

T.C.
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE'DE ORGANİK ve KLASİK YÖNTEMLERLE
ÜRETİLEN ZEYTİNYAĞLARININ AĞIR METAL İÇERİĞİNE
YÖNELİK BİR ARAŞTIRMA**

Atila GÜLEÇ

Beslenme ve Diyetetik Programı

DOKTORA TEZİ

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. H. Tanju BESLER

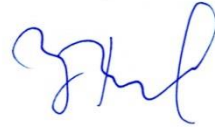
ANKARA

2013

Program :Beslenme ve Diyetetik
Tez Başlığı :Türkiye’de Organik ve Klasik Yöntemlerle Üretilen
Zeytinyağlarının Ağır Metal İçeriğine Yönelik Bir
Araştırma
Öğrenci Adı-Soyadı :Atıla GÜLEÇ
Savunma Sınavı Tarihi :13.12.2013

Bu çalışma jürimiz tarafından doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. H. Tanju BESLER
(Tez Danışmanı) (Hacettepe Üniversitesi)



Üye: Prof. Dr. Ender S. POYRAZOĞLU
(Ankara Üniversitesi)



Üye: Prof. Dr. Gülgün ERSOY
(Hacettepe Üniversitesi)



Üye: Prof. Dr. Gülden PEKCAN
(Hacettepe Üniversitesi)



Üye: Doç. Dr. Zehra BÜYÜKTUNCER
DEMİREL
(Hacettepe Üniversitesi)



ONAY:

Bu tez, Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri tarafından uygun görülmüş ve Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu kararıyla kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ersin FADİLLİOĞLU

Müdür

TEŞEKKÜR

Yazar, bu çalışmanın gerçekleşmesine katkılarından dolayı, aşağıda adı geçen kişi ve kuruluşlara içtenlikleri teşekkür eder.

Sayın Sayın Prof. Dr. H. Tanju BESLER tez danışmanım olarak bu çalışmanın her aşamasında desteğini esirgememiş, akademik gelişimimde önemli katkılarda bulunmuş ve yol gösterici olmuşlardır.

Sayın Prof. Dr. Ender Sinan POYRAZOĞLU ve Sayın Prof. Dr. Gülgün ERSOY tez izleme komitesinde görev alarak çalışmaya değerli katkılar sağlamışlardır.

Sayın Yrd. Doç. Dr. Pelin BİLGİÇ proje yürütücüsü olarak yardımını esirgememiştir.

Sayın Doç. Dr. Nur ÖZYURT ve Kimyager Erdem ÖZDİL laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgememiştir.

Sayın Yrd. Doç. Dr. Reyhan NERGİZ ÜNAL ve Öğr. Gör. Dr. Mevlüde KIZIL tez yazımı aşamasında yardımını esirgememiştir.

Sayın Doç. Dr. Erdem KARABULUT istatistiksel analizler aşamasında değerli katkıda bulunmuştur.

Tez çalışmam süresince eşim, annem, babam, kardeşlerim ve çalışma arkadaşlarım sonsuz sevgi, anlayış ve sabırla manevi desteklerini esirgememiştir.

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından desteklenmiştir (H.Ü.B.A.B. Kapsamlı Proje 010 01 401 001 5214).

ÖZET

Güleç, A. Türkiye’de organik ve klasik yöntemlerle üretilen zeytinyağlarının ağır metal içeriğine yönelik bir araştırma. Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Beslenme ve Diyetetik Programı Doktora Tezi, Ankara, 2013. Yirminci yüzyılın ikinci yarısında yaşanan hızlı sanayileşme, çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Bu gelişmeler sonucunda alternatif üretim sistemi olarak organik tarım gündeme gelmiştir. Günümüzde organik koşullarda zeytinyağları üretilmekte olup, ağır metal içerikleri ile ilgili yapılmış çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, Türkiye’nin Ege 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 krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), arsenik (As), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) içeriğinin İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma sonunda, organik zeytinyağlar ile geleneksel zeytinyağların ağır metal içerikleri arasında anlamlı bir fark olup olmadığı “Bağımsız Örneklem T testi” ile tespit edilmiştir. Markalar arası karşılaştırma ise “*Bağımsız Örneklem Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA)*” ile ve farklılık önemli bulunduğu çoklu karşılaştırmalar Tukey HSD (Honestly Significant Difference) testi ile yapılmıştır. Çalışmada elde edilen verilere göre, natürel sızma zeytinyağlarında sırası ile en yüksek ⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁶Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶²Ni, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ¹¹¹Cd, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb içerikleri; 534.27±1.58 ng/mL, 146.03±8.18 ng/mL, 2349.27±160.49 ng/mL, 2.90±1.19 ng/mL, 193.87±10.47 ng/mL, 187.77±7.76 ng/mL, 131.46±9.11 ng/mL, 133.57±9.53 ng/mL, 572.73±23.94 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 ⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁶Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶²Ni, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ¹¹¹Cd, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb içerikleri; 471.70±5.20 ng/mL, 216.89±8.44 ng/mL, 1618.33±188.20 ng/mL, 3.36±0.16 ng/mL, 165.18±35.40 ng/mL, 148.23±28.93 ng/mL, 125.53±4.78 ng/mL, 131.37±5.59 ng/mL, 599.50±16.00 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. Organik ile geleneksel zeytinyağları arasında ⁵²Cr ve ⁵³Cr düzeylerinde tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlı (p<0.05) bulunurken, diğer ağır metaller açısından bakıldığında ise fark markaya göre değişkenlik göstermektedir. Sonuç olarak 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, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS).

Destekleyen Kurumlar: H.Ü.B.A.B, Kapsamlı Proje (010 01 401 001 5214).

ABSTRACT

Gulec, A. A study on evaluation of heavy metal contents of extra virgin olive oil which are produced by organic and conventional agricultural methods in Turkey. Hacettepe University Institute of Health Sciences, Ph.D. thesis in Nutrition and Dietetics, Ankara, 2013. The rapid industrialization in the second half of the twentieth century caused important environmental problems. In order to cope with these problems alternative agricultural production systems have been established. Organic agriculture practices have an important role within this context. However, recently only a few studies have shown the heavy metal content of organically produced olive oil. The aim of this study was to determine the chrome (Cr), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), arsenic (As), cadmium (Cd) and lead (Pb) content of conventional or organically produced extra virgin olive oils from 12 different manufacturers in the Aegean Region of Turkey. Every brand of olive oils that were used in this study manufactures both conventional and organic samples (12 different brands). The heavy metal content of the samples was analyzed with Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrophotometer (ICP-MS). Further statistical analyses (independent samples "t" test and one-way "anova" test) were performed to examine the differences between organic and conventional samples. Results showed that the ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{111}Cd , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb content of natural virgin olive oils was 534.27 ± 1.58 ng/mL, 146.03 ± 8.18 ng/mL, 2349.27 ± 160.49 ng/mL, 2.90 ± 1.19 ng/mL, 193.87 ± 10.47 ng/mL, 187.77 ± 7.76 ng/mL, 131.46 ± 9.11 ng/mL, 133.57 ± 9.53 ng/mL, 572.73 ± 23.94 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 471.70 ± 5.20 ng/mL, 216.89 ± 8.44 ng/mL, 1618.33 ± 188.20 ng/mL, 3.36 ± 0.16 ng/mL, 165.18 ± 35.40 ng/mL, 148.23 ± 28.93 ng/mL, 125.53 ± 4.78 ng/mL, 131.37 ± 5.59 ng/mL, 599.50 ± 16.00 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. The ^{52}Cr and ^{53}Cr contents of organic and conventional olive oils was significantly different ($p < 0.05$) in all brands whereas the content of other heavy metals exhibited variable results depending on the brand ($p > 0.05$). Therefore, 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.

Key words: Heavy metals, virgin olive and extra virgin olive oil, organic agriculture, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS).

Supported by H.Ü.B. A.B, Comprehensive Research Project (010 01 401 001 5214).

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ONAY SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kuramsal Yaklaşımlar	1
1.2. Amaç ve Varsayım	3
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Organik Tarımın Tanımı, Genel Amaç ve İlkeleri	4
2.1.1. Dünya ve Türkiye’de Organik Tarım ve Ticaretinin Gelişimi	5
2.2. Zeytinyağı	8
2.2.1. Zeytinin Yetiştirildiği Yerler	8
2.2.2. Türkiye’de Mevcut Zeytin Çeşitleri ve Bölgelere Göre Dağılımı	9
2.2.3. Dünya ve Türkiye Zeytinyağı Üretimine Genel Bir Bakış	10

	Sayfa
2.2.4. Zeytinyağı Çeşitleri ve Kalite Normları	12
2.2.5. Zeytinyağı kalitesi ve verimini etkileyen faktörler	16
2.2.6. Zeytinyağının Bileşimi	16
2.2.7. Zeytinyağı Üretim Aşamaları	18
2.2.8. Zeytinyağı üretiminde kullanılan sistemler	21
2.2.9. Zeytinyağı ve Sağlık	24
2.3. Ağır Metaller	32
2.3.1. Krom (Cr)	40
2.3.2. Demir (Fe)	42
2.3.3. Kobalt (Co)	44
2.3.4. Nikel (Ni)	44
2.3.5. Bakır (Cu)	45
2.3.6. Çinko (Zn)	47
2.3.7. Arsenik (As)	49
2.3.8. Kadmiyum (Cd)	50
2.3.9. Kurşun (Pb)	52
3. GEREÇ VE YÖNTEM	55
3.1. Zeytinyağı Örneklerinin Toplanması	55
3.2. Materyal ve Metot	56
3.2.1. Materyal	56
3.2.2. Metot	57

	Sayfa
3.3. Verilerin İstatistiksel Değerlendirmesi	62
4. BULGULAR	63
4.1. Zeytinyağı Örneklerinin Krom ($^{52,53}\text{Cr}$) İçeriği	63
4.2. Zeytinyağı Örneklerinin Demir (^{56}Fe) İçeriği	64
4.3. Zeytinyağı Örneklerinin Kobalt (^{59}Co) İçeriği	65
4.4. Zeytinyağı Örneklerinin Nikel ($^{60,62}\text{Ni}$) İçeriği	66
4.5. Zeytinyağı Örneklerinin Bakır ($^{63,65}\text{Cu}$) İçeriği	67
4.6. Zeytinyağı Örneklerinin Çinko (^{66}Zn) İçeriği	68
4.7. Zeytinyağı Örneklerinin Arsenik (^{75}As) İçeriği	69
4.8. Zeytinyağı Örneklerinin Kadmiyum (^{111}Cd) İçeriği	70
4.9. Zeytinyağı Örneklerinin Kurşun ($^{206,207,208}\text{Pb}$) İçeriği	71
5. TARTIŞMA	85
5.1. Zeytinyağı Örneklerinin Krom ($^{52,53}\text{Cr}$) İçeriği	85
5.2. Zeytinyağı Örneklerinin Demir (^{56}Fe) İçeriği	88
5.3. Zeytinyağı Örneklerinin Kobalt (^{59}Co) İçeriği	91
5.4. Zeytinyağı Örneklerinin Nikel ($^{60,62}\text{Ni}$) İçeriği	94
5.5. Zeytinyağı Örneklerinin Bakır ($^{63,65}\text{Cu}$) İçeriği	97
5.6. Zeytinyağı Örneklerinin Çinko (^{66}Zn) İçeriği	101
5.7. Zeytinyağı Örneklerinin Arsenik (^{75}As) İçeriği	104
5.8. Zeytinyağı Örneklerinin Kadmiyum (^{111}Cd) İçeriği	107
5.9. Zeytinyağı Örneklerinin Kurşun ($^{206,207,208}\text{Pb}$) İçeriği	110

6. SONUÇ ve ÖNERİLER	114
6.1. SONUÇLAR	114
6.2. ÖNERİLER	125
KAYNAKLAR	127
EKLER	148
EK 1: Kalibrasyon Grafikleri	148

SİMGELER VE KISALTMALAR

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AI	Yeterli Alım (Adequate Intake)
Al	Alüminyum
Ar	Argon
As	Arsenik
ATSDR	Amerikan Toksik Maddeler Ajansı ve Hastalık Kayıt (Sicil) Dairesi (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
Ba	Baryum
Be	Berilyum
Bi	Bizmut
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
Ce	Seryum
Cl	Klor
Cr	Krom
Co	Kobalt
CO ₂	Karbondioksit
COX-1	Siklooksijenaz-1
COX-2	Siklooksijenaz-2
Cu	Bakır

DAP	Diamonyum fosfat
DNA	Deoksiribonükleik Asit
ETO	Ekolojik (organik) Tarım Organizasyonu
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organisation)
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
Fe	Demir
FH ₄	Tetrahidrofolik asit
GTF	Glikoz Tolerans Faktörü
H	Hidrojen
HDL	Yüksek Yoğunluklu(Dansiteli) Lipoprotein
He	Helyum
Hg	Civa
HNO ₃	Nitrik Asit
HMG-KoA	Hidroksi- metil glutaril-koenzim A
HOSO	Yüksek Oleik Asit İçeren Ayçiçeği Yağı (High Oleic Acid Sunflower Oil)
ICAM-1	Hücre İçi (Intracelular) Adhezyon Molekül-1
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
In	İndiyum
JECFA	FAO/WHO'ya Bağlı Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)
K	Potasyum
KAH	Koroner Arter Hastalıkları

KKH	Koroner Kalp Hastalığı
KoA	Koenzim A
LCAT	Lesitin Kolesterol Asil Transferaz
LDL	Düşük Yoğunluklu(Dansiteli) Lipoprotein
Li	Lityum
LOD	Dedeksiyon Limiti (Limit of Dedection)
LOQ	Gözlenebilme Sınırı (Limit of Quantification)
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
Mo	Molibden
M.Ö.	Milattan Önce
MRL	Maksimum Kalıntı Miktarı
MT	Metallotionein
MUFA	Tekli doymamış yağ asitleri
Na	Sodyum
NF _κ B	Nükleer Faktör Kappa B
NH ₄ ⁺	Nitrat
Ni	Nikel
NOAEL	Hiçbir olumsuz etkinin gözlenmediği düzey (No Observed Adverse Effect Level)
OOL	Diroleoil-linoleoil-gliserol
OOO	Triolein

P	Fosfor
PAI-1	Plazmonojen Aktivatör İnhibitör- 1
Pb	Kurşun
PO ₄ ⁻³	Fosfat
ppb	Milyarda bir (part per billion)
POL	Palmitoil-oleoil-linoleoil-gliserol
POO	Palmitoil-dioleoil-gliserol
PP	Profosfat
PP	Polipropilen
ppm	Milyonda bir (part per million)
PTDI	Kesin olmayan tolere edilebilir günlük alım miktarı (Provisional Tolerable Daily Intake)
RBP	Retinol bağlayıcı protein
RDA	Günlük Önerilen Alım Miktarı (Recommended Daily Allowance)
RfD	Referans Doz (Reference Dose)
RNA	Ribonükleik Asit
Se	Selenyum
SFA	Doymuş Yağ Asidi
Sn	Kalay
SOD	süperoksit dismutaz
SOEL	Stifting Ekoloji ve Tarım Birliği (Stiftung Oekologie & Landbau-Foundation Ecology & Agriculture)
SOO	Stearoil-dioleoil-gliserol

TPP	Tiamin Profosfat
Tl	Talyum
TrHF	Tetra Hidrofuram
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
TSP	Triple süper fosfat
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
U	Uranyum
USDA	Amerikan Tarım Bakanlığı (United States Department of Agriculture)
US EPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Örgütü (United States Environmental Protect Administration)
US FDA	Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi (United States Food and Drug Administration)
UZK	Uluslararası Zeytinyağı Konseyi
UZZK	Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi
V	Vanadyum
VCAM-1	Damarsal (Vasküler) Adhezyon Molekül-1
VOO	Naturel sızma zeytinyağı (Virgin Olive Oil)
vWf	Willebrand faktör
$\bar{X} \pm SS$	Ortalama±Standart Sapma
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
Zn	Çinko
ZnSO ₄	Çinko sülfat

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
2.1. Organik sertifika logoları	6
2.2. Zeytin meyvesindeki yağ oranları	15
2.3. Zeytinyağı üretim akış şeması	23

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
2.1. Organik tarımsal üretim verileri	7
2.2. Dünya zeytinyağı üretimi (2005/06-2012/13)	11
2.3. Zeytinyağı üretiminde önem taşıyan periyodisite katsayılarının zeytin üretici ülkelere göre dağılımı	11
2.4. Dünya zeytinyağı tüketimi (2005/06-2012/13)	12
2.5. Natürel sızma zeytinyağı (VOO)'nın minör bileşenleri	17
2.6. Zeytinyağından zengin akdeniz diyetinin kanser riski üzerine etkisini gösteren çalışmalar	31
2.7. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite değerleri	37
2.8. Endüstride en çok kullanılan ağır metaller	38
3.1. Zeytinyağının yetiştirilme şekli, yetiştirildiği yer ve zeytin çeşidi	55
3.2. Analizi yapılan elementlerin LOD ve LOQ değerleri	60
3.3. Aletsel parametreler ve ICP-MS çalışma koşulları	61
3.4. Demir için aletsel parametreler ve ICP-MS çalışma koşulları	62
4.1. Natürel sızma ve organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarının ağır metal içerikleri	73
4.2. Natürel sızma zeytinyağı markalarının ağır metal içerik yönünden karşılaştırılması	77

4.3. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağı markalarının ağır metal içerik yönünden karşılaştırılması	78
4.4. Tüketilen natürel sızma zeytinyağı ile alınan ağır metal miktarının ADI değerleriyle karşılaştırılması	79
4.5. Tüketilen organik sızma zeytinyağı ile alınan ağır metal miktarının ADI değerleriyle karşılaştırılması	81
4.6. Türkiye’deki yetişkin bireylerin yağ tüketimleri	83
4.7. Natürel sızma ve organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarının ağır metal içerikleri (genel ortalama)	84

1. GİRİŞ

1.1. Kuramsal Yaklaşımlar

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. Organik tarımda temel kurallardan en önemlisi ürün çeşitliliğinin korunmasıdır. Ayrıca kimyasal kalıntı içermeyen kaliteli tarım ürünü üretilmesi, kimyasal gübre ve tarım ilacı kullanımından kaçınan çevre ile dost üretim metodunun geliştirilmesi ve toprak verimliliğini koruyacak üretim tekniklerinin kullanılması amaçlanmaktadır (3).

Günümüzde Avrupa Birliği (AB) ülkeleri, Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve Japonya gibi gelişmiş ülkeler başta olmak üzere, dünyadaki birçok ülkede çevre korumaya yönelik duyarlılık ve sağlıklı gıda tüketmeye yönelik tercihler giderek artmaktadır (4).

Türkiye’de üretilen organik ürün grupları dikkate alındığında, büyük bölümünün (%66) meyveler, diğer önemli ürünlerin ise tarla bitkileri (%16) ve sebzeler (%9) olduğu görülmektedir (5). Ayrıca organik zeytinyağı yapılan alanın ise 1736.9 hektar olduğu ve 45 adet kayıtlı firmanın organik zeytinyağı üretim, ithalat, ihracat ve pazarlama yaptığı bildirilmektedir (6).

Zeytinyağı, Akdeniz ülkelerinde çok önemli bir besin olup, Akdeniz Diyeti ’nin temel bileşenidir. İçerdiği yüksek oranda oleik asit ve antioksidan bileşikler nedeniyle sağlık üzerine olumlu etkiler göstermektedir (7).

Ağır metaller ise normal olarak toprak bileşiminde bulunmaktadır. Fakat toprakta, suda ve havada bulunan ağır metaller; besinleri, içme suyunu ve sonuç olarak da insanları kontamine edebilmektedir (8).

Ağır metallerin toprağa ulaşımı, kirlenmiş atmosfer, kirli suların sulamada kullanılması, katı atıkların toprağa verilmesi, ağır metal içeren pestisitler ve fosforlu gübrelerin kullanılması ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, trafik yoğunluğunun fazla olduğu karayollarının kenarında bulunan topraklar ve burada yetişen ürünler, ağır metal kontaminasyonuna uğramaktadır (9).

Çinko, demir, krom, mangan gibi ağır metaller, insan vücudunun metabolizmasının sürdürülmesi için gereklidir. Buna karşın yüksek miktarları zehirlenmeye neden olmaktadır. Ayrıca serbest olarak bulunan ağır metaller, moleküler bağları kırarak serbest radikallerin üretimini artırabilmektedir. Bunlara ilaveten ağır metaller vücutta birikme eğilimi göstermektedir (8).

Morgan ve Stumn (10), antimon, arsenik, gümüş, bizmut, kadmiyum, krom, indium, civa, kurşun, bakır, selenyum, kalay, talyum ve çinko'yu toksik metal olarak bildirmişlerdir. Ayrıca, Amerikan Toksik Maddeler Ajansı ve Hastalık Sicil Dairesi (ATSDR)'ne göre arsenik, kurşun, civa, kadmiyum ve krom en zararlı 20 bileşik arasında yer almaktadır (11).

Eko-toksikolojistler arasında ise ağır metaller, çevre problemlerine neden olan metaller şeklinde tanımlanmaktadır. Bunlar kadmiyum (Cd), civa (Hg), çinko (Zn), bakır (Cu), nikel (Ni), krom (Cr), kobalt (Co), titanyum (Ti), demir (Fe), mangan (Mn), kurşun (Pb) ve kalay (Sn)'dir. Ayrıca madeni yapıda olup, metal olmayan ve metaloit adı verilen arsenik (As) ve selenyum (Se) da bu gruba dahil edilmektedir (13,14).

Dugo ve diğerleri (15), 2002 yılında Sicilya zeytinyağlarında ağır metal olup olmadığını belirlemek için yaptıkları çalışmada, kurşun için ortalama maksimum kalıntı miktarı (Maximum Residue Level, MRL)'nin 0.09 mg/L olduğunu ve 34 örneğin 8 tanesinde bu düzeyi aşan düzeyde (>10mg/L), maksimum değer olarak da

0.28 mg/L ağır metal saptamışlardır. Ayrıca yüksek kurşun (Pb) düzeyleri ile organofosfor pestisit kullanımının ilişkili olduğunu belirlemiştir (15).

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 20.0 ng/g Pb en yüksek konsantrasyonlardır. Geleneksel olan ürünlerle organik olanlar karşılaştırıldığında, geleneksel olanlarda, bu iki metal yüzdesi organik olanlara göre yüksek bulunmuştur (16).

1.2. Amaç ve Varsayım

Türkiye'de organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağları ile geleneksel olarak üretilmiş natürel sızma zeytinyağlarının ağır metal içeriğinin belirlenip karşılaştırıldığı bir araştırma olmadığı için bu çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada, Türkiye'nin Ege Bölgesi'nde organik olarak üretilip sertifika almış ve piyasaya sunulmuş aynı firmaya ait natürel sızma zeytinyağları ile geleneksel olan natürel sızma zeytinyağlarındaki krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), arsenik (As), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) içeriğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Hipotez: Organik sertifikası almış zeytinyağlarının ağır metal içeriği, geleneksel olanlara göre daha düşüktür.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Organik Tarımın Tanımı, Genel Amaç ve İlkeleri

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 (17, 18).

Organik Tarımın Amaçları (18):

a- Toprak kalitesi yönünden;

Toprağın doğal yaşam gücünün korunup sürdürülmesi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısını korumak, organik madde içeriğini zenginleştirmek, doğal kaynakları uygun kullanmak ve doğal yapı ile uyumlu sürdürülebilir üretim yapmak,

b- Doğa koruma ve sürdürülebilir kaynak kullanımı;

Kirliliğe maruz kalmamış tabii kaynakları korumak, biyoçeşitliliği korumak ve artırmak, toprak, insan, hayvan ve bitki sağlığı açısından sürdürülebilirliğini sağlamak.

c- Çevre ve insan sağlığı yönünden;

- Sentetik kimyasal tarımsal girdilerin, insan, hayvan ve bitki sağlığı üzerinde yarattığı tehditleri ortadan kaldırmak,
- Yüksek kaliteli, sağlıklı ve risksiz ürünler üretmek,
- Çevre üzerinde, olumsuz etki yapmayacak tarımsal tekniklere yönelmek,

d- Sosyo-ekonomik yönden;

- Organik tarımsal üretimde mümkün olduğu kadar yerel girdileri ve bölgesel kaynakları kullanmak,
- Kırsal kesimde istihdam olanaklarını artırmak, organik tarımsal faaliyette bulunan müteşebbisin gelir seviyesini ve yaşam kalitesini yükseltmek,

- Bitkisel üretimi mevcut ekolojik koşullara uygun ve hayvansal üretimle uyumlu biçimde planlamak ve yürütmek,
- Organik tarımın geliştiği ülkelerde olduğu gibi üretici örgütlenmesini güçlendirmektir.

2.1.1. Dünya ve Türkiye’de Organik Tarım ve Ticaretinin Gelişimi

Dünya’da Organik Tarım

Organik üretim fikri insanların sağlık sorunlarının artması sonucu daha fazla önem kazanmıştır. Başlangıçta üretilen organik ürünler büyük oranda çiftliklerde ve yakın çevredeki yöresel pazarlarda tüketilirken, daha sonra ticari boyut kazanmış ve 1980’li yıllarda tüm dünyaya yayılmıştır (5).

Organik tarım, dünyada yaklaşık 130 ülkede yapılmakta ve organik üretim alanları giderek artmaktadır. Stifting Ekoloji ve Tarım Birliği (Stiftung Oekologie & Landbau-Foundation Ecology & Agriculture-SOEL)’in 2003 yılı Şubat ayındaki anket sonuçlarına göre (19), dünya çapında yaklaşık 23 milyon hektar alanda organik ürün yetiştirilmektedir. Bu alanın büyük bir bölümüne Avustralya, Arjantin ve İtalya sahiptir. AB’ye bağlı 27 ülkede organik tarım alanı ise 2006-2007 yılları arasında %5.9 artarken, bu artış oranı 2007-2008 yılları arasında % 7.4 olmuştur. Diğer taraftan organik tarım metodu ile üretim yapan üretici sayısı 2007-2008 yılları arasında % 9.5 artmıştır. 2008 yılında 27 Avrupa ülkesinde üretim yapılan organik tarım alanı ise 7.8 milyon hektar olarak tespit edilmiştir (20).

Türkiye’de Organik Tarım

Avrupa Topluluğu’ndaki gelişmelere uyum sağlamak üzere Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, çeşitli kurum ve kuruluşların işbirliği ile Yönetmelik hazırlama çalışmalarına başlamış ve sonuçta 5262 sayılı “Organik Tarım Kanunu” 03.12.2004 tarihli, 25659 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanmıştır. Bu Kanun gereğince hazırlanan “Organik Tarımın Esasları ve Uygulanmasına İlişkin Yönetmelik” 10.06.2005 tarihli ve 25841 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir (5).

Bu yönetmeliğe göre organik ürün veya organik madde üreten ve pazara sunan kişi ya da kuruluşlar ambalajlarında logo kullanmak zorundadırlar. Bu logo, yönetmelik hükümlerine göre üretilmiş, hammadde yarı mamul veya mamul organik tarım ürünlerine, Bakanlığın yetki verdiği sertifikasyon kuruluşlarınca kişi ya da kuruluşlara verilerek kullanılır. Üretimin niteliği, ebadı ve ambalajın türüne göre aşağıda verilen logo örneklerinden biri kullanılır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Organik sertifika logoları

Organik tarım uygulamalarında ülkemiz için başlangıç olarak kabul edilen 1990 yılında sadece ihracata yönelik talepler doğrultusunda 8 ürüne yönelik yapılan üretim 2010'da 216 ürüne ulaşmıştır. Fındık, ceviz, antepfıstığı, kuru incir, kuru kayısı, kuru üzüm, baklagiller, tıbbi aromatik bitkiler, pamuk, zeytinyağı, üzüm sü meyveler ile yaş meyve sebzenin organik tarım metotlarına uygun olarak üretilmektedir (21).

Ülkemizde organik üretim yapan üretici sayısı, üretim miktarı, üretim alanları ve ürün çeşitliliği yıllar içinde artış göstermiştir. Tablo 2.1.'de de görüldüğü üzere 1996 yılında 4039 olan organik ve geçiş sürecindeki üretici sayısı, 2010 yılında 42.097'lere ulaşmıştır (21).

Tablo 2.1. Organik tarımsal üretim verileri (21)

Yıllar	Ürün Sayısı	Üretici Sayısı	Üretim Alanı (ha)	Üretim Milyon (ton)
1990	8	313	1.037	-
1992	23	1.780	6.077	-
1996	37	4.039	16.000	-
1998	65	8.302	25.303	-
2000	95	18.385	59.985	-
2002	150	12.428	89.827	310125
2003	179	14.798	113.621	323.981
2004	174	12.806	209.573	378.803
2005	205	14.401	203.811	421.934
2006	203	14.256	192.788	458.095
2007	201	16.276	174.283	568.128
2008	247	14.926	166.883	530.225
2009	212	35.565	501.641	983.715
2010	216	42.097	510.033	1.343.737

SOEL'in 2003'teki anketine göre Türkiye'deki toplam tarım alanlarının ancak % 0.14'ünde organik tarım yapılmaktadır. Ayrıca dünyada en fazla organik üretim alanına sahip ülkeler açısından Türkiye 30.sırada, en fazla üretici sayısına sahip ülkeler arasında ise 6.sıradadır. Buna göre, ülkemizin organik tarım alanında büyük bir potansiyele sahip olduğu; ancak bunu yeterince değerlendiremediği söylenebilmektedir (5).

Türkiye'de üretilen organik ürün grupları dikkate alındığında, büyük bölümünün (%66) meyveler, diğer önemli ürünlerin ise tarla bitkileri (%16) ve sebzeler (%9) olduğu görülmektedir (5). Organik zeytinyağı yapılan alanın ise 1736.9 hektar olduğu ve 45 adet kayıtlı firmanın organik zeytinyağı üretim, ithalat, ihracat ve pazarlama yaptığı bildirilmektedir (6).

Türkiye'nin dünya organik tarım ürünleri pazarındaki payı genel olarak düşüktür. Yurtiçi üretim, dış pazar talebine göre şekillenmektedir. Organik ihraç ürünlerimizin çok az bir bölümü işlenmiş, tarım ve gıda mamulüdür. İç pazar talep

yetersizliği, tüketici bilinçsizliği, tanıtım eksikliği, ürünlerin pahalılığı, pazarlama problemleri gibi nedenlerle sınırlıdır (6).

2.2. Zeytinyağı

2.2.1. Zeytinin Yetiştiği Yerler

Zeytin, ekonomik olarak dünyada 30-45 derece enlemler arasında, kuzey yarım kürede 30 ve güney yarım kürede de 8 ülkedeki sınırlı bir alanda yetiştiriciliği yapılan bir Akdeniz bitkisidir. Dünyadaki zeytin ağaç varlığının %98'i Akdeniz havzası olarak da adlandırılan bu bölgede hâkim durumdadır (22).

2007 yılı verilerine göre dünyada 8.3 milyon hektar alanda 17 milyon ton dane zeytin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu üretimin %90'ı 8 tipik Akdeniz ülkesinde gerçekleşmiştir. Bu ülkeler sırasıyla İspanya (%30.1), İtalya (%14.8), Yunanistan (%14.5), Türkiye (%8.9), Tunus (%4.7), Suriye (%3.8) ve Fas (%3.7)'tir. Bu ülkeler ekonomik olarak esas zeytin üreticisi devletlerdir. Diğer yandan Güney yarımkürede de 8 kadar ülkede zeytin tarımı yapılmaktadır. Güney Afrika Cumhuriyeti, Arjantin, Şili, Brezilya, Peru, Uruguay ve Avustralya gibi güney ülkelerdeki üretimin payı çok düşüktür (23).

Zeytinyağı, antioksidan maddeler (fenolik bileşikler, tokoferol ve diğer aromatik maddeler) ile birlikte yüksek düzeydeki tekli doymamış yağ asidi (oleik asit), yüksek oksidatif stabiliteye sahip olan ve yalnızca fiziksel (presleme, seperasyon, filtrasyon) yöntemlerle elde edilen doğal bir meyve yağı veya yağlı meyve suyu olarak tanımlanmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle natürel zeytinyağı, ısıl ve kimyasal işlemler içeren rafinasyon yöntemleri ile üretilen diğer yemeklik bitkisel yağlardan çok daha farklı özelliklere sahiptir. Özellikle kalp hastalığı riskini azaltan, Yüksek Yoğunluklu Lipoprotein (High Density Lipoprotein, HDL)'yi yükseltirken Düşük Yoğunluklu Lipoprotein (Low Density Lipoprotein, LDL)'yi düşüren ve bazı kanser türlerine karşı koruyucu etkisinden dolayı fonksiyonel bir gıda olarak kabul edilmiştir (24, 25). Bütün bu etkenler dikkate alınarak, Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration, FDA) tarafından da 1 Kasım 2004 tarihinden itibaren natürel zeytinyağının sağlığa yararlı etkisinin ambalajlara yazılmasına müsaade edilmiştir (26).

İnsan beslenmesi açısından sağlıklı bir yağ kaynağı olarak taşıdığı önem ve üstün duyuşal nitelikleri, naturel zeytinyağına uluslararası ticarete de son derece artan bir talep ile ekonomik bakımdan büyük bir değer kazandırmaktadır. Çağlar boyu Akdeniz insanların beslenmesinde -kısacası Akdeniz Diyeti'nin- tek bitkisel yağ kaynağını oluşturan ve sağlıklı beslenmenin simgesi olan naturel zeytinyağı, bugün artık dünyanın farklı mutfaklarında yer almaktadır (27, 28).

2.2.2. Türkiye'de Mevcut Zeytin Çeşitleri ve Bölgelere Göre Dağılımı

Türkiye'de yoğun olarak Akdeniz ikliminin hâkim olduğu Ege ve Akdeniz kıyılarında yaygın olarak zeytin üretimi, bu bölgelerdeki tarım işletmelerinin ana üretim dallarından birini oluşturmaktadır. 2007 istatistiklerine göre 732.314 hektar olan Türkiye zeytin üretim alanı, toplam tarım alanlarının %2.3'ünü ve bağ-bahçe alanlarının ise %22'sini oluşturmaktadır. Toplam 81 ilin %46'sında (36 il), 843 ilçenin %32'sinde (270 ilçe) zeytin üretimine rastlanmaktadır. Söz konusu illerde 1.098.774 ton üretim yapılmıştır. 2010 yılında 1.415.000 ton üretim yapılırken, 2011 yılında ise 1.750.000 ton üretim tahmini yapılmaktadır (29). Türkiye dane zeytin üretiminin %77.6'sını karşılayan 7 önemli il sırasıyla Aydın (%17.7), İzmir (%13.6), Manisa (%11.3), Muğla (%11.1), Balıkesir (%10.9), Bursa (%18.0) ve Çanakkale (%4.5)'dir. Üretilen dane zeytinin yaklaşık %65-70'i yağlık olarak değerlendirilirken, geriye kalan %30-35'lik kısmı da sofralık olarak değerlendirilmektedir (30).

Türkiye'de bölgesel olarak bakıldığında Ege Bölgesi zeytin dane üretiminin genel olarak % 62.8'ini karşılamakta olup yaygın çeşitler; Ayvalık (Edremit Yağlık), Memecik, Domat, Erkence (İzmir Yağlık), Uşlu, Çakır ve Çillidir. Bu çeşitlerin yanı sıra son yıllarda Marmara bölgesi çeşidi olan Gemlik zeytin çeşidi de Akhisar, Salihli-Manisa, İzmir ve Karacasu-Aydın yörelerinde hızla yaygınlaşmaktadır. Marmara bölgesi Türkiye zeytin dane üretiminin genel olarak %14.2'sini karşılamaktadır. Bölgenin en önemli çeşidi Gemlik olmakla birlikte Edincik Su, Beyaz Yağlık, Çelebi (İzmir), Çizmelik (Tekirdağ), Erdek Yağlık, Eşek Zeytini (Tekirdağ), Karamürsel Su, Samanlı, Şam ve Siyah Salamuralık bölgede yetiştirilen diğer çeşitlerdir. Gemlik çeşidinin %80'i bölgede siyah sofralık olarak değerlendirilmekte olup %20'si yağa işlenmektedir. Akdeniz Bölgesi Türkiye zeytin

dane üretiminin genelde %17.9'unu karşılamaktadır. Bölgenin çeşitleri; Büyük Topak Ulak, Çelebi (Silifke), Küçük Topak Ulak, Elmacık, Halhalı (Hatay), Karamani, Sarı Haşebi, Sarı Ulak, Saurani ve Sayfi'dir. Güneydoğu Anadolu Bölgesi zeytin çeşitliliği bakımından en zengin bölgemiz olmasına karşın, Türkiye dane zeytin üretiminin yaklaşık %4.9'unu karşılamaktadır. Bölgenin en yaygın çeşitleri; Kilis Yağlık, Nizip Yağlık, Halhalı (Derik), Eğriburun (Nizip) ve Kan Çelebi'dir. Ayrıca Belluti, Hursuki, İri Yuvarlak, Eğriburun (Tatayn), Halhalı Çelebi, Hamza Çelebi, Hırhalı Çelebi, Kalembezi, Mavi, melkabazı, Tesbih Çelebi, Yağlık Çelebi, Yağlık Sarı Zeytin, Yuvarlak Çelebi, Yuvarlak Halhalı, Yün Çelebi ve Zoncuk diğer bölge çeşitleridir. Karadeniz Bölgesi için ekonomik anlamda kayda değer bir zeytinyağı üretimi mevcut değildir (31, 32).

Türkiye'de ekonomik açıdan önemli yağlık zeytin çeşitlerinin bölgesel olarak genel dağılımına bakıldığında, ana üretim bölgesi olarak Ege Bölgesi dane zeytin üretiminin %76'sı yağlık olarak değerlendirilirken diğer üretim bölgesi olan Marmara Bölgesi'nde ise danelerin %73'ü sofralık olarak işlenmektedir. Diğer bir ifade ile Türkiye zeytinyağı üretiminin en büyük kısmı Ege Bölgesi'nden gelmektedir. Türkiye açısından dane zeytin üretiminin değerlendirilmesi ifade edilecek olursa – yıllara göre çok az da farklılık içerse de – üretimin %71.30'u yağlık ve %28.70'i ise sofralık olarak değerlendirilmektedir (30).

2.2.3. Dünya ve Türkiye Zeytinyağı Üretimine Genel Bir Bakış

Dünya zeytinyağı üretimine ait (2005/06-2012/13) yılları arasındaki ortalama değerler aşağıdaki tabloda (Tablo 2.2.) verilmiş olup, buna göre söz konusu sezonların ortalaması olarak üretimin en büyük kısmının (%73.6) AB ülkelerinde (İspanya, İtalya, Yunanistan) gerçekleştiği dikkat çekmektedir. Dolayısıyla zeytinyağı arzına AB ülkelerinin hâkim olduğu söylenebilir. Türkiye 2.934,4 milyon ton olan dünya zeytinyağı üretiminden %4.9'luk pay almakta ve dünya sıralamasında 6.sırada yer almaktadır. Dünya üretiminin %44,2'ini başta İspanya, %16.2'sini İtalya, %10.9'unu Yunanistan ve %5.3'ünü Tunus karşılamaktadır (23).

Tablo 2.2. Dünya zeytinyağı üretimi (23)

Ülkeler	Miktar (1000 ton)	%
AB	2161.0	73.6
İspanya	1297.4	44.2
İtalya	476.7	16.2
Yunanistan	319.7	10.9
Fas	105.8	3.6
Suriye	152.0	5.2
Tunus	156.7	5.3
Türkiye (6.sırada)	144.2	4.9
Diğer Ülkeler	217.1	7.4
Dünya Toplamı	2934.4	100.0

Türkiye’de zeytinyağı üretimi, zeytinin karakteristik özelliği olan periyodisiteye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Önemli zeytin üreticisi ülkelere ait periyodisite (bir yıl ürün verme-diğer yıl az/yok verme) katsayıları ise Tablo 2.3’te verilmiştir. Tablo 2.3.’de de görüleceği üzere en yüksek periyodisite katsayısı Türkiye’dedir. Bunun nedeni yetersiz agronomik uygulamalardır. Özellikle son yıllarda üretimde artan bu dalgalanmayı – kontrol edilemeyen iklim faktörleri dışında – bazı agronomik tedbirlerle örneğin, az periyodisite gösteren uygun çeşit kullanımı, uygun ekoloji tercihi, budama-sulama-gübreleme-hastalık, zararlılarla mücadelenin zamanında yapılması gibi uygulamalar ile azaltma imkanları bulunmaktadır (23).

Tablo 2.3. Zeytinyağı üretiminde önem taşıyan periyodisite katsayılarının zeytin üretici ülkelere göre dağılımı (23)

Ülke	Periyodisite katsayısı (%)
Dünya	26.7
AB	23.4
Tunus	49.8
Suriye	36.4
Türkiye	59.7
Fas	40.5

Ülkemizde zeytinyağı, daha ziyade üretimin yoğun olarak yapıldığı başta Ege Bölgesi olmak üzere Marmara ve Akdeniz Bölgelerinde yaygın bir biçimde

tüketilmektedir. Türkiye zeytinyağı tüketimi (2005/06-2012/13), Avrupa Birliği (AB) ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür (Tablo 2.4.) (23). Diğer taraftan Ege Bölgesi'ndeki zeytinyağı tüketimi, diğer bölgelerden ve özellikle de Türkiye genelinden oldukça yüksek seviyede olup, AB ülkeleri seviyesinin yarısı düzeyindedir (kişi başına 5-6 kg/yıl). Ancak, Türkiye genelinde zeytinyağı tüketimine bakıldığında ise tüketimin kişi başına 2 kg/yıl civarında olduğu bilinmektedir. Türkiye'de kişi başına düşen zeytinyağı tüketiminin düşük olmasının en önemli nedeni zeytinyağı fiyatlarının ikame ürünlerin (bitkisel yağlar) fiyatlarından yaklaşık olarak 2.5-3 kat daha yüksek oluşudur. Ürünler arasındaki bu fiyat farkı, özellikle orta ve düşük gelirli nüfusun yağ talebini bitkisel yağlara kaydırmaktadır. Ayrıca, zeytinyağı değerinin tüketici tarafından yeterince anlaşılabilmesi ve genel olarak tüketicinin gelir ve alım gücünün düşük olması gibi nedenlerle talebin doğal olarak ikame ürün olan diğer yağlara kayması da zeytinyağı tüketimini olumsuz etkilemektedir (36).

Tablo 2.4. Dünya zeytinyağı tüketimi (23)

Ülkeler	Miktar (1000 ton)	%
AB	1876.1	64.1
İspanya	549.1	18.8
İtalya	700.9	24.0
Yunanistan	238.5	8.2
Fas	80.0	2.7
Suriye	114.4	3.9
Tunus	36.0	1.2
Türkiye	110.7	3.8
Diğer Ülkeler	709.1	24.7
Dünya Toplamı	2926.3	100.0

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nin hedefinin ise 2005'te 800 g iken, 2012 itibari ile 2 litre olan kişi başı zeytinyağı tüketimini 2015'te 3.5 litreye çıkarmak olduğu bildirilmektedir (34, 35).

2.2.4. Zeytinyağı Çeşitleri ve Kalite Normları

Zeytinyağı kalitesinden söz edildiği zaman çok çeşitli teknik, ekonomik ve ekolojik şartların belirleyici olduğu bilinmektedir. Natürel zeytinyağı kalitesine etki eden

faktörlerin etki derecelerine bakıldığında; zeytinin olgunluk derecesinin %50, zeytin hasat tekniğinin %30, yağ çıkarma sisteminin %15 ve muhafaza şeklinin de %5 kaliteye etki etmekte olduğu bildirilmektedir (37).

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. Çözücü kullanılarak ekstrakte edilen veya reesterifikasyon işlemi ile doğal gliserit yapısı değiştirilmiş yağlar veya diğer yağlarla karışımı bu tanımın dışındadır şeklinde belirtilmektedir. Yine bu tebliğe göre natürel zeytinyağı; zeytin ağacı meyvesinden doğal niteliklerde değişikliğe neden olmayacak bir ısı ortamında, sadece yıkama, dekantasyon, santrifüj ve filtrasyon işlemleri gibi mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen; kendi kategorisindeki ürünlerin fiziksel, kimyasal ve duyuşal özelliklerini taşıyan yağlardır (38).

Diğer bir tanıma göre ise, zeytinyağı; zeytin ağacı (*Olea europea sativa*) meyvesinden doğal özelliklerini değiştirmeyecek bir sıcaklıkta, sadece mekanik veya fiziksel işlemler (presleme, santrifüjleme (2 veya 3 fazlı kontinü sistemler), seçici filtrasyon (perkolasyon) yöntemleri) uygulanarak elde edilen, berrak, yeşilden sarıya değişebilen renkte, kendine özgü tat ve kokuda olan yağlardır (39).

Natürel zeytinyağının değerlendirilmesinde, bu konuda en yetkin organ olan Madrid'teki (İspanya) Uluslararası Zeytinyağı Konseyi (UZK) tarafından kalite ve saflık analizleri olarak iki ana kriter konulmuştur. Revize edilen Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği'nde uygulanacak analizler konusunda UZK normlarına göre bazı farklılıklar göstermekle birlikte temelde aynı unsurları kapsamaktadır.

