

## Trakya Bölgesinde Üretilen Ayçiçeği Tohumu (*Helianthus annus* L.) Yağlarında Bakır, Demir, Kadmiyum ve Kurşun İçeriklerinin Belirlenmesi

Y. Üstbaş

M. Taşan

Ü. Geçgel

Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 59030 Tekirdağ

Bu çalışmada, Trakya Bölgesinde üretilen ayçiçeği tohumları yağlarında bakır (Cu), demir (Fe), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) içeriklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, bölgedeki üç ilden (Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli) 2007 yılı hasad döneminde toplam 90 adet ayçiçeği tohumu örneği toplanmıştır. Soxhlet *n*-hekzan ekstraksiyonu ile ayçiçeği tohumlarından elde edilen ham yağ örneklerinde bu elementlerin düzeyleri atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Örnek hazırlama aşaması kapalı kaptaki mikrodalga çözünme sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli illerinden yağ örneklerinde ortalama olarak sırasıyla Cd miktarları 0,11; 0,23 ve 0,12 ppm, Cu miktarları 0,12; 0,15 ve 0,11 ppm, Pb miktarları 0,23; 0,15 ve 0,24 ppm, Fe miktarları 4,83; 4,30 ve 4,27 ppm düzeyindedir. Varyans analizlerine göre, sözkonusu illere ait örneklerin Cd ve Fe düzeylerindeki farklılıklar istatistiksel açıdan ( $P<0,01$ ) önemli bulunmuştur. Elde edilen sonuçların literatür değerleri ile karşılaştırılması yapılmış olup ayçiçeği tohumları yağlarındaki metal bulaşmanın muhtemel kaynakları da ele alınmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Trakya bölgesi, ayçiçeği tohumu, bakır, demir, kadmiyum, kurşun

### Determination of Copper, Iron, Cadmium and Lead Contents of the Oils from Sunflower Seeds (*Helianthus annus* L.) Grown Trakya Region, Turkey

The aim of this study was to determine the copper (Cu), iron (Fe), cadmium (Cd), and lead (Pb) contents of the oils from sunflower seeds which were grown in the Trakya region, Turkey. For this reason, the samples of sunflower seed were collected from three different provinces (Tekirdag, Edirne and Kırklareli) which are located on the Trakya region. A total of 90 sunflower seed samples from 2007 harvest seasons were collected from these different provinces. The contents of these metals in the crude oils obtained by soxhlet extraction with *n*-hexane from sunflower seed samples were determined by using Atomic Absorption Spectrophotometer method. Preparing sample stage was made by using microwave analyze system in close container. According to the analysis results, the average amounts in the oil samples from three different provinces (Tekirdag, Edirne and Kırklareli) were for Cd 0.11, 0.23 and 0.12 ppm; for Cu 0.12, 0.15 and 0.11 ppm; for Pb 0.23, 0.15 and 0.24 ppm; for Fe 4.83, 4.30 and 4.27 ppm, respectively. According to the analysis of variance, the differences among the provinces were statistically significant ( $P<0.01$ ) with respect to Cd and Fe contents. The obtained these results were compared between the values reported in literatures. Potential sources of metal contamination of the oils from sunflower seeds were also discussed.

**Keywords:** Trakya region, sunflower seed, copper, iron, cadmium, lead

### Giriş

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 kümülatif 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 kirletici düzeylerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Dabeka ve McKenzie, 1992).

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 atıkları, 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).

Bir tarım bitkisi olan ayçiçeği bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de yağlı tohum hammaddesinin sağlanmasında önemli bitkiler arasında sayılmakta ve geniş alanlarda tarımı yapılmaktadır. Ülkemizde ayçiçeği üretiminin yaklaşık olarak %80'i Trakya bölgesinde yapılmakta olup dolayısıyla Tekirdağ, Edirne ve Kırklareli üretimde önemli paya sahip illerdir (Semerci ve Yalçın, 2007). Trakya bölgesinin kuzeyinde bulunan Istranca Dağları

ile güneyinde bulunan Kuru ve Ganos Dağları bölgede en yüksek kesimlerdir. Bu dağlık kütleler arasında kalan bölge yaygın olarak tarımsal amaçla kullanılmaktadır (Çayır, 2005).

