

# Türkiye’de Organik ve Klasik Yöntemlerle Üretilen Zeytinyağlarının Ağır Metal İçeriğine Yönelik Bir Araştırma

## *A Study on Evaluation of Heavy Metal Contents of Extra Virgin Olive Oil Produced by Organic and Conventional Agricultural Methods in Turkey*

Atıla Güleç<sup>1</sup>, Pelin Bilgiç<sup>1</sup>, Halit Tanju Besler<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Ankara, Türkiye

### ÖZET

**Amaç:** Bu çalışmada, Ege ve Marmara Bölgesi’nde organik üretim sertifikası almış ve piyasaya sunulmuş olan 12 farklı markanın natürel sızma zeytinyağları ile aynı firmalara ait geleneksel olarak üretilen natürel sızma zeytinyağlarında nikel (Ni), arsenik (As), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) içeriğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. **Gereç ve Yöntem:** Toplanan 72 adet numune, derişik nitrik asit ile mikrodalga yardımıyla yakıldıktan sonra İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile ağır metal analizleri yapılmıştır. Çalışma sonunda, organik zeytinyağlar ile geleneksel zeytinyağların ağır metal içerikleri arasında anlamlı bir fark olup olmadığı “Bağımsız Örneklem T testi” ile test edilmiştir. **Bulgular:** Çalışmada elde edilen verilere göre, natürel sızma zeytinyağlarında sırası ile en yüksek 60Ni, 62Ni, 75As, 111Cd, 206Pb, 207Pb, 208Pb içerikleri, 193.87±10.47 ng/mL, 187.77±7.76 ng/mL, 5.30±0.51 ng/mL, 3.32±2.23 ng/mL, 85.80±6.42 ng/mL, 83.20±5.67 ng/mL, 84.11±5.50 ng/mL olarak bulunurken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise sırası ile en yüksek 60Ni, 62Ni, 75As, 111Cd, 206Pb, 207Pb, 208Pb içerikleri, 165.18±35.40 ng/mL, 148.23±28.93 ng/mL, 5.45±0.39 ng/mL, 2.42±0.61 ng/mL, 39.09±6.42 ng/mL, 38.08±5.67 ng/mL, 38.24±0.98 ng/mL olarak saptanmıştır. **Sonuç:** Çalışma sonucunda organik ile geleneksel zeytinyağları arasında analizi yapılan ağır metaller açısından bakıldığında, Cd ve Pb düzeyleri hariç, diğerlerinde istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamıştır ve bu fark, markaya göre değişkenlik göstermektedir. Standart koşullarda kontrollü uygulanmayan üretim ve işlemenin, organik sertifikalı yağların ağır metal içeriğini etkileyebileceği düşünülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Ağır metaller, natürel sızma ve organik natürel sızma zeytinyağı, organik tarım

### ABSTRACT

**Aim:** The aim of this study was to determine the nickel (Ni), arsenic (As), cadmium (Cd) and lead (Pb) content of conventional or organically produced extra virgin olive oils from 12 different manufacturers in the Aegean and Marmara Region of Turkey. Every brand of olive oils that were used in this study manufactures both conventional and organic samples (12 different brands). **Materials and Methods:** After the collected 72 samples were digested in duplicate using the closed microwave digestion system, the heavy metal content of the samples were analysed with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer. Further statistical analyses (independent samples “t” test) were performed to examine the differences between organic and conventional samples. **Results:** Results showed that the 60Ni, 62Ni, 75As, 111Cd, 206Pb, 207Pb, 208Pb content of natural virgin olive oils was 193.87±10.47 ng/mL, 187.77±7.76 ng/mL, 5.30±0.51 ng/mL, 3.32±2.23 ng/mL, 85.80±6.42 ng/mL, 83.20±5.67 ng/mL, 84.11±5.50 ng/mL and organically grown extra virgin olive oils was 165.18±35.40 ng/mL, 148.23±28.93 ng/mL, 5.45±0.39 ng/mL, 2.42±0.61 ng/mL, 39.09±6.42 ng/mL, 38.08±5.67 ng/mL, 38.24±0.98 ng/mL, respectively. **Conclusion:** As a result, there is no significant difference in the heavy metal levels of olive oils produced conventionally and organically, with the exception of Cd and Pb levels (p<0.05) and the content of other heavy metals exhibited variable results depending on the brand. These data indicated that the production and processing practices that were not applied in controlled conditions may influence the heavy metal levels of organically produced olive oils.

**Keywords:** Heavy metals, virgin olive and extra virgin olive oil, organic agriculture

#### İletişim/Correspondence:

Dr. Atıla Güleç  
Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik  
Bölümü, D Blokları, 06100 Sımanpazarı, Ankara, Türkiye

E-posta: guleca@hacettepe.edu.tr

Geliş tarihi/Received: 09.10.2015

Kabul tarihi/Accepted: 09.12.2015

## GİRİŞ

Çevre kirliliğine ve doğal dengenin bozulmasına neden olan en büyük etkenlerden biri, yoğun olarak kimyasalların kullanıldığı tarımsal etkinliklerdir. Aşırı düzeyde suni gübre ve pestisitlerin kullanıldığı organik tarım dışındaki tarım uygulamaları, yalnızca çevre kirliliği ve doğal dengenin bozulmasına neden olmamakta aynı zamanda besin zinciriyle tüm canlılara ulaşarak yaşamlarını tehdit etmektedir (1).