Natürel zeytinyağında UZK normlarına göre temel kalite analizleri dört adet olup;

- 1.Serbest yağ asitliği (% oleik asit olarak),
- 2.Peroksit sayısı (en çok 20 meq aktif oksijen/ kg yağ),
- 3.270 nm. de Ultraviyole (UV) Işığında Özgül Soğurma ve Delta E,
- 4.Duyusal Özellikler (Panel testleri) olarak sıralanmaktadır.

Bu temel analizler, AB müktesebatında da aynen geçerlidir. Özellikle serbest yağ asitlik değeri, naturel zeytinyağlarının ticari sınıflandırılmasında (naturel sızma, naturel birinci ve naturel ikinci ve lampant olarak) ve fiyatlandırılmasında önem taşımaktadır. Ayrıca, natürel zeytinyağının uluslararası ticaretinde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında duyusal özelliklerinin etkili olacağı UZK yönetmeliğinde açıkça belirtilmektedir. Analitik özellikleri (serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, UV'deki özgül soğurma, yağ asitleri ve sterol bileşenleri gibi) kodekse uygun olan ama duyusal yönden kusurlu veya yetersiz natürel zeytinyağları lampant sınıfına girmekte ve ticari açıdan rafınelik olarak değeriendirilmektedir. Bu açıdan natürel zeytinyağlarının değeriendirilmesinde, duyusal özellikler daima analitik özelliklerden önce gelmektedir (39). Bütün bu faktörlerden dolayı, duyusal testler, Türk Gıda Kodeksi'nin ilgili tebliğine dâhil edilmiştir (40).

Uluslararası Zeytinyağı Kodeksi (UZK) ve Avrupa Birliğı (AB) normları ile uyumlu bu tebliğı göre zeytinyağları kendi arasında 4 ana grup [natürel zeytinyağları (virgin olive oil), rafine zeytinyağı (refined olive oil), riviera (pure olive oil), çeşnili zeytinyağı] olarak sınıflandırılır. Natürel zeytinyağları da kendi içinde 4 alt grup [sızma (extra virgin olive oil), natürel birinci (virgin olive oil), natürel ikinci (ordinary oliveoil), ham zeytinyağı (lampant)] altında piyasaya verilmektedir (38).

Bunların içinde en yüksek kaliteye sahip grup, natürel sızma zeytinyağı (extra virgin olive oil) olup, kokusu ve tadında kusur olmayan, doğrudan tüketime uygun, serbest asitlik derecesi (oleik asit cinsinden) en çok %0.8 olan natürel zeytinyağıdır. Diğer natürel zeytinyağları da doğrudan tüketime uygun olup, serbest asitlik değeri (oleik asit cinsinden) sırasıyla en çok % 2 ve %3.3'dür (38).

Ham zeytinyağları (lampant) ise doğrudan tüketime uygun olmayan, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden %3.3'ün üzerinde olan ya da duyusal ve karakteristik özellikleri bakımından natürel zeytinyağı özelliklerini taşımayan, rafınelasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağlardır (38).

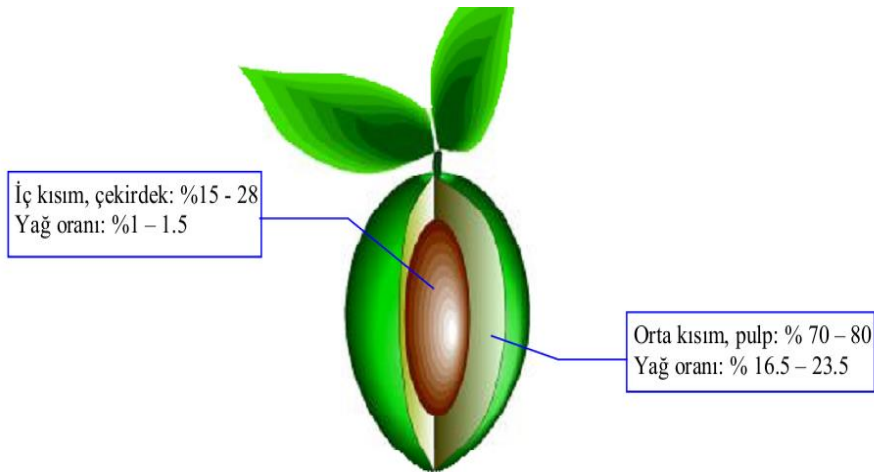
Ham zeytinyağları (lampant), doğal trigliserit yapısında değışikliğıe yol açmayan fiziksel ve kimyasal rafınelasyona tabi tutulmak suretiyle rafine zeytinyağına

(en çok %0.3 serbest yağ asidi içeren) dönüştürülmektedir. Rafine zeytinyağı elde edebilmek için yağlar, asiditenin giderilmesi (nötralizasyon), renginin açılması (ağartma) ve kokusunun giderilmesi (deodorizasyon) olarak bilinen üç değişik türde işleme tabi tutulmaktadır (38).

Rafine zeytinyağına da belli oranda (%10 – 20) natürel zeytinyağı ilave edilerek Riviera tipi zeytinyağı (en çok %1.0 serbest yağ asidi içeren) elde edilmektedir. Kullanılan yağların türü ve karışım oranlarına bağlı olarak bu yağların asitlik dereceleri, renkleri ve organoleptik özellikleri (tat ve aromaları) farklılık gösterir (38).

Diğer taraftan çeşnili zeytinyağı ise, natürel sızma zeytinyağlarına değişik baharat, meyve ve sebzeler veya bunların doğal aroma maddeleri katılarak çeşnilendirilmesi ile elde edilir ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.8 gramdan fazla olmayan bir yağdır (38).

Zeytin meyvesi; %1-2 meyve kabuğu (epikarp), %63-86 meyve eti (mesokarp), %10-30 meyve çekirdeği (endokarp) ve %2-6 çekirdek içinden oluşmaktadır. Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi zeytinde bulunan yağın önemli bir kısmı “mesokarp” kısmında, mevcut suyla “kısmi emülsiyon” halinde bulunur. Zeytin meyvesi yaklaşık %40 oranında su ve %20-35 oranında yağ içermektedir (39).



Şekil 2.2. Zeytin meyvesindeki yağ oranları

Zeytin meyvesinde yer alan lipoprotein karakterindeki komponentlerin varlığı göz önünde bulundurulduğunda; zeytinyağı üretiminde sıvı-katı faz ayrımı işlemini etkileyen faktörlerin yağ verimi üzerindeki önemi daha belirgin hale gelmektedir (39).

2.2.5. Zeytinyağı kalitesi ve verimini etkileyen faktörler

Bu faktörler; çevresel (iklim ve toprak), genetik [zeytin çeşidi (varyete)], agronomik (sulama, gübreleme, budama, yetiştirme teknikleri, zararlılara karşı zirai mücadele yapılıp yapılmadığı), hasat şekli ve hasat zamanı (zeytinin olgunlaşma derecesi), zeytinlerin depolanma şekli ve süresi ve zeytinyağı üretim sistemleri ve işlem parametreleri şeklinde sınıflandırılabilir (39).

2.2.6. Zeytinyağının Bileşimi

Zeytinyağı bileşenleri; majör -sabunlaşan maddeler- (%99) ve minör -sabunlaşmayanlar- (%1) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sabunlaşan maddeler; yağ asitleri [(Oleik Asit (%56 – 83), Linoleik asit (%3,5 – 20), Palmitik asit (%7,5 – 20), Stearik asit (%0,5 – 5,0), Linolenik asit (%< 1,5)] ile gliseritlerden [triolein (OOO), palmitoil-dioleoil-gliserol (POO), dioleoil-linoleoil-gliserol (OOL), palmitoil-oleoil-linoleoil-gliserol (POL), stearoil-dioleoil-gliserol (SOO)] oluşmaktadır (41,42).

Sabunlaşmayanlar ise; 12-150 mg / kg (ppm) α - tokoferol (vitamin E), 18-26 mg / kg (ppm) steroller, 30-500 mg / kg (ppm) fenolik maddeler (trosol ve hidroksitrosol), hidrokarbonlar [(Skualen (13,6- 70,8 ppm), β -karoten (0,3-3,6 ppm)], triterpenik alkoller (siklo-artenol) ve 29 mg/kg (ppm) alifatik alkoller, 40-135 mg / kg (ppm) fosfolipitler, klorofil (1-10 ppm) ve feofitinler (0,2 – 24 ppm) gibi renk vericiler ve 250-500 mg /kg (ppm) aroma maddelerinden oluşmaktadır (41, 42).

Naturel sızma zeytinyağı (Virgin Olive Oil) (VOO) ile diğer yenilebilen yağların en büyük farkı, hidrokarbon içeriğidir (43). Bu hidrokarbonlar arasındaki en önemlisi “**skualen**”dir (44). Skualen, çoklu doymamış bir triterpen olup, zeytinyağının sabunlaşmayan fraksiyonunun %60-75’ini oluşturmaktadır (45).

Ayrıca, sabunlaşmayan grupta bulunan β -karoten de bir triterpenik çoklu doymamış hidrokarbondur ve A vitamininin öncü maddesi olarak önemli bir rol

oyunmaktadır. Likopenle birlikte yağın sarımsı rengini vermektedir. Sterol fraksiyonun analizi, zeytinyağı türlerinin sınıflandırılmasına yardımcı olduğu için önemlidir. Natürel sızma zeytinyağında (Virgin Olive Oil-VOO) ise temel sterol β -stosterol olup, sterollerin %95'ini oluşturmaktadır. Diğer taraftan VOO, α -, β -, γ - ve Δ -tokoferol içermesine rağmen, toplam tokoferollerin %85'inden fazlasını α -tokoferol oluşturmaktadır (46).

Fenolikler bileşikler, VOO'nun polar kısmını oluşturan maddelerdir ve VOO'nun üstün termal stabilitesinin temelini oluşturmaktadır (47-49). Bu maddeler, hem zeytinyağının karakteristik aroma ve tadına katkıda bulunurlar, hem de otooksidasyonu önleyerek oksidatif acılaşmaya karşı zeytinyağını korumada yardımcı olurlar (50). Ayrıca bu bileşikler, VOO'da bulunan potansiyel antioksidanlardır. Bunlardan oleuropein ve derivatifleri olan trozol ve hidroksitrozol'un, LDL'nin in-vitro oksidasyonuna karşı E vitaminine eşdeğer düzeyde koruyucu rolü olduğu bildirilmektedir (24). Aşağıdaki tabloda (Tablo 2.5.) natürel sızma zeytinyağı (VOO)'nın minör bileşenleri (sabunlaşmayan) verilmiştir (51).

Tablo 2.5. Natürel Sızma Zeytinyağı (VOO)'nın Minör Bileşenleri (51)

Alt fraksiyon	Bileşen	Miktar (mg/kg)
Sabunlaşmayan Hidrokarbonlar	Skualen	200-7500
	β -Karoten	0.3-0.7
	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	İz miktar
Steroller	β -Sitosterol	1800-2600
	Kampestrol	<% 4.0 toplam sterol
	Δ 7-Stigmasterol	<% 0.5 toplam sterol
	Brassikasterol	<% 0.1 toplam sterol
Terpenik dialkoller	Eritrodiol + uvaol	6-10 + 18
Tokoferoller	α -Tokoferol	60-200
	β + γ -Tokoferol	% 3.0 toplam tokoferol
	Δ -Tokoferol	<% 2 toplam tokoferol
Fenolik bileşenler	Trozol	
	Hidroksitrozol	
	Kafeik asit	50-800 (toplam fenol)
	Oleuropein	
Diğerleri	Aroma bileşenleri	İz miktar

2.2.7. Zeytinyağı Üretim Aşamaları

Hasat

Hem sofralık zeytinde, hem de zeytinyağı üretiminde en iyi hasat metodunun elle toplama olduğu yapılan birçok araştırma sonucu bilimsel olarak kanıtlanmıştır. Özellikle bazı bölgelerimizde halen kullanılmakta olan, milattan önceki dönemden günümüze kadar gelmiş “sırıkla silkme” hasat yöntemi, zeytin meyvesine ve de ağacına büyük ölçüde zarar verdiği için kesinlikle kullanılmaması gereken bir yöntemdir. Elle toplama yapılmıyorsa yine zeytine en az zarar veren metotlardan elle sıyırma, tarak ile sıyırma ve mekanik yöntemler tercih edilmelidir. Hasat öncesi ağaç altına serilen, çeşitli maddelerden yapılan sergiler zeytinin daha az zarar görmesini ve de daha kolay toplanmasını sağlamaktadır. İşçilik maliyetlerinin yüksek olması nedeni ile özellikle yağlık olarak değerlendirilecek zeytinlerde bu durum sürekli göz ardı edilmektedir. Ayrıca maliyet yönünden kalitesi düşük zeytinler yağlık olarak ayrılmakta, buna ek olarak ucuz işçilikle yapılan sıırıkla silkme hasadı ve uygun olmayan şartlarda depolama eklenmekte ve haliyle yağ kalitesi oldukça düşmektedir (52).

Meyvenin yağ miktarı, olgunluk derecesi ilerledikçe artar ve ağaç üzerinde yeşil renkte meyve kalmayınca en yüksek seviyeye ulaşır. Bu dönemden sonra meyvenin toplam yağ miktarı çok fazla değişmez, fakat meyve suyunda azalma meydana gelir (52).

Hasat zamanı, maksimum yağ kalitesi ve maksimum randımına ulaşılan devrede yapılmalıdır. Zeytin hasadı, doğal dökülmenin şiddetli olduğu devreden önce tamamlanmalıdır. Meyvenin organoleptik özellikleri, hasat geciktikçe bozulmakta ve bu zeytinlerden istenmeyen özellikte yağlar elde edilmektedir. Eğer erken hasat edilirse düşük yağ randımanlı, düşük asitli, yeşilimsi renkte, meyvemsi tatta aromatik yağ elde edilir (52).

Özellikle dip zeytini diye tabir edilen erken olgunlaşıp yere dökülen zeytinlerin yağ kalitesi oldukça düşüktür. İtalya’da hem iklim şartlarından (don tehlikesi) etkilenmemek, hem de dip zeytini ile yağ kalitesinin düşmesi istenmediği için erken hasat tercih edilmektedir. Ülkemizde ise hasat zamanı, bölgelere göre

farklılık göstermekle birlikte genel olarak zeytinlerin olgunlaştığı dönem olan kasım ayı ortasından başlayıp, ocak ayı sonuna kadar sürmektedir (52).

Hasattan sonra yığınlar halinde ve çuvallar içinde bekletilen zeytinlerin bileşimindeki yağ, bekleme süresi ve muhafaza şartlarına bağlı olarak çeşitli faktörlerin tesiri ile bozulmakta ve yemeklik yağ özelliğini kaybetmektedir (52).

Zeytin danesi bileşiminde mevcut olan lipaz enzimi, bekleme sırasında serbest yağ asitleri artışına sebep olmaktadır. Bir diğer unsur da zeytin yığınlarında istediği gelişme ortamını bulan küf, maya ve bakteriler [gram negatif (-)] yağı parçalayarak serbest yağ asidini yükseltmektedir (52).

Zeytinlerin depolanmasında en önemli husus, zeytinlerin hava almasını ve ezilmemesini sağlamaktır. Isınma ve fermentasyonu engelleyen plastik kasalar veya seleler içinde, yerden 10-15 cm yükseklikte paletler üzerinde hava sirkülasyonu olan bir yerde depolanmalıdır. Zeytinler asla naylon çuvallar içinde taşınıp bekletilmemelidir. Mümkün olduğu kadar zeytin yığınlarının yüksekliği, altta kalan zeytinleri ezmeyecek seviyede ayarlanmalıdır. Ayrıca zeytinlerin, dış ortam sıcaklığından da olumsuz etkilenmemesi için uygun bir yerde depolanmalıdır. Diğer taraftan zeytinler, mümkünse hasattan sonra hiç bekletmeden veya mümkün olan en kısa zamanda işlenmelidir. Zorunlu olarak bekletilecek ise de bu süre zeytinin durumuna göre 2-4 günü geçmemelidir (52).

Ön işlemler

a. Yaprakların uzaklaştırılması – yıkama: Hasat türüne bağlı olarak zeytinler ile birlikte istenmeyen bazı yabancı maddeler taşınır. Bu maddeler; taş, toz, toprak, yaprak, çeşitli otlar, dal parçaları ve ilaç kalıntılarıdır. İklim koşullarına ve zeytin toplama yöntemine bağlı olarak yabancı madde miktarının %15 değerine kadar ulaştığı bilinmektedir. Bu yabancı maddelerin mutlak suretle presleme işlemi öncesi temizlenmesi gerekmektedir. Aksi takdirde fiziksel ve kimyasal etkenler yağın kalitesine olumsuz etki ederek yağın tadını ve kokusunu bozmakla birlikte raf ömrünü de kısaltmaktadır. Bunun yanı sıra sürekli sistemde kullanılan kırıcı, dekantör ve seperatör gibi yüksek devirle dönen ekipmanların güvenliği için zeytinlerin yıkanması önemlidir (39, 52).

Zeytinin fazla miktarda yaprak içermesi, özellikle metal kırıcıların kullanılması durumunda; yağın yeşil renginin artmasına, duyuşal açıdan da istenmeyen sonuçların oluşmasına neden olmaktadır (39, 52).

Di Giovacchini ve diğeri (2002) tarafından yapılan bir çalışmada; zeytinin yaprakla beraber işlenmesinin yağın toplam fenolik madde içeriği ve oksidatif stabilitesi üzerinde etkili olmadığı belirtilmektedir (224).

b. Zeytinlerin kırılması: Ezme işleminde; mesokarp kısmında yer alan hücre çeperlerinin fiziksel yolla hasara uğratılması ve böylelikle mikromoleküller yapıdaki yağ zerreciklerinin birleşerek; katı-sıvı faz ayrımına daha uygun ve akışkan bir form kazanmalarının sağlanması amacıyla uygulanmaktadır (39,52).

Bu amaçla; klasik ve kesikli sistemlerde granitten yapılmış taş değirmenler, sürekli sistemlerde ise otomasyona elverişlilikleri nedeniyle metal kırıcılar kullanılmaktadır (39,52).

Zeytinlerin kırılması sırasında oluşan kinetik enerji sonucu zeytin hamurunun sıcaklığı; taş değirmenler kullanıldığında 4-5°C, metal kırıcılar kullanıldığında 13-15°C artmaktadır. Zeytinlerin kırılmasında kullanılan sistemler; serbest yağ asidi, peroksit sayısı, UV absorbans değeri ve duyuşal özellikler gibi yağın kalitatif özelliklerini etkilememektedir (39,52).

Ancak metal kırıcıların kullanılması; yağın toplam fenolik madde içeriğini yükseltmekte, buna bağlı olarak yağın oksidatif stabilitesini de arttırmaktadır (39,52).

c. Zeytin hamurunun yoğurulması (malaksasyon): Bu işlemin amacı; zeytin hamurunun homojenleştirilmesi ve yağ globüllerinin birleşerek elde edilen hamurun bir sonraki sıvı-katı faz ayrımı işlemine hazırlanmasıdır (39,52).

Malaksasyon kademesinde; yağ damlacıklarının devamlı bir faz oluşturacak şekilde birleşerek büyük damlalar oluşturması ve yağ-su emülsiyonunu kırarak yağın serbest hale gelmesi sağlanır. Örneğin; kırma-ezme işleminden sonra yağ damlacıklarının %45'i 30µ'dan büyük iken, yoğurma işleminden sonra bu oran %80'e yükselmektedir. Yoğurma işleminin etkinliği; zeytin hamurunun reolojik özelliklerine ve işlem koşullarına (sıcaklık -süre) bağlıdır (39,52).

Taş değirmenler kullanıldığında optimum yoğurma koşulları; 20-25°C, 10-20 dak., metal kırıcılar kullanıldığında en fazla 90 dak. olmalıdır. Yoğurma süresi ile toplam polifenol miktarı ters orantılıdır. Bir başka deyişle yoğurma süresi uzaması ile toplam polifenol miktarı azalmaktadır (39,52).

Yoğurma sıcaklığının 50-60°C değerinden yüksek olması vaksların, alifatik alkollerin ve triterpen di-alkollerin yağdaki çözünürlüğünü arttırmakta, bunun sonucunda da standart dışı zeytinyağı üretimi söz konusu olmaktadır. Bu değerler, natürel zeytinyağını pirina yağından ve rafine yağdan ayıran özelliklerdir (39,52).

Diğer taraftan yoğurucuların üstü kapalı olarak dizayn edilmesi ve azot gazı altında yoğurma işleminin gerçekleştirilmesi, oksidasyonun engellenmesi için önerilen bir yöntemdir (39,52).

Sıvı fazın (yağ ve karasu) katı fazdan ekstraksiyonu (uzaklaştırılması)

Zeytin hamurundan sıvı fazı oluşturan yağ ve karasu karışımının ekstraksiyonunda presleme, santrifüj ya da seçici filtrasyon (perkolasyon) olarak adlandırılan sistemler kullanılmaktadır (39,52).

Yağ ve kara suyun ayrılması

Değişik sistemlerle elde edilen yağ-karasu karışımındaki karasuyun, zeytinyağı üretiminde son işlem basamağı olan ayırma işlemi ile yağdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla dekantasyonla ayırma yöntemleri kullanılmaktadır (39,52).

2.2.8. Zeytinyağı üretiminde kullanılan sistemler

Zeytinden yağ elde etmek için M.Ö. 3000-4000 yıllarından günümüze kadar birçok metot kullanılmıştır. Bilinen en eski zeytinyağı üretim metodu, bir tokmak yardımı ile küresel ya da konik biçimli taş havanlarda zeytinlerin ezildiği yöntemdir. Daha sonraki dönemde ezme işlemi için taş değirmenler kullanılmıştır. Buharın icadı ile 19. yüzyıl sonlarında zeytinyağı yeni bir döneme girmiş ve hidrolik presler kullanılmaya başlamıştır. Hidrolik preslerin yerini 1950'li yılların başlarında yağ

hamurdan ayıran yatay ve dikey santrifujlerin kullanıldığı kontinü sistemler almaya başlamıştır (39,52).

Zeytinyağı üretiminde zeytinlerin sıkılması işlemi, geleneksel ya da klasik sistem olarak adlandırılan hidrolik presler (sulu sistem) ve süper presler (kuru sistem) ile modern sistem olarak adlandırılan santrifüjlü preslerde (kontinü sistem) yapılmaktadır. Üretimde kullanılan zeytinin cinsine bağlı olarak değişmekle birlikte kontinü sistemlerle üretim yapan yağ tesisleri, diğer sistemlerle (hidrolik veya süper preslerle) üretim yapan yağ tesislerine göre daha fazla verim ve daha kaliteli yağ elde etmektedirler (39,52).

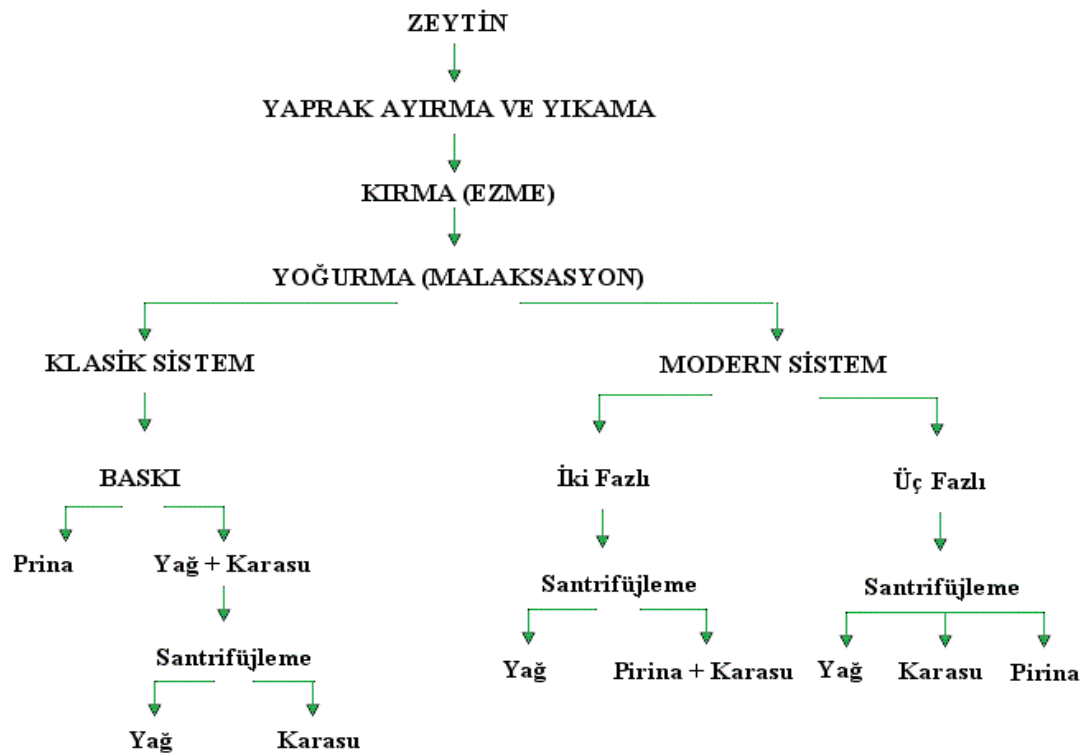
Zeytinyağı üretim sürecinde zeytinin sıkılması sonucunda elde edilen yağın dışında geriye katı faz (prina) ve karasu kalmaktadır. Zeytinyağı üretimi esnasında elde edilen prinada, yağın sıkılması esnasında kullanılan sisteme göre değişen oranda yağ kalmakta olup, prinanın işlenmesinden elde edilen yağa da “*prina yağı*” adı verilmektedir. Bu yağ kalitesine göre iyi kalitede ise rafine edildikten sonra tüketime sunulabilmekte, düşük kaliteli ise sanayi amaçlı olarak sabun vb. yapımında kullanılmaktadır. 2010/35 no’lu “*Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği*” ne göre prina yağı hiçbir koşulda zeytinyağı olarak adlandırılmamaktadır (38).

Klasik Sistemler

Klasik presleme yöntemi; ön işlemlerden geçirilerek yeterli kıvama getirilen zeytin hamuruna pres yardımıyla baskı uygulanması esasına dayanmaktadır. Böylece sıvı fazı oluşturan yağ ve karasu katı fazdan ayrılmaktadır. Yağ ve karasu; yoğunluk farkı esasına dayalı santrifuj ya da dekantasyon yöntemlerinin kullanılması ile birbirinden ayrılır. Bu sistemler; mengenerler ve presleme (süper presler hidrolik presler)’dir. Şekil 2.3.’de zeytinyağı üretim akım şeması verilmiştir (39, 52).

Tek baskılamalı diye bilinen sistemde, hamur sıkım işlemi sadece bir kez uygulanır. Kuru sistemde yağ üretimi süper preslerle yapılmaktadır. Hamurun preslenmesinde su katılmadığından hamur içerisindeki yağın maksimum seviyede alınabilmesi için yüksek basınçlara ihtiyaç duyulur. Kuru sistem ile elde edilen yağın kalitesi, sıcak su katılmadığından oldukça yüksektir (39,52).

Diğer bir presleme ise çok baskılamalı diye bilinmekte olup, zeytin hamurundan bir miktar daha fazla yağ elde edebilmek için uygulanmaktadır. Birinci presleme (kuru sistem) sonrası hamura 90 °C sıcak su katılarak tekrar yoğrularak sıkım işlemi yapılmaktadır. Sonuç olarak daha fazla yağ elde edilirken, diğer yandan yağda oksidatif tepkimeler, ortam sıcaklık artışına bağlı olarak daha süratli oluşmaktadır. Bu da elde edilen yağın kalitesinde büyük kayıplara neden olmaktadır (39,52).



Şekil 2.3. Zeytinyağı Üretim Akış Şeması

Modern Sistemler

a. Santrifüjleme: Santrifüj işleminin ilkesi; zeytin hamurundaki sıvı fazın (yağ ve karasu) katı fazdan yüksek hızla dönen santrifüjler -dekantörler yardımıyla alınması esasına dayanır. Ürün ve atıkların çıkışına göre iki faz veya üç faz olarak adlandırılır. İki fazlı sistemlerde yağ ve nemli prina çıkışı olurken, üç fazlı sistemlerde ise yağ, prina ve karasu olarak üç farklı çıktı olmaktadır (39, 52).

İki ve üç fazlı sistemler arasında yağın serbest yağ asidi içeriği, peroksit sayısı, UV absorbans değeri ve duyu özellikleri açısından önemli düzeyde farklılık

yoktur. Seyreltme suyunun daha az kullanıldığı iki fazlı sistemlerden elde edilen yağın toplam polifenol içeriği ve buna bağlı olarak oksidatif stabilitesi daha yüksektir (39, 52).

b. Seçici filtrasyon (Sinolea: Perkolasyon): Bu yöntem, zeytin hamurunun içerisine daldırılan çelik plaka yüzeyinin, sıvı fazlar arasındaki (yağ ve karasu) yüzey gerilimi farkı nedeniyle yağ fazıyla kaplanması esasına dayanmaktadır. Yağın gerilim katsayısı, suyunkinden daha düşük olduğu için metal yüzeylere tutunma kuvveti sudan yüksektir. Bu ilkeden hareketle zeytin hamuru içine paslanmaz çelikten yapılan bir plaka daldırıldığında plaka yüzeyi yağ ile kaplanmaktadır (39, 52).

Sinolea sisteminde 300-350 kg zeytin hamuru alabilen paslanmaz çelikten yapılmış bir silindire, yüzey alanı 1.18 m² olan 5120 adet plakadan oluşan bir ızgara daldırılmaktadır. Zeytin hamuru içindeki ızgara 7.5 devir/dk. sürekli dönerek hamurun plaka yüzeylerine doğru hareket etmesini sağlar. Bu yöntem sonucunda yağlı ve nemli prina ile yağ-karasu karışımından oluşan sıvı faz elde edilmektedir. Plakalar hamura dalıp çıktığında yağ ile kaplanmakta ve tekrar dalarken üzerindeki yağ sıyırma plakaları ile sıyırılarak alınmaktadır (39, 52).

c. Perkolasyon ve Santrifüjleme sistemlerinin kombinasyonu: Perkolasyon sisteminde yağ verimi çok düşük olup, prinada kalan yağ oranı yüksektir (%8-12). Bu nedenle perkolasyon yöntemi genel olarak santrifüjleme sistemiyle beraber kullanılmaktadır (39, 52).

2.2.9. Zeytinyağı ve Sağlık

Sağlık sorunlarından önemli bir bölümü, besin maddeleri ve beslenmeye bağlanmaktadır. Burada asıl etken olarak, besinlerin doğallıktan uzaklaşması, verimi ve görünümü artırmaya yönelik gelişmeler gösterilmektedir. Doğal olarak bilinçsiz ve yanlış beslenme de sağlık sorunlarından sorumlu tutulmaktadır (53).

Beslenmeye bağlı sağlık sorunları üzerinde yapılan araştırmalar dikkatleri değişik bölge ve ülkelerdeki beslenme alışkanlıklarına çekmiş ve Akdeniz diyeti gibi bazı tanımlamalara yol açmıştır. Akdeniz diyeti tanımı, Akdeniz kuşağındaki

insanların sağlıklı ortalama ömrünün daha fazla olmasının nedenleri üzerinde yapılan çalışmalarda, bunun beslenme alışkanlıklarından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmış ve ortaya çıkmıştır. Bu kuşakta yaşayan insanların, meyve-sebze, deniz ürünleri ve en önemlisi zeytinyağı başta olmak üzere zeytin ürünlerinin baskın olduğu beslenme alışkanlığına sahip olmalarının daha sağlıklı olmalarına neden olduğu belirtilmektedir (54).

Son yıllarda Akdeniz diyeti ile sağlıklı yaşam arasındaki ilişkiler detaylı olarak araştırılmaktadır. Bugüne kadar yapılan klinik ve epidemiyolojik çalışmalardan elde edilen veriler, Akdeniz diyetlerinde önemli bir yere sahip zeytinyağı ve zeytin ürünlerinin koroner kalp hastalığı riskini azaltıcı, bazı kanser türlerini engelleyici, hipolipidemik, antidiyabetik ve antimikrobiyal etkiler gösterdiği belirlenmiştir (55).

Zeytinyağı, Akdeniz bölgesinde (İspanya, İtalya, Türkiye ve Yunanistan gibi ülkelerde) çok önemli bir besindir ve Akdeniz Diyeti'nin temel bileşenidir. İçerdiği yağ asitleri (özellikle yüksek oranda tekli doymamış yağ asitlerinden oleik asit) ve antioksidanlar nedeniyle oldukça faydalı bir besindir. Bu besinin sağlığa faydaları, tüm Dünya'da talebini artırmıştır (56).

Zeytinyağının bir bileşeni olan tekli doymamış yağ asidi (Monounsaturated Fatty Acid-MUFA)'nin ve Akdeniz diyetinin kardiyovasküler hastalık, obezite, metabolik sendrom, tip 2 diyabet ve hipertansiyon riskini azalttığı ve zeytinyağın; lipit profili, kan basıncı, postprandiyal hiperlipidemi, endotel disfonksiyon, oksidatif stres ve antitrombik profil gibi kardiyovasküler risk faktörlerini düzelttiği gösterilmiştir. Bu faydalı etkilerin, zeytinyağın minör bileşenlerinden ileri geldiği bildirilmektedir. Yapılan çalışmalarda, zeytinyağındaki fenolik bileşiklerin antioksidan ve antiinflamatuvar özellik gösterdiği, lipit peroksidasyonunu önlediği, lipit profilini istenen yönde değiştirdiği, endotel fonksiyonu düzelttiği ve antitrombik özellik gösterdiği tespit edilmiştir (57).

Ayrıca, Akdeniz kohort gözlemsel çalışmalarında diyetle alınan MUFA'nın yaşa bağlı bilişsel azalmaya ve Alzheimer hastalığına karşı koruyucu olabileceği ileri sürülmektedir. Diğer taraftan, yapılan son çalışmalar, zeytinyağından zengin Akdeniz

diyetinin sağlıklı yaşlanma ve artan yaşam süresi ile ilişkili olduğunu desteklemektedir (57).

Bunlara ilaveten, İspanya, Yunanistan ve İtalya gibi Akdeniz ülkelerinde zeytinyağı, diyetle alınan yağlar içerisinde çok önemli bir yere sahiptir ve kuzey Avrupa ülkeleri ile karşılaştırıldığında bu ülkelerde kanser insidansının daha düşük olduğu belirtilmektedir. Deneysel ve insan hücre çalışmaları, zeytinyağının kanser üzerindeki potansiyel koruyucu etkisi ile ilgili yeni kanıtlar sağlamaktadır. Ayrıca, vaka kontrol ve kohort çalışma sonuçları, zeytinyağındaki en önemli bileşen olan MUFA'nın başlıca meme, koleraktal ve prostat kanseri riskindeki azalma ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi (US FDA) tarafından, zeytinyağının MUFA içermesinden ve zeytinyağı tüketiminin koroner kalp hastalıkları (KKH) üzerine olumlu etkisinden dolayı zeytinyağı üzerine bunun bir sağlık beyanı şeklinde yazılmasına Kasım 2004'te izin verilmiştir (57).

Akdeniz diyetinin sağlık etkilerini destekleyen çalışmalarda; farklı populasyonlarda diyet müdahalelerinin kanıtlanan etkileri şunlardır:

- 1.Lipit profili üzerine faydalı etkiler (doymuş yağ asitleri ile karşılaştırıldığında düşük LDL, yüksek HDL/toplam kolesterol oranı) (55, 58-60).
- 2.LDL oksidasyonunda azalma (55,61).
- 3.Normal ve tip 2 diyabetli bireylerde glikoz metabolizmasında düzelme (doymuş yağ asidi ile MUFA'nın yer değişimi sonucunda düşük insülin gereksinimi, düşük plazma glikoz konsantrasyonları) (62-65).
- 4.Kan basıncı kontrolünde düzelme (55, 66, 67).
- 5.Endotelial fonksiyonda düzelme (61, 69).
- 6.Doymuş yağ asitlerinden zengin diyetlerle karşılaştırıldığında, farklı trombojenik faktörlerin etkilenmesiyle düşük protrombik ortam oluşumu (trombojenik faktörler; platelet agregasyonunun azalması, tromboksan B₂ oluşumunun azalması, von willebrand faktör (vWf) inhibitörü plazmonojen aktivatör inhibitör- 1 (PAI-1), faktör VII ve faktör XII 'nin azalması) (68,70,71).

Diyet müdahalelerinin, izlem ve *in vitro* çalışmalar ile ileri sürülen etkileri ise şunlardır:

1. Obezite üzerinde olumlu etkiler (70, 73-75).
2. Diğer diyetler ile karşılaştırıldığında hem açlık, hem de toklukta nükleer faktör kapa B (NF- κ B) aktivasyonunda azalma (76, 77).
3. Yaşa bağlı bilişsel bozukluk ve Alzheimer hastalığı riskinde azalma (78, 79).

Yapılan çalışmalardaki kanıtlar, zeytinyağının minör bileşenlerinin yüksek biyoaktivitesi olduğu ve bu bileşenlerin sağlığa yararlı özellikleri üzerinde toplanmaktadır. Bu minör bileşenler, sabunlaşamayan (apolar) ve çözünür (polar) kısım olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fenolik bileşikler de bu polar kısımda bulunmaktadır (80). Natürel sızma zeytinyağının fenolik bileşiklerinin biyoyararlılığı ise tüketim miktarına göre değişmektedir (58). Deneysel çalışmalarda, zeytinyağının bu minör bileşenlerinin (hem apolar, hem de polar), antiinflamatuvar, antioksidan, antiaritmik ve vazodilatör etkileri de içeren geniş bir spektrumda biyoaktif özellikleri olduğu tespit edilmiştir (81).

EUROLIVE çalışmasında ise natürel sızma zeytinyağı (Virgin Olive Oil-VOO)'daki fenolik bileşenlerin kardiyovasküler risk faktörü düzeylerini MUFA'dan daha çok düşürdüğü gösterilmiştir. Bu çalışmada, farklı fenolik içeriğe sahip zeytinyağları verilmiştir. Tüm zeytinyağlarının da serum triaçilgliserolü düşürdüğü, yüksek dansiteli lipoprotein (HDL) kolesterolü yükselttiği ve okside glutasyon oranını düşürdüğü görülmüştür. Diğer taraftan HDL kolesteroldeki artışın ve lipit peroksidasyonundaki azalışın doza bağlı olarak VOO'daki fenolik içerikle ilişkili olduğu tespit edilmiştir (58).

Son yıllarda VOO polifenollerinin antiinflamatuvar ve damar koruyucu özellikleri çok yoğun olarak çalışılmıştır. Yapılan dört klinik çalışmadan (82-85) üçünde VOO'daki fenolik içerik ile tromboksan B₂'de düşüş bildirilmiştir (82-84). Diğer taraftan VOO'daki fenolik bileşenlerin, hücre adhezyon molekülleri üzerindeki etkileri çelişkilidir. Koroner kalp hastalarında yapılan 3 haftalık çalışmada (86), düşük ve yüksek miktarda fenolik bileşen içeren VOO tüketimi ile inflamatuvar

markerler azalırken, plazma VCAM-1 ve ICAM-1 konsantrasyonlarında herhangi bir deęişiklik tespit edilmemiştir. Bir dięer çalıřmada ise VOO ile rafine zeytinyaęı (Olive Oil-OO) alımı sonrası hücre adhezyon moleküllerinde azalma rapor edilmiřtir (87). Ayrıca dūřuk ve yūkssek fenol içeren VOO tūketimi sonrasında oksidatif stresteki azalma ve nitrik oksit metabolitlerinde artıř meydana gelmiř ve bunun sonucu da post iskemik hiperemiada dūzelme rapor edilmiřtir (88).

Gittikçe artan kanıtlar; zeytinyağının, normotensif (89, 90) ve hipertansif (91) bireylerde sistolik ve diastolik kan basıncını dūřurdūęunū gōstermektedir. Yapılan son bir çalışmada, hipertansiyon teşhisi konulmayan bireylerde de bu sonuç doğrulanmıştır. Sonuç olarak, Akdeniz diyeti arteriyel kan basıncı ile ters ilişkilidir. Hatta başlı başına zeytinyağı tūketiminin hem sistolik, hem de diastolik kan basıncı ile ters ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır (92). Zeytinyağının kan basıncı üzerindeki bu modifikasyonunun, hücre membranının yaę asit içeriğini değiştirerek membran işlevini etkilemesinden dolayı olduğu dūřünölmektedir (91,94).

Yapılan birçok çalışma, zeytinyağının sağlık üzerindeki olumlu etkilerini yalnızca oleik asit içeriği ile tamamen açıklanamadığını gōstermektedir. Çalışmalardan elde edilen bu sonuç, uygulanan değişik tekli doymamış yaę asitlerinden zengin diyetlerin karşılaştırılması ile test edilmiştir. Bunun için en yaygın olarak kullanılanlar, VOO ve yūkssek oleik asit içeren ayçiçeği yağı (High Oleic Acid Sunflower Oil-HOSO)'dır (94).

Hipertansif hastalarda yapılan bir çalışmada, VOO'nun tersine, HOSO kan basıncını dūřürmemiřtir (91). İnsanlar üzerinde yapılan daha ileri araştırmalarda, bu farklı etkinin, hipertansif hastalarda hücre membranının içeriği ve fonksiyonu ile ilişkili olduğu ortaya çıkmıştır (91, 96). Bunlara ilave olarak, zeytinyağı ile beslenen ratlardan izole edilen dūřuk dansiteli lipoprotein (LDL), *in vitro* şartlarda, trioleinle beslenen ratlardan izole edilen LDL'ye gōre oksidasyona daha fazla dirençli olduğu bildirilmektedir (97). Nicolaiew ve diğerleri (100), tarafından yapılan bir çalışma ile oleik asitle zenginleştirilmiş farklı yağların, LDL oksidasyonu üzerine farklı etkisi, 10 normolipidemik bireye VOO ve yūkssek oleik asit içeren ayçiçeği yağı (High Oleic Acid Sunflower Oil) (HOSO) tūkettirilerek doğrulanmıştır. Bu veriler, koroner arter hastalıklarına (KAH) karşı zeytinyağının koruyucu etkisinin yalnızca oleik

asitten ileri gelmediği, ayrıca diğer bileşenlerinin de bu etkilere katkıda bulunduğu fikrini desteklemektedir.

Bellido ve diğerlerinin (76), 8 sağlıklı erkekte yaptığı randomize, çapraz, postprandiyal çalışmada, zeytinyağı, margarinli ve cevizli yemeklerin tüketimi sonucunda, zeytinyağı ve cevizli yemeklerle NF κ B'nin aktivitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Vincent-Baudry ve diğerlerinin (59), 169 sağlıklı erkek ve kadında randomize yaptığı çalışmada ise VOO'dan zengin Akdeniz diyeti ile düşük yağlı diyetin LDL kolesterol ve trigliseritler üzerine etkisi karşılaştırılmıştır. Sonuçta, VOO'dan zengin Akdeniz diyeti ile LDL kolesterol ve trigliseritlerin azaldığı görülmüştür. Yine hem sağlıklı, hem de hiperkolesterollü bireylerde yapılan son çalışmalarda, VOO'nun antihipertansif etkisine ilaveten HDL / toplam kolestrol (TC) oranını artırdığı ve toplam kolesterol ve LDL kolesterolü azalttığı bildirilmektedir (55, 59, 60).

Diğer taraftan doymuş yağ asidi (SFA)'nden zengin diyetin vasküler reaktiviteyi bozduğu, VOO tüketiminin ise endotel fonksiyonu koruduğu tespit edilmiştir (69). Ayrıca yapılan çalışmalarda, VOO tüketiminin LDL'nin oksidasyona hassasiyetini azalttığı ve oksidatif damar hasarını düzelttiği (55, 68), kan basıncı kontrolünü düzelttiği (66, 67) ve hemostazda istenen yönde değişimi sağladığı (68, 70, 71) belirtilmektedir. Bu etkilerin çoğunun nükleer faktör kapa B (NF κ B) gibi hücre yüzeyindeki reseptörlerin artışı (upregülasyon) ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Fareler üzerinde yapılan bir çalışmada ise farelerde VOO, triolein ve oleik asitin benzer kan basıncı düşürücü etki gösterirken, oleik asitin analogları olan stearik asit ve elaidik asit aynı etkiyi göstermemiştir. Stearik ve oleik asit, 18 C'ludur. Aralarındaki fark stearik asidin doymuş, oleik asidin ise doymamış olup, 2 tane daha az hidrojeni olmamasıdır. Elaidik asit ise oleik asitin trans formudur (101).

Ayrıca, VOO'nun triterpenoid bileşikleri, insanda düz damar kaslarında prostasiklin sentezini artırarak antiinflamatuvar etki göstermektedir (102). Örneğin bir triterpen olan zeytinyağındaki skualenin, ateroskleroz oluşturulmuş hayvan modellerinde antiinflamatuvar etki gösterdiği bildirilmektedir (103). Buna ilaveten, bir

trozol esteri olan VOO'nun oleokantal fenolik bileşeni, Siklooksijenaz-1 (COX-1) ve Siklooksijenaz-2 (COX-2) enzimlerini inhibe ederek kuvvetli bir antiinflamatuvar aktivite göstermektedir (104).

