

A. Ü. Tıp Fakültesi Biokimya ve Kimya Kürsüsü

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN MARGARİN YAĞLARINDA NİKEL TAYİNİ

Mustafa AKPOYRAZ *

Beytiye ÖZGÜN *

İnsanların beslenmesinde en büyük enerji kaynağını yağlar oluşturur. Yağlar vücut için gerekli yağ asitlerini ve A,D,E vitaminlerini sağlar, bunların absorpsiyonunu kolaylaştırır (1). Beslenmemizde bu kadar önemli bir yeri olan yağların, insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde saf ve temiz olmaları gerekir. Bu yönden tercih edilen, hiçbir kimyasal ön işlem görmemiş hayvansal katı yağlardır. Öte yandan hayvansal katı yağ üretiminin sınırlı olması ve nüfusun hızla çoğalması nedeniyle yağ tüketiminin artması sonucu sentetik katı yağ üretimine gereksinme duyulmuştur.

Bu üretim dalında uygulanan genel işlem, bitkisel sıvı yağların katılaştırılmasıdır. Genel olarak sıvı yağlar; oleik, linoleik, linolenik gibi doymamış yağ asitlerinin gliserin esterleridir.

Sıvı yağları katılaştırmada uygulanan yöntemlerden ticari düzeyde yaygın olanı hidrojenasyondur. Hidrojenasyon; bir sıvı yağ içindeki doymamış yağ asitlerinin bir kısmının, bir katalizörün etkisi altında doymuş yağ asitlerini oluşturmak üzere hidrojenle birleşmesi işlemidir. Bu işlem ilk kez 19. yüzyılın sonlarında Sabatier tarafından uçucu doymamış organik bileşiklere hidrojen ilavesiyle gerçekleştirildi. 1903'te Norman, sıvı yağların hidrojenasyonunu patentledi. Daha sonra işlemde yapılan değişikliklerle birçok patent çalışması yapıldı. Bunlardan

(*) A. Ü. Tıp Fakültesi Biyokimya ve Kimya Kürsüsü Asistanı

(**) A. Ü. Tıp Fakültesi Biyokimya ve Kimya Kürsüsü Dr. Asistanı

biri çeşitli maddelerin katalizör olarak hazırlanması ve kullanılmasıdır. Uygulanan işlem kesikli ve kesiksiz olabilir. Her iki işlemde de kullanılan katalizör çok ince toz halinde olup inert bir taşıyıcı ile veya yalnızbaşına kullanılabilir. En çok kullanılan katalizör metal nikeldir, fakat platin ve palladyumda oldukça aktiftirler (2).

Metalik nikel bir tuzunun ya da oksidinin indirgenmesiyle elde edilebilir. Bu amaçla önceleri nikel karbonat kullanılmıştır. Bir diğer alternatifte nikel formiyatın kullanılmasıdır. Nikel formiyatın katalitik aktivitesi fazla olduğundan nikel karbonata tercih edilir. Bununla beraber yağ ortamında vakum altında nikel formiyattan çok ince dağılmış nikel partikülleri oluşur ki buda hidrojene olmuş yağdan filtrasyonla nikelin ayrılmasını zorlaştırır. Sonuçta yağda kilogram başına 5-20 mg. nikel kalır (3).

Katalizör, ister tuzları halinde isterse metalik halde kullanılsın, hidrojenasyon sonucu elde edilen yağ filtrasyona tabi tutulmasına karşın daima bir miktar nikel içerir. Bu miktarın saptanması zorunludur. Çünkü doğada oldukça yaygın olması nedeniyle bitki ve hayvan dokularında bulunan nikel, karışık bir beslenmeyle küçük miktarlarda da olsa alınır. Birde bu miktara yenilen margarin yağından gelen nikel eklenirse durum toksikolojik bir önem kazanır (4). Nikel tuzları belirli bir dozun üzerinde kana karıştığında kanamalara kalp kaslarında, beyin, karaciğer ve böbreklerde bozukluklara yol açar (5,6,7).