Bu gelişmeler sonucunda alternatif üretim sistemi olarak organik tarım gündeme gelmiştir. Organik tarım (biyolojik tarım, ekolojik tarım), giderek yoğunlaşan tarımsal girdi kullanımının yarattığı sağlık ve çevre sorunlarının çözümünde etkin bir alternatif olarak kabul edilmektedir (2). Bu üretim sisteminde gübre ve pestisit kullanımına büyük sınırlamalar getirilmektedir (3).

Organik tarım, ekolojik sistemde hatalı uygulamalar sonucu kaybolan doğal dengeyi yeniden kurmaya yönelik olarak insana ve çevreye dost üretim sistemlerini içeren, esasta sentetik kimyasal tarım ilaçları, hormonlar ve mineral gübrelerin kullanımını yasaklayan ve her aşaması kontrollü, kayıtlı ve sertifikalı olan alternatif bir tarımsal üretim şeklidir (4,5).

Zeytinyağı, Akdeniz ülkelerinde çok önemli bir besin olup, Akdeniz Diyetinin temel bileşenidir. Yağ asitleri arasında, içerdiği yüksek miktarda oleik asit ve antioksidan bileşikler nedeniyle sağlık üzerine olumlu etkilerinin olduğu bilinmektedir (6). Türk Gıda Kodeksi (TGK) 2010/35 Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği'nde, "zeytinyağı, sadece zeytin ağacı, *Olea europaea* L. meyvelerinden elde edilen yağlardır" şeklinde tanımlanmaktadır. Natürel sızma zeytinyağı (extra virgin olive oil) kokusu ve tadında kusur olmayan, doğrudan tüketime uygun, serbest asitlik derecesi (oleik asit cinsinden) en çok %0.8 olan zeytinyağıdır (7).

Amerikan Toksik Maddeler Ajansı ve Hastalık Sicil Dairesi tarafından [The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)] 2015 yılında, toplam 275 organik ve inorganik madde arasında en tehlikeli 20 bileşenin 5'inin ağır metallerden oluştuğu bildirilmiştir. Bunlar, arsenik [1. sırada tehlikeli], kurşun [2. sırada

tehlikeli], civa [3. sırada tehlikeli], kadmiyum [7. sırada tehlikeli], nikel [57. sırada tehlikeli]'dir (8).

Dugo ve arkadaşları (9), 2002 yılında Sicilya zeytinyağlarında ağır metal olup olmadığını belirlemek için yaptıkları çalışmada, Pb için ortalama maksimum kalıntı miktarı (Maximum Residue Level, MRL)'nin 0.09 mg/L olduğunu saptamışlardır. Ayrıca, 34 örneğin 8 tanesinde bu düzeyi aşan düzeyde (>10 mg/L), maksimum değer olarak da 0.28 mg/L ağır metal saptamışlardır. Ayrıca yüksek kurşun (Pb) düzeyleri ile organofosfor pestisit kullanımının ilişkili olduğunu belirlemişlerdir (9).

Yunanistan'da 2007 yılında yapılan bir çalışmada ise marketlerde satışı sunulan organik olarak üretilmiş gıdalarda Cd ve Pb miktarı saptanmıştır. Hububatlarda 21.7 ng/g Cd, yeşil yapraklı sebzelerde 15.4 ng/g Cd, bakliyalarda 21.4 ng/g Pb ve alkollü içeceklerde ise 20.0 ng/g Pb en yüksek düzeylerde bulunmuştur. Geleneksel olan ürünlerle organik olanlar karşılaştırıldığında, geleneksel olanlarda, bu iki metal yüzdesi organik olanlara göre yüksek bulunmuştur (10).

Ağır metaller, normal olarak toprak bileşiminde bulunmaktadır. Fakat toprakta, suda ve havada bulunan ağır metaller, besinleri, içme suyunu kontamine edebilmekte ve sonuç olarak da insan vücuduna bu yollarla alınmaktadır. Ayrıca, serbest olarak bulunan ağır metaller, moleküler bağları kırarak serbest radikallerin üretimini artırabilmektedir. Bunlara ilaveten, vücutta birikme eğilimi göstermekte ve belirli düzeylerin üzerinde alımı sağlık üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmekte ve organizmanın yaşamsal işlevlerini sürdürmesini engellemektedir (11). Ağır metallerin toprağa geçişi, kirlenmiş atmosfer, kirli suların sulamada kullanılması, katı atıkların toprağa verilmesi, ağır metal içeren pestisitler ve fosforlu gübrelerin kullanılması ile gerçekleşmektedir (12). Ayrıca birçok ağır metal, sanayide kullanılmakta ve atık olarak doğaya karışabilmektedir (13).

Bu çalışmada, Ege ve Marmara Bölgesi'nde organik olarak üretilip sertifika almış ve piyasaya sunulmuş aynı firmaya ait natürel

sızma zeytinyağları ile geleneksel natürel sızma zeytinyağlarındaki arsenik (As), kadmiyum (Cd) nikel (Ni) ve kurşun (Pb) içeriğinin saptanması amaçlanmıştır.

