

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SU ÜRÜNLERİ TÜKETİMİNDE FİTALAT ESTERLERİNE MARUZ
KALINMA DÜZEYİ**

Ali Can ALP

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SU ÜRÜNLERİ MÜHENDİSLİĞİ**

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

MAYIS 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SU ÜRÜNLERİ TÜKETİMİNDE FİTALAT ESTERLERİNE MARUZ
KALINMA DÜZEYİ**

Ali Can ALP

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SU ÜRÜNLERİ MÜHENDİSLİĞİ**

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

MAYIS 2019

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SU ÜRÜNLERİ TÜKETİMİNDE FİTALAT ESTERLERİNE MARUZ
KALINMA DÜZEYİ**

Ali Can ALP

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SU ÜRÜNLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS

Bu tez FYL-2017-2207 proje numarası ile Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma
Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

MAYIS 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SU ÜRÜNLERİ TÜKETİMİNDE FİTALAT ESTERLERİNE MARUZ
KALINMA DÜZEYİ

Ali Can ALP

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SU ÜRÜNLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS

Bu tez 15/05/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU (Danışman)
Prof. Dr. Şükran ÇAKLI
Doç. Dr. Osman Kadir TOPUZ

ÖZET

SU ÜRÜNLERİ TÜKETİMİNDE FİTALAT ESTERLERİNE MARUZ KALINMA DÜZEYİ

Ali Can ALP

Yüksek Lisans Tezi, Su Ürünleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU

Mayıs 2019; 45 Sayfa

Bu çalışmada, Antalya ilinde tüketimi yaygın olan taze balıklarda ve ambalajlanmış çeşitli su ürünlerinde fitalat ester içeriklerinin tespit edilmesi ve tüketicilerin fitalat esterlerine maruz kalma düzeyi incelenmiştir. Farklı derinliklerde (demersal, pelajik, bentopelajik) yaşamını sürdüren 10 farklı tür balıkta ve farklı ambalaj materyalleri (PVC, PP, teneke konserve, cam kavanoz) kullanılarak paketlenmiş su ürünlerinde BBP, DBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP fitalat esterleri analizi yapılmıştır. Zamana bağlı olarak fitalat esterlerin gıda içerisine göçünün takip edilmesi amacıyla paketlenmiş su ürünleri 4 ay süre ile 4°C’de depolanmıştır. Depolama süresince fitalat esterleri miktarı tespit edilmiş ve son aya ait veriler ile maruz kalma hesaplaması yapılmıştır.

Yaygın olarak tüketilen taze balıklar olan Demersal; hani, dil balığı, iskorpit, kupes, Pelajik; istavrit, uskumru, hamsi, Bentopelajik; mercan, mezgit, melanur hiçbirisinde incelenen fitalat esterleri tespit edilebilir düzeyde bulunmamıştır. Bu durum, tüketiciler açısından sevindirici olup, denizlerimizin henüz fitalat esterleri açısından tehdit edici bir unsur olmadığını bir göstergesidir.

Analizi yapılan fitalat esterler içerisinde en yüksek miktar, tüm ambalaj materyalleri dahil, DEHP olarak belirlenmiştir. Yağlı bir ürün olan PP ambalajlı torik lakerdada fitalat ester göçü yüksek olmuş ve depolamanın 4. ayında DEHP miktarı 830.300 ± 16.96 ppb değerine ulaşmıştır. PP ambalajlı ürünlerde DEHP’in yanı sıra DINP ve DBP de tespit edilmiştir. PVC ambalajlı ürünlerde fitalat ester içerikleri PP ürünlere oranla daha az miktarda belirlenmiş olsa da DEHP, DINP, DBP’ye ilave olarak BBP de tespit edilmiştir. Teneke konserve ürünlerde DEHP miktarı en fazla ançüez fileto da 104.91 ± 3.03 ppb seviyesine çıkabilmiştir. DIDP ise hiçbir üründe belirlenmemiştir. Tespit edilen fitalat esterlerinin depolama süresince artış göstererek gıda içerisine nüfuz ettiği ortaya konulmuştur. Ürünün yağ içeriğinin yüksek olması, düşük asitlik düzeyi, temas yüzeyinin artışı ve son tüketim tarihine yaklaşılmaması gibi unsurlar fitalat ester bulgularına yansımıştır. PP ambalaj materyali, incelemeye alınan PVC ve teneke kutu konserve materyallerine göre fitalat ester göçünde daha etkin rol oynamıştır. Beklendiği gibi cam ambalajlı ürünlerde hiçbir fitalat esteri tespit edilmemiştir.

