

KURŞUN, KALAY ve NİKEL'İN AYÇİÇEK YAĞI ve TAHİNDE DEPOLAMA SÜRESİNCE BİRİKİMİ¹

ACCUMULATION OF TIN, LEAD and NICKEL IN SUNFLOWER and SESAME OIL

Hasan VARDİN², Sami EREN³

²Harran Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu Şanlıurfa

³Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gaziantep

ÖZET: Gıda sanayinin temel ambalaj maddelerinden birisi olan metal kutular uzun yıllardır özellikle meyve ve sebze ürünlerinde üretimden tüketime kadar geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bu yakın temas sonucunda her ikisid ebuldukları şartların (temas süresi, sıcaklık, vb) etkisi ile diğeri üzerinde istenmeyen etkiler yaratmışlardır. Bu etkilerin insan sağlığı açısından en önemlilerinden biriside metal kutudan kaynaklanan, gıda maddesinde özellikle ağır metallerin birikimidir.

Çalışmamızda, ayçiçek yağı ve tahin için değişik depolama şartlarında (sıcaklık ve zaman) metal birikmesi tespit edildi. Gıdalar 5°, 25° ve 35°C de depolandı ve belirli zaman aralıklarında, örneklerde kurşun, kalay ve nikel miktarları analizi yapıldı. Sabit sıcaklıklarda, zamana bağımlı metal miktarı grafikleri çizildi. Bunlarla beraber, her bir sıcaklıkta peroksit değerleri zaman değişimi ile birlikte tespit edildi.

Teneke (tahin için) kutuda, kalay kaplı (ayçiçek yağı için) kutuya göre birim gıdada kurşun birikmesi daha fazla gözlemlendi. Bununla beraber kalay birikiminin teneke kutuya göre kalay kaplı kutuda daha fazla olduğu tespit edildi. Genel olarak, gıda maddesinin peroksit değerinin, depolama zamanı ve sıcaklığının artması ile metal konsantrasyonunda da artış olduğu tespit edildi.

ABSTRACT: Contamination may arise from a number of different sources. Thus, crops will contain various amounts of contaminants according to the nature of the soil, fertilizer and/or insecticide treatment and industrial activity. Harvesting, storage, processing and packaging (canning etc.) may also affect the level of contaminants in the food as consumed. Not all such processes will increase the contamination; rejection of outer leaves, washing and cooking may lead to a reduction.

The elements of most concern are cumulative poisons, that is those that cause injury to health through progressive and irreversible accumulation in the body as a result of ingestion of repeated small amounts. As well as causing toxicological risks, contamination with some elements can have damaging effects on flavor and appearance.

In these study, accumulations of some metals were determined for food samples at different storage conditions (temperature and time). Sunflower and sesame oil were used at three storage temperatures which were 5°C, 25°C, 35°C. At constant temperature, metal content versus time graphs were drawn, and also peroxide value (PV) for sunflower and sesame oil were determined in each temperature with time.

It was found that, lead, tin and nickel content were observed to increase with time and temperature. Tin content was increased higher than others, because of cans are tin plated. In general, with decreasing of PV level and increasing of storage time and temperature, the metal concentration of oils were increased.

GİRİŞ

Tüm yaşayan canlı organizmalar minerallere ihtiyaç duyarlar. Canlılardaki mineraller genel olarak ikiye ayrılırlar; mikromineraler (eser elementler) ve makromineraler. Mikromineraler vücutta 10 gramdan az bulunurlar ve bunlarda kendi aralarında esansiyel (temel) ve zehirli (toksik) mineraller olmak üzere iki grupta incelenirler. Fakat bu minerallerin çoğunu kesin çizgiler ile sınıflamak mümkün değildir. Çünkü tüm metaller belli bir limitin üzerinde toksik etki gösterirler (AURAND ve WOODS, 1973).

¹Bu makale Hasan VARDİN'in Yüksek Lisans Tezinin bir bölümüdür.

Toksik elementler, endüstrileşmenin artması ve havanın kirlenmesi ile gıdalarda değişik oranlarda bulunabilmektedirler. Hasat, depolama, üretim hattı, paketlenme (özellikle kutulama) ve kutulu depolama (kutu korozyonu) ile gıdalara metal bulaşısı her aşamada artmaktadır. Toksik bazı elementlerin metabolik fonksiyonları tam olarak hala bilinmemekle beraber gıdalarda az oranda sürekli alınan bu elementler vücutta birikmekte ve zarar vermektedirler. Bu ağır metallerin başında civa, kadmiyum, kurşun, selenyum ve arsenik gelmektedir.

