya bölgesinde üretilen ayçiçeği tohumlarından elde edilen ham yağların bir bölümünde kurşun elementi tespit edilemezken, önemli bir bölümünde ise yüksek miktarlarda belirlendiği ve bazı örneklerde 0,70 ppm değerine dahi ulaştığı ifade edilmektedir. Ham yağların doğasında bulunan veya çeşitli nedenlerle bulaşan iz elementlerin miktarları rafinasyon işlemleri ile ancak belirli bir düzeye kadar azaltılabilmektedir (Taşan 1999). Dolayısıyla çeşitli nedenlerde yağlı hammadde kaynaklarına iz element bulaşması tüketime uygun düzeyde kurşun elementi içeren rafine bitkisel yağ ve margarin üretiminde ciddi sorun oluşturabilecektir. Buldini ve ark. (1997), bazı bitkisel sıvı yağlarda kurşun içeriklerini 50 µg/kg'dan daha az düzeylerde belirlemiştir. Mendil ve ark. (2008) çalışmalarında kurşun elementi, fındık, ayçiçek, zeytinyağları ve margarin örneklerinde 0,01-0,03 ppm değerleri belirlenirken, mısırözü yağında ise tespit edilememiştir.

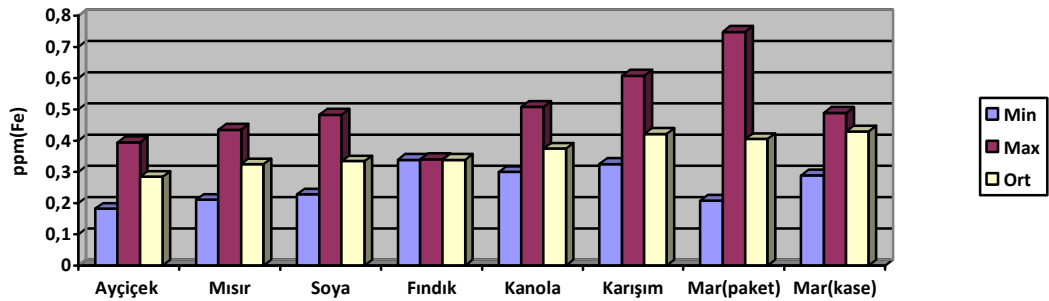
Rafine sıvı yağlardan çeşitli element analizlerinin yapıldığı bir çalışmada alınan sonuçları (Pehlivan ve ark. 2008) elde ettiğimiz değerlerle kıyasladığımızda, kurşun değerlerinin bizim değerlerimizden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Çalışmamızda Pb için en düşük değerimiz soya yağında ortalama 0,094 ppm iken bu çalışmada zeytinyağı örneğinden elde edilen 0,0074 ppm (en fazla) değerinin altında kalmaktadır. Dugo (2004) çalışmasında yerfıstığı, ayçiçeği, soya, mısır, pirinç, üzüm çekirdeği ve fındık yağlarında kurşun içeriğini 8,6-55,61 ppb düzeyinde belirlemiştir. Bu sonucu çalışmamızla karşılaştırsak kurşunda en fazla 0,05561 ppm iken, çalışmamızda ise rafine bitkisel sıvı yağlar içerisinde en yüksek değer, ayçiçek yağında 0,25 ppm olarak elde edilmiştir. Bitkisel yağların element içeriklerine elde olunan yağlı tohum ve yağlı meyvenin yetiştiği toprak, kullanılan sulama suyu ve tarımsal ilaçlar önemli derecede etkili olduğu bilinen bir gerçektir.

Kurşun, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliğini taşımaktadır. Atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Birçok kaynağın yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler, tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve

birçok et ürünü bünyesinde normal seviyenin üstünde kurşun bulundurulur. Ayrıca sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilir. İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125-200 mg civarındadır. Normal koşullarda insan vücudu, normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Birçok kişinin maruz kaldığı günlük miktar 300-400 mcg`ı geçmemektedir. Buna rağmen çok eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizleri günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızdakinin 500-1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

4.2. Demir (Fe) içerikleri

Rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ve margarin (paket ve kâse) örneklerinin demir (Fe) elementi içerikleri Ek-1, Ek-2 ve Ek-3`te verilmiştir. İlgili Çizelgeler incelendiğinde, örneklerin tamamında demir (Fe) elementinin belirli seviyelerde bulunduğu anlaşılmaktadır. En yüksek ortalama değerler rafine bitkisel sıvı yağlar arasında 0,421 ppm ile rafine bitkisel karışım yağlarında bulunurken margarin örnekleri karşılaştırıldığında ise 0,429 ppm ile kâse margarinde belirlendiği görülmektedir. En düşük ortalama değerler ise, rafine bitkisel sıvı yağlar arasında 0,284 ppm ile ayçiçeği yağında, margarin örnekleri karşılaştırıldığında ise 0,405 ppm ile paket margarin grubunda olduğu anlaşılmaktadır. İncelenen rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki demir (Fe) elementinin miktarlarının değişimleri Şekil 4.2` de verilmiştir.



Şekil 4.2. Demir (Fe) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi

Rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin demir (Fe) içeriklerindeki değişkenlik istatistiksel olarak varyans analiziyle belirlenmiş olup Çizelge 4.5’de ve Çizelge 4.6’ da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin demir (Fe) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Rafine bitkisel sıvı yağlar	35	0,851	0,024	2,709	0,000*
Hata	72	0,646	0,008		
Genel	107	1,497			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.6. Margarinlere ait örneklerin demir (Fe) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Margarinler	17	1,314	0,077	57,59	0,000*
Hata	36	0,048	0,001		
Genel	53	1,362			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizi sonucuna göre, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin demir (Fe) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan P<0,01 düzeyinde önemli olarak belirlenmiştir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.7’de ve Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin demir (Fe) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar	Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,307	abcde	19	0,304	abcde
2	0,306	abcde	20	0,309	abcde
3	0,336	abcdef	21	0,483	efg
4	0,182	a	22	0,228	abc
5	0,198	ab	23	0,345	abcdef
6	0,270	abcd	24	0,341	abcdef
7	0,237	abc	25	0,339	abcdef
8	0,353	abcdef	26	0,338	abcdef
9	0,251	abcd	27	0,299	abcde
10	0,306	abcde	28	0,348	abcdef
11	0,394	cdef	29	0,389	bcdef
12	0,266	abcd	30	0,325	abcdef
13	0,249	abcd	31	0,507	fg
14	0,402	cdef	32	0,608	g
15	0,435	def	33	0,331	abcdef
16	0,369	abcdef	34	0,490	efg
17	0,211	abc	35	0,325	abcdef
18	0,279	abcd	36	0,351	abcdef

Çizelge 4.8. Margarinelere ait örneklerin demir (Fe) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,324	de
2	0,304	cd
3	0,378	ef
4	0,208	a
5	0,564	ı
6	0,665	i
7	0,633	i
8	0,748	j
9	0,261	abcd
10	0,244	abc
11	0,233	ab
12	0,297	bcd
13	0,472	h
14	0,489	h
15	0,403	fg
16	0,480	h
17	0,444	gh
18	0,288	bcd

İlgili çizelgeler incelendiğinde, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinelere ait örneklerin demir (Fe) miktarları bakımından oluşturdukları gruplar görülmektedir. Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerindeki bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2008/26 nolu tebliğde (Anonim 2008) demir elementi için yenilebilir katı ve rafine sıvı yağlar şeklinde gıda grubu belirtilerek 1,5 ppm maksimum limit verilmiştir. Margariner için de yine aynı tebliğde 1,5 ppm maksimum limiti verilmiştir. Çalışmada incelenen 36 farklı rafine bitkisel sıvı yağ markasına ait örneklerin ve 18 farklı margarin markasına ait örneklerin demir (Fe) elementi içerikleri, ilgili tebliğde verilen maksimum limit değerinin oldukça altında kalmıştır. Rafine bitkisel sıvı yağların markalarına ait sonuçlar 0,182-0,608 ppm arasında, margarin markalarına ait sonuçlar ise 0,208-0,748 ppm arasında değişim göstermiştir. İlgili tebliğde yer alan ham yağ limitlerinin en

fazla 5 ppm demir, rafine yağ limitlerinin ise 1,5 ppm demir olmasından da anlaşılacağı üzere demir elementinin rafinasyonla uzaklaştırılması yağ prosesindeki beklentilerden biridir. Kaliteli ve stabil bir yağ elde etmenin başlangıç noktası ham yağda istenmeyen element seviyelerinin düşük tutulmasıdır.

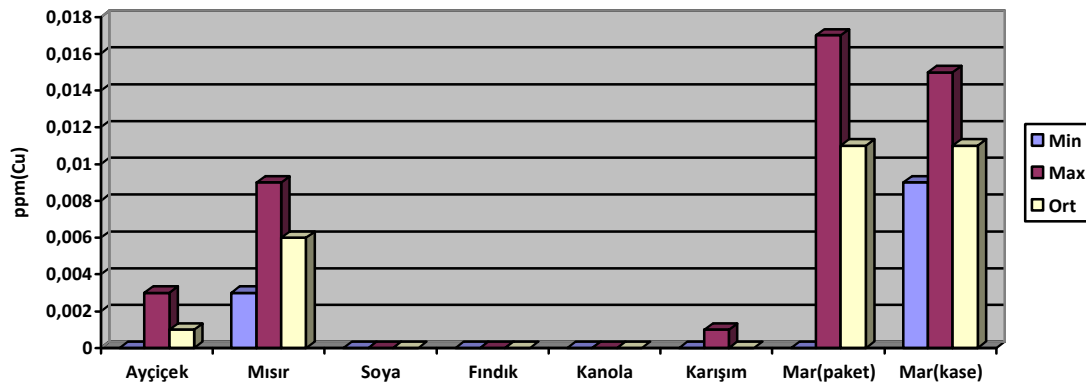
Nash ve ark.(1982), çalışmalarında belirlenen Fe değerleri bitkisel sıvı yağda 138-301 ppb, margarinlerde ise 239-540 ppb aralığındadır. Fe sonuçları çalışmamızda elde ettiğimiz değerlere yakın seyretmiştir. Margarinlerin farklı markalarında Fe analizinin yapıldığı bir çalışmada, sonuç aralığı 0,52-2,38 ppm şeklindedir (Anwar ve ark. 2003). Bu çalışmada elde edilen Fe elementi en düşük değeri çalışmamızdaki en yüksek sonuca yakın çıkmıştır. Çalışmamızda en yüksek Fe değeri 0,748 ppm iken, bu çalışmada en yüksek değer 2,38 ppm `dir. Rafine sıvı yağlarda Fe, analizinin yapıldığı bir çalışmada (Pehlivan ve ark. 2008) en yüksek değer mısır yağında 0,0352 ppm olarak belirlenmişken, çalışmamızda elde edilen ortalama değerlerden çok daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Anwar ve ark. (2004) çalışmalarında Fe elementi değerlerini çeşitli katı ve sıvı yağlarda 0,13-2,48 ppm aralığında belirlerken, üst değerler, sonuçlarımıza ait değerlerden oldukça fazladır.

Trakya bölgesinde yapılan bir çalışmada (Üstbaş 2009) ham ayçiçek yağlarında demir içerikleri ortalama olarak 4,265-4,830 ppm değerleri arasında bulunmuştur. Soğuk presyon ve kimyasal rafinasyon yöntemiyle elde edilen kanola yağları ile ilgili yapılan bir çalışmada (Güler 2009), soğuk presleme ve rafine kanola yağlarında sırasıyla 19,4 ppm ve 0,52 ppm değerlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada soğuk pres sonuçlarının yüksek oluşunun nedeni olarak, toprak yapısı ya da çevresel kontaminasyon gösterilmiştir. Ham ayçiçeği yağında doğal olarak bulunan elementlerden (Cu, Fe, Mn, Ni) olan demirle ilgili olarak; proses ekipmanlarından korozyon ile bulaşan veya dışardan ilave edilen metallerin çok etkili olduklarını belirleyen Konratenko ve ark.(1967), bu metalleri zarar verme derecelerine göre Cu>Fe>Mn>Ni şeklinde sıralamışlardır. Bitkilerin, gelişme sürecinde topraktan özümleme yoluyla demiri bünyelerine aldıkları (Karaali 1981) ve yağa geçen bu elementin proteinlere veya lipit olmayan taşıyıcılara bağlı bulunduğu (Evans ve ark. 1974) bildirilmektedir. Konsantrasyonu 1 ppm`in altında olduğunda dahi, yağların bozunmasında etkisi olduğu belirtilmiştir (Nergiz ve Ünal 1986). Diğer taraftan, nötralizasyon aşamasında soapstock ile beraber iz metallerin de çıktığı ve yağdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Yine degumming işlemi sırasında yağdan ayrılan fosfatitlerle beraber metallerin ayrıldığı düşünülmektedir. Hammadde kalitesinin element içeriklerine etkisinin yanı sıra yağdaki serbest yağ asit miktarları ile alet ve ekipmandan geçen demir miktarı arasında bir

orantı olduğu, serbest asitlik arttıkça yağa metalik ekipmandan geçen demir miktarında artma olduğu bulunmuştur (Taşan 1999).