Maruz kalma hesaplamaları ise fitalat ester bulguları ile orantılı olmuştur. En hassas grup 2-5 yaş arası bireyler olup, fitalat esterlere en az maruz kalanlar ise 19-64 yaş arası bireyler olarak belirlenmiştir. Fitalat ester göçünün en az yaşandığı teneke konserve ambalajlı ürünlerde maruz kalma düzeyi de düşük olmuştur.

Depolama süresinin ilerlemesi ile birlikte fitalat esterlerinin miktarı artış gösterse de, hiçbir numunede izin verilen limit değerler aşılmamıştır. Ancak, bu kimyasala maruz kalınmasının sadece su ürünleri tüketimi kaynaklı olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır. Alternatif plastikleştirici ajanların kullanımı ile gıdalarda fitalat ester varlığının azaltılması ümit edilmektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Fitalat ester, DEHP, paketleme materyali, maruz kalma, su ürünleri

JÜRİ: Prof. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU

Prof. Dr. Şükran ÇAKLI

Doç. Dr. Osman Kadir TOPUZ

ABSTRACT

THE LEVEL OF EXPOSURE TO PHTHALATE ESTERS THROUGH SEAFOOD CONSUMPTION

Ali Can ALP

M.Sc. Thesis in Faculty of Fisheries Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Pınar YERLIKAYA KEBAPÇIOĞLU

May 2019; 45 Pages

In this study, the presence of phthalate esters in commonly consumed fresh fish species in Antalya was investigated and the consumer exposure to phthalate esters was revealed. Phthalate esters (BBP, DBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP) in 10 different fish species living in different depths (demersal, pelagic, bentopelagic) and seafood packed in different materials (PVC, PP, tin can, glass jar) were analyzed. Packaged seafood products were stored at 4°C for 4 months in order to monitor the migration of phthalate esters to seafood. The content of phthalate esters was determined during the storage period and the data of the last month was employed for human exposure calculation.

None of the handled phthalate esters were found at detectable level in demersal species; brown comber, common sole, black scorpion, bogue, pelagic species; horse mackerel, Atlantic mackerel, anchovy, bentopelagic species; redporgy, whiting and saddled seabream. This situation is pleasing for the consumers and it reveals that the phthalate esters are not threatening our coasts yet.

Including all packaging materials, the highest amount of analyzed phthalate esters was DEHP. The migration of phthalate esters were high in oily product pickled tunny bonito packed in PP and DEHP reached to 830.300 ± 16.96 ppb on the 4th month of the storage. In addition to DEHP, DINP and DBP had been determined in PP packaged products. Although the content of phthalate esters in PVC packaged products were less than in PP products, BBP had also been determined in addition to DEHP, DINP and DBP. The amount of DEHP in salted and pickled anchovy (ancuez) packed in tin can increased to a maximum 104.91 ± 3.03 ppb. DIDP is not determined in any of the products. The penetration of phthalate esters into food increased with the storage period. High fat content of the product, low levels of acidity, increasing contact surface area and approaching to the expiration date are reflected in the phthalate ester results. PP packaging material has been more effective in the migration of phthalate ester than PVC and canned materials. As expected, no phthalate esters were detected in glass packaged products.

Exposure calculations were proportional with the phthalate ester findings. The most sensitive group is individuals between the ages of 2-5 and the least exposed age group is individuals between the ages of 19-64. In tin canned packed products with minimal phthalate ester migration, the level of exposure was also low.

Although time dependent increase in the amount of phthalate esters, the permitted limit values were not exceeded in any of the samples. However, it should be noted that this chemical exposure is not solely depend on the consumption of seafood. It is hoped that the presence of phthalate ester in foods will be reduced by the use of alternative plasticizing agents.

