

Bitkisel Yağlarda Benzo(a)piren Miktarının Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi ile Belirlenmesi

Gülten Şekeroğlu, Sibel Fadiloğlu*, Fahrettin Göğüş

Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Müh. Bölümü, Gaziantep
* fadiloglu@gantep.edu.tr

Özet

Bu çalışmada marketlerden temin edilen ulusal markalara ait bitkisel yağlar ve yerel sızma zeytinyağı örnekleri yüksek basınçlı sıvı kromatografisi yöntemiyle (HPLC) benzo(a)piren bakımından analiz edildi. Yağlardaki poliaromatik hidrokarbon (PAH) bileşikleri katı faz ekstraksiyon (SPE) metodu kullanılarak ekstrakte edildi. Benzo(a)piren ağır PAH grubunda olup yağ sanayinde bu PAH'nın tespiti işlem kontrolü açısından önemlidir. Zeytinyağı (sızma, yerel, riviera), ayçiçek, pamuk, fındık, mısırözü ve soya yağı kullanılarak yapılan çalışmada benzo(a)piren miktarı 2.7 ile 74.9 ppb arasında değişti. En düşük benzo(a)piren miktarı yerel sızma zeytinyağında saptanırken en yüksek miktar riviera tipi zeytinyağında bulundu. Benzo(a)piren miktarı üzerinde hem yağ türlerinin hem de aynı tür yağlar içinde marka farkının önemli olduğu saptandı. Analizlerden elde edilen sonuçlar ilgili literatür bilgilerinin ışığında tartışıldı.

Anahtar kelimeler: Poliaromatik hidrokarbon, benzo(a)piren, bitkisel yağlar, HPLC, katı faz ekstraksiyonu

Giriş

Poliaromatik hidrokarbonlar kimyasal kirliliğe neden olan maddelerin en önemlisi olup kanserojenik etkiye sahiptir. PAH lar havada, suda, ve toprakta bulunup, kömür, yağ ve diğer organik maddelerin tamamen yanmaması sonucu oluşan kimyasal maddelerdir (1,2). Tüm PAH lar oda sıcaklığında katı olmakla beraber, yüksek erime ve kaynama noktasına ve suda düşük çözünürlüğe sahiptirler. Düşük buhar basıncına sahip olmaları havada partiküllerle beraber veya gaz olarak bulunmalarını sağlar.

Yüzden fazla PAH bileşeni olup, benzen halkasının sayısına göre hafif ve ağır PAH lar olmak üzere iki grupta incelenebilir. Dörtten fazla benzen halkası içeren ağır PAH lar daha dayanıklı ve daha toksiktir. Hafif PAH grubuna örnek naftalin, antrasin, fenentrin ve piren iken benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perlin, dibenzo(a,h)antrasin ağır PAH grubundadır. Bunlar arasında en bilineni 5 halkalı polisiklik aromatik hidrokarbon yapısındaki benzo(a)piren (BaP) olup mutajenik ve yüksek derecede kanserojeniktir (3).

Türkiye 9. Gıda Kongresi; 24-26 Mayıs 2006, Bolu

Gıdalarda PAH ların oluşması farklı kaynaklardan olabilmektedir. En önemlisi atmosfer yoluyla bulaşma iken, gıda sanayindeki üretim ve hazırlama sırasında uygulanan ısıt işlemlerin de PAH oluşmasında önemli etkisi vardır. Meyve, sebze, taneli gıdalar PAH ın önemli kaynaklarından olmakla beraber, yağların lipofilik yapıya sahip olmaları onları esas PAH kaynağı yapmaktadır. Hafif PAH lar rafinasyon aşamasında uzaklaştırılsa da ağır PAH ların alınması için karbonla muamele edilmesi gerekir (4).

Türk Gıda Kodeksinde bitkisel sıvı yağlardaki BaP miktarı için öngörülen limit 10 ppb dir (5). Diğer ülkelerin koyduğu yasal limitler incelendiğinde farklılıklar olmakla beraber genelde ağır PAH ların toplamının 5 ppb, BaP ın ise 1 ppb ile sınırlandırıldığı görülmektedir. Almanya'da (German Society for Fat Science) toplam PAH lar için 25 ppb, ağır PAH lar için ise 5 ppb lik limit verilirken, İspanya'da ki düzenlemeler ağır PAH ların her birini 2 ppb ile sınırlandırmıştır (4, 6).

Bu çalışmanın amacı, PAH lar açısından bakıldığından varlığı en önemli gösterge olarak kabul edilen, ağır PAH sınıfında yer alan BaP miktarının, Türkiye'de pazara sunulan farklı bitkisel yağlara (soya, mısırözü, pamuk, fındık, ayçiçek ve zeytinyağı) ve farklı markalara göre nasıl değişiklik gösterdiğini saptamaktır.

Materyal ve Yöntem

Çalışmanın materyalini oluşturan ulusal markalara ait soya, pamuk, ayçiçek, mısırözü, fındık ve zeytinyağları marketlerden temin edilirken yerel zeytinyağları üreticilerinden sağlandı. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alındı.