4.3. Bakır (Cu) içerikleri

Rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ve margarin (paket ve kase) örneklerinin bakır (Cu) elementi içerikleri Ek-1, Ek-2 ve Ek-3 'te verilmiştir. Elde ettiğimiz bakır değerleri incelendiğinde; rafine bitkisel sıvı yağlar grubundan soya ve fındık yağlarında tespit edilebilir bir değer elde edilememiştir. Mısır yağlarının tamamında bakır elementi tespit edilirken, ayçiçeği ve bitkisel karışım sıvı yağlarında ise bazı örneklerde tespit edilememiştir. Bunlara karşın, kanola yağlarında sadece bir markaya ait ortalama değerde 0,013 ppm olarak belirlenmiştir. Bu değer bitkisel sıvı yağlar grubunda marka bazındaki en yüksek değerdir. En yüksek ortalamalara bakıldığında, bitkisel rafine sıvı yağlardan mısır yağında 0,006 ppm değeri bulunmuştur. Bitkisel sıvı yağlarda tespit edilebilen en düşük ortalama değer 0,001 ppm ile ayçiçek yağında görülmektedir. Margarinlerde ise 0,011 ppm ile kâse ve paket olarak aynı ortalama değerler elde edilirken, bazı margarinlere ait markalarda 0,017 ppm değerine rastlanmıştır. Margarin grubuna ait bir markanın ortalama değerleri tespit edilebilir düzeyde değildir. Rafine bitkisel sıvı yağlarda elde edilen sonuçlar 0-0,013 ppm arasında, margarinlerde ise 0-0,017 ppm arasında değişimler göstermiştir. İncelenen rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki bakır (Cu) elementinin miktarlarının değişimleri aşağıdaki Şekil 4.3` de verilmiştir.



Şekil 4.3. Bakır (Cu) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi

Rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin bakır (Cu) içeriklerindeki değişkenlik istatistiksel olarak varyans analiziyle belirlenmiş olup Çizelge 4.9'de ve Çizelge 4.10' de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin bakır (Cu) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Rafine bitkisel sıvı yağlar	35	0,0009	0,00002	6,857	0,000*
Hata	72	0,0002	0,000004		
Genel	107	0,0012			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.10. Margarinlere ait örneklerin bakır (Cu) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Margarinler	17	0,0009	0,00005	3,172	0,002*
Hata	36	0,0006	0,00002		
Genel	53	0,0017			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizi sonucuna göre, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin bakır (Cu) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan P<0,01 düzeyinde önemli olarak belirlenmiştir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.11'de ve Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin bakır (Cu) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar	Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	-	a	19	-	a
2	0,001	a	20	-	a
3	0,003	abc	21	-	a
4	-	a	22	-	a
5	0,002	ab	23	-	a
6	0,001	a	24	-	a
7	0,003	abc	25	-	a
8	0,002	ab	26	-	a
9	0,002	ab	27	-	a
10	0,001	a	28	-	a
11	-	a	29	-	a
12	0,002	ab	30	-	a
13	0,009	d	31	0,013	e
14	0,006	cd	32	0,001	a
15	0,009	d	33	-	a
16	0,003	abc	34	-	a
17	0,003	ab	35	-	a
18	0,005	bc	36	0,001	a

Çizelge 4.12. Margarinlere ait örneklerin bakır (Cu) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,002	ab
2	0,015	d
3	-	a
4	0,011	cd
5	0,015	d
6	0,013	cd
7	0,010	bcd
8	0,016	d
9	0,017	d
10	0,011	cd
11	0,006	abc
12	0,012	cd
13	0,015	d
14	0,010	bcd
15	0,009	bcd
16	0,012	cd
17	0,011	cd
18	0,009	bcd

İlgili çizelgeler incelendiğinde, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin bakır (Cu) miktarları bakımından oluşturdukları gruplar görülmektedir. Çalışmada analizi yapılan dokuz element içerisinde en düşük değer olarak karşımıza çıkan element bakır olmuştur. Bakır elementi ile ilgili olarak Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerindeki bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2008/26 nolu tebliğde (Anonim 2008) yenilebilir katı ve sıvı yağlarda en çok 0,1 ppm; sızma ve ham bitkisel yağlarda 0,4 ppm; margarinde 0,1 ppm üst limitler verilmiştir. Çalışmada incelenen 36 farklı rafine bitkisel sıvı yağ markasına ait

örneklerin ve 18 farklı margarin markasına ait örneklerin bakır (Cu) elementi içerikleri ilgili tebliğde verilen maksimum limit değerinin oldukça altında kalmıştır. Bu durumda incelediğimiz rafine bitkisel sıvı yağ ve margarin markalarına ait örneklerde herhangi bir şekilde bakır kontaminasyonundan söz etmemiz imkânsızdır. Ancak margarin örneklerinin rafine bitkisel sıvı yağlardan daha fazla bakır elementi içermesi dikkat çekicidir. Margarin üretim sürecinin rafine sıvı yağ üretim sürecine göre çok daha fazla aşamalardan oluşması ve çeşitli modifikasyon tekniklerinin (hidrojenasyon vb.) uygulanması bu farklılıkta etkin olmuş olabilir.

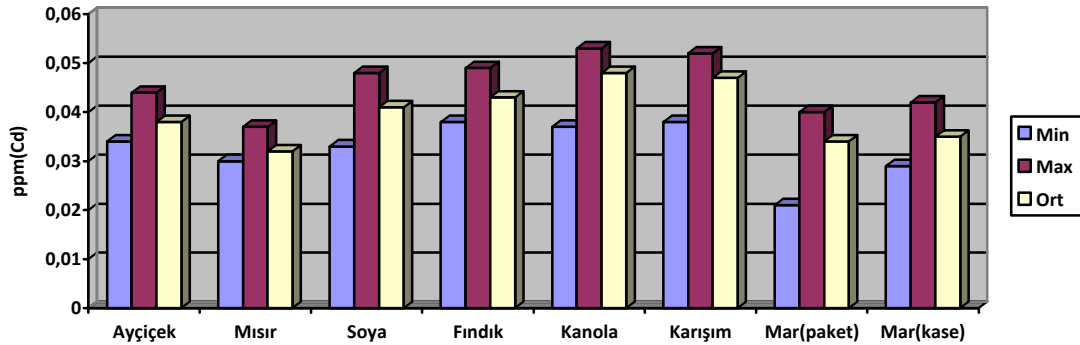
Zeytinyağlarında coğrafi karakterizasyonu belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada (Michaela ve ark. 2004) bakır sonuçlarının ortalaması 0,82 ppm olarak verilmiştir. Bu değerinde hem ulusal standart limitlerimizin hem de elde ettiğimiz sonuçların oldukça üzerinde seyretmiştir. Bu çalışmada, yağların iz elementlerle ilgili kompozisyonunun, her bir örnekleme bölgesi için toprak yapısı ve biyolojik- kimyasal birikme konusunda ciddi düzeyde fikir vereceği belirtilmiştir. Nash ve ark. (1982) çalışmalarında Cu değerleri çalışmamızda elde ettiğimiz değerlere göre oldukça yüksek bulunmuştur. Çalışmamızda, bitkisel rafine sıvı yağlarda en yüksek değer 0,009 ppm iken, bu çalışmada sıvı yağlarda en yüksek değer 0,037 ppm`dir. Rafine sıvı yağlarda Cu, analizinin yapıldığı bir çalışmada (Pehlivan ve ark. 2008) bakır değerlerinin bir bölümünün bulduğumuz değerleri aştığı anlaşılmaktadır. Dugo (2004) çalışmasında yerfıstığı, ayçiçeği, soya, mısır, pirinç, üzüm çekirdeği ve fındık yağlarında Cu için Cu 53,70-674,45 ppb aralığında değerler elde edilmiştir. Bu çalışmadaki değerlerin önemli bir bölümü bizim sonuçlarımızın oldukça üzerinde bulunmuştur.

Trakya bölgesine ait ham ayçiçeği yağının materyal olarak kullanıldığı çalışmada Cu (Üstbaş 2009), ortalamaları 0,105-0,147 ppm olarak bulunmuştur. Yüksek miktarda ayçiçek ekimi yapılan ve sanayileşmenin, nüfus yoğunluğunun, çeşitli zirai uygulamaların (gübre, ilaç vb.) fazla olduğu bu bölgeye ait sonuçlar gösterge niteliğinde olabilir. Söz konusu çalışmada elde edilen bakır elementine ait sonuçlar ilgili tebliğ (Anonim 2008) baz alındığında daha ham yağ seviyesinde herhangi bir anormalliğin olmadığını göstermektedir. Bakırın bulaşma kaynakları genellikle, tarımda çeşitli hastalıkların giderilmesi amacıyla, bakır tuzlarının kullanımı şeklindedir. (Baykara 2003). Bakır da demir gibi metal ekipmanlardan kontamine olabilmektedir. Yağların depolama süresini azalttığı, stabilitesini etkilediği bilinmektedir (Nergiz ve Ünal 1986). Dolayısıyla, fazla miktarda bakır elementi içeren yağlarda daha hızlı bozunma olacağı bir gerçektir. Bu nedenle, yağ kalite parametreleri içerisinde demir ile birlikte bakır düzeylerine diğer metallerle göre daha fazla önem verilmesi gerekmektedir.

Bitkisel yağların rafinasyonu sırasında demir ve bakır niceliklerindeki değişimler olduğu da ifade edilmektedir (Ünal ve ark. 1989).

4.4. Kadmiyum (Cd) içerikleri

Rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ve margarin (paket ve kâse) örneklerinin kadmiyum (Cd) elementi içerikleri Ek-1, Ek-2 ve Ek-3'te verilmiştir. İncelenen 36 farklı rafine bitkisel sıvı yağ markasına ait örneklerin ve 18 farklı margarin markasına ait örneklerin tamamında kadmiyum elementi belirlenmiştir. Rafine bitkisel sıvı yağlarda en yüksek ortalama değer 0,048 ppm ile rafine kanola yağlarında; en düşük ortalama değer ise 0,032 ppm ile rafine mısır yağlarında belirlenmiştir. Rafine bitkisel yağ grubuna ait markalarda bu değer 0,053 ppm'e kadar ulaşmıştır. Margarin örneklerinde ise paket ve kâse olarak en yüksek ortalama değer sırasıyla 0,034 ppm ve 0,035 ppm düzeylerinde benzer olarak belirlenmiştir. Margarin grubuna ait markalarda bu değer 0,042 ppm'e kadar ulaşmıştır. İncelenen rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki kadmiyum (Cd) elementinin miktarlarının değişimleri aşağıdaki Şekil 4.4` de verilmiştir



Şekil 4.4. Kadmiyum (Cd) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi

Rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin kadmiyum (Cd) içeriklerindeki değişkenlik istatistiksel olarak varyans analiziyle belirlenmiş olup Çizelge 4.13’de ve Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kadmiyum (Cd) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Rafine bitkisel sıvı yağlar	35	0,009	0,0002	0,809	0,752ns
Hata	72	0,023	0,0003		
Genel	107	0,032			

Çizelge 4.14. Margarinlere ait örneklerin kadmiyum (Cd) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Margarinler	17	0,0015	0,0009	2,672	0,006*
Hata	36	0,0012	0,0003		
Genel	53	0,0027			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizleri sonuçlarına göre, bitkisel rafine sıvı yağlara ait örneklerin kadmiyum (Cd) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan önemsiz olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan, margarinlere ait örneklerin kadmiyum (Cd) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan P<0,01 düzeyinde önemli olarak belirlenmiştir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Margarinelere ait örneklerin kadmiyum (Cd)

miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları ($P<0,01$)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,025	ab
2	0,028	abc
3	0,032	bcde
4	0,038	cde
5	0,032	bcde
6	0,037	cde
7	0,038	cde
8	0,038	cde
9	0,039	cde
10	0,034	bcde
11	0,021	a
12	0,040	de
13	0,032	bcde
14	0,038	cde
15	0,034	bcde
16	0,042	e
17	0,029	abcd
18	0,037	cde

İlgili Çizelge incelendiğinde, margarinelere ait örneklerin kadmiyum (Cd) miktarları bakımından oluşturdukları gruplar görülmektedir.