İnsandaki kanserlerin yaklaşık %80'inin (özellikle meme, over, prostat, kolorektal, üst sindirim ve solunum yolu kanserleri) sağlıklı olmayan yaşam tarzı ile ilişkili olduğu bildirilmektedir. Epidemiyolojik çalışmalarda, geleneksel Akdeniz diyetini uygulayan İspanya, Yunanistan ve İtalya gibi ülkelerdeki populasyonlarda zeytinyağının temel yağ olduğu ve bu ülkelerde kanser insidansının, Kuzey Avrupa, Kuzey Amerika ve Avustralya'ya göre daha düşük olduğu gösterilmiştir (105-107). Analitik çalışmalarda da birbiri ile çelişen sonuçlar elde edilmesine rağmen, genellikle çoğu vaka kontrol ve kohort çalışmalarında, oleik asit ve zeytinyağı ile başlıca meme, kolorektal ve prostat kanser riskindeki azalmanın ilişkili olduğu gösterilmiştir. Ayrıca toplam yağ, linoleik asit ve SFA artışı ile kanser riskindeki artışın ilişkili olduğu belirtilmektedir (108). 2003 yılına kadar yapılan gözlem çalışmalarının meta analizinde, MUFA'nın meme kanseri riski ile ilişkisinin olmadığı bulunmuştur (109). Buna rağmen, insan hücre çalışmaları ve deneysel model çalışmalarında, VOO'nun kanser üzerine potansiyel koruyucu etkisi olduğu ileri sürülmektedir. Bu yüzden zeytinyağının, kanser oluşumunun başlangıcı, teşviki ve ilerlemesi üzerine olumlu etkisine dair deneysel kanıtlar bulunmaktadır (110, 111).

Kanser üzerine koruyucu etkinin birçok mekanizma ile olabileceği düşünülmektedir. Bunlar arasında;

- Tümör hücrelerindeki değişimin, hücre membranlarının bileşim ve yapısı ile ilişkili olduğu,
- Prostaglandinler, tromboksanlar, lökotrienler ve epoksi-eikosatrienoik asitler gibi 20 C'lu çoklu doymamış asit türevlerinin biyosentezindeki veya hücre içi sinyal yolundaki değişiklik,
- Gen ekspresyonunun modülasyonu,
- Hücrel oksidatif stres ve deoksiribonükleik asit (DNA) hasarındaki azalma,

- İmmün sistem ve hormon dengesinin modülasyonu sayılabilir (112, 112-116).

Yeterli elzem çoklu doymamış yağ asidi (PUFA) alımı ile birlikte VOO tüketimi ile düşük n-6/ n-3 PUFA oranı sağlanmaktadır. Düşük n-6/ n-3 PUFA oranı ve VOO tüketimi ile alınan MUFA ve minör bileşenlerin, meme kanseri veya diğer olası kanser türlerinin riskini düşürdüğü sanılmaktadır (117). Tablo 2.6.'da MUFA ve/veya zeytinyağı tüketiminin kanser üzerine etkisi ile ilgili bilimsel kanıtlar verilmiştir.

Tablo 2.6. Zeytinyağından zengin Akdeniz diyetinin kanser riski üzerine etkisini destekleyen çalışmalar

Çalışma tipi	Etki Şekli (kaynak)
Gözlemsel epidemiyolojik	Bazı kanser türlerinin insidansında azalma (105-107)
Analitik epidemiyolojik	MUFA ile düşük düzeyde ilişkili veya ilişkisiz meme kanseri riskinin azalması, SFA'dan zengin diyetle meme kanseri riskinin artması (109)
Deneysel in vivo	1. Meme kanseri ilerlemesinde gecikme (110) 2. Düşük histopatolojik düzeyde malignite (111)
Deneysel in vivo ve in vitro insan	1. Meme kanseri olanlarda hücre çoğalması ve farklılaşmasında genlerin ekspresyonunun modülasyonu (110, 114, 115) 2. Eikosanoidlere bağlı olarak tümör hücrelerinde spesifik iletim yollarındaki değişimler (110, 113) 3. Oksidatif strese karşı koruyucu etki (112) 4. Antiinflamatuvar ve immunomodülatör etkiler (116)

MUFA: Tekli doymamış yağ asidi, SFA: Doymuş yağ asidi

Natürel sızma zeytinyağı (Virgin Olive Oil) (VOO)'nın kanser üzerine olumlu etkisi, tüm bileşenlerinin sinerjisi ile geniş bir aralıkta hücre cevaplarını tetiklemesinden dolayı olabildiği ve bu cevapların kanserin önlenmesinde ve daha önce kanser oluşmuşsa biyolojik agresifliğin azalmasında rol oynayabildiği ileri sürülmektedir. Çevresel faktör gibi, natürel sızma zeytinyağı (Virgin Olive Oil) (VOO)'nın varsayılan kansere karşı koruyucu etkileri, altta yatan genetik geçmişe bağlıdır. Bu yüzden, normal veya kanser hücresinde etkilerin farklı olacağı

düşünülmektedir. Ayrıca, orta düzeyde natürel sızma zeytinyağı (Virgin Olive Oil) (VOO) tüketiminin kanser üzerine potansiyel faydasının Akdeniz diyeti ve sağlıklı yaşam şekli içerisinde düşünülmesi gerektiği bildirilmektedir. Diğer taraftan tüm yaşam boyunca natürel sızma zeytinyağı (Virgin Olive Oil) (VOO) tüketiminin, kanser üzerine koruyucu etki sağlamada önemli olduğu düşünülmektedir (57).

2.3. Ağır Metaller

İnorganik kirlilik parametrelerinden en önemlisi ağır metallerdir. Bazı metaller canlılar için önemli olmalarına rağmen belirli bir derişimden sonra canlı bünyesinde birikip toksik etki oluşturmaktadır (118). Metaller sularda serbest iyonlar, organik ve inorganik bileşikler ve partikül maddelere adsorbe olmuş bir şekilde bulunurlar (119). Adsorbe olarak çöken (sediment) ağır metal iyon ve bileşiklerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal olaylarla tekrar değişik yükseltgenme basamaklarına sahip iyonik formlara dönüşerek toksik etki yaptıkları ifade edilmektedir (120).

Metaller elektron vererek (+) değerlikli iyon haline geçebilen, asitlerde yer alan hidrojen iyonu (H^+) ile yer değiştirebilen, kendi aralarında bileşik oluşturmazken ametallerle bileşik oluşturabilen, oksitleri bazik olan, normal şartlar altında Civa (Hg) hariç, katı olup ısı ve elektriği iyi ileten, metalik bir renk ve parlaklığa sahip elementlerdir. Bu fiziksel özellikleri taşıyan ve yoğunlukları 5 g/cm^3 'den fazla olan elementler "ağır metal" olarak bilinirler (13, 14).

Eko-toksikolojistler arasında ise ağır metaller, çevre problemlerine neden olan metaller şeklinde tanımlanmaktadır. Bunlar kadmiyum (Cd), civa (Hg), çinko (Zn), bakır (Cu), nikel (Ni), krom (Cr), kobalt (Co), titanyum (Ti), demir (Fe), mangan (Mn), kurşun (Pb) ve kalay (Sn)'dir. Ayrıca madeni yapıda olup, metal olmayan ve metaloit adı verilen arsenik (As) ve selenyum (Se) da bu gruba dahil edilirler (13, 14).

Çevrede kirlletici etkileri en fazla gözlenen bazı ağır metaller; Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag, Sn, Zn ve Lântanitler / Aktinitler olarak belirtilmektedir (121).

Morgan ve Stumn (10), antimon (Sb), arsenik (As), gümüş (Ag), bizmut (Bi), Cd, Cr, indium (In), Hg, Pb, Cu, Se, Sn, Talyum (Ta) ve Zn'yu toksik metal olarak

bildirmişlerdir. Ayrıca, Amerikan Toksik Maddeler Ajansı ve Hastalık Kayıt (Sicil) Dairesi (ATSDR) (11)'ne göre As, Pb, Hg, Cd ve Cr en zararlı 20 bileşik arasında yer almaktadır.

Çoğunlukla iz miktarda bulunan ağır metaller, insan etkinlikleri sonucunda kirlilik problemini oluşturmaktadır. Ekosisteme karışan ağır metaller, bitkiler tarafından alınarak vejetatif kısımlarında depolanırlar. Böylece zamanla bitkilerde ağır metal kirliliği oluşmaktadır. Ayrıca bitkisel besinlerin içerdiği ağır metal düzeyleri; bitkinin türü, toprak ve çevresel faktörlere bağlıdır (8).

Ağır metaller, normal olarak toprak bileşiminde bulunmaktadır ve tüm ekosistemin bir parçasıdır. Diğer taraftan, insanlar bu elementlerin çevredeki dağılım ve miktarını ciddi şekilde değiştirmektedir. Toprakta, suda ve havada bulunan ağır metaller; besinleri, içme suyunu ve sonuç olarak da insanları kontamine edebilmektedir (8). Dünya Sağlık Örgütü (WHO), tüm akut ve kronik hastalıkların %60-70'nin ağır metal kirliliği ile ilişkili olabileceğini bildirmektedir (12).

Ağır metallerin toprağa ulaşımı, kirlenmiş atmosferle, kirli suların sulamada kullanılmasıyla, katı atıkların toprağa verilmesiyle, ağır metal içeren pestisitler ve fosforlu gübrelerin kullanılmasıyla olmaktadır. Ayrıca, trafik yoğunluğunun fazla olduğu karayollarının kenarında bulunan topraklar ve burada yetişen ürünler, ağır metal kontaminasyonuna uğramaktadır (9).

Bu toksik metallerin tarım ürünleri tarafından alınmasıyla besin zincirine girmesi ya da topraktan yıkanarak su ortamına ulaşma olasılığı büyük bir çevresel tehlike yaratmaktadır (124). Ayrıca bu tip metaller toprakta mevcut doğal organik asitler ile bileşik oluştururlar. Bu da metallerin topraktan aşağı taşınımını hızlandırarak yer altı suyuna karışmalarına ve dolayısıyla içme ve sulama sularının kirlenmesine neden olmaktadır (125, 126).

Örneklerin büyük bir kısmının edinildiği Ege bölgesindeki Çanakkale ilinde tarımsal alanlardan yüzey suları ile alıcı ortama taşınan pestisitler önemli bir kirlenici kaynak oluşturmaktadır. Zeytinlik alanlarla beraber 360.000 hektarı bulan tarım topraklarında kullanılan pestisit miktarının son 15 yıllık ortalaması 1.250-1.300 g/ha civarındadır (127). Coğrafi konumu itibari ile sürekli dinamik hava hareketlerinin

etkisinde olan Çanakkale’de ilaçlama genellikle yerden yapılmaktadır. Yerden yapılan ilaçlamalarda kullanılan pestisitlerin %75-80’i toprağa geçtiğine göre ortalama her yıl 0.35 ton pestisit toprağa geçmektedir (128).

Bölgedeki yerleşme alanlarından kaynaklanan hava kirliliği, Orta ve Doğu Avrupa üzerinden gelen ve Karadeniz-Marmara üzerinden esen rüzgârların getirdiği kirli hava ve asit yağışları ile birleşerek tarım alanlarını ve ormanları etkilemektedir (127).

Çanakkale ili genelinde bulunan Kocabaş Çayı, Biga Çayı, Umurbey Çayı, Sarıçay, Menderes Çayı, Çan Çayı, Tuzla Çayı yüzeysel su kaynaklarından ve Sarıçay, Kocabaş Çayı, Eski Menderes Çayı drenaj alanları, birçok yerleşim yeri ile etkileşim içinde bulunduğundan dolayı kirlilik tehdidi altında kalmaktadır. Sarıçay deresi ve Menderes çayının değişik lokasyonlarında 1998-2001 ve 2003 tarihlerinde alınan su numunelerinde nitrit, kurşun ve fosfat değerleri TS 266’nın içme suları için önerdiği sınır değerlerini aştığı tespit edilmiştir. Ayrıca Menderes Çayı üzerinde yeralan Sarımsaklı köprüsünden alınmış bulunan su numunelerinde krom değerlerinin de yüksek çıktığı saptanmıştır (127, 129).

İl sınırları içinde bulunan su kaynaklarını kirletebilme durumunda olan yaklaşık 300 adet işletme vardır. Bu işletmelerden 232 tanesini gıda sektörü, 60 tanesini dericilik sektörü ve 6 tanesini de çimento ve toprak sanayi oluşturmaktadır. Biga ve Ezine ilçelerinde bulunan deri işletmelerine ait atıksular ildeki en önemli su kirliliği kaynaklarıdır. Bölgede bulunan akarsulardan Sarıçay Çanakkale merkezde deri, maden, gıda işletmelerinin atıksuları ile evsel atıksuların deşarjı ve dere yatağının çöplük olarak kullanılması sonucu kirletilirken, Kocabaş Çayı ise Biga ve Çan ilçelerinin evsel ve endüstriyel atıksularıyla kirletilmektedir (127).

Diğer taraftan Çanakkale kent merkezinde düzenli bir katı atık deponi sahası olmadığı için yeraltısuları kirlilik tehdidi ile karşı karşıyadır. Çanakkale merkez yerleşim alanının yeraltısuyu kalitesinin belirlenmesi amacıyla As, Cd, Pb ve Zn ağır metal analizleri yapıldığında; özellikle düzensiz katı atık depolama sahasının önünde yeralan su noktalarından alınan numulere As değerleri Amerika Çevre Koruma Örgütü (U.S. EPA) tarafından içme suları için önerilen standart değerlerini (0.01

ppm= 10 ppb) aştığı görülmüştür. Diğer ağır metaller ise maksimum kabul edilebilir seviyenin altındadır (130). Çanakkale ili ve ilçelerinde yer altı suyu önemli bir yer tutmaktadır. Kaya ve diğerleri (131), Çanakkale düzensiz atık depolama sahasının yüzey ve yeraltı sularına etkisi konusunda yaptığı jeofizik çalışmada da bu atıkların alandaki suları ve toprağı etkilediğini saptamıştır.

Ayrıca, sulu ve kuru tarım yapılan yaklaşık 338.000 hektar arazide önemli miktarda gübre kullanılmaktadır. Zeytinciliğin en fazla yapıldığı Ayvacık ilçesinde ise 2002'de 103.27 ton gübre kullanımı olmuştur. Bu gübrelerden 39.11 ton kadarı fosfatlı gübredir (127).

Tarım topraklarındaki toksik metallerin en önemli kaynağı fosforlu gübrelerdir. Fosforlu gübrelerdeki bu metallerin varlığı ve miktarı ise ham kaya fosfatının metal içeriğine bağlıdır. Fosfat kayası olarak bilinen ham kaya fosfatı, fosforlu gübrelerin ana maddesidir (132). Tarım topraklarında verimi artırmak amacıyla kullanılan fosforlu gübreler; diamonyum fosfat (DAP), triple süper fosfat (TSP) ve kompoze gübrelerdir. Gerek tarım alanlarındaki fosfor (P) miktarının az olması (% 0.04-0.30), gerekse suda çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle toprağı uygulanan fosforlu gübrelerin ancak %5-25'inden bitkiler yararlanabilmektedir. Bu nedenle her yıl toprağı aşırı ve bilinçsiz bir şekilde fosforlu gübre uygulanmaktadır. Fosforlu gübrenin toprağı uygulanması, toprağın özellikle üst kısmındaki toksik metal konsantrasyonunu artırmaktadır (123).

Ülkemizde ise gübre tüketiminin en yoğun olduğu bölgeler; Akdeniz, Marmara ve Ege Bölgesi'dir (133). Türkiye'de yapılan bir çalışmada, tarım topraklarında verimi artırmak amacıyla tüketilen diamonyum fosfat (DAP), triple süper fosfat (TSP) ve kompoze toplam 14 gübrenin 10'unda özellikle Cd içeriğı (> 8 mg/kg gübre) oldukça yüksek, 2'sinde de bu değere çok yakın (7.5 mg/kg gübre) bulunmuştur. Kurşun (Pb) konsantrasyonu ise yalnızca bir kompoze gübrede sınır değerin (100 mg/kg gübre) yaklaşık 5 katına (510 mg/kg gübre) ulaşmıştır. Toplam 10 kompoze gübrenin 4'ünde arsenik (As) konsantrasyonu sınır değer olan 50 mg/kg gübre değerinin üzerinde bulunmuştur. Bu durum, Türkiye'de gübre tüketiminin yoğun olduğu tarım topraklarımızın kirlendiğinin ya da gelecekte kirlenme olasılığına sahip olduğunun göstergesidir. Özellikle fosforlu gübrelerin aşırı

miktarda uygulandığı topraklarda Cd konsantrasyonunun sınır değeri olan 3 mg/kg toprak aşıp aşmadığının belirlenmesi önemlidir (134).

Ekosistemin bir bölümünü oluşturan su ortamı, kullanılmış sular ve diğer atıklar için alıcı bölge olduğundan ekosistem içinde hava ve toprağa oranla en yoğun kirlenmeye uğrayan kısımlar halini almıştır. Doğal dengeyi bozan bu kirletici unsurlar: organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisitler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık su olarak sınıflandırılabilir. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre endüstriyel atıklar ve bazı pestisitler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır (135).

Gediz Nehri, Anadolu'dan Ege Denizi'ne dökülen Büyük Menderes nehrinden sonra Ege Bölgesinin ikinci büyük akarsuyudur ve 17.500 km²'lik drenaj havzasına sahiptir. Türkiye'deki su miktarının %12.4'ü Gediz Havzası'nda bulunmaktadır. Havzadaki yüksek tarımsal potansiyelin yanında, nüfus artışından kaynaklı hızlı endüstriyel gelişme de görüldüğü belirtilmektedir (136). Gediz Nehri ve havzası başta İzmir ili olmak üzere Ege Bölgesi açısından önemli bir coğrafik kesimdir. Bölgedeki sulama suyu ihtiyacı Gediz Nehri'nden karşılandığı gibi; birçok sanayi ve tarım tesisleri de bu bölgede bulunur ve atıksularını nehre deşarj ederler. Gediz Nehri geğtiği Kütahya, Uşak, Manisa ve İzmir illerinden gelen evsel, endüstriyel ve tarım atıksuları topladıktan sonra İzmir Körfezi'ne dökülmektedir. Gediz havzası çalışmalarına göre Gediz Nehri'ndeki inorganik kirlilik oldukça fazladır (137).

Ayrıca Gediz nehrini kirleten ana kirlilik odaklarının Manisa yakınlarında Gediz'e kirli sularını vermeleri nedeniyle bu kirli sular, Menemen'e ulaşmakta ve Menemen sulamalarının kısmen kirli veya kirli sular ile yapılması dezavantajına neden olmaktadır. Özellikle de bor ve ağır metal kirlilikleri toprakta kalıcı olduklarından giderek toprak kirlenmekte ve yetiştirilen bitkiler aracılığı ile de ağır metaller insanlara ulaşmaktadır (138).

Gediz Nehrine karışan ve kirlilik kaynağı olarak belirlenen 5 ayrı noktada alınan su ve sediment örneklerinde ağır metal derişimleri belirlenmiştir. Bu

noktalardaki en yüksek ağır metal derişimleri; Pb: 27.0 ppb, Cr: 48.9 ppb, Cd: 12.1 ppb, Cu: 90.2 ppb, Ni: 309.8 ppb, Fe: 914.1 ppb ve Zn: 208.3 ppb olarak bulunmuştur. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, su kalite kriterleri ile karşılaştırıldığında aşağı Gediz Havzası için Gediz Nehri su kalitesinin IV. sınıf su kalitesinde olduğu anlaşılmaktadır. Genel olarak Karaçay istasyonundan alınan su örneklerinde yapılan analiz sonuçları diğer istasyonlardan yüksek çıkmıştır. Buna Karaçay'a karışan Manisa Organize Sanayi Atık Su Arıtma Tesisinden çıkan suların sebep olabileceği düşünüldüğü belirtilmektedir. Ayrıca istasyonlardan alınan sediment ve toprak örnekleri karşılaştırıldığında, ötrofikasyon nedeniyle nehir tabanında organik maddelerin birikerek metal derişimlerini artırdığı görülmektedir. Çünkü sediment, kirlilik boyutunu gösteren önemli bir örnektir (139).

Daha önce yapılmış bir çalışmada ise Gediz Nehri su kalitesinin kıta içi su kaynaklarının sınıflandırıldığı kalite değerleri şartnamesine göre, III. sınıf su grubuna girdiği belirtilmektedir (Tablo 2.7). Gediz Nehri'nin suladığı Menemen (İzmir) Ovası boyunca arazi çalışmalarında elde edilen verilere göre nehirde ortalama Cu, Cr, Cd, Pb değerleri sırası ile; 17 ppb, 7 ppb, 5 ppb, 30 ppb iken, topraktaki ortalama Cu, Cr, Cd, Pb değerleri ise sırası ile; 63 ppm, 499 ppm, 16 ppm, 15 ppm olarak tespit edilmiştir (140).

Tablo 2.7. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite değerleri (141).

Element	Su kalite sınıfları (mg/L= ppm)				Toprak (ppm)
	I (Yüksek kaliteli)	II (Az kirli)	III (Kirli)	IV (Çok kirli)	
Bakır (Cu)	0.02	0.05	0.2	0.2	100
Kurşun (Pb)	0.01	0.02	0.05	0.05	100
Kadmiyum (Cd)	0.003	0.05	0.010	0.010	3
Krom (Cr)	0.02	0.05	0.2	0.2	100

Akarsu kaynaklarındaki ağır metal kirliliğinin en önemli kaynaklarından biri doğal olarak gerçekleşen toprak erozyonu sonucu sulara karışan katı maddelerdir (sediment). Diğer taraftan, ağır metaller, bitkilerin büyümesi için gerekli ise de belirli konsantrasyondan sonra hem bitkiler, hem de mikroorganizmalar için zehirli olmaktadır. Ağır metallerle ilgili bir başka önemli risk de bu maddelerin uzun vadede

toprakta birikim yapmasıdır. Bu maddeler, toprağın absorpsiyonu, kimyasal reaksiyon ve iyon değişimi sonucu toprakta tutulur. Özellikle yağışların yoğun olduğu aylarda sulara karışan sediment, organik ve inorganik maddeler, ağır metal miktarında önemli rol oynamaktadır (142).

Ayrıca, birçok ağır metal, sanayide kullanılmakta ve atık olarak doğaya karışabilmektedir. Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler; çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Temel endüstrilerden atılan metal türleri Tablo 2.8.'de verilmiştir.

Tablo 2.8. Endüstride en çok kullanılan ağır metaller (143)

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt, karton ve selüloz sanayi		x	x		x		x	x		x
Organik kimyasallar ve petrokimya	x	x		x	x		x		x	x
Alkaliler, klor, inorganik kimyasallar	x	x		x	x		x		x	x
Gübreler	x	x	x	x	x	x	x	x		x
Petrol rafinerileri	x	x	x	x			x	x		x
Demir-çelik dökümhaneleri	x	x	x	x	x		x	x	x	x
Demir-çelik dışındaki metal sanayi	x	x	x		x		x			x
Motorlu taşıt ve uçak kaplaması	x	x	x		x			x		
Cam, çimento ve asbest üretimi		x								
Testil sanayi		x								
Deri tabaklanması		x								
Enerji Üretimi (Termik)	x	x	x		x		x	x	x	x
Buharla çalışan elektrik santralleri		x								

Çok çeşitli endüstriyel baca gazları, şehir içi ve şehirlerarası taşıt trafiği ağır metaller yönünden havanın kirlenmesine yol açmaktadır. Daha sonra da bu elementlerin, yağışlarla toprağa iletilmesi, bazı yörelerde ağır metal içeriği zengin olan akarsuların sulama amacı ile kullanılması, yapay gübreler ve pestisitlerden bulaşmalar toprakta ağır metal birikimini artıran önemli uygulamalardır. Toprağın ağır metaller açısından kirlenmesinde kanalizasyon suları ile arıtma ünitelerinin sıvı ve katı atıkları da son derece önemlidir. Bu tip maddelerin tarım arazilerine

boşaltılması toprakta ve bitkisel ürünlerde ağır metal kirlenmesine neden olmaktadır (143).

Ilgar (144)'ın yaptığı çalışmada Pb ve Zn madeni işleten tesislerin olduğu bölgeden geçen Sarıçay'da bu tesislerin atıksularından dolayı Zn ve Cu düzeyi yüksek bulunmuştur.

Yıldız (145) ise, toprakların ağır metaller için son depolanma yeri olabildiğini ve toprakta serbest halde bulunan ağır metallerin, toprak mikroorganizmaları ve bitki kökleri tarafından alındığını veya yer altı suyuna geçtiğini ve yer altı su kalitesinin bozulmasına, besin zincirinin kirlenmesine etken olduğunu bildirmiştir.

Zn, Fe, Cr, Mn gibi ağır metaller, insan vücudunun metabolizmasının sürdürülmesi için gereklidir. Buna karşın yüksek miktarları zehirlenmeye neden olmaktadır. Ayrıca serbest olarak bulunan ağır metaller, moleküler bağları kırarak serbest radikallerin üretimini artırabilmektedir. Bunlara ilaveten ağır metallerin vücutta birikme eğilimi göstermesi oldukça tehlikelidir (8).

Absorbsiyon yoluyla canlı organizmaya metal geçişinin pasif difüzyonla gerçekleştiği bilinmektedir. Bir metalin kimyasal formu, onun absorpsiyonu ve toksisitesi üzerinde etkili bir faktördür. Salinite, su sertliği, ortamda başka metallerin bulunması, sıcaklık veya Ph değişimi, canlıların kütesinin büyüklüğü ve gereksinim durumları da metallerin absorpsiyonunu etkileyen diğer faktörlerdir (146).

Hindistan'da 2008'de yapılan bir çalışmada, değişik kaynaklardan sulama suyu ile sulanan sebzelerde Fe, Cu ve Zn gibi ağır metal miktarları belirlenmiştir. Sonuçta, atık sular ile sulanan sebzelerde ağır metal birikiminin fazla olduğu görülmüştür. Örneklerde 116-378 mg/kg Fe ve 22-46 mg/kg Zn tespit edilmiştir (147).

Dugo ve diğerleri (15), Sicilya zeytinyağlarında ağır metal olup olmadığını belirlemek için yaptıkları çalışmada, ortalama MRL (maksimum kalıntı miktarı)'nin 0.09 mg/L ve 34 örneğin 8 tanesinde MRL'yi aşan düzeyde (>10mg/L) ağır metal ve maksimum değer olarak da 0.28 mg/L ağır metal tespit etmişlerdir. Ayrıca yüksek Pb düzeyleri ile organofosfor pestisit kullanımının ilişkili olduğunu belirlemişlerdir.

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, yapraklı sebzelerde 15.4 ng/g Cd, bakliyalarda 21.4 ng/g Pb ve alkollü içkilere 20.0 ng/g Pb en yüksek konsantrasyonlardır. Geleneksel olan ürünlerle organik olanlar karşılaştırıldığında, geleneksel olanlarda, bu iki metal yüzdesi organik olanlara göre yüksek bulunurken, geleneksellerdeki yüzdeler; %64 Cd ve %61 Pb olarak belirlenmiştir (16).

Zeytindeki Mineraller

Zeytin meyvesinin eti, mineral maddelerce zengin olup, Potasyum (K) başta olmak üzere kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), klor (Cl), fosfor (P), demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn) ve manganez (Mn) bulunur (148).

Zeytin meyvesindeki mineral maddeler, majör ve minör (iz) elementler olarak iki ana gruba ayrılırlar. Majör elementler: Ca, Mg, Na, K, P ve Cl'dur. Minör (iz) elementler ise: Fe, Cu, Mn, Zn, Pb, Cd, Se, As, Hg, Mo, Co, Sn ve Al'dur (149).

Zeytin bileşiminde bulunan iz elementler, bileşiminde doğal bulunanlar ve çeşitli nedenlerle bulaşanlar olarak ikiye ayrılabilir:

- Zeytin bileşiminde doğal olarak bulunanlar: Fe, Cu, Mn, Zn
- Zeytine çeşitli nedenlerle bulaşanlar: Pb, Cd, As, Hg, Se, Mo (150).

2.3.1. Krom (Cr)

Krom, yer kabuğunda bulunan 21. bol element olup, ortalama 100 ppm konsantrasyonda bulunmaktadır (151). Krom bileşikleri ise, krom içeren kayaların erozyonu ve volkanik patlamalar ile çevreye dağılmaktadır. Toprakta 1-3000 mg/kg, deniz suyunda 5-800 µg/L, nehirlerde ve göllerde 26 µg/L – 52 mg/L arasında konsantrasyonu değişmektedir. Doğal olarak ⁵²Cr, ⁵³Cr ve ⁵⁴Cr olmak üzere 3 kararlı izotopu vardır. Doğada en fazla bollukta olan izotopu ise ⁵²Cr'dir (152). Krom bileşikleri, kumaş ve diğer boyalarda (duvar, araba vb.), derinin tabaklanmasında kullanıldığı için bu bileşikler toprakta ve endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde yer altı sularında daha çok bulunur (153).

Kromun sağlık üzerine etkileri ise, kısmi olarak metalin değerlik sayısı ile ilişkilidir. Cr^{+3} ve Cr^{+6} bileşikleri biyolojik olarak en önemli olanlarıdır. Cr^{+3} düşük dozlarda diyetle esansiyel bir mineraldir (154). Suda çözünmeyen Cr (III) bileşikleri ve krom metalinin sağlığa zararlı olmadığı ve Cr (IV)'un karsinojenik özellikleri çok uzun süredir bilinmektedir (155). Ayrıca, besinlerde bulunan Cr^{+3} 'ün emilimi zayıf olduğundan toksik etki yapma olasılığı azdır (156). Cr^{+6} ise karsinojenik ve mutajenik olarak bilinmekle birlikte, Cr^{+3} 'ün ve krom metalinin karsinojenik olduğuna dair yeterli kanıt mevcut değildir. Kromun bütün Cr^{+6} formlarının insan için toksik olduğu ve kullanılmaması gerektiği bildirilmektedir (154). Krom (III)'un akut toksik etki gösterdiği miktar 1,5-3,3 mg/kg vücut ağırlığı arasında değişirken, Krom (IV)'un ise 50 – 150 μ g/kg vücut ağırlığıdır (157).

İnsandaki en önemli işlevi, GTF içinde bulunması ve bu yapıyla insülini hücre membranına bağlayarak hormon ile membran arasında köprü görevi yapmasıdır. İnsülinin yapısını ve reseptörlere bağlanmasını da etkilediği ileri sürülmektedir. Kanda glikoz düzeyinin artması durumunda GTF düzeyi de artar (158).

Mineralin hipoglisemiye de yardımcı olduğu ileri sürülmektedir. Glukoza duyarlılığı yüksek olan kişilerde karbonhidrat alımının arkasından hızla kan glukoz düzeyinin düştüğü durumlarda mineralin bunu yavaşlattığı, ancak moleküler düzeyde mekanizmanın ne olduğu bilinmemektedir (158).

Yapılan bir araştırmada 15-133 gün süre ile 180-300 μ g/gün miktarında verilen kromun diabetes mellitusu olan 6 hastadan 3'ünde glukoz toleransını düzelttiği görülmüştür. Kan şeker düzeyi yüksek veya düşük olan bireylerde, diyete eklenen kromun bu düzensizliği iyileştirici yönde etki yaptığı bildirilmiştir. Normal kişilerde ise kromun glikoz toleransına bir etkisi görülmemiştir (159).

Kromla ilgili alanlarda çalışanlarda krom tuzunun mide ve akciğer kanser riskini artırdığı belirtilmiştir. Bazı araştırmacılar da sularda bulunan krom kloridin deney hayvanlarında üreme bozukluklarına neden olduğunu belirtmişlerdir. Bazı araştırmacılar ise yüksek dozdaki kromun böbrekleri olumsuz etkilediğini

bildirmişlerdir. Bu nedenle karaciğer ve böbrek rahatsızlığı olan bireylerin ek olarak krom almamaları önerilmiştir (156).

Krom yetersizliği ise; insan ve hayvanlarda glikoz intoleransı, serum kolesterol, trigliserit ve açlık insülin düzeylerinin yükselmesiyle karakterizedir. Yetersizliğinin hiperkolestrolemiyeye neden olduğu, krom preparatlarıyla ve/veya mineralden zengin yiyeceklerle serumdaki toplam kolesterol ve LDL kolesterol düzeyinin düştüğü, HDL kolesterolün ise arttığı saptanmıştır. Dolayısıyla atherosklerotik kalp hastalığı riski de azalmaktadır. Bu işlemi karaciğerde bulunan ve kolesterol sentezini katalize eden “hidroksimetil glutaril KoA redüktaz” enzimini inhibe ederek yaptığı sanılmaktadır (158).

Krom eklenmemiş parenteral ürünle beslenen bireylerde ise ağırlık kaybı, sinir sistemi ve glikoz tolerans bozukluğu görülmüş, 250 µg krom eklenmesiyle belirtiler düzeltilmiştir (156).

Krom için günlük diyetle yeterli düzeyde alım düzeyi (daily adequate intake-AI), kadınlar için 25 µg, erkekler için ise 35 µg'dır. Fakat US EPA, AI değerini hesaplanmış referans doz (calculated reference dose-RfD) ile değiştirmiştir. RfD, hayvan ve insan deneylerinde hiçbir olumsuz etkinin gözlenmeyen düzey (no observed adverse effect level-NOAEL) ve bir düzeltme faktörü uygulanarak krom için güvenli ve yeterli alım düzeyi 50-200 µg olarak belirlenmiştir (159, 160).

Kromun en zengin kaynağı bira mayası, karaciğer ve diğer organ etleri, rafine edilmemiş tahıllardır. Bunu kuruyemişler, kuru erik, mantar, şarap, bira takip etmektedir. Öğütme ile tahılların embriyosu çıkartıldığında krom miktarı azalmaktadır (156, 158, 161).

2.3.2. Demir (Fe)

Demir (Fe), son derece yaygın görülen bir mineral olup, toprak ve kayalarda bol miktarda bulunur. Bitkiler, hayvanlar ve insanlar tarafından ihtiyaç duyulan bir element olup, alüminyum (Al)'dan sonra %4.2 ile yer kabuğunda en sık rastlanan metaldir. Normal olarak çözülemeyen formda olmasına rağmen, doğal olarak gerçekleşen pek çok reaksiyonla demirin çözülebilir formları oluşabilir. Demir, “hem

(Fe⁺²)” formda çözülebilir haldedir, fakat havanın varlığında çözülemeyen “nonhem (Fe⁺³)” formuna oksitlenir (162).

Elzem eser elementlerden birisi olan demir, normal, yetişkin bir kimsenin vücudunda ortalama 2.5-4.0 g kadar bulunmaktadır. Vücuda “hem” ve “nonhem” olarak iki formda da alınmaktadır. Tahıllardaki ve sebzelerdeki demirin tümü, hayvansal kaynaklı yiyeceklerdeki demirin de 3/5’i nonhem yapısındadır. Nonhem demir, büyük organik moleküllere bağlı çok yavaş emilen ferrik demir iken, mide asidi ile bu yapı, daha çözünür olan ferros (Fe⁺²) yapısına çevrilmiştir (158).

Bir gıda maddesinde bulunan demir miktarı ile biyolojik olarak elverişli olan miktarı farklı olabilmekte ve analizle saptanan demir, çoğu kez yanlıgılara sebep olmaktadır. Bitkisel gıdalardaki demirin büyük bir kısmı, zayıf bir şekilde çözünen demir fitat ve demir fosfat halinde bulunmaktadır. Bu yüzden bazı bitkisel gıdalarda fazla demir bulursa da bunun biyolojik elverişliliği azdır. Buna karşın hayvansal kaynaklardan alınan demir genellikle daha kolay absorbe edilebilmektedir (163).

RDA hesaplamalarına göre vücutta 300 mg depo demir bulunmakta, erkeklerde günde 1 mg, kadınlarda 1.5 mg demir vücuttan kaybedilmektedir. Mineralin ortalama %10-15 emildiği varsayılırsa RDA’ya göre yetişkin erkeklere 10 mg, kadınlara da 15 mg önerilmektedir (158).

Vücudun çeşitli dokularında çok miktarda demir birikmesi, karaciğer sirozu, pankreas bozuklukları ve bazı hormonal bozuklukları ortaya çıkarmaktadır (156).

Canlı organizmada demirin oksidatif gücü ve zararlı reaktivitesi, demir taşıyan proteine bağlanmasıyla ve diğer antioksidanların varlığıyla engellenmektedir. Kontrol edilmediği zaman redoks tepkimeler; yağ asitleri, protein ve nükleik asitlerde hücrel zararlar olabilmektedir. Demir, fanton tepkimesini katalize eder ve bu olayda süperoksit ile hidrojen peroksit çok reaktif serbest radikallere çevrilmiştir. Serbest radikaller, peroksidasyona veya membran lipitlerinin çapraz bağının bozulmasına ve hücrenin yaşlanıp, ölmesine neden olmaktadır. Bu normal bir hücre yaşlanması olmasına rağmen, oksidatif stresin artması ile olgunlaşmamış hücrenin erken yaşlanmasına neden olmaktadır (158).

2.3.3. Kobalt (Co)

Elzem iz elementlerden birisi olan kobalt (Co), normal bir yetişkinin vücudunda 1.1 mg kadar bulunmaktadır (161). Kobalt, organizmada B₁₂ vitamininin bir parçası olarak, vitamene rastlanılan her yerde bulunur. Mineralin alımı, B₁₂ vitamini ile olmaktadır, ancak Co'nun çoğu emilmemektedir. Vücuttaki Co'nun 1/10-1/12'si B₁₂ vitaminin yapısında olduğu ve geri kalanının ise metabolizma sırasında vitaminden ayrıldığı sanılmaktadır (158).

Kobaltın özellikle kükürtlü aminoasitlerin metabolizmasında, demirin kullanılmasında, troid hormonlarının sentezinde ve hipertansiyonda etkisi olduğu ileri sürülmektedir. Bazı enzimlerin aktivatör olarak kobalta bağımlı oldukları veya bu metalin diğer metal aktivatörlerinin yerine geçebildiği bildirilmektedir (161).

Memelilerde işlevi, B₁₂ vitamininin bir parçası olarak görülür. Bunlardan en önemlisi, homosisteinden metionin sentezi ve metil folattan tetrahidrofolik asit (FH₄) oluşumudur. Ayrıca, metilmeloninin süksinil KoA'ya dönüşümünün ve tek karbon atomlu yağ asitlerinin kullanımlarının sağlanmasıdır (158).

Diğer mikro elementlerde olduğu gibi fazla alınan Co, zehirlenmeye neden olur. Kobaltın toksisitesine çocuklarda daha sık rastlanılmaktadır. Diğer risk grubu ise alkoliklerdir. Bunlar özellikle tiamin ve proteinden yetersiz besleniyorlarsa risk daha yüksektir. Mineralin kardiyotoksik etkisinin her gün bira içenlerde görülmesinin nedeni ise bu içkinin köpürmesi için kobalt tuzlarının kullanılmasıdır. Ayrıca, fazla alımı kanda eritrosit sayısının artması ile karakterize olan polisitemia'ya neden olur. Hemogloblin düzeyi bu kişilerde oldukça yüksektir (158).

2.3.4. Nikel (Ni)

İnsanda nikel (Ni)'in biyokimyasal işlevi ve beslenme yönünden önemi henüz yeterince açıklanmamıştır. Deney hayvanlarındaki çalışmalarda, nikelin gen ekspresyonunda, redoks tepkimelerinde rol alan enzimler ve ferik demirin emilimi ya da metabolizmasında kofaktör olduğu bildirilmiştir. Ni yetersizliğinde, deney hayvanlarında büyüme geriliği, anemi, glikoz ve metionin metabolizmasında bozukluk gözlenmiştir (156).

Diyetle alınan nikelin emilim oranı %29-40 arasında değişmektedir. Günlük diyet 200-400 µg arasında Nikel sağlamaktadır. Normal diyetle alımda yetersizliği ve toksik etkisi gözlenmemiştir. Erişkinler için günlük gereksinim 25-35 µg'dır. İnsan için kabul edilebilir en üst alım düzeyi çocuklar için 0.2-0.6 mg/gün, yetişkinler için 1 mg/gün olarak belirlenmiştir (156).

Nikelin organizmada 10 mg kadar bulunduğu sanılmaktadır. Dağılımın yüksek olduğu yerler; deri ve kemik ve özellikle de kemik iliğidir. Plazmadaki Ni değeri, 1.1-1.6 µg/L'dir. Ayrıca, solunum yolu ile alınan Nikelin bazı yapıları toksik etki yaratmaktadır. Bu etki kendini başlıca kalp kası, beyin, karaciğer ve böbreklerde göstermektedir (158).

Topraklardaki toplam Ni derişimi 100 ppm civarındadır. Toprakta Ni, olduğu takdirde, bitkiler tarafından kolaylıkla alınmakta ve Ni, bitki gelişmesi için toksik etki yapmaktadır. Bitkilerin normal Ni içerikleri ise 0.1-5 ppm arasında değişmektedir (143).

Bitkisel yiyeceklerin Ni içeriği, hayvansal yiyeceklerden çok daha fazladır. En iyi kaynakları; sert kabuklu meyveler, sebzeler, tahıllar, kuru baklagillerdir (161).

2.3.5. Bakır (Cu)

Bakır (Cu), yerkabuğundaki kayalarda doğal olarak veya bakır içeren sülfür (kalkopirit, kalkosit) ve karbonat bileşikleri (malahit, azurit) halinde bulunmaktadır. Bununla birlikte Cu bileşiklerinin çözünürlükleri düşük olduğundan sudaki Cu'ın çok az kısmı doğal kökenlidir. Doğal sularda Cu, genellikle eser miktarda (0.05 ppm) bulunur. Yer altı sularındaki Cu derişimi ise 12 ppm'e kadar ulaşabilmektedir. Diğer taraftan Cu'ın yüksek düzeyleri mikroorganizmalar için de toksik etki yaptığından bakır sülfat (CuSO₄), fungusit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (164).

Bakır, Fe ve Zn gibi esansiyel bir elementtir (165). Bakır, bitki ve hayvan dokuları ile suda doğal olarak bulunmaktadır (158). Toksik olmayan düzeylerde aktif taşıma yolu ile alınırken, toksik değerlerde ise pasif difüzyon yolu ile bitki bünyesine alınmaktadır (165).

Ortalama günlük diyetle 1.2-1.7 mg Cu alınmaktadır. RDA'ya göre ise erişkinlerin 1.5-3.0 mg/gün Cu alması önerilmektedir (158). İnce bağırsaklardan emilim oranı, alım düzeyine bağlıdır. Günlük 1 mg alındığında %50'si, alım 5 mg'a çıktığında %20'si emilmektedir. Gereğinden çok Zn, Fe, Cd ve posa alımı emilimi azaltırken, protein ise artırmaktadır (156). Bakırın emiliminde, Fe^{+2} ve Zn^{+2} ve diğer metal iyonları arasında bir yarış vardır ve ortamda konsantrasyonu fazla olan metal iyonu avantajlıdır (158).

Gıdalardaki Cu miktarındaki farklılıklar ise, gıdaya, gıdanın çeşidine, gıdanın yetiştiği toprağın yapısına, kullanılan sulama suyu ve yetiştirme sırasında kullanılan zirai ilaçların çeşit ve miktarına göre değişebildiği belirtilmektedir. Ayrıca, Cu miktarındaki farklılıkların örneğin, zeytinin çeşidine, olgunluk derecesine ve hasat zamanına bağlı olarak değiştiği ileri sürülmüştür. Yapılan bir çalışmada, işlenmemiş zeytinlerdeki Cu miktarı 3.77-7.19 ppm olarak tespit edilirken (150), diğer bir çalışmada ise 2.10-8.40 ppm olarak saptanmıştır (166).

Bakır bazı enzimler için kofaktördür. Bunlardan antioksidan savunma sisteminde rol alan süperoksit dismutaz (SOD), Zn ve Mn ile birlikte bakırı da kullanır (156). Bu enzim, süperoksit anyonların peroksitlere dönüşümünü katalizler. Daha sonra da bu peroksitler, selenyum'a bağlı glutatyon peroksidaz yardımıyla suya dönüştürülür (158). Sitokrom oksidaz; enerji metabolizması, trozinaz; melanin sentezi, lizin oksidaz; bağ dokusunun oluşumu için gereklidir (156).

Bakırın yüksek konsantrasyonu, hem bitkilerde hem de hayvanlarda toksik etki yapabilir ve yüksek düzeylerde Cu içeren gıdalar, insanlarda mide bulantısı, kusma, ishal ve kramplara neden olur (162, 163). Fazla Cu, vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engellemektedir. Günlük 30 mg ve üstünde alım siroza neden olmaktadır. Vücutta gereğinden fazla bakır birikmesi "Wilson's hastalığı" adı ile bilinmektedir. Bu hastalıkta, ince bağırsaklardan bakır emilimi artmaktadır. Karaciğer, böbrek ve beyinde bakır birikimi olmaktadır. Hastalığın nedeninin, karaciğerin, plazmadan albümine bağlı bakırı alarak seruloplazminle birleştirebilme yeteneğinin kaybolması sanılmaktadır. Bakırın dokular arası dağılım bozukluğuyla belirlenen "Menkes hastalığı"nda ise büyüme geriliği, kemik ve sinir sisteminde bozukluklar görülür (156).