## GEREÇ ve YÖNTEM

### Zeytinyağı Örneklerinin Toplanması

Ege (İzmir, Aydın) ve Marmara (Çanakkale, Balıkesir) Bölgesi’nde 2010 yılına ait hasattaki zeytinlerden organik olarak üretilen sertifika almış ve piyasaya sunulmuş natürel sızma zeytinyağları ile aynı firmaya ait geleneksel yöntemle üretilmiş natürel sızma zeytinyağları marketlerden veya doğrudan firmadan sağlanmıştır. On iki farklı firmanın piyasaya sunulan hem organik hem de geleneksel natürel sızma zeytinyağlarından aynı üretim partisine ait 3’er adet olmak üzere toplam 72 adet örnek, As, Cd, Ni ve Pb ağır metal içerikleri yönünden analiz edilmiştir.

Örnek seçiminde, ülkemizde en çok üretim ve tüketim yapılan coğrafya ile organik ve geleneksel olan ürünlerin aynı firmaya ait olmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca örnek seçiminde aynı firmaya ait olmasının yanı sıra ağır metal içeriğini etkileyen başta zeytin çeşidi, coğrafi özellikler ve yetiştirme şartlarının aynı olması sağlanmıştır. Zeytinyağlarına ait yetiştirilme şekli, yetiştirildiği yer ve zeytin çeşidi Tablo 1’de verilmiştir.

Analiz sırasında kullanılan bütün kimyasallar ve çözeltiler analitik grade kalitesindedir. Kullanılan kimyasallar, Nitrik asit (HNO<sub>3</sub>- ≥%65) (Fluka-Sigma Aldrich-Switzerland) (Ultra saf- iz element analizleri için), Çoklu element standardı (10 µg/mL±0.5% in %5 HNO<sub>3</sub>) (As, Cd, Pb, Ni), ultra saf su (en çok 18.2 MΩ dirençte Nanopure

Cihazından elde edilen analitik grade su)’dur. ICP-MS ile element analizinde, yüksek saflıkta (%99.998) Argon (Ar) gazı (15 0C’de 230 bar, 12.06 m<sup>3</sup>) (Boss, Türkiye) ve yüksek saflıkta Hidrojen- Helyum özel karışım (H<sub>2</sub> miktarı ≥%4) (15 0C’de 200 bar, 9.00 m<sup>3</sup>) (Boss, Türkiye) gazları kullanılmıştır.

Organik natürel sızma ve geleneksel natürel sızma zeytinyağlarının organik bileşenlerinin yakılması için mikrodalga (CEM-Mars) kullanılmıştır. Element analizi için, Thermo Electron marka, X series II model İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazı kullanılmıştır.

### Örnek Hazırlama

**Mikrodalga yakma yöntemi:** ICP-MS’de analiz öncesinde teflon kaplara 0.25 g zeytinyağı tartılmıştır. Üzerine iz analizler için uygun saflıktaki ≥% 65 nitrik asit (HNO<sub>3</sub>)’den 10 mL eklenmiştir. Örneklerdeki organik içerik, CEM Mars mikrodalgada, 800 psi basınç altında, 1200 watt güç ile 200 derece sıcaklığa 15 dakikada getirilerek, bu sıcaklıkta 15 dakika boyunca yakılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ultra saf su ile 25 mL’ye seyreltilerek, analizler için Thermo Finnigan ICP-MS cihazı kullanılmıştır (14).

### Ağır Metal Analizi

**Standart hazırlama:** Standart hazırlama işlemi, sertifikalı referans standart kullanılarak yapılmıştır. Analiz öncesi, element standartları için 0.01-25 ppb arasında karışım (miks) standart çözeltiler hazırlanarak 9 noktalı kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

**Tablo 1.** Farklı firmaların zeytinyağlarına ait yetiştirilme şekli, yetiştirildiği yer ve zeytin çeşidi

Firma	Yetiştirilme şekli	Yetiştirildiği yer	Zeytin çeşidi
A	Organik, klasik	Gülpınar/Ayvacı/Çanakkale	Edremit Yağlık
B	Organik, klasik	Karakuyu/Torbalı/İzmir	Edremit Yağlık
C	Organik, klasik	Gülpınar/Ayvacı/Çanakkale	Edremit Yağlık
D	Organik, klasik	Küçükkuşu/Ayvacı/Çanakkale	Edremit Yağlık
E	Organik, klasik	Taştepe/Tire/İzmir	Memecik
F	Organik, klasik	Tire/İzmir, Çine/Aydın	Memecik
G	Organik, klasik	Belevi/Selçuk/İzmir	Memecik
H	Organik, klasik	Şirince/İzmir	İzmir Yağlık
I	Organik, klasik	Tayheli/Burhaniye/Balıkesir	Edremit Yağlık
J	Organik, klasik	Ayvahık/Balıkesir	Edremit Yağlık
K	Organik, klasik	Küçükkuşu/Ayvacı/Çanakkale	Edremit Yağlık
L	Organik, klasik	Ahmetçe/Ayvacı/Çanakkale	Edremit Yağlık

**Tablo 2.** Aletsel parametreler ve ICPMS çalışma koşulları

Rf Gücü	1400
Nebulizer (taşıyıcı gaz) akış hızı (L/dk)	0.82
Soğutucu (Cool) gaz akış hızı (L/dk)	13.00
Yardımcı (Auxiliary) gaz akış hızı (L/dk)	0.70
Örnek giriş hızı (ml/dk)	0.40
Torch enjeksiyon iç çapı (ID mm)	1.5
Torch ayarları	
Yatay (Horizontal)	95.00
Dikey (Vertical)	179.00
Max. Uptake (s)	40.00
Max. Wash (s)	60.00
Lensler	
Ayırma (Extraction) (V)	-157.00
Lens 1 (V)	-1210.00
Lens 2 (V)	-80.00
Lens 3 (V)	-198.40
Pole Bias (V)	-1.00
DA	-28.20
Hexapole bias	-4.00
Dedektör	Çift
Analog dedektör (V)	1780
Pulse count (PC) dedektör (V)	3720
Survey run	1-scanning
Main run	5-peak jumping
Dwell time (s)	10
Sweeps	100
Acquisition time (s)	42