Kadmiyumla ilgili olarak Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerindeki bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2008/26 nolu tebliğde (Anonim 2008) ham ve rafine yağlar ile margariner için herhangi bir üst limit belirtilmemiştir. Diğer taraftan, çeşitli gıda ürünlerine ait üst limitler zikredilmiştir. Örneğin, çeşitli etler, sakatatlar, bazı balık türleri etleri, tahıllar, soya

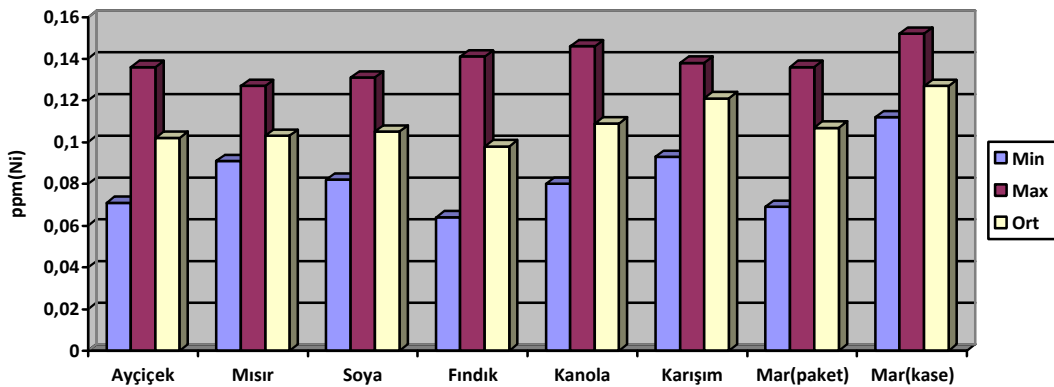
fasulyesi, meyve-sebzeler için sırasıyla 0,05 ppm, 1,0 ppm, 0,1 ppm, 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,05 ppm olarak üst limitler yer almaktadır. Rafine bitkisel sıvı yağların markalarına ait ölçüm sonuçlarının 0,030-0,053 ppm arasında, margarin markalarına ait ölçüm sonuçlarının ise 0,021-0,042 ppm arasında değiştiği dikkate alındığında; ilgili tebliğde verilen en düşük limit olan 0,05 ppm üzerinden bir değerlendirmeye göre, rafine bitkisel sıvı yağların bazı markalarına ait örneklerin bu değeri aştığı görülmektedir. Diğer üst limitler dikkate alındığında ise örneklere ait sonuçların tamamı bu limitleri aşmamaktadır. İlgili tebliğde adı geçmeyen diğer gıda maddeleri ile birlikte yağ ürünleri için de kadmiyum elementi üst limitlerinin verilmesi gerekliliktir. Zira kadmiyum elementi ekosistemde en tehlikeli ağır metal kirleticilerinden biri olup canlı organizmalar için toksiktir. Yerkabuğunda az bulunan ve özellikleri bakımından çinkoya benzeyen bir elementtir. Doğada çinkoyla beraber bulunmaktadır (Baykara 2003). Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atık sular yüksek konsantrasyonda metal bulundurabilmektedirler. Bu suların arıtma işlemine tabi tutulmaksızın akarsu, göl, baraj veya denizlere bırakılması sonucunda ağır metaller ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır. Kadmiyum, bakır, krom, nikel, çinko ve mangan gibi ağır metaller su ortamında eser miktarda bulunmalarına karşılık organizmadaki doğal düzeyleri ve birikimleri farklı olmaktadır (Yarsan ve ark. 2000). Topraktaki kadmiyum birikiminin en büyük nedenlerinden biri de arıtma çamuru kullanımınıdır. Arıtma çamurunun toprağa karıştırılabilmesi için kadmiyum değerlerinin 10 ppm'in altına indirilmesi gerekmektedir (Özbek ve ark. 1995). Farklı kentsel arıtma çamurlarının domates bitkisinde bitki besin maddeleri ve ağır metal içerikleri üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada uygulamanın topraktaki ağır metal içeriğini artırdığı, domates bitkisinde ise Cd ve Pb gibi ağır metallerin bitkide insan sağlığı için izin verilen sınır değerlerini aştığı bildirilmiştir (Topçuoğlu ve ark. 2003). Yasemin ve ark. (2006)'nın 92 zeytin örneklerinde elde ettikleri toksik metallere Cd ve Pb'a ait sonuçlar hemen hemen tüm numunelerde <1 ppm şeklinde bulunmuştur. Cd değerleri, siyah zeytinde 0,08-0,15 ppm arasında, yeşil zeytinde ise 0,09-0,16 ppm arasında bulunmuştur. Cd element varlığı bakımından sonuçlarımızla kıyaslısak; bizim ortalama sonuçlarımız bu çalışmanın sonuçlarından daha düşüktür. Bitkisel sıvı yağlarda Cd analizinin yapıldığı bir çalışmada (Pehlivan ve ark. 2008) kadmiyum değerlerine bakıldığında bu çalışmanın en yüksek değeri (ayçiçek yağında 0,0045 ppm) bizim elde ettiğimiz ortalama değerlerin hemen hemen 10 kat altında seyretmiştir.

Dugo (2004) çalışmasında yerfıstığı, ayçiçeği, soya, mısır, pirinç, üzüm çekirdeği ve fındık yağlarında Cd 4,9 ppb'den az değerleri elde edilmiş olup, genel olarak değerlendirildiğinde

çalışmamıza ait değerlerden oldukça düşük düzeydedir. Dugo (2004) çalışmasında tüm elementler içerisinde Pb ve Cd'nin çok önem arz ettiğini belirtmiştir. Gıda zinciri içerisinde bu elementlerin bulaşmasının ve toksik etkisinin önemine vurgu yapmıştır. Ayrıca, bu elementlere maruz kalmanın, kromozom yapısını bozduğunu, kronik zehirlenmelere, böbrek, ciğer, kalp-damar sistemine zarar verdiğini ve bağışıklık sistemini çökerttiği de belirtilmiştir (Heyes 1997). Köken olarak bakıldığında ise yakıtların yanması ve endüstriyel kirlilik, bu elementlerin konsantrasyonu üzerine doğrudan etkilidir (Rojas ve ark.1999).

4.5. Nikel (Ni) içerikleri

Rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ve margarin (paket ve kâse) örneklerinin nikel (Ni) elementi içerikleri Ek-1, Ek-2 ve Ek-3'te verilmiştir. İlgili Çizelgelerden de anlaşılacağı gibi incelenen 36 farklı rafine bitkisel sıvı yağ markasına ait örneklerin ve 18 farklı margarin markasına ait örneklerin tamamında nikel elementi belirlenmiş olup ürün gruplarına ait ortalama sonuçların tamamı 0,13 ppm değerinin altındadır. Ortalama değerler üzerinden en yüksek sonuçlar rafine bitkisel sıvı yağ grubundan rafine bitkisel sıvı karışım yağlarında 0,121 ppm olarak bulunmuştur. Margarin grubunda ise ortalama en yüksek sonuçlar kâse margarinlerde 0,127 ppm olarak belirlenmiştir. Ortalama olarak en düşük sonuçlar ise rafine bitkisel sıvı yağ grubunda rafine fındık yağlarında 0,098 ppm, margarin grubunda paket margarinlerde 0,107 ppm olarak belirlenmiştir. İncelenen rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki nikel (Ni) elementinin miktarlarının değişimleri Şekil 4.5` de verilmiştir.



Şekil 4.5. Nikel (Ni) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi

Rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin nikel (Ni) içeriklerindeki değişkenlik istatistiksel olarak varyans analiziyle belirlenmiş olup Çizelge 4.16'da ve Çizelge 4.17' de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin nikel (Ni) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Bitkisel rafine sıvı yağlar	35	0,053	0,0015	1,658	0,036*
Hata	72	0,066	0,0009		
Genel	107	1,324			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.17. Margarinlere ait örneklerin nikel (Ni) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Margarinler	17	0,0257	0,0015	5,487	0,000*
Hata	36	0,0094	0,0007		
Genel	53	0,0357			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin nikel (Ni) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan P<0,01 düzeyinde önemli olarak belirlenmiştir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.18'de ve Çizelge 4.19'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin nikel (Ni) miktarlarına ilişkin

Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar	Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,136	cde	19	0,131	bcde
2	0,132	cde	20	0,118	bcde
3	0,115	abcde	21	0,106	abcde
4	0,086	abcde	22	0,082	abcd
5	0,071	ab	23	0,086	abcde
6	0,103	abcde	24	0,090	abcde
7	0,081	abcd	25	0,141	de
8	0,126	bcde	26	0,064	a
9	0,076	abc	27	0,106	abcde
10	0,082	abcd	28	0,146	e
11	0,111	abcde	29	0,102	abcde
12	0,110	abcde	30	0,080	abcd
13	0,095	abcde	31	0,111	abcde
14	0,127	bcde	32	0,131	bcde
15	0,099	abcde	33	0,138	de
16	0,091	abcde	34	0,138	de
17	0,096	abcde	35	0,093	abcde
18	0,108	abcde	36	0,104	abcde

Çizelge 4.19. Margarinlere ait örneklerin nikel (Ni) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,069	a
2	0,090	abc
3	0,122	cdef
4	0,102	bcde
5	0,087	ab
6	0,122	cdef
7	0,091	abcd
8	0,125	def
9	0,136	fg
10	0,090	abc
11	0,114	bcdef
12	0,133	fg
13	0,152	g
14	0,139	fg
15	0,116	bcdef
16	0,112	bcdef
17	0,114	def
18	0,129	efg

İlgili Çizelgeler incelendiğinde, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin nikel (Ni) miktarları bakımından oluşturdukları gruplar görülmektedir.

Nikel elementi ile ilgili olarak Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerindeki bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2008/26 nolu tebliğde (Anonim 2008) belirtilen üst limit 0,2 ppm'dir. Rafine bitkisel sıvı yağların markalarına ait ortalama sonuçların 0,064-0,146 ppm arasında, margarin markalarına ait ortalama sonuçların ise 0,069-0,152 ppm arasında değişim gösterdiği dikkate alındığında, ilgili tebliğde verilen yasal limitin aşılmadığı görülmektedir.

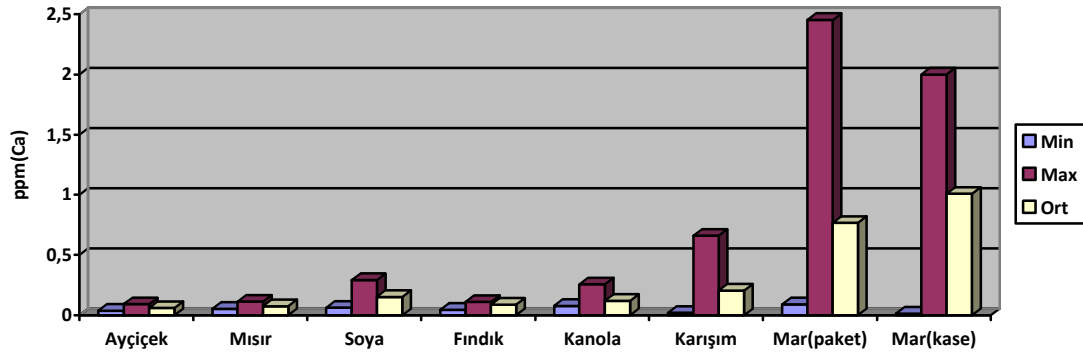
Sonuçlar göz önüne alındığında, ülkemizde üretim yapan margarin firmalarının proseslerinde nikel elementi ile ilgili bir sorunun olmadığı söylenebilmektedir. Bilindiği gibi ülkemizde halen margarin formülasyonlarında hidrojenasyon tekniği uygulanmış yağlar yer almaktadır. Hidrojenasyon işleminde nikel içerikli katalitörler kullanılmakta olup bu katalizörün işlem bitiminde üründen uzaklaştırılması çok büyük önem taşımaktadır. Çünkü Alpaslan (1997) çalışmasında, hidrojenasyon işleminden önce nikel içermeyen bitkisel sıvı yağların, hidrojenasyon işleminden sonra 0,01-0,07 ppm seviyesinde nikel elementi içerdiklerini belirlemiştir. Ev tipi margarinlerin element içeriklerinin incelendiği çalışmada 0,05 ppm düzeyinde nikel elementi bulunurken aromalandırılmış margarinlerde bu değer 2,33 ppm olduğu bulunmuştur (Kohiyama 1991). Kohiyama ve ark. (1993) çalışmalarında nikel içeriklerini Fransız margarinlerinde 0,06 ppm, İspanyol margarinlerinde ise 0,3 ppm'den fazla olduğunu saptamışlardır. Kohiyama ve ark. (1994) deodorize edilmiş yağlarda nikel elementi 0,04 ppm düzeyinde belirlemiştir. Taşan (2000) ülkemize ait margarinlerde 0,01-1,22 ppm düzeylerinde belirlerken, Nergiz (1991) çalışmasında ise kahvaltılık margarinlerdeki bu element miktarını 0,065-0,50 ppm arasında değiştiğini bildirmektedir. Bu çalışmalar hidrojene edilen yağlarda nikel miktarlarının arttığını bildirmekle beraber bazı firmaların nikel içerikli katalizörlerin geri alımında gerekli özeni göstermediklerini ifade etmektedirler.

