

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**EMÜLSİYON KİRİNİMİ İLE EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK YENİLEBİLİR YAĞLARDAKİ ESER
ELEMENTLERİN ICP-MS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURÇİN SOYSAL

BALIKESİR, MAYIS-2019

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**EMÜLSİYON KİRİNİMİ İLE EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK YENİLEBİLİR YAĞLARDAKİ ESER
ELEMENTLERİN ICP-MS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURÇİN SOYSAL

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Cennet KARADAŞ (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Derya KARA FISHER

Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI

BALIKESİR, MAYIS- 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Burçin SOYSAL tarafından hazırlanan “EMÜLSİYON KİRİNİMİ İLE EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK YENİLEBİLİR YAĞLARDAKİ ESER ELEMENTLERİN ICP-MS İLE TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 31.05.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Doç. Dr. Cennet KARADAŞ

Üye

Prof. Dr. Derya KARA FISHER

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2018/030 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**EMÜLSİYON KIRINIMI İLE EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK YENİLEBİLİR YAĞLARDAKİ ESER ELEMENTLERİN
ICP-MS İLE TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BURÇİN SOYSAL
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. CENNET KARADAŞ)
BALIKESİR, MAYIS- 2019**

Çalışmada Balıkesir’deki yerel bir market veya aktardan temin edilen on beş çeşit yenilebilir yağ örneğindeki bazı eser elementlerin (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr ve Zn) derişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yağ örneklerine emülsiyon kırımını ile ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Emülsiyonlar, 2 g yenilebilir yağ örneklerinin 2 mL % 7 Triton X-114 ve % 10 nitrik asit içeren çözelti ile karıştırılmasıyla oluşturulmuştur. Emülsiyon kırımını için karışımlar iki faz ayırımı oluncaya kadar 80 °C’de su banyosunda ısıtılmıştır. Ardından ekstrakte olan metalleri içeren sulu faz ayrılarak indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ile tayin edilmiştir. Yenilebilir yağ örneklerindeki ortalama metal derişimleri $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak Cr için 1,7-26, Fe için 20-3265, Ni için 2,1-64, Cu için 6,2-110, Zn için 42-1036, Cd için 0,22-3,7, Ba için 4,4-219, Pb için 1,1-71, Co için 0,041-1,8, As için 0,29-4,1 ve Sb için 0,30-5,0 aralığında bulunmuştur. Zeytin, mısır ve fındık yağlarında Mn derişimi, zeytin ve mısır yağında Sr derişimi ve soya yağında Mg derişimi gözlenebilme sınırının altında tespit edilmiştir. Diğer yağ örneklerindeki Mg, Mn ve Sr derişimleri sırasıyla 27-9323 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 1,8-743 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ve 1,5-134 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Yağ örneklerindeki ağır metal derişimleri literatür ve Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği’ndeki değerler ile karşılaştırılmıştır. Ağır metal derişimlerinin Türk Gıda Kodeksi’nin izin verdiği sınır değerlerin altında olduğu ve genel olarak literatür sonuçları ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Ayrıca yöntemin doğruluğunun kontrolü için aynı işlemler uygulanarak sertifikalı referans yağ örneği (Enviro MAT HU-1 used oil) analiz edilmiş ve sonuçlar sertifikalı değerler ile uyumlu bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: emülsiyon kırımını ile ekstraksiyon, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), metaller, yenilebilir yağlar.

ABSTRACT

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN EDIBLE OILS BY ICP-MS USING AN EXTRACTION INDUCED BY EMULSION BREAKING

PROCEDURE

MSC THESIS

BURÇİN SOYSAL

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. CENNET KARADAŞ)

BALIKESİR, MAY 2019

The aim of this work was to determine the concentration of some trace elements (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr and Zn) in fifteen types of edible oils obtained from a local market or herbalist shop in Balıkesir. For this purpose, an extraction induced by emulsion breaking (EIEB) procedure was applied to the edible oil samples. The emulsions were prepared by mixing 2 g of edible oil samples with 2 mL of a solution containing 7% (w/v) Triton X-114 and 10% (v/v) nitric acid. The emulsion breaking was performed by heating the mixtures in a water bath at 80 °C until two well-separated phases were formed. Then, the aqueous phase containing the extracted metals was collected and analysed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The mean concentration (in $\mu\text{g kg}^{-1}$) of the metals found in the oil samples were: 1.7-26 for Cr, 20-3265 for Fe, 2.1-64 for Ni, 6.2-110 for Cu, 42-1036 for Zn, 0.22-3.7 for Cd, 4.4-219 for Ba, 1.1-71 for Pb, 0.041-1.8 for Co, 0.29-4.1 for As, and 0.30-5.0 for Sb. The concentrations of Mn in olive, corn and hazelnut oil samples, Sr in olive and corn oil samples, and Mg in soybean oil were less than the detection limit. The concentration of Mg, Mn and Sr in the other oils varied from 27 to 9323 $\mu\text{g kg}^{-1}$, from 1.8 to 743 $\mu\text{g kg}^{-1}$, and from 1.5 to 134 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectively. The concentration of the heavy metals in the studied oil samples were compared with Turkish Codex Food Regulations as well as with literature values. As a result, the concentrations of the metals were under the maximum values recommended by the Turkish Food Codex and in general harmony with literature results. Also, the certified reference material (Enviro MAT HU-1 used oil) was analysed using the same procedure in order to show the accuracy of the method. Results obtained were in agreement with certified values.

KEYWORDS: extraction induced by emulsion breaking (EIEB), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), metals, edible oils.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER	2
2.1 Ağır Metal Tanımı.....	2
2.2 Bazı Ağır Metallerin Özellikleri.....	2
2.2.1 Kurşun (Pb).....	2
2.2.2 Arsenik (As).....	3
2.2.3 Demir (Fe).....	3
2.2.4 Kadmiyum (Cd).....	4
2.2.5 Bakır (Cu).....	5
2.2.6 Çinko (Zn).....	5
2.2.7. Mangan (Mn).....	6
2.3 Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi.....	6
3. YAĞLAR	8
3.1 Yağlar ve Canlı Yaşamındaki İşlevleri.....	9
3.2 Yağların Oksidasyonu.....	9
3.3 Yenilebilir Yağlar.....	10
3.3.1 Zeytinyağı.....	10
3.3.2 Ayçiçek Yağı.....	11
3.3.3 Fındık Yağı.....	11
3.3.4 Soya Yağı.....	12
3.3.5 Mısır Yağı.....	13
3.4 Yenilebilir Yağlarda Eser Element Tayin Yöntemleri.....	13
3.4.1 Yaş Yakma.....	13
3.4.2 Kuru Yakma.....	14
3.4.4 Direk Tayin.....	15
3.4.5 Örnek Seyreltme.....	15
3.4.6 Emülsifikasyon.....	16
3.4.7 Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon.....	17
3.5 Yenilebilir Yağlarda Eser Element Tayininde Kullanılan Teknikler.....	18
4. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (ICP-MS)	19
4.1 ICP-MS'in Bileşenleri ve Çalışma Prensipleri.....	19
4.1.1 Örnek Verme.....	20
4.1.2 Plazma.....	21
4.1.3 Plazma-Ara Yüzey.....	22
4.1.4 Kütle Spektrometresi.....	22

4.1.5 Dedektör.....	22
4.2 ICP-MS’de Görülen Girişimler.....	23
4.2.1 Spektroskopik Girişimler.....	23
4.2.1.1 İzobarik Girişimler.....	23
4.2.1.2 Çok Atomlu İyon Girişimleri.....	23
4.2.1.3 Oksit ve Hidroksit Türlerinin Girişimi.....	24
4.2.2 Spektroskopik Olmayan Girişimler.....	24
5. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
6. ÇALIŞMANIN AMACI.....	29
7. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
7.1 Materyal.....	30
7.1.1 Yağ Örneklerinin Alınması.....	30
7.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
7.1.3 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması.....	31
7.1.3.1 % 10 HNO ₃ Çözeltisi.....	31
7.1.3.2 % 7 (kütle/hacim) Triton X-114.....	31
7.1.3.3 Metal Çözeltileri.....	31
7.1.3.4 Standart Çözeltiler.....	32
7.1.4 Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	32
7.2 Yöntem.....	33
8. BULGULAR.....	35
8.1 ICP-MS Cihazının ve Emülsiyon Kırınımı Yönteminin Gözlenebilme Sınırı Değerleri.....	35
8.2 Yağ Örneklerindeki Metal Derişimleri.....	36
9. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	44
9.1 Sertifikalı Referans Yağ Örneği Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	44
9.2 Yağ Örneklerindeki Element Derişimlerinin Değerlendirilmesi.....	45
9.2.1 Magnezyum.....	45
9.2.2 Krom.....	47
9.2.3 Mangan.....	48
9.2.4 Demir.....	49
9.2.5 Nikel.....	50
9.2.6 Bakır.....	51
9.2.7 Çinko.....	53
9.2.8 Kadmiyum.....	54
9.2.9 Baryum.....	55
9.2.10 Kurşun.....	56
9.2.11 Kobalt.....	57
9.2.12 Arsenik.....	58
9.2.13 Stronsiyum.....	59
9.2.14 Antimon.....	60
10. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	62
11. KAYNAKLAR.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.1: ICP-MS cihazının bileşenleri.....	20
Şekil 7.1: a) Emülsiyon oluşumu b) 80 °C’de ısıtıldıktan sonra emülsiyonun kırınımı.....	34
Şekil 9.1: Yağ örneklerindeki magnezyum derişimlerinin karşılaştırılması....	46
Şekil 9.2: Yağ örneklerindeki krom derişimlerinin karşılaştırılması.....	47
Şekil 9.3: Yağ örneklerindeki mangan derişimlerinin karşılaştırılması.....	48
Şekil 9.4: Yağ örneklerindeki demir derişimlerinin karşılaştırılması.....	49
Şekil 9.5: Yağ örneklerindeki nikel derişimlerinin karşılaştırılması.....	50
Şekil 9.6: Yağ örneklerindeki bakır derişimlerinin karşılaştırılması.....	52
Şekil 9.7: Yağ örneklerindeki çinko derişimlerinin karşılaştırılması.....	53
Şekil 9.8: Yağ örneklerindeki kadmiyum derişimlerinin karşılaştırılması.....	54
Şekil 9.9: Yağ örneklerindeki baryum derişimlerinin karşılaştırılması.....	56
Şekil 9.10: Yağ örneklerindeki kurşun derişimlerinin karşılaştırılması.....	57
Şekil 9.11: Yağ örneklerindeki kobalt derişimlerinin karşılaştırılması.....	58
Şekil 9.12: Yağ örneklerindeki arsenik derişimlerinin karşılaştırılması.....	59
Şekil 9.13: Yağ örneklerindeki stronsiyum derişimlerinin karşılaştırılması....	60
Şekil 9.14: Yağ örneklerindeki antimon derişimlerinin karşılaştırılması.....	61

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 7.1: Yağ çeşitleri ve markaları.....	30
Tablo 7.2: ICP-MS'de ölçümlerde kullanılan çalışma koşulları.....	33
Tablo 8.1: ICP-MS ve emülsiyon kırınımı yöntemi için gözlenebilme sınırı değerleri.....	36
Tablo 8.2: Yağ örneklerindeki Mg ve Cr derişimleri.....	37
Tablo 8.3: Yağ örneklerindeki Mn ve Fe derişimleri.....	38
Tablo 8.4: Yağ örneklerindeki Ni ve Cu derişimleri.....	39
Tablo 8.5: Yağ örneklerindeki Zn ve Cd derişimleri.....	40
Tablo 8.6: Yağ örneklerindeki Ba ve Pb derişimleri.....	41
Tablo 8.7: Yağ örneklerindeki Co ve As derişimleri.....	42
Tablo 8.8: Yağ örneklerindeki Sr ve Sb derişimleri.....	43
Tablo 9.1: Standart referans maddeye ait referans değerler ile bulunan değerlerin karşılaştırılması.....	45
Tablo 10.1: Çalışılan yağların metal derişimleri açısından karşılaştırılması...	63

SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

- AAS** : Atomik absorpsiyon spektrometrisi
- FAAS** : Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi
- GFAAS** : Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi
- ETAAS** : Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi
- AFS** : Atomik floresans spektrofotometrisi
- ICP-OES** : İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi
- ICP-MS** : İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi
- LOD** : Gözlenebilme sınırı, dedeksiyon limiti

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanmasında, yürütülmesinde ve çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgi ve önerileriyle bana yön veren, destek olan, araştırma olanağı sağlayan, deneysel ve teorik araştırmalarımda gereken bilgi ve tecrübesiyle katkı sağlayan, öğrencisi olmaktan onur duyduğum değerli hocam Doç. Dr. Cennet KARADAŞ'a,

Yaptığım çalışmalar sırasında destek ve yardımını gördüğüm çok değerli hocam Prof. Dr. Derya KARA FISHER'e

Bu çalışmanın deneysel kısmında ICP-MS cihazından yararlandığım, İngiltere'de bulunan Plymouth Üniversitesi'ne ve Dr. Andy FISHER'e,

Proje desteği için Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Manevi destekleriyle, bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan sevgili aileme ve

İhtiyaç duyduğum her an yanımda olan, beni hiç yalnız bırakmayan, manevi desteğini esirgemeyen, beni cesaretlendiren eşim Ali SOYSAL'a sonsuz teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Yağlar, yaşamın gerektirdiği işlevlerin sağlıklı bir şekilde sürdürülebilmesi için mutlaka alınması gerekli olan ana besin öğelerinden biridir. Vücut için gerekli olan bazı yağ asitleri ve vitaminler yağlar aracılığı sağlanır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından günlük toplam enerji ihtiyacının % 25-30'unun yağlardan alınması önerilmektedir. Yetişkin bir bireyin günlük enerji ihtiyacı 2000 kcal iken bu enerjinin 650–700 kcal'lik kısmı yağlardan sağlanmaktadır. Yağlar eser miktarda çeşitli metaller içermektedir. Metaller yağlarda doğal olarak bulunabileceği gibi üretim sırasında da ürüne geçebilir (Yüksel, 2010). Bitkisel yağların içerdikleri metaller, üretildiği toprağa, kullanılan gübreye ve sulamada kullanılan suya bağlı olarak farklılık gösterebilir (İmer, 2016). Ayrıca üretim işlemi sırasında (ağartma, sertleştirme, arıtma, koku giderme) kullanılan ekipmanın korozyonu ve depolamada ürünün ambalaj ile teması da metal kirliliklerine sebep olabilir (Bakircioglu, Bakircioglu Kurtulus ve Yurtsever, 2013). Cu, Co, Fe, Mn ve Ni gibi bazı eser elementler yağın kalitesinin azalması ve tadının bozulmasına neden olan oksidatif reaksiyonları hızlandırırken As, Cd, Hg ve Pb gibi elementler yağdaki derişimlerine bağlı olarak insanlar için toksik olabilir (Lepri vd., 2011). Yağın oksidasyonu ile oluşan peroksitler, ketonlar, aldehitler, asitler, epoksitler gibi bileşikler sindirim sisteminde patolojik etkilere neden olabilir. Ayrıca bu bileşikler gıda bileşenleri ile reaksiyona girerek kanserojen etki gösterebilir (Dönmez, 2012). Bu nedenle, yenilebilir yağlardaki eser element derişimlerinin belirlenmesi hem sağlık hem de yağların tazelik, kalite ve saklama koşullarının iyileştirilmesi açısından önem taşımaktadır (Lepri vd., 2011). Yağlarda metallerin düşük derişimlerde bulunması ve yağların yüksek organik içeriğe sahip olması nedeniyle yağlarda metal tayininde bazı problemlerle karşılaşılmaktadır. Bu çalışmada ülkemizde üretilen çeşitli yağlarda Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, Co, As, Sr ve Sb elementlerinin ICP-MS ile tayini yapılmıştır. Tayin öncesi yağ örneklerindeki metaller emülsiyon kırınımıyla ekstraksiyon yöntemi uygulanarak sulu faza ekstrakte edilmiştir.

2. AĞIR METALLER

2.1 Ağır Metal Tanımı

Ağır metaller yoğunluğu 5 g/cm³ den büyük olan metaller ile metaloidler için kullanılan bir kavramdır. Bu grupta Pb, Cd, Cr, Co, Fe, Cu, As, Sn, Ni, Hg ve Zn başta olmak üzere 60'tan fazla element yer almaktadır. Bu elementler dünyada çoğunlukla silikat, karbonat, oksit ve sülfür halinde kararlı bir bileşik veya silikatları halinde bulunurlar (Sarı, 2009). Ağır metaller, biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal (esansiyel) ve yaşamsal olmayan (non-esansiyel) olarak sınıflandırılır (Mutlu, 2018). Yetersiz alımı işlev bozukluğuna neden olan ve fizyolojik alımı sonucunda ilgili bozukluğun düzelmesini sağlayan elementler esansiyeldir. Esansiyel elementlerin (Fe, Cu, Co, Mn, Zn ve Mo gibi) organizma yapısında belirli derişimde bulunmaları gerekir ve bu elementler biyolojik reaksiyonlara katıldıkları için besinler yoluyla düzenli olarak alınmalıdır. Bununla birlikte esansiyel elementler yüksek derişimlerde toksik etki göstermektedir. Vücudun yapı ve işlevleri için gerekli olmayan elementler esansiyel olmayan veya toksik elementler olarak adlandırılırlar. Yaşamsal olmayan ağır metaller (Hg, Cd ve Pb gibi) çok düşük derişimlerde dahi çeşitli sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı organizmanın türüne göre değişebilmektedir. Örneğin, nikel hayvanlarda iz(eser) element olarak bulunması gerekirken bitkilerde toksik etki göstermektedir.

2.2 Bazı Ağır Metallerin Özellikleri

2.2.1 Kurşun (Pb)

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme önemli ölçüde zarar veren bir metaldir. Atmosfere metal veya bileşiği olarak yayılabilen kurşun, toksik özellik taşıması nedeniyle çevresel kirlilik oluşturan ağır metallerin başında gelir. Genellikle

çinko, bakır, demir, gümüş ve antimon metalleri ile birleşmiş halde bulunur. Erime noktası 327 °C ve yumuşak bir metaldir. Kurşun; su, toprak ve hava arasında doğal, fiziksel ve kimyasal yollarla çevrilmekte ve toz veya akarsularda birikerek yayılabilmektedir. Yanma olayları ve kurşunlu benzinin kullanılması sonucu kurşun atmosfere karışarak çevre kirliliğine neden olur. Atmosferdeki kurşun, yağmur suları ile akarsu ve yer altı sularına karışır. Kurşunun suda fazla miktarda bulunması, suyun endüstriyel olarak kirlendiğini gösterir (Uçar, 2011). Çocuklarda 40-80 µg Pb/100 mL derişim aralığında kurşun toksik belirtilerin görülmesine neden olabilir. 80 µg Pb/ 100 mL derişiminin üzerinde ise zehirlenmeler görülmektedir (Çağlarırnak ve Hepçimen, 2010).

2.2.2 Arsenik (As)

Arsenik azot ailesinden yarı metalik özellik gösteren bir elementtir. Arsenik doğada organik ve inorganik bileşikleri halinde bulunabilir. Karbon ve hidrojen ile bağ yapan arsenik formuna organik arsenik; oksijen, sülfür, klorin gibi maddelerle bileşik yapan arsenik formuna ise inorganik arsenik bileşikleri denir (Öztürk, 2017). Arsenik sindirim, solunum sistemi ve deri yoluyla absorbe olur. İnorganik arseniğin sindirim ile absorpsiyon hızı oldukça yüksektir. Arsenik, akut ve kronik olarak toksik özellik gösteren bir elementtir. Akut alımda en fazla dağılım karaciğer ve böbrekte olur, daha sonra beyindedir. Ağızdan alınan akut arsenikle zehirlenmenin başlıca belirtileri ağız ve boğazda yanma, mide bulantısı, kusma ve şiddetli karın ağrısıdır. Bunu izleyen dolaşım ve kalp yetmezliği birkaç saat içinde ölümle sonuçlanabilir. Kronik arsenik zehirlenmesi ise yavaş yavaş güçten düşme, ishal veya kabızlık, yağ dokusunda bozulma, sinir sistemi bozukluğu, kansızlık, tırnaklarda tipik çizgiler, ciltte habis olmayan renk değişimleri gibi belirtiler gösterir (Uçar, 2011).

2.2.3 Demir (Fe)

Demir, insan ve diğer canlılar gerekli olan bir elementtir. Demir dokulara oksijen taşınmasında önemli rol oynamaktadır. İnsan beslenmesinde gerekli olan demir hemoglobin ve çeşitli enzimlerin yapısında bulunmaktadır. Demir için günlük

minimum gereksinim cinsiyet, yaş, fizyolojik durum ve demirin biyoyararlılığına bağlı olarak 10-15 mg aralığında değişmektedir. Demirin ortalama öldürücü dozu 200-250 mg/kg vücut ağırlığıdır. Fakat 40 mg/kg vücut ağırlığı ve üstü dozların ağızdan alınımında ölüm gerçekleşmektedir. Aşırı demir alımı vücut dokularının zarar görmesine, özellikle karaciğerde yapısal bozukluklara, siroza, pankreatik diyabete neden olmaktadır. Kalp hastalığı ve kanser riskini de arttırmaktadır (İmer, 2016). Demir zehirlenmesi karnın üst bölgesinde ağrı, kusma, ishal, solukluk, siyanoz, uyku hali, alerji ve şoka neden olabilir. Demirin kronik olarak vücuda alınması genetik bozukluklarla sonuçlanabilir (Uçar, 2011).

2.2.4 Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, canlı organizmalar için toksik olup ekosistemde en tehlikeli ağır metal kirleticilerinden biridir (Yüksel, 2010). Kadmiyum klorür, kadmiyum oksit, kadmiyum sülfat, kadmiyum sülfid gibi bileşikler halinde bulunur. Yarılanma ömrü 10-30 yıl arasında değişen ve vücuttaki organlara yayılması nedeniyle toksisitesi yüksek olan bir elementtir (Bayhan, 2015).

Kadmiyum birikimi endüstriyel faaliyetler, fosforlu gübreler, kanalizasyon atıkları ve otoban kenarlarındaki tarım alanları yoluyla oluşmaktadır (Sarı, 2009). Kadmiyumun en önemli kullanım alanları, Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleri ve boya endüstrisidir. Ayrıca televizyon tüpleri ve floresan lamba imalatında, plastik ve sentetik elyaf sanayinde, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanılır (Kovankaya, 2013).