**Analiz:** ICP-MS cihazında sinyal optimizasyonu, başlangıç performans kontrolleri 10 ppb'lik tune (ayar) çözeltileri ile yapılarak, her element için belirlenen konsantrasyonlarda standartlarla kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, numuneler analiz edilmiştir. Tüm örnekler duplike çalışılmıştır. Ağır metaller için analiz yöntemindeki ICP-MS cihazına göre oluşturulan aletsel parametreler ve işlem koşulları Tablo 2'de verilmiştir.

### Verilerin İstatistiksel Değerlendirmesi

Klasik yöntemlerle üretilen natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikalandırılan natürel sızma zeytinyağlarındaki ağır metal içerikleri, normal dağılım göstermesi nedeniyle parametrik bir test olan "Bağımsız Örneklem t testi" ile uzman istatistikçi tarafından değerlendirilmiştir. Önemlilik düzeyi  $p < 0.05$  olarak kabul edilmiştir. Tüm istatistiksel hesaplamalar Statistical Package for the Social Sciences (IBM SPSS 20.0) programı ile yapılmıştır.

## BULGULAR

### Zeytinyağı Örneklerinin Arsenik ( $^{75}\text{As}$ ) İçeriği

Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının  $^{75}\text{As}$  içeriği  $2.26 \pm 0.49 - 5.30 \pm 0.51$  ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında ise  $^{75}\text{As}$  içeriği  $2.53 \pm 0.70 - 5.45 \pm 0.39$  ng/mL arasındadır. Tablo 3'te bu değerlerin ortalaması verilmiştir ( $\bar{x} \pm S$ ).

Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise, ortalama  $^{75}\text{As}$  içeriği açısından farklılık, istatistiksel açıdan anlamlı bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ) (Tablo 3).

### Zeytinyağı Örneklerinin Kadmiyum ( $^{111}\text{Cd}$ ) İçeriği

Bu çalışmada,  $^{111}\text{Cd}$  içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında  $1.87 \pm 0.13 - 3.32 \pm 2.23$  ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise  $1.83 \pm 0.18 - 2.42 \pm 0.61$  ng/mL olarak belirlenmiştir.

**Tablo 3.** Natürel sızma ve organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarının ağır metal içerikleri (ng/mL) ( $\bar{x}\pm S$ )

Ağır metal (ng/mL)	Natürel sızma (n=36)	Organik natürel sızma (n=36)	t	P
<sup>75</sup> As	4.17±1.30	4.04±1.27	0.927	0.355
<sup>111</sup> Cd	2.25±0.76	2.08±0.33	2.79	0.006*
<sup>60</sup> Ni	75.87±58.35	71.30±48.94	0.805	0.422
<sup>62</sup> Ni	70.85±54.99	65.04±45.25	1.094	0.275
<sup>206</sup> Pb	27.27±23.06	17.22±13.18	5.078	0.000*
<sup>207</sup> Pb	26.26±22.38	16.40±12.82	5.133	0.000*
<sup>208</sup> Pb	26.61±22.59	16.52±12.58	5.237	0.000*

\*  $p < 0.05$ 

Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise, ortalama <sup>111</sup>Cd içeriği açısından farklılık istatistiksel açıdan önemlidir ( $p < 0.05$ ) (Tablo 3).

### Zeytinyağı Örneklerinin Nikel (<sup>60</sup>Ni, <sup>62</sup>Ni) İçeriği

Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının <sup>60</sup>Ni ve <sup>62</sup>Ni içerikleri sırası ile 15.02±3.25-193.87±10.47 ng/mL, 12.32±3.70-187.77±7.76 ng/mL arasında değiştiği, organik natürel sızma zeytinyağlarının <sup>60</sup>Ni ve <sup>62</sup>Ni içerikleri sırası ile ortalama 11.50±1.41-165.70±35.40 ng/mL ve 10.83±1.09-148.23±28.93 ng/mL arasında bulunmuştur.

Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise, hem <sup>60</sup>Ni, hem de <sup>62</sup>Ni içeriği açısından farklılık istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ) (Tablo 3).

### Kurşun (<sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb)

Bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarının <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb içerikleri sırası ile 3.89±0.49-5.80±6.42 ng/mL, 3.59±0.52-83.20±5.67 ng/mL, 3.85±0.46-84.11±5.50 ng/mL arasında değişirken, organik natürel sızma zeytinyağlarının <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb içerikleri sırası ile 3.33±1.03-39.09±1.21 ng/mL, 3.15±0.76-38.08±1.48 ng/mL, 3.27±0.88-38.24±0.98 ng/mL olarak belirlenmiştir.

Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında analizi

yapılan tüm Pb izotoplarının (<sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb) ortalama içerikleri açısından farklılık istatistiksel açıdan önemlidir ( $p < 0.05$ ) (Tablo 3).