Bakırın yetersizliğinde ise anemi, kemik bozuklukları ve nötropeni görülür. Nötropenide, nötrofillerin işlevleri bozulur ve solunum sisteminde enfeksiyon riski artar. Bakır yetersizliğinde, kolesterol sentezinde rol alan Hidroksi- metil glutaril-koenzim A (HMG-KoA) redüktaz aktivitesinin ve LDL oksidasyonunun arttığı gözlenmiştir. Bu olaylar, koroner kalp hastalığı riski (KKH)'nin artmasıyla ilintilidir (156).

2.3.6. Çinko (Zn)

Çinko (Zn), demirden sonra vücutta en fazla bulunan elzem eser elementtir ve yetişkin insan vücudunda ortalama 2-3 g kadar Zn bulunmaktadır. Bunun önemli bir kısmı karaciğer, böbrekler, pankreas, akciğer, kas, epitel dokular ve kemiklerdedir. Vücuttaki Zn'un %85'i iskelet kasında ve kemiktedir. Kandaki Zn'nun %75'i ise kan hücrelerindedir (156).

Çinko yiyeceklerimizin çoğunda bulunmakla birlikte, bunların bazılarındaki çinkodan biyoyararlanım güçtür. Hayvansal yiyeceklerdeki çinkonun emilimi bitkisel yiyeceklerdekinden daha yüksektir. Yalnız bitkisel besinler alındığında Zn'nun emilimi %10 civarında iken, karışık ve dengeli bir diyetteki Zn'nu emilimi %40'a çıktığı belirtilmiştir. Çinkonun emilimini etkileyen etmenlerden fitat ve kalsiyum (Ca) üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Tavuk, domuz ve fare gibi hayvan türlerinde Ca ve fitatların Zn'nun emilimini engellediği gösterilmiştir. Yalnız işkembeli hayvanlarda bu etki görülmemiştir. Ca, fitat ve Zn etkileşimleri üzerinde yapılan incelemeler, kalsiyumun ancak fitatların varlığında Zn ile antagonist ilişkisi olduğunu göstermiştir. Kalsiyum-fitat bileşiği, Zn ile emilemez bir kompleks ortaya çıkmaktadır. Ayrıca diyetle fazla miktarda fosfat, Cu ve Fe'in de Zn'nun emilimini azalttığı bildirilmektedir. Fe/Zn oranı 3:1'in üstüne çıktığında, Zn emilimi azalır. Kadmiyumun da Zn için antagonist olduğu gösterilmiştir. Kadmiyum, metabolizmada Zn'nun yerine geçerek Zn'nun işlevini engellemektedir (156).

Çinko gereksinmesi, diyetle alınan çinkonun biyoyararlılığı ile ilgilidir. Yetişkinlerin günlük emilebilir Zn gereksinmesi 3 mg civarındadır. Yeterli miktarda hayvansal kaynakların bulunduğu diyetten Zn emilimi %40 civarındadır. Bireysel farklılıklar da düşünülerek günlük yetişkin erkek için 11 mg, kadın için 8 mg Zn

alımını önerilmiştir. Bitkisel besinlerin çoğunlukla yer aldığı diyetlerde Zn emilimi düşük olduğundan, RDA'ya göre gereksinme erkek için 14 mg/gün, kadın için 9.8 mg/gün olarak önerilmektedir. Kabul edilebilir en üst düzey alım miktarı ise yetişkin için 40 mg/gün, bebek için 4-5 mg/gün ve çocuk için yaşa göre 7-23 mg/gün olarak belirlenmiştir (156).

Çinko, birçok enzimin çalışması için gereklidir. Yaklaşık 100 enzimin aktivitesi için ko-faktördür. Bunlar; karbonhidrat ve enerji metabolizmasında, proteinlerin yıkımı ve sentezinde, nükleik asit sentezinde, hem proteininin biyosentezinde, CO₂ taşınmasında ve diğer birçok tepkimede yer alırlar. Bunların başlıcaları; RNA polimerazlar, alkol dehidrojenaz, karbonik anhidraz ve alkalın fosfataz, laktat dehidrojenaz, glutamat dehidrojenaz ve timidin kinazdır. Bunlara ilaveten, deri ve bağ dokusu metabolizmasında protein ve kollajen sentezine girmektedir. Diğer taraftan karaciğerde retinol bağlayıcı protein (RBP) sentezi için elzemdir (158).

Ayrıca Zn, gen ekspresyonunun regülasyonunda da rol almaktadır. Bu işlevlerinden dolayı hücre bölünmesi, çoğalan hücrelerin farklılaşarak organların oluşumu, bilişsel işlev ve sindirim sisteminin düzenli çalışması için gereklidir. Ayrıca, Zn, antioksidan savunma sistemi enzimlerinden süperoksit dismutaz (SOD) için de kofaktördür (156).

Çinkonun aşırı alımı sakıncalıdır. Ağızdan 100-300 mg/gün düzeyinde Zn alınması halinde toksik etki görülür. Mineralin 50 mg/gün dozunda alınması ile yetişkinlerde HDL kolesterolün düştüğü saptanmıştır. Ayrıca çinko sülfat (ZnSO₄)'ın 2g/gün alınması halinde ise gastrointestinal rahatsızlık ve kusma görülmüştür. En önemli toksik etkisine ise hemodiyalize giren böbrek yetmezliği olan hastalarda rastlanır. Bu durumda anemi, ateş ve merkezi sinir sistemi bozuklukları ortaya çıkar (158).

Çinko yetersizliğinde ise, laboratuvar hayvanlarında büyümenin durması, epitelyum dokuda bozukluklar ve tüylerde anormallikler gibi belirtiler gözükümüştür. Ağır yetersizlik durumlarında erkek farelerin testislerinde atrofi ve cinsiyet organlarında küçülmeler görülmüştür. Yetersizlik oluşturulan kuzu ve danalarda,

büyüme geriliği, iştahsızlık ve hiperkeratosiz ve parakeratosiz denilen cilt yaraları, eklemlerde şişme ve sertleşme belirtileri görülmüştür (156).

2.3.7. Arsenik (As)

Arsenik toprakta, bazı kaya türlerinde ve özellikle kurşun ve bakır içeren mineral ve cevherlerde doğal olarak bulunur. Rüzgârın taşıdığı toz, yüzeysel akış ve yeraltına sızma sonucu havaya ve suya geçebilir (168).

Yerkabuğunda bulunan arseniğin ortalama olarak 6 mg/kg toprak olmak üzere 4.01×10^6 kg olduğu tahmin edilmektedir. Arsenik konsantrasyonunun deniz suyunda 0.09 - 24 µg/L, yüzeysel sulara ise 0.15 - 0.45 µg/L arasında değiştiği bildirilmektedir (169).

Arseniğin doğal kaynakları arasında kaplıcalar, ılıcalar, volkanik kayalar, çöküntü kayaları (organik / inorganik killer), başkalaşım kayaları, deniz suyu ve mineral çökeltiler yer alır (170). Ayrıca volkanik hareketler, kaya erozyonu ve orman yangınları da arseniğin doğal kaynakları arasındadır (171). Diğer taraftan doğada arseniğin en önemli kaynağı sülfür mineralleridir (169). Sülfür mineralleri dışında arseniğin diğer önemli bir kaynağı ise arsenik içeren demir oksitlerdir (172).

Doğada çok yaygın bulunan ve gıdalarda da düşük düzeylerde yer alabilen zehirli bir iz elementtir. Gıdalarla As zehirlenmesi, büyük kazalar sonucu ortaya çıkan kontaminasyonlarla gerçekleşmiştir (161). Günlük alım, tüketilen deniz ürünleri miktarına, As içeren doğal ürünlere ve çevrede solunan havaya bağlı olarak değişir. Ortalama bir diyetle günde 12-60 µg alınır (158).

Arseniğin insanda metabolik işlevi pek bilinmemekle birlikte, deney hayvanlarında yapılan araştırmalarda metiyonin metabolizmasında rolü olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca, gen ekspresyonunda rol aldığı da ileri sürülmüştür (156). Çok düşük miktarlarda eritrositlerde bulunmasından dolayı gerekli olduğu savunulmaktadır. Saçta 0.65 µg/g, tırnaklarda 0.35 µg/g, deride 10 µg/g ve vücutta toplamda 1-2 mg bulunur. Yetersizliği, hayvanlarda; büyüme geriliğine, saç sağlığında bozukluğa, eritrosit dayanıklılığında azalmaya ve anemiye neden olurken, yüksek dozu (0.76-1.95 mg/kg) öldürücüdür (158).

Arsenik, besinlerde organik ve inorganik formda bulunur. Organik formu, inorganik formuna göre daha az toksiktir. Besin ve suyla fazla arsenik alımı, kanser, deri ve sinir sistemi bozukluklarına neden olur. İçme suyunun arsenik içeriğinin 5 µg/L düzeyini aşmaması önerilmiştir ve normal diyetle alınan As'in tehlike yaratmadığı bildirilmiştir (156).

Fakat Dünya'da pek çok ülkede içme sularının arsenikle kirlenmesi ve bunun neden olduğu sağlık etkilerinin önüne geçilebilmesi amacıyla Amerika Çevre Koruma Örgütü (U.S. EPA) tarafından içme sularında As için kabul edilen maksimum kirletici seviyesi 0.05 mg/L (50 ppb)'den 0.01 mg/L (10 ppb)'ye düşürülmüştür (173). Ülkemizde de bu değer 2005 yılında yayımlanan ve 2008 yılında yürürlüğe giren "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" ile 0.01 mg/L'ye düşürülmüştür.

Arsenik oluşumuna neden olan en önemli insan aktiviteleri arasında zararlı bitki ve böcekleri yok eden tarım ilaçlarının (pestisitlerin) kullanımı ve madencilik faaliyetleri gelmektedir (174). Dünyada en çok kullanılan arsenik içeren pestisitler arasında kurşun asetat, kalsiyum arsenat, magnezyum arsenat, çinko arsenat ve çinko arsenit yer almaktadır (175). Türkiye'de ise ruhsatı olan pestisitler arasından fumigantlar, nematositler ve toprak fumigantları arasında yer alan alüminyum fosfit ve fungusitler grubunda yeralan bakır oksiklorit arsenik içeren maddelere örnek olarak verilebilir (176).

2.3.8. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum (Cd), insan sağlığını büyük ölçüde tehdit eden toksik bir ağır metaldir (165). Kadmiyum kalıntısı ürüden ürüne değişmekle birlikte yaklaşık 50 ppb civarındadır. WHO tarafından bildirilen ve yetişkinler için alınabilecek maksimum doz 50 µg/gün'dür (161).

Vücutta çok az miktarda böbrek, karaciğer, kemik ve dişlerde bulunur. Elzem olup olmadığı tartışmalıdır. Gereksinmesi çok az olup, kolaylıkla günlük diyetle alınmaktadır. Bazı enzimleri inaktive ettiği ileri sürülmektedir. Yüksek dozda alınması toksik etki yapmaktadır (158).

Kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) gibi gıdalara çevresel faktörlerle bulaşabilen ve çevre kirliliğini gösteren ağır metallere birisidir. Çinko ve kurşun üretiminde oluşan bir yan ürün olduğundan, eğer ortamda çinko ve kurşundan kaynaklanan ağır metal kontaminasyonu varsa, kadmiyum da bulunmaktadır. Diğer taraftan, kadmiyum kirliliğinin en önemli kaynakları arasında; metal endüstrisi ve plastikler yer alır. Ayrıca, atık ürünlerin bulaştığı sularda da bol miktarda bulunur (165).

Volkanik hareketler ve fosil yakıtların kullanılması atmosfere bırakılan kadmiyumun oluşmasında etkili olan en büyük doğal kaynaklar arasındadır. Aynı zamanda çelik üretiminin, atmosferdeki kadmiyumun önemli emisyonları arasında olduğu düşünülmektedir. Doğal şartlarda atmosferdeki kadmiyum düzeyi 0.001-0.015 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. Şehir yaşamında havadaki kadmiyum düzeyi 0,005-0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ve kirlilik kaynağına yakın yerlerde ise 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e kadar ulaşabilmektedir. (177, 178). Yeryüzünden atmosfere her yıl buhar halinde bırakılan 7570 ton metal emisyonlarının %50'sinin Cd, %10'unun ise Pb kaynaklı olduğu tahmin edilmektedir. Avrupa Ekonomik Komitesi'nin çalışmaları ve dünya genelinde yapılan ölçümlerin sonuçlarına göre havadaki toplam Cd emisyonlarının %10-15 kadarı doğal işlemler olarak nitelendirilen volkanik hareketlerden kaynaklanmaktadır (179, 180).

Kirlenmiş tarım alanlarında maksimum Cd miktarının 1mg/kg (ppm) düzeyinde olduğu belirtilmektedir. Toprak çeşidine göre bu miktar değişmektedir (181).

Bilindiği gibi klasik tarımda mineral gübrelerden en çok kullanılan gübre, fosforlu gübrelerdir ve bu gübreler, ortalama 10 ppm Cd içermektedir (182).

Kadmiyumun topraktan bitkilere geçişinde birçok faktörün etkili olduğu belirtilmiştir. Bitkilerde Cd birikimini etkileyen en önemli toprak faktörleri; pH, topraktaki kadmiyum miktarı, toprak sıcaklığı, redoks potansiyeli, organik maddenin metali emme ve katyon değiştirme kapasitesi, toprağa arıtma çamuru ve fosfatlı gübrelerin uygulanması, toprakta demir, mangan, alüminyum oksit ve hidroksitlerin varlığı, amonyum, fosfat, potasyum gibi bol bulunan ve çinko ve bakır gibi az bulunan maddelerin miktarları ve kimyasal bileşimleri rol oynar (183-185). Toprak

partikülleri tarafından kadmiyum absorpsiyonu, nötr ve alkali topraklarda düşüktür. Bunun nedeni, H^+ ve Cd^{+2} iyonları arasındaki yarışır. Toprakta Ph'ın düşük olması bitkilerde kadmiyum miktarını artırır (186, 187). Toprağa klorür iyonlarının ilave edilmesinin bitkilere kadmiyum geçişinde artırıcı bir rol oynadığı ve sülfat iyonlarının etkisinin ise çok az olduğu belirtilmiştir (188, 189).

Pek çok organizma için toksik olan kadmiyum (Cd)'un, gıda ve su yolu ile yüksek miktarda alınması; karaciğer, böbrek, beyin ve sinir hastalıkları, akut toksikasyonlara yol açarak iskelet ve kardiyovasküler sistemin bozulması, kemiklerde hassasiyet gibi pek çok bozukluğa yol açmaktadır ve bunların çoğu ölümcül olmaktadır (165). Ayrıca, gelişme geriliğine, üreme bozukluğuna, yüksek tansiyona ve renal bozukluğa yol açar (158).

Kadmiyum iyonları, sebzeler ve hayvansal gıdalar tarafından kolaylıkla absorbe edilir. En yüksek kadmiyum konsantrasyonları ise, pirinç, buğday, ıstiridye, midye ve hayvanların böbrek korteksinde bulunmaktadır (190).

Kadmiyumdan zengin kaynaklar; kabuklu deniz hayvanları, tahıllar, hava ve sudur. Günlük diyetle alım 25-60 μg olduğu ve bunun yaklaşık %5'inin emildiği saptanmıştır (158).

2.3.9. Kurşun (Pb)

Bu mineralin beslenme için ne derece gerekli olup olmadığı tartışmalıdır. Diğer taraftan, günlük bir diyetle alınan kurşunun %5-10'u emilmektedir. Ca, P ve Fe'in yetersizliği emilimi artırırken, aşırı alımları ise mineralin emilimini azaltır. Yüksek dozda alındığında, en fazla kemiklerde, saçta, karaciğerde ve böbreklerde toplanır. Atılımı başlıca safra ile olmaktadır ancak %10-20'sinin idrarla atıldığı bildirilmektedir (158).

Çok az miktarda mineralin normal büyüme ve sağlık için gerekli olduğu ileri sürülmektedir. Yetersizliği hemotopietik sistemi etkilemekte ve hafifçe hipokromik anemiye yol açmaktadır. Bunun nedeni, karaciğer ve dalaktaki demir düzeyinin, Pb yetersizliği ile azalmasıdır. Diğer neden de, karaciğerde bulunan bir hem demir

enzimi olan “katalaz” miktarının azalmasıdır. Bununla beraber karaciğer glikoz, trigliserit ve fosfolipit düzeyleri de azalmaktadır (158).

Günlük bir diyetle 300 µg Pb alınmaktadır. Bu miktar, ürünün hangi çevrede toprak ve suda yetiştiğine bağlı olarak değişir. Normal yetişkinlerin tam kanında 0.4-0.5 µg/ml düzeyinde kurşun bulunmaktadır. Bu düzeyin üstüne çıkılmamalıdır. WHO ve FAO’ a göre 60 kg ağırlığındaki bir kişinin haftalık tolere edebileceği Pb miktarı 3 mg’ dır. Yiyeceklerden, sudan veya herhangi bir kontaminasyon sonucu organizmaya alınan Pb, akut ve kronik zararlı etki yapmakta ve zehirlenmelere yol açmaktadır. Büyüme ve hatta zeka geriliği, eritrosit yıkımı, immün sistem bozuklukları ve diyareye neden olur (158).

Endüstrileşmiş ülkelerde ise gıda ve içeceklerle alınan kurşun miktarı 250-300 µg/gün olarak tahmin edilmektedir. Kurşun düşük konsantrasyonlarda bile sindirim sisteminden atılmadığı için vücutta kan, yumuşak dokular (böbrek, karaciğer, beyin) ve kemikte depolanmaktadır. Normal yetişkin bir insanda 100-400 mg kurşun bulunmakta ve bunun %10’ u kemiklerde bağlı formdadır. Kurşunun vücuttan uzaklaştırılması, üriner sistem, ter, saç ve tırnak aracılığı ile olmaktadır (191).

Kurşunun sanayi faaliyetlerinde ve günlük yaşamda giderek artan boyutlarda kullanılması sonucunda çeşitli fiziksel ve biyolojik yollarla ekosistem içinde taşındıkları uzun zamandır bilinmektedir. Doğada bulunan kadmiyum ve kurşun bileşiklerinin taşınması; su, hava ve toprak aracılığı ile gerçekleşmektedir. Sanayi artıkları doğrudan, atmosferdeki kurşun kalıntıları da doğa olaylarıyla sulara karışır. Çevreye yayılan kadmiyum ve kurşun kalıntıları zamanla yağmur, dere ve sel suları, erozyon ve rüzgar gibi doğa olaylarıyla akarsu, göl ve denizlere taşınır. Kadmiyum ve kurşun siklusuna bağlı olarak toprakta yetişen bitkilerde de doğal kadmiyum ve kurşun yükü şekillenmektedir (177, 192-194).

Atmosferik etkilerle ortaya çıkan ağır metal kirlenmesinde Pb’ a ayrı bir önem verilmekte ve %95 oranında Pb kirliliğinin, motorlu taşıtlarda benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklandığı bilinmektedir. Ayrıca, toprağa

Pb, herbisit, insektisit, fungusit gibi tarım ilaçları ile veya endüstriyel atık bulaşmış sulama suları ile ulaşabilmektedir (195).

Kurşuna maruz kalmanın en önemli kaynakları; endüstriyel emisyonlar, araç egzoz gazları ve kontamine olmuş gıdalardır. Özellikle geniş yapraklı ıspanak, lahana ve marul gibi sebzeler, kurşun kaynakları yakınında yetiştiriliyorsa yüksek düzeyde bu metali içerebilir (190).

Sanayi atıkları formunda çevreye yayılan yıllık kurşun miktarının dünyada 1,2-2,0 milyon ton arasında olduğu bildirilmektedir. İnsan etkinliklerinden kaynaklanan atmosferik kurşun emisyonunun yılda 440.000 tona vardığı (%60 petrolden ve petrol çıkarmasından, % 30 metal üretiminden ve %5’de kömür yakılmasından) ve doğal kurşun emisyonunun ise (volkanlar, orman yangınları, toz fırtınaları vb.) yılda 18.000 ton olduğu hesaplanmıştır (196).

Kurşunun vücutta toksik etki yaratabilmesi için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi birçok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar için 40-80 µg Pb/ 100 mL toksik belirtilerin görülebileceği, 80 µg Pb/ 100 mL ise kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü düzeylerdir. Saçlar, kemikler ve dişlerdeki Pb miktarı muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir (197).

Diğer taraftan, 0.5-0.8 µg/ml den daha yüksek düzeyde kana kurşun alındığında değişik anormalliklere neden olmaktadır. Kurşun (Pb), iskelette özellikle kemik iliğinde birikme eğilimi gösterir. Bir nörotoksin olan kurşun, davranışlarda anormalliğe, zekâ ve mental gelişimde geriliğe neden olabilmektedir. Kalsiyum ve D vitamini metabolizmasını etkiler. Ayrıca hemoglobin oluşumunu etkileyerek anemiye neden olabilir (198).

Kurşunun fazla alımı ise, eritrositler ve hem proteininin biyosentezi ile ilgili olan “γ-aminolevünilat dehidrojenaz” ve “ferroşelataz” enzimlerini etkiler. Aynı zamanda bazı “ATPaz” enzimleri de inhibe olur. Bunlara ilaveten, böbrek tübülerindeki geri emilimi bozarak glikozüri ve aminoasitüriye neden olur. Ayrıca, böbreklerde kolekalsiferolün hidroksilasyonunu bozarak D vitamininin aktif yapısına dönüşümünü engellediğinden dolayı olarak da Ca metabolizması etkilenir (158).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Zeytinyağı Örneklerinin Toplanması

Türkiye'nin Ege Bölgesi'nde 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 edinilmiştir. Piyasaya sunulan, 12 adet firmanın hem organik hem de geleneksel natürel sızma zeytinyağlarından aynı üretim partisine ait 3'er adet olmak üzere toplam 36 adet örnek, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Fe, As ve Zn ağır metal içerikleri yönünden analiz edilmiştir.

Örnek seçiminde, ülkemizde en çok üretim ve tüketim yapılan coğrafya ile organik ve geleneksel olan ürünün aynı firmaya ait olmasına dikkat edilmiştir. Ege bölgesi bilindiği gibi ülkemizde zeytinyağı üretim ve tüketiminin en fazla olduğu bölgemizdir. Bu bölgenin özellikle kuzey kısmına ait bölgede zeytin çeşidi olarak yağlık verimi en yüksek olan Edremit Yağlık (Ayvalık) kullanılmaktadır. İzmir bölgesindeki zeytinyağlarının üretiminde ise genellikle Memecik çeşidi kullanıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca örnek seçiminde aynı firmaya ait olmasının yanısıra ağır metal içeriğini etkileyen başta zeytin çeşidi, coğrafi özellikler ve yetiştirme şartlarının aynı olmasının sağlanmasına dikkat edilmiştir. Toplanan zeytinyağlarına ait yetiştirilme şekli, yetiştigi yer ve zeytin çeşidi Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Zeytinyağının Yetiştirilme Şekli, Yetiştirildiği Yer ve Zeytin Çeşidi

Firma	Yetiştirilme Şekli	Yetiştirildiği Yer	Zeytin Çeşidi
A	Organik, Klasik	Gülpınar/Ayvacic/ÇANAKKALE	Edremit Yağlık
B	Organik, Klasik	Karakuyu/Torbalı/İZMİR	Edremit Yağlık
C	Organik, Klasik	Gülpınar/Ayvacic/ÇANAKKALE	Edremit Yağlık
D	Organik, Klasik	Küçükkuyu/Ayvacic/ÇANAKKALE	Edremit Yağlık
E	Organik, Klasik	Taştepe/Tire/İZMİR	Memecik
F	Organik, Klasik	Tire/İZMİR, Çine/AYDIN	Memecik
G	Organik, Klasik	Belevi/Selçuk/İZMİR	Memecik
H	Organik, Klasik	Şirince/İZMİR	İzmir Yağlık
I	Organik, Klasik	Taylheli/Burhaniye/BALIKESİR	Edremit Yağlık
J	Organik, Klasik	Ayvalık/BALIKESİR	Edremit Yağlık
K	Organik, Klasik	Küçükkuyu/Ayvacic/ÇANAKKALE	Edremit Yağlık
L	Organik, Klasik	Ahmetçe/Ayvacic/ÇANAKKALE	Edremit Yağlık

3.2. Materyal ve Metot

3.2.1. Materyal

Analiz sırasında kullanılan bütün kimyasallar ve çözeltiler analitik grade kalitesindedir. Kullanılan kimyasallar; Nitrik asit (HNO_3 - \geq % 65) (Fluka-Sigma Aldrich-Switzerland) (Ultra saf- iz element analizleri için), ICP-MS Tuning çözeltileri; Tune A ($10 \mu\text{g/ml} \pm 0.5\%$ in %2 HNO_3) (Ba, Be, Bi, Ce, Co, Pb, Li, Ni, U) (High-Purity Standards-Charleston-USA), Tune D ($10 \mu\text{g/ml} \pm 0.5\%$ in %2 HNO_3 + TrHF) (Al, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Se, Na, Tl, U, V, Zn) (High-Purity Standards-Charleston-USA), Tune E ($10 \mu\text{g/ml} \pm 0.5\%$ in %2 HNO_3) (As, In, Pb, Se, V) (High-Purity Standards-Charleston-USA), Çinko (Zn) tekli element standardı ($1000 \mu\text{g/ml}$ in %2 HNO_3) (High-Purity Standards-Charleston-USA), Demir (Fe) tekli element standardı ($1000 \mu\text{g/ml}$ in %2 HNO_3) (Chem-Lab-Belgium), Çoklu element standardı ($10 \mu\text{g/ml} \pm 0.5\%$ in %5 HNO_3) (As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn), ultra saf su ($18,2 \text{ M}\Omega$ dirençte Nanopure Cihazından elde edilen analitik grade su)'dur.

ICP-MS ile element analizinde, yüksek saflıkta (%99,998) Argon (Ar) gazı (15°C 'de 230 bar, 12.06 m^3) (Boss, Türkiye) ve yüksek saflıkta Hidrojen- Helyum özel karışım (H_2 miktarı \geq %4) (15°C 'de 200 bar, 9.00 m^3) (Boss, Türkiye) gazları kullanılmıştır.

Çözelti hazırlamak için kullanılan tüm ölçüm ve aktarma kapları (balon jojeler, beher, mezür, huni) (Vitlab- Germany) polipropilen (PP) olup, ICP-MS' de analiz için uygundur. Belli miktarda çözelti aktarmak için kullanılan mikropipetler (20 - $200 \mu\text{L}$, 100 - $1000 \mu\text{L}$, 500 - $5000 \mu\text{L}$) (Eppendorf Research- Germany), bu pipetlerde kullanılan uçlar ($200 \mu\text{L}$, $1000 \mu\text{L}$, $5000 \mu\text{L}$) (Eppendorf Research- Germany)'dır.

Organik natürel sızma ve geleneksel natürel sızma zeytinyağlarının organik bileşenlerinin yakılması için mikrodalga (CEM-Mars) kullanılmıştır. Mikrodalgada nitrik asitle örneklerin organik bileşenlerinin yakma işlemi 50 ml 'lik teflon XP-1500 Plus hücrelerde yapılmıştır.

Element analizi için; Thermo Electron marka, X series II model ICP-MS (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometer = İndüktif Çiftlenmiş (Eşleşmiş) Plazma Kütle Spektrometresi) cihazı kullanılmıştır. ICP-MS cihazının ana bileşenleri; Scott tip ultrasonic nebulizer, örnekleme-sıyırma konileri (sample cone ve skimmer cone), iyon optik, hexapole kütle spektrometresi, diferansiyel odaklama birimi, çarpışma hücresi, Quadrupole kütle spektrometresi, ETP elektron çoğaltıcı dedektör (electron multiplier tube), Neslab Merlin M100 RF jeneratör soğutucusu, Powerpack-Spray Chamber soğutucusu ve vakum sisteminden oluşmaktadır. ICP-MS cihazına örneklerin yüklenmesi amacıyla CETAC ASX-520 model otomatik örnek yükleyici kullanılmaktadır.

3.2.2. Metot

Örnek Hazırlama

a. Mikrodalga Yakma Yöntemi :ICP-MS’de analiz öncesi 0.25 g zeytinyağı teflon kaplara tartılmıştır. Üzerine iz analizler için uygun saflıktaki \geq % 65 nitrik asit (HNO_3)’den 10 mL eklenmiştir. Gerekli güvenlik önlemleri alınarak, CEM Mars mikrodalgada aşağıda parametreleri verilen mikrodalga ısıtma programı ile organik içerik yakılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ultra saf su ile 25 mL’ye seyreltilerek, Thermo Finnigan ICP-MS cihazına verilmiştir (199).

Örnek Tipi: Zeytinyağı

Örnek Kategorisi: Gıda/ Bitki/ Hayvan Dokusu

Örnek Miktarı: 0.25 g

Reaktantlar: 10 mL konsantre HNO_3

Ekipmanlar: CEM Mars Mikrodalga Cihazı ve XP 1500 Plus Yakma Hücre Takımı, Sıcaklık ve Basınç Sensörü

Mikrodalga Isıtma Programı:

Kontrol Tipi: Ramp to Temperature

Basamak	Güç		Sıc. Artış Süresi	Basınç (psi-sınır)	Sıcaklık C	Bekletme Süresi
	Düzey	%	dakika:saniye			dakika: saniye
1	1200 W	100	15:00	800	200	15:00

b. XP-1500 Plus kap sistemi temizlik programı: Cem Mars marka mikrodalga yakma sistemi teflon kaplarının her yakma öncesi temizliği yapılmıştır. Bunun için kaplara, iz analizler için uygun saflıktaki \geq % 65 nitrik asit (HNO_3)'den 10 mL ilave edilerek aşağıda parametreleri verilen program çalıştırılmıştır. Asit dökülerek su ile çalkalanıp laboratuvar deterjanı ile temizlenmiştir. Sonrasında su ile deterjan yıkanarak uzaklaştırılmış ve deiyonize sudan geçirilerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır (200).

Basamak	Güç		Sıc. Artış Süresi	Basınç (psi-sınır)	Sıcaklık C	Bekletme Süresi
	Düzey	%	dakika:saniye			dakika: saniye
1	1200 W	100	10:00	800	180	10:00

Ağır Metal Analizi

a. Standart Hazırlama: Standart hazırlama işlemi sertifikalı referans standart kullanılarak yapılmıştır. Sıvı haldeki tekli ve çoklu ağır metallerin ana stok çözeltilerinden öncelikli olarak %1'lik ultra saf nitrik asitde (HNO_3) çözerek 200 ppm ara stok standartlar hazırlanmıştır. Daha sonra ise analiz öncesi demir (Fe) elementi standardı hariç diğer element standartları için 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25 ppb'lik karışım (mix) standart çözeltiler hazırlanarak bu noktaları içeren kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Fe için ise 5, 7.5, 10, 25, 50, 100 pbb'lik standart çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

b. Analiz:

Prensip: Analiz edilmek istenen örnekteki elementler İndüktif Coupled Plasma (ICP)' de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine gönderilirler ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak ölçülürler. Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjisi, Argonun iyonlaşma enerjisinden (15.76 Ev) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde pozitif iyonlara dönüşürler.

ICP-MS cihazı analiz için hazır hale getirildi. Daha sonra cihazda sinyal optimizasyonu, başlangıç performans kontrolleri 10 ppb'lik tune (ayar) çözeltileri ile yapıldı ve 50 ppb'lik tune (ayar) çözeltileri ile de cihaz kalibrasyonları (dedektör kalibrasyonu ve kütle kalibrasyonu) yapıldıktan sonra daha önce oluşturulan metoda göre her element için belirlenen konsantrasyonlarda standartlarla kalibrasyon grafikleri oluşturuldu (Ek 1) ve numuneler analiz edildi. Örnekler duplike çalışıldı ve her örnek 5 kez okutularak sonuçların ortalaması alındı. Analizi yapılan ağır metaller; kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), bakır (Cu), nikel (Ni), kobalt (Co), krom (Cr), demir (Fe), arsenik (As) ve çinko (Zn)'dur.

Metot oluşturulduktan sonra kalibrasyon blank (kör) (% 1 HNO₃) 20 kez bilinmeyen numune gibi analiz edilerek standart sapmanın 3 katı alınarak dedeksiyon limiti veya gözlenebilme sınırı (LOD: Limit of Dedection) ve standart sapmanın 10 katı alınarak ise tayin sınırı (LOQ: Limit of Quantification) belirlenmiştir. Analizi yapılan elementler için LOD ve LOQ değerleri Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Analizi yapılan elementlerin LOD ve LOQ değerleri

Element	LOD^a (ng/mL)	LOQ^b (ng/mL)
⁵² Cr	0.021	0.07
⁵³ Cr	0.009	0.03
⁵⁶ Fe	1.905	6.35
⁵⁹ Co	0.003	0.01
⁶⁰ Ni	0.006	0.02
⁶² Ni	0.015	0.05
⁶³ Cu	0.003	0.01
⁶⁵ Cu	0.009	0.03
⁶⁶ Zn	0.045	0.15
⁷⁵ As	0.093	0.31
¹¹¹ Cd	0.003	0.01
²⁰⁶ Pb	0.003	0.01
²⁰⁷ Pb	0.003	0.01
²⁰⁸ Pb	0.003	0.01

^a **LOD:** Limit of Dedection (Dedeksiyon Limiti)

^b **LOQ:** Limit of Quantification (Gözlenebilme Limiti)

Demir (Fe) elementi hariç diğer ağır metaller için analiz metodundaki ICP-MS cihazı için aletsel parametreler ve işlem koşulları ise Tablo 3.3.'de verilmiştir. Demir (Fe) elementi için ise ICP-MS cihazı için aletsel parametreler ve işlem koşulları ise Tablo 3.4.'de verilmiştir. Demir analizinde sadece lens voltajları değiştirilmiştir. Diğer elementlerde olduğu gibi "Standart Mode" tercih edilmiştir.

Tablo 3.3. Aletsel parametreler ve ICPMS çalışma koşulları

Rf Gücü	1400
Nebulizer (taşıyıcı gaz) akış hızı (L/dak.)	0.82
Soğutucu (Cool) gaz akış hızı (L/dak.)	13.00
Yardımcı (Auxiliary) gaz akış hızı (L/dak.)	0.70
Örnek Giriş Hızı (ml/dak.)	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

Tablo 3.4. Demir için aletsel parametreler ve ICPMS çalışma koşulları

Rf Gücü	1400
Nebulizer (taşıyıcı gaz) akış hızı (L/dak.)	0.82
Soğutucu (Cool) gaz akış hızı (L/dak.)	13.00
Yardımcı (Auxiliary) gaz akış hızı (L/dak.)	0.70
Örnek Giriş Hızı (ml/dak.)	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)	-125.00
Lens 1 (V)	-1090.00
Lens 2 (V)	-77.00
Lens 3 (V)	-198.40
Pole Bias (V)	-1.00
DA	-28.20
Hexapole Bias	-3.00
Dedektör	
Analog Dedektör (V)	1780
Pulse Count (PC) Dedektör (V)	3720
Survey Run	1-scanning
Main Run	5-peak jumping
Dwell Time (s)	50
Sweeps	120
Acquisition Time (s)	19

3.3. Verilerin İstatistiksel Değerlendirmesi

Klasik yöntemlerle üretilen natürel sızma zeytinyağları ile organik olarak sertifikalandırılan natürel sızma zeytinyağlarındaki ağır metal içeriklerinin ortalamaları parametrik bir test olan “Bağımsız Örneklem *T* testi” ile karşılaştırılmıştır. Markalar arası karşılaştırma ise “Bağımsız Örneklem Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA)” ile ve farklılık önemli bulunduğu çoklu karşılaştırmalar Tukey HSD (Honestly Significant Difference) testi ile yapılmıştır. Önemlilik düzeyi $p < 0.05$ olarak kabul edilmiştir. Tüm istatistiksel hesaplamalar SPSS 20.0 paket programı ile yapılmıştır.

4. BULGULAR

Natürel sızma ve organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarından 3'er bağımsız örnek alınarak duplike çalışılmıştır. Her örnek 5 kez okutularak sonuçların ortalaması alınmıştır. Örneklerde; krom (^{52}Cr , ^{53}Cr), demir (^{56}Fe), kobalt (^{59}Co), nikel (^{60}Ni , ^{62}Ni), bakır (^{63}Cu , ^{65}Cu), çinko (^{66}Zn), arsenik (^{75}As), kadmiyum (^{111}Cd) ve kurşun (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) ağır metallerinin analizi yapılmıştır. Her ağır metale ait analiz sonucu, ortalama±standart sapma ($\bar{X} \pm \text{SS}$) olarak Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de natürel sızma ve organik natürel sızma zeytinyağı markaları, ağır metal içerik yönünden karşılaştırılırken, Tablo 4.4. ve Tablo 4.5.'de natürel sızma ve organik natürel sızma zeytinyağı tüketimiyle alınan ağır metal miktarları, "Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı (ADI: Acceptable Daily Intake)" değerleriyle karşılaştırılmıştır. Tablo 4.6.'da ise Türkiye'deki yetişkin bireylerin yağ tüketimleri verilmiştir. Tablo 4.7.'de de analizi yapılan tüm natürel sızma ve organik natürel sızma zeytinyağı markalarının ağır metal içerikleri verilmiştir.

4.1. Zeytinyağı Örneklerinin Krom (^{52}Cr , ^{53}Cr) İçeriği

Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{52}Cr içeriği 134.78±1.58 – 534.27±1.58 ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{52}Cr içeriğinin ise ortalama 105.90±7.04 – 471.70±5.20 ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Bu çalışmada natürel zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{52}Cr içeriği I markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise B markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise yine en yüksek ortalama ^{52}Cr içeriği I markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise L markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{52}Cr içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p < 0.05$). Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de verildiği üzere ortalama ^{52}Cr içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma

zeytinyağlarında A, G, I ve K markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise A, D, G, H, I, J, K ve L markaları diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).

Tablo 4.1.'de verildiği üzere ortalama ^{53}Cr içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında $10.59\pm 0.87 - 146.03\pm 8.18$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $13.84\pm 1.65 - 216.89\pm 8.44$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Diğer taraftan natürel zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{53}Cr içeriği F markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise B markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında da yine en yüksek ortalama ^{53}Cr içeriği G markasına ait zeytinyağlarında, en düşük ise B markasına ait zeytinyağlarında olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{53}Cr içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; ^{52}Cr 'da olduğu gibi tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p<0.05$). Ortalama ^{53}Cr içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında B ve C markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, F, G, H ve I markaları diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Tablo 4.7.'de verildiği üzere tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; hem ^{52}Cr , hem de ^{53}Cr içeriği açısından fark istatistiksel açıdan anlamlı değildir ($p>0.05$). Ayrıca ^{52}Cr için "t" değeri negatiftir. Bir başka deyişle analizi yapılan tüm organik natürel sızma zeytinyağlarının genel ortalama ^{52}Cr içeriği, natürel sızmadakinden daha yüksek bulunmuştur.

4.2. Zeytinyağı Örneklerinin Demir (^{56}Fe) İçeriği

Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{56}Fe içeriği $1236.67\pm 59.26 - 2349.00\pm 160.49$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında ise ortalama ^{56}Fe içeriği $864.40\pm 74.82 - 1618.33\pm 188.20$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama demir (^{56}Fe) içeriği B markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise A markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise yine en yüksek ortalama ^{56}Fe içeriği, natürel sızmada olduğu gibi B markasına ait bulunurken, en düşük I markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{56}Fe içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A markası hariç ($p>0.05$), diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de verildiği üzere ortalama ^{56}Fe içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında H markası diğer markaların hepsinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise hiçbir marka diğer markalardan tamamen farklı değildir ($p>0.05$). Tablo 4.7.'de görüldüğü üzere tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{56}Fe içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).

4.3. Zeytinyağı Örneklerinin Kobalt (^{59}Co) İçeriği

Tablo 4.1.'de verildiği üzere ortalama ^{59}Co içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $2.00\pm 0.12 - 2.90\pm 1.19$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $1.95\pm 0.17 - 3.36\pm 0.16$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Diğer taraftan natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{59}Co içeriği B markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise L markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında da yine en yüksek ortalama ^{59}Co içeriği D markasına ait zeytinyağlarında, en düşük ise L markasına ait zeytinyağlarında olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{59}Co içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B, D, G, ve I markalarında fark anlamlı iken ($p<0.05$), C, E, F, H, J, K ve L markalarında ise anlamlı bulunmamıştır ($p>0.05$). Tablo 4.2. ve

Tablo 4.3.'de verildiği üzere ortalama ^{59}Co içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında hiçbir marka diğerlerinden tamamen farklı değilken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise D markası, diğer markalardan tamamen farklıdır ($p<0.05$). Tablo 4.7.'de görüldüğü üzere tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{59}Co içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).

4.4. Zeytinyağı Örneklerinin Nikel (^{60}Ni , ^{62}Ni) İçeriği

Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{60}Ni içeriği $15.02\pm 3.25 - 193.87\pm 10.47$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{60}Ni içeriği ise ortalama $11.50\pm 1.41 - 165.70\pm 35.40$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{60}Ni içeriği L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise D markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise yine en yüksek ortalama ^{60}Ni içeriği K markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise natürel sızmada olduğu gibi D markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{60}Ni içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, G ve K markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de verildiği üzere ortalama ^{60}Ni içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında G, I, J, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise K markası diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).

Tablo 4.1.'de verildiği üzere ortalama ^{62}Ni içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $12.32\pm 3.70 - 187.77\pm 7.76$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $10.83\pm 1.09 - 148.23\pm 28.93$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Diğer taraftan natürel zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{62}Ni içeriği K markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise D markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ^{62}Ni , I markasına ait zeytinyağlarında iken, en düşük de natürel sızmada olduğu gibi D markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{62}Ni içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; D ve K markaları hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p<0.05$). Ortalama ^{62}Ni içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında G, I, J, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise I ve K markaları, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Tablo 4.7.'de verildiği üzere tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; hem ^{60}Ni , hem de ^{62}Ni içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlı değildir ($p>0.05$).

4.5. Zeytinyağı Örneklerinin Bakır (^{63}Cu , ^{65}Cu) İçeriği

Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{63}Cu içeriği $17.41\pm 1.05 - 131.46\pm 9.11$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{63}Cu içeriği ise ortalama $10.83\pm 1.09 - 148.23\pm 28.93$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Diğer taraftan natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{63}Cu içeriği L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise C markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise yine en yüksek ortalama ^{63}Cu içeriği L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise A markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{63}Cu içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; C ve E markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Tablo

4.2. ve Tablo 4.3.'de verildiği üzere ortalama ^{63}Cu içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında H, I, J ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B ve L markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).

Tablo 4.1.'de verildiği üzere ortalama ^{65}Cu içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $17.33\pm 1.25 - 133.57\pm 9.53$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $14.92\pm 4.04 - 131.37\pm 5.59$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Diğer taraftan natürel zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{65}Cu içeriği L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük içeriğin ise C markasına ait olduğu bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ^{65}Cu , natürel sızma zeytinyağlarındaki gibi L markasına ait zeytinyağlarında iken, en düşük A markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{65}Cu içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; C, E, F ve L markaları hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$). Ortalama ^{65}Cu içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında H, I, J ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise L markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Tablo 4.7.'de verildiği üzere tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; hem ^{63}Cu , hem de ^{65}Cu içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).

4.6. Zeytinyağı Örneklerinin Çinko (^{66}Zn) İçeriği

Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{66}Zn içeriği $116.80\pm 9.82 - 572.73\pm 23.94$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında ise ortalama ^{66}Zn içeriği $161.10\pm 11.71 - 599.50\pm 16.00$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{66}Zn içeriği G markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise K markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ^{66}Zn içeriği, H markasına ait bulunurken, en düşük de I markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{66}Zn içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; G ve H markası hariç ($p>0.05$), diğer markalardaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de istatistiksel verildiği üzere ortalama ^{66}Zn içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında D, E, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise C, I ve K markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Tablo 4.7.'de görüldüğü üzere tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{66}Zn içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$). Fakat “t” değeri negatiftir. Bir başka deyişle analizi yapılan tüm organik natürel sızma zeytinyağlarının genel ortalama ^{66}Zn içeriği, natürel sızmadakinden daha yüksek bulunmuştur.

4.7. Zeytinyağı Örneklerinin Arsenik (^{75}As) İçeriği

Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{75}As içeriği $2.26\pm 0.49 - 5.30\pm 0.51$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında ise ortalama ^{75}As içeriği $2.53\pm 0.70 - 5.45\pm 0.39$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{75}As içeriği H markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise C markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ^{75}As içeriği, K markasına ait bulunurken, en düşük de natürel sızmada olduğu gibi C markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{75}As içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B, C, F, I ve J markalarında fark anlamsızken ($p>0.05$), D, E, G, H, K ve L markalarında farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de verildiği üzere ortalama ^{75}As içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; hem natürel sızma zeytinyağlarında, hem de organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında hiçbir marka diğerlerinden tamamen farklı değildir ($p>0.05$). Tablo 4.7.'de görüldüğü üzere tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{75}As içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlı değildir ($p>0.05$).