Ayçiçeği veriminin artırılması çeşitli faktörlerle birlikte toprak ve suyun kalitesine bağlıdır. Toprak ve suyun kalitesini bozan etmenlerden biri de ağır metallerdir. Ağır metaller kök, gövde ve fide büyümesi, çimlenme, fotosentez oranı, enzim aktiviteler, protein sentezi, iyon alımı ve benzeri olayları önemli ölçüde ve genelde olumsuz yönde etkilerinden dolayı bitkisel üretimde verim ve kalitenin azalmasına neden olmaktadır (Zengin ve Munzuroğlu, 2006; Asri ve ark., 2007). Diğer taraftan, topraktaki ağır metallerin en tehlikeli yanı, bitkilerin yapılarına girmeleri ve gıda zinciri olarak tanımlanan olay sonucunda zincirin üst halkasını oluşturan insan vücuduna ulaşmalarıdır (Çepel, 1997). Kurşun, kadmiyum, cıva, arsenik vb. ağır metaller insan vücudunda belirli limitlere geldiğinde birçok problemlere ve hatta zehirlenmelere neden olmaktadır (Şahan ve Başoğlu, 2003). Ağır metallerin vücuda alınmaları çevredeki konsantrasyonları ile paralellik göstermektedir. Kapsamlı çeşitli çalışmalarda ağır metal kirlilik derecesine bağlı olarak bitkilerin kök, gövde, yaprak, tohum, kabuk vb. kısımlarında ağır metal birikimlerinin olduğu ifade edilmektedir. Yağlı tohum bitkilerinden bilhassa ayçiçeği, kolza, susam, yerfıstığı bitkilerinde yüksek konsantrasyonlarda ağır metal birikimleri görülmektedir. Şabudak ve ark. (2007)'nin çalışmalarında, çevre kirliliğinin yoğun olarak yaşandığı bölge kaynaklı, ayçiçeği tohumlarında bitkinin kök, gövde, tabla ve yaprak kısımlarına göre daha yüksek düzeylerde bakır ve çinko içerikleri belirlemişlerdir. Angelova ve ark. (2004)'nin çalışmalarında ayçiçeği bitkisi için ağır metal birikim düzeyleri yaprak > kök > gövde > tohum > kabuk olarak sıralanmıştır. Cd, Cu, Pb ve Zn elementlerinin Trakya bölgesindeki dağılımının karayosunu ve liken örnekleri kullanılarak belirlendiği çalışmada (Çayır, 2005), en yüksek konsantrasyonlar bölgede endüstrileşme, nüfus ve trafiğin yoğun olduğu yerlerde (İstanbul ve Tekirdağ illeri ile yakın çevreleri) belirlenmiştir. İlave olarak, bölgede yağışın en fazla olduğu kuzey kesimi ile tarımsal aktivitenin yüksek olduğu iç bölgelerde de bu elementlerin konsantrasyonları yüksek

belirlenmiştir. Bu çalışmada, ilgili elementlerin birikmesinde ve dağılımında bölgenin atmosferik koşulları ile topoğrafik yapısının önemli olduğu, Istranca Dağları ile kıyı şeridi arasında kalan alandaki element konsantrasyonlarına atmosferik taşınmanın önemli katkısı olduğu sonucuna varılmıştır. Karayosunu, liken, çam kabuğu, meşe kabuğu, çam yaprağı gibi biyoindikatörleri ve toprak örnekleri kullanılarak Zn, Pb ve Cd elementlerinin Trakya bölgesindeki konsantrasyonlarının belirlendiği benzer bir çalışmada (Belivermiş ve ark., 2004), yüksek konsantrasyon değerleri trafik yoğunluğunun fazla olduğu Güney Marmara sahil şeridinde ve Istranca Dağlarının Karadenize bakan eteklerinde elde edilmiştir. Bu çalışmada, karayosunu, toprak ve liken örneklerinde konsantrasyon değerlerinin değişimi, bölgenin topoğrafik yapısının ve karayolu trafik yoğunluğunun atmosferik metallerin dağılımında önemli parametreler olduğu belirlenmiştir.

Yağlı tohumların ağır metal kirlenmelerine maruz kalması bu tohumlardan elde edilen ham yağlarda çeşitli metallerin yüksek konsantrasyonlarda bulunmasına sebep olabilmektedir. Aynı zamanda, ekstraksiyon, rafinasyon vb. işlemler sırasında da metalik kirlenmeler görülebilmektedir (Alpaslan ve ark., 2001). Ağır metaller konusu güncel bir sorun olup, ülkemizde de bu konu ile ilgili olarak değişik yıl ve bölgelere ait farklı ürünlerde nitelik ve nicelik belirlemeye yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu araştırmada ise, yaygın endüstriyel faaliyetler, artan nüfus ve kentleşme, aşırı ve bilinçsiz tarımsal uygulamalar neticesinde, Trakya bölgesinde ortaya çıkan ve giderek artan toprak, su ve hava kirliliğinin bölgenin en önemli tarımsal ürünü ayçiçeği tohumlarındaki yağ içeriğine yansıma düzeyinin bazı metal içerikleri açısından belirlenmesi ve bölgeden bir kesit sunulması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, bölgeden temin edilen ayçiçeği tohumlarındaki yağlarda kadmiyum (Cd), bakır (Cu), kurşun (Pb) ve demir (Fe) içerikleri araştırılmış olup yasal limitlere uygunlukları incelenmiştir.