Bu nedenle memleketimizde üretilen margarin yağlarında nikel miktarını saptamayı amaçladık. Bu miktarın saptanmasında değişik yöntemler uygulanmaktadır. Özellikle ilk yöntemler polarografik ve kolorimetrik olanlardır (8,9,10,11,12). Son zamanlarda margarin yağlarında nikel tayinleri daha çok gaz-likid kromatografisi ve özellikle atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılmaktadır (13,14,15,16).

Bu çalışmada, tayinler değişik zaman aralıklarında piyasada mevcut yerli ve ithal margarin yağlarında yapıldı. Çalışmada atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, Varian AA-1200 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı. Nikel tayinleri, 232 nm dalga boyunda, 0,2 nm slit genişliğinde, nikel hollow katot lambası (lamba akımı 5 mA) ve hava asetilen gaz karışımı kullanılarak yapıldı.

Reaktifler :

1 — Nikel stok çözeltisi : 1.000 g saf nikel tozu sıcakta az miktarda % 37'lik hidroklorik asitte çözöldü. Sonra saf su ile litreye tamamlandı. Böylece 1.10^3 ug/ml'lik stok bir çözelti hazırlandı.

2 — Nitrik asit : % 65'lik, yoğunluğu 1,40 (Merck).

3 — Karbon tetraklörür : Saf, (Merck).

4 — Nitrik asit : % 10 v/v : 100 ml % 65'lik nitrik asit iki defa distillenmiş saf su ile litreye tamamlanarak hazırlandı.

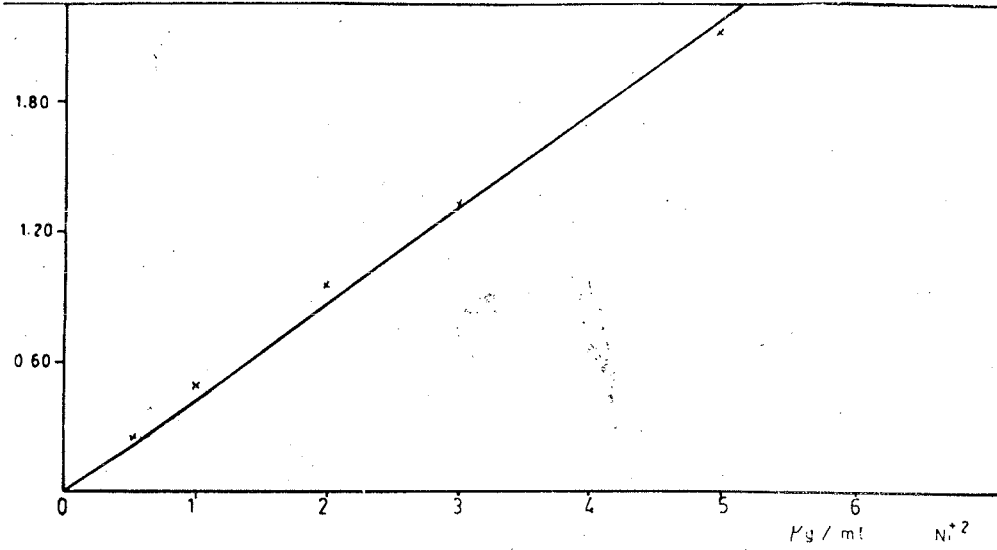
5 — Standart nikel çözeltileri : Nikel stok çözeltisinden yararlanarak sıra ile 0, 0.5, 1,2,3,4 ve 5 ug/ml'lik konsantrasyonlarda standart nikel çözeltileri % 10'luk nitrik asit içinde hazırlandı.

Bu standart çözeltilerin absorbanları atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ölçöldü, Tablo : I.

Nikel Konsantrasyonu (ug/ml)	Okunan abs. lar
0	0
0.5	0.25
1	0.50
2	0.95
3	1.35
4	1.75
5	2.10

(TABLO: 1) Standart konsantrasyon — Absorpsiyon değeri.

Yukarda, Tablo : I'de görülen absorpsiyon değerleri standart nikel konsantrasyonlarına karşı grafiğe alındı. Böylece standart konsantrasyon-absorpsiyon grafiği çizildi, Şekil : I.