Kutu içinde saklanan bazı gıda maddelerinde metal miktarının taze gıdalardan daha fazla olduğu bulunmuş ve depolama süresinin uzaması ile ağır metallerin miktarlarında artış olduğu gözlenmiştir (ROUSEFF ve TING, 1980; ÖZGÜNEŞ ve ark. 1983a ve 1983b; LOPEZ ve WILLIAMS, 1985; ROUSEFF ve TING, 1985; COSANO ve ROJAS, 1990). Zehirli olması ve vücuttan son derece yavaş atılması nedeniyle çalışmalarda kurşun ve kadmiyum analizine daha çok önem verilmektedir.

Depolama şartları gıdalarda ağır metallerin birikimine etki etmektedir. 30°C üzerinde bir yıldan fazla saklanan gıdalarda yüksek miktarda mineral olduğu gözlenmiştir (DAVIES, 1977; DAVIES ve ark. 1980; ROUSEFF ve TING, 1980; WOLFE ve MANU-TAVIAK, 1977). Konserve kutuları açıldıktan sonra buzdolabında muhafaza edilse dahi 5 gün içerisinde gıdadaki kurşun miktarının önemli oranda arttığı tespit edilmiştir (CAPAR, 1978).

Ayçiçek yağı ve tahinin değişik depolama şartlarında metal birikimi ile ilgili pek fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada 5°, 25° ve 35°C'de kutu içerisinde depolanan ayçiçek yağı ve tahinde belirli zaman aralıklarında kurşun, nikel ve kalay miktarları analiz edildi.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Bu çalışmada *CATHADEON ALPHAS 4* Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanıldı. Absorbanslar, kurşun için 283.3 nm, nikel için 232 nm ve kalay için 224.6 nm'lerde ölçüldü.

Ayçiçek yağı kalay kaplı bir kiloluk metal kutularda TURNA (Nizip) yağ fabrikasından, tahin YETKİN (G. Antep) firmasından bir kiloluk teneke kutular içerisinde alındı. Başlangıç metal miktarları ve peroksit değerleri bulunduktan sonra kutular 5°, 25° ve 35°C'lerde depolandı. Analizlere her sıcaklıkta belli zaman aralıklarında devam edildi.

Yöntem

Kurşun ve nikel analizi için gıda maddesi 5 gram alınarak %65 HNO₃ ve %98 H₂SO₄ ile parçalandı, daha sonra amonyumpayrolidindithiyokarbamet ve dietilamonyumdietildithiyokarbamet (1/1) yardımı ile 4-metilpentan 2-on kullanılarak metal ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Ekstrakt süzülerek AAS için hazırlandı (PEARSON, 1976).

Kalay analizi için 2 g örnek konsantr HNO₃ ve HCl ile parçalandı. Potasyum klorür ile muamele edilerek süzüldü ve AAS için hazırlandı.

Aynı şekilde şahit ve belirli konsantrasyonlarda standard çözeltiler hazırlanarak numuneler ile birlikte ölçüm yapıldı.

Kaynaklardan elde edilen metal limitleri, grafiklerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak bu gıdaların raf ömürleri tespit edildi.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

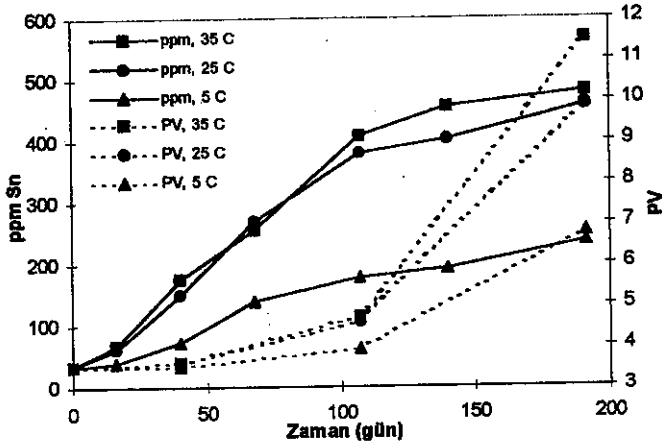
Ölçümler yaklaşık yedi ay boyunca yapıldı ve metal birikmesi, peroksit değeri (PV), zaman ve sıcaklık değişkenleri olarak her bir metal ve gıda için değerlendirildi.