#### **Materyal ve Yöntem**

##### **Materyal**

Bu çalışmada kullanılan ayçiçeği tohumu örnekleri Trakya Bölgesinde yer alan Edirne

(Merkez, Uzunköprü, İpsala, Enez, Havsa, Keşan, Süloğlu), Tekirdağ (Merkez, Malkara, Hayrabolu, Saray, Çorlu, Şarköy, Marmaraeğlisi, Muratlı, Çerkezköy) ve Kırklareli (Merkez, Lüleburgaz, Pınarhisar, Vize, Babaeski, Pehlivan köy, Alpullu) İllerinin sınırları içerisinde bulunan Trakya Birlik yağlı tohum alım merkezlerinden ve ilgili illerdeki belirlenmiş bazı köylerin çiftçilerden sağlanmıştır. Çalışmada 2007 yılı hasad periyodu süresince üç farklı zamanda yaklaşık olarak 1 kg olacak şekilde alınan toplam 90 adet ayçiçeği tohumu örnekleri değerlendirilmiştir. Belirlenen değerler ayçiçeği tohumlarından çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ham yağlardaki değerler olup mg/kg (ppm) olarak hesaplanmıştır.

##### **Yöntem**

##### **Ayçiçeği tohumlarından ham yağın ekstraksiyonu**

Ayçiçeği tohumlarından ham yağın elde edilmesi amacıyla IUPAC (Anonim, 1987)'de verilen 1.122 numaralı metot uygulanmıştır. Bu metoda göre, 70°C'de 1 saat süre ile çözücü olarak n-hekzan kullanılmak suretiyle öğütülmüş ayçiçeği tohumlarından ham yağın eldesi sağlanmıştır.

##### **Ham ayçiçeği yağlarında Pb, Cd, Cu ve Fe elementlerinin belirlenmesi**

Ham ayçiçeği yağı örneklerinin Pb, Cd, Cu ve Fe elementleri içerikleri mikrodalga yakma sisteminde yağ yakma işlemi uygulandıktan sonra atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazında (Anonim, 1998)'de verilen metoda göre belirlenmiştir. Ham ayçiçeği yağı örneklerindeki organik bileşikler yok etmek ve inorganik bileşikler çözünür faza geçirebilmek amacıyla yapılan çözümleme işlemleri kapalı sistem yağ yakma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla MARS-5 (Microwave Accelerated Reaction System, CEM Inc., A.B.D.) mikrodalga yakma sisteminde ve aksesuarlarından yararlanılmıştır. Element analizlerinde VARIAN AA280 Zeeman model, GTA-120 grafit fırın sistemli, atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazı kullanılmıştır.

##### **Örneklerin hazırlanması ve yağ yakma yönteminin uygulanması**

Homojen hale getirilmiş ham ayçiçeği yağı örnekleri yüksek basınca dayanıklı teflon kaplarda (100ml hacimli, 200 psi basınca

dayanıklı) 0,5 g tartıldıktan sonra üzerlerine 8 ml nitrik asit (%65'lik) (Merck, 1.00452) ilave edilerek kapalı sistem mikrodalga fırında yağ yakma işlemi uygulanmıştır. İlk 15 dakikalık süre içerisinde kademeli olarak 145°C'lik sıcaklığa erişim sağlanmıştır. Bu şartlarda 5 dakika tutulmuştur. Basınç 50 psi altına düştükten sonra tekrar 15 dakikalık süre içerisinde sıcaklığın 180°C'ye erişmesi sağlanmıştır. Yine bu şartlarda 5 dakika tutulmuştur. Yakma haznelerindeki sıcaklık ve basınç parametreleri program süresince bir bilgisayar aracılığıyla kontrol edilmektedir. Yağ yakma programı sonunda soğuma için beklendikten sonra yakılmış örnekler ultra saf su ile 3 kez yıkanarak 25 ml'lik balon jodelere alınmıştır. Balon jodeler ultra saf su ile hacmine kadar tamamlanmıştır.

#### **Atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı ile ilgili elementlerin belirlenmesi**

Ölçümler her bir element için ayrı oyuk katot lambaları kullanılarak atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında yapılmıştır. Pb, Cd, Cu ve Fe elementleri için sırasıyla 283,3 nm, 228,8 nm, 324,7 nm ve 248,3 nm dalga boylarında okumalar gerçekleştirilmiştir. Her bir elementin hazır standart çözeltilerinin (1000 ppm'lik olmak üzere Pb standardı, Merck 1.19776; Cd standardı, Merck 1.19777; Cu standardı, Merck 1.19786; Fe standardı, Merck 1.19781) ilgili dalga boylarında okunan absorpsiyonlarından faydalanılarak konsantrasyonlara karşı cihaz tarafından otomatik olarak absorpsiyon grafikleri çizilmiştir. İlgili elementlerin konsantrasyonları bu eğrilere göre hesaplanarak verilmiştir.

#### **İstatistiksel analiz**

Çalışma sonucunda elde edilen verilere tesadüfi blokları deneme desenine göre SPSS (Statistical Package for the Social Science) programı kullanılarak varyans analizleri uygulanmıştır. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır (Soysal, 1998).