KEYWORDS: Phthalate ester, DEHP, package material, PVC, PP, human exposure, seafood

COMMITTEE: Prof. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU

Prof. Dr. Şükran ÇAKLI

Assoc. Prof. Dr. Osman Kadir TOPUZ



ÖNSÖZ

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte kullanımı artan birçok organik ve inorganik kirleticiler, kimyasal kontaminantlar hem biyolojik sistemi hem de insan sağlığını tehdit edecek boyutlara ulaşmaktadır. Fitalatlar plastik malzemelere dayanıklılık ve esneklik vermesi amacıyla kullanılan insan yapımı bileşiklerdir. Birçok organik kirletici gibi fitalatlar da yağda çözülmekte ve su, hava ve organik yapılar sayesinde taşınabilmektedir. Fitalatın sağlık riski taşıdığı ve biyolojik çevreye olumsuz etki yarattığı bilimsel çalışmalarla ortaya konulmuştur. Hatta bu çalışmalar neticesinde fitalat kullanımı yasal olarak sınırlandırılmıştır. Su ürünleri kalıcı toksik bileşiklerin biyoakümüasyonu açısından güvenilir bir indikatördür ve insanların maruz kalma düzeyinin tespit edilmesinde kullanılabilmektedir.

Gerçekleştirdiğimiz çalışma ile taze ve işlenmiş çok sayıda su ürünleri numunesi fitalat ester varlığı açısından incelenmiştir. Fitalat esterlerinin gıda içerisine nüfuz etmesinde, kullanılan çeşitli ambalaj materyallerinin rolü ve depolama süresi ile meydana gelebilecek artış belirlenmiştir. Tespit edilen fitalat esterlerinin risk taşıyacak boyutta olup olmadığı ve tüketime bağlı olarak fitalat esterlere maruziyet durumu ortaya konulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda beni ilgi ve dikkatle dinleyen, tez konusunun seçimi, çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde manevi desteğini hep yanımda hissettiğim çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Pınar YERLİKAYA KEBAPÇIOĞLU'na (Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi), bana vermiş olduğu bilimsel ve manevi desteğini hiç esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Osman Kadir TOPUZ'a (Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi), tezimin her aşamasında yanımda olan ve her türlü yardımını esirgemeyen hocalarım Uzman Hanefi Aydan YATMAZ (Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi) ve Dr. Öğr. Üyesi Ercan YATMAZ'a (Akdeniz Üniversitesi Göynük Mutfak Sanatları Meslek Yüksekokulu), doktora öğrencisi Fahrettin Gökhan TOKAY'a, doktora öğrencisi Tuğçe SAK AYGÜN'e, yüksek lisans öğrencisi İdris KORALTAN'a ve yüksek lisans öğrencisi Adem KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım. Tez projesini mali yönden destekleyen Akdeniz Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi yetkili ve çalışanlarına teşekkür ederim. Bana her konuda büyük destek sağlayan değerli aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	5
2.1. Fitalat Esterlerin Yapısı.....	5
2.2. Fitalat Esterlerin Kullanım Alanları	7
2.3. Fitalat Esterlerin Sağlık Üzerine Etkisi	8
2.4. Fitalat Mevzuatı.....	9
2.5. Fitalat Esterlerinin Su Ürünlerinde Varlığına Yönelik Yapılan Çalışmalar.....	11
3. MATERYAL VE METOT	13
3.1. Materyal.....	13
3.1.1. Taze balıklar	13
3.1.2. İşlenmiş su ürünleri	13
3.2. Metot	15
3.2.1. Fitalat esterleri analizi.....	15
3.2.2. Maruz kalma hesaplaması.....	17
3.2.3. İstatistiksel analiz.....	17
4. BULGULARVE TARTIŞMA	18
4.1. Taze su ürünlerine ait bulgular	18
4.2. Ambalajlanmış su ürünlerine ait bulgular	19
4.2.1. Polipropilen (PP) ambalajlı ürünler	20
4.2.2. Polivinilklorür (PVC) ambalajlı ürünler	23
4.2.3. Konserve su ürünleri.....	27
4.2.4. Cam konserve su ürünleri	30
4.3. Fitalat Esterlere Maruz Kalınması.....	30

4.3.1. PP ambalajlı ürünler	31
4.3.2. PVC ambalajlı ürünler	33
4.3.3. Konserve ambalajlı ürünler	35
4.3.4. Cam konserve su ürünleri	37
5. SONUÇLAR	38
6. KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Su Ürünleri Tüketiminde Fitalat Esterlerine Maruz Kalınma Düzeyi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağın gösterdiğimi beyan ederim.