Kadmiyum vücuda ağız, solunum veya deri yoluyla alınabilir. Kadmiyum ağızdan verildikten sonra sindirim kanalından % 5-8 aralığında emilir. Protein, kalsiyum ve demir eksikliği bağırsaklardan emiliminin artmasına neden olur. Kadmiyum kan dolaşımında proteinlere ve kan hücrelerine bağlanarak vücuda kolayca girebilir ve hücre membranlarını kalsiyum kanallarından geçerek sitoplazmaya ulaşır. Sonra hücre içi biyomoleküllere bağlanarak hücre içinde birikebilir, metabolik dönüşüme neden olabilir veya vücuttan atılabilir. Kadmiyum böbrek ve karaciğerde birikebilir. Kadmiyum zehirlenmesi akciğer, böbrek ve kemiklerde hasara neden olabilir (Karabulut, 2016).

2.2.5 Bakır (Cu)

Birçok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, bitki ve hayvanların sağlıklı yaşamı için gereklidir. Bakır vücut işlevleri açısından önemlidir. Özellikle deri esnek kısımları, saç, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Solunum, ağız, deriye temas yoluyla organizmaya alınabilir. İnsanların günlük bakır ihtiyacı 2-5 mg arasındadır. Sağlıklı yaşam için düşük miktarda bakır gerekli olmasına rağmen yüksek miktarda bakır zararlıdır. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik yapısında ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir (Güngör, 2016). Yüksek miktarda bakır alımı ağız, göz ve burunda tahrişe, baş ağrısı, mide bulantısı, kusma, ishal gibi rahatsızlıklara neden olabilir. Ayrıca vücutta fazla bakır birikmesi Wilson hastalığına neden olur (Köse Baran, 2012). Bakır içeren kapların yiyecek ve içeceklerin hazırlanmasında kullanılması, “bakır zehirlenmesine” neden olabilir. Bakır zehirlenmesinin belirtileri bulantı, kusma ve midede yanmadır (Özbulat ve Tuli, 2016).

Bakır elektrik-elektronik, boya sanayi, madeni para ve tesisat borularının üretiminde kullanılmaktadır (Özbulat ve Tuli, 2016).

2.2.6 Çinko (Zn)

Çinko; kayalarda, doğal silikatlarda ve karbonat, oksit, fosfat ve sülfid gibi maden cevherinde bulunur. Çinkonun en önemli kullanım alanı alaşımlar ve metal kaplamacılığıdır. Toprakta yüksek düzeyde bulunması, çinko zehirlenmesine neden olmaktadır. Katı atıklar ve arıtma çamurları yüksek derişimde çinko içerdiği için, bu atıkların araziye verilmesi topraklarda çinko birikimine neden olmaktadır. Bunun sonucu toksik belirtiler görülmektedir (Mutlu, 2018).

İnsan bedeninde 2-2,5 mg arasında bulunan çinko, demirden sonra vücutta en fazla bulunan eser elementtir. Canlılarda önemli metabolik role sahip olan çinko, protein ve karbohidrat sentezine katılmasının yanında enzim aktivasyonunda rol almaktadır (İmer, 2016). Antioksidan özelliği ile vücudu serbest radikallerin zararlı etkilerinden korur, tırnakları sertleştirir, saçı kuvvetlendirir ve cildi güzelleştirir. Çocuklarda büyümeyi hızlandırır. A vitaminin fonksiyonlarına, deri hücrelerinin

üremesine, yağ bezlerinin çalışmasına ve kollajen dokuya etki eder. Böylelikle yaraların iyileşmesine, cilt sağlığının korunmasına, yanık vb. gibi nedenlerle oluşan kayıpların onarılmasına yardımcı eder. Kemige fosforun tutunmasında ve enerji üretiminde rol oynar. Bağışıklık sistemine, antikor üretimine ve aşuların etkilerini göstermesine destek verir. Ayrıca çinkonun beyin fonksiyonlarına, kemik ve eklemlere, damarlara olumlu etkisi bulunmaktadır (Barak, 2007).

2.2.7 Mangan (Mn)

Mangan, sağlıklı bir yaşam için her gün alınması gereken esansiyel bir elementtir. Mangan; bazı enzimlerin üretimi, beyin fonksiyonlarının normal çalışması, kemik oluşumu ve bağ dokuları için gereklidir. Glikoz metabolizmasında rol alan enzimin kofaktörüdür. Protein ve genetik malzemelerin sentezine ve besinlerden enerji üretilmesine katkıda bulunur. Ayrıca antioksidan görevi görür ve kan pıhtılaşmasında rol oynar (Mutlu, 2018).

Günlük besinlerle yeterli miktarda mangan alınmadığında kan pıhtılaşmasının yavaşlaması, düşük kolesterol seviyesi, deri problemleri ve saç renginde değişiklik gibi problemlerle karşılaşılabilir. Ayrıca mangan eksikliği, kan şekerinin yükselmesine, kemik problemlerine, eklem ağrularına ve hafıza zayıflığına sebep olabilmektedir (Mutlu, 2018). Hava yoluyla yüksek düzeyde mangana maruz kalınması sinirsel problemler, zihinsel ve duygusal rahatsızlıklar ve akciğer enfeksiyonlarına neden olabilir (Köse Baran, 2012).

2.3 Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamalar;

- Fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki eden,
- Kimyasal reaksiyonlara etki eden,
- Alerjen olarak etki eden,
- Kanserojen ve mutajen olarak yapı taşlarına etki eden

- Spesifik etki eden olarak sıralanabilir (Uçar, 2011).

Ağır metaller beslenme, solunum ve deri yoluyla insan vücuduna alınabilmektedir. Bu metaller vücuttan atılmadığında, zamanla insan vücudunda birikerek tehlikeli doza ulaşırlar ve toksik etkiye neden olurlar. Ağır metallere maruz kalan insanlarda, kimyasal uyarıcıların üretimi ve bunların fonksiyonunda düzensizliklerin ortaya çıkması, nörolojik ve ruhsal etkilere bağlı davranış bozuklukları ve daha birçok metabolizma sorununun ortaya çıktığı gözlemlenmiştir (Güllüoğlu, 2010).

Ağır metallerin vücutta oluşturduğu etkiler; ağır metalin derişimine, metal iyonunun yapısına, kimyasal yapısına, redoks ve kompleks oluşturma yeteneğine, çözünürlük değerine, vücuda alınış şekline ve çevrede bulunma sıklığı gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Vücutta oluşturdukları toksik etkinin nedeni, hücre içi metabolik süreçlerde oluşturdukları bozukluklardır. DNA hasarı, protein yıkımı, mitokondri hasarı, nörolojik bozukluklar (depresyon, migren, parkinson, alzheimer), organik hastalıklar (böbrek hastalığı, alerji, egzama, astım gibi) ve bağışıklık sistemi hastalıkları (crohn, ülseratif kolit, romatizma gibi) bu bozukluklar arasında yer alır. Ağır metallerin oluşturduğu bu sağlık problemlerinin çoğu ileri derecede tanı ve tedavi gerektiren kronik hastalıklar ya da kanserlerdir (Özbulat ve Tuli, 2016).

3. YAĞLAR

Yağlar; gliserin ile farklı uzunluktaki üç molekül yağ asitlerinin meydana getirdiği esterlerdir. Gliserinin yağ asitleri ile lipaz enziminin etkisinde ve uygun bir ortamda esterleşmesiyle trigliseritler oluşur. Yağ asitleri, düz zincirli ve genellikle çift karbonlu asitlerdir. Yağların temel yapı taşı olan ve yağların % 95'ini oluşturan yağ asitlerinin çeşidi ve miktarı yağların bütün özelliklerini belirler (Alkın, 2008).

Dünya sağlık örgütü (WHO), günlük toplam enerji ihtiyacının % 25–30'unun yağlardan (% 15–20'sini doymamış, % 7–10'unu doymuş yağlardan) alınmasını tavsiye etmektedir. Bir insanın günlük tüketmesi gereken yağ miktarı ortalama vücut ağırlığı (kg) başına 1 gramdır. Ancak yağlardan elde edilen enerji toplamı, toplam enerjinin % 35'ini aşmamalı ve % 20'nin altına da düşmemelidir. Fazla alınan yağ vücutta depolanır ve kalp damar hastalıklarına sebep olur (Alkın, 2008).

Yağlar, kalp damar sistemini koruyan bazı maddelerin sentezlenmesinde yararlanılan esas yağ asitleri ve canlı metabolizmasını düzenleyici etkideki yağ benzeri maddeleri içermeleri nedeniyle canlı yaşamında önemli bir besin ögesidir. (Kayahan, 2003).

Karbonhidratlardan sonra ikinci önemli enerji kaynağı olan yağlar, karbonhidratlar ve proteinlere göre iki kat enerji verirler. Hayvansal organizma için “olmasa da olur” diye nitelendirilebilecek önemsiz bileşikler değildir. Hem yağda eriyen vitaminler (A, D, E, K vitaminleri) hem de temel yağ asitlerinin vücuda alınabilmesi için mutlaka diyetle belirli bir miktar yağ alınmalıdır. İnsan vücudu, yağları sınırsız depolayabilir. İnsan organizmasına yağlar trigliserit (nötral yağ) şeklinde alınırken kolesterol ve diğer lipitler ise kısmen besin maddeleri ile alınır. Yağlardaki karbon sayısı protein ve karbonhidratlara göre çok fazla, oksijen miktarı ise daha azdır. Bu nedenle yağlar, protein ve karbonhidratlara göre daha çok oksitlenip daha fazla enerji vermektedir (Başoğlu, 2017).

3.1 Yağlar ve Canlı Yaşamındaki İşlevleri

İnsan organizması canlılığın ve yaşamın gerektirdiği işlevleri sürdürebilmesi, tüm besin öğelerini yeterli miktarda, dengeli ve sürekli olarak alması gereken bir makinedir. Gıda tüketimi her insan için zorunlu ve beslenme rejimi yönünden, genel hatları belirlenmiş olmasına rağmen alınacak besin öğelerinin nitelik ve niceliği, cinsiyet, yaş, iklim koşulları, iş yükü, biyotip ve hastalık gibi faktörlere bağlı olarak bireyler arasında farklılık göstermektedir (Kayahan, 2003).

Yağlar canlı yaşamı için birçok işleve sahiptir. Bunlar;

- Yağlar insan vücudundaki hücre, doku ve organların yapılarında yer alırlar.
- Yağda çözünen vitaminler ve provitaminler yanında enzimler, antioksidan etkideki terpen, glikozit ve alkoloit yapısında aktif maddeler, metallere bunların metaloitleri için taşıyıcılık görevi yaparlar.
- Vücut sıcaklığı ve suyunun korunmasında yalıtkan olarak görev yaparlar.
- Yağlar canlının anatomik yapısının oluşumu ve korunmasında görev yapar.
- Vücudun estetik görünümünü olumlu yönde etkiler.
- Yağlar yakıldıklarında vücut ısısı için çok önemli enerji kaynağıdır.
- Vücuda alınan fazla enerji, gerektiğinde kullanılmak üzere yağ formunda depolanmaktadır.
- Sindirilmeleri diğer besin öğelerine göre daha zor olduğu için canlılarda uzun süreli tokluk hissi oluştururlar.
- Beslenme açısından, iştah açıcı bir etkiye sahiptirler (Kayahan, 2003).

3.2 Yağların Oksidasyonu

Yağların oksidasyonu, yalnızca neden oldukları tat ve koku bozulmaları yönünden önem taşımaz. Aynı zamanda oksidasyon sırasında oluşan tepkime ürünleri insan sağlığı açısından tehlike oluşturmaktadır. Yağların oksidasyonunda kanserojen maddelerin oluştuğunun ileri sürülmesi, bu tepkimelerin mekanizması ve oluşan ürünlerin nitelikleri üzerine araştırmalarının yapılmasını zorunlu hale getirmiştir (Kayahan, 2003).

Yağlarda oluşan oksidatif tepkimeler, oluşum şekil ve koşullarına bağlı olarak otokatalitik, kimyasal veya enzimatik, termik oksidasyon veya oksipolimerizasyon, veya bunların karışımı şeklinde görülmektedir. Ancak hangi şekilde olursa olsun, yağların oksidasyonunda tepkimenin başlamasına neden olan iki temel faktör, yapıda yer alan doymamış bileşenlerin oranı ve ortamda bulunan oksijendir. Doymamış yağ asitleri, yağları oksijene karşı korumasız hale getirerek oksidasyonuna neden olmaktadır. Yağ asidindeki doymamışlık (çift bağ) sayısı arttıkça oksidasyon artar. Yağda çözülmüş haldeki oksijen ve sıcaklık da oksidasyonu artırır. Bunların dışında ortamdaki Fe, Cu gibi metal iyonları katalizör görevi görerek, ışık ise radikal oluşumuna sebep olarak yağların oksidasyonunu hızlandırır (Kayahan, 2003).

3.3 Yenilebilir Yağlar

3.3.1 Zeytinyağı

Zeytinyağı, zeytin meyvesinden elde edilen tekli doymamış yağ asitleri içeren yenilebilir sıvı bir yağdır. E vitamini kaynağı olan bu bitkisel yağ, toplam HDL seviyesini etkilemeden LDL kolesterol seviyesini düşürme etkisi gösterir (Dönmez, 2012).

Zeytinyağı % 65-85 arasında oleik asit ve % 4-15 arasında linoleik asit içeriği ile oleik-linoleik grubu yağlar arasında yer almaktadır. Düşük linoleik asit içeriği ile zeytinyağının oksidatif kararlılığı birçok sıvı yağdan daha yüksektir. Oleik asidin çok önemli olduğu bu yağ asitleri aynı zamanda toplam kolesterolü düşürme etkisi de göstermektedir. Zeytinyağı, yağın kalitesiyle ilgili olan ve minör bileşenler olarak adlandırılan steroller, hidrokarbonlar, beta karoten, fenolik bileşikler gibi çok sayıda bileşiği içermektedir (Tokuşoğlu, 2017; Başoğlu, 2017).

Zeytinyağı cilt ve saç sağlığı, kemik ve vücut gelişimi için önem taşımaktadır. İnsanlarda kemik oluşumunu olumlu yönde etkileyerek vücudun iskelet yapısını güçlendirmektedir. Çocuklarda büyümeye yardımcı olmaktadır. Erişkinlerde özellikle de kadınlarda ise kemik erimesini engellemektedir. Ayrıca sindirim ve emilim sistemi bozukluklarının giderilmesinde etkilidir (Dönmez, 2012).

3.3.2 Ayçiçek Yağı

Ayçiçek yağı, ayçiçeği bitkisinin tohumlarından presyon, ön presyon, direkt ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ve yağ oranı % 39-45 arasında değişen bitkisel bir yağdır. Ayçiçeği yağı, ülkemizde en fazla tüketilen yağlardan biridir (Dönmez, 2012).

Ayçiçek yağı, % 4-9 palmitik asit, % 14-40 oleik asit, % 1-7 stearik asit ve % 48-74 linoleik asit içermektedir. Ayçiçek yağı % 15 doymuş ve % 85 doymamış yağ asidi içerirken, doymamış yağ asitlerinin % 14-43'ü oleik asit, % 44-75'i linoleik asit, en fazla % 0,7'si de linolenik asitten meydana gelmektedir. Ayçiçek yağı üretiminde çözen ekstraksiyonu işleminden sonra elde edilen yüksek protein içeriği olan yağsız küspe, yan ürün olarak hayvan yemi üretiminde kullanılmaktadır. Ayçiçek yağı, oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır. Rafine edilmiş yağ, temiz ve hafif kokusuyla amber rengindedir.

Yağda çözünen (A, D, E, K) ve B grubu vitaminleri, omega 6 ve omega 9 yağ asitlerini içermektedir. Kan dolaşımını düzenleyerek yüksek tansiyon riskini azaltmaktadır. Kalsiyumla birlikte kullanıldığında kemikleri kuvvetlendirmektedir. Bağışıklık sistemini ve görme yeteneğini güçlendirmektedir. Ayrıca cildin nem dengesini koruyarak cildin daha genç görünmesini sağlamaktadır (Dönmez, 2012).

3.3.3 Fındık Yağı

Fındık meyvesinden fiziksel işlemler ve ekstraksiyonla elde edilen bitkisel bir yağ olan fındık yağının enerji değeri 639 kcal/100 g, protein içeriği ise % 8,2'dir (Dönmez, 2012). Tokoferoller antioksidan olduğu için fındık yağında önemli bir yere sahiptir. Fındık yağında β -sitosteroller de bulunmaktadır. β -sitosterol kolesterolün düşürülmesinde, hastalıklardan korunmada ve kanser (kolon, göğüs, prostat) riskinin azaltılmasında önemli rol oynamaktadır (Turhan, 2011). Ayrıca fındık yağı, kan yapımı ve ruhsal sağlık açısından gerekli olan B2 ve B6 vitaminleri, kemiklerin ve dişlerin yapımı için gerekli olan kalsiyum, büyüme ve cinsiyet hormonlarının gelişmesinde rol oynayan çinko ve kan yapımında görev alan demir alımı açısından

zengin bir kaynaktır. Bunun yanında doymamış yağ asidinin az olması vücutta özellikle kalp dokularındaki hücrelerin korunmasını sağlamaktadır (Dönmez, 2012).

3.3.4 Soya Yağı

Soya fasulyesi diğer yağlı tohumlardan farklı olup % 40 protein ve % 18 yağ içeriği nedeniyle besleyici bitkisel kaynaklı bir besindir. İçerdiği bitkisel proteinden dolayı hem insan hem de hayvan beslemesinde kullanılır. Yağı ise soyanın bir yan ürünüdür. Soyadan soya unu, lesitin, soya eti, soya sütü, soya sosu, soya küspesi, soya yağı gibi çok fazla ürün elde edilir (Başoğlu, 2017).

Soya yağı % 44-62 linoleik ve % 4-11 linolenik asit içeriği ile linoleik-linolenik grubu yağlar arasında yer alır. Soya yağı triterpenler, tokoferoller ve steroller gibi yağın sabunlaşmayan bileşenlerini değişik oranlarda içerir. Yüksek orandaki tokoferol içeriğine rağmen % 4-11 arasında değişen linolenik asit düzeyi, soya yağının oksidatif kararlılığını azaltmaktadır (Tokuşoğlu, 2017).

Soya yağı, yağ ve lipid metabolizmasını düzenleyen yağ asitlerini içerdiği için damar sertliği, şeker hastalığı ve kronik kalp rahatsızlığı olan kişilere tavsiye edilmektedir. Soya yağı, kandaki LDL seviyesini düşürerek veya HDL'ye dönüşümünü sağlayarak atardamar daralmasını önler. Soya, kadınlarda östrojen hormonunun kanserojen etkisini önler ve zararlı hücrelerin gelişimini durdurarak göğüs kanserine yakalanma riskini azaltır. Bu konuda yapılan bir araştırmada; her gün soya ile beslenen Japon kadınlarında, göğüs kanserine yakalanma riskinin Avrupalı kadınlara göre dört kat daha düşük olduğu belirlenmiştir. B vitamini deposu olarak bilinen soya yağı, B vitaminin yanında bol miktarda E vitamini, Ca, Fe ve Zn içermektedir. Soyalı besinlerin, hazmı kolaylaştırdığı ve çocuklarda kemik gelişimini güçlendirdiği saptanmıştır. Bu özelliklerinden dolayı insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir (Arioğlu vd., 2003).

3.3.5 Mısır Yağı

Mısırın rafine edilmesiyle insan gıdası, tatlandırıcı, alkol, nişasta, hayvan yemi ve yağ gibi çeşitli ürünler elde edilebilmektedir. Fosfolipitler ve serbest yağ asitleri ham yağdan rafine ile uzaklaştırılarak kaliteli bir mısır yağı elde etmek mümkündür. Mısır yağının kızartma kalitesi ve tadı iyi, sindirilebilirliği yüksektir. Ayrıca dumanlanma ve renk bozukluğuna karşı dayanıklıdır. E vitamini, temel (linoleik) ve doymamış yağ asitleri bakımından zengindir. 1 gram mısır yağı 9 kcal enerji sağlar ve bir çorba kaşığı mısır yağı (14 g) sağlıklı bir insanın günlük temel yağ asidi ihtiyacını karşılar. Yüksek oranda doymuş yağlar ve kolesterol içeren gıdalarla beslenmek kalp-damar hastalıklarının oluşmasında önemli bir faktördür. Doymuş yağ asitleri kolesterolü yükseltmede doymamış yağ asitlerinin kolesterolü düşürmesinden yaklaşık iki kat daha güçlü etkiye sahiptir. Mısır yağı yüksek oranda (% 86) doymamış yağ asitleri içerdiği için kalp-damar rahatsızlıkları olan kişilere önerilmektedir. Yapılan araştırmalar mısır yağının kolesterolü düşürmede diğer bitkisel yağlara göre daha etkili olduğunu göstermiştir (Özcan, 2009).

3.4 Yenilebilir Yağlarda Eser Element Tayin Yöntemleri

Yenilebilir yağlarda eser elementlerin düşük derişimlerde bulunmaları yüksek duyarlılıkta cihaz kullanımını gerektirir. Bunun yanında yağların yüksek viskoziteye sahip olması örneğin alete verilmesini güçleştirir ve yağ matriksinin yüksek organik içeriği analizde girişim olasılıklarını arttırır. Bu zorlukları yenmek için analiz öncesi yağ örneklerine bozundurma, emülsifikasyon, ekstraksiyon ve seyreltme gibi örnek hazırlama teknikleri uygulanır. Yenilebilir yağlardaki eser element tayininde örnek hazırlama basamağı gerektirmeyip direk tayin imkanı veren yöntemler de kullanılmaktadır (Lepri vd., 2011).

3.4.1 Yaş Yakma

Organik yapılu örneklerin kuvvetli asit veya yükseltgeyici özellikteki asit karışımları ile parçalanma işlemi olan yaş yakma, en eski ve en yaygın bozundurma yöntemlerinden biridir. Yaş yakma açık kaplarda yapılabildiği gibi kapalı kaplarda

da yapılabilir. Açık sistemler daha basit olmasına rağmen yağın tamamen parçalanması için daha fazla zaman gerektirir. Ayrıca örneğin kirlenmesine ve analit kayıplarına neden olabilir. Kapalı kaplarda mikrodalga ile bozundurma sırasında basınç yükseldiği için, basınç ve sıcaklık kontrollü bir sistem ve yüksek basınca dayanıklı kaplar kullanılmalıdır. Ayrıca yağların yüksek organik içeriği nedeniyle örnek miktarı sınırlı tutulmalıdır. Kapalı kaplarda bozundurma, analit kaybı ve örnek kirlenmesini önlediği için daha çok tercih edilir (Köse, 2012). Yağların bozundurulmasında yağ yakma işleminin kullanıldığı çok sayıda çalışma literatürde yer almaktadır (Ansari vd., 2009; Cindric, Zeiner ve Steffan, 2007; Gonzalvez vd., 2010; Benincasa vd., 2007; Mendil vd., 2009; Zeiner, Steffan ve Cindric, 2005; Bakkali vd., 2009).