#### **Bulgular ve Tartışma**

Ayçiçeği tohumu örneklerinden çözücü ekstraksiyon ile elde edilen yağlardaki kurşun, kadmiyum, bakır ve demir içerikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

#### **Kurşun İçerikleri**

Kurşun içerikleri bazı örneklerde tespit edilebilir düzeylerde bulunamazken, tespit

edilen içerikler ise 0,10–0,70 ppm arasında değişim göstermiştir (Çizelge 1). Bütün örnekler içerisinde en yüksek değer Edirne iline ait 3 nolu örnekte belirlenmiştir. İllere ait ortalamalar arasında farklılıklar sözkonusu olsa da, bu farklılıklar istatistiksel açıdan önemsiz olarak belirlenmiştir ( $P>0,01$ ). Türk Gıda Kodeksi, “gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi” hakkındaki tebliğte (Tebliğ no.2002/63), kurşun elementi için “katı ve sıvı yağlar” şeklinde gıda grubu zikredilerek 0,1 mg/kg düzeyinde bir sınırlama getirilmiştir. Diğer bazı ağır metallere (örneğin demir ve bakır elementleri) yönelik olarak “sızma ve ham bitkisel yağlar” bakımından üst limitler verilmiş olmasına rağmen kurşun elementi için bir limit zikredilmemiştir. İlgili tebliğte (Tebliğ no.2002/63), “katı ve sıvı yağlar” için verilen üst limit dikkate alındığında, sözkonusu illere ait ortalama miktarlar ile alım noktalarına ait örneklerdeki (tespit yapılamayanlar hariç) miktarlar bu limiti fazlasıyla aşmaktadır.

Her yıl dünyamızda çeşitli nedenlerle en az 5 milyon ton kurşun kullanımı, çevremizde ve gıdalarda kurşun kirliliğinin artmasına yol açtığı bilinmektedir (Saldamlı, 1998). Kurşun, endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan gazlar, fosil yakıtları, gübreler ve pestisitler ile hava, su ve toprağa bulaşmakta, bunun sonucunda bitkilere de geçmektedir. Trafik yoğun olduğu yolların ve kurşun işleyen veya malzeme olarak kurşunu kullanan sanayii kuruluşlarının bulunduğu çevredeki topraklarda kurşun içeriğinin arttığı ifade edilmektedir (Doğan ve Certel, 1999). Ülkemizde yapılan bir çalışmada, karayolu çevresindeki bitkilerin yaprakları üzerinde biriken kurşun içeriğinin Dünya Sağlık Örgütünün kabul ettiği sınır değerlerin (kuru bitki materyalinde 10 ppm) çok üzerinde değerler belirlenmiştir (Başkaya ve Teksoy, 1997). Trakya bölgesinde gerçekleştirilen bir çalışmada (Belvermiş ve ark., 2004), çam yaprağı, meşe kabuğu, çam kabuğu, karayosunu ve liken örneklerinde en yüksek Pb konsantrasyonu şehirleşmenin, endüstrileşmenin ve karayolu trafiğinin yoğun olduğu kesimlerde belirlenmiştir. Diğer taraftan, kurşun elementinin de dâhil edildiği çeşitli çalışmalarda (Wiedermann, 1981; Jawad ve ark., 1983; Ünal ve ark., 1989; Alpaslan ve ark., 2001), rafinasyon uygulamalarında iz elementlerin değişen oranlarda azalmalar

gösterdiği bildirilse de tüketime uygun düzeyde kurşun elementi içeren rafine yağ üretiminde çok ciddi sorunlarla karşılaşılması kaçınılmaz olacaktır.

#### **Kadmiyum İçerikleri**

Kadmiyum içeriği az sayıda örnekte tespit edilebilir düzeylerde bulunamazken, tespit edilen içerikler ise 0,03–1,75 ppm arasında değişim göstermiştir (Çizelge 1). Kırklareli iline ait örneklerin tamamında kadmiyum içeriği belirlenmiştir. Bütün örnekler içerisinde en yüksek değer Edirne iline ait 6 nolu örnekte belirlenmiştir. İllere ait ortalamalar arasında farklılıklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $P < 0,01$ ). İlgili tebliğte (Tebliğ no.2002/63), çeşitli gıda gruplarına yönelik olarak kadmiyum elementi için üst limitler verilirken, “katı ve sıvı yağlar” ile “sızma ve ham bitkisel yağlar” için bir limit verilmemiştir.