15 / 05 /2019

Ali Can ALP



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzdelik
°C	: Derece Santigrat
g	: Gram
kg	: Kilogram
l	: Litre
mg	: Miligram
ng	: Nanogram
ppb	: Binde bir
ppm	: Milyonda bir
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
µg	: Mikrogram

Kısaltmalar

BBzP	: Bütil Benzil Fitalat
DBP	: Di-n-bütil Fitalat
DEHP	: Di-(2-etilhekzil) Fitalat
DEP	: Dietil Fitalat
DIDP	: Di-izodesil Fitalat
DINP	: Di-izononil Fitalat
DiBP	: Di-izobütil Fitalat
DnBp	: Di-n-bütil Fitalat
DnHP	: Di-n-hekzil Fitalat

DnOP	: Di-n-oktil Fitalat
DOP	: Di-oktil Fitalat
FDA	: Food and Drug Administration
IARC	: International Agency for Research on Cancer
LC/MS/MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
PAGEV	: Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı
PP	: Polipropilen
PVC	: Polivinül Klorür
SML	: Spesifik Migrasyon Limiti
SAS	: İstatiksel Analiz Sistemi (Statistical Analysis System)
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu

Tezde ondalık yazım olarak “.” Noktalama işareti kullanılmaktadır.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Türkiye plastik malzeme üretimi (milyon ton).....	1
Şekil 1.2. Çeşitli sektörlerle ait ambalaj üretim miktarları 2018/6 (1000 ton)	2
Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan fitalat esterlerin kimyasal yapısı	6
Şekil 3.1. BBP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi.....	16
Şekil 3.2. DBP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi.....	17
Şekil 3.3. DEHP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi	17
Şekil 3.4. DNOP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi.....	17
Şekil 3.5. DINP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi	17
Şekil 3.6. DIDP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi	18
Şekil 4.1. PP ambalajlı ürünlerde fitalat ester içeriği	24
Şekil 4.2. PVC ambalajlı ürünlerde fitalat ester içeriği	28
Şekil 4.3. Teneke konserve ambalajlı ürünlerde fitalat ester içeriği.....	31
Şekil 4.4. PP ambalajlı ürünlerde fitalat esterlere maruz kalınması	34
Şekil 4.5. PVC ambalajlı ürünlerde fitalat esterlere maruz kalınması.....	36
Şekil 4.6. Teneke konserve ambalajlı ürünlerde fitalat esterlere maruz kalınması	38

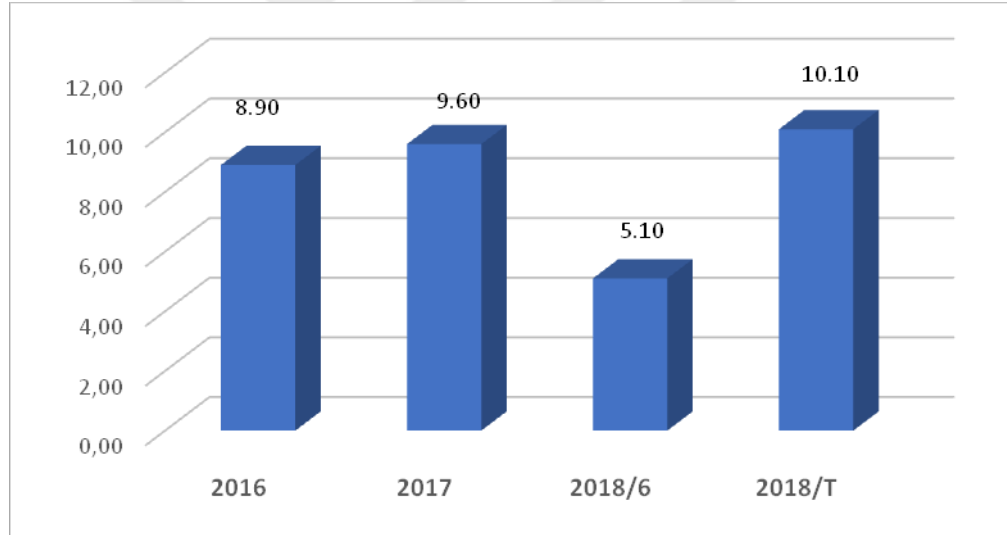
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yaygın olarak kullanılan fitalat esterleri ve maruziyet alanları.....	3
Çizelge 2.1. Gıdalarda yaygın kullanılan fitalat esterler.....	5
Çizelge 2.2. Fitalat esterler ile ilgili Türk Gıda Kodeksi'nde yer alan düzenlemeler	11
Çizelge 2.3. Fitalat esterlerinin kabul edilebilir günlük alım miktarı	12
Çizelge 3.1. Fitalat ester varlığı incelenen taze balık türleri.....	14
Çizelge 3.2. Fitalat ester varlığı incelenen işlenmiş su ürünleri	15
Çizelge 4.1. PP ambalajlı ürünlerin fitalat esterler içeriklerine ait bulgular.....	23
Çizelge 4.2. PVC ambalajlı ürünlerin fitalat esterler içeriklerine ait bulgular	27
Çizelge 4.3. Konserve ambalajlı ürünlerin fitalat esterler içeriklerine ait bulgular	30