Ayçiçek yağında kalay ilk olarak 16 ppm bulunmasına karşı 191 gün sonra 35°C'de 583 ppm, 25°C'de 514 ppm ve 5°C'de 222 ppm bulundu (Şekil 1). Artışın bu kadar çok olması kutu iç kaplamasının kalay olmasındandır. Aynı zamanda peroksit değerinde de zaman ve sıcaklık değişimine göre yüksek miktarda artış olduğu gözlemlendi.

Türk Standartları Enstitüsü (TSE)'nin ilgili standartlarında yağlar için kalay seviyesi için limit bulunamamıştır. Fakat PEARSON (1976) ve PALLING (1980) çalışmalarında kalay limitinin 250 ppm olduğunu belirtmişlerdir.

Tahin için başlangıç kalay miktarı 34 ppm bulundu (Şekil 2). Değerin bu kadar yüksek oluşu susamın ön işlemlerde tuzlu sudan geçirilmesi, metal kazanlarda kavrulması ve öğütülmesine bağlanabilir. 191 gün sonra kalay miktarı 35°C de 481 ppm, 25°C de 459 ppm ve 5°C de 235 ppm olarak bulundu.

Bu değerlerin bu kadar yüksek olması tahinin vakumsuz teneke

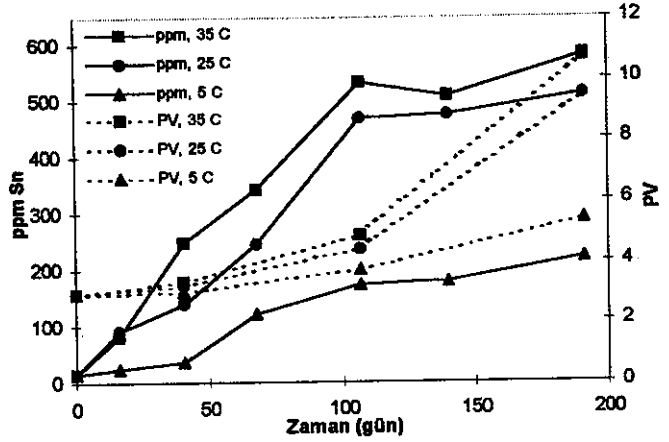


Şekil 2. Teneke kutularda, tahindeki kalay miktarı üzerine sıcaklık ve peroksit değerinin zamana göre etkisi.

ve sıcaklığında etkisi ile 35°C de 1 ppm, 25°C de 0.95 ppm ve 5°C 0.87 ppm kurşun miktarına ulaşıldığı gözlemlendi.

Tahinde depolama başlangıç kurşun miktarı 0.75 ppm olarak tespit edildi. Zamanla birlikte, 191 gün sonra kurşun miktarı da 35°C de 1.90 ppm, 25°C de 1.72 ppm ve 5°C de 1.52 ppm olarak arttığı gözlemlendi (Şekil 4). Laksız kaplamasız ve kıvrıma ile kapatılmamış kutu kullanımı bu artışın başlıca sebeplerindendir.

Nikel, diğer metaller, örneğin çinko, manganez ve krom gibi aslında toksik değildir ve nikel birikmesinin ciddi

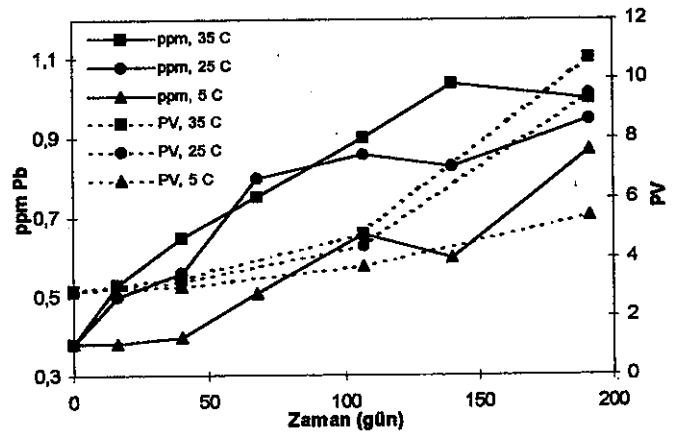


Şekil 1. Kalay kaplı kutularda ayçiçek yağındaki kalay miktarı üzerine sıcaklık ve peroksit değerinin (PV) zamana göre etkisi

kutularda ambalajlanması sonucunda kalayın kolayca oksitlenmesi ile açıklanabilir. Bunun sonucunda her sıcaklıkta belirgin seviyede peroksit değeri artışı gözlemlendi. Işık ve sıcaklığın yanı sıra metaller de oksitlenme reaksiyonlarında katalizör etkisi gösterirler (AURAND ve WOODS, 1973).