Anwar ve ark.(2003) farklı markalı margarinlerde Ni sonuçlarını 0,041-3,4 ppm şeklinde bulmuşlardır. Buradaki sonuçlara bakıldığında 3,4 ppm en yüksek değeri, çalışmamızdaki en yüksek değerin oldukça üzerindedir. Anwar ve ark. (2004)'nın katı ve sıvı yağlar üzerinde yaptıkları diğer bir çalışmada, 0,027-2,38 ppm aralığında nikel değerleri elde etmişlerdir. Ni sonuçlarını irdelediğimizde, bizim ortalama değerlerimiz 0,1 ppm civarında seyretmektedir. Hidrojene bitkisel yağlarda Ni analizinin yapıldığı bir çalışmada (Nash ve ark. 1982), Ni düzeyi 29-207 ppb, margarinlerde Ni:34-70 ppb'dir. Ni sonuçları, sonuçlarımızdan daha yüksektir.

4.6. Kalsiyum (Ca) içerikleri

Rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ve margarin (paket ve kâse) örneklerinin kalsiyum (Ca) elementi içerikleri Ek-1, Ek-2 ve Ek-3'te verilmiştir. İlgili Çizelgelerden de anlaşılacağı gibi incelenen 36 farklı rafine bitkisel sıvı yağ markasına ait örneklerin ve 18 farklı margarin markasına ait örneklerin tamamında kalsiyum bulunmaktadır. Kalsiyum içerikleri ortalama olarak, rafine bitkisel sıvı yağlar grubunda en yüksek değer 0,205 ppm olarak rafine bitkisel karışım yağlarında elde

edilmiştir. Margarin grubunda ise en yüksek ortalama değer 1,009 ppm ile kâse margarinlerinde bulunmuştur. En düşük ortalamalar ise rafine bitkisel sıvı yağlar grubunda 0,061 ppm ile rafine ayçiçeği yağında, margarinlerde ise 0,768 ppm ile paket margarinlerinde bulunmuştur. İncelenen rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki kalsiyum (Ca) elementinin miktarlarının değişimleri Şekil 4.6` da verilmiştir.



Şekil 4. 6. Kalsiyum (Ca) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi

Rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin kalsiyum (Ca) içeriklerindeki değişkenlik istatistiksel olarak varyans analiziyle belirlenmiş olup Çizelge 4.20`de ve Çizelge 4.21` de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kalsiyum (Ca) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Bitkisel rafine sıvı yağlar	35	1,287	0,0367	43,540	0,000*
Hata	72	0,061	0,0008		
Genel	107	1,348			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.21. Margarinelere ait örneklerin kalsiyum (Ca) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Margarinler	17	26,740	1,573	23,956	0,000*
Hata	36	2,364	0,065		
Genel	53	29,104			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizi sonucuna göre, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinelere ait örneklerin kalsiyum (Ca) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan P<0,01 düzeyinde önemli olarak belirlenmiştir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.22’de ve Çizelge 4.23’da verilmiştir.

Çizelge 4.22. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin kalsiyum (Ca) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar	Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,054	abcd	19	0,292	ı
2	0,085	bcdef	20	0,120	efg
3	0,083	bcdef	21	0,062	abcde
4	0,037	ab	22	0,115	efg
5	0,044	ab	23	0,166	gh
6	0,081	bcdef	24	0,105	cdef
7	0,048	abc	25	0,110	def
8	0,053	abcd	26	0,046	ab
9	0,038	ab	27	0,083	bcdef
10	0,040	ab	28	0,078	bcdef
11	0,091	bcdef	29	0,082	bcdef
12	0,074	abcdef	30	0,094	bcdef
13	0,053	abcd	31	0,257	ı
14	0,072	abcdef	32	0,659	i
15	0,075	abcdef	33	0,193	h
16	0,074	abcdef	34	0,092	bcdef
17	0,113	fg	35	0,063	abcde
18	0,064	abcde	36	0,020	a

Çizelge 4.23. Margarinelere ait örneklerin kalsiyum (Ca)

miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,387	ab
2	0,379	ab
3	1,182	de
4	0,396	ab
5	2,453	g
6	0,690	bc
7	0,724	bcd
8	0,128	a
9	2,046	fg
10	0,358	ab
11	0,089	a
12	0,386	ab
13	0,013	a
14	1,488	e
15	0,618	b
16	1,999	f
17	1,114	cde
18	0,819	bcd

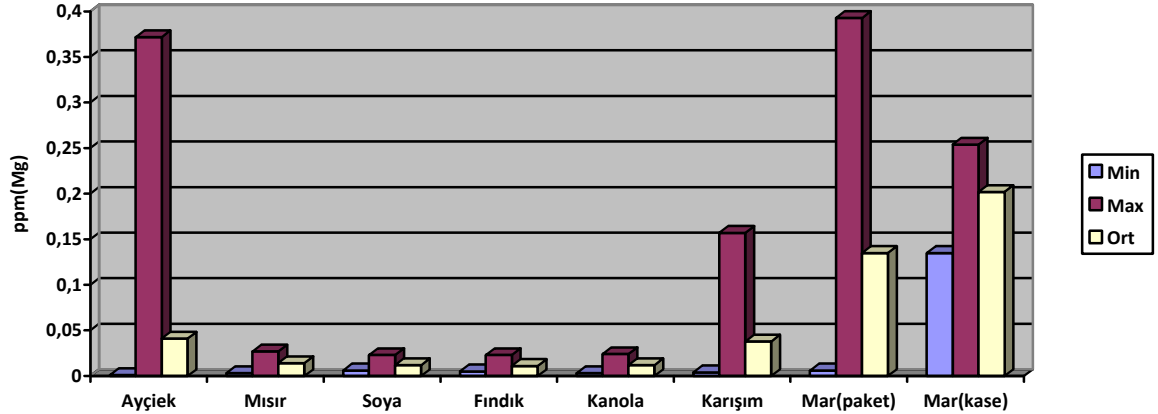
İlgili Çizelgeler incelendiğinde, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinelere ait örneklerin kalsiyum (Ca) miktarları bakımından oluşturdukları gruplar görülmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre rafine bitkisel sıvı yağların markalarına ait ölçüm değerleri 0,020-0,659 ppm arasında, margarin markalarına ait ölçüm değerleri ise 0,013-2,453 ppm arasında değişim göstermiştir. Sonuçlar incelendiğinde margarinelere ait ortalama kalsiyum sonuçlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Margarin üretiminde, emülsiyon hazırlık aşamasında (sulu fazın hazırlanması) kullanılan süt veya süttözu, üründeki kalsiyum miktarı üzerinde doğrudan etkili bir faktördür. Kalsiyum, vücut kitlesinin %2'sini oluşturmaktadır. Bu yaklaşık, 1-1.5 kg

miktarla mineral maddelerin içinde en yüksek miktardır. En önemli kalsiyum kaynağı süt ve süt ürünleridir. Bütün yaş gruplarında kalsiyum alımının, tavsiye edilenden çok aşağıda olduğu bildirilmiştir (Demirci 2005).

4.7. Magnezyum (Mg) içerikleri

Rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ve margarin (paket ve kâse) örneklerinin magnezyum (Mg) elementi içerikleri Ek-1, Ek-2 ve Ek-3'te verilmiştir. İncelenen 36 farklı rafine bitkisel sıvı yağ markasına ait örneklerin ve 18 farklı margarin markasına ait örneklerin tamamında magnezyum bulunmuştur. Magnezyum içerikleri ortalama olarak, rafine bitkisel sıvı yağ grubunda en yüksek 0,041 ppm olarak rafine ayçiçeği yağlarında belirlenmiştir. Margarin grubunda ise en yüksek değer 0,202 ppm ile kâse margarinlerinde bulunmuştur. En düşük ortalamalar ise rafine bitkisel sıvı yağlar grubunda 0,011 ppm ile rafine fındık yağında, margarin grubunda ise 0,135 ppm ile paket margarinlerde belirlenmiştir. İncelenen rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki magnezyum (Mg) elementinin miktarlarının değişimleri Şekil 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4. 7. Magnezyum (Mg) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi

Rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin magnezyum (Mg) içeriklerindeki değişkenlik istatistiksel olarak varyans analiziyle belirlenmiş olup Çizelge 4.24’de ve Çizelge 4.25’ de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin magnezyum (Mg) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Bitkisel rafine sıvı yağlar	35	0,435	0,0124	27,430	0,000*
Hata	72	0,033	0,0004		
Genel	107	0,467			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.25. Margarinlere ait örneklerin magnezyum (Mg) miktarları varyans analizi Sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Margarinler	17	0,476	0,028	6,627	0,000*
Hata	36	0,152	0,004		
Genel	53	29,104			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizi sonucuna göre, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin magnezyum (Mg) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan P<0,01 düzeyinde önemli olarak belirlenmiştir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.26’da ve Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.26. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin magnezyum (Mg) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar	Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,017	a	19	0,006	a
2	0,014	a	20	0,010	a
3	0,020	a	21	0,006	a
4	0,026	b	22	0,014	a
5	0,001	a	23	0,023	ab
6	0,007	a	24	0,006	a
7	0,008	a	25	0,023	ab
8	0,007	a	26	0,005	a
9	0,005	a	27	0,006	a
10	0,372	d	28	0,005	a
11	0,006	a	29	0,003	a
12	0,007	a	30	0,024	b
13	0,027	b	31	0,020	a
14	0,003	a	32	0,157	c
15	0,017	a	33	0,011	a
16	0,012	a	34	0,010	a
17	0,016	a	35	0,004	a
18	0,009	a	36	0,006	a

Çizelge 4.27. Margarinelere ait örneklerin magnezyum

(Mg) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

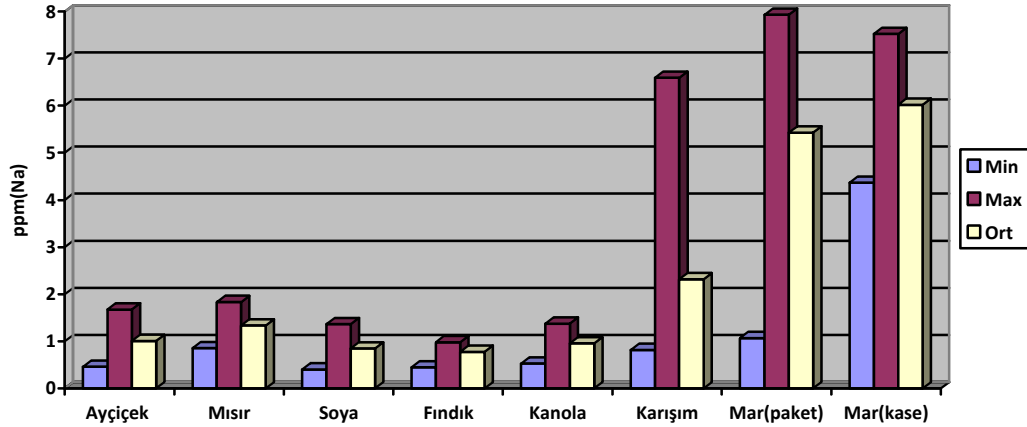
Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,181	d
2	0,175	d
3	0,393	e
4	0,136	bcd
5	0,155	cd
6	0,024	ab
7	0,030	ab
8	0,221	d
9	0,138	bcd
10	0,129	bcd
11	0,033	abc
12	0,006	a
13	0,252	d
14	0,254	d
15	0,210	d
16	0,208	d
17	0,135	bcd
18	0,155	cd

İlgili Çizelgeler incelendiğinde, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinelere ait örneklerin magnezyum (Mg) miktarları bakımından oluşturdukları gruplar görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre rafine bitkisel sıvı yağların markalarına ait ölçüm sonuçları 0,001-0,372 ppm arasında, margarin markalarına ait ölçüm sonuçları ise 0,006-0,393 ppm arasında değişim göstermiştir. Magnezyum, vücudumuz için gerekli olan elementlerden biridir. Vücutta asit-baz dengesinin sağlanmasında yardımcı ve kas-sinir sistemi üzerinde de etkindir. Metabolizmada birçok enzimin çalışması için gereklidir. Kan basıncının düzenlenmesinde

yardımcı olan magnezyumun, ileri yaşlarda glikoz toleransını düzeltici etki yaptığı belirlenmiştir (Demirci 2005).