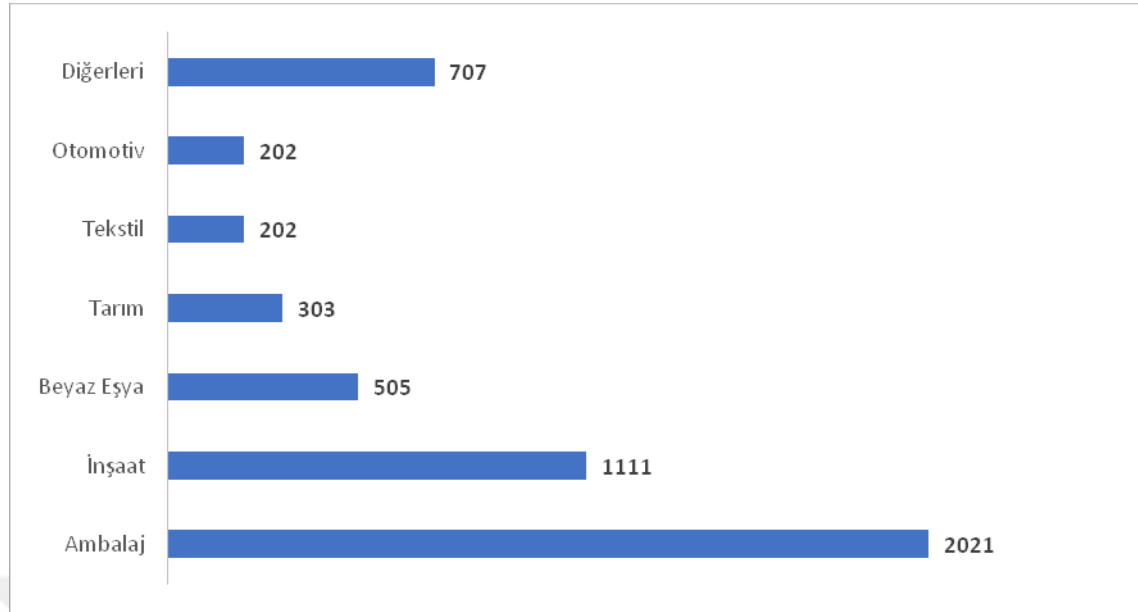
1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusuna paralel olarak, tüm gıda ürünlerinde olduğu gibi, su ürünlerine olan ihtiyaç da artmaktadır. Bu talebin karşılanması amacıyla endüstrisi, avlanan ve yetiştirilen su ürünlerini taze veya işlenmiş olarak üretmekte, ambalajlamakta ve tüketiciye sunmaktadır. Ambalaj, gıdaların raf ömrünü uzatmak, uygun şartlarda depolamak, gıdaların tüketiciye ulaşmaya kadar hijyenini sağlamak, dağıtım, tanıtım ve reklam gibi pazarlama işlemlerini kolaylaştıran materyallerdir. Ülkemizde ve dünyada birçok gıdanın ambalajlanmasında kullanılan plastikler yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da polimerlerden oluşmaktadır. Plastik ambalajlar son derece hafif ve kolay şekil verilebilme özellikleri nedeniyle giderek daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Plastik malzemelere maruz kalınmasındaki en önemli etken tüm dünyada plastik üretiminin her geçen yıl artmasıdır. Plastik üretiminde Çin ilk sırada yer almakta ve 2016 yılında 335 milyon ton olan dünya plastik üretimi, 2017 yılında 348milyon tona ulaşmaktadır (PAGEV, 2018a). Ülkemizde de aynı şekilde plastik üretimi giderek artış göstermiş olup, en önemli payı ambalaj sektörü almıştır (Şekil 1.1 ve Şekil 1.2) (PAGEV 2018b).