Türk Standartlarında tahin ve ayçiçek yağı için kurşun ve nikel seviyelerine rastlanmamıştır. PEARSON'a (1976) göre ayçiçek yağı ve tahinde kurşun seviyesi maksimum 2 ppm olarak belirlenmiştir.

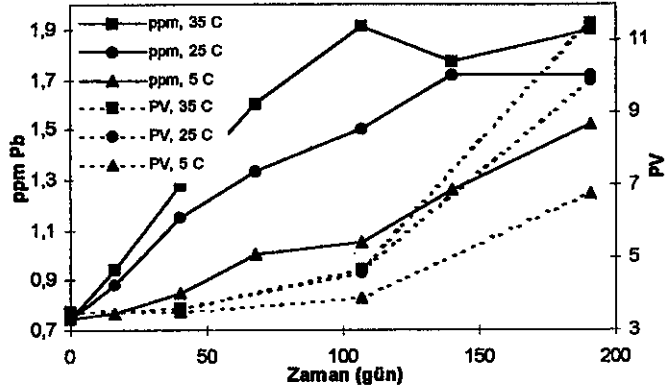
Ayçiçek yağında başlangıç deneysel kurşun miktarı 0.38 ppm bulundu (Şekil 3). 191 gün sonra zaman



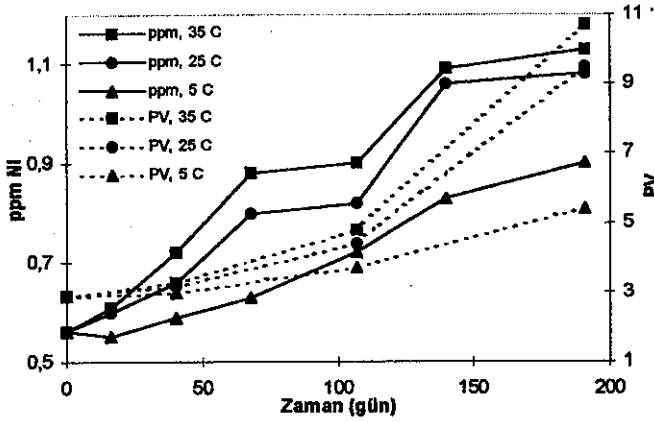
Şekil 3. Kalay kaplı kutularda, ayçiçek yağındaki kurşun miktarı üzerine sıcaklık ve peroksit değerinin zamana göre etkisi

rahatsızlıklara sebep olmadığı bilinmektedir. Yetişkinler için günlük nikel limiti 0.3-0.6 mg/gün'dür (UNDERWOOD, 1971). Şekil 5'de belirtildiği gibi, ayçiçek yağı için başlangıç nikel miktarı 0.56 ppm bulunmuştur. 191 gün sonunda bu miktar 35°C de 1.13 ppm, 25° C de 1.08 ppm ve 5°C de 0.9 ppm'e ulaşmıştır.

Şekil 6 da ise, tahin için nikel miktarı başlangıçta 1.9 ppm iken 191 gün sonra 35°C de 2.49 ppm, 25°C de 2.4 ppm ve 5°C de 2.25 ppm'e



Şekil 4. Teneke kutularda, tahindeki kurşun miktarı üzerine sıcaklık ve peroksit değerinin zamana göre etkisi.



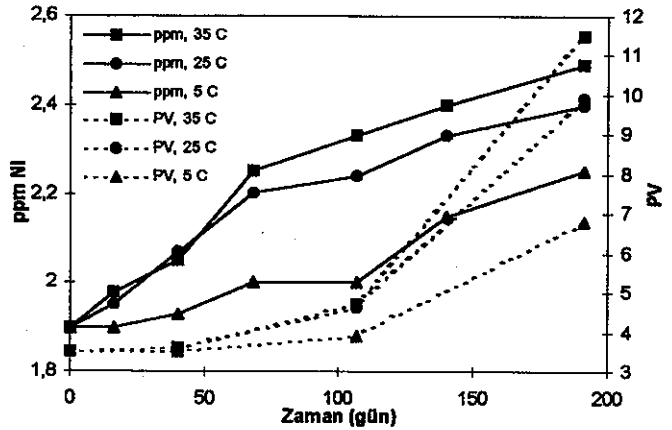
Şekil 5. Kalay kaplı kutularda, ayçiçek yağındaki Nikel miktarı üzerine sıcaklık ve peroksit değerinin zamana göre etkisi