4.8. Sodyum (Na) içerikleri

Rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ve margarin (paket ve kâse) örneklerinin sodyum (Na) elementi içerikleri Ek-1, Ek-2 ve Ek-3'te verilmiştir. Sodyum içerikleri ortalama olarak, rafine bitkisel sıvı yağlar grubunda en yüksek 2,319 ppm olarak rafine bitkisel karışım yağlarında elde edilmiştir. Margarin grubunda ise en yüksek değer 6,021 ppm ile kâse margarinlerinde bulunmuştur. En düşük ortalamalar ise rafine bitkisel sıvı yağlar grubunda 0,781 ppm ile rafine fındık yağında, margarin grubunda ise 5,429 ppm ile paket margarinlerde elde edilmiştir. İncelenen rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki sodyum (Na) elementinin miktarlarının değişimleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Sodyum (Na) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi

Rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin sodyum (Na) içeriklerindeki değişkenlik istatistiksel olarak varyans analiziyle belirlenmiş olup Çizelge 4.28'de ve Çizelge 4.29'de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin sodyum (Na) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Bitkisel rafine sıvı yağlar	35	107,46	3,070	53,462	0,000*
Hata	72	4,135	0,057		
Genel	107	111,59			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.29. Margarinlere ait örneklerin sodyum (Na) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Margarinler	17	230,27	13,546	16,977	0,000*
Hata	36	28,724	0,798		
Genel	53	259,00			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizi sonucuna göre, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin sodyum (Na) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan P<0,01 düzeyinde önemli olarak belirlenmiştir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.30'de ve Çizelge 4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.30. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin sodyum (Na) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları ($P<0,01$)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar	Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	1,678	kl	19	0,727	abc
2	1,463	ıık	20	0,401	a
3	1,642	kl	21	1,302	gi
4	0,640	abc	22	0,452	ab
5	0,463	ab	23	1,362	gi
6	0,719	abc	24	0,980	cdfe
7	0,499	ab	25	0,914	bcdf
8	1,271	egı	26	0,448	ab
9	0,478	ab	27	0,531	ab
10	1,215	egı	28	0,736	abc
11	1,130	feg	29	1,378	gi
12	0,906	bcdf	30	0,904	bcdf
13	1,106	dfeg	31	1,251	egı
14	1,832	l	32	6,592	m
15	1,775	kl	33	1,282	egı
16	1,089	dfeg	34	1,350	ii
17	0,858	abcd	35	0,817	abcd
18	1,387	gi	36	1,554	ik

Çizelge 4.31. Margarinlere ait örneklerin sodyum (Na)

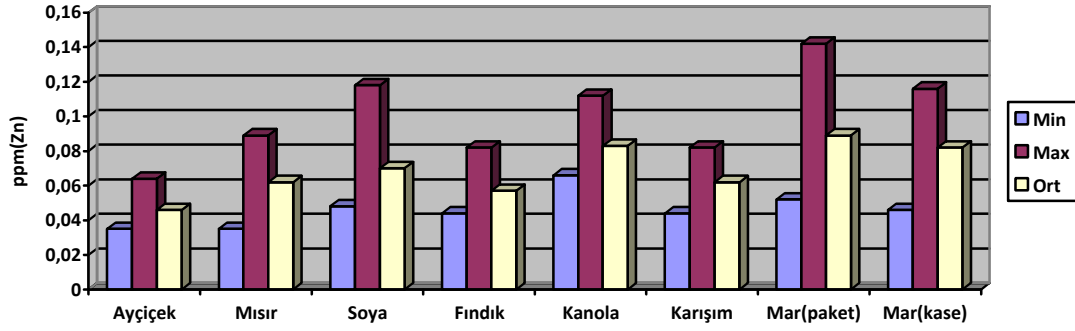
miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	6,933	cd
2	6,837	cd
3	1,690	a
4	7,016	cd
5	7,531	d
6	2,002	a
7	7,468	d
8	1,071	a
9	5,497	bc
10	6,847	cd
11	4,326	b
12	7,928	d
13	4,363	b
14	7,521	d
15	6,391	cd
16	5,615	bc
17	6,620	cd
18	5,617	bc

İlgili Çizelgeler incelendiğinde, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin sodyum (Na) miktarları bakımından oluşturdukları gruplar görülmektedir. Rafine bitkisel sıvı yağların markalarına ait ortalama sonuçlar 0,401-6,592 ppm arasında, margarin markalarına ait ortalama sonuçlar ise 1,071-7,928 ppm arasında değişim göstermiştir. Burada margarinlerden elde edilen sodyum değerleri, rafine bitkisel sıvı yağlardan elde edilen sodyum değerlerinden oldukça yüksektir. Bunun nedeni ise margarin formülasyonunda yer alan yaklaşık % 0,2 civarında ürüne ilave edilen sodyum klorür, bilinen adıyla sofratazudur.

4.9. Çinko içerikleri

Rafine ayçiçeği, rafine soya, rafine fındık, rafine kanola, rafine mısır ve rafine bitkisel sıvı karışım yağları ve margarin (paket ve kâse) örneklerinin çinko (Zn) elementi içerikleri Ek-1, Ek-2 ve Ek-3'te verilmiştir. Çinko içerikleri ortalama olarak, rafine bitkisel sıvı yağlar grubunda en yüksek 0,083 ppm olarak rafine kanola yağlarında elde edilmiştir. Margarin grubunda ise en yüksek değer 0,089 ppm ile paket margarinlerinde bulunmuştur. En düşük ortalamalar ise rafine bitkisel sıvı yağlar grubunda 0,046 ppm ile rafine ayçiçeği yağında, margarin grubunda 0,082 ppm ile kâse margarinlerde elde edilmiştir. İncelenen rafine bitkisel sıvı yağlar ve margarinlerdeki çinko (Zn) elementinin miktarlarının değişimleri aşağıdaki Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Çinko (Zn) elementinin ortalama miktarının rafine bitkisel yağlar ve margarinlerdeki değişimi

Rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin çinko (Zn) içeriklerindeki değişkenlik istatistiksel olarak varyans analiziyle belirlenmiş olup Çizelge 4.32'de ve Çizelge 4.33'de verilmiştir.

Çizelge 4.32. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin çinko (Zn) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Bitkisel rafine sıvı yağlar	35	0,0462	0,0013	1,723	0,000*
Hata	72	0,0525	0,0007		
Genel	107	0,102			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.33. Margarinelere ait örneklerin çinko (Zn) miktarları varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri
Margarinler	17	0,037	0,002	2,027	0,037*
Hata	36	0,039	0,0019		
Genel	53	0,077			

*P<0,01 düzeyinde önemli

Yapılan varyans analizi sonucuna göre, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinelere ait örneklerin çinko (Zn) içerikleri arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan P<0,01 düzeyinde önemli olarak belirlenmiştir. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.34’de ve Çizelge 4.35’de verilmiştir.

Çizelge 4.34. Rafine bitkisel sıvı yağlara ait örneklerin çinko (Zn) miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları ($P<0,01$)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar	Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,042	a	19	0,064	abc
2	0,039	a	20	0,062	ab
3	0,054	a	21	0,059	ab
4	0,052	a	22	0,048	a
5	0,059	ab	23	0,118	c
6	0,035	a	24	0,082	abc
7	0,035	a	25	0,045	a
8	0,052	a	26	0,044	a
9	0,037	a	27	0,066	abc
10	0,064	abc	28	0,069	abc
11	0,047	a	29	0,112	bc
12	0,039	a	30	0,081	abc
13	0,075	abc	31	0,088	abc
14	0,047	a	32	0,079	abc
15	0,076	abc	33	0,082	abc
16	0,089	abc	34	0,047	a
17	0,052	a	35	0,044	a
18	0,035	a	36	0,058	ab

Çizelge 4.35. Margarinlere ait örneklerin çinko (Zn)

miktarlarına ilişkin Duncan test sonuçları (P<0,01)

Örnek no	Ortalama (ppm)	Sonuçlar
1	0,071	abcd
2	0,142	e
3	0,093	abcde
4	0,088	abcde
5	0,112	bcde
6	0,085	abcde
7	0,130	de
8	0,079	abcde
9	0,090	abcde
10	0,069	abcd
11	0,052	abc
12	0,059	abc
13	0,116	cde
14	0,090	abcde
15	0,046	a
16	0,093	abcde
17	0,097	abcde
18	0,047	ab

İlgili Çizelgeler incelendiğinde, rafine bitkisel sıvı yağlara ve margarinlere ait örneklerin çinko (Zn) miktarları bakımından oluşturdukları gruplar görülmektedir.

Çinko elementi ilgili olarak Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerindeki bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2008/26 nolu tebliğde (Anonim 2008) ham yağ, rafine yağ ve margarin ürünleri ile ilgili olarak herhangi bir limit belirtilmemiştir. Ancak deniz ürünleri için üst limit 50 ppm olarak verilmiştir. Bunun yanında, çeşitli bazı gıdalar (meyve suyu ve meyve şurupları) için üst limit 5 ppm olarak verilmiştir. Rafine bitkisel sıvı yağların markalarına ait ortalama sonuçların 0,035-0,118 ppm arasında, margarin markalarına ait ortalama sonuçların