3.4.2 Kuru Yakma

Örnek, hava veya oksijen ile bir kül fırınında veya oksijen bombasında yakılabilir. Mikrodalga bozundurmaya göre daha fazla zaman alır ve örneğin kirlenme riski daha fazladır. Literatürde spektroskopik ve elektroanalitik teknikler ile yağlarda metal tayini öncesi, kuru yakma ile yağların bozundurulmasının yapıldığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Lan vd., 2007; Saleh, Murray ve Chin, 1988; Abbasi vd., 2009; Lo Coco vd., 2003).

3.4.3 Ekstraksiyon

Bir diğer örnek hazırlama yöntemi, örnekten analitin ekstraksiyonudur. Analitin kompleks matriksten daha basit bir yapıya ayrılması ekstraksiyonun avantajlarından. Aynı zamanda ekstraksiyonla önderiştirme de sağlanabilir. Ekstraksiyon genel olarak inorganik asitler ile gerçekleştirilir (Lepri vd., 2011). Ayrıca katı faz ekstraksiyonu ve organik maddeler ile ekstraksiyon yöntemleri ile de yağlarda bulunan metaller ekstrakte edilebilir. Asitle ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen geri kazanımlar birçok durumda çoğu metal için tatmin edici değildir. Ayrıca faz ayrımı zor ve ekstraksiyon zaman alıcıdır. Literatürde yağlarda metal tayininde asitle ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyonu ve organik maddeler ile ekstraksiyon

yöntemlerinin kullanıldığı çeşitli çalışmalar yer almaktadır (Abe vd., 1993; Ansari vd., 2008; Anwar vd., 2004; De Leonardis, Macciola ve De Felice, 2000; Bati ve Cesur, 2002; Asci, Efendioğlu ve Bati, 2008; Köse Baran, 2012). Ayrıca son yıllarda yağlarda metal tayini için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ve ultrasonik destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemlerinin geliştirildiği çalışmalar da bulunmaktadır (Beiraghi ve Shokri, 2018; Mohebbi, Heydari ve Ramezani, 2018).

3.4.4 Direk Tayin

Atomik spektroskopik teknikler ile eser element tayini için yağ örneklerinin direk alete verilmesi, yağların yüksek organik içeriği ve viskozitesi nedeniyle bazı problemlere neden olur. Bu problemler; alevli AAS'de yakıt bakımından zengin ve kararsız alev üretimi, pnömatik sisleştirci kullanılıyorsa numune verme zorluğu, GFAAS'de termal ön işlem sırasında numunenin aşırı yayılması, ICP tekniklerinde torçun bileşenleri üzerindeki karbon kalıntıları ve plazmanın kararsızlaşması veya sönmesi, ICP-MS'de karbon temelli poliatomik türlerin girişimleri olarak sıralanabilir. Bu problemler alevli tekniklerde hava akış hızının artırılması veya asetilen akış hızının azaltılması, numune girişi için akış enjeksiyon sisteminin kullanılması, GFAAS'de enine ısıtılmış grafit atomlaştırıcının kullanılması ve ICP tekniklerinde yardımcı gaz olarak oksijenin kullanılması gibi stratejilerle kısmen azaltılabilir (Lepri vd., 2011). Tüm bunlara rağmen çok az çalışmada yağlarda metallerin tayini için direk tayin önerilmiştir (Carbonell vd.,1991; Reyes ve Campos, 2006; Cheng vd., 2004; Fischer ve Rademeyer, 1994; Zakharov vd., 2000).

3.4.5 Örnek Seyreltme

Örnek ksilen, kerosen, toluen gibi uygun bir çözücü ile seyreltilerek yağlı örneklerin yüksek viskozitesi ile ilişkili problemler giderilebilir ve örneğin alete verilmesi kolaylaştırılabilir (Lepri vd., 2011). Tayin öncesi yağ örneğinin organik çözücü ile seyreltilmesi basit ve hızlı olması nedeniyle ilgi çekici bir yöntem olmasına rağmen bazı koşulların sağlanmasını gerektirir. Direk tayinde FAAS kullanılacaksa örnek girişi için özel bir cihaz, ICP-OES ve ICP-MS'de ise yardımcı

gaz olarak oksijenin kullanılması gerekmektedir (Costa vd., 2001). Literatürde bitkisel yağlarda metal tayininde organik çözücü ile seyreltme yönteminin kullanıldığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Karadjova vd., 1998; Bozhanov ve Karadjova, 2008; Chen, Cheng ve Chou, 2003).

3.4.6 Emülsifikasyon

Emülsifikasyon, bir sıvının damlalarının termodinamik olarak kararsız olan fakat elle ya da mekanik karıştırma ile kısa bir süreliğine homojen olabilen iki fazlı bir sistem oluşturan karışmayan bir çözeltiliye dağılmasıdır. Diğer bir ifade ile emülsifikasyon, emülsiyon oluşma sürecine verilen isimdir. Yüzey aktif maddeler (surfaktanlar), dağılan tanecikler arasındaki çift tabaka gücünü ve çözünme gücünü ortaya çıkararak ve ara yüzey gerilimini azaltarak dağılmayı genellikle kolaylaştırır. İki karışmayan sıvı karıştırıldığında, ya su içinde yağ (suda yağ damlacıkları) ya da yağ içinde su (yağda su damlacıkları) olan bir makro emülsiyon elde edilir. Emülsiyon, yağ damlacıklarını su içinde içeriyorsa Y/S (su içinde yağ) emülsiyonu, su damlacıklarını yağ içinde içeriyorsa S/Y (yağ içinde su) emülsiyonu olarak tanımlanır. Emülsiyon içerisindeki dağılmış damlacıklar karışımın iç fazını diğeri ise sürekli faz olan dış fazını oluşturur. Y/S emülsiyonunda yağ, deterjan ilavesi ile üretilen miseller tarafından kararlı hale getirilen mikro damlalar olarak sulu faza dağılır. Uygun şekilde kararlı hale getirildiğinde, emülsiyon haline getirilen yağ örneği çoğu analitik teknik ile uyumludur ve girişimleri en aza indirdiği için basit kalibrasyon yöntemlerinin kullanımına olanak sağlar. Oluşan emülsiyonun türü esas olarak formülasyon ile ilişkilidir ve yağ/su oranına bağlıdır. Diğer yandan mikro emülsiyonlar kendiliğinden oluşur ve termodinamik olarak kararlıdır. Eğer bileşenler doğru oranda karıştırılırsa sadece küçük bir çalkalama mikro emülsiyon oluşturmak için yeterlidir. Deterjan içermeyen mikro emülsiyonlarda birlikte çözücü, organik ve sulu faz içeren homojen ve uzun süreli kararlı bir sistemin oluşumunu sağlar. Y/S sistemlerinde, sulu kalibrasyon çözeltileri kullanılabilir (Lepri vd., 2011).

Emülsifikasyon, yüksek duyarlık için asit ile bozundurmaya gerek duyulmaması ve kalibrasyon için sulu standart çözeltilerin kullanılmasına izin vermesinden dolayı önemlidir (Topraksever, 2013). Emülsifikasyon, mikrodalga ile bozundurma yöntemine göre daha avantajlıdır. Örnek hazırlama süresi daha kısa ve

örneğin kirlenme olasılığı daha azdır. Ayrıca daha ekonomiktir (Köse Baran, 2012). Bu avantajlarına rağmen numunenin homojen olmaması ve yüksek viskoziteye sahip olması nedeniyle plazmaya emülsiyonun verilmesi bazı problemlere neden olabilir.

Yenilebilir yağlar ve biyodizel örneklerinin emülsifikasyonunda Triton X-100, Triton X-114 gibi yüzey aktif maddeler ve inorganik asitler kullanılmaktadır. En çok HNO₃ kullanılmakla birlikte HF/HCl, HF/HNO₃ ve H₂SO₄ gibi asit ya da asit karışımları da emülsiyon oluşturmada yüzey aktif madde ile birlikte kullanılmaktadır. Asidik ortam metal iyonlarının hidroksiti halinde çökmesini engellenmesinin yanında ETAAS ve ICP ölçümlerinde duyarlılığı önemli ölçüde etkilemektedir (Topraksever, 2013).

Yağlarda metal tayini için emülsiyon oluşturma yönteminin kullanıldığı çalışmalar literatürde yer almaktadır (Jimenez, Lopez ve Castillo, 2002; De Souza vd., 2005; Benzo vd., 2000; Anthemidis, Arvanitidis ve Stratis, 2005; Vieira vd., 2009).

3.4.7 Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon

Yağ emülsifikasyon yöntemi, numunenin yüksek viskoziteye sahip olması ve homojen olmaması nedeniyle plazmaya emülsiyonun verilmesi bazı problemlere neden olabilir. Bu problemlerden kurtulmak için en iyi yol, yağlı örneklerdeki organik matriksi ortadan kaldırmaktır. Bu amaçla emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon kullanılabilir.

Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon basit olması ve analiz için sulu ortam sağlaması nedeniyle ilgi çekici bir yöntemdir (Trevelin vd., 2016). Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon, iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama emülsiyon oluşumu aşamasıdır. Bu aşamada yağ örneği asitte hazırlanmış Triton X-100, Triton X-114 gibi bir yüzey aktif madde ile karıştırılıp emülsiyon oluşturulur. İkinci aşama emülsiyonun kırınımı aşamasıdır. Emülsiyonun parçalanması amacıyla, ilk aşamada oluşan emülsiyon santrifüjlenir veya belirli bir sıcaklıktaki su banyosunda faz ayrımı gözlenene kadar bekletilir. Faz ayrımından sonra en üste yağ içeren organik faz, ortada ekstrakte olan analitin biriktiği sulu faz ve en altta yüzey aktif maddece zengin olan küçük bir kalıntı fazı bulunur. Sulu faz mikropipet yardımıyla alınarak yağ

fazından ayrılır ve sulu faza ekstrakte olan metallerin derişimleri aletli yöntemle belirlenir (Topraksever, 2013; Bakircioglu, Bakircioglu Kurtulus ve Yurtsever, 2013; Trevelin vd., 2016). Bu yöntem büyük miktarlarda organik çözücü ve asit kullanımını azaltır. Ayrıca atomik spektrometrik teknikler ile ölçüm öncesi analitin önderiştirilmesini de sağlayabilir (Topraksever ve Bakircioglu Kurtulus, 2015). Son yıllarda, yenilebilir yağlarda veya yakıtlarda metal tayini için emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yönteminin kullanıldığı çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Bakircioglu, Bakircioglu Kurtulus ve Yurtsever, 2013; Bakircioglu, Topraksever ve Bakircioglu Kurtulus, 2015; Trevelin vd., 2016; Valasques vd., 2018; Cassella vd., 2012; Caldas vd., 2013; Robaina, Brum ve Cassella, 2012; Bakircioglu, Topraksever ve Bakircioglu Kurtulus, 2014; He vd., 2014).

3.5 Yenilebilir Yağlarda Eser Element Tayininde Kullanılan Teknikler

Literatür incelendiğinde yağlarda eser element tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) (Saleh, Murray ve Chin, 1988; Carbonell vd., 1991; Reyes ve Campos, 2006), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) (Cindric, Zeiner ve Steffan, 2007; Gonzalvez vd., 2010) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) (Castillo, Jimenez ve Ebdon, 1999; Jimenez, Velarte ve Castilho, 2003), iyon kromatografi (Buldina, Ferrib ve Sharmac, 1997), nötron aktivasyon analizi (Obi, Jonah ve Umar, 2001) ve potansiyometri, voltammetri gibi elektroanalitik teknikler (Coco vd., 2003; Cypriano, Matos ve Matos, 2008; Amini vd., 2004) kullanılmaktadır.

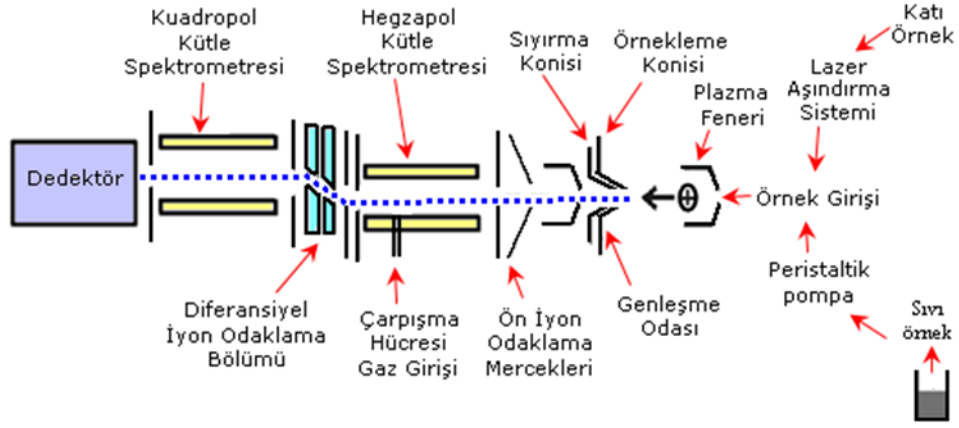
4. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (ICP-MS)

1980’li yıllardan beri kullanılan ICP-MS, katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin derişiminin doğru, hassas ve hızlı biçimde ölçülmesini sağlayan analitik bir tekniktir. ICP-MS ile 76 element aynı anda ve çok düşük derişimlerde doğru ve hızlı bir şekilde tayin edilebilmektedir. ICP-MS çevre (içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur), gıda, silah sanayisi (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler), klinik (kan, saç, idrar) ve jeoloji (toprak, kaya) alanlarında element analizi için kullanılmaktadır. ICP-MS tekniği, örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya gönderilerek moleküler bağların kırılması ve atomların iyonlaştırılmasına dayanır. Bu teknikte, ICP hamlacı atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olarak görev yapar. İyonlar kütle spektrometrede kütle/yük (m/z) oranına göre ayrılarak uygun bir dedektör ile ölçülürler (Bakkal, 2014).

4.1 ICP-MS’in Bileşenleri ve Çalışma Prensibi

ICP-MS cihazı, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS) olarak iki üniteden oluşur. ICP yüksek sıcaklık sağlayan iyon kaynağıdır. Örnek içerisinde bulunan moleküler türler parçalanarak elementel iyonları haline dönüştürülür ve oluşan iyonlar bir kütle spektrometresi ile tayin edilir. Kütle spektrometresi, bir optik spektrometredeki monokromatör ile aynı görevi yapar. Örnekteki elementler ICP’de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektrometresine gönderilir ve kütle/yük oranlarına göre ayrılıp tayin edilir (Bakkal, 2014).

ICP-MS cihazı; örnek gönderici sistem, ICP, aktarıcı koniler, iyon lens sistemi, kütle seçici, dedektör ve vakum sistemi bileşenlerini içerir. ICP-MS cihazının bileşenleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1: ICP-MS cihazının bileşenleri.

ICP-MS ile analiz aşağıdaki basamakları içerir:

1. Örnek girişi
2. Torch kısmında pozitif yüklü iyonların oluşturulması
3. Oluşan pozitif yüklü iyonların ara yüzeyde bulunan koniler aracılığıyla vakum ortamından ayrılması
4. Ayrılan iyonların lensler tarafından bir araya toplanması ve kütle spektrometresi ile bu iyonların kütle/yük oranlarına göre ayrılıp iyonların ürettiği iyon akımının uygun bir dedektörle ölçülmesi

4.1.1 Örnek Verme

Örnek 0,3-1,5 L/dakika argon gazı akışıyla en içteki kuvars borudan taşınır. Örnekler argon akışı içine uygun yöntemlerden herhangi birisiyle verilir. Örnek verme için en yaygın olarak pnömatik sisleştirciler kullanılır. Örnek bir argon gazı akışıyla sisleştirci içinde sisleştirilir ve oluşan damlacıklar plazmaya taşınır. Plazmaya sıvı ve katı örnekleri vermek için kullanılan diğer bir yöntem elektrotermal buharlaştırmadır. Bu yöntemde örnek uygun bir fırında buharlaştırılır. Katılar için lazer aşındırma buharlaştırma cihazları da bulunmaktadır. Bu örnek verme yönteminde, örnek elektrik arkı veya kıvılcımı ya da lazer demetiyle etkileştirilir.

Etkileşme sonucu oluşan tanecikli madde ve buhar karışımı argon gazı akışıyla hamlaç içine taşınır (Demirkol, 2014).

4.1.2 Plazma

Katyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Diğer bir ifade ile gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Plazma, pozitif yüklü iyonlar elde etmek için kullanılır. ICP kaynağına hamlaç adı verilir. Hamlaç, aralarında dakikada 11-17 L argon gazı geçebilen eş merkezli üç kuvars borudan oluşur. En geniş boru çapı 2,5 cm'dir. Borunun üst kısmına plazmanın oluşumunu sağlayan bir indüksiyon bobini sarılarak bobin uçları yaklaşık 27 MHz veya 41 MHz'de 0,5-2 kW güç oluşturulabilen bir radyofrekans jeneratörüne bağlanır. Akan argonun iyonlaşması bir tesla bobini ile başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar, indüksiyon bobini tarafından oluşan manyetik alanla etkileşirler. Sonuç olarak bobin içindeki türler kapalı dairesel yörüngelerde sürekli akarlar. İyon ve elektronların bu harekete direnci sonucu ohmik bir ısı oluşur (Güngör, 2016).

Plazmaya ulaşan örnek aerosoller önce kurur, sonra atomlaşır ve iyonlarına dönüşüp dedektöre taşınır. Ortam sıcaklığı 10000 K'e kadar yükselebilmektedir. Alevli yöntemlerdeki en sıcak alevlerden bile 2-3 kat daha sıcaktır. Bu özellik, hem atomlaşma verimini iyileştirir hem de kimyasal girişim etkilerini azaltır. Plazma sıcaklığının her bölgede aynı olması kendi kendine absorpsiyon etkisini de azaltır. Argon hem inert olması ve hem de yüksek saflıkta elde edilebilmesi nedeniyle plazmada soğutucu, taşıyıcı ve yardımcı gaz olarak kullanılır. Plazmada çok yüksek sıcaklıklara çıkılması nedeniyle hamlacın erimesini önlemek için en dıştaki kuvars tüpün kenarlarına teğet olacak şekilde argon gazı, soğutucu gaz olarak verilir. En iç kısımda sisleştiriciden numunenin hamlaca taşınmasını sağlayan taşıyıcı gaz geçirilir (Güngör, 2016).

4.1.3 Plazma-Ara Yüzey

Cihazın en önemli parçası, ICP hamlacını bağlayan ara birimdir ve bu 10^{-4} torr'dan daha düşük bir basınca gerek duyan bir kütle spektrometre ile birlikte atmosfer basıncında çalışır. Bu bağlantı diferansiyel pompa ile vakuma alınan bir ara yüzey bağlantı birimi ile sağlanır. Pozitif yüklü metal iyonları, turbo moleküller pompa yardımıyla yüksek vakum altında, ortasında çapı 1 mm'den küçük deliği olan ve su ile soğutulan nikel bir koniye, ardından sıyırıcı denem ikinci bir koniye ve buradan da basıncı kütle spektrometresi ile aynı tutulan bir odacığa geçer. Burada dedektöre ulaşması istenmeyen foton ve nötral türler uzaklaştırılarak sadece pozitif yüklü iyonların dedektöre ulaşması sağlanır (Demirkol, 2014; Güngör, 2016).

4.1.4 Kütle Spektrometresi

Hareketli iyonların kütle/yük oranlarına göre ayrılmasını sağlayan cihazdır. Dört kutuplu (kuadrapol), çift odaklamalı, uçuş zamanlı gibi farklı çeşitlerde kütle spektrometreleri bulunmaktadır. Kuadrapol kütle spektrometreleri kullanım kolaylığı, sağlamlık, yüksek tarama hızı, geniş kütle aralığı gibi özelliklere sahip olduğu için daha çok kullanılmaktadır. Elektrot görevi gören dört paralel silindirik çubuktan oluşmaktadır. Karşılıklı çubuklar elektriksel olarak birbirine bağlıdır. Bir çift doğru akım kaynağının pozitif ucuna diğer çift ise negatif ucuna bağlanır. Bu çubuk çiftlerine alternatif akım potansiyeli uygulanarak iyonlar 5-10 V'luk potansiyelle çubuklar arasındaki boşluğa hızlandırılır. Radyofrekansı ve doğru akım kaynağının voltajları doğru seçildiğinde istenen kütle/yük oranına sahip olan iyonlar, çubuklar arasından geçerek dedektöre ulaşır, diğer iyonlar ise çubuklara çarparak nötral moleküllere dönüşür (Güngör, 2016).

4.1.5 Dedektör

ICP-MS'de en çok elektron çoğaltıcı dedektörler kullanılmaktadır. Kullanılan dedektörlerin duyarlılığın yüksek, doğrusal çalışma aralığının geniş ve gürültü seviyesinin düşük olması istenir. Dedektörlerde, dört kutuplu kütle sistemini terk eden iyonlar, iç yüzeyine doğru çekilirler. Koni ya da boynuz şeklindeki bu tüpe,

belirlenmek istenen iyonu zıt yüklenecek şekilde yüksek voltaj uygulanır. Yüzeyde bulunan dinodlara çarpan iyonlar, elektronlar fırlatırlar ve yüzey boyunca atlayarak daha fazla elektronun fırlatılmasını sağlarlar. Elektron demetleri cihazda kaydedilerek elektriksel sinyale dönüştürülür (Güngör, 2016).

4.2 ICP-MS’de Görülen Girişimler

4.2.1 Spektroskopik Girişimler

Spektroskopik girişim, plazmadaki iyonik türle analit iyonu aynı kütle/yük değerine sahip olduğunda ortaya çıkar. Bu girişimler izobarik girişimler, poliatomik iyon girişimleri ve refrakter oksit iyonlarının girişimi olarak üç grupta incelenir (Holler, Skoog ve Crouch, 2013).