sıcaklıkta gıdaların raf ömürleri tespit edildi. Kalay birikmesi yönünden; ayçiçek yağının raf ömrü 35°C de 45 gün, 25°C de 70 gün ve 5°C de 225 gündür, tahinin raf ömrü ise 35°C de 70 gün, 25°C de 70 gün ve 5°C de 225 gündür.

Kurşun birikmesine göre; ayçiçek yağının raf ömrü 35°C de 1.6 yıl, 25°C de 1.7 yıl ve 5°C de 2.1 yıldır, tahinin raf ömrü ise 35°C de 200 gün, 25°C de 260 gün ve 5°C de 300 gündür.

Nikel birikmesine göre ise gıdalarda herhangi bir nikel miktarı limiti verilememektedir.

Gıdaların raf ömürleri depolamadaki tüm parametreler göz önüne alınarak belirlenmeli ve bu parametreler belirgin bir şekilde gıda ambalajlarının üzerine işlenmelidir.



Şekil 6. Teneke kutularda, tahindeki nikel miktarı üzerine sıcaklık ve peroksit değerinin zamana göre etkisi.

KAYNAKLAR

- AURAND, L.W. ve WOODS, A.E. 1973. Food Chemistry. The Avi Publishing Co. Inc. Westport, Connecticut.
- CAPAR, S.G. 1978. Changes in Lead Concentration of Food Stored in Their Opened Cans, J. of Food Safety. 1; 241-245.
- COSANO, G.Z. VE ROJAS, R.M. 1990. Lead and cadmium Content in Fresh and Canned Asparagus. J. Food Quality, 13; 225-227.
- DAVIES, D.R., COCKRELL, C.W. VE WIESE, K.F. 1980. Can Pitting in Green Beans: relation to vauum, pH, nitrate, phosphate, copper and iron content. J. of Food Sci. 45; 1411.
- DAVIES, R.L. 1977. The Corrosion of Tinplate and Tinplate Containers. A Bibliography of Published Literature (1972-1977), British Steel Corporation, Swansea, United Kingdom.
- LOPEZ, A. ve WILLIAMS, H.L. 1985. Essential Elements and Cadmium and Lead in Fresh, Canned and Frozen Green Beans. Journal of Food Science. 50; 1152.
- ÖZGÜNEŞ, H., DURU, S. ve KAYAKIRILMAZ, K. 1983. Konserve Salçalarda Kurşun, Bakır, Çinko Düzeyleri ve Depolama Süresinin Bu Düzeylere Etkisi. Doğa Bilim Dergisi, 7; 153-161.
- ÖZGÜNEŞ, H., DURU, S. ve KAYAKIRILMAZ, K. 1983. Konserve ve Salçalarda Konserve Kutusu Açıldıktan Sonra Saklama Koşullarının Kurşun, Bakır, Çinko Düzeyleri Üzerine Etkisi. Doğa Bilim Dergisi, 7; 147-151.
- PALLING, S.J. 1980. Developments in Food Packaging-1. Applied Science Publ. Ltd. London.
- PEARSON, D. 1976. The Chemical Analysis of Foods Churchill Livingstone (Longman), Seventh Edition, London, England.
- ROESEFF, R.L. ve TING, S.V. 1985. Effects of pH, Storage Time and Temperature on the Tin Content of Single Strength Canned Grapefruit Juice, Journal of Food Sci. 50; 333-336.
- ROUSEFF, R.L. ve TING, S.V. 1980. Lead Uptake of Grapefruit Juices Stored in Cans as Determined By Flameless AAS. Journal of Food Sci. 45; 965-967.
- UNDERWOOD, E.J. 1971. Trace Elements in Human and Animal Nutrition. Academic Press, Inc. Ltd., London.
- WOLFE, M.L. ve MANU-TAVIAK, W. 1977. Tin Content of Canned Evaporated Milk Manufactured in West Africa. Ecology of Food Nutrition. 6; 133-136.