Şekil : 1 - Standart konsantrasyon - absorpsiyon eğrisi

Ekstraksiyonun zamana bağlılığı :

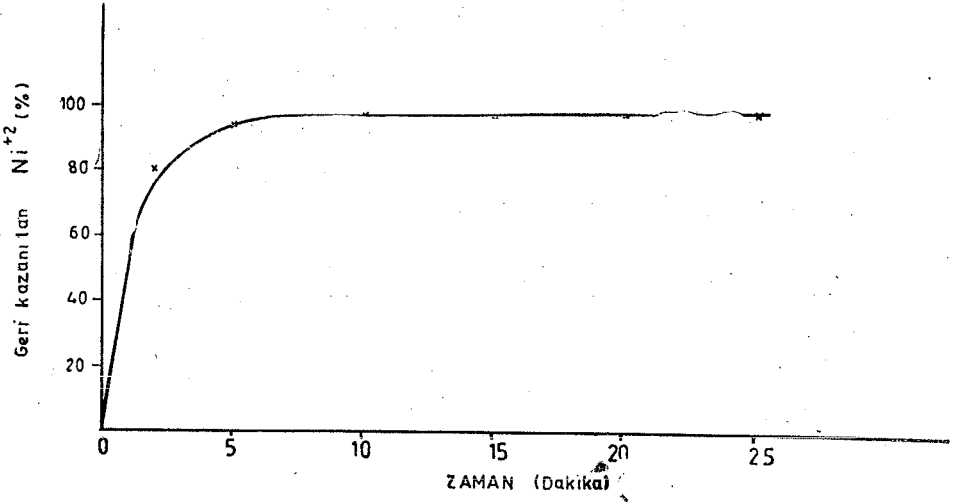
Bu çalışmada kullanılan metot, margarin içindeki nikelin ekstraksiyonla sulu asitli çözeltiye alınması prensibine dayanmaktadır. Bu nedenle margarindeki nikelin zamana bağlı olarak ekstraksiyonla ne kadarının çekilebildiğini tesbit amacı ile 6 tane 25 ml'lik santrifüj tüpüne çözelti halinde ayrı ayrı 10 μg Ni^{+2} konuldu. Bu örnekler 130°C 'de etüvde bekletilerek ortamdaki su buharlaştırıldı. Sonra her tüp içine 5'er g margarin yağı konuldu. Ni^{+2} ve yağ ihtiva eden tüpler dikkatlice ısıtılarak yağ eritildi. Örnekler çalkalanarak nikel tuzunun yağla iyice karışması sağlandı. Takiben örnekler soğumaya bırakıla-

rak yağ katılaştırıldı. Böylece belirli miktarda $Ni+^2$ ihtiva eden 6 örnek hazırlandı.

Bunların üzerine ayrı ayrı 5'er ml karbon tetraklorür konuldu. Çalkalanarak yağın çözünmesi sağlandı. Daha sonra 5'er ml % 10'luk nitrik asit çözeltisi konuldu. Numaralanan örnekler sıra ile 2,5,10,15,20, ve 25 dakika çalkalandı. Bu işlemlerden sonra her örnek iki dakika 2500 devir/dak.'lık bir santrifüjde santrifüjlendikten sonra AAS'de absorpsiyonları alındı. Standart konsantrasyon-absorpsiyon grafiğinden geri kazanılan nikel yüzdeleri hesaplandı. Sonra zamana karşı geri kazanılan $Ni+^2$ yüzdeleri grafiğe alındı. Tablo : II. Şekil 2.

TABLO : II

Örnek no	Ekstraksiyon süresi (dakika)	Konulan $Ni+^2$ (ug/5 g yağ)	Geri kazanılan $Ni + ^2$ (%)
1	2	10	80
2	5	10	94
3	10	10	97
4	15	10	96
5	20	10	97
6	25	10	98
7	25	0	—



Şekil : 2 - Nikel ekstraksiyonunun zamana bağlılığı

Grafikten, 10 dakika süreyle ekstraksiyon yapıldığında mevcut nikelin yaklaşık % 97'sinin sulu asitli faza geçtiği görülmektedir.