4.2.1.1 İzobarik Girişimler

İzobarik türler kütleleri aynı, atom numaraları farklı olan elementlerdir. Kuadrupol kütle spektrometrenin kullanıldığı atomik kütle spektrometride izobarik türler, kütleleri bir birimden daha az farklı olan izotoplardır. Periyodik sistemdeki birçok element izobarik örtüşme yapmayan bir, iki ve üç izotopa sahiptir. İndiyum ise istisnadır. Çünkü indiyum’un $^{113}\text{In}^+$ ve $^{115}\text{In}^+$ olmak üzere iki kararlı izotopu vardır ve birincisi $^{113}\text{Cd}^+$, ikincisi ise $^{115}\text{Sn}^+$ ile çakışır (Holler, Skoog ve Crouch, 2013).

4.2.1.2 Çok Atomlu İyon Girişimleri

Plazma içindeki matriks ya da atmosferdeki türlerin etkileşmelerinden oluşan çok atomlu türlerin oluşturduğu girişim problemi, izobarik girişimlerden çok daha önemlidir. Girişime neden olabilecek çok sayıda moleküler iyon oluşabilir. Başlıca girişim yapanlar arasında $^{40}\text{Ar}^{2+}$, $^{40}\text{ArH}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$, $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^+$ gibi bazı türler

yer almaktadır. Bunların bazıları ciddi problemlere neden olur. Bu tür girişimler, farklı bir analit izotopu kullanılarak düzeltilebilir (Holler, Skoog ve Crouch, 2013).

4.2.1.3 Oksit ve Hidroksit Türlerinin Girişimi

Analitin kendisi, matriks bileşenleri, çözücü ve plazma gazlarının oluşturduğu oksit ve hidroksitlerin sebep olduğu girişim ICP-MS'deki en ciddi girişimlerden biridir. Örneğin beş ayrı izotopu olan titanın tek yüklü oksitlerinin kütleleri 62, 63, 64, 65 ve 66'dır. Bu oksit türlerinin kütleleri $^{62}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{64}\text{Zn}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$ ve $^{66}\text{Zn}^+$ analitik pikleri ile çakışarak girişime neden olur. Oksit oluşumu radyofrekans gücü, numunenin girdiği deliğin büyüklüğü, plazma gaz bileşimi, enjektör akış hızı, oksijen giderilmesi, numune sıyırıcı boşluğu ve çözücü uzaklaştırma etkinliği gibi deneysel parametrelere bağlıdır. Bu parametreler ayarlanarak oksit ve hidroksit türlerinin neden olduğu girişimler giderilebilir (Holler, Skoog ve Crouch, 2013).

4.2.2 Spektroskopik Olmayan Girişimler

Örnek matriksinden kaynaklanan girişimlerdir. ICP-MS'de bozucu madde derişimleri $500-1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'den daha büyük olduğunda matriks etkisi ile karşılaşılabilir. Bu etki, genellikle analit sinyalinin azalmasına neden olur. Matriksten kaynaklanan bu girişimler, daha seyreltik çözeltiler kullanılarak, örnek verme yöntemini değiştirerek, birbirlerini etkileyen türleri ayırarak ya da matriks eşleştirme amacıyla standart ekleme yapılarak en aza indirilebilir. Uygun bir iç standart kullanımı ile de matriks etkisi büyük ölçüde giderilebilir (Holler, Skoog ve Crouch, 2013).

5. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yağlarda metallerin tayini için yağ yakma, kuru yakma, ekstraksiyon, direk tayin, örnek seyreltme, emülsifikasyon, emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon gibi farklı örnek hazırlama işlemlerinin kullanıldığı çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Aşağıda bu çalışmalarla ilgili örneklere yer verilmiştir.

Jimenez ve arkadaşları (2002), çeşitli sızma zeytinyağı örneklerinde demirin GFAAS ile tayininde numune girişi için otomatik emülsiyon oluşumuna dayalı basit bir yöntem kullanmıştır. Emülsiyon oluşumu, oto örnekleyici kabında örnekler emülsifiye edici ajan olan % 2'lik Triton X-100 ile 10 saniye ultrasonik olarak çalkalanarak sağlanmıştır. Yöntemin doğruluğu geri kazanım testleri ve referans madde analizi ile doğrulanmıştır. Geri kazanım değerleri % 89,7-100,6 aralığında elde edilmiştir.

Murillo ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, yemeklik yağlarda Cu, Fe ve Ni elementlerinin ICP-OES ile tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmada emülsiyon oluşumu için Triton X-100, etoksinonilfenol ve Tween 80 yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır.

Anthemidis ve arkadaşları (2005) yaptıkları bir çalışmada zeytin, ayçiçeği ve mısır yağlarındaki Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Tl ve Zn elementlerinin ICP-OES ile on-line tayini için Triton X-100 ile emülsiyon oluşumu yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada on-line emülsiyon oluşturmak için manyetik karıştırıcılı bir hazne geliştirilmiştir. Yöntemle elde edilen sonuçlar, yağ yakma sonrası GFAAS ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılarak yöntem doğrulanmıştır. Ayrıca örneklere bilinen miktarda analit eklenerek geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. % 81- 112 arasındaki geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Jimenez ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, HNO₃ ve Triton X-100 emülsiyon oluşturucu reaktif olarak kullanılmış ve sızma zeytinyağı örneklerinde on-line akışa enjeksiyon ICP-MS ile çoklu element tayini yapılmıştır.

Kara ve arkadaşları (2015 a), yenilebilir yağlardaki Al, Ca, Cd, Cu, Mg, Mn, Ni, Ti, V ve Zn elementlerinin önderiştirilmesi ve ICP-MS ile tayini için, deterjan

içermeyen mikro emülsiyonlar üreten etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) kullanarak ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Kara ve arkadaşları (2015 b) tarafından yapılan başka bir çalışmada yenilebilir yağlardaki Al, Ba, Cd, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V ve Zn elementlerinin önderiştirilmesi ve ICP-MS ile tayini için deterjansız ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Ekstraksiyon pH 3'te lipaz enzimi ile yapılmıştır. Geliştirilen yöntem, sertifikalı referans yağ örneğinin analizi ile doğrulanmış ve çeşitli yenilebilir yağ örneklerine uygulanmıştır.

Chen ve arkadaşları (2001), yenilebilir katı ve sıvı yağlarda arsenik tayinini atomik floresans spektrofotometresi (AFS) ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada 0,5 g yağ örneği üzerine 5 mL HNO₃ ve 10 mL H₂SO₄ eklenerek yağ örnekleri mikrodalgada bozundurulmuş ve sonra AFS ile arsenik tayin edilmiştir. Yöntemin tayin sınırı 50 pg mL⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu geri kazanım çalışmaları ile test edilmiştir. % 87-95 aralığındaki geri kazanımlar elde edilmiştir.

Mendil ve arkadaşları (2009), Türkiye'de üretilen yenilebilir yağlardaki bazı metallerin miktarlarını GFAAS ile belirlemişlerdir. Çalışmada yağ örnekleri % 65 nitrik asit ve % 30 hidrojen peroksit karışımı ile mikrodalgada çözünürleştirildikten sonra metal derişimleri GFAAS ile belirlenmiştir. Türkiye'de üretilen yenilebilir yağların içerdikleri metal derişimlerinin izin verilen sınırlar içinde olduğu bildirilmiştir.

Batı ve Cesur (2002) tarafından yenilebilir yağlarda bakırın önderiştirilmesi için geliştirilen bir yöntemde, katı Pb-piperazin-ditiyokarbamat kullanılarak bakır metal değişimi üzerinden kompleksleştirilmiş ve katı faz üzerinde tutunmuştur. Ardından katı faz üzerinde tutunan bakır potasyum siyanür ile geri ekstrakte edilerek eluattaki bakır derişimi alevli AAS ile tayin edilmiştir.

Zhuravlev ve arkadaşları (2015) kakao, fındık, kolza, susam, zeytin, soya, mısır ve ayçiçeği yağlarında Mn, As, Cu, Pb, Zn ve Cd tayini için grafit fırın atomlaştırıcı ile direk tayin yöntemini kullanmıştır.

Bakircioglu ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, Türkiye'deki çeşitli yenilebilir yağlardaki Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerinin ICP-OES tayini yapılmıştır. Tayin öncesi örnekler ultrasonik ekstraksiyon, yağ yakma ve

emülsiyon kırınımıyla ekstraksiyon yöntemleri ile analize hazırlanmıştır. Üç yöntemle elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve en iyi sonuçlar emülsiyon kırınımı yöntemi ile elde edilmiştir.

Valasques ve arkadaşları (2018), palm yağındaki Ca, Mg, Zn, Fe ve Mn'in FAAS ile tayini için emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Yöntem örnek hacmi, nitrik asit hacmi, Triton X-114 hacmi ve sıcaklık parametreleri yönünden optimize edilmiştir. Yöntemde 6 mL yağ örneği, 2,5 mL derişik nitrik asit ve 1,5 mL % 10 (hacim/hacim) Triton X-114 ile karıştırılarak emülsiyon oluşumu sağlanmıştır. Emülsiyon kırınımı için karışım 90 °C'de 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra sulu fazdaki metal derişimleri FAAS ile belirlenmiştir. Yöntem geri kazanım çalışmaları ve kuru yakma yöntemi ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması ile doğrulanmıştır.

Trevelin ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, ham petrol örneklerindeki Ba, Ca, Mg ve Na elementlerin miktarı emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ICP-OES tekniği ile belirlenmiştir. Emülsiyon oluşumu, ksilen ile seyreltilmiş ham petrol örnekleri % 10 HNO₃ içinde hazırlanan % 5 (kütle/hacim) Triton X-100 çözeltisi ile karıştırılarak sağlanmıştır. Emülsiyonun parçalanması için karışım 80 °C'ye ısıtılmış ve ardından iki fazın ayrılmasını kolaylaştırmak için santrifüjlenmiştir. Sulu fazdaki analit derişimleri inorganik standartlarla dış kalibrasyon kullanılarak ICP-OES ile ölçülmüştür. Ba, Ca, Mg ve Na tek bir ekstraksiyon adımında tamamen ekstrakte edilmiştir. Dedeksiyon limitleri Ba, Ca, Mg ve Na için sırasıyla 0,12; 1,2; 0,14 ve 5,8 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans (NIST 1634c) maddenin analizi ile test edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri % 99-104 aralığında bulunmuştur. Sertifikalı değerler ile önerilen yöntem ile elde edilen sonuçlar arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir farkın olmadığı bulunmuştur.

Bakircioglu ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan bir çalışmada mısır, kanola, fındık, zeytin ve ayçiçeği yağlarındaki kadmiyumun önderiştirilmesi ve on-line akışa enjeksiyon FAAS ile tayini için emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Yöntem yüzey aktif madde cinsi, yüzey aktif madde derişimi, nitrik asit derişimi, emülsiyon kırınım zamanı, sıcaklık, örnek hacmi ve örnek akış hızı gibi parametreler yönünden optimize edilmiştir. 4 mL yağ örneği için önderiştirme

faktörü 13,8 ve dedeksiyon limiti $1,53 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu referans bir metot ile karşılaştırma ve geri kazanım çalışmaları ile test edilmiştir. Geliştirilen yöntem ve referans metot ile elde edilen sonuçlar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olmadığı bulunmuştur. % 97-104 arasındaki geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bakircioglu ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan başka bir çalışmada da yenilebilir yağlarda çinkonun akışa enjeksiyon FAAS ile tayini için emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Robaina ve arkadaşları (2012) yaptıkları bir çalışmada, yenilebilir yağlarda Mn ve Cr'un ETAAS ile tayin öncesi emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyonuna dayanan bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem, HNO_3 ve emülsifiye edici ajan (Triton X-100 ve Triton X-114) derişimi gibi parametreler yönünden optimize edilmiştir. En iyi sonuçlar 5 mL yağ örneği ve % 15 (kütle/hacim) Triton X-114 ve 2,8 M HNO_3 içeren 1 mL ekstrant çözeltisi ile elde edilmiştir. Emülsiyonun kırınımı 90°C 'de 10 dakikalık ısıtma ile sağlanmıştır. Cr ve Mn derişimleri sulu standartlarla dış kalibrasyon kullanılarak belirlenmiştir. Deteksiyon limitleri Cr ve Mn için sırasıyla 66 ve 36 ng L^{-1} olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli yenilebilir yağ örneklerine uygulanmıştır. Yöntem sertifikalı referans yağ analizi ve geri kazanım çalışmaları ile doğrulanmıştır.

He ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, bitkisel yağlardaki Mg, Ba, Pb, Cr, Mn, Ag, Zn ve Fe elementlerinin ICP-MS ile tayini için emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon kullanılmıştır. Yağ örnekleri HNO_3 içeren Triton X-114 ile karıştırılarak emülsiyon oluşumu sağlanmıştır. Emülsiyon kırınımı ise santrifüjle gerçekleştirilmiştir. Yöntemin Mg, Mn, Fe, Zn, Ag, Ba, Pb and Cr için dedeksiyon limitleri $0,004-0,271 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir. Önerilen yöntem ayçiçeği, mısır, soya, zeytin, yer fıstığı, pirinç kepeği, kamelya ve kanola gibi bitkisel yağ örneklerine uygulanmıştır.

Ayrıca Lepri ve arkadaşları (2011), biyodizel ve bitkisel yağlarda metallerin atomik spektrometrik teknikler ile tayini ile ilgili ayrıntılı bir derleme çalışması yapmıştır. Bu çalışmada yağların analize hazırlanması ile ilgili ayrıntılı bilgiler ve örnek çalışmalar yer almaktadır.

6. ÇALIŞMANIN AMACI

Yağlarda bulunan Cu, Fe, Mn ve Ni gibi bazı eser elementler yağın oksidasyonunu hızlandırırken As, Cd, Hg ve Pb gibi elementler yağdaki derişimlerine bağlı olarak insanlar için toksik olabilir. Bu nedenle, beslenme zinciri içinde önemli bir besin öğesi olan yenilebilir yağlardaki eser element derişimlerinin belirlenmesi hem sağlık hem de yağların tazelik, kalite ve saklama koşullarının iyileştirilmesi açısından önem taşımaktadır. Yağlarda metal tayin yöntemlerinin çoğunda yağın parçalanması gerekmektedir ve örneğin analize hazırlaması oldukça zaman almaktadır. Çalışmada ayçiçek yağı, zeytinyağı, mısır yağı, fındık yağı, susam yağı, keten tohumu yağı, ceviz yağı, çörek otu yağı, balık yağı, Hindistan cevizi yağı, aspir yağı, buğday yağı, limon yağı, soya yağı ve tereyağındaki bazı eser elementlerin derişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yağ örneğinin bozundurulmasına gerek duyulmadan, içerdiği metaller emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi kullanılarak sulu faza ekstrakte edilmiştir. Çalışmada yağ örnekleri % 10 HNO₃ içinde hazırlanan % 7'lik (kütle/hacim) Triton X-114 çözeltisi ile karıştırılarak emülsiyon oluşumu sağlanmıştir. Ardından emülsiyon kırınımı için 80 °C'de su banyosunda faz ayrımı gözlenene kadar bekletilmiştir. Sulu faz, yağ fazından ayrılarak sulu fazdaki Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, Co, As, Sr ve Sb derişimleri ICP-MS ile belirlenmiştir.

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1 Materyal

7.1.1 Yağ Örneklerinin Alınması

Çalışmada kullanılan ayçiçek yağı, zeytinyağı, mısır yağı, fındık yağı ve tereyağı örnekleri Balıkesir'deki yerel bir marketten, susam, keten tohumu, ceviz, çörek otu, Hindistan cevizi, aspir, buğday, limon ve soya yağları bir aktardan ve balık yağı ise eczaneden temin edilmiştir. Tereyağı buzdolabında 4 °C'de, diğer yağlar ise oda sıcaklığında ve karanlıkta saklanmıştır. Çalışmada kullanılan yenilebilir yağlar ve markaları Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1: Yağ çeşitleri ve markaları.

Yağ çeşidi	Markası
Ayçiçek yağı	Emek
Zeytinyağı	Egebirlik
Mısır yağı	Orkide
Fındık yağı	Çotanak
Susam yağı	Lokman
Keten tohumu yağı	Lokman
Ceviz yağı	Lokman
Çörek otu yağı	HUD destek
Balık yağı	Orzaxocean
Hindistan cevizi yağı	Lokman
Aspir yağı	Lokman
Buğday yağı	Lokman
Limon yağı	Asitane
Soya yağı	Karden
Tereyağı	Sütaş

7.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır. Bu çalışma için kullanılan nitrik asit Riel de Haen A.G'den ve Triton X-114 Fluka'dan sağlanmıştır. Standart çözeltilerin hazırlanmasında 100 mg L⁻¹ ICP Analytical Mixture 6 solution A (ICP-AM-6) (Al, Sb, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Si, Na, Sr, Tl, V, Zn) çoklu element standart referans çözeltisi ve 1000 mg L⁻¹ As standart çözeltisi kullanılmıştır. Her iki standart çözelti de High Purity Standards'tan temin edilmiştir. Yöntemin doğruluğunun kontrolü için EnviroMAT HU-1 Used Oil (SCP Science, Canada, QMx Laboratories, Essex, UK) standart referans yağ örneği kullanılmıştır.

7.1.3 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

7.1.3.1 % 10 HNO₃ Çözeltisi

250 mL'lik bir balon jøjeye bir miktar saf su konulduktan sonra yoğunluğu 1.4 g mL⁻¹ olan kütlece % 65'lik HNO₃'ten 38,4 mL alınarak balon jöje hacmine saf su ile tamamlanmıştır.

7.1.3.2 % 7 (kütle/hacim) Triton X-114

100 mL'lik bir balon jøjeye 7,000 g Triton X-114 alınarak balon jöje % 10'luk HNO₃ çözeltisi ile hacmine tamamlanmıştır.

7.1.3.3 Metal Çözeltileri

1000 mg L⁻¹ As standart referans çözeltisinden seyreltme yoluyla 10 mg L⁻¹ derişimli As çözeltisi, 100 mg L⁻¹'lik ICP-AM-6 çoklu element standart referans çözeltisinden 10 mg L⁻¹'lik çoklu element çözeltisi ve 100 mg L⁻¹'lik Cs standart referans çözeltisinden 10 mg L⁻¹ derişimli Cs çözeltisi hazırlanmıştır.

7.1.3.4 Standart Çözeltiler

Kalibrasyon standart çözeltilerinin hazırlanmasında 10 mg L⁻¹'lik ICP-AM-6 çoklu element standart referans çözeltisi ve 10 mg L⁻¹'lik As standart referans çözeltisi kullanılmıştır. İç standart olarak da 10 mg L⁻¹'lik Cs standart referans çözeltisi kullanılmıştır.

0 (kör), 10, 25, 50 ve 100 µg L⁻¹ derişimli kalibrasyon standart çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltilere iç standart olarak son hacimde 100 µg L⁻¹ derişimini verecek şekilde 10 mg L⁻¹ Cs çözeltisinden eklenmiştir. Bu çözeltiler % 5 HNO₃ içinde hazırlanan % 3,5 (kütle/hacim)'luk Triton X-114 çözeltisi içinde hazırlanmıştır.

7.1.4 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan deiyonize saf su eldesi için AQUA Reverse Osmosis System marka saf su cihazı, istenilen hacimlerde çözelti aktarımı için 10-100 ve 100-1000 µL hacimli Brand marka mikropipetler, kütle ölçümleri için Kern ALS marka 0,1 mg hassasiyetli analitik terazi, emülsiyon kırınımı için Nüve-ST-30 marka su banyosu ve metal derişimlerinin tayininde Thermo Scientific X Series 2 marka ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

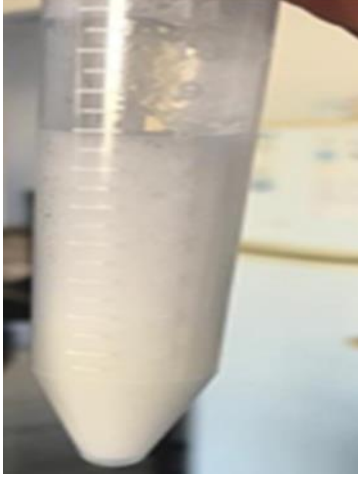
Metal iyonlarının tayini için kullanılan ICP-MS aletinin çalışma koşulları Tablo 7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.2: ICP-MS’de ölçümlerde kullanılan çalışma koşulları.

Güç (W)	1400
Gaz akış hızları	
Soğutucu gaz (Argon) (L dak ⁻¹)	13
Yardımcı gaz (Argon) (L dak ⁻¹)	0.75
Atomlaştırıcı gaz (Argon) (L dak ⁻¹)	0.74
Kalma zamanı (ms)	10
Püskürtme odası tipi	Sturman-Masters
Atomlaştırıcı tipi	V-Groove
Elementler ve Kütleleri	²⁴ Mg, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶⁵ Cu, ⁶ Zn, ⁷⁵ As, ⁸⁸ Sr, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb, ¹³⁷ Ba, ²⁰⁸ Pb

7.2 Yöntem

Yenilebilir yağ örneklerindeki toplam metal derişimlerinin belirlenmesi amacıyla yağ örneklerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon uygulanmıştır. Yağ örneklerinden üç paralel olmak üzere 15 mL hacimli falkon tüplere 2 g yağ örneği ve 2 mL % 10’luk HNO₃ içinde hazırlanmış olan % 7’lik (kütle/hacim) Triton X-114 çözeltisi ilave edilip birkaç dakika elle hızlı bir şekilde çalkalanarak süt görünümlü emülsiyon oluşturulmuştur. Ardından emülsiyon oluşan tüpler, emülsiyon kırınımı için 80 °C’de su banyosunda faz ayrımı olana kadar bekletilmiştir. Emülsiyon oluşumu ve kırınımı Şekil 7.1’de gösterilmiştir. Faz ayrımından sonra üste yağ içeren organik faz ve altta ekstrakte olan analitin biriktiği sulu faz oluşmuştur. Sulu fazdan mikropipet yardımıyla 1,5 mL alınarak saf su ile 3 mL’ye seyreltilmiştir. Sulu fazdaki Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, Co, As, Sr ve Sb derişimleri ICP-MS ile belirlenmiştir.



a)



b)

Şekil 7.1: a) Emülsiyon oluşumu b) 80 °C’de ısıtıldıktan sonra emülsiyonun kırınımı.