4.8. Zeytinyağı Örneklerinin Kadmiyum (^{111}Cd) İçeriği

Tablo 4.1.'de verildiği üzere ortalama ^{111}Cd içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $1.87\pm 0.13 - 3.32\pm 2.23$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $1.83\pm 0.18 - 2.42\pm 0.61$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Diğer taraftan natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{111}Cd içeriği B markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise J markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında da en yüksek ortalama ^{111}Cd içeriği L markasına ait zeytinyağlarında, en düşük ise B markasına ait zeytinyağlarında olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{111}Cd içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, E, G, J, K ve L markalarında fark istatistiksel olarak anlamsız iken ($p>0.05$), B, C, D, F, H ve I markalarında ise fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p<0.05$). Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de verildiği üzere ortalama ^{111}Cd içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; hem natürel sızma zeytinyağlarında, hem de organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında hiçbir marka diğerlerinden tamamen farklı değildir ($p>0.05$). Tablo 4.7.'de görüldüğü üzere tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma

zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{111}Cd içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).

4.9. Kurşun (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb)

Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{206}Pb içeriği $3.89\pm 0.49 - 85.80\pm 6.42$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{206}Pb içeriği ise ortalama $3.33\pm 1.03 - 39.09\pm 1.21$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{206}Pb içeriği L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise A markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise yine en yüksek ortalama ^{206}Pb içeriği natürel sızmada olduğu gibi L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ortalama yine natürel sızmadaki gibi A markasına ait olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{206}Pb içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B ve E markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de verildiği üzere ortalama ^{206}Pb içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında B, E, F, H, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, E, K, L markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).

Tablo 4.1.'de verildiği üzere ortalama ^{207}Pb içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $3.59\pm 0,52 - 83.20\pm 5.67$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $3.15\pm 0.76 - 38.08\pm 1.48$ ng/mL arasında değiştiği görülmektedir.

Diğer taraftan natürel zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{207}Pb içeriği L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise A markasına ait olduğu bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ^{207}Pb , natürel sızma zeytinyağlarındaki gibi L markasına ait

zeytinyağlarında iken, en düşük ortalama yine natürel sızmadaki gibi A markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{207}Pb içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B ve G markaları hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$). Ortalama ^{207}Pb içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında B, E, F, H, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, E, K ve L markaları, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).

Natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{208}Pb içeriği, $3.85\pm 0.46 - 84.11\pm 5.50$ ng/ml arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{208}Pb içeriği ise ortalama $3.27\pm 0.88 - 38.24\pm 0.98$ ng/ml arasında değiştiği görülmektedir.

Bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{208}Pb içeriği L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise A markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama (^{208}Pb içeriği yine natürel sızmadaki gibi L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük de natürel sızmadaki gibi A markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{208}Pb içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; B markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Ortalama ^{208}Pb içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında E, H, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, E ve L markaları, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Tablo 4.7.'de görüldüğü üzere tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; analizi yapılan tüm Pb izotopları (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) ortalama içerikleri açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).

Tablo 4.1. Natürel sızma ve organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarının ağır metal içerikleri (ng/mL)

Ağır Metal	A markası			B markası			C markası		
	Natürel	Organik	p	Natürel	Organik	p	Natürel	Organik	p
	$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$		$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$		$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$	
⁵² Cr	331.78±12.51	281.30±12.04	*	134.78±1.58	133.06±1.57	*	168.00±4.50	164.41±2.57	*
⁵³ Cr	61.11±5.68	35.83±5.32	*	10.59±0.87	13.84±1.65	*	42.62±10.31	28.80±2.86	*
⁵⁶ Fe	1236.67±59.26	1213.00±80.74	**	2349.00±160.49	1618.33±188.20	*	1673.63±72.90	1037.07±39.25	*
⁵⁹ Co	2.57±0.10	2.02±0.11	*	2.90±1.19	2.00±0.16	*	2.22±0.25	2.07±0.13	**
⁶⁰ Ni	40.89±5.71	33.63±18.31	**	23.20±5.00	70.66±4.30	*	33.65±6.41	18.40±3.62	*
⁶² Ni	41.89±7.08	20.28±6.11	*	20.51±4.26	65.58±5.86	*	32.08±6.07	16.54±4.08	*
⁶³ Cu	22.09±3.24	14.79±3.39	*	18.17±1.14	33.01±12.39	*	17.41±1.05	17.48±1.36	**
⁶⁵ Cu	21.54±3.14	14.92±4.04	*	18.83±0.83	33.81±12.07	*	17.33±1.25	16.88±1.89	**
⁶⁶ Zn	178.67±6.02	233.30±14.01	*	270.37±17.39	243.83±16.30	*	150.46±9.26	195.68±5.64	*
⁷⁵ As	4.75±1.74	4.28±0.91	**	4.59±1.82	5.42±1.17	**	2.26±0.49	2.53±0.70	**
¹¹¹ Cd	1.99±0.08	1.97±0.18	**	3.32±2.23	1.83±0.18	*	2.06±0.26	1.88±0.09	*
²⁰⁶ Pb	3.89±0.49	3.33±1.03	**	13.60±1.95	13.09±2.19	**	5.02±0.56	4.18±1.06	*
²⁰⁷ Pb	3.59±0.52	3.15±0.76	**	13.14±1.89	12.15±2.05	**	4.97±0.94	3.81±1.22	*
²⁰⁸ Pb	3.85±0.46	3.27±0.88	*	13.25±2.06	12.80±2.12	**	5.05±0.45	4.13±1.16	*

Veriler ortalama±standart sapma ($\bar{X} \pm SS$) olarak verilmiştir.

* p<0.05, ** p>0.05

Tablo 4.1. Natürel Sızma ve Organik Sertifikalı Natürel Sızma Zeytinyağlarının Ağır Metal İçerikleri (ng/mL) (Devamı)

Ağır Metal	D markası			E markası			F markası		
	Natürel	Organik	p	Natürel	Organik	p	Natürel	Organik	p
	$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$		$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$		$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$	
⁵² Cr	140.86±7.26	364.63±7.70	*	143.56±3.74	166.00±4.68	*	281.90±11.21	132.48±5.37	*
⁵³ Cr	67.90±5.53	50.16±4.48	*	67.24±2.74	85.35±4.31	*	146.03±8.18	61.92±3.14	*
⁵⁶ Fe	1379.47±164.36	1080.67±33.45	*	1363.00±92.39	1065.27±96.45	*	2336.33±126.81	874.5±26.90	*
⁵⁹ Co	2.17±0.15	3.36±0.16	*	2.64±0.12	2.63±0.37	**	2.83±0.22	2.64±0.98	**
⁶⁰ Ni	15.02±3.25	11.50±1.41	*	37.53±6.22	24.35±3.08	*	44.81±3.02	57.13±12.64	*
⁶² Ni	12.32±3.70	10.83±1.09	**	36.08±6.50	22.14±1.67	*	42.44±2.54	54.88±10.98	*
⁶³ Cu	76.03±6.73	45.46±7.93	*	38.30±5.24	42.02±5.15	**	38.22±5.46	44.48±3.70	*
⁶⁵ Cu	77.94±6.25	44.31±7.96	*	36.63±5.05	38.47±3.77	**	38.24±9.35	42.57±3.65	**
⁶⁶ Zn	238.63±11.53	298.07±21.59	*	298.30±18.83	452.33±35.82	*	180.86±5.74	275.59±17.28	*
⁷⁵ As	2.84±0.55	3.58±0.69	*	3.68±0.39	4.67±0.59	*	4.81±0.51	4.63±0.84	**
¹¹¹ Cd	1.95±0.10	2.40±0.3	*	2.07±0.24	2.15±0.18	**	2.68±0.41	2.02±0.36	*
²⁰⁶ Pb	33.69±3.36	6.52±1.08	*	27.35±0.93	26.91±1.32	**	18.42±1.84	8.16±2.73	*
²⁰⁷ Pb	32.89±3.62	6.25±0.95	*	26.66±1.30	25.44±1.48	*	16.65±2.15	7.11±2.21	*
²⁰⁸ Pb	33.25±3.22	6.23±0.93	*	26.68±1.33	25.43±1.18	*	16.59±2.13	7.83±2.49	*

Veriler ortalama±standart sapma ($\bar{X} \pm SS$) olarak verilmiştir.

* p<0.05, ** p>0.05

Tablo 4.1. Natürel Sızma ve Organik Sertifikalı Natürel Sızma Zeytinyağlarının Ağır Metal İçerikleri (ng/mL) (Devamı)

Ağır Metal	G markası			H markası			I markası		
	Natürel	Organik	p	Natürel	Organik	p	Natürel	Organik	p
	$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$		$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$		$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$	
⁵² Cr	313.53±7.64	453.20±22.04	*	273.97±11.92	412.47±16.04	*	534.27±12.95	471.70±5.20	*
⁵³ Cr	142.49±8.73	216.89±8.44	*	28.11±1.48	119.57±12.63	*	144.37±18.30	74.14±7.65	*
⁵⁶ Fe	2159.67±87.92	1298.67±78.18	*	1858.33±30.84	1327.20±39.14	*	1646.00±68.87	864.40±74.82	*
⁵⁹ Co	2.39±0.14	2.19±0.12	*	2.72±0.35	2.52±0.51	**	2.46±0.22	2.08±0.18	*
⁶⁰ Ni	103.28±15.93	107.30±3.63	**	48.80±6.32	37.89±4.77	*	63.76±5.71	85.96±3.98	*
⁶² Ni	94.12±12.69	101.98±3.63	*	45.53±7.95	33.53±5.34	*	59.83±4.05	82.01±5.73	*
⁶³ Cu	42.81±4.51	47.47±2.60	*	86.03±9.90	50.83±5.19	*	29.08±4.73	21.31±1.63	*
⁶⁵ Cu	40.88±4.22	50.50±2.43	*	91.9±9.21	55.07±5.73	*	29.41±5.27	22.45±2.57	*
⁶⁶ Zn	572.73±23.94	586.67±25.79	**	569.97±10.52	599.50±16.00	*	156.57±12.24	161.10±11.71	**
⁷⁵ As	4.37±0.55	2.67±0.32	*	5.30±0.51	2.72±0.38	*	4.54±1.09	4.48±0.68	**
¹¹¹ Cd	2.27±0.27	2.29±0.22	**	2.43±0.15	2.22±0.24	*	2.05±0.12	1.89±0.14	*
²⁰⁶ Pb	34.74±3.74	31.89±1.91	*	49.51±5.21	33.21±1.62	*	7.06±1.16	6.00±0.48	*
²⁰⁷ Pb	33.22±3.82	31.01±1.88	**	47.55±4.77	31.18±1.79	*	6.61±1.25	5.49±0.31	*
²⁰⁸ Pb	34.00±3.87	30.50±2.31	*	48.52±5.55	30.10±2.79	*	7.00±1.17	5.77±0.44	*

Veriler ortalama±standart sapma ($\bar{X} \pm SS$) olarak verilmiştir.

* p<0.05, ** p>0.05

Tablo 4.1. Natürel Sızma ve Organik Sertifikalı Natürel Sızma Zeytinyağlarının Ağır Metal İçerikleri (ng/mL) (Devamı)

Ağır Metal	J markası			K markası			L markası		
	Natürel	Organik	p	Natürel	Organik	p	Natürel	Organik	p
	$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$		$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$		$\bar{X} \pm SS$	$\bar{X} \pm SS$	
⁵² Cr	180.60±9.51	332.77±10.62	*	363.67±11.32	217.97±6.09	*	268.73±29.64	105.90±7.04	*
⁵³ Cr	28.73±4.02	47.34±3.59	*	64.79±3.31	35.58±2.81	*	52.09±3.75	56.75±2.75	*
⁵⁶ Fe	1551.20±64.31	1052.70±27.51	*	1276.00±45.54	1057.3±45.11	*	2083±55.01	1580±52.71	*
⁵⁹ Co	2.04±0.18	2.04±0.19	**	2.22±0.12	2.12±0.24	**	2.00±0.12	1.95±0.17	**
⁶⁰ Ni	139.38±10.10	122.04±7.99	*	166.23±18.03	165.18±35.40	**	193.87±10.47	121.57±8.32	*
⁶² Ni	120.35±9.59	111.05±6.38	*	157.27±19.53	148.23±28.93	**	187.77±7.76	113.40±9.79	*
⁶³ Cu	51.59±2.30	21.08±1.51	*	39.24±1.58	25.67±2.27	*	131.46±9.11	125.53±4.78	*
⁶⁵ Cu	52.27±2.21	20.63±1.74	*	40.30±1.77	25.51±3.25	*	133.57±9.53	131.37±5.59	**
⁶⁶ Zn	381.47±24.25	461.57±15.35	*	116.80±9.82	351.83±26	*	397.47±9.11	236.40±13.36	*
⁷⁵ As	5.27±0.46	5.26±0.66	**	4.40±1.02	5.45±0.39	*	3.18±0.41	2.79±0.42	*
¹¹¹ Cd	1.87±0.13	1.85±0.17	**	2.11±0.15	2.01±0.18	**	2.21±0.15	2.42±0.61	**
²⁰⁶ Pb	8.38±0.99	4.91±0.44	*	39.82±1.10	29.31±2.62	*	85.80±6.42	39.09±1.21	*
²⁰⁷ Pb	8.14±1.28	4.56±0.60	*	38.55±1.12	28.52±2.92	*	83.20±5.67	38.08±1.48	*
²⁰⁸ Pb	8.59±1.09	5.00±0.46	*	38.41±0.57	28.88±2.45	*	84.11±5.50	38.24±0.98	*

Veriler ortalama±standart sapma ($\bar{X} \pm SS$) olarak verilmiştir.

* p<0.05, ** p>0.05

Tablo 4.2. Natürel Sızma Zeytinyağı Markalarının Ağır Metal İçerik Yönünden Karşılaştırılması (ng/mL)

Ağır Metal	A markası	B markası	C markası	D markası	E markası	F markası	G markası	H markası	I markası	J markası	K markası	L markası
⁵² Cr	331.8±12.5 ^x	134.8±1.6 ^m	168.0±4.5 ⁿ	140.9±7.3 ^m	143.6±3.7 ^m	281.9±11.2 ^p	313.5±7.6 ^y	273.97±11.9 ^p	534.3±12.9 ^z	180.6±9.5 ⁿ	363.7±11.3 ^t	268.7±29.6 ^p
⁵³ Cr	61.1±5.7 ^m	10.6±0.87 ^x	42.6±10.3 ^y	67.9±5.5 ^m	67.2±2.7 ^m	146.0±8.2 ⁿ	142.5±8.7 ⁿ	28.11±1.5 ^p	144.4±18.3 ⁿ	28.7±4.0 ^p	64.8±3.3 ^m	52.1±3.8 ^m
⁵⁶ Fe	1236.7±59.3 ^m	2349.0±160.5 ⁿ	1673.6±72.9 ^{p,u}	1379.5±164.4 ^r	1363.0±92.4 ^r	2336.3±126.8 ⁿ	2159.7±87.9 ^s	1858.3±30.8 ^x	1646.0±68.9 ^{p,t,u}	1551.2±64.3 ^t	1276.0±45.5 ^{m,r,t}	2083±55.0 ^s
⁵⁹ Co	2.6±0.1 ^{m,s}	2.9±1.2 ⁿ	2.2±0.3 ^p	2.2±0.2 ^p	2.6±0.1 ^{n,s}	2.8±0.2 ⁿ	2.4±0.1 ^m	2.7±0.3 ⁿ	2.5±0.2 ^m	2.0±0.9 ^r	2.2±0.1 ^p	2.0±0.1 ^r
⁶⁰ Ni	40.9±5.7 ^{m,p,s}	23.2±5.0 ^{m,p}	33.7±6.4 ^{m,n,p}	15.0±3.3 ⁿ	37.5±6.2 ^{m,p,r}	44.8±3.0 ^{m,r,s}	103.3±15.9 ^x	48.8±6.3 ^{m,r,s}	63.8±5.7 ^y	139.4±10.1 ^z	166.2±18.0 ^t	193.9±10.5 ^u
⁶² Ni	41.9±7.1 ^{m,p}	20.5±4.3 ⁿ	32.1±6.1 ^{m,p}	12.3±3.7 ⁿ	36.1±6.5 ^m	42.4±2.5 ^m	94.1±12.7 ^x	45.5±7.9 ^{m,p}	59.8±4.1 ^y	120.4±9.6 ^z	157.3±19.5 ^t	187.8±7.8 ^u
⁶³ Cu	22.1±3.2 ^m	18.2±1.1 ^m	17.4±1.1 ^m	76.0±6.7 ^x	38.3±5.2 ⁿ	38.2±5.5 ⁿ	42.8±4.5 ⁿ	86.0±9.9 ^y	29.1±4.7 ^z	51.6±2.3 ^t	39.2±1.6 ⁿ	131.5±9.1 ^u
⁶⁵ Cu	21.5±3.2 ^m	18.8±0.8 ^m	17.3±1.3 ^m	77.9±6.3 ^x	36.6±5.1 ⁿ	38.2±9.4 ⁿ	40.9±4.2 ⁿ	91.9±9.2 ^y	29.4±5.3 ^z	52.3±2.2 ^t	40.3±1.8 ⁿ	133.6±9.5 ^u
⁶⁶ Zn	178.7±6.1 ^m	270.4±17.4 ^x	150.5±9.3 ⁿ	238.6±11.5 ^y	298.3±18.8 ^z	180.7±5.7 ^m	572.7±23.9 ^p	570.0±10.5 ^p	156.6±12.2 ⁿ	381.5±24.3 ^r	116.8±9.8 ^t	397.5±9.1 ^r
⁷⁵ As	4.8±1.7 ^{m,n}	4.6±1.8 ^{m,p}	2.3±0.5 ^r	2.8±0.6 ^{r,s}	3.7±0.4 ^{n,p,s}	4.8±0.5 ^{n,p}	4.4±0.6 ^{m,p}	5.3±0.5 ^{n,p}	4.5±1.1 ^{m,p}	5.3±0.5 ^{n,p}	4.4±1.0 ^{m,p}	3.2±0.4 ^{r,s}
¹¹¹ Cd	2.0±0.1 ^m	3.3±2.2 ⁿ	2.1±0.3 ^m	1.9±0.1 ^m	2.1±0.2 ^m	2.7±0.4 ⁿ	2.3±0.3 ^m	2.4±0.1 ^m	2.1±0.1 ^m	1.9±0.1 ^m	2.1±0.1 ^m	2.2±0.1 ^m
²⁰⁶ Pb	3.9±0.5 ^m	13.6±1.9 ^x	5.0±0.6 ^{m,p}	33.7±3.4 ⁿ	27.4±0.9 ^y	18.4±1.8 ^z	34.7±3.7 ⁿ	49.5±5.2 ^t	7.1±1.16 ^{m,p}	8.4±1.0 ^p	39.8±1.1 ^u	85.8±6.4 ^v
²⁰⁷ Pb	3.6±0.5 ^m	13.1±1.9 ^x	5.0±0.9 ^{m,p}	32.9±3.6 ⁿ	26.7±1.3 ^y	16.6±2.1 ^z	33.2±3.8 ⁿ	47.5±4.8 ^t	6.6±1.2 ^{m,p}	8.4±1.3 ^p	38.6±1.1 ^u	83.2±5.7 ^v
²⁰⁸ Pb	3.9±0.5 ^m	13.2±2.1 ⁿ	5.1±0.5 ^m	33.3±3.2 ^p	26.7±1.3 ^x	16.6±2.1 ⁿ	34.0±3.9 ^p	48.5±5.6 ^y	7.0±1.2 ^{m,r}	8.6±1.1 ^r	38.4±0.6 ^z	84.1±5.5 ^t

Veriler ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Aynı satırdaki veriler üzerindeki farklı harfler, istatistiksel olarak fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). Aynı satırdaki veriler üzerindeki aynı harfler, istatistiksel olarak fark olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Tablo 4.3. Organik Sertifikalı Natürel Sızma Zeytinyağı Markalarının Ağır Metal İçerik Yönünden Karşılaştırılması (ng/mL)

Ağır Metal	A markası	B markası	C markası	D markası	E markası	F markası	G markası	H markası	I markası	J markası	K markası	L markası
⁵² Cr	281.3±12.0 ^x	133.1±1.6 ^m	164.4±2.6 ⁿ	364.6±7.7 ^y	166.0±4.7 ⁿ	132.48±5.37 ^m	453.2±22.0 ^z	412.5±16.0 ^t	471.7±5.2 ^u	332.8±10.6 ^v	218.0±6.1 ^r	105.9±7.0 ^s
⁵³ Cr	35.8±5.3 ^m	13.8±1.6 ^x	28.8±2.9 ^m	50.2±4.5 ⁿ	85.3±4.3 ^y	61.9±3.14 ^p	216.9±8.4 ^z	119.6±12.6 ^t	74.1±7.6 ^u	47.3±3.6 ⁿ	35.6±2.8 ^m	56.7±2.7 ^p
⁵⁶ Fe	1213.0±80.7 ^m	1618.3±188.2 ⁿ	1037.1±39.2 ^p	1080.7±33.4 ^p	1065.3±96.4 ^p	874.5±26.9 ^r	1298.7±78.2 ^{m,s}	1327.2±39.1 ^s	864.4±74.8 ^r	1052.7±27.5 ^p	1057.3±45.1 ^p	1580.0±52.7 ⁿ
⁵⁹ Co	2.0±0.1 ^{m,r}	2.0±0.2 ^{m,r}	2.1±0.1 ^{m,r}	3.4±0.2 ^x	2.6±0.4 ^{n,p,r,s}	2.6±1.0 ^{p,s}	2.2±0.1 ^{m,n,r,s}	2.5±0.5 ^{n,p,r,s}	2.1±0.2 ^{m,r}	2.0±0.2 ^{m,r}	2.1±0.2 ^{m,r,s}	2.0±0.2 ^{m,r}
⁶⁰ Ni	33.6±18.3 ^m	70.7±4.3 ⁿ	18.4±3.6 ^{m,p}	11.5±1.4 ^p	24.3±3.1 ^{m,p,r}	57.1±12.6 ⁿ	107.3±3.6 ^r	37.9±4.8 ^{m,r}	86.0±4.0 ⁿ	122.0±8.0 ^r	165.2±35.4 ^x	121.6±8.3 ^r
⁶² Ni	20.3±6.1 ^m	65.6±5.9 ⁿ	16.5±4.1 ^m	10.8±1.1 ^m	22.1±1.7 ^{m,p}	54.9±11.0 ⁿ	102.0±3.6 ^r	33.5±5.3 ^p	82.0±5.7 ^x	111.0±6.4 ^r	148.2±28.9 ^y	113.4±9.8 ^r
⁶³ Cu	14.8±3.4 ^m	33.0±12.4 ^x	17.5±1.4 ^{m,n}	45.5±7.9 ^p	42.0±5.1 ^p	44.5±3.7 ^p	47.5±2.6 ^p	50.8±5.2 ^p	21.3±1.6 ⁿ	21.1±1.5 ^{m,n,r}	25.7±2.3 ^{n,r}	125.5±4.8 ^y
⁶⁵ Cu	14.9±4.0 ^m	33.1±12.1 ⁿ	16.9±1.9 ^{m,p}	44.3±8.0 ^r	38.5±3.8 ^{r,n}	42.6±3.6 ^r	50.5±2.4 ^{r,s}	55.1±5.7 ^s	22.4±2.6 ^{p,t}	20.6±1.7 ^{m,t}	25.5±3.2 ^t	131.4±5.6 ^x
⁶⁶ Zn	233.3±14.0 ^m	243.8±16.3 ^m	195.7±5.6 ^x	298.1±21.6 ⁿ	452.3±35.8 ^p	275.6±17.3 ⁿ	586.7±25.8 ^r	599.5±16.0 ^r	161.1±11.7 ^y	461.6±15.3 ^p	351.8±26.0 ^z	236.4±13.4 ^m
⁷⁵ As	4.3±0.9 ^m	5.4±1.2 ⁿ	2.5±0.7 ^p	3.6±0.7 ^{m,r}	4.7±0.6 ^{m,n}	4.6±0.8 ^{m,n}	2.7±0.3 ^{p,s}	2.7±0.4 ^{p,s}	4.5±0.7 ^{m,t}	5.3±0.7 ^{n,t}	5.4±0.4 ⁿ	2.8±0.4 ^{p,r}
¹¹¹ Cd	2.0±0.2 ^m	1.8±0.2 ^{m,n}	1.9±0.1 ^{m,n}	2.4±0.3 ^p	2.1±0.2 ^{m,n,p}	2.0±0.4 ^{m,n,r}	2.3±0.2 ^{m,p,r}	2.2±0.2 ^{m,p,r}	1.9±0.1 ^{m,n}	1.8±0.2 ^{m,n}	2.0±0.2 ^{m,n,r}	2.4±0.6 ^p
²⁰⁶ Pb	3.3±1.0 ^m	13.1±2.2 ^x	4.2±1.1 ^{m,n}	6.5±1.1 ^p	26.9±1.3 ^y	8.2±2.7 ^p	31.9±1.9 ^r	33.2±1.6 ^r	6.0±0.5 ^{n,p}	4.9±0.4 ^{m,n,p}	29.3±2.6 ^z	39.1±1.2 ^t
²⁰⁷ Pb	3.1±0.8 ^m	12.1±2.0 ^x	3.8±1.2 ^{m,n}	6.2±1.0 ^p	25.4±1.5 ^y	7.1±2.2 ^p	31.0±1.9 ^r	31.2±1.8 ^r	5.5±0.3 ^{n,p}	4.6±0.6 ^{m,n,p}	28.5±2.9 ^z	38.1±1.5 ^t
²⁰⁸ Pb	3.3±0.9 ^m	12.8±2.1 ^x	4.1±1.2 ^{m,n}	6.2±0.9 ^p	25.4±1.2 ^y	7.8±2.5 ^p	30.5±2.3 ^r	30.1±2.8 ^r	5.8±0.4 ^{n,p}	5.0±0.5 ^{m,n,p}	28.9±2.4 ^r	38.2±1.0 ^z

Veriler ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Aynı satırdaki veriler üzerindeki farklı harfler, istatistiksel olarak fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). Aynı satırdaki veriler üzerindeki aynı harfler, istatistiksel olarak fark olmadığını göstermektedir (p>0.05).

Tablo 4.4. Tüketilen Natürel Sızma Zeytinyağı İle Alınan Ağır Metal Miktarının ADI Değerleriyle Karşılaştırılması

Ağır Metal	C	Yaş	ZY ile	AAM'in	GY'ın %30'u ZY	AAM'in	GY'ın %50'si ZY	AAM'in	GY'ın %100'ü ZY	AAM'in	ADI*
			AAM	ADI'e	AAM	ADI'e	AAM	ADI'e	AAM	ADI'e	(µg/gün)
			(µg/gün)	Katkısı (%)	(µg/gün)	Katkısı (%)	(µg/gün)	Katkısı (%)	(µg/gün)	Katkısı (%)	
Cr	E	19-64	1.74	0.87	3.45	1.72	5.74	2.87	11.49	5.75	200
		65+	2.43	1.21	3.49	1.75	5.83	2.91	11.65	5.83	200
	K	19-64	2.41	1.21	3.20	1.60	5.34	2.67	10.67	5.34	200
		65+	1.26	0.63	3.08	1.54	5.14	2.57	10.28	5.14	200
Fe	E	19-64	10.62	0.02	20.99	0.04	34.99	0.07	69.99	0.15	48000
		65+	14.78	0.03	21.27	0.04	35.48	0.07	70.96	0.15	48000
	K	19-64	14.70	0.03	19.51	0.04	32.52	0.07	65.02	0.14	48000
		65+	7.65	0.02	18.78	0.04	31.30	0.07	62.58	0.13	48000
Co	E	19-64	0.01	0.005	0.03	0.01	0.04	0.02	0.09	0.04	250
		65+	0.02	0.008	0.03	0.01	0.05	0.02	0.09	0.04	250
	K	19-64	0.02	0.008	0.02	0.01	0.04	0.02	0.08	0.03	250
		65+	0.01	0.004	0.02	0.01	0.04	0.02	0.08	0.03	250
Ni	E	19-64	1.62	0.54	3.20	1.07	5.33	1.78	10.66	3.55	300
		65+	2.25	0.75	3.24	1.08	5.41	1.80	10.81	3.60	300
	K	19-64	2.24	0.75	2.97	0.99	4.95	1.65	9.90	3.30	300
		65+	1.17	0.39	2.86	0.95	4.77	1.59	9.53	3.18	300
Cu	E	19-64	0.40	0.001	0.79	0.003	1.31	0.004	2.62	0.009	30000
		65+	0.55	0.002	0.80	0.003	1.33	0.004	2.66	0.009	30000
	K	19-64	0.55	0.002	0.73	0.002	1.22	0.004	2.43	0.008	30000
		65+	0.29	0.001	0.70	0.002	1.17	0.004	2.34	0.008	30000

AAM: Alınan Ağır Metal. ADI (Acceptable Daily Intake): Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı. C: Cinsiyet. GY: Görünür yağ. ZY: Zeytinyağı.

*ADI değerleri, JECFA tarafından belirlenen PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake), PMTDI (Provisional Daily Dietary Requirement) ve TDI (Tolerable Daily Intake) değerlerinden 60 kg yetişkin birey için hesaplanmıştır.

Tablo 4.4. Tüketilen Natürel Sızma Zeytinyağı İle Alınan Ağır Metal Miktarının ADI Değerleriyle Karşılaştırılması (Devamı)

Ağır Metal	C	Yaş	ZY ile	AAM'in	GY'nin %30'u ZY	AAM'in	GY'nin %50'si ZY	AAM'in	GY'nin %100'ü ZY	AAM'in	ADI*
			AAM	ADI'e	AAM	ADI'e	AAM	ADI'e	AAM	ADI'e	(µg/gün)
			(µg/gün)	Katkısı (%)	(µg/gün)	Katkısı (%)	(µg/gün)	Katkısı (%)	(µg/gün)	Katkısı (%)	
Zn	E	19-64	5.86	0.01	11.59	0.02	19.32	0.03	38.66	0.06	60000
		65+	8.16	0.02	11.75	0.02	19.60	0.03	39.19	0.07	60000
	K	19-64	8.12	0.02	10.77	0.02	17.96	0.03	35.91	0.06	60000
		65+	4.23	0.01	10.38	0.02	17.29	0.03	34.57	0.06	60000
As	E	19-64	0.03	0.02	0.06	0.05	0.10	0.08	0.21	0.16	126
		65+	0.04	0.03	0.06	0.05	0.10	0.08	0.21	0.16	126
	K	19-64	0.04	0.03	0.06	0.04	0.10	0.07	0.19	0.15	126
		65+	0.02	0.02	0.06	0.04	0.09	0.07	0.18	0.15	126
Cd	E	19-64	0.10	0.16	0.19	0.32	0.32	0.54	0.65	1.08	60
		65+	0.14	0.23	0.20	0.33	0.33	0.55	0.66	1.09	60
	K	19-64	0.14	0.23	0.18	0.30	0.30	0.50	0.60	1.00	60
		65+	0.07	0.12	0.17	0.29	0.29	0.48	0.58	0.96	60
Pb	E	19-64	0.28	0.12	0.56	0.23	0.94	0.39	1.87	0.78	240
		65+	0.40	0.16	0.57	0.23	0.95	0.40	1.90	0.79	240
	K	19-64	0.39	0.16	0.52	0.22	0.87	0.36	1.74	0.72	240
		65+	0.20	0.08	0.50	0.21	0.84	0.35	1.67	0.70	240

AAM: Alınan Ağır Metal. ADI (Acceptable Daily Intake): Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı. C: Cinsiyet. GY: Görünür yağ. ZY: Zeytinyağı.

*ADI değerleri, JECFA tarafından belirlenen PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake), PMTDI (Provisional Daily Dietary Requirement) ve TDI (Tolerable Daily Intake) değerlerinden 60 kg yetişkin birey için hesaplanmıştır.

Tablo 4.5. Tüketilen Organik Sızma Zeytinyağı İle Alınan Ağır Metal Miktarının ADI Değerleriyle Karşılaştırılması

Ağır Metal	C	Yaş	ZY ile	AAM'in	GY'ın %30'u ZY	AAM'in	GY'ın %50'si ZY	AAM'in	GY'ın %100'ü ZY	AAM'in	ADI*
			AAM	ADI'e	AAM (µg/gün)	ADI'e	AAM (µg/gün)	ADI'e	AAM (µg/gün)	ADI'e	(µg/gün)
			(µg/gün)	Katkısı (%)	Katkısı (%)		Katkısı (%)		Katkısı (%)		
Cr	E	19-64	1.80	0.90	3.56	1.78	5.93	2.96	11.86	5.93	200
		65+	2.50	1.25	3.60	1.80	6.01	3.01	12.02	6.01	200
	K	19-64	2.49	1.25	3.31	1.65	5.51	2.75	11.02	5.51	200
		65+	1.30	0.65	3.18	1.59	5.30	2.65	10.60	5.30	200
Fe	E	19-64	7.14	0.01	14.12	0.03	23.54	0.05	47.09	0.10	48000
		65+	9.94	0.02	14.31	0.03	23.87	0.05	47.74	0.10	48000
	K	19-64	9.89	0.02	13.12	0.03	21.88	0.05	43.74	0.09	48000
		65+	5.15	0.01	12.64	0.03	21.06	0.04	42.11	0.09	48000
Co	E	19-64	0.01	0.005	0.03	0.01	0.04	0.02	0.08	0.03	250
		65+	0.02	0.007	0.03	0.01	0.04	0.02	0.09	0.03	250
	K	19-64	0.02	0.007	0.02	0.01	0.04	0.02	0.08	0.03	250
		65+	0.01	0.004	0.02	0.01	0.04	0.02	0.08	0.03	250
Ni	E	19-64	1.52	0.51	3.00	1.00	5.01	1.67	10.02	3.34	300
		65+	2.12	0.71	3.05	1.02	5.08	1.69	10.16	3.39	300
	K	19-64	2.10	0.70	2.79	0.93	4.66	1.55	9.31	3.10	300
		65+	1.10	0.37	2.69	0.90	4.48	1.49	8.96	2.99	300
Cu	E	19-64	0.33	0.001	0.65	0.002	1.09	0.004	2.17	0.01	30000
		65+	0.46	0.002	0.66	0.002	1.10	0.004	2.20	0.01	30000
	K	19-64	0.46	0.002	0.61	0.002	1.01	0.003	2.02	0.01	30000
		65+	0.24	0.001	0.58	0.002	0.97	0.003	1.94	0.01	30000

AAM: Alınan Ağır Metal. ADI (Acceptable Daily Intake): Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı. C: Cinsiyet. GY: Görünür yağ. ZY: Zeytinyağı.

*ADI değerleri, JECFA tarafından belirlenen PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake), PMTDI (Provisional Daily Dietary Requirement) ve TDI (Tolerable Daily Intake) değerlerinden 60 kg yetişkin birey için hesaplanmıştır.

Tablo 4.5. Tüketilen Organik Sızma Zeytinyağı İle Alınan Ağır Metal Miktarının ADI Değerleriyle Karşılaştırılması (Devamı)

Ağır Metal	C	Yaş	ZY ile	AAM'in	GY'nin %30'u ZY	AAM'in	GY'nin %50'si ZY	AAM'in	GY'nin %100'ü ZY	AAM'in	ADI*
			AAM	ADI'e	AAM	ADI'e	AAM	ADI'e	AAM	ADI'e	(µg/gün)
			(µg/gün)	Katkısı (%)	(µg/gün)	Katkısı (%)	(µg/gün)	Katkısı (%)	(µg/gün)	Katkısı (%)	
Zn	E	19-64	6.84	0.01	13.52	0.02	22.53	0.04	45.08	0.08	60000
		65+	9.52	0.02	13.70	0.02	22.85	0.04	45.71	0.08	60000
	K	19-64	9.47	0.02	12.56	0.02	20.94	0.03	41.88	0.07	60000
		65+	4.93	0.01	12.10	0.02	20.16	0.03	40.31	0.07	60000
As	E	19-64	0.03	0.02	0.06	0.05	0.10	0.08	0.20	0.16	126
		65+	0.04	0.03	0.06	0.05	0.10	0.08	0.20	0.16	126
	K	19-64	0.04	0.03	0.06	0.04	0.09	0.07	0.18	0.15	126
		65+	0.02	0.02	0.05	0.04	0.09	0.07	0.18	0.14	126
Cd	E	19-64	0.09	0.15	0.18	0.30	0.30	0.50	0.60	1.00	60
		65+	0.13	0.21	0.18	0.30	0.30	0.51	0.61	1.01	60
	K	19-64	0.13	0.21	0.17	0.28	0.28	0.46	0.56	0.93	60
		65+	0.07	0.11	0.16	0.27	0.27	0.45	0.54	0.89	60
Pb	E	19-64	0.18	0.07	0.35	0.15	0.58	0.24	1.16	0.48	240
		65+	0.25	0.10	0.35	0.15	0.59	0.25	1.18	0.49	240
	K	19-64	0.24	0.10	0.32	0.13	0.54	0.22	1.08	0.45	240
		65+	0.13	0.05	0.31	0.13	0.52	0.22	1.04	0.43	240

AAM: Alman Ağır Metal. ADI (Acceptable Daily Intake): Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı. C: Cinsiyet. GY: Görünür yağ. ZY: Zeytinyağı.

*ADI değerleri, JECFA tarafından belirlenen PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake), PMTDI (Provisional Daily Dietary Requirement) ve TDI (Tolerable Daily Intake) değerlerinden 60 kg yetişkin birey için hesaplanmıştır.

Tablo 4.6. Türkiye'deki Yetişkin Bireylerin Yağ Tüketimleri (226)

Cinsiyet	Yaş	AE (kkal/gün)	AE'ye Yağın Etkisi (%)	Tüketilen YM (g/gün)	Tüketilen GYM (g/gün)	Tüketilen ZYM (g/gün)	Tüketilen ZY'm E'ye Katkısı (kkal)
E	19-64	2162.04±819.97	33.75±9.86	81.76±40.26	33.81	5.13	45.21
	65+	1669.48±669.03	33.66±10.56	63.26±32.08	34.28	7.14	30.56
K	19-64	1642.88±658.90	35.03±9.95	65.04±32.76	31.41	7.10	46.39
	65+	1331.24±576.64	33.65±11.32	50.38±27.69	30.23	3.70	32.66

AE: Alınan Enerji. E: Enerji. YM: Yağ Miktarı. GYM: Görünür Yağ Miktarı. ZYM: Zeytinyağı Miktarı

Tablo 4.7. Natürel Sızma ve Organik Sertifikalı Natürel Sızma Zeytinyağlarının Ağır Metal İçerikleri (Genel Ortalama)

Ağır Metal	Natürel Sızma	Organik Natürel Sızma	t	p
⁵² Cr	261.30±113.83	269.66±128.80	-0.652	**
⁵³ Cr	71.34±46.11	68.85±52.59	0.478	**
⁵⁶ Fe	1742.69±401.68	1172.43±264.40	16.236	*
⁵⁹ Co	2.43±0.48	2.30±0.53	2.411	*
⁶⁰ Ni	75.87±58.35	71.30±48.94	0.805	**
⁶² Ni	70.85±54.99	65.04±45.25	1.094	**
⁶³ Cu	49.20±32.58	40.76±28.88	2.602	*
⁶⁵ Cu	49.90±33.83	41.37±30.51	2.513	*
⁶⁶ Zn	292.69±151.86	341.32±144.79	-3.11	*
⁷⁵ As	4.17±1.30	4.04±1.27	0.927	**
¹¹¹ Cd	2.25±0.76	2.08±0.33	2.79	*
²⁰⁶ Pb	27.27±23.06	17.22±13.18	5.078	*
²⁰⁷ Pb	26.26±22.38	16.40±12.82	5.133	*
²⁰⁸ Pb	26.61±22.59	16.52±12.58	5.237	*

Veriler ortalama±standart sapma olarak verilmiştir.

* p<0.05, ** p>0.05

5. TARTIŞMA

5.1. Zeytinyağı Örneklerinin Krom (^{52}Cr , ^{53}Cr) İçeriği

Bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{52}Cr içeriğinin $134.78 \pm 1.58 - 534.27 \pm 1,58$ ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında da $105.90 \pm 7.04 - 471.70 \pm 5.20$ ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır. Zeytinyağlarında ^{52}Cr içeriği ile ilgili literatürde yeterli bir veri bulunmamamakla beraber Hırvatistanda yapılan bir çalışmada Cindric ve diğerleri (201), natürel sızma zeytinyağlarında ^{52}Cr miktarını <910 ng/mL olarak bildirmişlerdir. Cindric ve diğerlerinin yaptığı çalışmada ^{52}Cr içeriğinin daha yüksek olmasının sebebinin zeytinin farklı coğrafik bölgede yetiştirilmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Diğer taraftan natürel zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{52}Cr içeriği I markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise B markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise yine en yüksek ortalama ^{52}Cr içeriği I markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise L markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir. I, B ve L markalarında zeytinyağlarının elde edildiği zeytinin çeşidi aynı iken, zeytinin yetiştiği yer farklıdır. Dolayısıyla zeytinin yetiştiği toprak, sulama suyu ve hava kirliliğinin bu durumun nedenleri olabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada ortalama ^{53}Cr içeriğinin ise, natürel sızma zeytinyağlarında $10.59 \pm 0.87 - 146.03 \pm 8.18$ ng/mL arasında, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında da $13.84 \pm 1.65 - 216.89 \pm 8.44$ ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır. Benincasa ve diğerleri (202), İtalya'da 5 değişik bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarındaki ^{53}Cr içeriğinin $106.01 \pm 30.67 - 398.03 \pm 16.53$ ng/mL arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Llorent-Martinez ve diğerleri (203), İspanya'da marketlerde satılan natürel sızma zeytinyağlarında ^{53}Cr içeriğinin $16.38 - 103.74$ ng/mL arasında değiştiğini saptamışlardır. Görüldüğü gibi bizim çalışmamızdaki natürel sızma zeytinyağlarının ^{53}Cr içeriği ile Llorent-Martinez ve diğerlerinin (203) bulgusu uyumludur. Fakat çalışmalarda ^{53}Cr için farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu farkın; zeytin çeşidinden, zeytinin hasat yılından, yetiştirme

şeklinden, yetiştiği bölgedeki toprak, sulama suyu ve hava kirliliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (204, 205, 208).

Ayrıca ortalama ^{52}Cr içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında, beklendiği üzere tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Ortalama ^{53}Cr içeriği açısından karşılaştırıldığında da; ^{52}Cr 'de olduğu gibi tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).

Ortalama ^{52}Cr içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında A, G, I ve K markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise A, D, G, H, I, J, K ve L markaları diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Fakat analizi yapılan markaların dördünde (E, G,H, J), organik natürel sızma zeytinyağlarındaki hem ^{52}Cr , hem de ^{53}Cr içeriğinin natürel sızma zeytinyağlarından daha fazla, markaların üçünde de (B, D, L) sadece ^{52}Cr içeriğinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında, beklendiği gibi organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarındaki hem ^{52}Cr , hem de ^{53}Cr içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakinden daha düşük olduğu görülmüştür (Tablo 4.7).

Diğer taraftan natürel zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{53}Cr içeriği F markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise B markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında da yine en yüksek ortalama ^{53}Cr içeriği G markasına ait zeytinyağlarında, en düşük ise B markasına ait zeytinyağlarında olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun zeytin çeşidinin, zeytinin yetiştiği yerin toprak, sulama suyu ve havasının ^{53}Cr içeriğinin farklılığından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir.

Ortalama ^{53}Cr içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında B ve C markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, F, G, H ve I markaları diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Bunlara ilaveten, tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları

karşılaştırıldığında ise; hem ^{52}Cr , hem de ^{53}Cr içeriği açısından fark istatistiksel açıdan anlamlı değildir ($p>0.05$).

Krom için günlük diyetle yeterli düzeyde alım düzeyi (AI), kadınlar için 25 μg , erkekler için ise 35 μg 'dır. Fakat US EPA, AI değerini hesaplanmış referans doz (RfD) ile değiştirmiştir. RfD, hayvan ve insan deneylerinde hiçbir olumsuz etkinin gözlenmeyen düzey (NOAEL) ve bir düzeltme faktörü uygulanarak krom için güvenli ve yeterli alım düzeyi 50-200 μg olarak belirlenmiştir (159, 160).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nın verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde bugün itibari ile kişi başına 2000 mL/yıl yani 5.5 mL/gün olduğu (35), tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında ve yeryüzündeki ^{52}Cr 'un %83.79 ve ^{53}Cr 'un %9.50 bolluğu (212) hesaba katıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam krom miktarı 0.86 – 4.02 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama krom miktarının 0.71 – 4.06 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmektedir.

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nın verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65+ yaş bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (223) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında ve yeryüzündeki ^{52}Cr 'un %83.79 ve ^{53}Cr 'un %9.50 bolluğu (209) hesaba katıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam krom miktarı, 1.26-2.43 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmektedir. Bu miktarlar, Cr için "Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı (ADI)" ile karşılaştırıldığında %0.63-1.21 ADI değerine karşılık gelmektedir. Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama krom miktarı 1.30 – 2.50 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar; %0.65- 0.90 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4).