Metodun güvenilirliği :

Margarinde nikel tayini için uygulanan metodun kontrolü amacıyla 25 ml'lik santrifüj tüplerine sıra ile 1,2,3,4,5,10, 15,20 25, ve 30 ug Ni+² içeren nikel çözeltisi konuldu. Sulu çözeltiler 130° C'de etüvde buharlaştırıldı. Sonra her tüpe 5 g margarein yağı konuldu. Örnekler dikkatlice ısıtılarak yağ eritildi. Çalkalanıldıktan sonra herbirine ayrı ayrı 5 ml karbon tetraklorür konulup yağ çözüldü. Takiben 5 ml % 10'luk nitrik asit konuldu ve 10 dakika süreyle ekstraksiyon yapıldı. 2500 devir/dakika'lık santrifüjde iki dakika santrifüjlendi ve sulu faz atomik absorpsiyon spektrofotometresine verildi.

Absorpsiyon sonunda bulunan nikel miktarları Tablo : III'-de verilmiştir.

TABLO : III

Örnek no	Konulan $Ni+^2$ miktarı (ug)	Bulunan $Ni+^2$ miktarı (ug)
1	1.0	0.8
2	2.0	1.9
3	3.0	3.2
4	4.0	3.8
5	5.0	5.2
6	10.0	9.8
7	15.0	14.6
8	20.0	19.8
9	25.0	24.2
10	30.0	29.7

Tablo : III'deki sonuçlara göre yağ içine konulan nikel miktarı ile bulunan miktarlar arasında iyi bir uyuşum vardır.

Yağ örneklerinin hazırlanması :

Analiz için gerekli yağ örnekleri, çeşitli firmalarca memleketimizde üretilen ve değişik imalat isimleri altında satışa çıkartılan margarin yağlarından ve ithal edilenlerden alındı. Örnekler ikişer aylık aralıklarla toplandı ve nikel tayinleri yapıldı. Bunun için, önceden temizlenmiş ve kurutulmuş 25 ml'lik santrifüj tüplerinin her birine 5 g yağ konuldu ve 5 ml karbon tetraklorürde çözüldü. Üzerine 5 ml % 10'luk nitrik asit çözeltisi ilave edildi ve 10 dakika süreyle çalkalandı. Sonra iki dakika

santrifüjlendi (2500 devir/dakika). Sulu faz atomik absorpsiyon spektrofotometresine verilerek absorbandslar okundu. Bu değerlerden nikel miktarları hesaplandı. Değişik zaman periyotlarında bulunan sonuçlar aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Ekim — 1975 devresi

Yağın adı ve cinsi	Bulunan nikel miktarı (ug Ni^{+2} /100 g yağ)
A1, yemeklik	170
A2, kahvaltılık	0
A3, yemeklik	130
A4, yemeklik	0
A5, kahvaltılık	0
A6, kahvaltılık	0
A7, yemeklik	0

Aralık — 1975 devresi

Yağın adı ve cinsi	Bulunan nikel miktarı (ug Ni^{+2} /100 g yağ)
A3, yemeklik	70
A7, yemeklik	50
A4, yemeklik	30
A8, kahvaltılık	80
A5, kahvaltılık	30
A9, kahvaltılık	110
A6, kahvaltılık	20

Şubat — 1976 devresi

Yağın adı ve cinsi	Bulunan nikel miktarı ($\mu\text{g Ni}^{+2}/100\text{g yağ}$)
A3, yemeklik	80
A7, yemeklik	30
A6, kahvaltılık	40
A4, yemeklik	0
A9, kahvaltılık	70
A5, yemeklik	0
A8, kahvaltılık	20
A10, kahvaltılık (Hollanda)	0

Nisan — 1976 devresi

Yağın adı ve cinsi	Bulunan nikel miktarı ($\mu\text{g Ni}^{+2}/100\text{ g yağ}$)
A3, yemeklik	100
A1, yemeklik	180
A7, yemeklik	70
A11, kahvaltılık	140
A4, yemeklik	0
A12, kahvaltılık (Hollanda)	100