Ağır metallere olan kadmiyum, tarım topraklarında bulunması ana materyal kaynaklı olabileceği gibi endüstriyel faaliyetler, fosforlu gübreler ve atmosferik depozitler gibi insan faaliyetleri sonucunda da olabilmektedir. Bu element topraktan da bitkiler tarafından kolaylıkla alınabilmektedir (Asri ve ark., 2007). Kadmiyum bitkisel gıdalara sulama suyu ile de bulaşmaktadır (Saldamlı, 1998). Diğer taraftan, kadmiyumun metal kaplarda ve alaşımlarda korozyon önleyici olarak, boya maddesi üretiminde, otomobil tekerleklerinde, motor yağlarında ve bazı pestisitlerin üretiminde kullanılması, bu elementin gıdalara bulaşmasında kaynak teşkil etmektedir (Şahan, 2003). Dünyada çeşitli ülkelerde ölçülen ortalama yüzey toprağı Cd konsantrasyonu 0,78 ppm (Kabata-Pendias, 2000) iken, Trakya bölgesinde yürütülen bir çalışmada (Belvermiş ve ark., 2004) ise, 17 istasyonda toprakta ölçülen ortalama Cd konsantrasyonu 1,1 ppm olarak belirlenmiştir. Çeşitli çalışmalarda, dünya genelindeki topraklarda kadmiyum içeriklerinde ciddi artışlar olduğu (Özbek ve ark., 1995) bilinirken ve yukarıda ifade edilen diğer kirlenici kaynakları da yaygınlaşırken, önemli tarımsal ürün grubu olan yağlı tohumlar ve insan diyetinde değerli bir yer teşkil eden bitkisel yağlar içinde bu element bakımından yasal üst limitlerin belirlenmesi zorunludur.

#### **Bakır İçerikleri**

Bakır içeriği bazı örneklerde tespit edilebilir düzeylerde bulunamazken, tespit edilen içerikler ise 0,03–0,63 ppm arasında

değişim göstermiştir (Çizelge 1). Bütün örnekler içerisinde en yüksek değer Edirne iline ait 6 nolu örnekte belirlenmiştir. İllere ait ortalamalar arasında farklılıklar sözkonusu olsa da, bu farklılıklar istatistiksel açıdan önemsiz olarak belirlenmiştir ( $P > 0,01$ ). İlgili tebliğte (Tebliğ no.2002/63), bakır elementi ile ilgili olarak “sızma ve ham bitkisel yağlar” olarak ifade edilen grup için 0,4 mg/kg düzeyinde bir sınırlama getirilmiş olup sözkonusu illere ait ortalamalar bu limitin oldukça altındadır. Tüm örnekler içerisinde, Tekirdağ iline ait 2 ve Edirne iline ait 1 örnekte olmak üzere çok az sayıda örneğin bakır elementi içerikleri verilen üst limiti aşmaktadır. Dolayısıyla, Trakya bölgesinde bakır elementi, ayçiçeği ürününde önemli bir kirlenici değildir. Diğer taraftan, ilgili tebliğte “yenilebilir katı ve rafine sıvı yağlar” olarak ifade edilen grup için 0,1 mg/kg düzeyinde bir sınırlama bulunmaktadır.

Bakır elementi, yağlı tohumun yetiştiği topraktan, kullanılan gübre ve zirai ilaçlardan, yağın temas ettiği metalik ekipmanlardan kirlenebilmektedir. Yağların bozulmasında pro-oksidan etki yapan iz metallere biri olan bakır elementi, çok düşük düzeylerde dahi ( $30 \mu\text{g/kg}$ ) yağların depolama süresini azaltmakta, tat ve koku stabilitesini etkilemektedir (List ve ark., 1971; Nergiz ve Ünal, 1986). Ham yağların rafinasyonu sırasında yağın bileşimindeki diğer bazı bileşenlerle birlikte metal içeriğinde de değişimler olduğu ifade edilmektedir (Sleeter, 1981). Rafinasyon işlemleri sırasında bakır miktarları önemli düzeylerde azalma göstermektedir (Ünal ve ark., 1989; Alpaslan ve ark. 2001). Buna karşın, rafinasyon aşamalarında metallere tamamen uzaklaştırılmadığı da bilinmektedir. Young (1990), rafinasyon sürecinde bitkisel yağlara ön işlemlerin uygulanmasının sebebinin yağ maruz kalacağı buhar-distilasyonuna hazır hale getirerek sonuçta çıkacak ürünün kalitesini yüksek tutmak olarak açıklamaktadır. Young (1990), çalışmada ön işlemlerin amaçlarından birinin de yağdaki bakır içeriğinin 0,02 ppm'e kadar indirmek olarak belirtmektedir. Dolayısıyla bakır elementi içeriklerinin ham yağın rafine yağa işlenmesi sürecinde de değerlendirilmesi önem arz etmektedir.

### Demir İçerikleri

Demir içerikleri 3,02–6,38 ppm arasında değişim göstermiştir (Çizelge 1). Bütün örnekler içerisinde en yüksek değer Edirne iline ait 5 nolu örnekte belirlenmiştir. İllere ait ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan önemli olarak belirlenmiştir ( $P < 0,01$ ). İlgili tebliğte (Tebliğ no.2002/63), “sızma ve ham bitkisel yağlar” olarak ifade edilen grup için 5 mg/kg düzeyinde demir elementi sınırlaması getirilmiş olup sözkonusu illere ait ortalamalar bu limitin altındadır. Buna karşın, il içerisindeki alım noktaları açısından değerlendirme yapıldığında ise, Tekirdağ iline ait 5, Kırklareli iline ait 3 ve Edirne iline ait 2 örnekte demir elementi içerikleri yasal üst limiti aşmaktadır. Ham ayçiçeği yağlarında demir elementi içeriklerini Prevot ve ark. (1977) düşük düzeylerde (2 ppm) belirlerken, Peker (1993) ise çalışmasında yüksek düzeylerde (17,04–25,43 ppm) belirlemiştir. Diğer taraftan, Sullivan (1980) çalışmasında çok geniş değişim aralığı (1–22 ppm) belirlemiştir.