8. BULGULAR

8.1 ICP-MS Cihazının ve Emülsiyon Kırınımı Yönteminin Gözlenebilme Sınırı Değerleri

ICP-MS için gözlenebilme sınırı (LOD) değerleri kör sinyallerinin standart sapmasının üç katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile hesaplanmıştır. Yağ örneklerine ICP-MS ile tayin öncesi uygulanan emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yönteminin LOD değerleri, ICP-MS ile her bir element için elde edilen LOD değerlerinin son hacim olan 2 mL ve seyrelme faktörü değeri olan 2 ile çarpılarak ve yağ örneği miktarı 2 grama bölünerek $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. ICP-MS cihazının ve emülsiyon kırınımı yönteminin tayini yapılan elementler (Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, Co, As, Sr ve Sb) için gözlenebilme sınırı değerleri Tablo 8.1’de verilmiştir.

Tablo 8.1: ICP-MS ve emülsiyon kırımını yöntemi için gözlenebilme sınırı değerleri.

Element	ICP-MS için LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Emülsiyon kırımını yöntemi için LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Mg	3,00	6,00
Cr	0,004	0,008
Mn	0,031	0,062
Fe	0,440	0,880
Ni	0,015	0,030
Cu	0,018	0,036
Zn	0,108	0,216
Cd	0,043	0,086
Ba	0,058	0,116
Pb	0,004	0,008
Co	0,001	0,002
As	0,014	0,028
Sr	0,026	0,052
Sb	0,007	0,014

8.2 Yağ Örneklerindeki Metal Derişimleri

Ayçiçek yağı, zeytinyağı, mısır yağı, fındık yağı, susam yağı, keten tohumu yağı, ceviz yağı, çörek otu yağı, balık yağı, Hindistan cevizi yağı, aspir yağı, buğday yağı, limon yağı, soya yağı ve tereyağı örneklerine emülsiyon kırımını ile ekstraksiyon yöntemi uygulanarak sulu çözeltiye geçen metallerin derişimleri ICP-MS ile belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğunu belirlemek için EnviroMAT HU-1 Used Oil referans yağ örneğine de aynı yöntem uygulanarak Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, Co, As, Sr ve Sb derişimleri ICP-MS ile ölçülmüştür. Çalışılan yağ örnekleri ve referans yağ örneğindeki metal derişimleri Mg ve Cr için Tablo 8.2; Mn ve Fe için Tablo 8.3; Ni ve Cu için Tablo 8.4, Zn ve Cd için Tablo 8.5; Ba ve Pb için Tablo 8.6; Co ve As için Tablo 8.7; Sr ve Sb için Tablo 8.8'de verilmiştir.

Tablo 8.2: Yağ örneklerindeki Mg ve Cr derişimleri.

Yağ çeşidi	Element, $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ortalama \pm standart sapma)	
	Mg	Cr
Ayçiçek yağı	27 \pm 5	2,2 \pm 0,1
Zeytin yağı	168 \pm 12	2,8 \pm 0,2
Mısır yağı	142 \pm 8	1,7 \pm 0,1
Fındık yağı	18 \pm 4	3,4 \pm 0,2
Susam yağı	9323 \pm 163	8,9 \pm 0,7
Keten tohumu yağı	419 \pm 7	14 \pm 2
Ceviz yağı	2041 \pm 110	23 \pm 2
Çörek otu yağı	7324 \pm 130	23 \pm 3
Balık yağı	901 \pm 70	20 \pm 3
Hindistan cevizi yağı	384 \pm 8	2,4 \pm 0,2
Aspir yağı	425 \pm 6	11 \pm 1
Buğday yağı	1687 \pm 13	26 \pm 4
Limon yağı	2723 \pm 115	20 \pm 3
Soya yağı	< LOD*	17 \pm 1
Tereyağı	4282 \pm 121	14 \pm 1
Referans yağ	10598 \pm 1018	12949 \pm 2615

* < LOD: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 8.3: Yağ örneklerindeki Mn ve Fe derişimleri.

Yağ çeşidi	Element, $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ortalama \pm standart sapma)	
	Mn	Fe
Ayçiçek yağı	17,2 \pm 0,4	49 \pm 9
Zeytin yağı	< LOD	57 \pm 7
Mısır yağı	< LOD	20,4 \pm 0,4
Fındık yağı	< LOD	48 \pm 2
Susam yağı	743 \pm 17	3265 \pm 40
Keten tohumu yağı	17,7 \pm 0,3	87 \pm 10
Ceviz yağı	625 \pm 49	2214 \pm 104
Çörek otu yağı	156 \pm 9	3236 \pm 306
Balık yağı	91 \pm 8	124 \pm 20
Hindistan cevizi yağı	13,8 \pm 0,4	20 \pm 4
Aspir yağı	20 \pm 3	91 \pm 2
Buğday yağı	306 \pm 2	980 \pm 56
Limon yağı	81 \pm 4	138 \pm 31
Soya yağı	1,8 \pm 0,2	59 \pm 14
Tereyağı	12,7 \pm 0,6	162 \pm 16
Referans yağ	19826 \pm 1409	49960 \pm 5392

Tablo 8.4: Yağ örneklerindeki Ni ve Cu derişimleri.

Yağ çeşidi	Element, $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ortalama \pm standart sapma)	
	Ni	Cu
Ayçiçek yağı	$2,1 \pm 0,1$	13 ± 2
Zeytin yağı	$3,9 \pm 0,5$	23 ± 2
Mısır yağı	$4,6 \pm 0,5$	14 ± 1
Fındık yağı	$5,8 \pm 1,2$	$8,1 \pm 0,9$
Susam yağı	$5,8 \pm 0,2$	24 ± 2
Keten tohumu yağı	$4,4 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,5$
Ceviz yağı	13 ± 1	$28,9 \pm 0,7$
Çörek otu yağı	14 ± 2	41 ± 2
Balık yağı	$7,3 \pm 0,3$	34 ± 3
Hindistan cevizi yağı	$3,7 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,7$
Aspir yağı	$7,7 \pm 0,8$	$10,9 \pm 0,4$
Buğday yağı	$7,8 \pm 0,3$	37 ± 3
Limon yağı	$6,5 \pm 0,2$	110 ± 3
Soya yağı	$3,2 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,7$
Tereyağı	64 ± 10	18 ± 1
Referans yağ	44127 ± 3001	2916536 ± 145655

Tablo 8.5: Yağ örneklerindeki Zn ve Cd derişimleri.

Yağ çeşidi	Element, $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ortalama \pm standart sapma)	
	Zn	Cd
Ayçiçek yağı	182 \pm 17	1,5 \pm 0,2
Zeytin yağı	565 \pm 96	3,7 \pm 0,4
Mısır yağı	118 \pm 22	2,9 \pm 0,2
Fındık yağı	203 \pm 22	2,5 \pm 0,1
Susam yağı	1036 \pm 117	2,5 \pm 0,1
Keten tohumu yağı	179 \pm 43	2,3 \pm 0,1
Ceviz yağı	304 \pm 20	0,45 \pm 0,03
Çörek otu yağı	348 \pm 13	2,6 \pm 0,1
Balık yağı	160 \pm 13	0,22 \pm 0,04
Hindistan cevizi yağı	264 \pm 31	2,0 \pm 0,1
Aspir yağı	112 \pm 11	2,1 \pm 0,2
Buğday yağı	463 \pm 16	0,42 \pm 0,04
Limon yağı	660 \pm 61	0,62 \pm 0,10
Soya yağı	42 \pm 4	1,9 \pm 0,1
Tereyağı	196 \pm 12	0,47 \pm 0,02
Referans yağ	14602 \pm 567	14528 \pm 998

Tablo 8.6: Yağ örneklerindeki Ba ve Pb derişimleri.

Yağ çeşidi	Element, $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ortalama \pm standart sapma)	
	Ba	Pb
Ayçiçek yağı	4,4 \pm 0,2	2,4 \pm 0,5
Zeytin yağı	5,4 \pm 0,4	17 \pm 3
Mısır yağı	6,4 \pm 0,3	1,1 \pm 0,2
Fındık yağı	7,3 \pm 0,9	3,8 \pm 1,0
Susam yağı	219 \pm 5	8,6 \pm 0,8
Keten tohumu yağı	19 \pm 2	54 \pm 4
Ceviz yağı	154 \pm 13	23 \pm 1
Çörek otu yağı	100 \pm 7	13 \pm 2
Balık yağı	47 \pm 4	1,6 \pm 0,5
Hindistan cevizi yağı	5,8 \pm 1,5	1,5 \pm 0,1
Aspir yağı	18 \pm 2	34 \pm 2
Buğday yağı	53 \pm 4	71 \pm 10
Limon yağı	45 \pm 2	56 \pm 3
Soya yağı	10 \pm 1	47 \pm 2
Tereyağı	11,8 \pm 0,3	39 \pm 1
Referans yağ	9450 \pm 713	20599 \pm 1921

Tablo 8.7: Yağ örneklerindeki Co ve As derişimleri.

Yağ çeşidi	Element, $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ortalama \pm standart sapma)	
	Co	As
Ayçiçek yağı	1,6 \pm 0,3	1,9 \pm 0,1
Zeytin yağı	1,2 \pm 0,1	0,82 \pm 0,10
Mısır yağı	1,8 \pm 0,2	0,67 \pm 0,05
Fındık yağı	1,2 \pm 0,1	0,67 \pm 0,03
Susam yağı	1,7 \pm 0,1	0,76 \pm 0,04
Keten tohumu yağı	0,041 \pm 0,008	0,43 \pm 0,05
Ceviz yağı	0,90 \pm 0,05	0,43 \pm 0,02
Çörek otu yağı	1,3 \pm 0,2	0,92 \pm 0,17
Balık yağı	0,94 \pm 0,09	4,1 \pm 0,2
Hindistan cevizi yağı	0,11 \pm 0,03	0,29 \pm 0,03
Aspir yağı	0,11 \pm 0,01	0,42 \pm 0,05
Buğday yağı	0,28 \pm 0,01	0,55 \pm 0,06
Limon yağı	0,78 \pm 0,04	0,43 \pm 0,04
Soya yağı	0,17 \pm 0,06	0,72 \pm 0,06
Tereyağı	0,21 \pm 0,04	0,73 \pm 0,03
Referans yağ	110 \pm 10	36 \pm 3

Tablo 8.8: Yağ örneklerindeki Sr ve Sb derişimleri.

Yağ çeşidi	Element, $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ortalama \pm standart sapma)	
	Sr	Sb
Ayçiçek yağı	2,2 \pm 0,1	0,38 \pm 0,06
Zeytin yağı	< LOD	0,44 \pm 0,02
Mısır yağı	< LOD	0,64 \pm 0,03
Fındık yağı	1,5 \pm 0,2	0,69 \pm 0,08
Susam yağı	125 \pm 2	0,44 \pm 0,06
Keten tohumu yağı	12 \pm 2	0,77 \pm 0,14
Ceviz yağı	81 \pm 4	0,52 \pm 0,06
Çörek otu yağı	134 \pm 5	0,30 \pm 0,07
Balık yağı	50 \pm 3	1,01 \pm 0,06
Hindistan cevizi yağı	2,0 \pm 0,1	0,42 \pm 0,02
Aspir yağı	8,4 \pm 1,2	3,0 \pm 0,3
Buğday yağı	39,2 \pm 0,6	5,0 \pm 0,7
Limon yağı	40 \pm 2	4,3 \pm 0,2
Soya yağı	2,2 \pm 0,1	3,3 \pm 0,3
Tereyağı	66 \pm 2	1,9 \pm 0,1
Referans yağ	172 \pm 17	290 \pm 34

9. SONUÇ VE TARTIŞMA

9.1 Sertifikalı Referans Yağ Örneği Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Uygulanan yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla standart referans yağ (EnviroMAT HU-1 Used Oil) örneğine emülsiyon kırımını yöntemi uygulanmıştır. Sertifikalı değerler ile bulunan değerler arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığı t testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar Tablo 9.1’de verilmiştir. Tablo 9.1 incelendiğinde Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba ve Pb elementleri için deneysel olarak bulunan t değerlerinin serbestlik derecesi 2 için % 95 güven seviyesindeki t kritik değerden ($t_{kritik}=4,30$) küçük olduğu görülmektedir. Bu, % 95 güven seviyesinde bulunan değerlerle sertifikalı değerler arasında anlamlı bir farkın olmadığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba ve Pb elementleri için yöntemin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini göstermektedir. Co, As, Sr ve Sb elementlerine ait sertifikalı değer verilmediği için bu elementlerin analiz sonuçlarına t testi uygulanmamıştır.

Tablo 9.1: Standart referans maddeye ait referans değerler ile bulunan değerlerin karşılaştırılması.

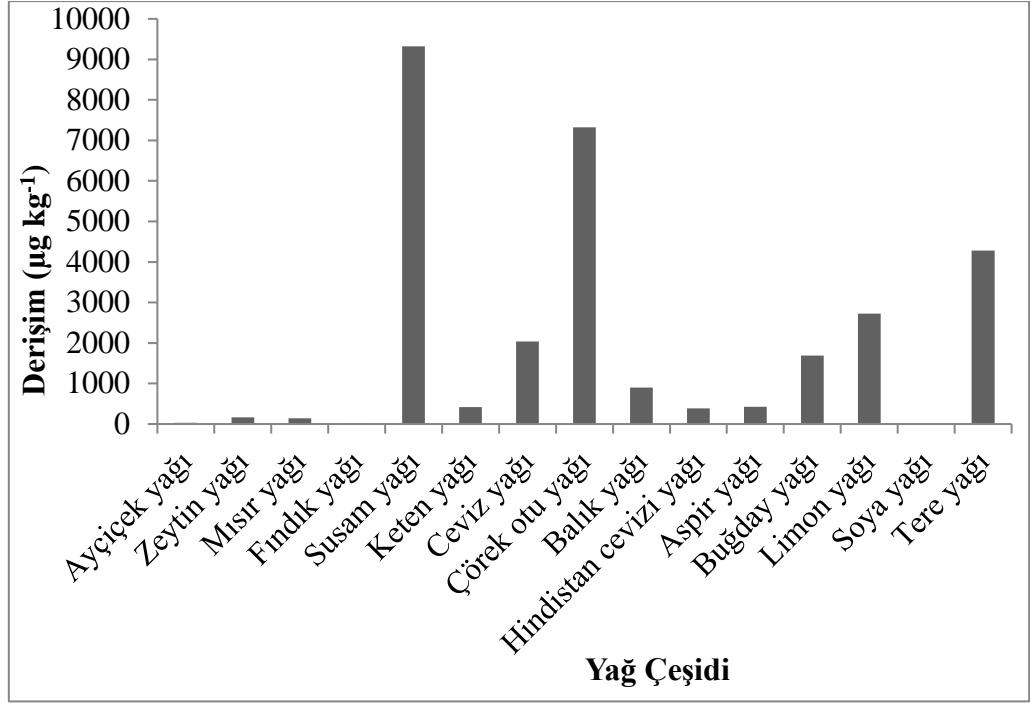
Element	Referans değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Geri Kazanım	$t = \frac{ \mu - \bar{x} \sqrt{N}}{s}$
Ba	$9,0 \pm 0,5$	$9,45 \pm 0,71$	105	1,10
Cd	15 ± 1	$14,5 \pm 1,0$	97	0,86
Cr	15 ± 2	$12,9 \pm 2,6$	86	1,40
Cu	3132 ± 226	2917 ± 146	93	2,55
Fe	59 ± 6	$50,0 \pm 5,4$	85	2,89
Mg	11 ± 1	$10,6 \pm 1,0$	96	0,69
Mn	18 ± 1	$19,8 \pm 1,4$	110	2,23
Ni	45 ± 3	$44,1 \pm 3,0$	98	0,52
Pb	20 ± 1	$20,6 \pm 1,9$	103	0,55
Zn	16 ± 2	$14,6 \pm 0,6$	91	4,04

$N=3$, Serbestlik derecesi=2 için $t=4,30$ (% 95 Güven seviyesinde), \bar{x} : bulunan ortalama değer, s : standart sapma, μ : gerçek değer, N : tekrar sayısı

9.2 Yağ Örneklerindeki Element Derişimlerinin Değerlendirilmesi

9.2.1 Magnezyum

Tablo 8.2 incelendiğinde soya yağında Mg derişimi gözlenebilme sınırının altında bulunurken en yüksek Mg derişimi susam yağında $9323 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yağ örneklerindeki Mg derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 9.1'de verilmiştir.

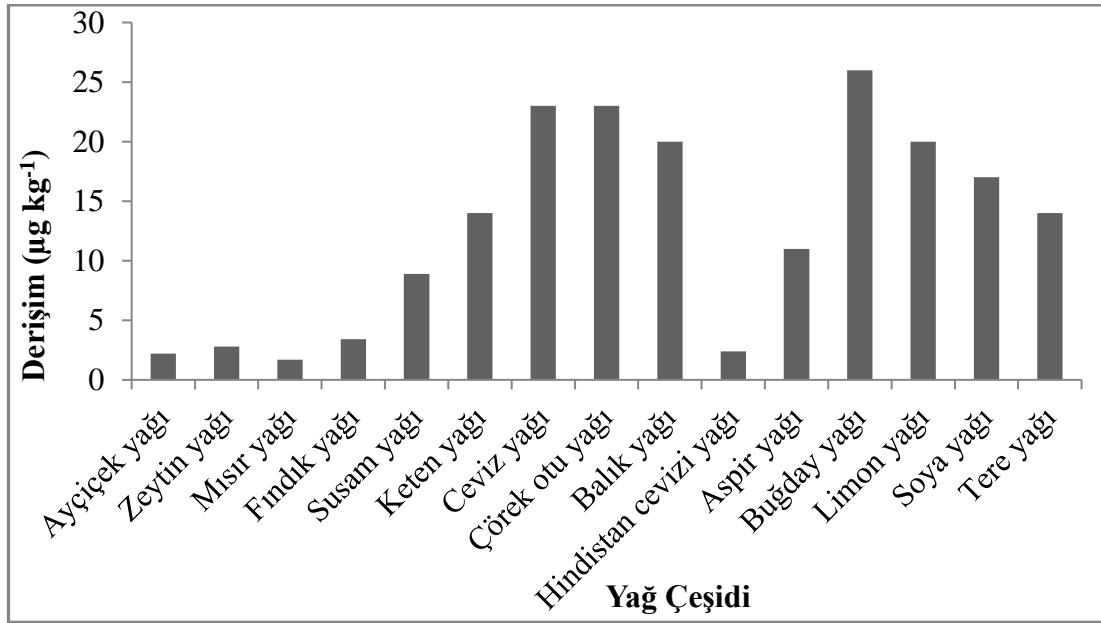


Şekil 9.1: Yağ örneklerindeki magnezyum derişimlerinin karşılaştırılması.

Yüksel (2010) yapmış olduğu çalışmada, Mg derişimini rafine fındık yağında 0,011 ppm ve ayçiçeği yağında 0,041 ppm olarak bulmuştur. Kara ve arkadaşları (2015 a) tarafından yapılan çalışmada ayçiçeği ve zeytinyağındaki Mg derişimi 19,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Anthemidis ve arkadaşları (2005), zeytinyağındaki Mg derişiminin 121-125 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında olduğunu bildirmiştir. He ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada kamelya, kolza tohumu, soya, ayçiçeği, mısır, zeytin, fıstık ve kanola gibi bitkisel yağlardaki Mg derişimini 16-6336 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında bulmuşlardır. Bu derişimler bu tez çalışmasındaki sonuçlar ile uyumludur. İmer (2010), ayçiçeği yağındaki Mg derişimini 1,226-19,844 ppm, keten tohumu yağında 1,266-11,468 ppm, aspir yağında 1,792-2,832 ppm, ceviz yağında 6,2-45,474 ppm, fındık yağında 5,205-23,625 ppm, badem yağında 15,8-54,48 ppm, susam yağında 0,897-31,095 ppm, yer fıstığı yağında 2,829-16,599 ppm ve kabak çekirdeği yağında 3,51-49,727 ppm aralığında bulmuştur. Bu derişimler çalışmamızda elde edilen sonuçlara göre yüksektir.

9.2.2 Krom

Tablo 8.2 incelendiğinde yenilebilir yağlarda Cr derişimi 1,7- 26 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında değişmektedir. En yüksek Cr derişimi buğday yağında gözlenirken en düşük mısır yağında tespit edilmiştir. Ayrıca yağ örneklerindeki Cr derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 9.2’de verilmiştir.



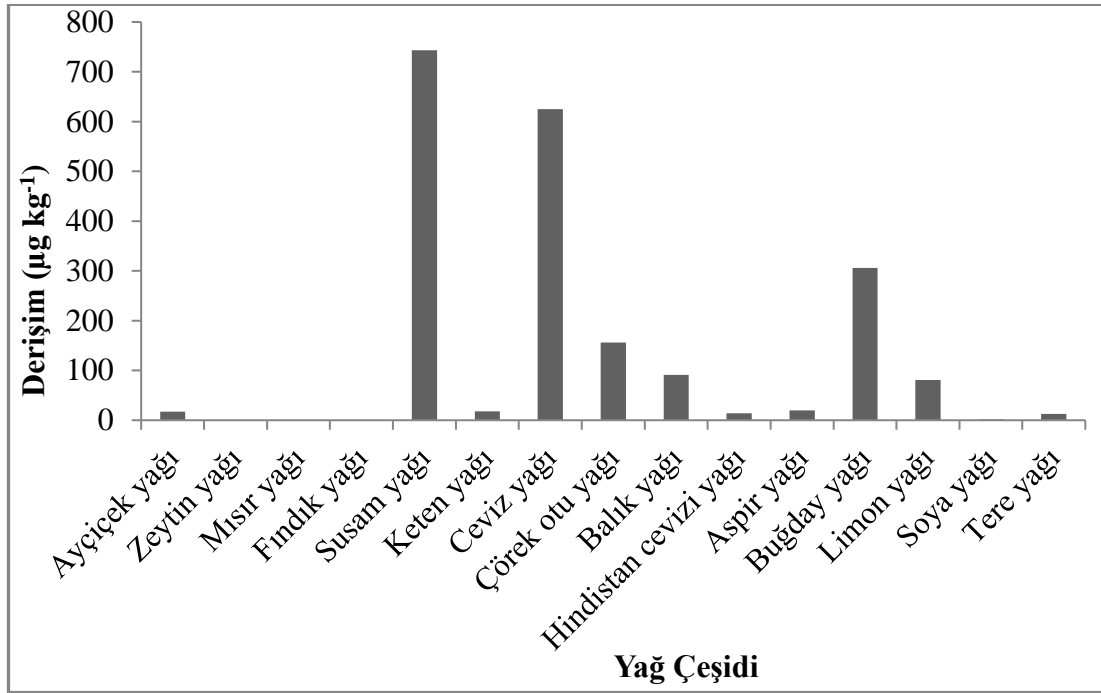
Şekil 9.2: Yağ örneklerindeki krom derişimlerinin karşılaştırılması.