## TARTIŞMA

### Zeytinyağı Örneklerinin Arsenik (<sup>75</sup>As) İçeriği

Arsenik, zehirli olduğu bilinen bir iz element olup, besinlerde organik ve inorganik formda bulunmaktadır (15). İnorganik formu, organik formuna göre daha toksik olduğu için bu çalışmada inorganik As düzeyi saptanmıştır. Benincasa ve arkadaşlarının (16) yaptığı çalışmada, İtalya’da beş değişik bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarındaki <sup>75</sup>As içeriğinin 1.14-11.14 ng/mL arasında değiştiği belirlenmiştir. Tablo 3’te görüldüğü üzere, bu çalışmadaki <sup>75</sup>As değerleri ile İtalya’daki çalışmadaki değerler benzerlik göstermektedir ve maksimum kalıntı limitinin (MRL: 910 µg/mL) çok altındadır. Bu sonuca göre her iki gruptaki zeytinyağlarının da sağlıklı olduğu söylenebilir. FAO/WHO’ya Bağlı Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives-JECFA)’nin kontamine element düzeyleri tablosunda zeytinyağlarında maksimum izin verilen arsenik miktarı 910 µg/mL olarak verilmektedir. Ayrıca, JECFA tarafından yetişkin bir birey için tolere edilebilir haftalık arsenik alım düzeyi ise 15 µg/kg vücut ağırlığı olarak bildirilmiştir (17).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)’nın verilerine göre ülkemizdeki zeytinyağı tüketiminin kişi başına haftalık 38.5 mL olduğu (18) göz önünde bulundurulduğunda, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı ve organik natürel sızma zeytinyağı olduğu



varsayılarak hesaplama yapıldığında zeytinyağı tüketiminden alınan haftalık ortalama toplam arsenik miktarının sırası ile 0.112-0.273 µg ve 0.133-0.280 µg arasında değiştiği tahmin edilmektedir. Ortalama 60 kg yetişkin bireyler için bu miktarlar sırası ile 0.002-0.005 µg/kg vücut ağırlığıdır. Bu düzey, JECFA tarafından belirlenen haftalık tolere edilebilen alım düzeyinin (15 µg/kg vücut ağırlığı) oldukça altındadır.

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010) (19)'nın verilerine göre ise yetişkin bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (4.03-7.78 mL) dikkate alındığında ise, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı ve organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayılarak hesaplama yapıldığında, günlük zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam arsenik miktarının 0.02-0.04 µg arasında olduğu hesaplanmıştır. Bu miktarların, Günlük Kabul Edilebilir Alım Miktarı (ADI)'nın %0.02-0.03'üne karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu nedenle sağlık riski oluşturmamaktadır.

### Zeytinyağı Örneklerinin Kadmiyum (<sup>111</sup>Cd) İçeriği

Kadmiyum (Cd), insan sağlığını büyük ölçüde tehdit eden toksik bir ağır metaldir. Kronik zehirlenmeye, gelişme geriliğine, üreme bozukluğuna, yüksek tansiyona ve renal bozukluğa yol açtığı bilinmektedir (15).

La Pera ve arkadaşları (20), 2000-2001 sezonunda Sicilya'daki sızma zeytinyağlarındaki Cd miktarını <1.09 ng/mL, Angioni ve arkadaşları (21) ise, İtalya'nın Sardunya bölgesinde 9 farklı sızma zeytinyağında yaptıkları çalışmada kadmiyum miktarının 5.00±0.3-5.80±1.2 ng/mL arasında değiştiğini saptamışlardır. Bu çalışmadaki Cd sonuçları ile Angioni ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonuçları paralellik göstermektedir.

Mendil ve arkadaşları (22), Türkiye'de satışa sunulan zeytinyağlarında ortalama Cd içeriğini 0.14±0.02 ng/mL olarak, Benincasa ve arkadaşları (16) ise, İtalya'da beş değişik bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarındaki kadmiyum içeriğinin 0.08-0.33 ng/mL arasında değiştiğini saptamışlardır. Bu iki çalışmadaki Cd değerleri, bu

çalışma sonuçlarından daha düşük bulunmuştur. Mendil ve arkadaşlarının yaptığı (22) çalışmada, zeytinyağının hangi bölgede yetiştirilen zeytinlerden ve hangi zeytin çeşidinden yapıldığı, zeytinlerin nasıl yetiştirildiği ve zeytinyağının çeşidinin ne olduğu (natürel, natürel birinci, rafine, riviera, çeşnili) belirtilmemiştir. Ağır metal içeriğinin bu etmenlere göre de değiştiği ve bu çalışmadakinden farklılığın da buradan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Llorent-Martinez ve arkadaşları (23), İspanya'da marketlerde satılan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama kadmiyum içeriğini <1.37 ng/mL olarak, Gonzalvez ve arkadaşları (24) ise yine İspanya'da satılan zeytinyağlarında ortalama kadmiyum içeriğinin 220-340 ng/mL arasında olduğunu bulmuşlardır. Zeytinyağında ağır metal içerikleri açısından yapılan analizlerde, ülkeler arasında farklılıkların bulunması gibi aynı ülke sınırları içerisinde yapılan analizlerde de çok değişik nedenlerden dolayı farklılıkların bulunduğu görülmektedir. Bu nedenle bu çalışma, zeytinyağı çeşidi, yetiştiği bölge, hasat yılı, yetiştirilme şekli, analizi yapılan ağır metallerin izotopu belirlenerek planlanmıştır.