Ayrıca günlük tüketilen natürel zeytinyağı miktarları olarak, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında alınan Cr miktarlarının, sırası ile 3.08-3.49, 5.14-5.83 ve 10.28-11.49 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin

edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %1.54- 1.72, %2.57- 2.91 ve %5.14- 5.83 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Günlük tüketilen zeytinyağı organik natürel zeytinyağı ise, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında da alınan Cr miktarları, sırası ile 3.18-3.60, 5.30-6.01 ve 10.60-12.02 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %1.59-1.80, %2.65- 3.01 ve %5.30- 6.01 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

5.2. Zeytinyağı Örneklerinin Demir (^{56}Fe) İçeriği

Bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{56}Fe içeriğinin $1236.67 \pm 59.26 - 2349.00 \pm 160.49$ ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında da $864.40 \pm 74.82 - 1618.33 \pm 188.20$ ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır. Benincasa ve diğerleri (202) ise, İtalya'da 5 değişik bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarındaki ^{56}Fe içeriğinin $539.72 \pm 4.64 - 1468.74 \pm 40.04$ ng/mL arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Llorent-Martinez ve diğerleri (203), İspanya'da marketlerde satılan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama ^{56}Fe içeriğinin $36.40 - 109.20$ ng/mL arasında değiştiğini saptarken, Gonzalvez ve diğerleri (207) ise, İspanya'da marketlerde satılan zeytinyağlarında ortalama ^{56}Fe içeriğini 550 ng/mL olarak tespit etmişlerdir. Bunlara ilaveten Martin-Polvillo ve diğerleri (210) de İspanya'da satışa sunulan zeytinyağlarında ortalama demir (^{56}Fe) içeriğinin $3.52 \pm 157 - 120.00 \pm 12.00$ ng/mL arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Ayrıca, Cindric ve diğerleri (201), Hırvatistan'da süpermarketlerde satışa sunulan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama ^{56}Fe içeriğini 14.20 $\mu\text{g/mL}$ olarak, Zeiner ve diğerleri (208), yine Hırvatistan'da 14 farklı bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama ^{56}Fe içeriğini 16.82 $\mu\text{g/mL}$ olarak saptarken, Mendil ve diğerleri (211) ise, Türkiye'de satışa sunulan zeytinyağlarında ortalama ^{56}Fe içeriğini 152.86 ± 11.10 $\mu\text{g/mL}$ olarak tespit etmişlerdir. Türkiye'deki zeytinyağlarında verilen bu veri, bizim çalışmamızdakinden çok yüksektir. Fakat zeytinyağının hangi bölgede yetiştirilen zeytinlerden ve hangi zeytin çeşidinden yapıldığı, zeytinlerin nasıl yetiştirildiği ve zeytinyağının çeşidinin ne olduğu

(natürel, natürel birinci, rafine, riviera, çeşnili) bildirilmemiştir. Ağır metal içeriğinin bu faktörlere göre değiştiği düşünülmektedir.

Amerika Birleşik Devleti Tarım Bakanlığı (United States Department of Agriculture –U.S.D.A) verilerine göre zeytinyağındaki demir içeriği 0.56 mg/100g veya 5096 ng/mL olarak belirtilmektedir (212). Ayrıca Codex Alimentarius'a göre zeytinyağındaki demir içeriği 3 mg/kg veya 2730 ng/mL olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ⁵⁶Fe içeriği B markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise A markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise yine en yüksek ortalama ⁵⁶Fe içeriği, natürel sızmada olduğu gibi B markasına ait bulunurken, en düşük I markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir. B markası zeytinyağının elde edildiği zeytinin yetiştiği yerin toprak, su ve havasının ⁵⁶Fe içeriğinin, diğer markaların üretildiği yerlere (A-Gülpınar/Ayvacic/ Çanakkale) ve (I-Taylıeli/Burhaniye/Balıkesir) göre daha yüksek olması bu durumun nedeni olabilir.

Ortalama ⁵⁶Fe içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A markası hariç ($p>0.05$), diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Ortalama ⁵⁶Fe içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında H markası diğer markaların hepsinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise hiçbir marka diğer markalardan tamamen farklı değildir ($p>0.05$). Fakat tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ⁵⁶Fe içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur ($p<0.05$).

Ayrıca beklendiği üzere, tüm markaların organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarındaki demir içeriği, geleneksel yöntemle üretilenlere göre daha düşük bulunmuştur. Diğer taraftan tüm markaların genel ⁵⁶Fe ortalamasına bakıldığında da organik natürel sızma zeytinyağlarındaki miktar, natürel sızmadakilere göre düşük olduğu görülmektedir (Tablo 4.7).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nin verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde bugün itibari ile kişi başına 2000 ml/yıl yani 5.5 ml/gün olduğu (35) ve ^{56}Fe 'nin yeryüzünde %91,75 bolluğu (212) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam demir miktarı 7.41 – 14.08 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam demir miktarının 5.18 – 9.70 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmektedir. Demir'in tolere edilebilir en yüksek düzeyi ise 40-45 mg/gün olarak verilmektedir (216).

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nin verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65+ yaş bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (223) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında ve ^{56}Fe 'nin yeryüzünde %91,75 bolluğu (212) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam Fe miktarı, 7.65 – 14.78 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Bu miktarlar, Fe için ADI ile karşılaştırıldığında %0.02-0.03 ADI değerine karşılık gelmektedir. Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama Fe miktarı 5.15 – 9.94 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar; %0.01- 0.02 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4).

Ayrıca günlük tüketilen natürel zeytinyağı miktarları olarak, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında alınan Fe miktarları, sırası ile 18.78-21.27, 31.30-35.48 ve 62.58-70.96 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.04, %0.07 ve %0.13- 0.15 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Günlük tüketilen zeytinyağı organik natürel zeytinyağı ise, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü zeytinyağı olarak hesaplandığında da alınan Fe miktarları, sırası ile 12.64-14.31, 21.06-23.87 ve 42.11-47.74 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.03, %0.04- 0.05 ve %0.09- 0.10 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

5.3. Zeytinyağı Örneklerinin Kobalt (^{59}Co) İçeriği

Bu çalışmada, ortalama ^{59}Co içeriğinin, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $2.00\pm 0.12 - 2.90\pm 1.19$ ng/mL arasında, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise $1.95\pm 0.17 - 3.36\pm 0.16$ ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır. Mendil ve diğerleri (211) ise, Türkiye’de satışa sunulan zeytinyağlarında ortalama ^{59}Co içeriğini 1.18 ± 0.09 µg/mL olarak tespit etmişlerdir. Görüldüğü gibi Mendil ve diğerlerinin tespit ettiği ^{59}Co içeriği bu çalışmadan yüksektir. Bu durumun nedenleri, analiz edilen örneklerin bu çalışmadaki gibi sadece Kuzey Ege bölgesinden olmaması, zeytinin yetiştiği yerin toprağı, sulama suyu ve atmosferinin bu ağır metal açısından yüksek içeriğe sahip olması olabilir.

Zeiner ve diğerleri (208), Hırvatistan’da 14 farklı bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama ^{59}Co içeriğini 0.84 µg/mL olarak saptarken, Cindric, I.J. ve diğerleri (201), Hırvatistan’da süpermarketlerde satışa sunulan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama ^{59}Co içeriğini 1.03 µg/mL olarak belirlemişlerdir. Görüldüğü gibi sonuçlar birbirine yakındır. Bu iki çalışmadaki örnekler yakın coğrafi bölgelerden alınmış olabilir. Bu iki çalışma sonucu, bu çalışmadaki sonuçlardan yüksektir. Yine bu durum, örneklerin farklı coğrafik bölgelerden alınmış olmasından kaynaklanmaktadır.

Llorent-Martinez ve diğerleri (203), İspanya’da marketlerde satılan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama ^{59}Co içeriğini <1.37 ng/mL belirlerken, Gonzalvez ve diğerleri (207), İspanya’da marketlerde satılan zeytinyağlarında ortalama ^{59}Co içeriğini 0.73 µg/mL olarak tespit etmişlerdir. Görüldüğü gibi iki çalışmadaki sonuçlar birbirinden oldukça farklıdır. Bu durum, hasat yılının, zeytin ve zeytinyağı çeşidinin farklı olmasından, zeytinin yetiştiği coğrafi bölgenin farklılığından kaynaklanıyor olabilir.

Camin ve diğerleri (214), güney İtalya’dan toplanan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama ^{59}Co içeriğini $3-6$ ng/mL olarak saptarken, C. Benincasa ve diğerleri (202) ise, İtalya’da 5 değişik bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarındaki ^{59}Co içeriğini $0.021\pm 0.20 - 0.38\pm 0.28$ ng/mL arasında değiştiğini saptamışlardır.

Bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama kobalt (^{59}Co) içeriği B markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise L markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Bu durumun nedeni, B markasının üretildiği yerin L markasına göre sanayiye daha yakın olması olabilir. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ^{59}Co içeriği D markasına ait zeytinyağlarında, en düşük ise L markasına ait zeytinyağlarında olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca ortalama ^{59}Co içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B, D, G, ve I markalarında fark anlamlı iken ($p < 0.05$), C, E, F, H, J, K ve L markalarında ise anlamlı değildir ($p > 0.05$). Fakat tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{59}Co içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p < 0.05$). Buna ilaveten D markası hariç diğer tüm markaların organik zeytinyağlarındaki ^{59}Co içeriği, natürel sızma zeytinyağlarına göre daha düşük bulunmuştur. Bu durum, organik ile organik olmayan zeytinyağlarının elde edildiği zeytinin yetiştiği yerin birbirine yakın olması ve bundan dolayı da bir kontaminasyonun olabileceğini düşündürmektedir.

Ortalama ^{59}Co içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında hiçbir marka diğerlerinden tamamen farklı değilken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise D markası, diğer markalardan tamamen farklıdır ($p < 0.05$). Buna ilaveten, D markası hariç diğer tüm markaların organik zeytinyağlarındaki kobalt içeriği, natürel sızma zeytinyağlarına göre daha düşük bulunurken, tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki içerik, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir (Tablo 4.7).

Kobalt'ın insanlar için gereksinim miktarının ne olduğu bilinmemektedir. Kobalt için RDA değeri değeri verilmemektedir. Yeterli alım (AI) $0,006 \mu\text{g}$ ve önerilen miktar $10-20 \mu\text{g/gün}$ ve tolere edilebilir en yüksek düzeyi ise $250 \mu\text{g/gün}$ olarak verilmektedir (213).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nın verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde bugün itibari ile kişi başına 5.5 mL/gün olduğu (35) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam kobalt miktarı 0.01-0.02 µg/gün arasında değiştiği bulunmuştur. Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam kobalt miktarının 0.01 – 0.02 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmektedir.

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nın verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65+ yaş bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (223) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam Co miktarı, 0.01 – 0.02 µg/gün arasında değiştiği bulunmuştur (Tablo4.4). Bu miktarlar, Co için ADI ile karşılaştırıldığında %0.004-0.008 ADI değerine karşılık gelmektedir. Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama Co miktarı 0.01 – 0.02 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar; %0.004- 0.007 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

Ayrıca günlük tüketilen natürel zeytinyağı miktarları olarak, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında alınan Co miktarları, sırası ile 0.02-0.03, 0.04-0.05 ve 0.08-0.09 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.01, %0.02 ve %0.03 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Günlük tüketilen zeytinyağı organik natürel zeytinyağı ise, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü zeytinyağı olarak hesaplandığında da alınan Co miktarları, sırası ile 0.02-0.03, 0.04 ve 0.08-0.09 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.009-0.010, % 0.015-0.017 ve %0.030- 0.034 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

5.4. Zeytinyağı Örneklerinin Nikel (^{60}Ni , ^{62}Ni) İçeriği

Bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{60}Ni içeriğinin $15.02 \pm 3.25 - 193.87 \pm 10.47$ ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{60}Ni içeriğinin ise ortalama $11.50 \pm 1.41 - 165.70 \pm 35.40$ ng/mL arasında değiştiği tespit edilmiştir. Yine bu çalışmada, ortalama ^{62}Ni içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $12.32 \pm 3.70 - 187.77 \pm 7.76$ ng/mL arasında, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında da $10.83 \pm 1.09 - 148.23 \pm 28.93$ ng/mL arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Zeiner ve diğerleri (208), Hırvatistan'da 14 farklı bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama nikel içeriğini 718.9 ng/mL olarak saptarken, Cindric ve diğerleri (201) ise, Hırvatistan'da süpermarketlerde satışa sunulan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama nikel içeriğini 1456 ng/mL olarak belirlemişlerdir. Bu iki çalışmada da nikelin hangi izotopu olduğu belirtilmediğinden toplam nikel içeriği olarak düşünülmektedir. Ayrıca, aynı ülkede yapılan bu iki çalışmada nikel içeriği yönünden farklı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu durumda zeytinin yetiştirilme bölgesinin zeytinyağlarının nikel içeriğini etkilediği söylenebilir. Bunlara ilaveten sanayi bölgelerine yakın yerlerde zeytin yetiştiriciliğinin yapılması zeytinyağındaki nikel içeriğini etkileyebilmektedir.

Benincasa ve diğerleri (202) ise, İtalya'da 5 değişik bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarındaki ^{62}Ni içeriğinin $9.65 \pm 42.95 - 42.68 \pm 5.00$ ng/mL arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Görüldüğü gibi farklı coğrafik bölgede yetiştirilen zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarındaki nikel içeriği farklıdır.

Llorent-Martinez ve diğerleri (203), İspanya'da marketlerde satılan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama nikel içeriğini <13.65 ng/mL belirlerken, Gonzalvez ve diğerleri (207), İspanya'da marketlerde satılan zeytinyağlarında ortalama nikel içeriğini 3460 ng/mL olarak tespit etmişlerdir. Görüldüğü gibi iki çalışmadaki sonuçlar birbirinden oldukça farklıdır. Bu durum, hasat yılının, zeytin ve zeytinyağı çeşidinin farklı olmasından, zeytinin yetiştiği coğrafi bölgenin farklılığından (toprak, sulama suyu ve atmosfer yönünden) kaynaklanıyor olabilir.

Diğer taraftan natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{60}Ni içeriği L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise D markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise yine en yüksek ortalama ^{60}Ni içeriği K markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük natürel sızmada olduğu gibi D markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir. Buna ilaveten, natürel zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{62}Ni içeriği K markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise D markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ^{62}Ni , I markasına ait zeytinyağlarında iken, en düşük de natürel sızmada olduğu gibi D markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi nikel'in iki izotopu yönünden de en düşük değerler, Küçükuyu/Ayvacak/Çanakkale'de üretilen zeytinyağına aittir.

Ortalama ^{60}Ni içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, G ve K markası hariç ($p>0.05$), diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Ortalama ^{62}Ni içeriği açısından karşılaştırıldığında ise; D ve K markaları hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).

Ortalama ^{60}Ni içeriği açısından markalar arası karşılaştırma yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında G, I, J, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise K markası diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Ortalama ^{62}Ni içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında ise; natürel sızma zeytinyağlarında G, I, J, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise I ve K markaları, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Bunlara ilaveten, tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; hem ^{60}Ni , hem de ^{62}Ni içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlı değildir ($p>0.05$).

Ayrıca, 12 markanın 4'ünde (B, F, G, I) hem ^{60}Ni , hem de ^{62}Ni içeriği organiklerde natürelere göre daha yüksek bulunmuştur. Buna karşın tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki hem ^{60}Ni , hem de

^{62}Ni içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir (Tablo 4.7).

Nikel için RDA değeri verilmemektedir. Günlük diyet 200-400 μg arasında nikel sağlar. Normal diyetle alımda yetersizliği ve toksik etkisi gözlenmemiştir. Erişkinler için günlük gereksinim 25-35 μg 'dır. İnsan için kabul edilebilir en üst alım düzeyi çocuklar için 0.2-0.6 mg/gün, yetişkinler için 1 mg/gün olarak belirlenmiştir (156, 213).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nın verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde bugün itibari ile kişi başına 5.5 mL/gün olduğu (35) yeryüzündeki nikel (^{60}Ni)'in %26.20 ve nikel (^{62}Ni)'nin %3.60 bolluğu (212) hesaba katıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam nikel miktarı 0.50 – 7.04 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilirken, tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama nikel miktarı 0.41 – 5.79 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmektedir.

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nın verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65+ yaş bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (223) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında yeryüzündeki nikel (^{60}Ni)'in %26.20 ve nikel (^{62}Ni)'nin %3.60 bolluğu (212) hesaba katıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam Ni miktarı 1.17 – 2.25 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği bulunmuştur (Tablo 4.4). Bu miktarlar, Ni için ADI ile karşılaştırıldığında %0.39-0.75 ADI değerine karşılık gelmektedir. Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama Ni miktarı 1.10 – 2.12 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar; %0.37- 0.71 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

Ayrıca günlük tüketilen natürel zeytinyağı miktarları olarak, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında alınan Ni miktarları, sırası ile 2.86-3.24, 4.77-5.41 ve 9.53-10.81 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu değerler sırası ile; %0.95-1.08, %1.59- 1.80 ve %3.18-3.60 ADI

değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Günlük tüketilen zeytinyağı organik natürel zeytinyağı ise, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü zeytinyağı olarak hesaplandığında da alınan Ni miktarları, sırası ile 2.69-3.05, 4.48-5.08 ve 8.96-10.16 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.90-1.02, %1.49- 1.69 ve %2.99-3.39 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

5.5. Zeytinyağı Örneklerinin Bakır (⁶³Cu, ⁶⁵Cu) İçeriği

Bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ⁶³Cu içeriğinin 17.41±1.05 – 131.46±9.11 ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ⁶³Cu içeriğinin ise ortalama 10.83±1.09 – 148.23±28.93 ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır. Ortalama ⁶⁵Cu içeriği ise, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama 17.33±1.25 – 133.57±9.53 ng/mL arasında, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında da bu ağır metalin miktarının 14.92±4.04 – 131.37±5.59 ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır.

Mendil ve diğerleri (211) ise, Türkiye’de satışa sunulan zeytinyağlarında ortalama bakır içeriğini 646.10±54.60 µg/mL olarak tespit etmişlerdir. Türkiye’deki zeytinyağlarında verilen bu veri, bizim çalışmamızdakinden çok yüksektir. Bu durumun nedenleri; zeytinin yetiştiği bölgenin, zeytin ve zeytinyağı çeşidinin (natürel, natürel birinci, rafine, riviera, çeşnili) ve zeytinin yetiştirilme yönteminin (organik veya geleneksel) farklılığı olabilir. Ağır metal içeriğinin bu faktörlere göre değiştiği düşünülmektedir.

Benzer olarak Llorent-Martinez ve diğerleri (203), İspanya’da marketlerde satılan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama Cu içeriğinin 1.37-7.01 ng/mL arasında değiştiğini tespit ederken, Gonzalvez ve diğerleri (207), İspanya’da marketlerde satılan zeytinyağlarında ortalama Cu içeriğini 300.30 ng/mL olarak tespit etmişlerdir. Görüldüğü üzere aynı ülkede satışa sunulan zeytinyağları üzerine yapılan farklı çalışmalarda değişik sonuçlar elde edilmiştir. Bunun nedenlerinin yine zeytin ve zeytinyağı çeşidi, yetiştirilen bölgedeki hava, toprak ve su kirliliği, yetiştirilme yöntemi (organik ve geleneksel) olduğu düşünülmektedir.

Camin ve diğeri (214), güney İtalya'dan toplanan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama Cu içeriğinin 0.15-1.97 ng/mL arasında değiştiğini, Angioni ve diğeri (8), İtalya'nın Sardunya bölgesinde 9 farklı çeşit zeytinden elde edilen sızma zeytinyağlarında yaptıkları çalışmada Cu miktarının 4.20 ± 0.20 – 4.60 ± 0.30 ng/mL arasında değiştiğini saptamıştır. La Pera ve diğeri (215) ise, 2000-2001 sezonunda Sicilya'daki sızma zeytinyağlarındaki bakır miktarının 15.57 ± 3.14 – 52.77 ± 2.13 ng/mL arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. La Pera ve diğeri'nin yaptığı çalışma sonuçları bu çalışmanın sonuçlarına yakındır. Ayrıca diğeri ülkelerde yapılan çalışmaların hiçbirinde elementin hangi izotopuna ait analiz sonucu olduğu bildirilmemiştir.

Cindric ve diğeri (201) ise, Hırvatistan'da süpermarketlerde satışa sunulan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama bakır içeriğini 36.40 ng/ml olarak, Zeiner ve diğeri (208), Hırvatistan'da 14 farklı bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama bakır içeriğini 746.20 µg/mL olarak tespit etmiştir. Bu çalışmalarda da bakırın hangi izotopunun olduğu bildirilmemiştir.

Gıdalardaki Cu miktarındaki farklılıklar; gıdaya, gıdanın çeşidine, gıdanın yetiştiği toprağın yapısına, kullanılan sulama suyu ve yetiştirme sırasında kullanılan zirai ilaçların çeşit ve miktarına göre değişebildiği belirtilmektedir. Ayrıca, Cu miktarındaki farklılıkların örneğin, zeytinin çeşidine, olgunluk derecesine ve hasat zamanına bağlı olarak değiştiği ileri sürülmüştür. Yapılan bir çalışmada, işlenmemiş zeytinlerdeki Cu miktarı 3.77-7.19 ppm olarak tespit edilirken (150), diğeri bir çalışmada ise 2.10-8.40 ppm olarak saptanmıştır (166).

Amerikan Tarım Bakanlığı (United States Department of Agriculture – U.S.DA) verilerine göre zeytinyağındaki bakır miktarı bildirilmezken (212), Codex Alimentarius'un zeytinyağı kalite ve kompozisyon faktörlerinde bakır miktarı 0.1 mg/kg veya 91 ng/mL olarak belirtilmektedir.

Bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama bakır (^{63}Cu) içeriği; L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise C markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise yine en yüksek ortalama ^{63}Cu içeriği L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken,

en düşük ise A markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir. Ayrıca natürel zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{65}Cu içeriği; L markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise C markasına ait olduğu bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ^{65}Cu , natürel sızma zeytinyağlarındaki gibi L markasına ait zeytinyağlarında iken, en düşük de A markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi Cu'nun iki izotopunda da en yüksek değerler Ahmetçe/Ayvacık/Çanakkale'de üretilen zeytinyağlarında, en düşük değerler de Gülpınar/Ayvacık/Çanakkale'de üretilen zeytinyağlarında bulunmuştur.

Ortalama ^{63}Cu içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; C ve E markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Ayrıca ortalama ^{65}Cu içeriği açısından karşılaştırma yapıldığında; C, E, F ve L markaları hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$). Bunlara ilaveten, tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; hem ^{63}Cu , hem de ^{65}Cu içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).

Ortalama ^{63}Cu içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında H, I, J ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B ve L markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Ortalama ^{65}Cu içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında H, I, J ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise L markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).

Ayrıca, 12 markanın 4'ünde (B, F, G, I) hem ^{63}Cu , hem de ^{65}Cu içeriği organiklerde natürelere göre daha yüksek bulunurken, C markasında da sadece ^{63}Cu içeriği organiklerde natürelere göre daha yüksektir (Tablo4.1). Buna karşın tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki hem ^{63}Cu , hem de ^{65}Cu içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir (Tablo 4.7).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nın verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde bugün itibari ile kişi başına 5.5 mL/gün olduğu (35) ve ^{63}Cu 'un %69.09 ve ^{65}Cu 'in %30.91 bolluğu (209) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam bakır miktarı 0.19 – 1.46 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği, tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam bakır miktarının 0.14 – 1.54 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmektedir.

Ortalama günlük diyetle bakır 1.2-1.7 mg alınır. RDA'ya göre erişkinlerin 1.5-3.0 mg/gün bakır alması önerilmektedir (158). FAO/WHO'nun toksik element alım limitlerine göre ortalama 60 kg ağırlığında bir yetişkin için bakırın kesin olmayan tolere edilebilir günlük alım miktarı (Provisional Tolerable Daily Intake-PTDI) 3 mg verilmiştir (216).

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nın verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65+ yaş bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (223) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında yeryüzündeki ^{63}Cu 'un %69.09 ve ^{65}Cu 'in %30.91 bolluğu (209) hesaba katıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam Cu miktarı, 0.29 – 0.55 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği bulunmuştur (Tablo 4.4). Bu miktarlar, Cu için ADI ile karşılaştırıldığında %0.001-0.002 ADI değerine karşılık gelmektedir. Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama Cu miktarı, 0.24 – 0.46 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu değerler; %0.001-0.002 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

Ayrıca günlük tüketilen natürel zeytinyağı miktarları olarak, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında alınan Cu miktarları, sırası ile 0.70-0.80, 1.17-1.33 ve 2.34-2.66 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.002-0.003, %0.004 ve %0.008-0.009 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Günlük tüketilen zeytinyağı organik natürel zeytinyağı ise, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü zeytinyağı olarak hesaplandığında da alınan Cu miktarları, sırası ile 20.58-0.66, 0.97-

1.10 ve 1.94-2.20 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.002, %0.003-0.004 ve %0.01 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

5.6. Zeytinyağı Örneklerinin Çinko (⁶⁶Zn) İçeriği

Demirden sonra 1.3-2.5 g olarak vücutta en fazla bulunan eser elementtir. Erişkin bir kimse günlük diyetle 10-15 mg Zn almaktadır. Diğer taraftan çinkonun aşırı alımı sakıncalıdır. Ağızdan 100-300 mg/gün düzeyinde Zn alınması halinde toksik etki görülmektedir (158).

Topraklardaki Zn miktarı 5-770 mg/kg arasında değişirken, ortalama 60 mg/kg civarındadır. Okyanusta 30 µg/L, havada ise 0.1-4 µg/m³ çinko bulunmakta iken (218), kanalizasyon atıkları 50000 ppm kadar çinko içerebilmektedir (167).

Bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ⁶⁶Zn içeriğinin 116.80±9.82 – 572.73±23.94 ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında ise ortalama ⁶⁶Zn içeriğinin 161.10±11.71–599.50±16.00 ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır.

Mendil ve diğerleri (211) ise, Türkiye’de satışa sunulan zeytinyağlarında ortalama çinko içeriğini 937.30±91.00 µg/mL olarak tespit etmişlerdir. Türkiye’deki zeytinyağlarında verilen bu veri, bizim çalışmamızdakinden daha yüksektir. Bu farklılığın, zeytin ve zeytinyağı çeşidinden, zeytinin yetiştirildiği bölgedeki hava, toprak ve su kirliliğinden, zeytinin yetiştirilme yönteminden (organik veya geleneksel) ve kullanılan gübre ve kimyasallardan ileri geldiği düşünülmektedir.

Cindric ve diğerleri (201), Hırvatistan’da süpermarketlerde satışa sunulan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama çinko içeriğini 3094.00 ng/mL olarak, Zeiner ve diğerleri (208), yine aynı ülkede 14 farklı bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama çinko içeriğini 3084.90 ng/mL olarak tespit etmiştir. Görüldüğü gibi bu iki çalışmadaki çinko içeriği bizim çalışmamızdakinden çok yüksektir. Bunun nedenlerinin, diğer bir çok element gibi zeytinin çeşidinin farklı olması, zeytinin yetiştirildiği yerin sanayi kuruluşlarına yakınlığı, kullanılan gübre ve tarım ilaçlarının fazla olması, sulama suyunun kirliliğinin yüksekliği vb. olabileceği düşünülmektedir.

Angioninve diğerleri (8), İtalya'nın Sardunya bölgesinde 9 farklı çeşit zeytinden elde edilen sızma zeytinyağlarında yaptıkları çalışmada çinko miktarının $0.7\pm 0.1 - 10.3\pm 12.8$ ng/ml arasında değiştiğini saptarken bu çalışma ile benzer sonuçlar elde etmiş olan La Pera ve diğerleri (215) ise, 2000-2001 sezonunda Sicilya'daki sızma zeytinyağlarındaki çinko miktarının $148.66\pm 13.07 - 377.88\pm 18.73$ ng/ml arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Angioni ve diğerleri (8)'nin çalışmasındaki bulunan çinko içeriği ise bu çalışmadan çok düşüktür.

Bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama çinko (^{66}Zn) içeriği G markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise K markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ^{66}Zn içeriği, H markasına ait bulunurken, en düşük de I markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir. Hem organik hem de organik olmayan sızma zeytinyağlarındaki en yüksek ^{66}Zn içeriği, İzmir gibi sanayileşmiş bir büyükşehirde üretilen zeytinyağlara ait bulunurken düşük olanlar ise organiklerde Taylıeli / Burhaniye / Balıkesir, organik olmayanlarda Küçükkuş / Ayvacık / Çanakkale'de üretilen zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Ortalama ^{66}Zn içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; G ve H markası hariç ($p>0.05$), diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Ortalama ^{66}Zn içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında D, E, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise C, I ve K markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Bunlara ilaveten, tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{66}Zn içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).

Ayrıca, B ve L markası hariç diğer tüm markalarda organik natürel sızma zeytinyağlarındaki çinko değeri, natürel sızmalara göre daha yüksek bulunmuştur. Buna karşın tüm markaların genel ^{66}Zn ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki ^{66}Zn içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre beklenildiği gibi düşük olmadığı görülmektedir (Tablo 4.7).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nin verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde bugün itibari ile kişi başına 5.5 mL/gün olduğu (35), ⁶⁶Zn'nin yeryüzündeki %27,90 bolluğu (209) ve tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam çinko miktarı 2.29 – 11.29 µg/gün arasında değiştiği, tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam çinko miktarının 3.19 – 11.83 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmektedir.

Çinko için RDI değeri 15 mg/gün olarak verilmektedir (26). İnsan için kabul edilebilir en üst alım düzeyi 19 yaş üzeri yetişkinlerde 40 mg/gün olarak belirlenmiştir (216). FAO/WHO'nun toksik element alım limitlerine göre ortalama 60 kg ağırlığında bir yetişkin için çinko için kesin olmayan tolere edilebilir günlük alım miktarı (Provisional Tolerable Daily Intake-PTDI) 60 mg/gün olarak verilmektedir (216).

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nin verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65+ yaş bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (223) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında ve ⁶⁶Zn'nin yeryüzünde %27.90 bolluğu (209) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam Zn miktarı, 4.23 – 8.16 µg/gün arasında değiştiği bulunmuştur. Bu miktarlar, Zn için ADI ile karşılaştırıldığında %0.01-0.02 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama Zn miktarı 4.93 – 9.52 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar; %0.01- 0.02 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

Ayrıca günlük tüketilen natürel zeytinyağı miktarları olarak, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında alınan Zn miktarları, sırası ile 10.38-11.75, 17.29-19.60 ve 34.57-39.19 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.02, %0.03 ve %0.06- 0.07 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Günlük tüketilen zeytinyağı organik natürel

zeytinyağı ise, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü zeytinyağı olarak hesaplandığında da alınan Zn miktarları, sırası ile 12.10-13.52, 20.16-22.85 ve 40.31-45.71 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.02, %0.03- 0.04 ve %0.07- 0.08 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

5.7. Zeytinyağı Örneklerinin Arsenik (⁷⁵As) İçeriği

Zehirli olduğu bilinen bir iz element olup, besinlerde organik ve inorganik formunda bulunmaktadır. Organik formu, inorganik formuna göre daha az toksiktir. Balık, kabuklu deniz hayvanları ile tahıl ve tahıl ürünleri iyi kaynakları olup (158), besin ve suyla fazla arsenik alımı, kanser, deri ve sinir sistemi bozukluklarına neden olur. Örneğin içme suyunun arsenik içeriğinin 5 µg/L düzeyini aşmaması önerilmiştir. Ayrıca normal diyetle alınan arseniğin tehlike yaratmadığı bildirilmiştir (156). Diğer taraftan 0.76-1.95 mg/kg vücut ağırlığı dozu öldürücüdür (158).

Arsenik oluşumuna neden olan en önemli insan aktiviteleri arasında zararlı bitki ve böcekleri yok eden tarım ilaçlarının (pestisitleri) kullanımı ve madencilik faaliyetleri gelmektedir (174). Dünya'da en çok kullanılan pestisitler arasında kurşun asetat, kalsiyum arsenat, magnezyum arsenat, çinko arsenat ve çinko arsenit yer almaktadır (175).

Bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ⁷⁵As içeriğinin 2.26±0.49 – 5.30±0.51 ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında ise ortalama ⁷⁵As içeriği 2.53±0.70–5.45±0.39 ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır. Benincasa ve diğerleri (202) ise, İtalya'da 5 değişik bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarındaki ⁷⁵As içeriğinin 1.14 – 11.14 ng/mL arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen bu değerler, maksimum kalıntı limitinin çok altındadır.

Yine bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ⁷⁵As içeriği H markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise C markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise en yüksek ortalama ⁷⁵As içeriği, L markasına ait bulunurken, en düşük de natürel sızmada olduğu gibi C markasına ait zeytinyağlarında tespit edilmiştir. Görüldüğü üzere organik olmayan zeytinyağlarında en yüksek ⁷⁵As içeriği Şirince/İzmir'de

üretilede bulunmuştur. Bunun nedeni ise özellikle sulama suyu olarak kullanılan Gediz Nehri'nin kirliliği olabilir. Çünkü Gediz Havzası ile ilgili Çevre Bakanlığı'nın çalışmasına göre birçok sanayi ve tarım tesislerinin bu bölgede bulunduğu ve atıksularını nehre deşarj ettikleri belirtilmektedir. Gediz Nehri geçtiği Kütahya, Uşak, Manisa ve İzmir illerinden gelen evsel, endüstriyel ve tarım atıksuları topladıktan sonra İzmir Körfezi'ne dökülmektedir. Yine bu çalışmaya göre Gediz Nehri'ndeki inorganik kirlilik oldukça fazladır (137).

Ortalama ⁷⁵As içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B, C, F, I ve J markalarında fark anlamsızken ($p>0.05$), D, E, G, H, K ve L markalarında farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Ortalama ⁷⁵As içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında ise; hem natürel sızma zeytinyağlarında, hem de organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında hiçbir marka diğerlerinden tamamen farklı değildir ($p>0.05$). Bunlara ilaveten, tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ⁷⁵As içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlı değildir ($p>0.05$).

Ayrıca, 12 markadan 5 tanesinde (B, C, D, E, K) organik natürel sızma zeytinyağlarındaki arsenik içeriği, natürel sızmalara göre daha yüksek bulunurken, diğer markalarda hipotezimizde ileri sürdüğümüz gibi organik natürel sızma zeytinyağlarındaki ⁷⁵As içeriği, natürel sızmalara göre daha düşük olarak tespit edilmiştir (Tablo4.1). Buna karşın, tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki ⁷⁵As içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir (Tablo 4.7).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nın verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde bugün itibari ile kişi başına 5.5 mL/gün olduğu (35) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam arsenik miktarı 0.016 – 0.039 µg/gün arasında değiştiği, tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan

ortalama toplam arsenik miktarının 0.019 – 0.040 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmektedir.

FAO/WHO'ya Bağlı Kııda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives- JECFA)'nin kontamine element düzeyleri tablosunda zeytinyağlarında maksimum izin verilen arsenik miktarı 0.1 mg/ kg veya 910 µg/ml olarak verilirken, ortalama 60 kg yetişkin bir birey için geçici tolere edilebilir haftalık alım düzeyi ise 15 µg/kg vücut ağırlığı olarak bildirilmiştir (219).

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nın verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65+ yaş bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (223) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında ve ⁷⁵As'in yeryüzündeki %74.92 bolluğu (209) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam As miktarı, 0.02 – 0.04 µg/gün arasında değiştiği bulunmuştur (Tablo 4.4). Bu miktarlar, As için ADI ile karşılaştırıldığında %0.02-0.03 ADI değerine karşılık gelmektedir. Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama As miktarı 0.02 – 0.04 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar; %0.02- 0.03 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

Ayrıca günlük tüketilen natürel zeytinyağı miktarları olarak, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında alınan As miktarları, sırası ile 0.06, 0.09-0.10 ve 0.18-0.21 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.04-0.05, %0.07-0.08 ve %0.15- 0.16 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Günlük tüketilen zeytinyağı organik natürel zeytinyağı ise, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü zeytinyağı olarak hesaplandığında da alınan As miktarları, sırası ile 0.05-0.06, 0.09-0.10 ve 0.18-0.20 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.04-0.05, %0.07- 0.08 ve %0.14- 0.16 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

5.8. Zeytinyağı Örneklerinin Kadmiyum (^{111}Cd) İçeriği

Kadmiyum (Cd), insan sağlığını büyük ölçüde tehdit eden ve toksik bir ağır metaldir (168). Vücutta çok az miktarda böbrek, karaciğer, kemik ve dişlerde bulunur. Böbrek korteksinde bulunan metallothionein'in kadmiyum, çinko ve kükürt içerdiği bilinmektedir. Elzem olup olmadığı tartışmalıdır. Gereksinmesi çok az olup, kolaylıkla günlük diyetle alınmaktadır. Bazı enzimleri inaktive ettiği ileri sürülmektedir. Yüksek dozda alınması toksik etki yapmaktadır. Kronik zehirlenmeye, gelişme geriliğine, üreme bozukluğuna, yüksek tansiyona ve renal bozukluğa yol açmaktadır (158).

Yerkabuğunda ise yaklaşık 0.1 mg/kg veya 100 µg/g kadmiyum bulunduğu bildirilmektedir (220). Galvanize borulardan içme suyuna, oradan da suyla insanlara geçer (158). Kadmiyum'un %86'sı şarz edilebilir Ni-Cd bataryalarda kullanılmaktadır (221).

Bu çalışmada, ortalama ^{111}Cd içeriğinin, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $1.87\pm 0.13 - 3.32\pm 2.23$ ng/mL arasında, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $1.83\pm 0.18 - 2.42\pm 0.61$ ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır.

La Pera ve diğerleri (215), 2000-2001 sezonunda Scilya'daki sızma zeytinyağlarındaki Cd miktarını <1.09 ng/mL olarak, Angioni ve diğerleri (8) ise, İtalya'nın Sardunya bölgesinde 9 farklı çeşit zeytinden elde edilen sızma zeytinyağlarında yaptıkları çalışmada kadmiyum miktarının $5.00\pm 0.3 - 5.80\pm 1.2$ ng/mL arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Görüldüğü gibi bu çalışmadaki Cd sonuçları ile Angioni ve diğerlerinin yaptığı çalışma sonuçları birbirine yakındır.

Mendil ve diğerleri (211), Türkiye'de satışa sunulan zeytinyağlarında ortalama Cd içeriğini 0.14 ± 0.02 ng/mL olarak, Benincasa ve diğerleri (205) ise, İtalya'da 5 değişik bölgeden toplanan natürel sızma zeytinyağlarındaki kadmiyum içeriğinin $0.08 - 0.33$ ng/mL arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu iki çalışmadaki Cd verileri, bu çalışmadakinden daha düşüktür. Mendil ve diğerlerinin (211) çalışmasında, zeytinyağının hangi bölgede yetiştirilen zeytinlerden ve hangi zeytin çeşidinden yapıldığı, zeytinlerin nasıl yetiştirildiği ve zeytinyağının çeşidinin

ne olduğu (natürel, natürel birinci, rafine, riviera, çeşnili) bildirilmemiştir. Ağır metal içeriğinin bu faktörlere göre değiştiği düşünülmektedir.

Llorent-Martinez ve diğerleri (203), İspanya’da marketlerde satılan natürel sızma zeytinyağlarında ortalama kadmiyum içeriğini <1.37 ng/mL olarak, Gonzalvez ve diğerleri (207) ise yine İspanya’da satılan zeytinyağlarında ortalama kadmiyum içeriğinin 220-340 ng/mL arasında olarak tespit etmişlerdir. Görüldüğü gibi değerler birbirinden çok farklıdır. Aynı ülkeye ait zeytinyağlarında farklı sonuçlar elde edilebilmektedir.

Diğer taraftan natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{111}Cd içeriği B (Karakuyu/Torbalı/İzmir) markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise J (Ayvalık/Balıkesir) markasına ait zeytinyağlarında bulunmuştur. Bunun nedeni yine İzmir’in sanayileşmiş bir kent olması, burada sulama suyunun Gediz Nehri’nden sağlanması olabilir. Ayrıca fosforlu gübrelerin aşırı miktarda uygulandığı topraklarda ^{111}Cd konsantrasyonu sınır değeri (3 mg/kg toprak) aşabilmektedir (134).

Organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında da en yüksek ortalama ^{111}Cd içeriği L (Ahmetçe/Ayvacık/Çanakkale) markasına ait zeytinyağlarında, en düşük ise B markasına ait zeytinyağlarında olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni ise Çanakkale’deki sulama sularının tarımsal alanlarda kullanılan pestistlerden ve endüstriyel atıklarından kirlenmesi olabilir.

Ortalama ^{111}Cd içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, E, G, J, K ve L markalarında fark anlamsız iken ($p>0.05$), B, C, D, F, H ve I markalarında ise anlamlıdır ($p<0.05$). Ortalama ^{111}Cd içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında ise; hem natürel sızma zeytinyağlarında, hem de organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında hiçbir marka diğerlerinden tamamen farklı değildir ($p>0.05$). Bunlara ilaveten, tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{111}Cd içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).

Ayrıca, 12 markadan 4 tanesinde (D, E, G, L) organik natürel sızma zeytinyağlarındaki kadmiyum içeriği, natürel sızmalara göre daha yüksek bulunurken, diğer markalarda beklenildiği üzere organik natürel sızma zeytinyağlarındaki natürellere göre daha düşük olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.1). Buna karşın, tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki ¹¹¹Cd içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir (Tablo 4.7).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nın verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde bugün itibari ile kişi başına 5.5 mL/gün olduğu (35) ve ¹¹¹Cd'un doğadaki %12.80 bolluğu göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam kadmiyum miktarı 0.08 – 0.14 µg/gün arasında değiştiği, tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam kadmiyum miktarının 0.08 – 0.10 µg/gün arasında değiştiği tahmin edilmektedir.

Günlük diyetle alım 25-60 µg olduğu ve bunun yaklaşık % 5'inin emildiği saptanmıştır (158). Kadmiyum kalıntısı, üründen ürüne değişmekle birlikte yaklaşık 50 ppb civarındadır. (161). Ayrıca JECFA tarafından ortalama 60 kg yetişkin bir birey için geçici tolere edilebilir haftalık alım düzeyi 7 µg/kg vücut ağırlığı olarak bildirilmektedir (222).

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nın verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65+ yaş bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (223) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında ve ¹¹¹Cd'un doğadaki %12,80 bolluğu (209) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam As miktarı, 0.07 – 0.14 µg/gün arasında değiştiği bulunmuştur. Bu miktarlar, Cd için ADI ile karşılaştırıldığında %0.12-0.23 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama Cd miktarı 0.07 – 0.13

$\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar; %0.11- 0.21 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

Ayrıca günlük tüketilen natürel zeytinyağı miktarları olarak, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında alınan Cd miktarları, sırası ile 0.17-0.20, 0.29-0.33 ve 0.58-0.66 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.29-0.33, %0.48-0.55 ve %0.96- 1.09 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Günlük tüketilen zeytinyağı organik natürel zeytinyağı ise, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü zeytinyağı olarak hesaplandığında da alınan Cd miktarları, sırası ile 0.16-0.18, 0.27-0.30 ve 0.54-0.61 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.27-0.30, %0.45- 0.51 ve %0.89- 1.01 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

5.9. Zeytinyağı Örneklerinin Kurşun (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) İçeriği

Kurşun'un sanayi faaliyetlerinde ve günlük yaşamda giderek artan boyutlarda kullanılması sonucunda çeşitli fiziksel ve byolojik yollarla ekosistem içinde taşındığı uzun zamandır bilinmektedir. Doğada bulunan kurşun bileşiklerinin taşınması; su, hava ve toprak aracılığı ile gerçekteşmektedir. Sanayi atıkları doğrudan, atmosferdeki kurşun kalıntıları da doğa olayları ile sulara karşır. Çevreye yayılan kurşun kalıntıları zamanla yağmur, dere ve sel suları, erezyon ve rüzgâr gibi doğa olaylarıyla akarsu, göl ve denizlere taşınır. Kurşun siklusuna bağlı olarak toprakta yetişen bitkilerde de doğal kurşun yükü şekillenmektedir (177, 192-194).

Bu çalışmada, natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{206}Pb içeriğinin $3.89\pm 0.49 - 85.80\pm 6.42$ ng/mL arasında, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarının ise $3.33\pm 1.03 - 39.09\pm 1.21$ ng/mL arasında tespit edilirken, ortalama ^{207}Pb içeriğinin; natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $3.59\pm 0.52 - 83.20\pm 5.67$ ng/mL arasında, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $3.15\pm 0.76 - 38.08\pm 1.48$ ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır. Yine bu çalışmada natürel sızma zeytinyağlarının ortalama kurşun ^{208}Pb içeriğinin, $3.85\pm 0.46 - 84.11\pm 5.50$ ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{208}Pb içeriğinin ise ortalama $3.27\pm 0.88 - 38.24\pm 0.98$ ng/mL

arasında değiştiği saptanmıştır. Elde edilen bütün bu kurşun verileri maksimum kalıntı limitinin (0.09 mg/L) ok altındadır.