ise 0,046-0,142 ppm arasında değişim gösterdiği dikkate alındığında, yukarıda bazı gıdalar için verilen üst limitlerin oldukça altında kalmaktadır. Dugo (2004) çalışmasında yerfıstığı, ayçiçeği, soya, mısır, pirinç, üzüm çekirdeği ve fındık yağlarında çinko elementi analizlerinde, çalışmamızda elde edilen en yüksek (0,118 ppm / soya yağı) değere karşın, bu çalışmada 0,55561 ppm değer bulunmuştur. Zeytinyağlarında coğrafi karakterizasyonu belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada (Michaela ve ark. 2004) çinko elementi 3,39 ppm düzeyinde bulunmuş olup rafine bitkisel sıvı yağlara göre yüksek düzeyde olduğu anlaşılmaktadır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, ülkemizde tüketime sunulan çeşitli tipte rafine bitkisel sıvı yağların ve margarinlerin; bulaşma yoluyla ürünün yapısına girip toksik etkiye sahip olan ve/veya ürünün yapısında bulunan element içerikleri bakımından durumunu ortaya koyabilmek amacıyla bir kesit sunmaktadır. Piyasadaki rekabet koşulları, kalite maliyetleri açısından üreticileri zorlamakta ve bunun sonucunda da piyasaya kalite problemi mevcut olan ürünlerin arz edilmesi söz konusu olabilmektedir. Üretimin çevreye etkisinin boyutu, üreticiler ve sanayi kuruluşları tarafından genellikle ikinci plana atılmakta, bu konu sağlık ve kalite sorunu olarak, daha maliyetli bir şekilde er ya da geç gündeme tekrar gelmektedir. Gıdaların element içeriğine birçok çevresel faktör etkilidir. Hızlı endüstriyel gelişim, kentleşme ve nüfus artışına bağlı olarak ortaya çıkan çevre faktörleri ağır metal kaynağıdır. Endüstrinin ve trafik yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde üretilen bitkisel ürünlerde, ağır metal içeriklerinin kırsal bölgelere göre çok daha yüksek olduğu çok sayıda çalışmada belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda görülmüştür ki, kurşun elementi dışında kalan element miktarlarında, tüketici sağlığını tehdit edici veya gıda maddelerinde maksimum seviyelerin belirlenmesi ile ilgili tebliğde (2008/26) belirtilen limitlerin üzerinde bir sonuçla karşılaşmamıştır. Kurşunda ise durum diğer elementlere göre farklılık göstermektedir. Türk Gıda Kodeksi “*gıda maddelerindeki bulaşanların maksimum limitleri*” hakkındaki 2008/26 nolu tebliğde (Anonim 2008) verilen üst limit, incelediğimiz sekiz ayrı yağ grubunun (ayçiçek, mısır, soya, fındık, kanola, karışım yağı, margarin/paket, margarin/kâse) altısında aşılmıştır. Ağır metaller, belirli miktarlardan fazla alındıklarında, insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. Ağır metaller, biyolojik bozulmaya yatkın organik kirleticilerin aksine zararsız ürünlere dönüştürülemezler. Diğer taraftan, yağlarda meydana gelebilecek bozulmaların etkisini değerlendirebilmek için metal içeriğinin (Fe, Cu vb.) tam belirlenmesi çok önemlidir. Elde edilen elementler içerisinde bazılarının prosesteki uygulamalardan kaynaklanmasına örnek olarak Na elementi gösterilebilir. Margarinlerde daha yüksek sonuçlar alınmış olup, rafine bitkisel sıvı yağlarda nötralizasyon aşamasında sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmasının, margarin formülasyonun da yer alan sofr tuzunun, bu sonuçlar üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Ham bitkisel yağlarda doğal olarak da bulunabileceği belirtilen elementlerde de (Cu, Fe, Ni) yasal limitleri aşan bir durum gözlenmemiştir. Ham bitkisel yağlardaki metal çeşit ve düzeyleri, yağ teknolojisi uygulamalarında kaliteli ve stabil rafine yağ üretiminde önemli bir parametre olarak değerlendirilmektedir. Bu metallerin bazıları, kullanılan ekipmandan gelmekte ve bunların uzaklaştırılması, yağın kalitesi açısından önem

kazanmaktadır. Rafinasyonun bazı aşamalarında (nötralizasyon ve degumming) iz elementlerde önemli miktarlarda azalmalar olduğu diğer bölümlerde belirtilmiştir. Literatürde, ham yağdaki bakır ve demir niceliklerinin oldukça yüksek olmasına rağmen, rafine yağlarda genel olarak istenilen sınırların altına düştüğü yer almaktadır. Bu bilgiler, ham bitkisel yağlarda bulunabilecek ağır metal içeriklerinin en az düzeye indirilebilmesi amacıyla rafinasyon işlemlerinin daha etkili ve kontrollü olarak uygulanması gereğini ortaya koymaktadır. İncelediğimiz yağ çeşitleri içerisinde ülkemizde kullanım açısından en çok tercih edilen ve tüketimi kişi başına en fazla olan yağ çeşidi ayçiçek yağıdır. Diğer çeşitlerin de kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Dolayısıyla bu ürünlerin, halk sağlığını direkt ilgilendiren kalite özellikleri önemli bir konudur. Ayçiçek yağının hammaddesi olan ayçiçeği bitkisi, Trakya bölgesinde fazla miktarda üretilmekte, üretim alanlarının otoyollara ve sanayi bölgelerine adeta komşu bölgeler olması dolayısıyla muhtelif ağır metal kontaminasyon kaynaklarına yönelik olarak etkin önlemlerin alınması gerekmektedir. Hammadde aşamasında yapılması gereken kalite kontrol kriterleri ağır metal belirleme yönünde etkinleştirilmelidir. Bu doğrultuda daha fazla metal çeşidi ve daha çok sayıda örnek kullanılarak çalışmaların yapılması, ulusal düzeyde uzun süreli olarak metal içeriklerinin izlenmesi ve bulunabilecek bulaşmaların en aza indirilmesi için gerekli tedbirlerin alınması önemli bir sorumluluk olarak ortaya çıkmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Anonim (2008). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, gıda maddelerindeki belirli bulaşanların maksimum miktarlarının belirlenmesi hakkındaki tebliğ (2008/26).
- Anonim (1984). List of contaminants and their maximum levels in foods, part II, Food and Agricultural Organization of United Nation CAC, Vol: X-VII Ed,1 Available from FAO or WHO.
- Anonim (1973). Improving soybean oil from damaged beans. *Food Engineering*, 45 (2) 106-108.
- Anonim (1998). Nordic Committee on food Analysis. Determination by Atomic Absorption Spektrofotometre after wet digestion in a microwave oven method no: 161, NKML, Nordisk Metodikkomite for Naringsmidler, National Veterinary Institute, Oslo.
- Abdel-Rahman Y.A.H. (1984). Determination of trace metal in cottonseed oil and hydrogenated cottonseed oil. *Food Chemistry*, 13, 161-163.
- Alpaslan M. (1997). Hidrojenasyon işleminin yağların demir ve nikel içeriklerinde meydana getirdiği değişimler. *Gıda Teknolojisi*, 3 (2) 50-55.
- Ajayi IA, Oderinde RA, Kajogbola DO, Uponi JI (2006). Oil content and fatty acid composition of some underutilized legumes from Nigeria. *Food Chemistry*, 99 (1) 115-120.
- Anwar F. Kazi T.G., Jakharani M.A., Sultana R., Sahito SR (2003). Improved extraction method for the determination of Fe, Cu, Zn and Ni in fat samples using atomic absorption spectrophotometer. *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 25 (3) 210-214.
- Anwar F. Kazi T.G., Saleem R., Bhangar M.I. (2004). Rapid determination of some traces metals in several oils and fats. *Grasas & Aceites*, 55 (2) 160-168.
- Bakkali K., Ballesteros E., Souhail B., Martos N.R. (2009) .Determination of metal trace in vegetable oils from Spain and Morocco by graphite chamber atomic absorption spectroscopy following microwave digestion. *Grasas & Aceites* 60 (5) 490-497.
- Baruffaldi R, Fedeli E, Aquarone A (1972). Oxidative stability of vegetable oils as related to oil extraction method. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 49 (6) 281-283.
- Baykara P. (2003). Ağır metal ve ağır metal iyonları. Yüksek lisans tezi. Trakya Üniversitesi, Fen Bil. Enst., Edirne.
- Belivermiş M. (2004). Trakya bölgesinde ağır metal dağılımının kuzey-güney doğrultusunda değişimi. Yüksek lisans tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Benincasa Lewis J, Peri E, Sindona G, Tagarelli M. (2007). Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis, *Analytica Chimica Acta*, 585, 366–370.

Blunden S., Wallace T. (2003) Tin in canned food-a review and understanding of current literature. *Food Chemistry Toxicology* 41, 1651-62.

Brühl L. (1996). Determination of *trans* fatty acids in cold pressed oils and in dried seeds. *Fett/Lipid*, 98, 380-383.

Buldini P.L., Ferri D., Sharma J.L. (1997). Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 789, 549–555.

Calapaj R., Chiricosta S., Saija G., Bruno E. (1988). Method for the determination of heavy metals in vegetable oils by graphite furnace atomic absorption. *Atomic Spectroscopy* 9, 107-109.

Carlosena A., Andrade J., Thomas X., Fernandez E., Prada D. (1999). Classification of edible vegetables affected by different traffic intensities using potential curves. *Talanta* 48 (4) 795-802.

Chiricosta S., Calapaj R., Saija G., Bruno E. (1988). Method for the determination of heavy Metals in vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Atomic Spectroscopy* 9 (4) 107-109.

Cindric J., Zeiner M., Steffan I. (2004). Determination of trace element in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization. *Microchemical Journal* 81, 171-176.

Cindric J., Zeiner M., Steffan I. (2006) .Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS. *Microchemical Journal* 85, 136-139.

Coco, L. Cecon, L. Circolo, V. Novelli V. (2003) Determination of copper (II), lead (II), cadmium (II) and zinc (II) in virgin olive oils produced in Sicily and Apulia by derivative potentiometric stripping analysis. *Italian Journal of Food Science*, 14, 389-399.

Codex Alimentarius (1984). C.A. Commission, Volume, XVII, Contaminants. First Edition.

Codex Alimentarius (1987). Codex Standart For Table Olives, Codex Stan. 66, 19 p.

Concon J.M. (1988). *Food Toxicology. Part B, Contaminants and Additives*, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 135.

Cruz A.R., Vigue C.C., Tovar M.L.L., Martinez M.C.L. (2001). Lead and cadmium content in sunflower oil. *Grasas & Aceites* 52 (3-4) 229-234.

- Cronopoulos J., Haidouti C., Chronopoulou-Sereli A., I. Massas I. (1997). Variations in plant and soil lead and cadmium content in urban parks in Athens, Greece. *Science of the Total Environment*, 196 (1) 91-96.
- Çepel N. (1997). Toprak kirliliği, erozyon ve çevreye verdiği zararlar. Tema Yayınları No: 14, İstanbul.
- D'arrigo V. (1979). Ni in commercial margarines. *Industrie Alimentari*, 18 (3) 209-212.
- Demirci M. (2005). Beslenme. Trakya Üniversitesi, Tekirdağ Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ.
- 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 Chemistry*, 87 (4) 639-645.
- Evans C.D., Cooney P.M., Moser H.A., Hawley J.E., Melvin E.H. (1951). The flavor problem of soybean oil. VII. Effect of trace metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 28, 68-73.
- Evans C.D., List G.R., Beal R.E., Black L.T. (1974). Iron and phosphorus contents of soybean oil from normal and damaged beans. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 54, 444-448.
- Fedeli E. (1968). Metals Catalyzed Lipid Oxidation. SIK, 105s, Goteborg, Sweden.
- Garcia A., Romero P., Brenes M., Garrido C. (2002). Validation of a method for the analysis iron and manganese in table olives by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3654-3659.
- Garrido M.D., Prias I., Diaz C., Hardisson A. (1994). Concentration of metals in vegetable edible oils. *Food Chemistry*, 50, 237-243.
- Güven A., Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Timur S. (2004). Metallerin çevresel etkileri. *Metaller Dergisi*, 138, 64-71.
- Haktanır K., Arcak S. (1998). Çevre Kirliliği. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 1503: 457, Ankara.
- Haraldson H. (1983). Degumming, dewaxing and refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60, 251-256.
- Heyes R.B. (1997). The carcinogenicity of metals in humans. *Cancer causes and control*, 8 (3) 371-385.
- Hendricse P.W., Slikkerveer F.J., Zaalberg J., Hautfenne A. (1991). Determination of copper, iron and nickel in oils and fats by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 60, 893.

- Işık N., Gonca R., Gümüş Y. (1996). Gıdalarda Katkı- Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Gıda Teknolojisi Araştırma Enstitüsü, Bursa.
- Irmak Ş. (1999). Fiziksel ve kimyasal rafinasyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçeği yağlarının rafinasyon aşamaları ve son ürünlerinde bazı metalleri belirlemesi üzerine bir araştırma. Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Iskander F.Y. (1993). Determination of 17 elements in edible oils and margarine by instrumental neutron-activation analyses. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70, 803-805.
- Jamali M.K., Kazi T.G., Arain M.B., Afridi H.I., Jalbani N., Sarfraz R.A., Baig J.A. (2008). Multivariate study: variation in uptake of trace and toxic elements by various varieties of *Sorghum bicolor L.* *Journal of Hazardous Materials*, 158, 644-651.
- Jung M.Y., Yoon S.H., Min D.B. (1989). Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66, 118-120.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S. (2004). Metallerin çevresel etkileri. *Metallurji Dergisi*, 138, 64-71.
- Kamyshin K., Derevyanko K. (1971). Changes in ash content of sunflower seed oil during refining. *Maslozhirovaya Promyshlennost*, 37 (7) 12-14.
- Karaali A. (1981). Ayçiçeği yağının rafinasyonu sırasında bileşiminde meydana gelen değişimler. TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, 55, Gebze.
- Kayahan M., Tekin A. (1994). Türkiye'de üretilen bazı margarinlerdeki trans yağ asitleri ve konjüge yağ asitleri miktarları üzerine bir araştırma. *Gıda*, 19 (3) 147-153.
- Kayahan M. (2001). Yağ kimyası, ODTÜ yayıncılık, Ankara.
- Keskin H. (1981). Besin Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayın No: 2888, cilt 1, İstanbul.
- Kılıçel F., Türkdoğan M., Dağ B., Ağırtaş M.S. (2000). Bazı Gastrointestinal Kanser bölgelerindeki topraklarda toksik ağır metal düzeyleri. XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır (AK-P16).
- Kloke A. (1980). Orientierungsdaten für tolerierbare Gesampgehalte einiger elemente in kulturboden. *Mitt. VDLUFA H. 1*, 9-11 ([Linkinghub.elsevier.com](http://linkinghub.elsevier.com)).