Ham ayçiçeği yağlarında doğal olarak demir elementinin bulunduğu, bitkinin gelişme süresince topraktan özümlediği ve yağa geçtiği (Karaali, 1981), bu şekilde geçen demirin proteinlere, fosfolipidlere veya lipid ve lipid olmayan taşıyıcılara bağlı olarak bulunduğu (Evans ve ark., 1974) bildirilmektedir. Yağların bozulmasında pro-oksidan etki yapan iz metallere biri olan demir elementi 1,0 mg/kg'dan daha düşük miktarlarda dahi etkili olabilmektedir (List ve ark. 1971; Nergiz ve Ünal, 1989). İlgili tebliğte (Tebliğ no.2002/63) “yenilebilir katı ve rafine yağlar” olarak ifade edilen grup için 1,5 mg/kg düzeyinde bir sınırlama sözkonusu olduğu dikkate alınır, yüksek düzeyde demir içeriğine sahip ham yağlarda rafinasyon işlemlerinin daha etkili ve kontrollü olarak uygulanması gerekmektedir. Bu şekildeki uygulamalarla demir içeriklerinin önemli oranlarda azalmalar gösterebildiği ve rafine yağlarda istenilen sınırların altına düşürebildiği bildirilmektedir (Young, 190; Karaali, 1981; Ünal ve ark., 1986; Taşan, 1999). Özellikle musilaj giderme aşamasında yağdan ayrılan fosfolipidlerle beraber metallere ayrıldığı (Karaali, 1981), çünkü fosfolipidlerle metallere kompleks oluşturdukları (Wiedermann, 1981), fosfolipidlerin 9–450 mgFe/kg demir bağladıkları (Peredi ve Balogh, 1981)

kaydedilmektedir. Rafinasyonun nötralizasyon ve ağartma aşamalarında da demir içeriklerinde önemli oranda azalmalar olmaktadır (Taşan, 1999). Cleenewerck ve Dijkstra (1992), bilhassa fiziksel rafinasyon yönteminde buhar-distilasyon aşaması öncesi demir içeriğinin 0,2 ppm seviyesine düşürülmesi gerektiğini vurgulamaktadırlar.

### Sonuç ve Öneriler

Trakya bölgesinde çeşitli nedenlerle ortaya çıkan ve giderekte artan toprak, su ve hava kirliliğinin bölgenin en önemli tarımsal bir ürün olan ayçiçeği tohumlarına etkisinin kadmiyum, bakır, kurşun ve demir elementleri açısından değerlendirildiği bu çalışma bölgeden bir kesit sunmaktadır. Çalışma neticesinde, demir ve bakır içeriklerinin bazı örneklerde yasal limiti aştığı, kurşun içeriklerinin yüksek düzeylerde bulunduğu belirlenmiştir. Kadmiyum varlığı, bazı örneklerde belirlenememesine rağmen genel olarak değerlendirildiğinde önemli düzeylerde bulunmaktadır.

Element çeşit ve düzeyleri insan sağlığını direkt olarak ilgilendiren kalite özellikleri içerisinde yer almaktadır. Bitkisel ham yağlardaki element çeşit ve düzeyleri, yağ teknolojisi uygulamalarında kaliteli ve stabil rafine yağ üretiminde önemli bir parametre olarak değerlendirilmektedir. Örneğin iz elementlerden özellikle de demir ve bakır gibi elementlerin yağların bozulmasında ciddi etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Bitkisel ham yağlarda bulunabilecek element içeriklerinin en az düzeye indirilebilmesi amacıyla rafinasyon işlemlerinin daha etkili ve kontrollü olarak uygulanması gerekmektedir.

Bu çalışmada materyal olarak kullanılan ayçiçeği tohumlarının sonraki yıllarda da Trakya bölgesinde örneklemeleri tekrar yapılarak muhtelif elementlere ait değerlerin belirli bir süre aralığında değişimleri gözlemlenebilir. Daha fazla element çeşidini konu edinen ve çok sayıda örnekte araştırmalara devam edilmesi endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu Trakya bölgesinde ayçiçeği bitkisinin maruz kaldığı muhtelif ağır metal kirlenici kaynaklarına yönelik olarak etkin önlemlerin alınmasında bir zorunluluktur.

**Çizelge 1.** Ayçiçeği tohumlarından çözücü ekstraksiyon ile elde edilen yağlarda kurşun, kadmiyum, bakır ve demir elementlerinin içerikleri (ppm)<sup>1</sup>  
**Table 1.** The contents of copper, iron, cadmium and lead in the crude oils obtained by soxhlet extraction from sunflower seeds (ppm)<sup>1</sup>.