Haziran — 1976 devresi

Yağın adı ve cinsi	Bulunan nikel miktarı (ug Ni+ ² /100 g yağ)
A13, yemeklik	160
A8, kahvaltılık	30
A14, kahvaltılık (Hollanda)	30
A15, kahvaltılık (Brüksel)	0
A16, yemeklik	0
A17, kahvaltılık (Batı Almanya)	0
A18, kahvaltılık (Hollanda)	0
A19, kahvaltılık (Almanya)	0

Ağustos — 1976 devresi

Yağın adı ve cinsi	Bulunan nikel miktarı (ug Ni+ ² /100 g yağ)
A1, yemeklik	130
A4, yemeklik	40
A7, yemeklik	30
A16, yemeklik	0
A8, kahvaltılık	0
A3, yemeklik	80
A9, kahvaltılık	80
A5, kahvaltılık	0
A6, kahvaltılık	0

SONUÇ VE TARTIŞMA

Yağlarda nikel tayinleri ikişer aylık aralıklarla altı devre halinde yapıldı. Birçoğunda bulunan nikel miktarı sıfır düzeyde veya eser derecededir. Yalnız hemen hemen her devrede A3, A1, A11, A13, ve A9 yağlarında bulunan değerler bir miktar yüksek görülmektedir. Literatüre göre katılaştırılmış yağların bir kilogramında nikel miktarı 1000 u gr'ın altında olmalıdır (4).

Memleketimizde margarin üretimi yapan fabrikalardan bazılarının yağ katılaştırma ünitelerinde yapılan gözlemlerden hidrojenasyon sonunda filtrasyon yapılırken yağın bezlerden süzüldüğü ve ikinci bir süzme işleminin de süzgeç kağıtları ile yapıldığı görülmüştür. Bu işleme tabi tutulan margarinlerde nikel miktarı çok az veya sıfırdır. Süzgeç kağıtlarının kullanılması maliyeti etkileyeceğinden bazı fabrikaların zaman zaman bundan kaçındıkları sonucu ortaya çıkar. İthal margarin yağlarında birkaç tanesi hariç, genel olarak nikel tesbit edilememiştir. Sonuç olarak, nikel katalizörlüğünde sıvı yağların hidrojenasyonu işleminin bitiminde bilimsel kurallara uygun bir filtrasyon yapılırsa eser miktarda nikel içeren margarin yağı üretilebileceği görüşündeyiz. Aksi takdirde yağda daima kabul edilen limitin ötesinde nikel bulunabilecektir.

Ö Z E T

Yağların insan beslenmesinde önemli bir yeri vardır. Son zamanlarda hayvansal yağların tüketime cevap verememesi sonucu margarin yağlarının üretimi önem kazanmıştır. Endüstride bu üretim dalı, sıvı bitkisel yağların bir katalizör yanında hidrojenle doyurulması esasına dayanır. Katalizör olarak en çok kullanılan aktif nikel tozu veya nikel bileşikleridir. Hidrojenasyon sonucu yağa karışmış nikelin uzaklaştırılması gerekir. Bunun için eritilmiş margarin yağı filtre edilir. Filtrasyonun mun-

tazam yapıp yapılmadığına bağlı olarak yağın bir miktar nikel ile kirlendiği bir gerçektir.

Bu noktadan hareketle memleketimizde üretilen margarin yağlarında nikel tayini yapmayı amaçladık. İki aylık zaman aralıklarında piyasada mevcut yağlardan örnekler alındı. Nikel tayinleri atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle yapıldı.