Pehlivan ve arkadaşları (2008), çeşitli yenilebilir bitkisel yağlarda metal tayini için yapmış oldukları çalışmada Cr derişimini 0,6-1,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında bulmuşlardır. Robaina ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan çalışmada ise soya, kanola, ayçiçeği, zeytin ve mısır gibi yenilebilir yağlarda 0-5,81 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında Cr tespit edilmiştir. Literatürdeki bu çalışmalarla karşılaştırıldığında bu tez çalışmasında yenilebilir yağlardaki Cr derişimleri biraz daha yüksek bulunmuştur. Anthemidis ve arkadaşları (2005), zeytinyağındaki Cr derişiminin 29-31 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında olduğunu bildirmiştir. Bu değerler tez çalışmasında zeytinyağında bulunan Cr derişimine göre daha yüksektir. He ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada kamelya, kolza tohumu, soya, ayçiçeği, mısır, zeytin, fıstık ve kanola yağlarındaki Cr derişimini 11-32 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında ve en düşük Cr derişimini mısır

yağında en yüksek Cr derişimin ise kolza tohumu yağında bulmuşlardır. Çalıştıkları diğer yağlardaki Cr derişimleri ise 16-19 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığındadır.

9.2.3 Mangan

Tablo 8.3 incelendiğinde yenilebilir yağ örneklerindeki en yüksek Mn derişiminin susam yağında 743 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olduğu görülmektedir. Zeytinyağı, mısır yağı ve fındık yağında ise Mn derişimleri gözlenebilir sınırının altındadır. Yağ örneklerindeki Mn derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 9.3'te verilmiştir.



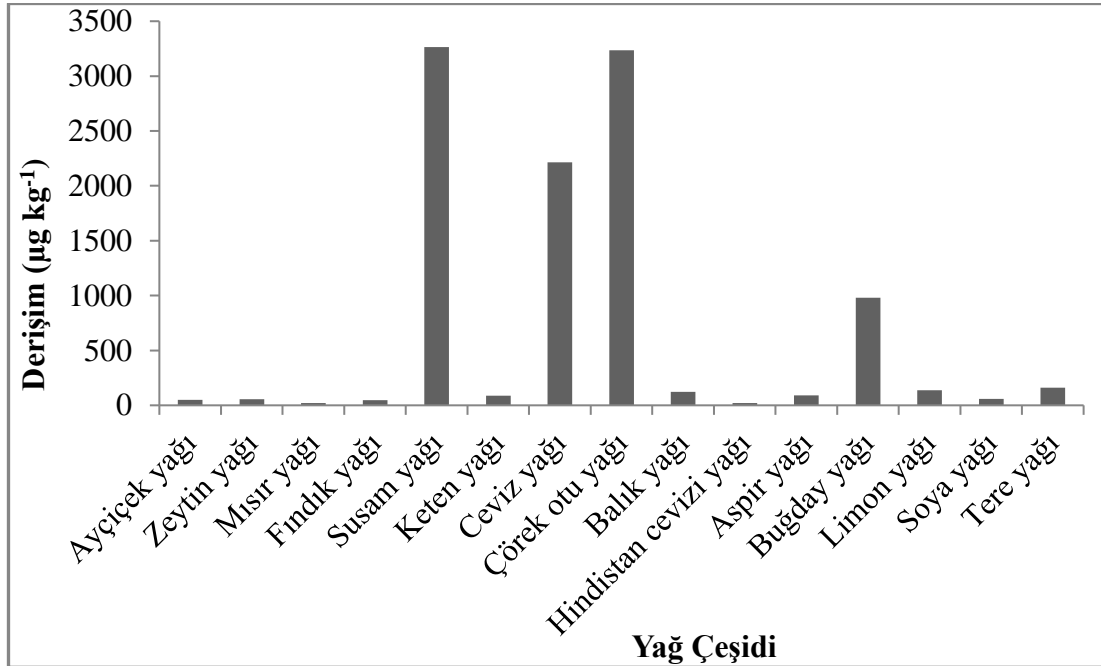
Şekil 9.3: Yağ örneklerindeki mangan derişimlerinin karşılaştırılması.

Robaina ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan çalışmada soya, kanola, ayçiçeği, zeytin ve mısır yağlarındaki Mn derişimi 0-8,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Pehlivan ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan bir çalışmada badem, soya, fındık, zeytin, ayçiçeği ve mısır yağlarındaki Mn derişiminin 0,7-22 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında olduğu bildirilmiştir. He ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada çeşitli bitkisel yenilebilir yağlardaki Mn derişimini 0,99-825,83 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında

bulmuşlardır. Bu tez çalışmasında elde edilen Mn derişimleri literatürdeki verilerle uyum içerisinde dir.

9.2.4 Demir

Tablo 8.3 incelendiğinde yenilebilir yağlardaki Fe derişimi 20-3265 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında değişmektedir. En yüksek Fe derişimi susam yağında gözlenirken en düşük Hindistan cevizi yağında bulunmuştur. Çörek otu yağı da susam yağına yakın derişimde Fe içermektedir. Yağ örneklerindeki Fe derişimleri sütun grafiği olarak Şekil 9.4'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 9.4: Yağ örneklerindeki demir derişimlerinin karşılaştırılması.

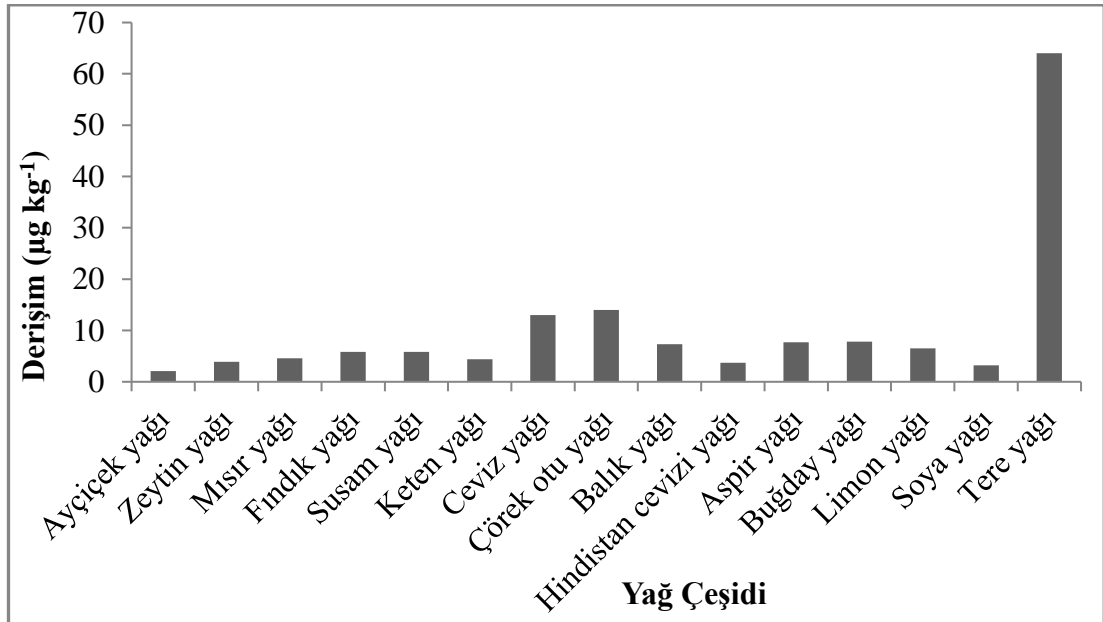
Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2002/63 nolu tebliğ’e göre demir için izin verilen sınır değer yenilebilir katı ve rafine sıvı yağlar ve hayvansal yağlar için 1,5, zeytinyağı için 3,0 ve sızma ve ham bitkisel yağlar için 5 mg kg^{-1} ’dir (Anonim, 2002). Çalışmada demir derişimi susam ve çörek otu yağlarında 3 mg kg^{-1} ’ın, ceviz yağında ise 2 mg kg^{-1} ’ın biraz üzerinde tespit edilmiştir. Susam, çörek otu ve ceviz yağı soğuk pres yağlar

olduğundan ham bitkisel yağ olarak değerlendirilir. Tablo 8.3 incelendiğinde çalışılan tüm yağlardaki tespit edilen demir derişimlerinin yasal limit değerlerini aşmadığı görülmektedir.

He ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada kamelya, kolza tohumu, soya, ayçiçeği, mısır, zeytin, fıstık ve kanola gibi bitkisel yağlardaki Fe derişimini 18-1221 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında bulmuşlardır. Yenilebilir yağlardaki Fe derişimini Pehlivan ve arkadaşları (2008) 3,9-35,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$, De Leonardis ve arkadaşları (2000) 52–517 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ve Nunes ve arkadaşları (2011) 2,26–3,13 mg kg^{-1} aralığında olduğunu bildirmiştir. Bu tez çalışmasında yenilebilir yağlarda bulunan Fe derişimleri genel olarak literatürdeki verilerle uyum içerisindedir.

9.2.5 Nikel

Tablo 8.4 incelendiğinde yenilebilir yağlardaki Ni derişimi 2,1-64 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında değişmektedir. En yüksek Ni derişimi tereyağında gözlenirken en düşük ayçiçek yağında tespit edilmiştir. Yağ örneklerindeki Ni derişimleri sütun grafiği olarak Şekil 9.5'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 9.5: Yağ örneklerindeki nikel derişimlerinin karşılaştırılması.

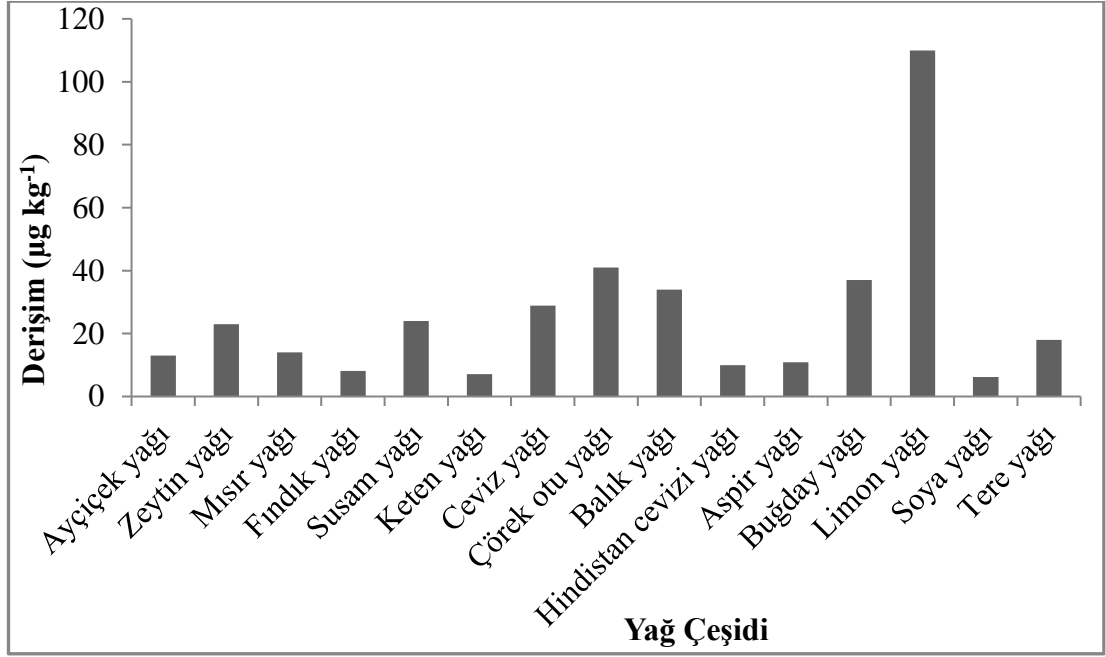
Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2002/63 nolu tebliğ’e göre yenilebilir sıvı yağlarda nikel için izin verilen sınır değer 0,2 mg kg⁻¹’dir (Anonim, 2002). Çalışmada yenilebilir yağlarda tespit edilen nikel derişimlerinin izin verilen sınır değeri aşmadığı Tablo 8.4’te görölmektedir.

Pehlivan ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan bir çalışmada badem, soya, fındık, zeytin, ayçiçeği ve mısır yağlarındaki Ni derişiminin 1,3-25,4 µg kg⁻¹ aralığında olduğu bildirilmiştir. Yüksel (2010) yapmış olduğu çalışmada ayçiçeği, soya, fındık, kanola, mısır yağları ve margarin örneklerindeki Ni derişimini 0,098-0,127 ppm aralığında bulmuştur. Bu tez çalışmasında yenilebilir yağlarda bulunan Ni derişimleri literatürdeki verilerle uyum içerisindedir.

9.2.6 Bakır

Tablo 8.4 incelendiğinde yenilebilir yağlardaki Cu derişimi 6,2-110 µg kg⁻¹ aralığında değişmektedir. En yüksek Cu derişimi limon yağında gözlenirken en düşük soya yağında bulunmuştur. Yağ örneklerindeki Cu derişimleri sütun grafiği olarak Şekil 9.6’da karşılaştırılmıştır.

Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2002/63 nolu tebliğ’e göre bakır için izin verilen sınır değer yenilebilir katı ve rafine sıvı yağlar ve zeytin yağı için 0,1, sızma ve ham bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar için 0,4 mg kg⁻¹’dir (Anonim, 2002). Çalışmada incelenen yenilebilir yağ örneklerindeki Cu derişimleri Türk Gıda Kodeksi sınır değerini aşmamıştır.

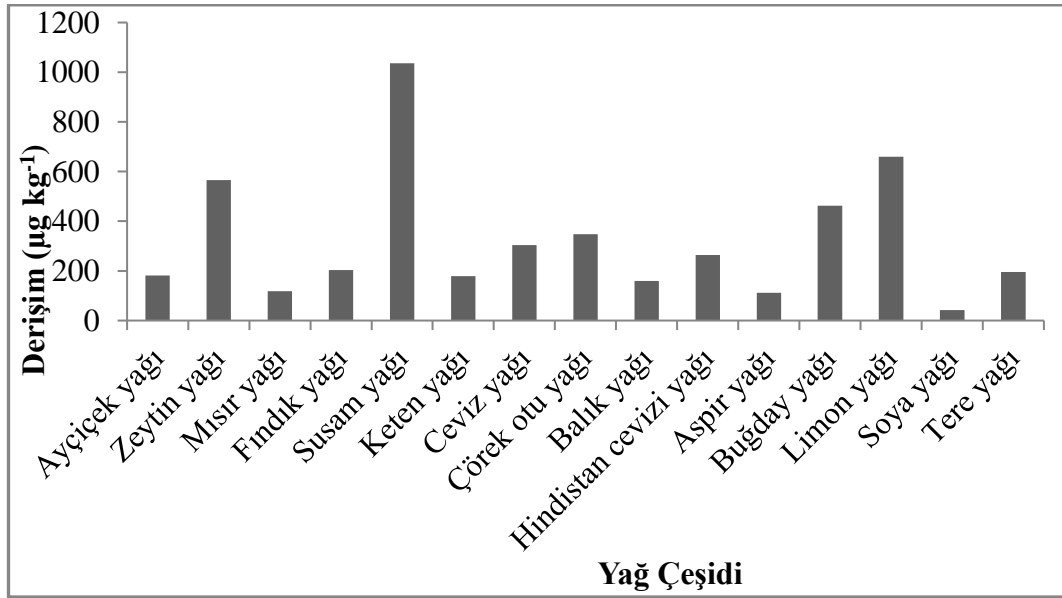


Şekil 9.6: Yağ örneklerindeki bakır derişimlerinin karşılaştırılması.

Yüksel (2010) yapmış olduğu çalışmada rafine bitkisel yağlarında (ayçiçeği, mısır, soya, fındık ve kanola) Cu derişimini 0-13 ppb, margarinlerde 0-17 ppb aralığında bulmuştur. De Leonardis ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan çalışmada zeytin, soya ve ayçiçeği yağlarındaki Cu derişimi 1–14 µg kg⁻¹ aralığında tespit edilmiştir. Pehlivan ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan bir çalışmada badem, soya, fındık, zeytin, ayçiçeği ve mısır yağlarındaki Cu derişiminin 9,7-85,0 µg kg⁻¹ aralığında olduğu bildirilmiştir. Bu tez çalışmasında yenilebilir yağlarda tespit edilen Cu derişimlerinin literatürdeki bu çalışmalarda elde edilen değerler aralığında olduğu görülmektedir. Nunes ve arkadaşları (2011) yapmış oldukları bir çalışmada soya, ayçiçeği ve zeytinyağındaki Cu derişimini 1,17–1,29 mg kg⁻¹ aralığında olduğunu bildirmiştir. Bu değerler tez çalışmasındaki sonuçlara göre oldukça yüksektir. Dugo ve arkadaşları (2004) tarafından ayçiçeği, mısır, yer fıstığı, soya, üzüm çekirdeği, pirinç ve fındık yağlarındaki ortalama Cu derişiminin 54-674 µg kg⁻¹ aralığında olduğu bildirilmiştir.

9.2.7 Çinko

Tablo 8.5 incelendiğinde yenilebilir yağlardaki Zn derişimi 42-1036 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığındadır. En yüksek Zn derişimi susam yağında gözlenirken en düşük soya yağında bulunmuştur. Yağ örneklerindeki Zn derişimleri sütun grafiğı olarak Şekil 9.7’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 9.7: Yağ örneklerindeki çinko derişimlerinin karşılaştırılması.

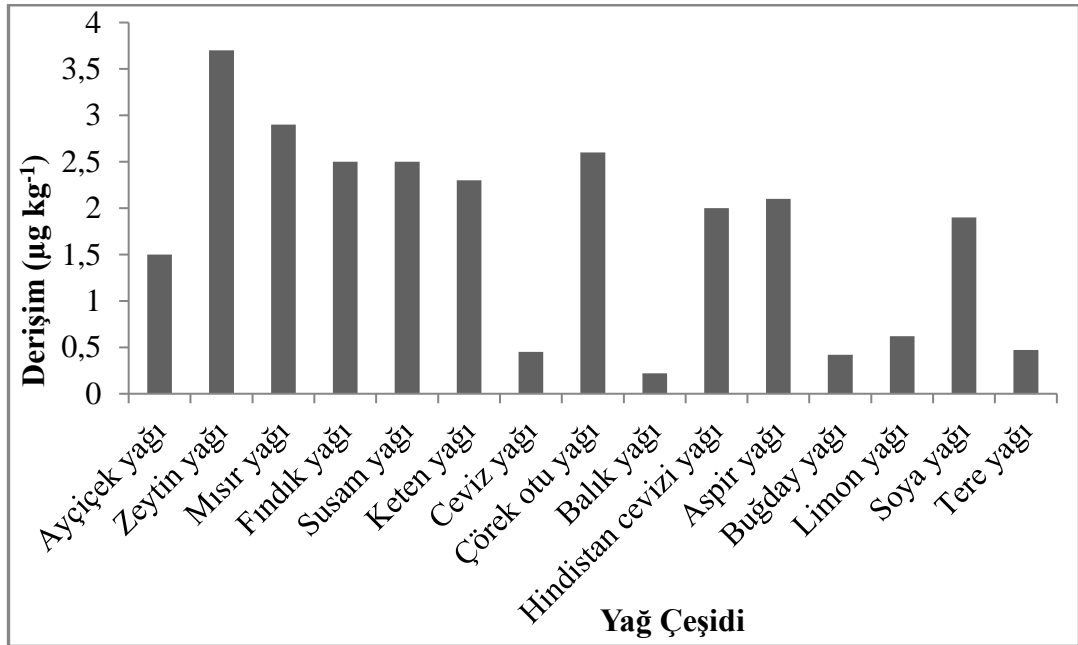
Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2002/63 nolu tebliğ’e göre çinko için yenilebilir yağlarla ilgili herhangi bir sınır değeri belirtilmemiştir. Ancak meyve suyu, meyve şurupları gibi çeşitli gıdalar için izin verilen sınır değeri 5 mg kg^{-1} ’dir (Anonim, 2002). Tablo 8.5 incelendiğinde çalışmada incelenen yenilebilir yağ örneklerindeki Zn derişimlerinin Türk Gıda Kodeksi’nin bazı gıdalar için verdiği sınır değeri aşmadığı görülmektedir.

Yüksel (2010) yapmış olduğu çalışmada ayçiçeğı, mısır, soya, fındık ve kanola rafine bitkisel yağlarındaki Zn derişimini 35-118 ppb, margarinlerde 46-142 ppb aralığında bulmuştur. Pehlivan ve arkadaşları (2008) badem, soya, fındık, zeytin, ayçiçeğı ve mısır yağlarındaki metal tayini için yapmış oldukları bir çalışmada Zn derişimi 184-287 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında bulmuştur. Bu çalışmada en yüksek Zn derişimi badem yağında gözlenirken en düşük Zn derişimi ayçiçeğı ve fındık yağlarında

bulunmuştur. He ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan bir çalışmada kamelya, kolza tohumu, soya, ayçiçeği, mısır, zeytin, fıstık ve kanola gibi bitkisel yağlardaki Zn derişimi 26,5-141,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir. Dugo ve arkadaşları (2004) tarafından ayçiçeği, mısır, yer fıstığı, soya, üzüm çekirdeği, pirinç ve fındık yağlarındaki ortalama Zn derişiminin 51-556 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında olduğu bildirilmiştir. Nunes ve arkadaşları (2011) yapmış oldukları bir çalışmada Zn derişimini soya yağında 90, ayçiçeği yağında 310 ve zeytinyağında 4300 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Bu tez çalışmasındaki yenilebilir yağlarda tespit edilen Zn derişimleri literatürdeki bu çalışmalarda elde edilen değerler aralığındadır.

9.2.8 Kadmiyum

Tablo 8.5 incelendiğinde yenilebilir yağlardaki Cd derişimi 0,22-3,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığındadır. Cd derişimi en yüksek zeytinyağında gözlenirken en düşük balık yağında tespit edilmiştir. Yağ örneklerindeki Cd derişimleri Şekil 9.8’de sütun grafiği ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 9.8: Yağ örneklerindeki kadmiyum derişimlerinin karşılaştırılması.