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nın verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde kişi başına haftalık 38.5 mL olduğu (18) ve tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı ve organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayılarak hesaplama yapıldığında zeytinyağı tüketiminden alınan haftalık ortalama kadmiyum miktarının sırası ile 0.56-0.98 µg ile 0.56-0.70 µg arasında değiştiği belirlenmiştir. Ortalama 60 kg yetişkin bireyler için bu miktarlar sırası ile 0.009-0.016 ve 0.009-0.012 µg/kg vücut ağırlığıdır. Bu düzey, JECFA tarafından belirlenen haftalık tolere edilebilen alım düzeyinin (7 µg/kg vücut ağırlığı) oldukça altındadır.

TBSA 2010 (19) verilerine göre günlük zeytinyağı tüketimi (4.03-7.78 mL) dikkate alındığında, günlük ortalama toplam Cd miktarının, sırası ile 0.07-0.14 µg ve 0.07-0.13 µg arasında değiştiği bulunmuştur. Bu Cd tüketim miktarları ADI değerleri ile karşılaştırıldığında, sırası ile %0.12-0.23 ve %0.11- 0.21 olarak saptanmıştır. Bu

tüketimler ile alınan Cd düzeyleri, ADI’ya göre oldukça düşük olduğundan herhangi bir sağlık riski oluşturmamaktadır.

### **Zeytinyağı Örneklerinin Nikel (<sup>60</sup>Ni, <sup>62</sup>Ni) İçeriği**

Zeiner ve arkadaşları (25), Hırvatistan’da 14 farklı bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama nikel içeriğini 718.9 ng/mL olarak saptarken, Cindric ve arkadaşları (26) ise, Hırvatistan’da süpermarketlerde satışı sunulan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama nikel içeriğini 1456 ng/mL olarak belirlemişlerdir. Bu iki çalışmada da nikelin hangi izotopu olduğu belirtilmediğinden toplam nikel içeriği olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, aynı ülkede yapılan bu iki çalışmada nikel içeriği yönünden farklı sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Benincasa ve arkadaşları (16) ise, İtalya’da 5 değişik bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarındaki <sup>62</sup>Ni içeriğinin 9.65±42.95-42.68±5.00 ng/mL arasında değiştiğini saptamışlardır. Farklı coğrafik bölgede yetiştirilen zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarındaki nikel içeriğinin farklı olduğu görülmektedir. Ayrıca sanayi bölgelerine yakın yerlerde zeytin yetiştiriciliğinin yapılması zeytinyağındaki nikel içeriğini diğer ağır metallerde olduğu gibi etkileyebilmektedir.

Llorent-Martinez ve arkadaşları (23), İspanya’da marketlerde satılan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama nikel içeriğini <13.65 ng/mL düşük belirlerken, Gonzalvez ve arkadaşları (24), İspanya’da marketlerde satılan zeytinyağlarında ortalama nikel içeriğini 3460 ng/mL olarak oldukça yüksek saptamışlardır.

Bu çalışmada belirlenen Ni değerlerinin (Tablo 3), yukarıda verilen Hırvatistan’da ve İspanya’da yapılan çalışmalardan oldukça düşük, İtalya’da yapılandan ise biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu farklılığın, hasat yılı, zeytin ve zeytinyağı çeşidinin farklı olmasından, zeytinin yetiştiği coğrafi bölgenin (toprak, sulama suyu ve atmosfer yönünden) farklılığından ve kullanılan gübre, tarım ilaçları vb. diğer nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi’nin verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde kişi başına haftalık 38.5 mL olduğu (18), tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı ve organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayılarak hesaplama yapıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan haftalık ortalama toplam nikel miktarının sırası ile 3.5-49.28 µg ve 2.87-40.53 µg arasında değişebileceği tahmin edilmektedir. Ortalama 60 kg yetişkin bireyler için bu miktarlar sırası ile 0.058-0.821 ve 0.048-0.675 µg/kg vücut ağırlığı’dır. Bu düzey, JECFA tarafından belirlenen Ni için haftalık tolere edilebilen alım düzeyinin (19.6 µg/kg vücut ağırlığı) oldukça altındadır.

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)’nın verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65 yaş üstü bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (4.03-7.78 mL) (19) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı ve organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayılarak hesaplama yapıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam Ni miktarının sırası ile günlük 1.17-2.25 µg ile 1.10-2.12 µg arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu miktarlar, ADI değerlerinin %0.39-0.75 ve %0.37-0.71’ine karşılık gelmekte ve bu düzeydeki tüketimler, herhangi bir sağlık riski oluşturmamaktadır.

### **Zeytinyağı Örneklerinin Kurşun (<sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb ) İçeriği**

Kurşun’un sanayi faaliyetlerinde ve günlük yaşamda giderek artan boyutlarda kullanılması sonucunda çeşitli fiziksel ve biyolojik yollarla ekosistem içinde taşındığı uzun zamandır bilinmektedir. Doğada bulunan kurşun bileşiklerinin taşınması su, hava ve toprak aracılığı ile gerçekleşmektedir. Sanayi atıkları doğrudan, atmosferdeki kurşun kalıntıları da doğa olayları ile sulara karışır. Çevreye yayılan kurşun kalıntıları zamanla yağmur, dere ve sel suları, erezyon ve rüzgâr gibi doğa olaylarıyla akarsu, göl ve denizlere taşınır. Kurşun döngüsüne bağlı olarak toprakta yetişen bitkilerde de doğal kurşun yükü şekillenmektedir (27,28).