Analiz edilenlerden, genel olarak A11, A13, A3, A1 ve A9 yağlarındaki nikel miktarı normal değerlerin üzerinde bulunmuştur. Diğerlerinde nikel miktarı çok az veya sıfırdır. Normal limitler üzerinde nikel içeren yağların üretildiği fabrikalarda verimli bir filtrasyonun yapılmadığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

SUMMARY

DETERMINATION OF NICKEL IN THE MARGARINES PRODUCED IN TURKEY

Fats have an important function in the nutrition of human-beings. Since the butter has not been produced on a large scale, recently the manufacture of margarines has gained importance. This process is based on the saturation of the liquid vegetable oils by hydrogen in the presence of a catalyst. The most widely used catalyst is the metallic nickel powder or its compounds. It is necessary to remove the remaining nickel from the margarine after hydrogenation. For this purpose, the melted margarine is filtered. The amount of residual nickel depends on the type and number of filtration. If it is not properly done, nickel may be remained in amounts above the maximum permissible limits.

From this point of view, we tried to determine nickel in the margarines produced in Turkey. Samples belonging to different kinds of margarines were collected from the market in every two months and the nickel was determined by the atomic absorpsiyon spectrophotometer.

It was found that the nickel contents of the margarines A11, A13, A9, A3, A1 is above the permissible limits and that of the others is lower.

* Bu çalışmayı Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (Ankara) desteklemiştir (TBAG-216).

LİTERATÜR

1. National Academy of Sciences, National Research Council, A report of the Food and Nutrition, Dietary Fat and Human Health, Washington, D.C. 1966.
2. Williams, K. A. : "Oils, Fats and Fatty Foods," J. and A. Churchill Ltd. 104 Gloucester Place, London W. 1, 1966.
3. Tyutyunnikov, B. N.; Bogdan, I. V.; Ovanova, L. N.; Romanova, T. E. Lukomnikova, G.P. Maslo—Zhir. Prom. 35: 1, 1969. (C.A. 72: 11431d, 1970).
4. Tanner, Fred. W. and Tanner, Louise. P.: Food—Borne Infection and Intoxications, Illinois, The Garrard Press, 1953.
5. Fassett, David. W. and Irish, Don. D.: Industrial Hygiene and Toxicology, Vol, 2 p. 1120, 1962.
6. Bowen, H.J.M.: Trace Elements in Biochemistry. Newyork, Academic Press, 1966.
7. Clinical Toxicology of Commercial Products, Section 2, Ingredients Index, 1965.
8. Khlopin, N. Ya. and Privalova, K.P.: Polarographic determination of the nickel in margarine. Vopr. Pitantiya. 19: 74, 1960.
9. Danowski, Maria Lackorzynska, and Krystyna, Lewandowska.: A modification of the extraction method for determination of nickel in hardened fats and margarine. Tkiszcz Jadalne. 10: 123, 1966. (C.A. 67: 10506s, 1967).
10. Rudnucki, Antoni; Niewiadomski, Henryk.: Determination of Ni in margarine. Chem. Anal (Warsaw), 13: 755, 1968. (C. A. 70: 56329, 1969).
11. Medrzycka, Krystyna; Niewiadomski, Henryk.: Rapid minerilization of margarine before photocolorimetric detn. of Ni with dimethylglyoxime. Chem. Anal. (Warsaw), 14: 771, 1969. (C.A. 71: 119440z, 1969).

12. Pifferi, P.G. and Zamoraki, A.: Determination of Phosphorous and some metals in vegetable oils, *Analytical Abstracts*, 17: 1778, 1969.
13. Barratt, R.S.; Belcher, R.; Stephen, W.I.; Uden, P.C.: Determination of traces of Ni by gas-liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta*, »9: 59, 1972.
14. Guillaumin, Rene.: Direct detn. of trace elements in vegetable oils and fats by atomic absorption spectroscopy, *Rev. Fr. Corps—Gras*, 16: 497, 1969. (C.A. 71: 82885v, 1969).
15. Price, W.J.; Roos, J.J.H and Clay, A.F.: Rapid detn. of Nickel in edible fats by atomic absorption spectrophotometry. *Analyst*, 95: 760, 1970.
16. Karvanek, Milan.; Mares, Emil.; Zeman, Ivo, and Pokorny, Jan. Composition and properties of margarine blends, III. Content of some trace elements, *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Potraviny* 15: 81. 1967. (C.A. 38318, 1968).