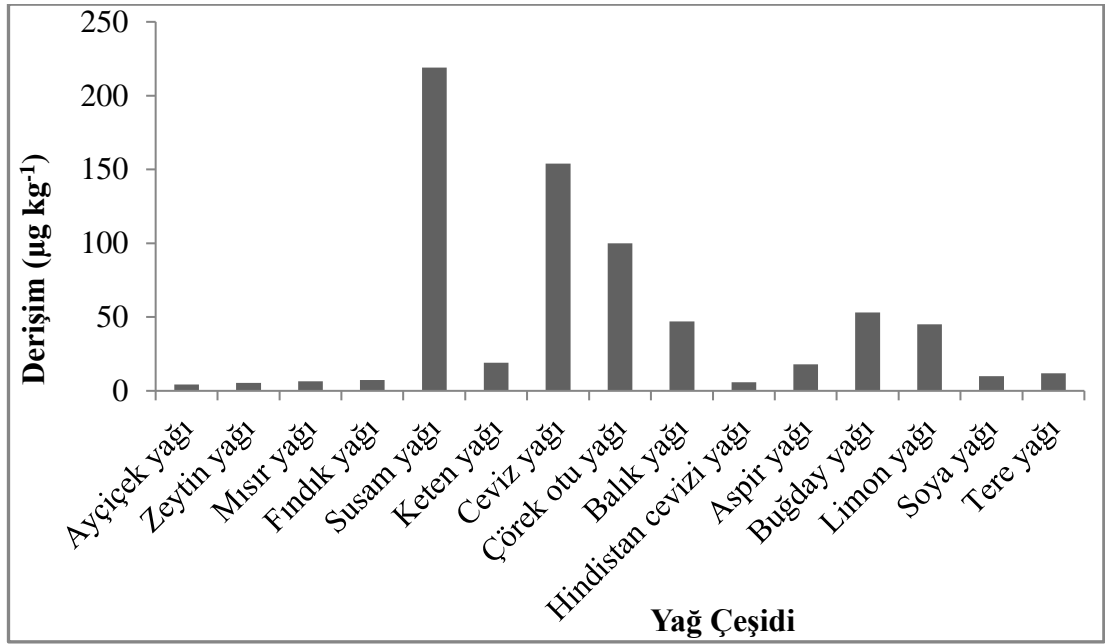
Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2002/63 nolu tebliğ’e göre kadmiyum için yenilebilir yağlarla ilgili herhangi bir sınır değeri belirtilmemiştir. Ancak tebliğde çeşitli gıda maddelerinde Cd için 0,01-1,0 mg kg⁻¹ derişim aralığında sınır değerler yer almaktadır (Anonim, 2002). Tez çalışmasında incelenen yenilebilir yağ örneğindeki Cd derişimleri Türk Gıda Kodeksi’nin bazı gıdalar için verdiği sınır değerlerin altındadır.

Yüksel (2010) tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli rafine bitkisel yağlardaki (ayçiçeği, mısır, soya, fındık ve kanola) Cd derişimi 30-53 ppb, margarinlerde ise 21- 42 ppb aralığında bulunmuştur. Bu sonuçlar tez çalışmasında tespit edilen Cd derişimlerine göre yüksektir. Pehlivan ve arkadaşları (2008) yapmış oldukları bir çalışmada badem, soya, fındık, zeytin, ayçiçeği ve mısır yağlarındaki Cd derişimini 0,2-4,5 µg kg⁻¹ aralığında bildirmiştir. Bu çalışmada en yüksek Cd derişimi ayçiçeği yağında en düşük ise mısır yağında gözlenmiştir. Dugo ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan bir çalışmada ayçiçeği, mısır, yer fıstığı, soya, üzüm çekirdeği, pirinç ve fındık yağlarındaki ortalama Cd derişiminin 4,9 µg kg⁻¹’in altında olduğu bildirilmiştir. Bu tez çalışmasındaki Cd derişimleri literatürdeki bu iki çalışma ile uyumludur.

9.2.9 Baryum

Tablo 8.6 incelendiğinde yenilebilir yağlardaki Ba derişimi 4,4-219 µg kg⁻¹ aralığındadır. Ba derişimi en yüksek susam yağında gözlenirken en düşük ayçiçeği yağında tespit edilmiştir. Susam yağından sonra en yüksek Ba derişimleri ceviz ve çörek otu yağlarında bulunmuştur. Yağ örneklerindeki Ba derişimleri sütun grafiği olarak Şekil 9.9’da karşılaştırılmıştır.

He ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan bir çalışmada kamelya, kolza tohumu, soya, ayçiçeği, mısır, zeytin, fıstık ve kanola gibi bitkisel yağlardaki Ba derişimi 1,03-115,95 µg L⁻¹ aralığında ve en yüksek Ba derişimi fıstık yağında, en düşük Ba derişimi ise soya yağında bulunmuştur. Kara ve arkadaşları (2015 b) tarafından yapılan bir çalışmada ayçiçeği yağındaki Ba derişimi 1,6 µg kg⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 9.9: Yağ örneklerindeki baryum derişimlerinin karşılaştırılması.

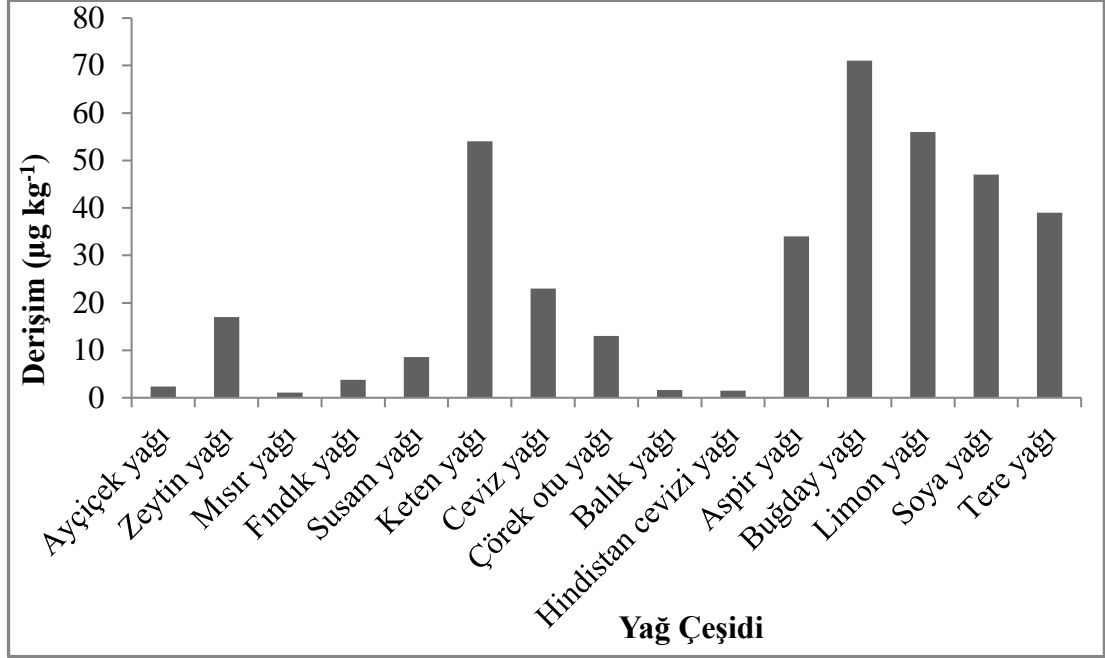
9.2.10 Kurşun

Tablo 8.6 incelendiğinde çalışılan yenilebilir yağlardaki Pb derişimi 1,1-71 µg kg⁻¹ aralığındadır. Pb derişimi en yüksek buğday yağında gözlenirken en düşük mısır yağında bulunmuştur. Yağ örneklerindeki Pb derişimleri sütun grafiği olarak Şekil 9.10’da karşılaştırılmıştır.

Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2002/63 nolu tebliğ’e göre katı ve sıvı yağlar için kurşunun izin verilen sınır değeri 0,1 mg kg⁻¹’dir (Anonim, 2002). Tablo 8.6’da çalışılan yenilebilir yağlardaki Pb derişiminin bu yasal sınırı aşmadığı görülmektedir.

Pehlivan ve arkadaşları (2008) yaptıkları bir çalışmada badem, fındık, soya ve mısır yağlarındaki Pb derişimini gözlenebilir sınırının altında bulmuşlardır. En yüksek Pb derişimini 7,4 µg kg⁻¹ olarak sızma zeytinyağında belirlemişlerdir. He ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan bir çalışmada kamelya, kolza tohumu, soya, ayçiçeği, mısır, zeytin, fıstık ve kanola yağlarındaki Pb derişimi 0,69-16,34 µg L⁻¹ aralığında bildirilmiştir. Bu sonuçlar, tez çalışmasındaki keten tohumu, ceviz, aspir, buğday, limon, soya ve tereyağlarında belirlenen Pb derişimlerine göre daha düşüktür. Dugo ve arkadaşları (2004) ayçiçeği, mısır, yer fıstığı, soya, üzüm

çekirdeği, pirinç ve fındık yağlarında 5,0-61,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ derişim aralığında Pb tespit etmişlerdir. Bu tez çalışmasında yenilebilir yağlardaki Pb derişimleri, genel olarak literatürdeki bu çalışmada elde edilen değer aralığının içindedir.



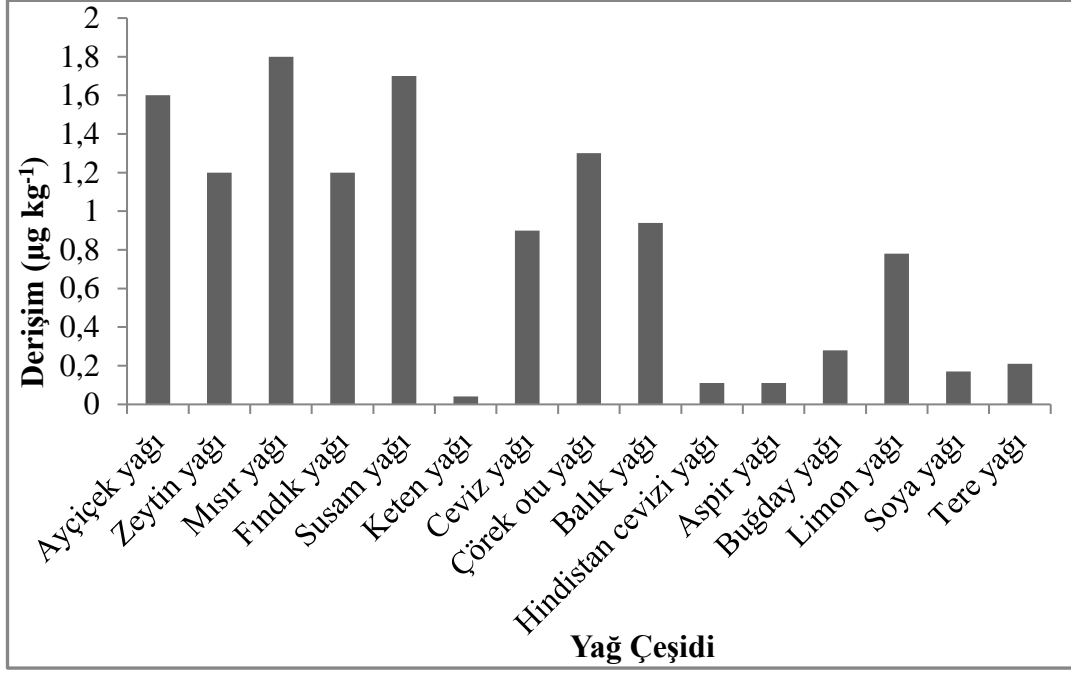
Şekil 9.10: Yağ örneklerindeki kurşun derişimlerinin karşılaştırılması.

9.2.11 Kobalt

Tablo 8.7 incelendiğinde çalışılan yenilebilir yağlardaki Co derişimi 0,041-1,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında değişmektedir. En yüksek Co derişimi mısır yağında gözlenirken en düşük keten tohumu yağında tespit edilmiştir. Yağ örneklerindeki Co derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 9.11’de verilmiştir.

Pehlivan ve arkadaşları (2008) yapmış oldukları bir çalışmada badem, soya, zeytin ve ayçiçeği yağlarındaki Co derişimini 0,3-4,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında tespit etmişlerdir. Bu derişim aralığı tez çalışmasındaki sonuçlar ile uyumludur. Aynı çalışmada fındık ve mısır yağındaki Co derişimi gözlenebilme sınırının altında bulunmuştur. İmer (2010) yaptığı bir çalışmada ayçiçeği, keten tohumu, aspir, ceviz, fındık, badem, susam, yer fıstığı ve kabak çekirdeği yağlarında Co derişimini gözlenebilme sınırının altında bulmuştur. Iskander (1993) tarafından yapılmış olan

bir çalışmada ise fıstık, badem, susam, ayçiçeği, mısır, zeytin, soya ve keten tohumu yağlarındaki kobalt derişimi 16-53 ng g⁻¹ aralığında bildirilmiştir. Bu derişimler tez çalışmasındaki sonuçlara göre yüksektir.



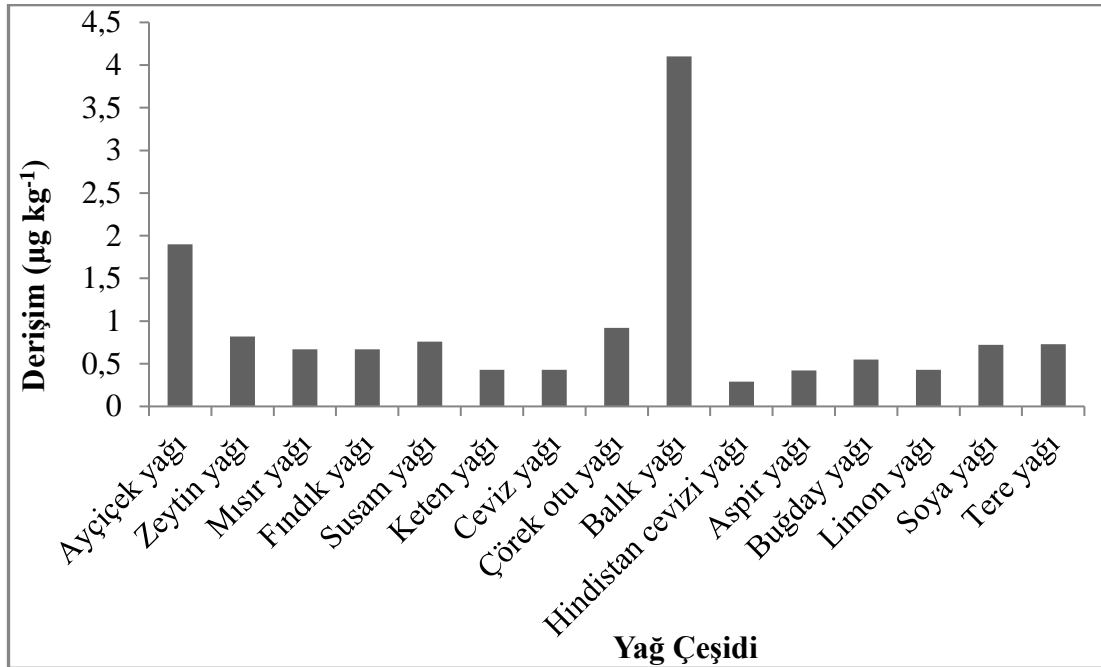
Şekil 9.11: Yağ örneklerindeki kobalt derişimlerinin karşılaştırılması.

9.2.12 Arsenik

Tablo 8.7 incelendiğinde çalışılan yenilebilir yağlardaki As derişimi 0,29-4,1 µg kg⁻¹ aralığında değişmektedir. En yüksek As derişimi balık yağında gözlenirken en düşük Hindistan cevizi yağında tespit edilmiştir. Yağ örneklerindeki As derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 9.12’de verilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2002/63 nolu tebliğ’e göre katı ve sıvı yağlarda (kuyruk ve iç yağları dahil) arsenik için izin verilen sınır değer 0,1 mg kg⁻¹’dir (Anonim, 2002). Çalışılan yenilebilir yağlardaki As derişiminin Türk Gıda Kodeksi’nin sınır değerini aşmadığı Tablo 8.7’de görülmektedir.

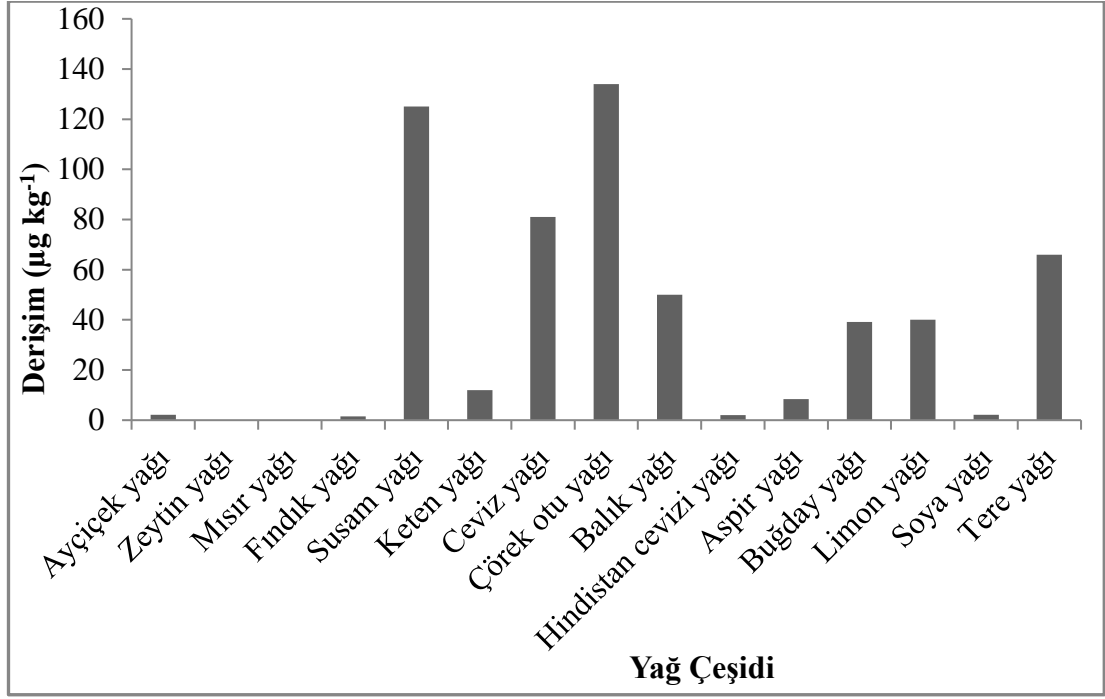
Zhuravlev ve arkadaşları (2015) yapmış oldukları bir çalışmada kolza tohumu, susam, ayçiçek, fındık, kakao, zeytin ve mısır yağlarındaki As derişimini 16-71 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında bulmuşlardır. Bu derişimler tez çalışmasındaki sonuçlara göre daha yüksektir. Hsu ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan bir çalışmada ayçiçeği ve zeytin yağındaki As derişimleri 2,28-3,31 ng g^{-1} aralığında bildirilmiştir. Tez çalışmasında yağlarda tespit edilen As derişimleri bu çalışmadaki sonuçlara yakındır. İmer (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise ayçiçeği, keten tohumu, aspir, ceviz, fındık, badem, susam, yer fıstığı ve kabak çekirdeği yağlarında As derişimi gözlenebilme sınırının altında bulunmuştur.



Şekil 9.12: Yağ örneklerindeki arsenik derişimlerinin karşılaştırılması.

9.2.13 Stronsiyum

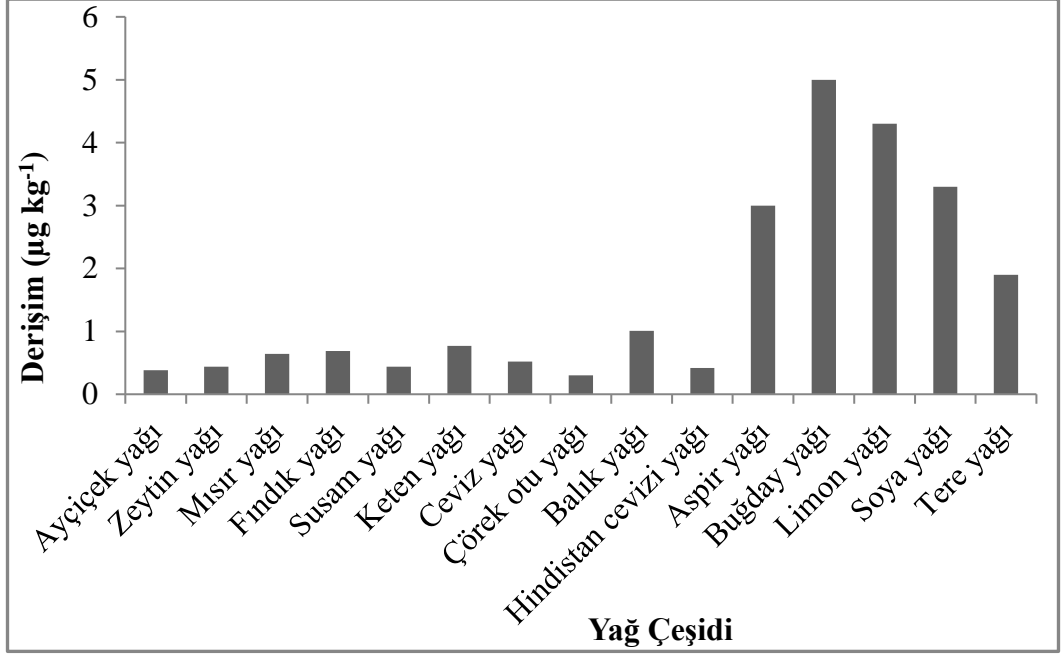
Tablo 8.8 incelendiğinde çalışılan yenilebilir yağlardaki en yüksek Sr derişimi 134 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak çörek otu yağında bulunmuştur. Zeytinyağı ve mısır yağındaki Sr derişimi gözlenebilme sınırının altındadır. Yağ örneklerindeki Sr derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 9.13'te verilmiştir. Literatürde yenilebilir yağlarda Sr tayini ile ilgili yapılmış çalışma bulunmamaktadır.



Şekil 9.13: Yağ örneklerindeki stronsiyum derişimlerinin karşılaştırılması.