Bu çalışmada, analiz edilen zeytinyağlarındaki tüm kurşun verileri maksimum kalıntı limitinin

(0.09 mg/L) çok altında bulunmuştur. Benzer olarak Dugo ve arkadaşları (9), İtalya'da zeytinyağlarındaki kurşun miktarının 5.82–280.17 ng/mL arasında değiştiğini ve ortalamasının 94.13 ng/mL olduğunu saptamıştır. La Pera ve arkadaşları (20), 2000-2001 sezonunda Sicilya'daki sızma zeytinyağlarındaki kurşun miktarının 31.61-141.64 ng/mL arasında, Angioni ve arkadaşları (21) ise, İtalya'nın Sardunya bölgesinde 9 farklı çeşit zeytinden elde edilen sızma zeytinyağlarında yaptıkları çalışmada kurşun miktarının  $13.80 \pm 4.90$ - $22.70 \pm 10.40$  ng/mL arasında değiştiğini saptamışlardır.

Mendil ve arkadaşları (22), Türkiye'de satışa sunulan zeytinyağlarında ortalama Pb içeriğini  $27.30 \pm 0.27$  ng/mL olarak, Karavoltos ve arkadaşları (10) de Yunanistan'da marketlerden toplanan organik zeytinyağlarında ortalama kurşun miktarını  $17.47 \pm 5.01$  ng/mL olarak saptamışlardır.

FAO/WHO'ya Bağlı Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi'nin (JECFA) "kontamine element düzeyleri", "Zeytinyağı ve Prina Yağı Kodeks Standardı" ve "Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ"e göre zeytinyağlarında maksimum izin verilen kurşun miktarı 0.10 mg/kg olarak verilirken (7), JECFA tarafından önerilen tolere edilebilir haftalık alım düzeyinin 25 µg/kg vücut ağırlığı olduğu bildirilmiştir (17).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi'nin (18) verilerine göre ülkemizde kişi başına 5.5 mL/gün zeytinyağı tüketimi olduğu varsayarak hesaplama yapıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan haftalık ortalama toplam kurşun miktarının sırası ile 0.28-6.16 µg ve 0.21-2.8 µg arasında değiştiği tahmin edilmektedir. Ortalama 60 kg yetişkin bireyler için bu miktarlar sırası ile 0.005-0.103 ve 0.003-0.047 µg/kg vücut ağırlığı'dır. Bu düzey, JECFA tarafından belirlenen, Pb için tolere edilebilir alım düzeyinin (25 µg/kg vücut ağırlığı) oldukça altındadır.

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nın verilerine göre hesaplama yapıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam

Pb miktarının sırası ile 0.20-0.40 µg/gün ve 0.13-0.25 µg/gün arasında değiştiği bulunmuştur. Bu miktarlar, Pb için verilen ADI değerlerinin %0.08-0.16 ve %0.05-0.10'una karşılık gelmekte ve sağlık riski oluşturmamaktadır.

Ağır metallerin toprağa geçiş yollarından en sık rastlanılanı, ağır metal içeren pestisitler ve fosforlu gübrelerin kullanılmasıdır. Bu çalışmada da görüldüğü üzere, aynı markanın organik sertifikalı ve sertifikasız zeytinyağlarının ağır metal içeriklerinin analizlerinde Cd ve Pb hariç istatistiksel bir fark bulunmadığı görülmektedir. Bu sonuç, pestisit ve suni gübrelerin kontrolsüz kullanımına bağlı olarak toprağın kirletildiği anlamına gelmekte ve organik tarımın tam olarak yapılamadığını göstermektedir.

Sonuç olarak bu çalışmaya göre Türkiye'de zeytinyağı tüketimi ile vücuda alınan ağır metallerin (As, Cd, Ni ve Pb) miktarlarının, JECFA tarafından önerilen tolere edilebilir haftalık alım düzeyinin çok altında olduğu görülmektedir. Bundan dolayı bu ürünlerin tüketimi ile oluşacak ağır metal alımı ile ilişkili olan olası sağlık risklerinin oldukça düşük olduğu düşünülmektedir.

Bir Akdeniz ülkesi olan ülkemizde zeytin ve zeytinyağı ile ilgili yapılan bilimsel çalışmalar yeterli değildir. Özellikle yetiştirilen coğrafi alan, zeytin çeşidi, agronomik etmenler, toprak özellikleri ve kirlilik gibi zeytinyağı kalitesini etkileyebilecek birçok etmene göre değerlendirmenin yapılabilmesi için bilimsel çalışmalara gereksinim vardır. Bu çalışmalar, hem üretici hem de tüketicinin korunması, kaliteli ürün elde edilebilmesi adına önem taşımaktadır.

İçeriği etkileyen bir çok etmen olduğu için hem düzenli ve güvenilir kontrollerin yapılabilmesi, hem de ekonomik olarak en uygun yöntemin geliştirilmesi için farklı bilimsel çalışmalar da yapılmalıdır. Bu tür çalışmalar yapılırken zeytinyağının kesin kaynağının belirlenerek o bölgedeki toprak ve sulama suyu örneklerinin de analiz edilmesi, o bölgedeki yakın ve uzaktaki sanayileşme oranı ve hangi fabrikaların olduğunun da belirlenmesi ile daha sağlıklı sonuç ve yorumlama olanağı sağlanacaktır.