Benzer olarak Dugo ve diğerleri (15), İtalya'da zeytinyağlarındaki kurşun miktarının 5.82 – 280.17 ng/ml arasında değiştiğini ve ortalamasının 94.13 ng/ml olduğunu saptamıştır. La Pera ve diğerleri (215), 2000-2001 sezonunda Sicilya'daki sızma zeytinyağlarındaki kurşun miktarını 31.61 – 141.64 ng/mL arasında, Angioni ve diğerleri (8) ise, İtalya'nın Sardunya bölgesinde 9 farklı çeşit zeytinden elde edilen sızma zeytinyağlarında yaptıkları çalışmada kadmiyum miktarının 13.80 ± 4.90 – 22.70 ± 10.40 ng/mL arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Mendil ve diğerleri (211), Türkiye'de satışa sunulan zeytinyağlarında ortalama Pb içeriğini 27.30 ± 0.27 ng/mL olarak tespit etmiştir. Karavoltos ve diğerleri (16) de Yunanistan'da marketlerden toplanan organik zeytinyağlarında ortalama kurşun miktarını 17.47 ± 5.01 ng/mL olarak saptamışlardır.

Bu çalışmada hem natürel zeytinyağlarında, hem de organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek ortalama ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb içerikleri L (Ahmetçe/Ayvacık/Çanakkale) markasına ait zeytinyağlarında bulunurken, en düşük ise A (Gülpınar/Ayvacık/Çanakkale) markasına ait olduğu tespit edilmiştir. L markasına ait zeytinyağlarında Pb içeriğinin yüksek çıkmasının nedenleri; üretim yapıldığı yere yakın taşıt trafiğinin olması, buradaki kullanılan suyun pestisitlerle ve endüstriyel atıklarla kirlenmiş olması ve esen rüzgarların getirdiği kirli havanın tarım alanını etkilemesi olabilir. Çünkü atmosferik etkilerle ortaya çıkan Pb kirliliğinin, %95 oranında motorlu taşıtlarda benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklandığı bilinmektedir. Ayrıca toprağa Pb; herbisit, insektisit, fungusit gibi pestisitler ile veya endüstriyel atık bulaşmış sulama suları ile ulaşabilmektedir (198).

Ayrıca ortalama ^{206}Pb içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B ve E markası hariç ($p > 0.05$) diğer tüm markalarda (C, D, F, G, H, I, J, K ve L) farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p < 0.05$). Ortalama ^{207}Pb içeriği açısından karşılaştırıldığında ise; A,

B ve G markaları hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$). Ortalama ^{208}Pb içeriği açısından karşılaştırıldığında da; B markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$).

Ortalama ^{206}Pb ve ^{207}Pb içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında B, E, F, H, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, E, K, L markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$). Ortalama ^{208}Pb içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında da; natürel sızma zeytinyağlarında E, H, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, E ve L markaları, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).

Bunlara ilaveten, tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; analizi yapılan tüm Pb izotopları (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) ortalama içerikleri açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).

Ayrıca beklenildiği gibi tüm markalarda bütün kurşun izotoplarının organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında natürel sızmadakilere göre daha düşük olduğu görülmektedir (Tablo 4.1). Bu tespit, tüm markaların genel ortalamalarına bakıldığında da değişmemektedir (Tablo4.7).

FAO/WHO'ya Bağlı Kıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi'nin (JECFA) "kontamine element düzeyleri", "Zeytinyağı ve Prina Yağı Codex Standardı" ve "Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri hakkında Tebliğ"e göre zeytinyağlarında maksimum izin verilen kurşun miktarı 0.1 mg/ kg veya 910 $\mu\text{g}/\text{ml}$ olarak verilirken (219), JECFA tarafından geçici tolere edilebilir haftalık alım düzeyi 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vücut ağırlığı olarak bildirilmektedir (225).

Günlük bir diyetle 300 μg Pb alınmaktadır. Bu miktar, ürünün hangi çevrede toprak ve suda yetiştiğine bağlı olarak değişir. Endüstrileşmiş ülkelerde gıda ve içeceklerle alınan kurşun miktarı 250-300 $\mu\text{g}/\text{gün}$ olarak tahmin edilmektedir (158).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK)'nin verilerine göre zeytinyağı tüketimi ülkemizde bugün itibari ile kişi başına 5.5 mL/gün olduğu (35) ve ^{208}Pb 'un %52.40 bolluğu (209) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam kurşun miktarı 0.04 – 0.88 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği, tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam kurşun miktarının 0.03 – 0.40 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmektedir.

Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA 2010)'nin verilerine göre ise 19-64 yaş ve 65+ yaş bireylerin günlük zeytinyağı tüketimi (223) dikkate alındığında, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında ve ^{208}Pb 'un doğadaki %52,40 bolluğu (209) göz önünde bulundurularak, tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama toplam Pb miktarı, 0.20 – 0.40 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Bu miktarlar, Pb için ADI ile karşılaştırıldığında %0.08-0.16 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Tüketilen zeytinyağının tümünün organik natürel sızma zeytinyağı olduğu varsayıldığında da, zeytinyağı tüketiminden alınan ortalama Pb miktarı 0.13-0.25 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar; %0.05- 0.10 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

Ayrıca günlük tüketilen natürel zeytinyağı miktarları olarak, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü olarak hesaplandığında alınan Pb miktarları, sırası ile 0.50-0.57, 0.84-0.95 ve 1.67-1.90 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.21-0.23, %0.35-0.40 ve %0.70- 0.79 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.4). Günlük tüketilen zeytinyağı organik natürel zeytinyağı ise, diyetle tüketilen görünür yağın %30, %50 ve %100'ü zeytinyağı olarak hesaplandığında da alınan Pb miktarları, sırası ile 0.31-0.35, 0.52-0.59 ve 1.04-1.18 $\mu\text{g/gün}$ arasında değiştiği tahmin edilmekte ve bu miktarlar sırası ile; %0.13-0.15, %0.22- 0.25 ve %0.43- 0.49 ADI değerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.5).

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. SONUÇLAR

Türkiye'nin Ege Bölgesi'nde organik olarak üretilip sertifika almış ve piyasaya sunulmuş 12 farklı firmaya ait organik natürel sızma zeytinyağları ile geleneksel natürel sızma zeytinyağlarında Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd ve Pb ağır metal içeriğinin belirlenmesi amacıyla yürütülen bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde belirtilmektedir.

1. Natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{52}Cr içeriğinin, 134.78 ± 1.58 – 534.27 ± 1.58 ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{52}Cr içeriğinin ise ortalama 105.90 ± 7.04 – 471.70 ± 5.20 ng/ml arasında değiştiği tespit edilmiştir.
2. Natürel sızma zeytinyağlarında ortalama ^{53}Cr içeriğinin, 10.59 ± 0.87 – 146.03 ± 8.18 ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının 13.84 ± 1.65 – 216.89 ± 8.44 ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır.
3. Ortalama ^{52}Cr içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında, beklendiği üzere tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p < 0.05$). Ortalama ^{53}Cr içeriği açısından karşılaştırıldığında da; ^{52}Cr 'de olduğu gibi tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0.05$).
4. Ortalama ^{52}Cr içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında A, G, I ve K markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise A, D, G, H, I, J, K ve L markaları diğer tüm markalardan farklıdır ($p < 0.05$).
5. Ortalama ^{53}Cr içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında B ve C markaları diğerlerinden farklı iken,

organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, F, G, H ve I markaları diğer tüm markalardan farklıdır ($p < 0.05$).

6. Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; hem ^{52}Cr , hem de ^{53}Cr içeriği açısından fark istatistiksel açıdan anlamlı değildir ($p > 0.05$).
7. Analizi yapılan markaların dördünde (E, G,H, J), organik natürel sızma zeytinyağlarındaki hem ^{52}Cr , hem de ^{53}Cr içeriği natürel sızma zeytinyağlarından daha fazla, üçünde de (B, D, L) sadece ^{52}Cr içeriği daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında, beklendiği gibi organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarındaki hem ^{52}Cr , hem de ^{53}Cr içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakinden daha düşük olduğu görülmüştür.
8. Natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{56}Fe içeriğinin $1236.67 \pm 59.26 - 2349.00 \pm 160.49$ ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında ise ortalama demir (^{56}Fe) içeriğinin $864.40 \pm 74.82 - 1618.33 \pm 188.20$ ng/mL arasında değiştiği tespit edilmiştir.
9. Ortalama ^{56}Fe içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A markası hariç ($p > 0.05$), diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0.05$).
10. Ortalama ^{56}Fe içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında H markası diğer markaların hepsinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise hiçbir marka diğer markalardan tamamen farklı değildir ($p > 0.05$).

11. Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{56}Fe içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).
12. Ayrıca beklendiği üzere, tüm markaların organik zeytinyağlarındaki Fe içeriği, natürel sızma zeytinyağlarına göre daha düşük bulunmuştur. Diğer taraftan tüm markaların genel ^{56}Fe ortalamasına bakıldığında da organik natürel sızma zeytinyağlarındaki miktar, natürel sızmadakilere göre düşük olduğu görülmektedir.
13. Ortalama ^{59}Co içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $2.00\pm 0.12 - 2.90\pm 1.19$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $1.95\pm 0.17 - 3.36\pm 0.16$ ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır.
14. Ortalama ^{59}Co içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B, D, G, ve I markalarında fark anlamlı iken ($p<0.05$), C, E, F, H, J, K ve L markalarında ise anlamlı değildir ($p>0.05$).
15. Ortalama ^{59}Co içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında hiçbir marka diğerlerinden tamamen farklı değilken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise D markası, diğer markalardan tamamen farklıdır ($p<0.05$).
16. Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{59}Co içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).
17. Ayrıca, D markası hariç diğer tüm markaların organik zeytinyağlarındaki Co içeriği, natürel sızma zeytinyağlarına göre daha düşük bulunurken, tüm markaların genel

ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki içerik, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir.

18. Natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{60}Ni içeriğinin 15.02 ± 3.25 – 193.87 ± 10.47 ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{60}Ni içeriğinin ise ortalama 11.50 ± 1.41 – 165.70 ± 35.40 ng/mL arasında değiştiği tespit edilmiştir.
19. Ortalama ^{60}Ni içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, G ve K markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).
20. Ortalama ^{60}Ni içeriği açısından markalar arası karşılaştırma yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında G, I, J, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise K markası diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).
21. Ortalama ^{62}Ni içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama 12.32 ± 3.70 – 187.77 ± 7.76 ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının 10.83 ± 1.09 – 148.23 ± 28.93 ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır.
22. Ortalama ^{62}Ni içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; D ve K markaları hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).
23. Ortalama ^{62}Ni içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında G, I, J, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise I ve K markaları, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).

24. Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; hem ^{60}Ni , hem de ^{62}Ni içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlı değildir ($p>0.05$).
25. Hem ^{60}Ni , hem de ^{62}Ni içeriği, 12 markanın 4'ünde (B, F, G, I) organiklerde natürellere göre daha yüksek bulunmuştur. Buna karşın tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki hem ^{60}Ni , hem de ^{62}Ni içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir.
26. Natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{63}Cu içeriği $17.41\pm 1.05 - 131.46\pm 9.11$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{63}Cu içeriği ise ortalama $10.83\pm 1.09 - 148.23\pm 28.93$ ng/mL arasında değiştiği tespit edilmiştir.
27. Ortalama ^{63}Cu içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; C ve E markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).
28. Ortalama ^{63}Cu içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında H, I, J ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B ve L markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).
29. Ortalama ^{65}Cu içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $17.33\pm 1.25 - 133.57\pm 9.53$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $14.92\pm 4.04 - 131.37\pm 5.59$ ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır.

30. Ortalama ^{65}Cu içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; C, E, F ve L markaları hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).
31. Ortalama ^{65}Cu içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında H, I, J ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise L markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).
32. Hem ^{63}Cu , hem de ^{65}Cu içeriği 12 markanın 4'ünde (B, F, G, I) organiklerde natürellere göre daha yüksek bulunurken, C markasında da sadece ^{63}Cu içeriği organiklerde natürellere göre daha yüksektir. Buna karşın tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki hem ^{63}Cu , hem de ^{65}Cu içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir.
33. Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; hem ^{63}Cu , hem de ^{65}Cu içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).
34. Yapılan analiz sonuçlarına göre natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{66}Zn içeriği $116.80\pm 9.82 - 572.73\pm 23.94$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında ise ortalama ^{66}Zn içeriğinin $161.10\pm 11.71 - 599.50\pm 16.00$ ng/mL arasında değiştiği tespit edilmiştir.
35. Ortalama ^{66}Zn içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; G ve H markası hariç ($p>0.05$), diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).

36. Ortalama ^{66}Zn içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında D, E, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise C, I ve K markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).
37. B ve L markası hariç diğer tüm markalarda organik natürel sızma zeytinyağlarındaki ^{66}Zn değeri, natürel sızmalara göre daha yüksek bulunmuştur. Buna karşın tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki ^{66}Zn içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre beklenildiği gibi düşük olmadığı görülmektedir.
38. Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{66}Zn içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).
39. Natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{75}As içeriği $2.26\pm 0.49 - 5.30\pm 0.51$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarında ise ortalama arsenik (^{75}As) içeriği $2.53\pm 0.70 - 5.45\pm 0.39$ ng/mL arasında değiştiği saptanmıştır.
40. Ortalama ^{75}As içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B, C, F, I ve J markalarında fark anlamsızken ($p>0.05$), D, E, G, H, K ve L markalarında fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).
41. Ortalama ^{75}As içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında ise; hem natürel sızma zeytinyağlarında, hem de organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında hiçbir marka diğerlerinden tamamen farklı değildir ($p>0.05$).

42. Analizi yapılan markaların 5 tanesinde (B, C, D, E, K) organik natürel sızma zeytinyağlarındaki arsenik içeriği, natürel sızmalara göre daha yüksek bulunurken, diğer markalarda hipotezimizde ileri sürdüğümüz gibi organik natürel sızma zeytinyağlarındaki ⁷⁵As içeriği, natürel sızmalara göre daha düşük olarak tespit edilmiştir. Buna karşın, tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma zeytinyağlarındaki ⁷⁵As içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir.
43. Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ⁷⁵As içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlı değildir ($p>0.05$).
44. Ortalama ¹¹¹Cd içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $1.87\pm 0.13 - 3.32\pm 2.23$ ng/mL arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $1.83\pm 0.18 - 2.42\pm 0.61$ ng/mL arasında değiştiği tespit edilmiştir.
45. Ortalama ¹¹¹Cd içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, E, G, J, K ve L markalarında fark anlamsız iken ($p>0.05$), B, C, D, F, H ve I markalarında ise anlamlıdır ($p<0.05$).
46. Ortalama ¹¹¹Cd içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında ise; hem natürel sızma zeytinyağlarında, hem de organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında hiçbir marka diğerlerinden tamamen farklı değildir ($p>0.05$).
47. Analizi yapılan markaların 4 tanesinde (D, E, G, L) organik natürel sızma zeytinyağlarındaki kadmiyum içeriği, natürel sızmalara göre daha yüksek bulunurken, diğer markalarda beklenildiği üzere organik natürel sızma zeytinyağlarındaki natürel sızmalara göre daha düşük olarak tespit edilmiştir. Buna karşın, tüm markaların genel ortalamasına bakıldığında; organik sızma

zeytinyağlarındaki ^{111}Cd içeriği, natürel sızma zeytinyağlarındakine göre düşük olduğu görülmektedir.

48. Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; ortalama ^{111}Cd içeriği açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).
49. Natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{206}Pb içeriği $3.89\pm 0.49 - 85.80\pm 6.42$ ng/mL arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{206}Pb içeriği ise ortalama $3.33\pm 1.03 - 39.09\pm 1.21$ ng/mL arasında değişmektedir.
50. Ortalama ^{206}Pb içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B ve E markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).
51. Ortalama ^{207}Pb içeriği, natürel sızma zeytinyağlarında ortalama $3.59\pm 0.52 - 83.20\pm 5.67$ ng/ml arasında değişirken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında bu ağır metalin miktarının $3.15\pm 0.76 - 38.08\pm 1.48$ ng/ml arasında değiştiği tespit edilmiştir.
52. Ortalama ^{207}Pb içeriği açısından organik sertifikalı olan natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; A, B ve G markaları hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0.05$).
53. Ortalama ^{206}Pb ve ^{207}Pb içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında; natürel sızma zeytinyağlarında B, E, F, H, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, E, K, L markası, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).

54. Natürel sızma zeytinyağlarının ortalama ^{208}Pb içeriği, $3.85\pm 0.46 - 84.11\pm 5.50$ ng/ml arasında, organik sertifikası almış natürel sızma zeytinyağlarının ^{208}Pb içeriği ise ortalama $3.27\pm 0.88 - 38.24\pm 0.98$ ng/ml arasında değiştiği saptanmıştır.
55. Ortalama ^{208}Pb içeriği açısından aynı markanın organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile organik sertifikası olmayan natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında; B markası hariç ($p>0.05$) diğer tüm markalarda farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ($p<0.05$).
56. Ortalama ^{208}Pb içeriğinin markalar arası çoklu karşılaştırılması yapıldığında da; natürel sızma zeytinyağlarında E, H, K ve L markaları diğerlerinden farklı iken, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında ise B, E ve L markaları, diğer tüm markalardan farklıdır ($p<0.05$).
57. Tüm markaların genel ortalaması alınarak organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında ise; analizi yapılan tüm Pb izotopları (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) ortalama içerikleri açısından fark, istatistiksel açıdan anlamlıdır ($p<0.05$).
58. Tüm markalarda, bütün kurşun izotoplarının organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında natürel sızmadakilere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu tespit, tüm markaların genel ortalamalarına bakıldığında da değişmemektedir.
59. Özetle, organik natürel sızma zeytinyağlarının ağır metal içerikleri, geleneksel zeytinyağlara göre tüm örneklerde düşük düzeyde bulunmamasına karşın, analizi yapılan markaların genel ortalamasına bakıldığında; ^{52}Cr ve ^{66}Zn hariç, diğer tüm ağır metal içeriklerinin, organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağlarında natürel sızma zeytinyağlarına göre düşük olduğu görülmüştür. Buna ilaveten, krom (^{52}Cr , ^{53}Cr), nikel (^{60}Ni , ^{62}Ni) ve arsenik (^{75}As) elementleri hariç, analizi yapılan diğer ağır metal içerikleri açısından

organik sertifikalı natürel sızma zeytinyağları ile geleneksel natürel sızma zeytinyağları karşılaştırıldığında fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p<0.05$). Sonuç olarak standart koşullarda kontrollü uygulanmayan üretim ve işlemenin, organik sertifikalı yağların ağır metal içeriğini etkileyebileceği düşünülmektedir.

6.2. ÖNERİLER

1. Ağır metaller, normal olarak toprak bileşiminde bulunmaktadır ve tüm ekosistemin bir parçasıdır. Diğer taraftan, insanlar bu elementlerin çevredeki dağılım ve miktarını ciddi şekilde değiştirmektedir. Toprakta, suda ve havada bulunan ağır metaller; besinleri, içme suyunu ve sonuç olarak da insanları kontamine edebilmektedir (8). Bu çalışmaya göre, zeytinin yetiştiği bölgenin toprak, su ve havasındaki ağır metallerin zeytinyağı ağır metal içeriğini etkilediği düşünülmektedir. Bu yüzden kontaminasyonun azaltılabilmesi için ağır metal kirliliğine yol açabilecek faaliyetlerin mümkün olduğunca engellenmesi gereklidir.
2. Ağır metallerin toprağa ulaşım yollarından en önemlisi, ağır metal içeren pestisitler ve fosforlu gübrelerin kullanılmasıyla olmaktadır. Bu çalışmada da tespit edildiği üzere aynı markanın organik sertifikalı ve sertifikasız zeytinyağı besininin ağır metal içerikleri karşılaştırıldığında; analizi yapılan ağır metaller açısından beklenildiği üzere her zaman istatistiksel anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Bu durum, pestisit ve suni gübrelerin kontrolsüz tüketimine bağlı olarak toprağın kirletildiğini ve organik tarımın tam olarak yapılamadığını göstermektedir. Bu yüzden kirliliğin azaltılması için, bu kimyasalların ve suni gübrelerin (fosfatlı ve kompoze) tüketimi azaltılmalı ve gerektiği kadar kullanılmalıdır.
3. Toprağın ağır metaller açısından kirlenmesinde kanalizasyon suları ile arıtma ünitelerinin sıvı ve katı atıkları da son derece önemlidir. Bu tip maddelerin tarım arazilerine boşaltılması toprakta ve bitkisel ürünlerde ağır metal kirlenmesine neden olmaktadır (143). Zeytin yetiştirilen tarım alanlarının olduğu illerdeki düzensiz atık depolama alanlarının en kısa sürede rehabilite edilip kapatılması, alternatif olabilecek yeni alanların belirlenmesi ve bu alanlar için Çevre Etki Değerlendirme (ÇED) çalışmalarının yapılarak, çevresel risklerin en az olduğu depolamaya en uygun alanların belirlenmesi ve bu atıkların geri dönüşümünün yapılması gerekmektedir.
4. Birçok ağır metal, sanayide kullanılmakta ve atık olarak doğaya karışabilmektedir. Ağır metallerin çevreye yayılmasında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler; çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller,

cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Sanayileşmeye paralel olarak çevrenin çeşitli yönlerde etkilendiği bilinmektedir. Özellikle sanayi atıklarının arıtma sisteminden geçirilmeden doğaya bırakılması önemli kirlilik nedeni olarak ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada da sanayileşmiş bölgeye yakın üretilen zeytinyağlarının bu durumdan olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Bu yüzden, tarım yapılan bölgelerdeki sanayi işletmelerinin atık arıtma tesislerinin olması ve bu tesislerden düzenli örnekler alınarak, analizinin yapılması yani kontrol ve denetiminin sağlanması gereklidir.

5. Bu çalışmaya göre tüketilen zeytinyağının tümünün natürel sızma olduğu veya organik natürel sızma olduğu varsayılırsa, UZZK'nin verilerine göre Türkiye'deki günlük tüketilen zeytinyağı miktarı (5,5 ml/gün) göz önüne alınarak yapılan hesaplama ile, vücuda zeytinyağı tüketimi ile alınan ağır metallerin (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd ve Pb) miktarları, JECFA tarafından geçici tolere edilebilir haftalık alım düzeyinin altında bulunmaktadır. Bundan dolayı bu ürünlerin tüketimi ile oluşacak sağlık riski oldukça düşüktür.
6. Ayrıca, bu çalışmadaki ağır metal içerikleri kullanılarak, yetişkin bir bireyin diyetle günlük tükettiği zeytinyağından ve tükettiği günlük görünür yağın %30, %50, %100'ü zeytinyağı olduğunda, vücuda alınan ağır metal miktarları, ADI değerleriyle karşılaştırıldığında da bu ürünlerin tüketimi ile oluşacak sağlık riskinin oldukça düşük olduğunu söyleyebiliriz.
7. Bir Akdeniz ülkesi olan ülkemizde zeytin ve zeytinyağı ile ilgili yapılan bilimsel çalışmalar yeterli değildir. Özellikle bölgeye ve çeşide, agronomik faktörler, toprak özellikleri ve kirlilik gibi birçok parametreye göre yani zeytinyağı kalitesini etkileyen faktörler açısından birçok bilimsel çalışmanın yapılması gereklidir. Yapılacak bu çalışmalara yeterli kaynak sağlanmalı ve dünya'da üretim açısından 5. sırada olan ülkemizin daha üst sıralarda yer alması için gerekli çaba gösterilmelidir.

KAYNAKLAR

1. Tüzel, Y. (1996). *Ekolojik Tarım*. Ekolojik Tarım Organizasyonu Derneği (ETO) Bornova-İzmir.
2. Aksoy, U. (2001). Ekolojik Tarım: Genel Bir Bakış. Türkiye II. Ekolojik Tarım Sempozyumu, 14-16 Kasım, Antalya.
3. Lentza-Rizos, C., Avramides, E. J. and Visi, E. (2001). Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, 921, 297-304.
4. Demiryürek, K. (2004). Dünya’da ve Türkiye’de Organik Tarım, *Journal of Agricultural Faculty HR.U.*, 8 (3/4): 63-71.
5. Taşbaşı, H., Zeytin, B. (2003). *Organik Tarımın İlkeleri*. TKB Yayınları, 118. Ankara.
6. Organik Tarım Strateji Belgesi (2006-2020). TKB Yayınları. Erişim: 03.04.2012. <http://www.tarim.gov.tr/OrganikTarimStratejikPlan.pdf>
7. Garcia-Reyes, J.F., Ferrer, C., Gomez-Ramos, M.J., Molina-Diaz, A., Fernandez-Alba, A.R. (2007). Determination of pesticide residues in olive oil and olives. *Trends in Analytical Chemistry*, 26(3), 239-251.
8. Angioni, A., Cabitza, M., Russo, M.T. ve Caboni, P. (2006). Influence of olive cultivars and period of harvest on the contents of Cu, Cd, Pb and Zn in virgin olive oils. *Food Chemistry*, 99, 525-529.
9. Ece, A., Çağlarırnak, N., Camcı Çetin, S. (2001). Çevre Kirliliğinden Etkilenen ve Yaygın Olarak Yetiştirilen Sebzelerde Kurşun (Pb) ve Kadmiyum (Cd) Miktarının Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. IV. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, 429-434, Bodrum, İzmir.
10. Morgan, J. J., Stumm, W. (1991). Chemical processes in the environment, relevance of chemical speciation. In E. Merian (Ed.), *Metals and their compounds in the environment*. WCH, Weinheim, 67-103.
11. CERCLA priority list of hazardous substances (2003).Erişim: 03.04.2012. www.atsdr.cdc.gov/spl/previous/03list.html
12. FAO/WHO (1993). Evaluation of certain food additives and contaminants. Technical Report, 837, World Health Organisation, Geneva.

13. Jarup, L. (2003). Hazards of Heavy Metal Contamination. *British Medical Bulletin*, 68: 167-182.
14. Hazer, B. (1992). *Genel Kimya*. Karadeniz Teknik Ü. Basımevi. Genel Yayın No: 149, Fakülte Yayın No: 44. Trabzon.
15. Dugo, G., Lo Curto, S., Lo Turco, V., La Torre, L. and Savo, F. (2002) 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* 79, 157-160.
16. Karavoltos, S., Sakellari, A., Dassenakis, M., Scoullou, M. (2008). Cadmium and lead in organically produced foodstuffs from the Greek market. *Food Chemistry*, 106, 843-851.
17. Altindisli, A., İltter, E. (2002). Organik Tarım. Erişim: 03 Nisan 2012, <http://www.tema.org.tr/Sayfalar/CevreKutuphanesi/Pdf/Tarim/OrganikTarim.pdf>
18. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Üretim Geliştirme Genel Müdürlüğü Organik Tarım Strateji Belgesi, 2006-2020. Erişim: 02 Nisan 2012, <http://organicgroup.eu>
19. Yussefi, M. (2003). Development and state of organic agriculture World-wide. *The World of Organic Agriculture: Statistics and Future Prospects* (5th revised edition). Tholey-Theley: IFOM, 7-25.
20. An analysis of the EU organic sector (June 2010). Erişim: 5 Nisan 2012, <http://ec.europa.eu>.
21. Organik Tarım Verileri. Erişim: 12 Mart 2013, <http://organik.tarim.gov.tr/veri/genel.asp>.
22. Öztürk, F., Yalçın, M., Dıraman, H. (2009). Türkiye Zeytinyağı Ekonomisine Genel Bir Bakış, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4 (2), 35-51.
23. Uluslararası Zeytin Konseyi (U.Z.K.) .Erişim: 12.03.2013, <http://www.internationaloliveoil.org>
24. Visioli, F., Gali, C. (1998). Olive oil phenols and their potential effects on human health. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4293-4296.
25. Harwood, J.L., Yaqoop, P. (2002). Nutritional and health aspects of olive oil. *Eur. Journal of Lipid Science Technolgy*, 104, 685-697.

26. United States Food and Drug Administration (FDA) (2005). Erişim: 10 Mart 2012, www.fda.gov./opacom/catalog/fatguide.html
27. Ciğerim, N. (2000). Akdeniz Diyeti, Zeytinyağı ve Sağlıklı Beslenme. I.Uluslararası Altınoluk “Antandros” Zeytincilik Sempozyumu, 21-23 Nisan. *Altınoluk Belediyesi Sempozyum Kitabı*, 36-44. Atlantis İletişim Tasarım, Ankara.
28. Kavas, A. (2000). *Sağlıklı Yaşam İçin Doğru Beslenme*. Literatür Yayınları No: 37. Literatür Yayıncılık Dağıtım, Beyoğlu, İstanbul.
29. TÜİK Haber Bülteni Sayı 242, 01 Aralık 2011. Erişim: 03 Mart 2012, <http://www.tuik.gov.tr>
30. Türkiye İstatistik Kurumu, Zeytin İstatistikleri, İzmir Ticaret Borsası Rekolte Tahminleri, İzmir. Erişim: 03 Mart 2012, <http://www.tuik.gov.tr>
31. Canözler, Ö. (1991). *Standart Zeytin Çeşitleri Katoloğu*. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. TÜGEM Mesleki Yayınlar Genel No: 334, Seri 16, Ankara.
32. Arsel, H., Sefer, F. (2006). Bazı Önemli Yerli ve Yabancı Çeşitlerin Bölgemize Adaptasyonu (Çalıştay). Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Sempozyumu ve Sergisi, 15-17 Eylül, 2006, İzmir. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Sempozyum Kitabı (Editörler: M. Gül, S.Umdu), 539-549.
33. Türkiye İstatistik Kurumu zeytin istatistikleri.Erişim: 03 Mart 2012, <http://www.tuik.gov.tr>
34. Anonim (2011). Erişim: 03 Mayıs 2012, www.zeytinagacidergisi.com
35. Anonim (2012). Erişim: 03 Haziran 2012, www.zeytinagacidergisi.com
36. Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (2009). Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, Ekonomi İstatistik Şubesi, Bornova-İzmir.
37. Dıraman, H. (2007). *Yağ Teknolojisi Ders Notları*. Celal Bayar Ü. Akhisar M. Y. O. Zeytin Yetiştiriciliği ve Değerlendirme Bölümü, syf.89, Bornova – İzmir.
38. Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği, Tebliğ No: 2010/35.Erişim: 03 Mayıs 2012, <http://www.kkgm.gov.tr / TGK/ 2010-35.html>
39. Gümüşkesen, Saygın, A. *Zeytinyağı Üretim Teknolojisindeki Gelişmeler*, Ege Ü., Gıda Müh. Ders Notları, İzmir.

40. Türk Gıda Kodeksi. Yemeklik Zeytinyağı ve Yemeklik Prina Yağı Tebliği, 2007/36, T.C. Resmi Gazete 3 Ağustos 2007, sayı:26602, Ankara. Erişim: 02 Mayıs 2012, <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2007-36.html>
41. Anonymous (1981). Characteristics of the Composition of Olive Oil, IOOCT.15/Doc.28. Erişim:12 Mart 2012. <http://www.internationaloliveoil.org>
42. Kiritsakis, M. (1989). Flavor Chemistry of Olive Oil. *Flavor Chemistry of Lipids Foods*, 11: 196-221. AOCS, Champaign IL, USA.
43. Lanzon, A., Albi, T., Cert, A., Gracian, J. (1994). The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining. *Journal of American Oil Chemist' Society*, 71 (3), 285-291.
44. Ginda, A., Lanzon, A., Albi, T., (1993). Differences in hydrocarbons of virgin olive oils obtained from several olive varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(7), 1723-1726.
45. Tiscornia, E.F.M., Evangelisti, F. (1982). Chemical composition of olive oil and its variations induced by refining. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 59, 519-556.
46. Zamora, R., Navarro, J.L., Hidalgo, F.J. (1994). Identification and classification of olive oils by high-resolution C-13 nuclear-magnetic-resonance. *Journal of American Oil Chemist' Society*, 71 (4), 361-364.
47. Gutfinger, T. (1981). Polyphenols in olive oils. *Journal of American Oil Chemist' Society*, 58 (11), 966-968.
48. Vazquez-Roncero, A. (1978). Les Polyphenoles de l'huile d'olive et leur influence sur les caracteristiques de l'huile. *Revue Francaise des Corps Gras*, 25, 21-26.
49. Tsimidou, M., Papadopoulos, G., Boskou, D. (1992). Phenolic compounds and stability of virgin olive oil: Part I. *Food Chemistry*, 45, 141-144.
50. Boskov, D. (1996). *Olive oil chemistry and technology*. Illinois (USA): AOCS Press, 115-117.
51. Perona, J.S., Cabello-Moruno, R., Ruiz-Gutierrez, V. (2006). The role of virgin olive oil components in the modulation of endothelial function. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 17, 429-445.

52. Milli Eğitim Bakanlığı (MEB) Mesleki Eğitim ve Öğretim Sistemin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP) Gıda Teknolojisi Zeytin Hamuru Hazırlama (2007). Erişim: 19 Haziran 2010, http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/gida/moduller/zeytin_hamuru_hazirlama.pdf
53. Torjusen, H., Lieblein, M., Wandel, M. and Francis, C.A. (2001). Food system Orientation and Quality Perception Among Consumers and Producers of Organic Food in Hedmark County, Norway. *Food Quality and Preference*, 12, 207-216.
54. Uccella, N. (2001). Olive biophenols Novel Ethnic and Technological Approach. *Trends in Food Science and Technology*, 4, 328-339.
55. Estruch, R., Martinez-Gonzalez, M.A., Corella, D., Salas-Salvado, J., Ruiz-Gutierrez, V., Covas, M.I., et.al. (2006). Effects of Mediterranean-style diet on cardiovascular risk factors: a randomized trial. *Annals of Internal Medicine*, 145, 1-11.
56. Garcia-Reyes, J.F., Ferrer, C., Gomez-Ramos, M.J., Molina-Diaz, A., Fernandez-Alba, A.R. (2007). Determination of pesticide residues in olive oil and olives. *Trends in Analytical Chemistry*, 26(3), 239-251.
57. Lopez-Miranda, J. ve ark. (2010). Olive Oil and Health: Summary of the II International Conference on Olive Oil and Health Consensus Report, Jaen and Cordoba (Spain) 2008, *Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases*, 20, 284-294.
58. Covas, M.I., Nyssonen, K., Poulsen, H.E., Kaikkonen, J., Zunft, H.J., Kiesewetter, H., et al. (2006). The effect polyphenols in olive oil on heart disease risk factors: a randomised trial. *Annals of Internal Medicine*, 145, 333-341.
59. Vincent-Baudry, S., Defoort, C., Gerber, M., Bernard, M.C., Verger, P., Helal, O., et.al. (2005). The Medi-RIVAGE study: reduction of cardiovascular disease risk factors, after a 3-mo intervention with a Mediterranean-type diet or a low-fat diet. *American Journal of Clinical Nutrition*, 82, 964-971.

60. Ahuja, K. D., Pittaway, J. K., Ball, M.J. (2006). Effects of olive oil and tomato lycopene combination on serum lycopene, lipid profile, and lipid oxidation. *Nutrition*, 22, 259-265.
61. Ruano, J., Lopez-Miranda, J., Fuentes, F., Moreno, J.A., Bellido, C., Perez-Martinez, P., et.al. (2005). Phenolic content of virgin olive oil improves ischemic reactive hyperemia in hypercholesterol-emic patients. *Journal of the American College of Cardiology*, 46, 1864-1868.
62. Riccardi, G., Giacco,R., Rivellese, A.A. (2004). Dietary fat, insulin sensitivity and metabolic syndrome. *Clinical Nutrition*, 23, 447-456.
63. Paniagua, J.A., de la Sacristana, A.G., Sanchez, E., Romero, I., Vidal-Puig, A., Berral, F.J., et al. (2007). A MUFA-rich diet improves postprandial glucose, lipid and GLP-1 responses in insulin-resistant subjects. *American Journal of Clinical Nutrition*, 26, 434-444.
64. Lopez, S., Bermudez, B., Pacheco, Y.M., Villar, J., Abia, R., Muriana, F.J. (2008). Distinctive postprandial modulation of beta cell function and insulin sensitivity by dietary fats: monounsaturated compared with saturated fatty acids. *American Journal of Clinical Nutrition*, 88, 638-644.
65. Rojo-Martinez, G., Esteva, I., Ruiz de Adana, M.S., Garcia-Almeida, J.M., Tinahones, F., Cardona, F., et al. (2006). Dietary fatty acids and insulin secretion: a population-based study. *European Journal of Clinical Nutrition*, 60, 1195-2000.
66. Bondia-Pons, I., Schroder,H., Covas, M.I., Castellote, A.I., Kaikkonen, J., Poulsen, H.E., et al. (2007). Moderate consumption of olive oil by healthy European men reduces systolic blood pressure in non-Mediterranean participants. *Journal of Nutrition*, 137, 84-87.
67. Fio, M., Cladellas, M., de la Torre, R., Marti, J., Alcantara, M., Pujadas-Bastardes, M., et al. (2005). Antioxidant effect of virgin olive oil in patients with stable coronary heart disease: a randomised, crossover, controlled, clinical trial. *Atherosclerosis*, 181, 149-158.
68. Ruano, J., Lopez-Miranda, J., de la Torre, R., Delgado-Lista, J., Fernandez, J., Cabellero, J., et al. (2007). Intake of phenol-rich virgin olive oil improves the

- postprandial prothrombic profile in hypercholesterolemic patients. *American Journal of Clinical Nutrition*, 86, 341-346.
69. Fuentes, F., Lopez-Miranda, J., Perez-martinez, P., Jimenez, Y., Marin, C., Gomez, C., Gomez, P., et al. (2008). Chronic effects of high-fat diet enriched with virgin olive oil and low-fat diet enriched with alpha-linolenic acid on postprandial endothelial function in healthy men. *British Journal of Nutrition*, 100, 159-165.
 70. Pacheco, Y.M., Bermudez, B., Lopez, S., Abia, R., Villar, J., Muriana, F.J. (2007). Minor compounds of olive oil postprandial anti-inflammatory effects. *British Journal of Nutrition*, 1-4.
 71. Delgado-Lista, J., Lopez-Miranda, J., Cortes, B., Perez-martinez, P., Lozano, A., Gomez-Luna, R., et al. (2008). Chronic dietary fat intake modifies the postprandial response of hemostatic markers to a single fatty test meal. *American Journal of Clinical Nutrition*, 87, 317-322.
 72. Pacheco, Y.M., Lopez, S., Bermudez, B., Abia, R., Muriana, F.J. (2006). Extra-virgin vs. refined olive oil on postprandial hemostatic markers in healthy subjects. *Journal of Thrombosis Haemostasis*, 4, 1421-1422.
 73. Schroder, H., Marrugat, J., Villa, J., Covas, M.I., Elosua, R. (2004). Adherence to the traditional Mediterranean Diet is inversely associated with body mass index and obesity in a Spanish population. *Journal of Nutrition*, 134, 355-361.
 74. Trichopoulou, A., Naska, A., Orfanos, P., Trichopoulos, D. (2005). Mediterranean Diet in relation to body mass index and waist-to-hip ratio: to Greek European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition Study. *American Journal of Clinical Nutrition*, 82, 935-940.
 75. Mendez, M.A., Popkin, B.M., Jakszyn, P., Berenguer, A., Tormo, M.J., Sanchez, M.J., et al. (2006). Adherence to a Mediterranean Diet is associated with reduced 3-year incidence of obesity. *Journal of Nutrition*, 136, 2934-2938.
 76. Bellido, C., Lopez-Miranda, J., Blanco-Colio, L.M., Perez-martinez, P., Muriana, F.J., Martin-Ventura, J.L., et al. (2004). Butter and walnuts, but not olive oil, elicit postprandial activation of nuclear transcription factor κ B in peripheral blood mononuclear cells from healthy men. *American Journal of Clinical Nutrition*, 80, 1487-1491.

77. Perez-Martinez, P., Lopez-Miranda, J., Blanco-Colio, L., Bellido, C., Jimenez, Y., Moreno, J.A., et al. (2007). The chronic intake of Mediterranean Diet enriched in virgin olive oil, decreases nuclear transcription factor kappaB activation in peripheral blood mononuclear cells from healthy men. *Atherosclerosis*, 194, 141-146.
78. Solfrizzi, V., Capurso, C., D'Introno, A., Colacicco, A.M., Frisardi, F., Santamato, A., et al. (2008). Dietary fatty acids, age-related cognitive decline, and mild cognitive impairment. *Journal of Nutrition Health and Aging*, 12, 382-386.
79. Solfrizzi, V., Colacicco, A.M., D'Introno, A., Capurso, C., Torres, F., Rizzo, C., et al. (2006). Dietary intake of unsaturated fatty acids and age-related cognitive decline: a 8,5-year follow-up of the Italian longitudinal study on aging. *Neurobiology of Aging*, 27, 1694-1704.
80. Owen, R. W., Mier, W., Giacosa, A., Hull, W.E., Spiegelhalder, B., Bartsch, H. (2000). Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoididoids, lignans and squalene. *Food and Chemical Toxicology*, 38, 647-659.
81. Covas Mi, R.-G.V., de la Torre, R., Kafatos, A., Lamuela-Raventos, R.M., Osada, J. (2006). Minor components of olive oil: evidence to date of health benefits in humans. *Nutrition Reviews*, 64, 20-30.
82. Visioli, F., Caruso, D., Grande, S., Bosisio, R, Villa, G., et al. (2005). Virgin Olive Oil Study (VOLOS): vasoprotective potential of extra virgin olive oil in mildly dyslipidemic patients. *European Journal of Clinical Nutrition*, 44, 121-127.
83. Bogani, P., Galli, C., Villa, M., Visioli, F. (2007). Postprandial anti-inflammatory and antioxidant effects of extra virgin olive oil. *Atherosclerosis*, 190, 181-186.
84. Oubina, P., Sanchez-Muniz, F.J., Rodenas, S., Cuesta, C. (2001). Eicosanoid production, trombogenic ratio, and serum and LDL peroxides in normo- and hypercholesterolaemic postmenopausal women consuming two oleic acid-rich diets with different content of minor components. *British Journal of Nutrition*, 85, 41-47.

85. Leger, C.L., Carbonneau, M.A., Michel, F., Mas, E., Monnier, L., Cristol, J.P., et al. (2005). A thromboxane effect of a hydroxytyrosol-rich olive oil wastewater extract in patients with uncomplicated type I diabetes. *European Journal of Clinical Nutrition*, 59, 727-730.
86. Fito, M., Cladellas, M., de la Torre, R., Marti, J., Munoz, D., Schroder, H., et al. (2008). Anti-inflammatory effect of virgin olive oil in stable coronary disease patients: a randomized, crossover, controlled trial. *European Journal of Clinical Nutrition*, 62, 570-574.
87. Pacheco, Y.M., Bermudez, B., Lopez, S., Abia, R., Villar, J., Muriana, F.J., (2007). Minor compounds of olive oil postprandial anti-inflammatory effects. *British Journal of Nutrition*, 1-4.
88. Lopez-Miranda, J., Fuentes, F., Moreno, J.A., Bellido, C., Perez-Martinez, P., et.al. (2005). Phenolic content of vigin olive oil improves ischemic reactive hyperemia in hypercholesterol-emic patients. *Journal of the American College of Cardiology*, 46, 1864-1868.
89. Espino, A., Lopez-Miranda, J., Castro, P., Rodriguez, M., Lopez, F., Blanco, A., et al. (1996). Monounsaturated fatty acids enriched diets lower plasma insulin levels and blood pressure in healthy young men. *Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases*, 6, 147-154.
90. Lahoz, C., Alonso, R., Ordovas, J.M., Lopez-Farre, A., de Oya, M., Mata, P. (1997). Effects of dietary fat saturation on eicosanoid production, platelet aggregation and blood pressure. *European Journal of Clinical Investigation*, 27 (9), 780-787.
91. Ruiz-Gutierrez, V., Muriana, F.J., Guerrero, A., Cert, A.M., Villar, J. (1996). Plasma lipids, erythrocyte membrane lipids and blood pressure of hypertensive women after ingestion of dietary oleic acid from two different sources. *Jornal of Hypertension*, 14 (12), 1483-1490.
92. Psaltopoulou, T., Naska, A., Orfanos, P., Trichopoulos, D., Mountikalakis, T., Trichopoulou, A. (2004). Olive oil, the Mediterranean diet, and arterial blood pressure: the Greek European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC) Study. *American Journal of Clinical Nutrition*, 80 (4), 1012-1018.