PAH ların ekstraksiyonu için silika içeren SPE kartuşlar kullanıldı. Bu kartuşlar 5 ml diklorometan ile yıkandıktan sonra, vakum yardımıyla kurutuldu ve 5 ml hekzan kullanılarak elüsyona hazır hale geldi. 2.5 gr yağ örneği n-hekzanla 100 ml ye seyreltildikten sonra 1 ml si SPE kartuşa yüklendi. Diklorometan/n-hekzan (30:70) kullanılarak PAH lar ekstrakt edildi. Azot gazı altında kurutulan ekstrakta 100 µl asetonitril eklendikten sonra HPLC de analiz edildi. Hazırlanan BaP kalibrasyon eğrisi kullanılarak ppb cinsinden miktarsal analiz yapıldı. Tüm numuneler en az iki kez çalışılarak ortalama sonuçlar verildi.

HPLC analizi: HPLC sistemi, 254 nm dalga boyuna ayarlanmış HP seri 1100 UV dedektör (Japonya), Shimadzu LC-10 ADVP model pompa (Japonya) ve Supelcosil LC-PAH kolonundan (15 cm x 4.6 mm ID) oluşmaktadır. Akış hızı 1.5 ml dak⁻¹ olup kullanılan hareketli faz asetonitril ve sudur.

Bulgular ve Tartışma

Değişik tür ve marka yağlar için belirlenen BaP miktarları Çizelge 1'de verildi.

Çizelge 1. Yağlarda bulunan BaP miktarları

Yağ Tipi	BaP (ppb)
1. Zeytinyağı	
Yerel (1)	2.7
Yerel (2)	3.7
Yerel (3)	38.8
Riviera (1)	74.9
Riviera (2)	26.6
Riviera (3)	16.2
Sızma (1)	5.3
Sızma (2)	15.0
2. Mısırozü yağı	
Mısır (1)	36.9
Mısır (2)	4.7
Mısır (3)	8.5
3. Ayçiçek yağı	
Ayçiçek (1)	22.5
Ayçiçek (2)	24.7
Ayçiçek (3)	11.9
4. Pamuk yağı	
Pamuk (1)	14.3
Pamuk (2)	8.9
5. Soya yağı	17.3
6. Fındık yağı	4.8

Bitkisel kaynaklı yağlar arasında tür ve markalara göre BaP miktarı açısından önemli farklılıklar bulundu. Zeytinyağları arasında riviera tipi yağların en yüksek, yerel yağların ise en düşük BaP miktarına sahip olduğu saptandı. Diğer yağlar içinde mısırozü ve fındık yağı düşük BaP miktarına sahip olmakla beraber mısırozü yağları arasında marka farkı önemli idi. Markalar arasındaki farklılık riviera tipi zeytinyağlarında da gözlenirken ayçiçek yağında aynı oranda etkili olmadı. Bu çalışmada hesaplanan BaP değerleri Türk Gıda Kodeksinde verilen limitten (10 ppb) ve literatürdeki benzer çalışmalarda belirlenen BaP değerlerinden daha yüksek bulundu. Zeytinyağları ile ilgili yapılan bir çalışmada BaP miktarının tüm numunelerde 1 ppb seviyesinde

Türkiye 9. Gıda Kongresi; 24-26 Mayıs 2006, Bolu

olduğu belirtildi (6). Balenović vd. (7) bitkisel kaynaklı yağlarla yaptıkları araştırmada bütün numunelerin 25 ppb nin üzerinde toplam PAH içerdiğini rapor ettiler. Aynı şekilde Speer vd.(3) sızma zeytinyağlarında limitlerin çok üzerinde (54.4-110.8 ppb) toplam PAH değerleri belirlediler.

Sonuç

Bu çalışmada tespit edilen BaP değerleri Türk Gıda Kodeksinde verilen limite göre önemli ölçüde yüksek bulundu. Bunun nedeni olarak hammaddeden gelen kirlilik ve gıda endüstrisinde uygulanan ısıt işlemler olduğu düşünülebilir.

Kaynaklar

1. Dennis M.J., Massey R.C., Cripps G., Venn I., Howarth N., Lee G. 1991. Factors affecting the polycyclic aromatic hydrocarbon content of cereals, fats and other food products. Food Addit Contam., 8: 517-530.
2. Chen H-W. 2004. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction and liquid chromatography. Anal Sci., 20: 1383-1388.
3. Speer K., Steeg E., Horstman P., Kühn T.H., Montang A. 1990. Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. J High Resolution Chrom., 13: 104-111.
4. Moret S., Conte L.S. 2002. A rapid method for polycyclic aromatic hydrocarbon determination in vegetable oils. J Sep Sci., 25: 96-100.
5. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. Resmi Gazete no: 23.09.2002-24885, Tebliğ no: 2002-63.
6. Moret S., Conte L.S. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. J Chrom A., 882: 245-253.
7. Balenovic J., Petrovic I., Perkovic M. 1995. Proceedings of Euro Food Chem VIII, p 275, 18-20 September 1995, Vienna.