**Çıkar Çatışması/Conflict of interesting:** Yazar ya da yazı ile ilgili bildirilen herhangi bir çıkar çalışması yoktur.

**Teşekkür/Acknowledgement:** Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Kapsamlı Araştırma Projesi ile desteklenmiştir (Proje No: 010 01 401 001 5214).

## KAYNAKLAR

1. Aksoy U, Altındışli A. Ekolojik Tarım. Ekolojik Tarım Organizasyonu Derneği (ETO) İzmir, 1996.
2. Aksoy, U., 2001. Ekolojik Tarım: Genel Bir Bakış. Türkiye 2. Ekolojik Tarım Sempozyumu. 14-16 Kasım, Antalya, TKB Tarım 2000 Vakfı Yayınları, Ankara, s.3-10.
3. Lentza-Rizos, C, Avramides, EJ, Visi, E. Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection. J Chromatogr 2001;921:297-304.
4. Altındışli A, İltter E. Organik Tarım. <http://www.tema.org.tr/Sayfalar/CevreKutuphanesi/Pdf/Tarim/OrganikTarim.pdf> Erişim 30 Mart 2015.
5. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Üretim Geliştirme Genel Müdürlüğü Organik Tarım Strateji Belgesi, 2006-2020. <http://organicgroup.eu> . Erişim tarihi: 30 Mart 2015.
6. Garcia-Reyes JF, Ferrer C, Gomez-Ramos MJ, Molina-Diaz A, Fernandez-Alba AR. Determination of pesticide residues in olive oil and olives. Trends Analyt Chem 2007;26(3):239-251.
7. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği, Tebliğ No: 2010/35, <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/2010-35.html> Erişim tarihi: 30 Mart 2015.
8. The Priority List of Hazardous Substances That Will Be the Subject of Toxicological Profiles. <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL> Accessed March 30, 2015.
9. Dugo G, Lo Curto S, Lo Turco V, La Torre, Savo F. Valutazione del contenuto di Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) in oli di olive prodotti nella valle del belice. Rivista Italiana Sostanze Grasse 2002;79:157-160.
10. Karavoltos S, Sakellari A, Dassenakis M, Scoullou M. Cadmium and lead in organically produced foodstuffs from the Greek market Food Chem 2008;106:843-851.
11. Ojovan MI, Lee WE. Heavy Metals. In Eds Ojovan, M., Lee, W.E. An introduction to nuclear waste immobilisation: Newnes; 2005. p. 34-41.
12. Çağlarımak N, Hepçimen ZA. Ağır metal toprak kirliliğinin gıda zinciri ve insan sağlığına etkisi. Akademik Gıda 2010;8(2):31-35.
13. Tok HH. Çevre Kirliliği, Anadolu Matbaa Amb. San. Tic. Ltd. Şti. 1997. s. 266-283.
14. CEM Application Note for Acid Digestion. [www.cem.com](http://www.cem.com) Accessed 5 September 2011.
15. Aksoy M. Beslenme Biyokimyası. 3. baskı. Ankara, Hatipoğlu Yayınları; 2011
16. Benincasa C, Lewis J, Perri E, Sindona G, Tagarelli A. Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis. Anal Chim Acta 2007;585:366-370.
17. FAO/WHO. Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants; Technical Report Series 759; World Health Organisation: Geneva, Switzerland: 1989.
18. Anonim (2012). [www.zeytinagacidergisi.com](http://www.zeytinagacidergisi.com) Erişim tarihi: 3 Haziran 2012.
19. Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması Raporu (2010). T.C.Sağlık Bakanlığı ve Hacettepe Ü. Sağlık Bilimleri Fakültesi Beslenme ve Diyetetik Bölümü. Ankara [http://www.sagem.gov.tr/TBSA\\_Beslenme\\_Yayini.pdf](http://www.sagem.gov.tr/TBSA_Beslenme_Yayini.pdf) Erişim tarihi: 8 Ekim 2015.
20. La Pera L, Lo Curto S, Visco A, La Torre L, Dugo G. Derivative potentiometric stripping analysis (dPSA) used for the determination of cadmium, copper, lead, and zinc in sicilian olive oils. J Agric Food Chem 2002;50(11):3090-3093.
21. Angioni A, Cabitza M, Russo MT, Caboni P. Influence of olive cultivars and period of harvest on the contents of Cu, Cd, Pb and Zn in virgin olive oils. Food Chem 2006;99:525-529.
22. Mendil D, Uluözölü ÖD, Tüzen M, Soylak M. Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry. J Hazard Mater 2009;165:724-728.
23. Llorent-Martinez EJ, Ortega-Barrales P, Fernandez-de Cordova ML, Dominguez-Vidal A, Ruiz-Medina A. Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain. Food Chem 2011;127:1257-1262.
24. Gonzalez A, Armenta S, de la Guardia M. Adulteration detection of argan oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Food Chem 2010;121:878-886.
25. Zeiner M, Steffan I, Cindric IJ. Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization. Microchem J 2005;81:171-176.
26. Cindric IJ, Zeiner M, Steffan I. Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS. Microchem J 2007;85:136-139.
27. Eguene B, Anthony W, Weatherspoon L. Biological monitoring of an agricultural food chain: soil and lead in ruminant tissues. J Environ Qual 1989;18:317-323.
28. Zarcinas BA, Ishak CF, McLaughlin MJ, Cozens G. Heavy metals in soils and crops in southeast Asia. Environ Geochem Health 2004;26:343-357.