93. Mills, D.E., Ward, R.P., Mah, M., DeVette, L. (1989). Dietary n-6 and n-3 fatty acids and salt-induced hypertension in the borderline hypertensive rat. *Lipids*, 24 (1), 17-24.
94. Truswell, A.S., Choudhury, N. (1998). Monounsaturated oils do not all have the same effect on plasma cholesterol. *European Journal of Clinical Nutrition*, 52 (5), 312-315.
95. Mills, D.E., Ward, R.P., Mah, M., DeVette, L. (1989). Dietary n-6 and n-3 fatty acids and salt-induced hypertension in the borderline hypertensive rat. *Lipids*, 24 (1), 17-24.
96. Muriana, F.J., Villar, J., Ruiz-Gutierrez, V. (1997). Intake of olive oil can modulate the transbilayer movement of human erythrocyte membrane cholesterol. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 53 (6), 496-500.
97. Scaccini, C., Nardini, M., D'Aquino, M., Gentili, V., Di Felice, M., Tomassi, G. (1992). Effect of dietary oils on lipid peroxidation and on antioxidant parameters of rat plasma and lipoprotein fractions. *Journal of Lipid Research*, 33 (5), 627-633.
98. Nicolaiew, N., Lemort, N., Adorni, L., Berra, B., Montorfano, G., Rapelli, S., et al. (1998). Comparison between extra virgin olive oil and oleic acid rich sunflower oil: effects on postprandial lipemia and LDL susceptibility to oxidation. *Annals of Nutrition and Metabolism*, 42 (5), 251-260.
99. Bondia-Pons, I., Schroder, H., Covas, M.I., Castellote, A.I., Kaikkonen, J., Poulsen, H.E., et al. (2007). Moderate consumption of olive oil by healthy European men reduces systolic blood pressure in non-Mediterranean participants. *Journal of Nutrition*, 137, 84-87.
100. Delgado-Lista, J., Lopez-Miranda, J., Cortes, B., Perez-martinez, P., Lozano, A., Gomez-Luna, R., et al. (2008). Chronic dietary fat intake modifies the postprandial response of hemostatic markers to a single fatty test meal. *American Journal of Clinical Nutrition*, 87, 317-322.
101. Teres, S., Barcelo-Coblijn, G., Benet, M., Alvarez, R., Bressani, R., Halver, J.E., et al. (2008). Oleic acid content is responsible for the reduction in blood pressure induced by olive oil. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105, 13, 811-816.

102. Martinez-Gonzalez, J., Rodriguez-Rodriguez, R., Gonzalez-Diez, M., Rodriguez, C., Herrera, M.D., Ruzi-Gutierrez, V., et al. (2008). Oleonic acid induces prostacyclin release in human vascular smooth muscle cells through a cyclooxygenase-2-dependent mechanism. *Journal of Nutrition*, 138, 443-448.
103. Guillen, N., Acin, S., Navarro, M.A., Perona, J.S., Arbones-Mainar, J.M., Arnal, C., et al. (2008). Squalene in a sex-dependent manner modulates atherosclerotic lesion which correlates with hepatic fat content in apoE-knockout mice. *Atherosclerosis*, 197, 72-83.
104. Beauchamp, G.K., Keast, R.S., Morel, D., Lin, J., Pika, J., Han, Q., et al. (2005). Phytochemistry: ibuprofen-like activity in extra-virgin olive oil. *Nature*, 437, 45-46.
105. Trichopoulou, A., Lagiou, P., Kuper, H., Trichopoulos, D. (2000). Cancer and Mediterranean Dietary traditions. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*, 9, 869-873.
106. La Vecchia, C. (2004). Mediterranean Diet and cancer. *Public Health Nutrition*, 7, 965-968.
107. La Vecchia, C., Negri, E., Franceschi, S., Decarli, A., Giacosa, A., Lipworth, L. (1995). Olive oil, other dietary fats, and the risk of breast cancer (Italy). *Cancer Causes Control*, 6, 545-550.
108. Binikumar, B., Mathew, A. (2005). Dietary fat and risk of breast cancer. *World Journal of Surgical Oncology*, 3, 45.
109. Boyd, N.F., Stone, J., Vogt, K.N., Connelly, B.S., Martin, L.J., Minkin, S. (2003). Dietary fat and breast cancer risk revisited: a meta-analysis of the published literature. *British Journal of Cancer*, 89, 1672-1685.
110. Esrish, E., Solanas, M., Moral, R. Olive oil, and other dietary lipids, in cancer: experimental approaches. In: Quiles, J.L., Ramirez-Tortosa, M.C., Yaqoob, P., editors. *Olive oil and health*. Oxfordshire: CAB International, 2006, 317-374.
111. Costa, I., Moral, R., Solanas, M., Esrish, E. (2004). High-fat corn oil diet promotes the development of high histologic grade rat DMBA-induced mammary adenocarcinomas, while high olive oil diet does not. *Breast Cancer Research and Treatment*, 86, 225-235.

112. Bartsch, H., Nair, J., Owen, R.W. (1999). Dietary polyunsaturated fatty acids and cancers of the breast and colorectum: emerging evidence for their role as risk modifiers. *Carcinogenesis*, 20, 2209-2218.
113. Esrish, E., Moral, R., Grau, L., Costa, I., Solanas, M. (2007). Molecular mechanisms of the effects of olive oil and other dietary lipids on cancer. *Molecular Nutrition & Food Research*, 51, 1279-1292.
114. Menendez, J.A., Papadimitropoulou, A., Vellon, L., Lupu, R. (2006). A genomic explanation connecting “Mediterranean Diet” olive oil and cancer: oleic acid, the main monounsaturated fatty acid of olive oil, induces formation of inhibitory “PEA3 transcription factor-PEA3 DNA binding site” complexes at Her-2/neu (erbB-2) oncogene promoter in breast, ovarian and stomach cancer cells. *European Journal of Cancer*, 42, 2425-2432.
115. Menendez, J.A., Lupu, R. (2006). Mediterranean Dietary traditions for the molecular treatment of human cancer: anti-oncogenic actions of the main olive oil’s monounsaturated fatty acid (18:1 n-9). *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 7, 495-502.
116. Kossoy, G., Stark, A., Tendler, Y., Ben-Hur, H., Beniashvili, D., Madar, Z, et al. (2002). Transplacental effects of high fat diets on functional activity of the spleen and lymph nodes, cell kinetics and apoptosis in mammary gland tumors in female rat offspring. *International Journal of Molecular Medicine*, 10, 773-778.
117. Bougnoux, P., Giraudeau, B., Cout, C. (2006). Diet, cancer, and the lipidome. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*, 15, 416-421.
118. Merian, E. (1991). *Metals and Their Compounds in the Environment*. VCH, Weinheim.
119. Egemen, Ö. (1999). *Çevre ve Su Kirliliği*. Ege Ü., Su Ürünleri F. Yayınları No:42, İzmir.
120. Engel, D.W., Sundu, W.G., Fowler, B.A., 1981. *Factors Affecting Trace Metal Uptake and Toxicity to Estuarine Organisms*. Academic Press, London.
121. Forster, C.F., Wase, D.A.J. (1997). *Biosorbents for Metal Ions*, London, UK: CRC Press.

122. Sezen, Y. (1995). *Gübreler ve Gübreleme*. 2 Baskı, Atatürk Ü. Yayınları No: 679, Erzurum.
123. Camelo, L.G.L., Miguez, S.R., Marban, L. (1997). Heavy metals Input with Phosphate Fertilizers used in Argentina. *Science of the Total Environment*, 204, 45-250.
124. Alloway, B.J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. (2nd ed.), Blackie Academic & Professional, London.
125. Fukushima, M., Tatsumi, K., Wada, S. (2001). Determination of the Intrinsic Stability Constants of Toxic Divalent Metal Ions to Alginate Acid. *Analytical Sciences*, 17, 663-66.
126. Kantar, C. (2001). The role of Citric Acid in the Transport of U(VI) through Saturated Porous Media: The Application of Surface Chemical Models to Transport Simulations of Bench-scale Experiment. Ph.D. *Dissertation, Environmental Science and Engineering*, Colorado School of Mines, Golden, CO.
127. Çevre (2003). Çanakkale İli Çevre Durum Raporu. T.C. Çanakkale Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü. V. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Bolu, 513-538.
128. Tüfekçi, N., Bayhan, H., Yüksel, B. (1996). Çanakkale'nin Tarım Alanlarında Kullanılan Pestisitlerin Muhtemel Çevresel Etkileri ve Alınması Gereken Önlemler. Yerleşim ve Çevre Sorunları. Çanakkale İli Sempozyumu, 9-13 Eylül 1996. DEÜ Müh. Fak. Basım Ü., İzmir.
129. TS 266 (1997). *Sular-İçme ve Kullanma Suları*, 1.Baskı, G. T. İ. P. 2201.90.00.00.11, ICS 13.060.20, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
130. Baba, A., Deniz, O. (2004). Çanakkale Atık Depolama Sahasının Yüzey ve Yeraltı Sularına Etkisi ve Çanakkale Yerleşim Alanının Yeraltı Suyu Kalitesinin İncelenmesi. Çanakkale Onsekiz Mart Ü. BAP Proje No: 2001-2/04, Çanakkale.
131. Kaya, M.A., Baba, A., Şengül, E. (2004). Çanakkale Düzensiz Atık Depolama Sahasının Yüzey ve Yeraltı Sularına Etkisinin Uygulamalı Jeofizik Yöntemlerle Araştırılması. Çanakkale Onsekiz Mart Ü. BAP Proje No: 2002/37, Çanakkale.

132. Sezen, Y. (1995). *Gübreler ve Gübreleme*. 2 Baskı, Atatürk Ü. Yayınları No: 679, Erzurum.
133. Köleli, N. (2004). Determination of Heavy Metal Concentrations in Open and Protected Cropping Systems. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, 1521-1524.
134. Köleli, N., Kantar, Ç. (2005). Fosfat Kayası, Fosforik Asit ve Fosforlu Gübrelerdeki Toksik Ağır Metal (Cd, Pb, Ni, As) Konsantasyonu. *Ekoloji*, 14 (55), 1-5.
135. Yarsan, E., Bilgili, A., Türel, İ., (2000). Van Gölü'nden Toplanan Midye (*Unito stevenianus* Krynicki) Örneklerindeki Ağır Metal Düzeyleri. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 24: 93-96.
136. Kocataş, A., Balık, S., Ustaoglu, M.R., 2000. Gediz Deltası Sulak Alan Yönetim Planı Alt Projesi Final Raporu, T.C. Çevre Bakanlığı, Ankara.
137. Anonim (1997). Gediz Havzası Çalışmaları, T.C. Çevre Bakanlığı İzmir Çevre İl Müdürlüğü, İzmir.
138. Atış, İ. (1995). Gediz Havzasında Su Kirliliği ve DSİ Çalışmaları, I.Gediz Havzası Erozyon ve Çevre Sempozyumu, 10-11 Ekim 1995, Manisa, Türkiye.
139. Öner, Ö., Çelik, A. (2011). Gediz Nehri Aşağı Gediz Havzası'ndan Alınan Su ve Sediment Örneklerinde Bazı Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi. *Ekoloji*, 20 (78), 48-52.
140. Bakaç, M., Kumru, M.N. (2000). Menemen (İzmir) Ovası Su ve Topraklarında Radyoaktivite Araştırılması ve Ağır Metal Kirliliği. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 9 (35), 26-30.
141. Anonim (1998). Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite değerleri. Erişim: 06 Nisan 2012, <http://www2.cedgm.gov.tr/dosya/cevreatlasi/su.pdf>
142. Dökmen, F. (2000).İhsaniye Yöresi Su Kaynaklarında Ağır Metal İçeriği ve Sulama Suyu Kullanımına Etkileri, GAP-Çevre Kongresi, I. Cilt, 215-226, Şanlıurfa.
143. Tok, H.H. (1997). *Çevre Kirliliği*, Anadolu Matbaa Amb. San. Tic. Ltd. Şti., 266-283, İstanbul.
144. Ilgar, R. (2000). A Geographical Investigation of Çanakkale Straits and Their Around Ecosystem. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Ü., İstanbul.

145. Yıldız, N. (2001). Toprak Kirlenici Bazı Ağır Metallerin (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb, Co ve Ni) Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32 (82), 207-213.
146. Bryan, G.W. (1976). *Some Aspects of Heavy Metal Tolerance in Aquatic Organisms*. Cambridge U. Press, London, 7-34.
147. Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B., Mittal, N. (2008). Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry*, 111, 811-815.
148. Anonim (1997). *Dünya Zeytin Ansiklopedisi*. Uluslararası Zeytinyağı Konseyi (UZK), Principe de Vergara, Madrid, İspanya, (306-334).
149. Demirci, M. (2005). *Beslenme*, Trakya Ü. Ziraat F. Gıda M., Tekirdağ.
150. Biricik, G.F (2003). *Marmara Bölgesinde Zeytin Adaptasyon Denemesinde Seçilmiş Zeytin Çeşitlerinin Bileşimi ve Yeşil Zeytin Salamurasına Uyumluluğu*. Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü, Genel Yayın No: 99, Bursa.
151. Emsley, J. (2001). "Chromium". *Nature's Building Blocks: A-Z Guide to the Elements*, 495-498. Oxford University Press, Oxford, England.
152. Kotas, J., Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107(3), 263-283.
153. Baselt Randall, C. (2008). *Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man* (8th ed.). Biomedical Publications (305-307). Foster City.
154. John, B.V. (2000). The Biochemistry of Chromium. *J Nutr.*, 130, 715-718.
155. Barceloux Donald, G., Barceloux, D. (1999). Chromium. *Clinical Toxicology* 37, 2, 173-194.
156. Baysal, A. (2007). *Beslenme*. Hatiboğlu Yayınları: 93, 11.Baskı, Ankara.
157. Katz Sydney, A., Salem, H. (1992). The toxicology of chromium with respect to its chemical specification: A review. *Journal of Applied Toxicology*, 13(3), 217-224.
158. Aksoy, M. (2011). *Beslenme Biyokimyası*. Hatiboğlu Yayınları: 126, 3.Baskı, Ankara.

159. Kozlovsky, A.S., Moser, P.B., Reiser, S., Anderson, R.A. (1986). Effects of diets high in simple sugars on urinary chromium losses. *Metabolism*, 35, 515-518.
160. Richard, A.A. (1998). Chromium, Glucose Intolerance and Diabetes. *Journal of the American College of Nutrition*, 17(6), 548-555.
161. Saldamlı, İ. (1998). *Gıda Kimyası*, Hacettepe Ü.Yayımları, Ankara, 379-433.
162. Çalışkan, E. (2005). Asi Nehrinde Su, Sediment ve Karabalık'ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Ü., Hatay.
163. Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A., Özkan, M. (1986). *Meyve Sebze İşleme Teknolojisi*, Ankara.
164. Bebek, M.T. (2001). Ulubat Gölü ve Gölü Besleyen Su Kaynaklarında Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ü., Ankara.
165. Demirezen, D., Aksoy, A. (2005). Determination of Heavy Metals in Bee Honey Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). *Journal of Science*, 18, 4, 569-575.
166. Nergiz, C., Engez, Y. (2000). Compositional Variation of Olive Fruit During Ripening. *Food Chemistry*, 69, 55-59.
167. Uzunoğlu, O. (1999). Gediz nehrinden alınan su ve sediment örneklerinde bazı ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Ü., Manisa.
168. Chou, H.S.J., Rosa, C.T.D. (2003). Case studies arsenic. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 206, 381-386.
169. Bissen, M., Frimmel, F.H. (2003). Arsenic-A review Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 1,9-18.
170. U.S. EPA (2003). Workshop on Managing Arsenic risks to the Environment: Characterisation of Waste, Chemistry, and Treatment and Disposal. Erişim: 05 Nisan 2012, <http://nepis.epa.gov/Exe/Zypurl.cgi.txt>
171. U.S. EPA (2003). Design manual: Removal of arsenic from drinking water by ion Exchange. Erişim: 05 Nisan 2012, <http://nepis.epa.gov/Exe/Zypurl.cgi.txt>

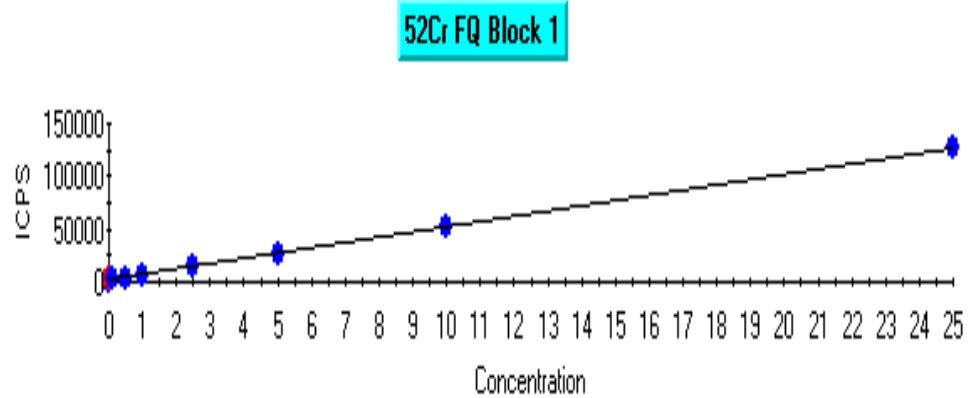
172. Sadiq, M., Locke, A., Spiers, G., Pearson, D.A.B. (2002). Geochemical behavior of arsenic in Kelly Lake, Ontario. *Water Air and Soil Pollution*, 141, 299-312.
173. Lee, Y., Um, I., Yoon, J. (2003). Arsenic (III) Oxidation by iron (VI) (Ferrate) and subsequent removal of arsenic (V) by iron (III) coagulation. *Environmental Science & Technology*, 37, 5750-5756.
174. Mandal, B.K., Suzuki, K.T. (2002). Arsenic round the world: A Review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
175. Wang, S., Mulligan, C.N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, Behaviour and Distribution. *Science of the Total Environment*, 366, 701-721.
176. Yücer, M.M. (2008). *Ruhsatlı Tarım İlaçları*, Hasat Yayıncılık, İstanbul.
177. Sonal, S. (1994). Hayvansal Besinlere Yansıyan Metal Kalıntıları ve Yaratabileceği Sağlık Sorunları. Türkiye Veteriner İlaçları Üretimi, Pazarlanması, Güvenli Kullanımı ve Kalıntı Sorunları Sempozyumu, 13-14 Ekim, Ankara.
178. Garrett, R.G. (2000). Natural sources of metals to the environment. *Human and Ecological Risk Assessment*, 6 (6), 945-963.
179. Hutton, M. (1983). Sources of cadmium in the environment. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 7(1), 9-24,
180. Nriagu, J.O., Pacyna, J.M. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49.
181. Ece, A. ve ark. (2001). Çevre Kirliliğinden Etkilenen ve Yaygın Olarak Yetiştirilen Sebzelerde Pb ve Cd Miktarının Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. IV. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi Kitabı, 429-434, İzmir.
182. Arcak, S., Haktanır, K., Karaca, A. (1996). *Türk Tarım ve Ormanlık Dergisi*, 20, 101-106.
183. Alloway, B.J., Thornton, I., Smart, G.A., Sherlock, J.C., Quinn, M.J. (1988). Metal availability. *The Science of the Total Environment*, 75, 41-69, Environmental Health Criteria 134, Cadmium, World Health Organisation (WHO), IPCS International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1992.

184. Cieslinski, G., Neilsen, G.H., Hogue, E.J. (1996). Effects of soils cadmium application and pH on growth and cadmium accumulation in roots, leaves and fruit of strawberry plants. *Plants and Soil*, 180, 267-276.
185. Hooda, P.S. (1997). Plant availability of heavy metals in soils previously amended with heavy applications of sewage sludges. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 73, 446-454.
186. Chaney, R.L., Ryan, J.A., Brown, S.L., 1999. Environmentally acceptable endpoints for soil metals, p.111-154. In Anderson, W.C., Loehr, R.C. and Smith, B.P. (editors) *Environmental Availability in Soils: Chlorinated Organics, Explosives, Metals*.
187. Tiller, K.G., Oliver, D.P., McLaughlin, M.J., Merry, R.H., Naidu, R. (1994). Managing cadmium contamination of agricultural land. *Environmental Science*, 35, 4, 28-35.
188. Bingham, F.T., Sposito, G., Strong, J.E. (1983). The effect of chloride on the availability of cadmium. *Journal of Environmental Quality*, 13, 71-74.
189. Bingham, F.T., Sposito, G., Strong, J.E. (1986). The effect of sulphate on the availability of cadmium. *Soil Science*, 141, 172-177.
190. Gama, E., da Silva, L. A. and Lemos, V. A. (2006). Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 757-762.
191. Maturin, L.J. and Peeler, J.T. 2001. *Food Chemistry Analytical Manual*. 8th Edition, Chapter 3, 15-200.
192. Fox, M.R. 1987. Assessment of cadmium, lead and vanadium status of large animals as related to the human food chain. *Journal of Animal Science*, 65, 17-44.
193. Eguene, B., Anthony, W., Weatherspoon, L. (1989). Biological monitoring of an agricultural food chain: soil and lead in ruminant tissues. *Journal Environmental Quality*, 18, 317-323.
194. Merry, R.H., Tiller, K.G. (1991). Distribution and budget of cadmium and lead in an agricultural region near Adelaide, South Australia. *Water, Air and Soil Pollution*, 57-68.

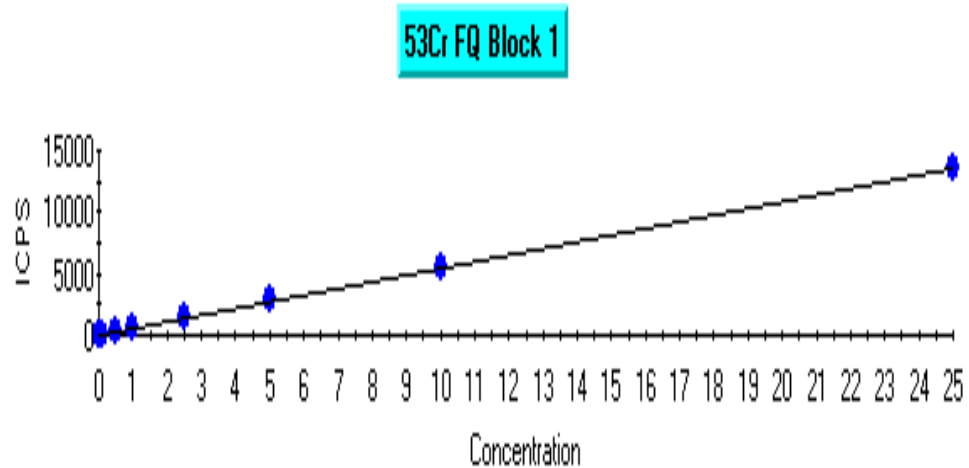
195. Karaca, A., Tugay, O.C., Kızılkaya, R., Haktanır, K., 1996. Doğal Kaynakların Sürdürülebilir Kullanımı, Tarım-Çevre İlişkileri Sempozyumu, 111-120, Mersin.
196. Nriagu, J.O., Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.
197. Cordle, F., Kolbye, A.C. (1982). Environmental Contaminants in Food, In *Nutritional Toxicology*. J.N. Hathcock (Ed.) Academic Pres, New York.
198. Memon, S. Q., Hasany, S. M., Bhangar, M. I. and Khuhuwar, M. Y. (2005). Enrichment of Pb(II) ions using phytalic acid functionalized XAD-16 resin as a sorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 84-91.
199. *CEM Application Note for Acid Digestion*. Erişim: 05 Eylül 2011, **www.cem.com**
200. *CEM Mars Mikrodalga Kullanma Klavuzu* Erişim: 05 Eylül 2011, **www.cem.com**
201. Cindric, I.J., Zeiner, M., Steffan, I. (2007). Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS. *Microchemical Journal*, 85, 136-139.
202. Benincasa, C., Lewis, J., Perri, E., Sindona, G., 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.
203. Llorent-Martinez, E.J., Ortega-Barrales, P., Fernandez-de Cordova, M.L., Dominguez-Vidal, A., Ruiz-Medina, A. (2011). Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain. *Food Chemistry*, 127, 1257-1262.
204. Konarski, P., Haluszka, J., and Cwil, M. (2006). Comparison of urban and rural particulate air pollution characteristics obtained by SIMS and SSMS. *Applied Surface Science*, 252, Assessing heavy metal sources in agricultural soils of a European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65, 863-872.
205. Taşdemir, Y., Kural, C., Cindoruk, S. S., and Vardar, N. (2006). Assessment of trace element concentrations and their estimated dry composition fluxes in an urban atmosphere. *Atmospheric Research*, 81,17-35.

206. Morgan, J. W., Anders, E. (1980). Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77, 12, 6973-6977.
207. Gonzalvez, A., Armenta, S., de la Guardia, M. (2010). Adulteration detection of argan oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Food Chemistry*, 121, 878-886.
208. Zeiner, M., Steffan, I., 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*, 81, 171-176.
209. Morgan, J.W., Anders, E., 1980. Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77, 12, 6973-6977.
210. Martin-Polvillo, M., Albi, T., Guinda, A. (1994). Determination of Trace Elements in Edible Vegetable Oils by Atomic Absorption Spectrophotometry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(4), 347.
211. Mendil, D., Uluözlü, Ö.D., Tüzen, M., Soylak, M. (2009). Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 724-728.
212. United States Department of Agriculture (USDA). Erişim: 03 Mart 2012, **www.usda.gov**.
213. U.S. National Research Council Subcommittee. *Recommended Dietary Allowances* (1989), 10th ed. National Academy Press: Washington, DC.
214. Camin, F., Larcher, R., Perini, M., Bontempo, L., Bertoldi, D., Gagliano, G., Nicolini, G., Versini, G. (2010). Characterisation of authentic Italian extra-virgin olive oils by stable isotope ratios of C, O and mineral composition. *Food Chemistry*, 118, 901-909.
215. La Pera, L., Lo Curto, S., Visco, A., La Torre, L., and Dugo, G. (2002). Derivative Potentiometric Stripping Analysis (dPSA) Used for the Determination of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in Sicilian Olive Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (11), 3090-3093.
216. Joint FAO/WHO (1999). Expert Committee on Food Additives, Summary and Conclusions, 53rd Meeting, Rome.

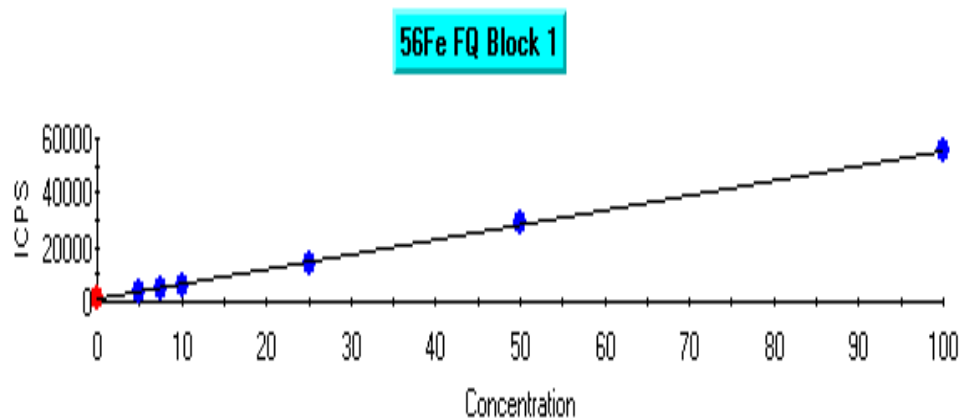
217. Institute of Medicine (2001). Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and, zinc. A Report of the Panel of Micronutrients, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation and Uses of Dietary Reference Intakes and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes. National Academy Press, Washington, D.C.
218. Hogan Michael, C., 2010. Zinc. *The Encyclopedia of Earth*, Dec.13.
219. FAO/WHO (1989). Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants; Technical Report Series 759; World Health Organisation: Geneva, Switzerland.
220. Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 7, 1217–1232.
221. Krishnamurthy, A. ve ark. (2008). Batteries, 82-83. *Engineering Chemistry*. 2nd Edition. Raj Press, New Delhi. Erişim: 20 Mart 2012, <http://books.google.de>
222. Capar, S.G., Mindak, W.R., Cheng, J. (2007). Analysis of food for toxic elements: A Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389, 159-169.
223. Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması Raporu (2010). T.C.Sağlık Bakanlığı ve Hacettepe Ü. Sağlık Bilimleri Fakültesi Beslenme ve Diyetetik Bölümü. Ankara (Basım aşamasında).
224. Di Giovacchino, L., Sestili, S. and Di Vincenzo, D. (2002). Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 587–601.

EKLER**EK 1: Kalibrasyon Grafikleri****Krom (^{52}Cr):**

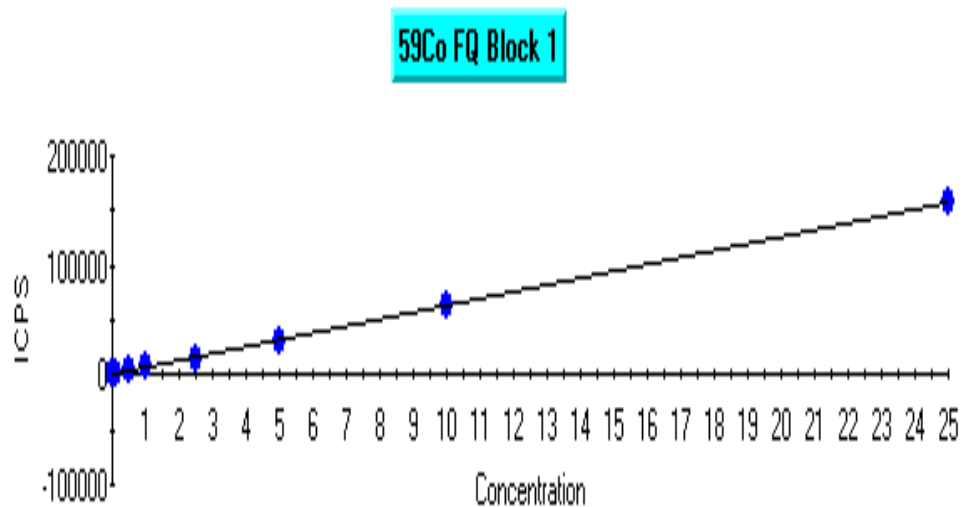
Intercept CPS=1474.135544 Intercept Conc=0.293451
 Sensitivity=5023.455417 Correlation Coeff=0.999996

Krom (^{53}Cr):

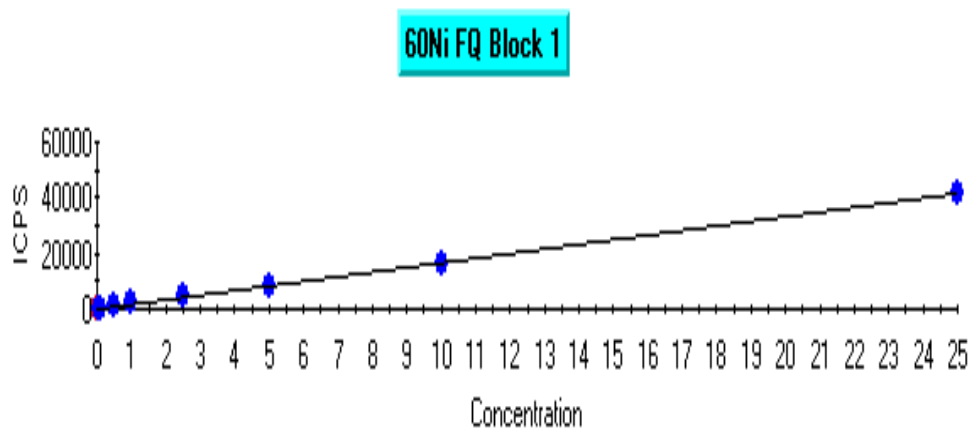
Intercept CPS=32.429043 Intercept Conc=0.060018
 Sensitivity=540.325742 Correlation Coeff=0.999995

Demir (^{56}Fe):

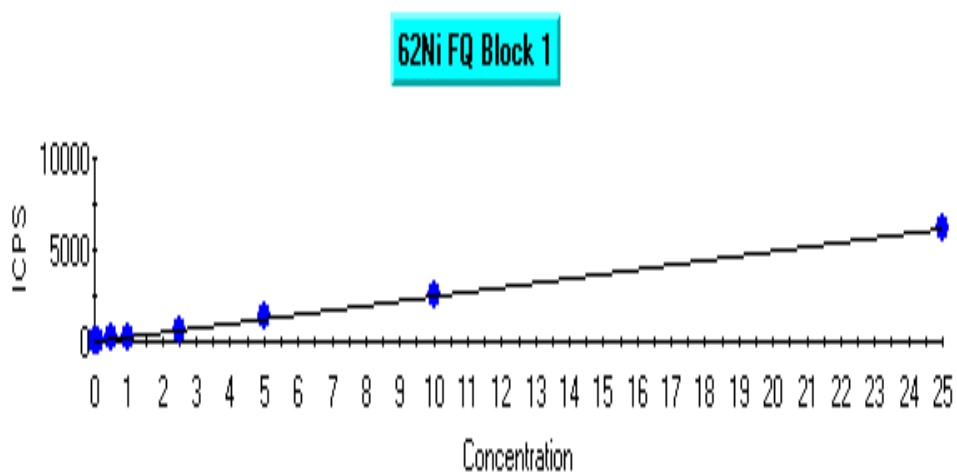
Intercept CPS=741.908377 Intercept Conc=1.352789
 Sensitivity=548.428648 Correlation Coeff=0.999979

Kobalt (^{59}Co):

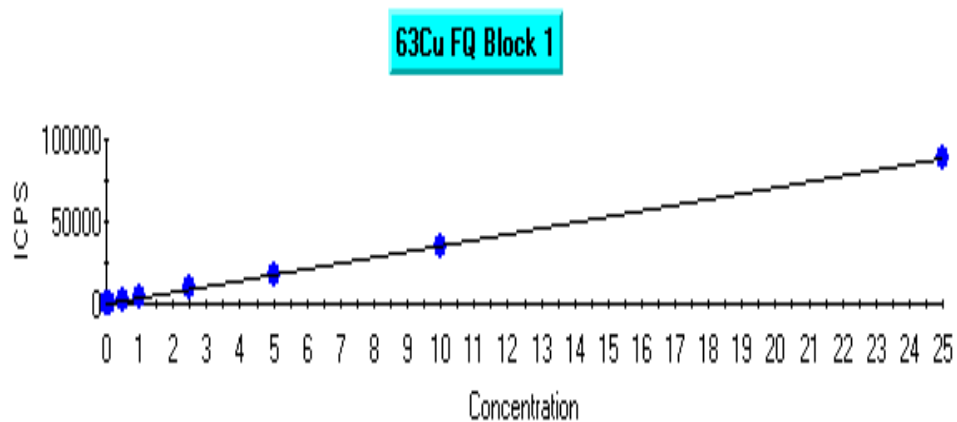
Intercept CPS=-95.130603 Intercept Conc=-0.015109
 Sensitivity=6296.197796 Correlation Coeff=0.999998

Nikel (^{60}Ni):

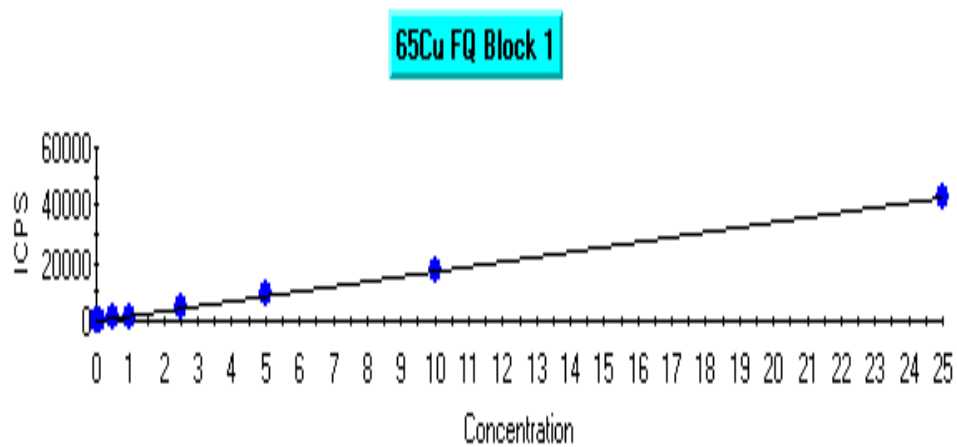
Intercept CPS=191.092808 Intercept Conc=0.116144
Sensitivity=1645.312043 Correlation Coeff=0.999991

Nikel (^{62}Ni):

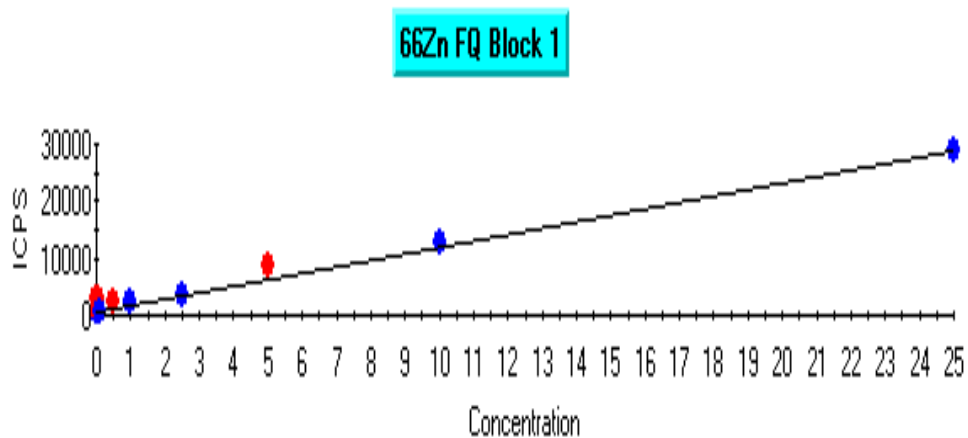
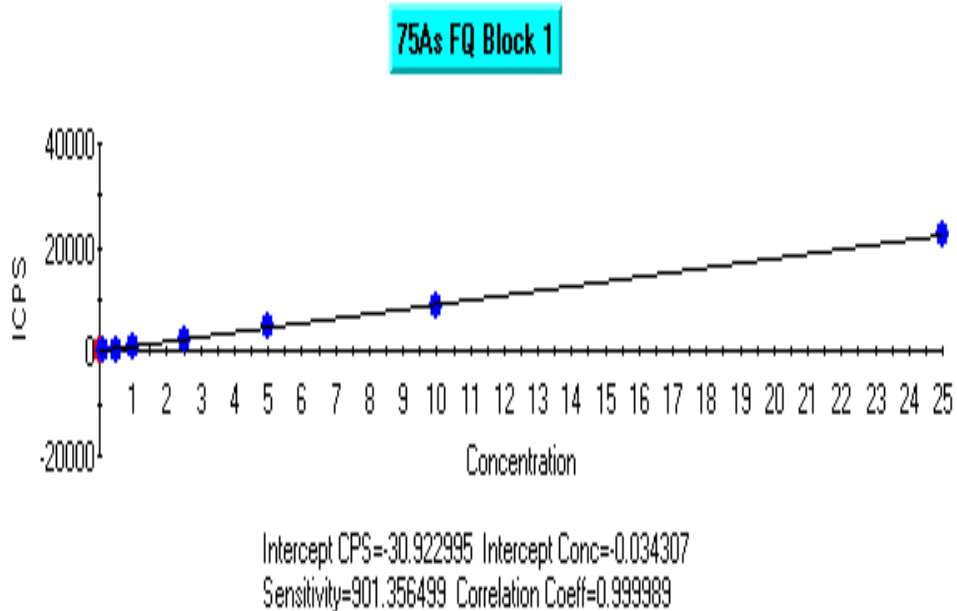
Intercept CPS=30.220685 Intercept Conc=0.124483
Sensitivity=242.768828 Correlation Coeff=0.999996

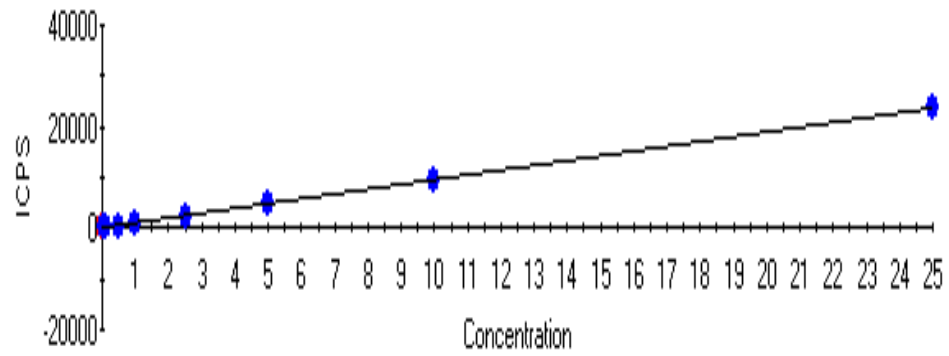
Bakır (^{63}Cu):

Intercept CPS=38.425265 Intercept Conc=0.010830
Sensitivity=3548.025568 Correlation Coeff=0.999995

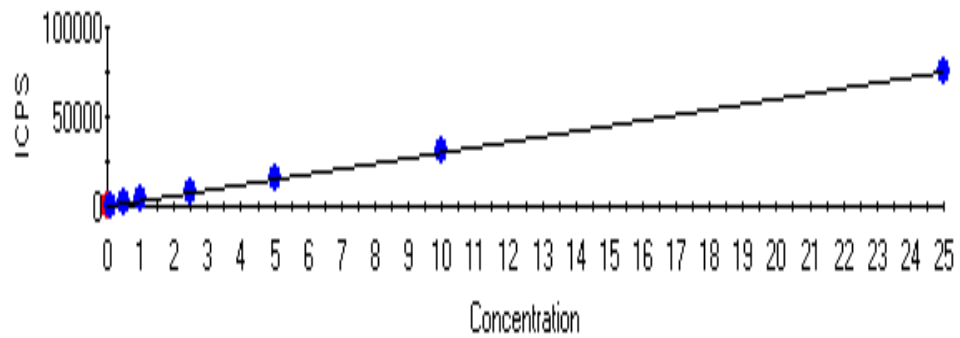
Bakır (^{65}Cu):

Intercept CPS=28.674787 Intercept Conc=0.016707
Sensitivity=1716.311180 Correlation Coeff=0.999996

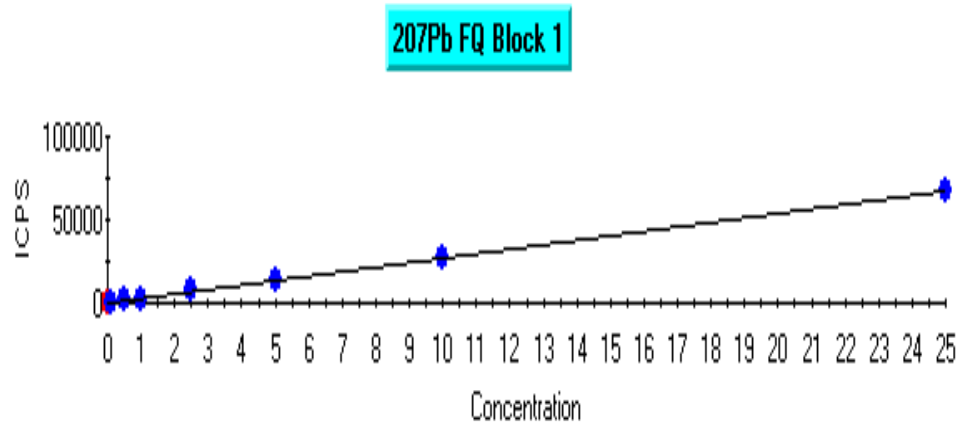
Çinko (^{66}Zn):**Arsenik (^{75}As):**

Kadmiyum (^{111}Cd):**111Cd FQ Block 1**

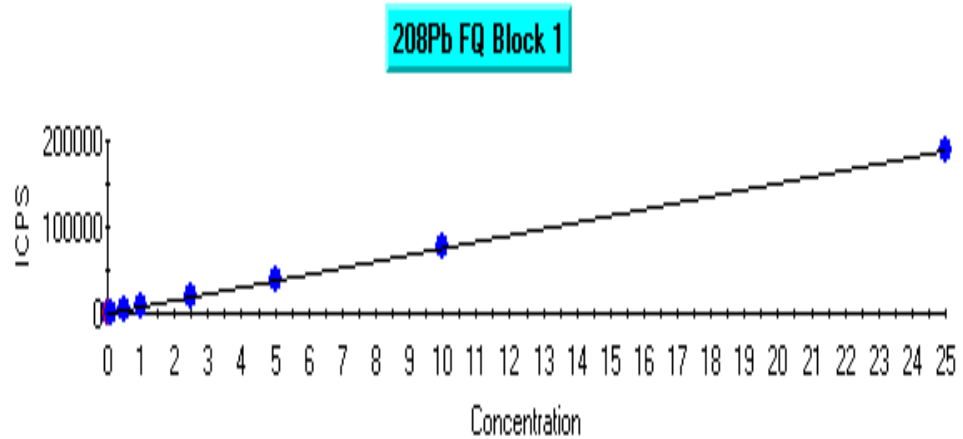
Intercept CPS=-15.044663 Intercept Conc=-0.015933
 Sensitivity=944.245539 Correlation Coeff=0.999979

Kurşun (^{206}Pb):**206Pb FQ Block 1**

Intercept CPS=43.107602 Intercept Conc=0.014387
 Sensitivity=2996.268599 Correlation Coeff=0.999997

Kurşun (^{207}Pb):

Intercept CPS=43.876491 Intercept Conc=0.016316
Sensitivity=2689.211216 Correlation Coeff=0.999996

Kurşun (^{208}Pb):

Intercept CPS=104.433279 Intercept Conc=0.013780
Sensitivity=7578.825267 Correlation Coeff=0.999993