- Koç B., U. Cevik, T. Ozdemir, C. Duran, S. Kaya, A. Gundogdu, N. Celik, (2008). Analysis of mosses along Sarp-Samsun highway in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 646–654.
- Kohiyama M., Maruyama T., Kanematsu H., Niiya I. (1993). Properties of commercially available margarine and butter on the market in France and Spain. *Journal of Japanese Society of Food Science and Technology*, 40 (9) 661-673.
- Kohiyama M., Kanematsu H., Takahashi Y., Marusugi K., Suda M., Niiya I., Sugano M. (1994). *Journal of the Japan Oil Chemistry*, 43 (3) 251-254.
- Konarski P., Haluszka J., Cwil M. (2006). Comparison of urban and rural particulate air pollution characteristic obtained by SIMS and SSMS. *Applied Surface Science*, 252, 7010-7013.
- Krauss M., Diez T. (1997). Uptake of heavy metals by plants from highly contaminated soils. *Agrobiological Research*, 50 (4) 343-349.
- La Pera L., Lo Coco F., Mavrogeni E., Giuffrida D., Dugo G. (2002a). Determination of copper (II), lead (II), cadmium (II) and zinc (II) in virgin olive oils produced in Sicily and Apulia by derivative potentiometric stripping analysis. *Italian Journal of Food Science*, 14, 389-399.
- La Pera L. (2002b). Derivative potentiometric stripping (dPSA) analysis used for the determination of cadmium, copper, lead and zinc in Sicilian olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (11) 3090-3093.
- Lee B. Yashimur E., Tanaka Y., Saitoh J., Yamazake S., Toda S. (1986). Combination of wet charring and dry ashing suitable for the determination of trace metals in oil food by graphite furnace AAS. *Bunseki Kagaku*, 35 (12) 120-123.
- List G.R., Evans C.D., Kwolek W.F. (1971). Copper in edible oils: Trace amounts determined by atomic absorption spectroscopy. *Journal of American Oil Chemists Society*, 48: 438-441.
- List G.R., Evans C.D., Kwolek W.F. (1972). Flavor and oxidative stability of Northern-Grown sunflower seed oil. *Journal of American Oil Chemists Society* 49, 5287-292.
- List G.R., Evans C.D., Kwolek W.F. (1977). Removal of phosphorus and iron commercial degumming of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemist Society*, 55, 273-274 .
- Lundberg W.O., Jarvi P. (1968). *Progress in the chemistry of fats and other lipids*. Edited by R.T. Hobnan, Pergamon Press, New York, Part 3, Vol. 9.
- Madejan, P., Moranon, T., Murillo, J. M. (2006). Biomonitoring of trace elements in the leaves and fruits of wild olive and holm oak trees. *Science of the Total Environment*, 355, 187-203.

- McLaughlin M., Parker J., Clarke J.M. (1999). Metals and micronutrients–food safety issues. *Field Crop Research* 60, 143-163.
- Martin-Polvillo M. (1994). Determination of Trace elements in edible vegetable oils by AAS. *Journal of American oil Chemical Society*, 71, 347-351.
- Matthaus B., Brühl L. (2003). Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany. *Nahrung/Food* 47 (6) 413-419.
- Maywald F., Weigel M. (1997). Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany. *Nahrung/Food* 47 (6) 413-419.
- Mendil D., Soylak M., Tuzen M., Uluözlü Ö. (2008). Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of hazardous Materials*, 165 (1-3) 724-728.
- Mertens W. G., Swindells, C.E., Teasdale, B.F. (1971). Trace metals and the flavor stability of margarine. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 48, 544-546.
- Michaela Z., Ilse S., Iva J., Juranovic C. (2004). Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS, a pilot study on the geographical characterization. *Microchemical Journal*, 81, 171-176.
- Mico C., Recatala L., Peris M., Sanchez J. (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65, 863-872
- Morgan J.N. (1999). Effect of processing on heavy metal content of food. *Advances in experimental*, 355, 187-203.
- Nas S., Gökalp H.Y., Ünsal M. (2001). Bitkisel Yağ Teknolojisi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları Yayın No:005, 329s, Denizli.
- Nash A.M, Mounts T.L, Kwolek W.F. (1982). Determination of ultratrace metals in hydrogenated, vegetable oils and fats. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 60, 811.
- Nash A.M., Mounts T.L., Kwolek W.F. (1983). Determination of ultra trace metals hydrogenated vegetable oils and fats. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 60, 811-814.
- Nergiz C., Ünal K. (1986). Bazı bitkisel yağların rafinasyonu sırasında demir ve bakır niceliklerindeki değişimler. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 4 (1) 89-97.
- Nergiz C., Ünal K. (1986). Lipitlerin bozulması üzerine lipitlerin etkileri. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 4 (1) 89-97.
- Nergiz C. (1991). Kahvaltılık Bitkisel Margarinerde iz elementler. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi. Seri B, Gıda Mühendisliği*.

- Nergiz C., Ünal K. (1990). The influence of the extraction systems on the content of iron and copper of virgin olive oil. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 67, 413-415.
- Nergiz C., Engez Y. (2000). Compositional variation of olive fruit during ripening. *Food Chemistry*, 60, 55-59.
- Onianwa P.C., Adeyemo A.O., Idowu E. (2001). Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes. *Food Chemistry*, 72, 89-95.
- Ooms R., Van Pee W. (1983). Determination of trace metal content in corn oil by atomic absorption spectrometry. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 60 (5) 957-960.
- Ostic M.B., Turkulov J., Karlovic D. (1980). Quality of sunflower oil bleached during deodorization. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 57, 323-325.
- Ökten (2007). İthal edilen ton balıklarının histamin, ağır metal içerikleri ve mikrobiyolojik özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Yüksek lisans tezi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Özbek H., Kaya, Z., Gök, M., Kaptan, H. (1995). Toprak Bilimi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi No:16, Adana.
- Özrenk E., Akyüz N. (2003). Van İli ve ilçelerinde üretilen inek sütlerinin ağır metal kirlilik düzeyi ve bazı mineral madde içerikleri. Süt Endüstrisinde Yeni Eğilimler Sempozyumu, 22-23 Mayıs, İzmir.
- Pehlivan E., Arslan G., Gode F., Altun T., Özcan M. (2008). Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Greases & Aceites*.59 (3) 239-244.
- Peredi J., Balogh A. (1981). Experimental data on the tocopherol content of Hungarian vegetable oils. *Olaj Szappan Kozmetika*, 30 (1) 1-5.
- Polvillo M., Albi T., Guinda A. (1994). Determination of Trace Elements in edible oils by AAS, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 71 (4) 347-353.
- Prevot A., Gente-Jaumaux M., Morin O. (1977). Progress in atomic absorption spectrometry of fats. *Revue Françoise des Corps Gras*, 24, 409-418.
- Robert J., Klevay L.M. (1975). Determination of Trace amount of copper and Zinc in edible fats and oils by acid extraction and AAS. *Analytical Chemistry* 47 (4) 741-743.
- Rojas E., Herrera L., Poirier A., Ostrosky-Wegman P. (1999). Are metals dietary carcinogens? *Mutation Research*, 443,157-181.
- Sahmurova A., Çalışkan S., Babaoğlu M. (2008). Pb and Cd contamination in agricultural Crops of Çorlu: Effect of Transportation and industry. *Journal of Residual Science & Tecnology*, 5 (4) 195-202.

- Saldamlı İ. (1998). Gıda Kimyası. Gıdalarımızda metalik bulaşma düzeylerinin belirlenmesi. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 527, Ankara.
- Schultz H.W., Day E.A, Sinnhuber R.O. (1962). Symposium on Foods: Lipids and their oxidation. AVI Publishing Co., 442p, Westport.
- Smouse T.H. (1994). Factors affecting oil quality and stability in methods to assess oil quality and stability of oils and fat-containing foods. K. Warner and N.A.M. Eskin (Eds.), American Oil Chemists' Society, 17-36.
- Soares, Pereira, Bastos (2006) .Validation of a method to quantify copper and other metals in olive fruit by ETAAS. Application to the residual metal control after olive tree treatments with different copper formulations. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 3923-3928.
- Soysal, M.İ., 1998. Biometrinin Temel Prensipleri. Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Yayınları, No. 95, 35s.
- Sullivan F.E. (1980). Sunflower oil processing from crude to salad oil. Journal of the American oil Chemists' Society, 58, 845A.
- Stage H. (1985). The physical refining process. Journal of the American Oil Chemists' Society, 62 (2) 299-308.
- Szlyk E., Szydłowska-Czerniak A. (2004). Determination of cadmium, lead and copper in margarines and butters by galvanostatic stripping chronopotentiometry. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (13) 4064-4071.
- Şabudak T., Kaykıoğlu G., Ongen A., Dokmeci H., Çelik S.O., Dokmeci I. (2008). Determination of nickel and lead content in soil and plant in Corlu-Turkey. Journal of Environmental Protection and Ecology, 3, 9.
- Şahan Y., Çelik G., Başoğlu F., Gücer S. (2006). ICP-MS analysis of a series of metals (namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey. Food Chemistry, 105, 395-399.
- Şanlı Y. (1984). Çevre sorunları ve besin kirlenmesi. Selçuk Üniversitesi. Vet. Fakültesi Dergisi, 17-34.
- Taşan M. (1999). Farklı rafinasyon yöntemlerinin (kimyasal ve fiziksel) ayçiçeği yağı bileşimine ve oksidatif stabilitesi üzerine etkileri. Doktora tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Taşan M. (2000). Türkiye`de bazı margarınların Ni içeriklerinin araştırılması. Gıda Bilimi ve Teknolojileri Dergisi, 5 (4) 43-47.

- Taşan M., Demirci M. (2005) Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. *European Food Research and Technology*, 220 (3-4) 251-254.
- Taşan M. (2006) Bitkisel yağ sektörünün bazı sorunlarına yönelik çözüm önerileri. *Hasad Gıda* 21 (252) 23-29.
- Taşdemir Y., Kural C., Cindoruk S., Vardar N. (2006). Assessment of trace element concentrations and their estimate dry deposition fluxes in an urban atmosphere. *Atmospheric Research* 81, 17-35.
- Thomas W. (1976). Monitoring organic and inorganic trace substances by epiphytic mosses (springerlink.com).
- Topçuoğlu B., Önal K.M., Arı N. (2003). Toprağa uygulanan kentsel arıtma çamurunun domates bitkisine etkisi i. bitki besinleri ve ağır metal içerikleri. *Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 16 (1) 87-96.
- Ünal K., Nergiz C., Katmer E. (1989). Bazı bitkisel yağların rafinasyonu sırasında demir ve bakır niceliklerindeki değişimler. I. Uluslararası Gıda Sempozyumu, 4- 6 Nisan, s.131–136. Bursa.
- Üstbaş Y., Taşan M., Geçgel Ü. (2009). Trakya bölgesinde üretilen ayçiçeği tohumu yağlarında bakır, demir, kadmiyum ve kurşun içeriklerinin belirlenmesi. *N.K.U. Journal of Tekirdağ Agricultural of Faculty* 6 (1) 55-63.
- Vavoulidou E., Avramides E.J., Papadopoulos P., Dimirkou A. (2004). Trace metals in different crop/ cultivation systems in Greece. *Water Air and Soil Pollution*, 4, 631-640.
- Viarengo A. (1985). Biochemical effect of trace metal. *Marine pollution bulletin*, 16 (4) 153-158.
- Vioque A., del Pilar Villagran M. (1965). *Grasas & Aceitas* 11, 71.
- Wiederman L.H. (1981). Degumming, refining and bleaching soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58, 159-168.
- Yarsan E., Bilgili A., Türel İ. (2000). Van gölünde toplanan midye örneklerinin ağır metal düzeyleri. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Science*, 24, 93-96.
- Yaşar B., Gücer S. (2004). Fractionation analysis of magnesium in olive product by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 505, 43-49.
- Young F.V.K. (1983). Palm kernel and coconut oils: Analytical characteristics, process technology and uses. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 60 (2) 326A, 374-379.
- Zeina H.M.S., Yousef M., Aman M.E. (1997). Quality attributes of the black olives as affected by different darkening methods. *Food Chemistry*, 60, 501-508.