9.2.14 Antimon

Tablo 8.8 incelendiğinde çalışılan yenilebilir yağlardaki Sb derişimi 0,30-5,0 µg kg⁻¹ aralığında bulunmuştur. En yüksek Sb derişimi buğday yağında en düşük ise çörek otu yağında gözlenmiştir. Yağ örneklerindeki Sb derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 9.14'te verilmiştir. Literatürde yenilebilir yağlarda Sb tayini ile ilgili yapılmış çalışmaya rastlanmamıştır.



Şekil 9.14: Yağ örneklerindeki antimon derişimlerinin karşılaştırılması.

10. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Cu, Co, Fe, Mn ve Ni gibi bazı eser elementler yağın kalitesinin azalması ve tadının bozulmasına neden olan oksidatif reaksiyonları hızlandırırken As, Cd, Hg ve Pb gibi elementler yağdaki derişimlerine bağılı olarak insanlar için toksik etki gösterebilmektedir. Bu nedenle, yenilebilir yağlardaki eser element derişimlerinin belirlenmesi hem sağıık hem de yağların tazelik, kalite ve saklama koşullarının iyileştirilmesi açısından önemlidir. Literatürde yenilebilir yağlarda metal tayini ile ilgili yapılmış çalışmalar bulunmakla birlikte emülsiyon kırımını yönteminin kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır. Emülsiyon kırımını ile ekstraksiyon yöntemin kullanıldığı bu çalışmalalarda ise hem az sayıda yağ çeşidi ile çalışılmış hem de az sayıda elementin tayini yapılmıştır. Bu çalışmada Balıkesir'deki yerel bir market ya da aktardan alınan ayçiçeğı yağı, zeytinyağı, mısır yağı, fındık yağı, susam yağı, keten tohumu yağı, ceviz yağı, çörek otu yağı, balık yağı, hindistan cevizi yağı, aspir yağı, buğday yağı, limon yağı, soya yağı ve tereyağı örneklerindeki Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, Co, As, Sr ve Sb derişimleri araştırılmıştır. Bu amaçla yağ örnekleri % 10 nitrik asit içinde hazırlanan % 7'lik Triton X-114 çözeltisi ile karıştırılarak emülsiyon haline getirilmiştir. Daha sonra örnekler emülsiyon kırımını için 80 °C'de su banyosunda faz ayrımı gözlenene kadar bekletilmiştir. Sulu faz, yağ fazından ayrılarak sulu fazdaki eser element derişimleri ICP-MS ile belirlenmiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğunu belirlemek için aynı işlemler uygulanarak standart referans yağ örneğı (EnviroMAT HU-1 Used Oil) analiz edilmiştir. Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba ve Pb elementleri için elde edilen sonuçlar ile sertifikalı değerler arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığı t testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. % 95 güven seviyesinde bulunan değerlerle sertifikalı değerler arasında anlamlı bir farkın olmadığı istatistiksel olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar yöntemin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini göstermektedir.

Yağ örneklerindeki Cr derişimi 1,7-26 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Fe derişimi 20-3265 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Ni derişimi 2,1-64 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Cu derişimi 6,2-110 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Zn derişimi 42-1036 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Cd derişimi 0,22-3,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Ba derişimi 4,4-219 $\mu\text{g kg}^{-1}$, Pb derişimi 1,1-71 $\mu\text{g kg}^{-1}$,

Co derişimi 0,041-1,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$, As derişimi 0,29-4,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ve Sb derişimi 0,30-5,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir. Soya yağında Mg gözlenebilme sınırının altında iken diğer yenilebilir yağlarda 27-9323 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Mn mısır, zeytin ve fındık yağlarında gözlenebilme sınırının altında bulunurken diğer yağlarda 1,8-743 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir. Sr ise zeytinyağı ve mısır yağında gözlenebilme sınırının altında bulunurken çalışılan diğer yağlarda 1,5-134 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir. Çalışılan yağlar içerisinde en yüksek ve en düşük metal derişimlerinin hangi yağlarda gözlendiği Tablo 10.1’de verilmiştir.

Tablo 10.1: Çalışılan yağların metal derişimleri açısından karşılaştırılması

En yüksek Mg, Mn, Fe, Zn ve Ba derişimleri	Susam yağı
En yüksek Cr, Pb ve Sb derişimleri	Buğday yağı
En yüksek Sr derişimi En düşük Sb derişimi	Çörek otu yağı
En yüksek As derişimi En düşük Cd derişimi	Balık yağı
En yüksek Cu derişimi	Limon yağı
En yüksek Cd derişimi	Zeytinyağı
En yüksek Ni derişimi	Tereyağı
En yüksek Co derişimi En düşük Cr ve Pb derişimleri	Mısır yağı
En düşük Cu ve Zn derişimleri	Soya yağı
En düşük Fe ve As derişimleri	Hindistan cevizi yağı
En düşük Ni ve Ba derişimleri	Ayçiçek yağı
En düşük Co derişimi	Keten tohumu yağı

Çalışmada yağ örneklerinde tespit edilen metal derişimleri Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği’nde izin verilen sınır değerler ve literatürdeki verilerle karşılaştırılmıştır. Türk Gıda Kodeksi “gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum limitleri” hakkındaki 2002/63 nolu tebliğde As, Cu, Fe, Pb ve Ni elementleri için yenilebilir yağlarda izin verilen sınır değerler verilmiştir. Aynı yönetmelikte Cd ve Zn için yenilebilir yağlarla ilgili herhangi bir sınır değer

belirtilmemesine rağmen çeşitli gıda maddeleri için sınır değerler verilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre yağ örneklerinin hepsinde As, Cu, Fe, Pb, Ni, Cd ve Zn derişimlerinin Türk Gıda Kodeksi'nin izin verdiği sınır değerleri aşmadığı ve dolayısıyla insan sağlığı için bir risk oluşturmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca yenilebilir yağ örneklerinde tespit edilen metal derişimlerinin genel olarak literatürdeki verilerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Gıdalarda ağır metaller ve diğer toksik bileşiklerin bulunmaması gerekir. Ancak kentleşme, nüfus artışı ve endüstrileşmeyle birlikte hava, toprak ve su kirlenmektedir. Bunun sonucu olarak tükettiğimiz gıdalara ağır metaller bulaşmaktadır. Gıdaların ağır metaller ile kirlenmesini engellemek için ağır metallerin bulaştığı kaynaklar tespit edilerek gerekli önlemler alınmalıdır. Tarım ilaçlarının bilinçsiz ve kontrolsüz bir şekilde kullanımını yasaklanmalı ve çiftçilerimiz bu konuda eğitilmelidir. Ürünler yetiştirilme sırasında çeşitli kontrol aşamalarından geçirilmelidir. Fabrikalara hammadde kabulünde ve piyasaya ürünün sunulmasından önce ağır metal analizleri mutlaka yapılmalıdır. Sağlık için risk oluşturan ağır metaller, ana besin öğelerinden biri olan yenilebilir yağlarda da sürekli olarak izlenmelidir.

11. KAYNAKLAR

Abbasi, S., Allahyari, M., Taherimaslak, Z., Nematollahi, D. and Abbasi, F. (2009). New determination of lead in edible oil and water samples by high selective adsorptive stripping voltammetry with SPADNS. *International Journal of Electrochemical Science*, 4, 602-613.

Abe, Y., Fujiura, K., Togawa, N., Morita, H., and Shimomura, S. (1993). Simultaneous multielement analysis of so-called health foods by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, 39, 356–367.

Alkın, E. (2008). İçme sütü üretimi aşamalarında trans yağ asitlerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

Amini, M.K., Momeni-Isfahani, T., Khorasani, J.H., and Pourhossein, M. (2004). Development of an optical chemical sensor based on 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol in Nafion for determination of nickel ion. *Talanta*, 63, 713–720.

Anonim (2002). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkındaki tebliğ (Tebliğ No: 2002/63), Resmi gazete 24885, Ankara.

Ansari, R., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Arain M.B., Wagan, M.D., Jalbani, N., et al. (2009). Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique. *Food Chemistry*, 115, 318-323.

Ansari, R., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Arain, M.B., Sherazi, S.T., Jalbani, N., et al. (2008). Improved extraction method for the determination of iron, copper, and nickel in new varieties of sunflower oil by atomic absorption spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 91, 400–407.

Anthemidis, A., Arvanitidis, V., and Stratis, J.A. (2005). On-line emulsion formation and multielement analysis of edible oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 537, 271–278.

Anwar, F., Kazi, T.G., Saleem, R., and Bhanger, M.I. (2004). Rapid determination of some trace metals in several oils and fats. *Grasas y Aceites*, 55, 160–168.

Arioglu, H.H., Çalışkan, S., Söğüt, T., Güllüoğlu, L., Zaimoğlu, B., (2003). Türkiye’de yağlı tohum üretimini artırabilme olanaklarının belirlenmesi üzerinde araştırmalar. Türkiye Yağlı Tohumlar Sempozyumu Bildirileri, s 103-114, İstanbul.

Asci, M.Y., Efendioglu, A., and Bati, B. (2008). Solid-phase extraction of cadmium in edible oils using zinc piperazinedithiocarbamate and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Turkish Journal of Chemistry*, 32, 431–440.

Bakircioglu, D., Bakircioglu Kurtulus, Y. and Yurtsever, S. (2013). Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES. *Food Chemistry*, 138, 770–775.

Bakircioglu, D., Topraksever, N., and Bakircioglu Kurtulus, Y. (2015). Separation/preconcentration system based on emulsion-induced breaking procedure for determination of cadmium in edible oil samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry. *Food Analytical Methods*, 8, 2178–2184.

Bakircioglu, D., Topraksever, N., Bakircioglu Kurtulus, Y. (2014). Determination of zinc in edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure. *Food Chemistry*, 151, 219–224.

Bakkal, G. (2014). Arkeolojik seramiklerin ICP-MS ve ESR ile incelenmesi ve yağ tayini için en uygun örnek hazırlama metodunun belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Konya.

Bakkali, K., Ballesteros, E., Souhail, B., and Martos, N.R. (2009). Determination of metal traces in vegetable oils from Spain and Morocco by graphite chamber

atomic absorption spectroscopy following microwave digestion. *Grasas y Aceites*, 60, 490–497.

Barak, C. (2007). [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin]'nin metallere komplekslerinden yararlanılarak zeytinyağında Cu, Fe, Ni ve Zn metallere analizleri. Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

Baçoğlu, F. (2017). *Yemeklik yağ teknolojisi*. Dora Yayıncılık., 5, 137-138.

Bati, B. and Cesur, H. (2002). Determination of copper in edible oils by atomic absorption spectrometry after lead piperazinedithiocarbamate solid-phase extraction and potassium cyanide back-extraction. *Analytical Science*, 18, 1273–1274.

Bayhan, T. (2015). Büyük Menderes deltasından avlanan kefal (*leuciscus cephalus*) ve levreklerde (*perca fluviatilis*) Cu, Zn ve Cd düzeylerinin belirlenmesi ve metalotiyonin ile ilişkisinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Adnan Menderes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Biyokimya Anabilim Dalı, Aydın.

Beiraghi, A. and Shokri, M. (2018). A novel task specific magnetic polymeric ionic liquid for selective preconcentration of potassium in oil samples using centrifuge-less dispersive liquid-liquid microextraction technique and its determination by flame atomic emission spectroscopy. *Talanta*, 178, 616–621.

Benincasa, C., Lewis, J., Perri, E., Sindona, G., and Tagarelli, A. (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.

Benzo, Z., Murillo, M., Marcano, E., Gomez, C., Garaboto, A., and Espinoza, A. (2000). Determination of phosphorus in edible oils by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and oil-in-water emulsion of sample introduction. *Journal American Oil Chemists' Society*, 77, 997–1000.

Bozhanov, S.R. and Karadjova, I.B. (2008). Determination of trace metals in Bulgarian lavender oil by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal Essential Oil Research*, 20, 549–555.

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

Caldas, L.F.S., Brum, D.M., de Paula, C.E.R., and Cassella, R.J. (2013). Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 110, 21–27.

Carbonell, V., Mauri, A.R., Salvador, A., and De la Guardia, M. (1991). Direct determination of copper and iron in edible oils using flow-injection flame atomic absorption spectrometry. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 6, 581–584.

Cassella, R.J., Brum, D.M., Robaina, N.F., Rocha, A.A., and Lima, C.F. (2012). Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 27, 364–370.

Castillo, J.R., Jimenez, M.S., and Ebdon, L. (1999). Semiquantitative simultaneous determination of metal in olive oil using direct emulsion nebulization. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1515–1518.

Chen, S., Lee, B., Cheng, C. and Chou, S. (2001). Determination of arsenic in edible fats and oils by focused microwave digestion and atomic fluorescence spectrometer. *Journal of Food and Drug Analysis*, 9, 121-125.

Chen, S.S., Cheng, C.C., and Chou, S.S. (2003). Determination of arsenic in edible oils by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal Food Drug and Analysis*, 11, 214–219.

Cheng, L.J., Zheng, L.Y., Zhao, D.S., and Sun, H.W. (2004). Determination of trace copper and zinc in vegetable oils by derivative flame atomic absorption spectrometry combined with flow-injection technique. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 24, 1013–1015.

Cindric, I.J., Zeiner, M., and Steffan, I. (2007). Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS. *Microchemical Journal*, 85, 136–139.

Costa, L. M., Silva, F. V., Gouveia, S. T., Nogueira, A. R. A. and Nobrega, J. A. (2001). Focused microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content. *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 1981-1985.

Cypriano, J.C., Matos, M.A.C., and Matos, R.C. (2008). Ultrasound-assisted treatment of palm oil samples for the determination of copper and lead by stripping chronopotentiometry. *Microchemical Journal*, 90, 26–30.

Çağlarırnak, N. ve Hepçimen A.Z. (2010). Ağır metal toprak kirliliğinin gıda zinciri ve insan sağlığına etkisi. *Akademik Gıda*, 8(2), 31-35.

De Leonardis, A., Macciola, V., and De Felice, M. (2000). Copper and iron determination in edible vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction with diluted nitric acid. *International Journal of Food Science and Technology*, 35, 371–375.

De Souza, R.M., Mathias, B.M., da Silveira, C.L.P., and Aucelio, R.Q. (2005). Inductively coupled plasma optical emission spectrometry for trace multi-element determination in vegetable oils, margarine and butter after stabilization with propan-1-ol and water. *Spectrochimica Acta*, 60B, 711–715.

Demirkol, Ö. (2014). Endüktif eşleşmiş plazma (ICP) ile metal analizleri. Dönem Projesi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı*, Ankara.

Dönmez, B. (2012). N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3 propandiamin ligandı kullanılarak yenilebilen sıvı yağlardan bazı metallerin ekstraksiyonu ve tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir.

Dugo, G., Pera, L.L., Torre, G.L.L., and Giuffrida, D. (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, 639–645.

Fischer, J.L. and Rademeyer, C.J. (1994). Direct determination of metals in oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using high temperature nebulization. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 623–628.

Gonzalvez, A., Ghanjaoui, M.E., El Rhazi, M., and De la Guardia, M. (2010). Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace element composition of argan oil. *Food Science Technology International*, 16, 65–71.

Güllüoğlu, S. (2010). Ağır Metal Kirliliği ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. (25.02.2019), www.havuz.info.tr

Güngör, A. (2016). Marmara denizindeki bazı balıklarda eser elementlerin biyoerişilebilirlik seviyelerinin araştırılması. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

He, Y.M., Chen, J.J., Zhou, Y., Wang, X.J., and Liu, X.Y. (2014). Extraction induced by emulsion breaking for trace multi-element determination in edible vegetable oil by ICP-MS. *Analytical Methods*, 6, 5105–5111.

Holler, F., Skoog, D. and Crouch, S. (2013). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*. (Çev: E. Kılıç ve H. Yılmaz), Ankara, Bilim Yayıncılık, 294-298.

Hsu, W.H., Jiang, S.J., and Sahayam, A.C. (2013). Determination of Cu, As, Hg and Pb in vegetable oils by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with palladium nanoparticles as modifier. *Talanta*, 117, 268-272.

Iskander, F.Y. (1993). Determination of seventeen elements in edible oils and margarine by instrumental neutron activation analysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70, 803-805.

İmer, Y. (2016). Çeşitli soğuk pres yağların bazı mikro ve makro element içeriklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.

Jimenez, M.S., Lopez, A., and Castillo, J.R. (2002). Automatic emulsion formation as a sample introduction system for the GF AAS determination of iron in edible and mineral oils. *Atomic Spectroscopy*, 23, 183–189.

Jimenez, M.S., Velarte, R., and Castilho, J.R. (2003). On-line emulsions of olive oil samples and ICP-MS multi-elemental determination. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 1154–1162.

Kara, D., Fisher, A., and Hill, S. (2015 a). Extraction of trace elements by ultrasound-assisted emulsification from edible oils producing detergentless microemulsions. *Food Chemistry*, 188, 143-148.

Kara, D., Fisher, A., and Hill, S. (2015 b). Detergentless ultrasound-assisted extraction of trace elements from edible oils using lipase as an extractant, *Talanta*, 219-225.

Karabulut, Y. (2016). Afyonkarahisar’da satılan seramik bardaklarda kurşun ve kadmiyum migrasyonunun belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Afyonkarahisar Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Veteriner Biyokimya Anabilim Dalı, Afyon.

Karadjova, I., Zachariadis, G., Boskou, G., and Stratis, J. (1998). Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminum, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 201–204.

Kayahan, M. (2003). *Yağ Kimyası*. ODTÜ Yayıncılık, 137-138.

Kovankaya, Y. (2013). NİPA, NVP esaslı hidrojeliler ile sulu çözeltilerden Cd (II) iyonu adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Analitik Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

Köse Baran, E. (2012). Yenilebilir yağlarda alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bakır ve demir tayininde bazı schiff bazları ile ekstraksiyona dayalı yeni yöntemlerin geliştirilmesi. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

Lan, G., Ming-Yong, X., Ai-Ping, Y., and Jian-Yun, X. (2007). Simultaneous analysis of multielements in vegetation oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 27, 2345–2348.

Lepri, F.G., Chaves, E.S., Vieira, M.A., Ribeiro, A.S., Curtius, A.J., De Oliveira, L.C.C., et al. (2011). Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques-a review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46, 175–206.

Lo Coco, F., Ceccon, L., Ciraolo, L. and Novelli, V. (2003). Determination of cadmium (II) and zinc (II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis. *Food Control*, 14, 55-59.

Mendil, D., Oluozlu, O.D., Tuzen, M., and Soylak, M. (2009). Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry. *Journal Hazardous Materials*, 165, 724–728.

Mohebbi, M., Heydari, R., and Ramezani, M. (2018). Determination of Cu, Cd, Ni, Pb and Zn in edible oils using reversed-phase ultrasonic assisted liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 73, 30–35.

Murillo, M., Benzo, Z., Marcano, E., Gomez, C., Garaboto, A., and Marin, C. (1999). Determination of copper, iron and nickel in edible oils using emulsified solutions by ICP-AES. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 815–820.

Mutlu, E. (2018). Sakarya’da yetişen fındıklarda bazı ağır metallerin tayini ve biyoerişilebilirliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.

Nunes, L.S., Barbosa, J.T.P, Fernandes, A.P., Lemos, V.A., dos Santos, W.N.L., Maria Korn, G.A., et al. (2011). Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation. *Food Chemistry*, 127, 780–783.

Obi, A.L., Jonah, S.A., and Umar, I. (2001). Determination of trace elements in some Nigerian vegetable based oils by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 249, 669–671.

Özbulat, G. ve Tuli, A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521.

Özcan, S. (2009). Modern dünyanın vazgeçilmez bitkisi mısır: Genetiği değiştirilmiş (transgenik) mısırın tarımsal üretime katkısı. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 2(2), 01-34.

Öztürk, T. (2017). Kütahya ili okul çocuklarında kan ağır metal ve arsenik düzeylerinin saptanması. Uzmanlık Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Tıp Fakültesi, Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı, Kütahya.*

Pehlivan, E., Arslan, G., Godec, F., Altun, T., and Özcan, M.M. (2008). Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Grasas y Aceites*, 59, 239-244.

Reyes, M.N.M. and Campos, R.C. (2006). Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 70, 929–932.

Robaina, N.F., Brum, D.M., and Cassella R.J. (2012). Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of chromium and manganese in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 99, 104–112.

Saleh, M.I., Murray, R.S., and Chin, C.N. (1988). Ashing techniques in the determination of iron and copper in palm oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 65, 1767–1770.

Sarı, T. (2009). Edirne ve çevresinde otoban kenarlarındaki topraklarda bazı ağır metal kirliliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Edirne.*

Tokuşoğlu, Ö. (2017). Kızartmalık yağlar bilimi ve teknolojisi. Dora Yayıncılık, 1, 201.

Topraksever, N. (2013). E. Emülsiyon kırınımı yöntemi uygulayarak bitkisel yağlarda çinko ve kadmiyumun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Edirne.*

Trevelin, A.M., Marotto, R.E.S., De Castro E.V.R., Brandao, G.P., Cassella, R.J., Maria, et al. (2016). Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 124, 338–343.

Turhan, S. (2011). Türk fındık yağlarının trigliserit yapılarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Uçar, Ş. (2011). Konya havzası yüzeysel su kaynaklarının ağır metal kirliliği yönünden incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.

Valasques, G.S., dos Santos, A.M.P., da Silva, D.G., Alves, J.P.S., and Marcos A. Bezerra, M.A. (2018). Use of constrained mixture design in the optimization of a method based on extraction induced by emulsion breaking for the determination of Ca, Mg, Mn, Fe and Zn from palm oil by flame atomic absorption spectrometry. *Journal Brazilian Chemical Society*, 29, 2189-2196.

Vieira, M.A., Oliveira, L.C.C., Goncalves, R.A., Souza, V., and Campos, R.C. (2009). Determination of as in vegetable oil and biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Energy and Fuels*, 23, 5942–5946.

Yüksel, E. (2010). Çeşitli rafine bitkisel yağlarda ve kahvaltılık margarinlerde bazı element içeriklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.

Zakharov, Y.A., Motyguilin, E.K., and Gilmudinov, A.K. (2000). Direct determination of phosphorus in vegetable oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal Analytical Chemistry*, 55, 723–727.

Zeiner, M., Steffan, I., and 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*, 8, 171–176.

Zhuravlev, A., Zacharia, A., Gucer, S., Chebotarev, A., Arabadji, M., and Dobrynin, A. (2015). Direct atomic absorption spectrometry determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead and zinc in vegetable oil and fat samples with graphite filter furnace atomizer. *Journal of Food Composition and Analysis*, 38, 62–68.