Şekil 1.1. Türkiye plastik malzeme üretimi (milyon ton)



Şekil 1.2. Çeşitli sektörlere ait ambalaj üretim miktarları 2018/6 (1000 ton)

Plastiklerin esnekliğini artıran katkı maddelerine plastikleştiriciler denilmektedir. Günümüzde ticari olarak kullanılan 100’den fazla plastikleştirici olduğu bilinmektedir (Gökmenoğlu vd. 1995). Ticari olarak kullanılan en önemli plastikleştiricilerden bir tanesi fitalattır. Fitalatlar, polivinil klorürün (PVC) teknik özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile 1950’lerde ilk defa ticari olarak piyasaya sürülmüştür (Kimber ve Dearman 2010). Son 10 yılda fitalat kullanımı yılda 2.7 tondan 6 milyon tona ulaşmış olup, küresel talebin 2017-2022 yılları arasında ortalama yıllık %1.3 oranında artacağı beklenmektedir (Gao vd 2018; CEH 2018).

Fitalat, fitalik asitin di alkil ya da alkil aril esterleri olup, oda sıcaklığında sıvı ve renksiz maddelerdir. Fitalatlar plastikleştirici olarak ilave edildikleri materyallere kovalent olarak bağlı olmadıkları için kolayca çevreye salınarak insan ve hayvanlarda maruziyete ve birikime yol açmaktadırlar (Lyche vd. 2009). Endokrin bozucular arasında yer alan fitalatların solunum ve temas yolu ile vücuda alınmasının yanı sıra sindirim yolu ile maruz kalınması daha büyük önem arz etmektedir (Meeker vd. 2009).

İnsanların fitalatlara maruz kalmalarındaki ana kaynak üretim, işleme ve paketleme esnasında göçün yaşandığı gıdaların tüketilmesi sonucu olduğu gözlenmiştir. Gıdalardaki fitalat miktarları, üretim çeşitlerine, ambalaj materyalinin türüne, ambalaj materyali ile temas etme süresine, muhafaza sıcaklığına ve ürünün yağ içeriğine bağlı olmaktadır. Fitalatların gıda endüstrisinde kullanılan ve gıda ile temas eden taşıma bantları, esnek borular, yüzey kaplamaları, contalar ve gıdaların hazırlanmasında kullanılan eldiven gibi yardımcı maddelerden geçişin olduğu bildirilmektedir (Latini 2005).

Yaygın olarak kullanılan fitalatlar etilfitalat(DEP), Bütilbenzilfitalat(BBzP, Di-n-bütilfitalat (DBP), Din-n-hekzilfitalat (DnHP), Di-n-oktilfitalat (DnOP), Di-isononilfitalat (DINP), Di-isodesilfitalat (DIDP) olup, maruziyet alanları Çizelge 1.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Yaygın olarak kullanılan fitalat esterleri ve maruziyet alanları (Heudorf vd. 2007; Kamrin 2009)

Fitalatlar	Maruziyet Alanları
Dietilfitalat (DEP)	Kişisel bakım ürünleri, kozmetikler
Bütilbenzilfitalat (BBzP)	Plastik yer karoları, gıda taşıyıcı bantlar, suni deri
Di-n-bütilfitalat (DBP)	PVC plastikler, lateks yapıştırıcılar, kozmetikler, kişisel bakım ürünleri, selüloz plastikler, boya çözücüleri, eldiven, gıda ambalajları
Di(2-etilhekzil) fitalat (DEHP)	Yapı malzemeleri, araba ürünleri, giysi (ayakkabı, terlik), gıda ambalaj maddeleri, çocuk ürünleri (oyuncak), tıbbi cihazlar
Din-n-hekzilfitalat (DnHP)	Alet sapları, döşeme, vinil eldivenler, gıda işlemlerindeki taşıyıcı bantlar
Di-n-oktilfitalat (DnOP)	C6-C10 fitalat karışımları, bahçe hortumları, yer karoları, taşıyıcı bantlar
Di-izononilfitalat (DINP)	Bahçe hortumları, oyuncaklar
Di-izodesilfitalat (DIDP)	PVC plastikler, suni deri, oyuncaklar