Zeiner M., Steffan I., Cindric I.J. (2005). Determination of trace elements in olive oil by ICP AES and ETA-AAS: a pilot study on the geographical characterization. *Microchemical Journal*, 81, 171–176.

7. EKLER

EK- 1. Rafine ayçiçeği ve rafine mısır yağlarının markalar düzeyinde ortalama olarak bazı element içerikleri (ppm)

Yağ Çeşidi	Örnek No	Pb	Fe	Cu	Cd	Ni	Ca	Mg	Na	Zn	
A Y Ç İ Ç E K	1	0,150	0,307	- ¹	0,034	0,136	0,054	0,017	1,678	0,042	
	2	0,130	0,306	0,001	0,040	0,132	0,085	0,014	1,463	0,039	
	3	0,090	0,336	0,003	0,037	0,115	0,083	0,020	1,642	0,054	
	4	0,130	0,182	-	0,040	0,086	0,037	0,026	0,640	0,052	
	5	0,150	0,198	0,002	0,037	0,071	0,044	0,001	0,463	0,059	
	6	0,030	0,270	0,001	0,039	0,103	0,081	0,007	0,719	0,035	
	7	0,110	0,237	0,003	0,036	0,081	0,048	0,008	0,499	0,035	
	8	0,180	0,353	0,002	0,036	0,126	0,053	0,007	1,271	0,052	
	9	0,160	0,251	0,002	0,037	0,076	0,038	0,005	0,478	0,037	
	10	0,150	0,306	0,001	0,039	0,082	0,040	0,372	1,215	0,064	
	11	0,180	0,394	-	0,044	0,111	0,091	0,006	1,130	0,047	
	12	0,250	0,266	0,002	0,041	0,110	0,074	0,007	0,906	0,039	
		<i>MİN.</i>	<i>0,030</i>	<i>0,182</i>	<i>-</i>	<i>0,034</i>	<i>0,071</i>	<i>0,037</i>	<i>0,001</i>	<i>0,463</i>	<i>0,035</i>
	<i>MAK.</i>	<i>0,250</i>	<i>0,394</i>	<i>0,003</i>	<i>0,044</i>	<i>0,136</i>	<i>0,091</i>	<i>0,372</i>	<i>1,678</i>	<i>0,064</i>	
	<i>ORT.</i>	<i>0,143</i>	<i>0,284</i>	<i>0,001</i>	<i>0,038</i>	<i>0,102</i>	<i>0,061</i>	<i>0,041</i>	<i>1,009</i>	<i>0,046</i>	
M I S I R	13	0,070	0,249	0,009	0,030	0,095	0,053	0,027	1,106	0,075	
	14	0,100	0,402	0,006	0,030	0,127	0,072	0,003	1,832	0,047	
	15	0,140	0,435	0,009	0,037	0,099	0,075	0,017	1,775	0,076	
	16	0,040	0,369	0,003	0,033	0,091	0,074	0,012	1,089	0,089	
	17	0,130	0,211	0,003	0,031	0,096	0,113	0,016	0,858	0,052	
	18	0,100	0,279	0,005	0,030	0,108	0,064	0,009	1,387	0,035	
		<i>MİN.</i>	<i>0,040</i>	<i>0,211</i>	<i>0,003</i>	<i>0,030</i>	<i>0,091</i>	<i>0,053</i>	<i>0,003</i>	<i>0,858</i>	<i>0,035</i>
		<i>MAK.</i>	<i>0,140</i>	<i>0,435</i>	<i>0,009</i>	<i>0,037</i>	<i>0,127</i>	<i>0,113</i>	<i>0,027</i>	<i>1,832</i>	<i>0,089</i>
	<i>ORT.</i>	<i>0,097</i>	<i>0,324</i>	<i>0,006</i>	<i>0,032</i>	<i>0,103</i>	<i>0,075</i>	<i>0,014</i>	<i>1,341</i>	<i>0,062</i>	

¹. Tespit edilebilir düzeyde bulunmamaktadır

EK- 2. Rafine soya, rafine fındık, rafine kanola ve rafine bitkisel sıvı karışım¹ yağlarının markalar düzeyinde ortalama olarak bazı element içerikleri (ppm)

Yağ Çeşidi	Örnek No	Pb	Fe	Cu	Cd	Ni	Ca	Mg	Na	Zn
S O Y A	19	0,140	0,304	- ²	0,040	0,131	0,292	0,006	0,727	0,064
	20	0,160	0,309	-	0,048	0,118	0,120	0,010	0,401	0,062
	21	0,100	0,483	-	0,044	0,106	0,062	0,006	1,302	0,059
	22	0,040	0,228	-	0,033	0,082	0,115	0,014	0,452	0,048
	23	0,030	0,345	-	0,041	0,086	0,166	0,023	1,362	0,118
	MİN.	0,030	0,228	-	0,033	0,082	0,062	0,006	0,401	0,048
	MAK.	0,160	0,483	-	0,048	0,131	0,292	0,023	1,362	0,118
ORT.	0,094	0,334	-	0,041	0,105	0,151	0,012	0,849	0,070	
F I N D I K	24	0,150	0,341	-	0,049	0,090	0,105	0,006	0,980	0,082
	25	0,200	0,339	-	0,041	0,141	0,110	0,023	0,914	0,045
	26	0,180	0,338	-	0,038	0,064	0,046	0,005	0,448	0,044
	MİN.	0,150	0,338	-	0,038	0,064	0,046	0,005	0,448	0,044
	MAK.	0,200	0,341	-	0,049	0,141	0,110	0,023	0,980	0,082
ORT.	0,177	0,339	-	0,043	0,098	0,087	0,011	0,781	0,057	
K A N O L A	27	0,160	0,299	-	0,047	0,106	0,083	0,006	0,531	0,066
	28	0,080	0,348	-	0,053	0,146	0,078	0,005	0,736	0,069
	29	0,160	0,389	-	0,053	0,102	0,082	0,003	1,378	0,112
	30	0,190	0,325	-	0,049	0,080	0,094	0,024	0,904	0,081
	31	0,080	0,507	0,013	0,037	0,111	0,257	0,020	1,251	0,088
	MİN.	0,080	0,299	-	0,037	0,080	0,078	0,003	0,531	0,066
	MAK.	0,190	0,507	0,013	0,053	0,146	0,257	0,024	1,378	0,112
ORT.	0,134	0,374	0,0026	0,048	0,109	0,119	0,012	0,960	0,083	
K A R I Ş I M	32	0,220	0,608	0,001	0,051	0,131	0,659	0,157	6,592	0,079
	33	0,090	0,331	-	0,052	0,138	0,193	0,011	1,282	0,082
	34	0,230	0,490	-	0,050	0,138	0,092	0,010	1,350	0,047
	35	0,180	0,325	-	0,038	0,093	0,063	0,004	0,817	0,044
	36	0,220	0,351	0,001	0,042	0,104	0,020	0,006	1,554	0,058
	MİN.	0,090	0,325	-	0,038	0,093	0,020	0,004	0,817	0,044
	MAK.	0,230	0,608	0,001	0,052	0,138	0,659	0,157	6,592	0,082
ORT.	0,188	0,421	0,0004	0,047	0,121	0,205	0,038	2,319	0,062	

¹ Rafine bitkisel sıvı karışımı oluşturan yağların karışım oranları etiket bilgilerinde beyan edilmemiştir.

² Tespit edilebilir düzeyde bulunmamaktadır.

EK- 3. Paket ve kase margarinlerinin markalar düzeyinde ortalama olarak bazı element içerikleri (ppm)

Yağ Çeşidi	Örnek No	Pb	Fe	Cu	Cd	Ni	Ca	Mg	Na	Zn	
P A K E T	1	0,230	0,324	0,002	0,025	0,069	0,387	0,181	6,933	0,071	
	2	0,120	0,304	0,015	0,028	0,090	0,379	0,175	6,837	0,142	
	3	0,030	0,378	- ¹	0,032	0,122	1,182	0,393	1,690	0,093	
	4	0,140	0,208	0,011	0,038	0,102	0,396	0,136	7,016	0,088	
	5	0,060	0,564	0,015	0,032	0,087	2,453	0,155	7,531	0,112	
	6	0,200	0,665	0,013	0,037	0,122	0,690	0,024	2,002	0,085	
	7	0,160	0,633	0,010	0,038	0,091	0,724	0,030	7,468	0,130	
	8	0,190	0,748	0,016	0,038	0,125	0,128	0,221	1,071	0,079	
	9	0,150	0,261	0,017	0,039	0,136	2,046	0,138	5,497	0,090	
	10	0,210	0,244	0,011	0,034	0,090	0,358	0,129	6,847	0,069	
	11	0,110	0,233	0,006	0,021	0,114	0,089	0,033	4,326	0,052	
	12	0,080	0,297	0,012	0,040	0,133	0,386	0,006	7,928	0,059	
		<i>MİN.</i>	<i>0,030</i>	<i>0,208</i>	<i>-¹</i>	<i>0,021</i>	<i>0,069</i>	<i>0,089</i>	<i>0,006</i>	<i>1,071</i>	<i>0,052</i>
	<i>MAK.</i>	<i>0,230</i>	<i>0,748</i>	<i>0,017</i>	<i>0,040</i>	<i>0,136</i>	<i>2,453</i>	<i>0,393</i>	<i>7,928</i>	<i>0,142</i>	
	<i>ORT.</i>	<i>0,140</i>	<i>0,405</i>	<i>0,011</i>	<i>0,034</i>	<i>0,107</i>	<i>0,768</i>	<i>0,135</i>	<i>5,429</i>	<i>0,089</i>	
K A S E	13	0,030	0,472	0,015	0,032	0,152	0,013	0,252	4,363	0,116	
	14	0,060	0,489	0,010	0,038	0,139	1,488	0,254	7,521	0,090	
	15	0,160	0,403	0,009	0,034	0,116	0,618	0,210	6,391	0,046	
	16	0,240	0,480	0,012	0,042	0,112	1,999	0,208	5,615	0,093	
	17	0,070	0,444	0,011	0,029	0,114	1,114	0,135	6,620	0,097	
	18	0,140	0,288	0,009	0,037	0,129	0,819	0,155	5,617	0,047	
		<i>MİN.</i>	<i>0,030</i>	<i>0,288</i>	<i>0,009</i>	<i>0,029</i>	<i>0,112</i>	<i>0,013</i>	<i>0,135</i>	<i>4,363</i>	<i>0,046</i>
		<i>MAK.</i>	<i>0,240</i>	<i>0,489</i>	<i>0,015</i>	<i>0,042</i>	<i>0,152</i>	<i>1,999</i>	<i>0,254</i>	<i>7,521</i>	<i>0,116</i>
	<i>ORT.</i>	<i>0,117</i>	<i>0,429</i>	<i>0,011</i>	<i>0,035</i>	<i>0,127</i>	<i>1,009</i>	<i>0,202</i>	<i>6,021</i>	<i>0,082</i>	

¹ Tespit edilebilir düzeyde bulunmamaktadır.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Sivas`ın Gürün ilçesinde doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Gürün`de tamamlayarak 1995 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2,5 yıl İstanbul Koçkaya Şirketler Grubunda çalıştıktan sonra 1997 yılında Eczacıbaşı İlaç San. A.Ş.`de çalışmaya başladı. Adı şu anda ZENTİVA Sağlık Ürünleri olan aynı şirkette kalite kontrol bölümünde çalışmaya devam etmektedir.

Ercan YÜKSEL
Tekirdağ, 2010

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmamn hazırlanmasının her aşamasında desteğini, bilgisini ve sabrını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Murat Taşan`a, özverili desteğinden dolayı değerli arkadaŐım Özgün Gündaađ`a ve Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyelerine Őükranlarımı sunarım.

ÇalıŐmam sırasında verdiği manevi desteğinden dolayı eŐim Dilek Yüksel`e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.