Örnek no Sample no	Kurşun (Pb) Lead (Pb)			Kadmiyum (Cd) Cadmium (Cd)			Bakır (Cu) Copper (Cu)			Demir (Fe) Iron (Fe)		
	Tekirdağ	Edirne	Kırklareli	Tekirdağ	Edirne	Kırklareli	Tekirdağ	Edirne	Kırklareli	Tekirdağ	Edirne	Kırklareli
1	0,10	–	–	–	–	0,08	0,11	0,15	0,21	5,86	3,09	3,78
2	– <sup>2</sup>	0,13	–	0,07	–	0,06	0,05	0,06	0,18	3,95	4,92	4,06
3	–	0,70	0,52	0,03	0,17	0,09	–	–	–	3,48	3,79	4,65
4	–	0,15	0,50	0,08	0,02	0,11	0,08	0,04	0,07	3,62	3,25	4,70
5	0,65	–	0,25	0,17	0,14	0,24	–	–	–	6,15	6,38	5,44
6	0,15	0,21	–	0,08	1,75	0,03	0,40	0,63	0,26	4,84	5,26	3,02
7	0,24	–	0,30	0,12	–	0,15	–	0,27	–	5,38	3,55	3,48
8	0,56	0,12	0,43	0,10	0,03	0,11	–	0,03	–	5,40	4,77	5,12
9	0,60	0,16	–	0,26	0,16	0,06	0,56	–	0,33	6,18	4,33	3,17
10	–	–	0,35	0,20	–	0,30	–	0,29	–	3,47	3,62	5,23
Ortalama	0,23 <sup>a</sup>	0,15 <sup>a</sup>	0,24 <sup>a</sup>	0,11 <sup>b</sup>	0,23 <sup>a</sup>	0,12 <sup>b</sup>	0,12 <sup>a</sup>	0,15 <sup>a</sup>	0,11 <sup>a</sup>	4,83 <sup>a</sup>	4,30 <sup>b</sup>	4,27 <sup>b</sup>

<sup>1</sup>Her bir değer hasad periyodu süresince üç farklı zamanda alınan örneklerden elde edilen değerlerin ortalamalarıdır. Her bir element için farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark önemlidir (P<0,01).

<sup>1</sup>Each value is an average of three determinations in the samples obtained during harvesting period. Values in the same row with different letters show statistically significant differences (P<0.01).

<sup>2</sup>–, tespit edilemedi.

<sup>2</sup>–, not detected.

## Kaynaklar

- Akın, N., A. Ayar, D. Sert ve N. Çalık, 2003. Konya ilinin değişik bölgelerinden toplanan sütlerin ağır metal içerikleri üzerine bir araştırma. Süt Endüstrisinde Yeni Eğilimler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İzmir, 22–23 Mayıs, s.355–358.
- Alpaslan, M., Ş. Irmak ve Ş. Kurultay, 2001. Effect of physical and chemical refining methods of sunflower oil on the amounts of some metals. Energy Education Science and Technology 7 (2): 45–51.
- Angelova, V., R. Ivanova and K. Ivanov, 2004. Heavy metal accumulation and distribution in oil crops. Communications in Soil Science and Plant Analysis 35 (17–18): 2551–2566.
- Anonim, 1987. Standard Methods for the Analyses of Oils, Fats, and Derivatives. International Union of Pure and Applied Chemistry Commission on Oils, Fats and Derivatives, IUPAC, 7<sup>th</sup> edn., Blackwell Jevent Publishers, Oxford. pp: 14–16.
- Anonim, 1998. Nordic Committee on Food Analysis. Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry after Wet Digestion in a Microwave Oven. Metals. Metot no. 161 (NMKL, Nordisk Metodikkomite for Næringsmidler, National Veterinary Institute-Oslo, Norwegian; www.nmkl.org.).
- Asri, F.Ö., S. Sönmez ve S. Çıtak, 2007. Kadmiyum çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri. DERİM 24 (2): 32–39.
- Başkaya, H.S. ve A. Teksoy, 1997. Topraklarda ağır metaller ve ağır metal kirliliği. I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu Bildiri Kitabı, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, s.763–770.
- Baysal, A. 1989. Genel Beslenme Bilgisi. 5. Baskı, Hatipoğlu Yayınevi, Ankara, 189s.
- Belivermiş, M., Y. Çotuk, M. Coşkun ve G. Çobanoğlu, 2004. Trakya’da çinko, kurşun ve kadmiyum konsantrasyonlarının bölgesel değişimi. 17. Ulusal Biyoloji Kongresi Bildiriler Kitabı, Adana, 21–24 Haziran, s.115–121.
- Cleenewerck, B. and A.J. Dijkstra, 1992. The total degumming process-theory and industrial application in refining and hydrogenation. Fat Sci. Tech. 94 (8): 317–322.
- Çayır, A. 2005. Havadan gelen ağır metallerin Trakya’daki dağılımı. (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 38s.
- Çepel, N. 1997. Toprak kirliliği, erozyon ve çevreye verdiği zararlar. Türkiye Erozyonla Mücadele, Ağaçlandırma ve Doğal Varlıkları Koruma Vakfı (TEMA) yayınları No.14.
- Dabeka, R.W. and A.D. McKenzie, 1992. Total diet study of lead and cadmium in food composites: preliminary investigations. Journal of AOAC International 75 (3): 386–394.
- Doğan, Ü. ve M. Certel, 1999. Antalya-Burdur karayolu çevresinde yetiştirilen buğdaylarda kurşun ve kadmiyum kirlilik düzeylerinin belirlenmesi. Gıda 24 (4): 283–288.
- Evans, C.D., G.R. List, R.E., Beal and L.T Black, 1974. Iron and phosphorus contents of soybean oil from normal and damaged beans. J. Am. Oil Chem. Soc. 51:444-448.
- Jawad, I.M, S. Kochhar and B.J.F Hudson, 1983. Quality characteristics of physically refined soybean oil: effects of pretreatment and processing time and temperature. J. Food Tech. 18:353–360.
- Kabata-Pendias, A. 2000. Trace Elements in Soils and Plants. 3<sup>rd</sup> Edition, CRC Press Inc., New York.
- Karaali, A. 1981. Ayçiçeği yağının rafinasyonu sırasında bileşiminde meydana gelen değişimler. TÜBİTAK, Gebze Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, Yayın No.55, s.31-50.
- Ünal, K., C. Nergiz ve E. Katmer, 1989. Bazı bitkisel yağların rafinasyonu sırasında demir ve bakır niteliklerindeki değişiklikler. I. Uluslararası Gıda Sempozyumu Tebliğler Kitabı, Bursa, s.131–136.
- List, G.R., C.D. Evans and W.F. Kwolek, 1971. Copper in edible oils: Trace amounts determined by atomic absorption spectroscopy. J. Am. Oil Chem. Soc. 48 (9): 438-441.
- Nergiz, C. And K. Ünal, 1986. Lipidlerin bozulması üzerine metallerin etkileri. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri B, Gıda Mühendisliği 4 (1): 86–97.
- Peker, İ. 1993. Soya fasulyesi ve ayçiçeği ham yağında eser element tayini. Gıda 18 (2): 121–124.
- Peredi J. and A. Balogh, 1981. Experimental data on the tocopherol content of Hungarian vegetable oils. Olaj Szappan Kozmetika 30 (1): 1–5.
- Prevot A., J.M. Gente and O. Morin, 1977. Progress in atomic absorption spectrometry of fats. Revue Française des Corps Gras 24: 409–418.
- Özbek, H., Z. Kaya, M. Gök ve H. Kaptan, 1995. Toprak Bilimi. Ç.Ü. Ziraat Fak. Ders Kitapları, Yayın No. 73, 35s.
- Saldamlı, İ. 1998. Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi yayınları, Ankara, 527s.
- Sleeter, R.T. 1981. Effects of processing on quality of soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 58: 239–247.
- Semerci, A. ve Y. Kaya, 2007. Trakya’da ayçiçeği üreten işletmelerin sosyo-ekonomik yapısı. I. Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel



- Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Samsun, 28–31 Mayıs, s.119–126.
- 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. J. Am. Oil Chem. Soc. 57 (11): A845-A847.
- Şabudak T., G. Şeren, G. Kaykıoğlu and A.R. Dinçer, 2007. Determination of copper, zinc and lead contents in sunflower plants. J. Environmental Protection and Ecology 8 (1): 101-106.
- Şahan, Y. 2003. Süt ürünlerinde ağır metal kontaminasyonu. Süt Endüstrisinde Yeni Eğilimler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İzmir, 22–23 Mayıs, s.347–350.
- Şahan, Y. ve F. Başoğlu, 2003. Ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkisi. Dünya Gıda 8 (3): 70–76.
- Şanlı, Y. 1984. Çevre sorunları ve besin kirlenmesi. S.Ü. Vet. Fak. Dergisi 2: 17–37.
- Taşan, M. 1999. Farklı rafinasyon yöntemlerinin (kimyasal ve fiziksel) ayçiçeği yağı bileşimine ve oksidatif stabilitesi üzerine etkileri. (Doktora Tezi) Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 75s.
- Vanlı, Ö. ve M. Yazgan, 2008. Ağır Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Fitoremediasyon Tekniği. <http://www.tarimsal.com> (erişim tarihi 15.05.2008).
- Vural, N. 1984. Toksikoloji. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fak. Yayınları No. 56, 20s.
- Young, F.V.K. 1990. Physical refining. World Conference Proceedings Edible Fats and Oils Processing. Basic Principles and Modern Practices, pp: 124-135.
- Wiedermann, L.H. 1981. Degumming, refining and bleaching soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 58 (3): 159–168.
- Zengin F.K., Munzuroğlu Ö. 2006. Ayçiçeği fidelerinin toplam çözünebilir protein, prolin ve klorofil miktarları üzerine cıva klorürün (HgCl<sub>2</sub>) etkileri. Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi 18 (1): 25–30.