Fitalatların sağlık üzerindeki etkisinin en çok üreme sistemi ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Erkeklerde sperm sayısının düşmesine, verimliliğin azalmasına ve testiküler değişime, kadınlar ise düşük doğum ağırlığı ve malformasyona yol açtığı belirtilmektedir. Fitalatların bazı türleri kanserojen özellikler taşımaktadır ve metabolize edilmelerinde görev alan karaciğer ve böbrek üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu tespit edilmiştir (Colon vd. 2000). International Agency for Research on Cancer (IARC)’a göre en sık karşılaşılan fitalat esteri DEHP, 2B grubunda yer almakta ve muhtemel kanserojen olarak sınıflandırılmaktadır. Fitalat esterlerinin plasentayı da geçebildiği bilinmektedir (IARC Monographs 2000).

Çevreye kolayca salınan fitalat esterler yer altı suları ve deşarj sularıyla denizlerimize taşınmaktadır. Doğal ortamdaki su ürünleri bu fitalat esterlerine maruz kalarak biz insanlara kadar göç edebilmektedir. Bu göçün yaşandığı su ürünlerinde çeşitli işleme (dumanlama, marinasyon, konserve vb.) yöntemleri kullanılarak ambalajlanmakta ve satışa sunulmaktadır. Kısacası, su ürünleri tüketiminde fitalat esterlerine maruz kalınmasındaki tek faktör işlenmiş su ürünlerinin temas ettiği ambalaj materyali değil, aynı zamanda doğal ortamlardan avlanan su ürünleri tüketimi olabilmektedir.

Gerçekleştirilen bu çalışmada Antalya ilinde satışa sunulan farklı ambalaj materyalleri ile paketlenmiş çeşitli su ürünlerinin ve taze balıkların fitalat ester içerikleri

belirlenmiştir. İncelemeye alınan taze balıkların yaşadığı derinlik temel alınarak fitalat esterlerin varlığı tespit edilmiştir. İşlenmiş ve ambalajlanmış ürünlerde ise fitalat esterlerinin varlığı, depolama sürecine bağlı olarak değişimi, paketleme materyalinin etkisi, maruz kalınma düzeyleri incelenmiştir.



2. KAYNAK TARAMASI

Plastik maddeler insan yapımı bileşiklerdir. Petrolün işlenmesi sonrasında arta kalan malzemeden üretilmektedir. Kolay işlenmekte olup, hafif ve ucuz olmaları plastik maddelerin kullanımını arttırmaktadır. Gıdadan sağlık sektörüne kadar her alanda kullanılan plastiklerin yaygın ve bilinçsiz kullanımı, genellikle tek sefer kullanılarak atılmaları sonucu çevre ve insan sağlığını tehdit edecek boyuta ulaşmaktadır. Plastiklerin kullanımının artması ile birlikte plastikleştirici ajan olarak kullanılan fitalat esterlere de maruz kalınması söz konusudur.

2.1. Fitalat Esterlerin Yapısı

Fitalat esterler plastik materyallerin dayanıklılığını ve esnekliğini sağlayan yardımcı bileşiklerdir. Kimyasal olarak sıkı bir bağ yapısına sahip değildir, bu nedenle kolaylıkla bulunduğu ortama yayılabilmektedirler. Fitalatlar yüksek kaynama noktasına sahip, genellikle renksiz ve kokusuz sıvılar olarak bilinmektedir. Suda çözünmeleri zordur, genellikle yağda çözünmektedirler (Abb vd. 2009). Özellikle yağ içeriği yüksek olan gıdaların ambalajlanmasında fitalat içermeyen materyallerin kullanılması önem taşımakta olup, özel yasal düzenlemeler yer almaktadır.

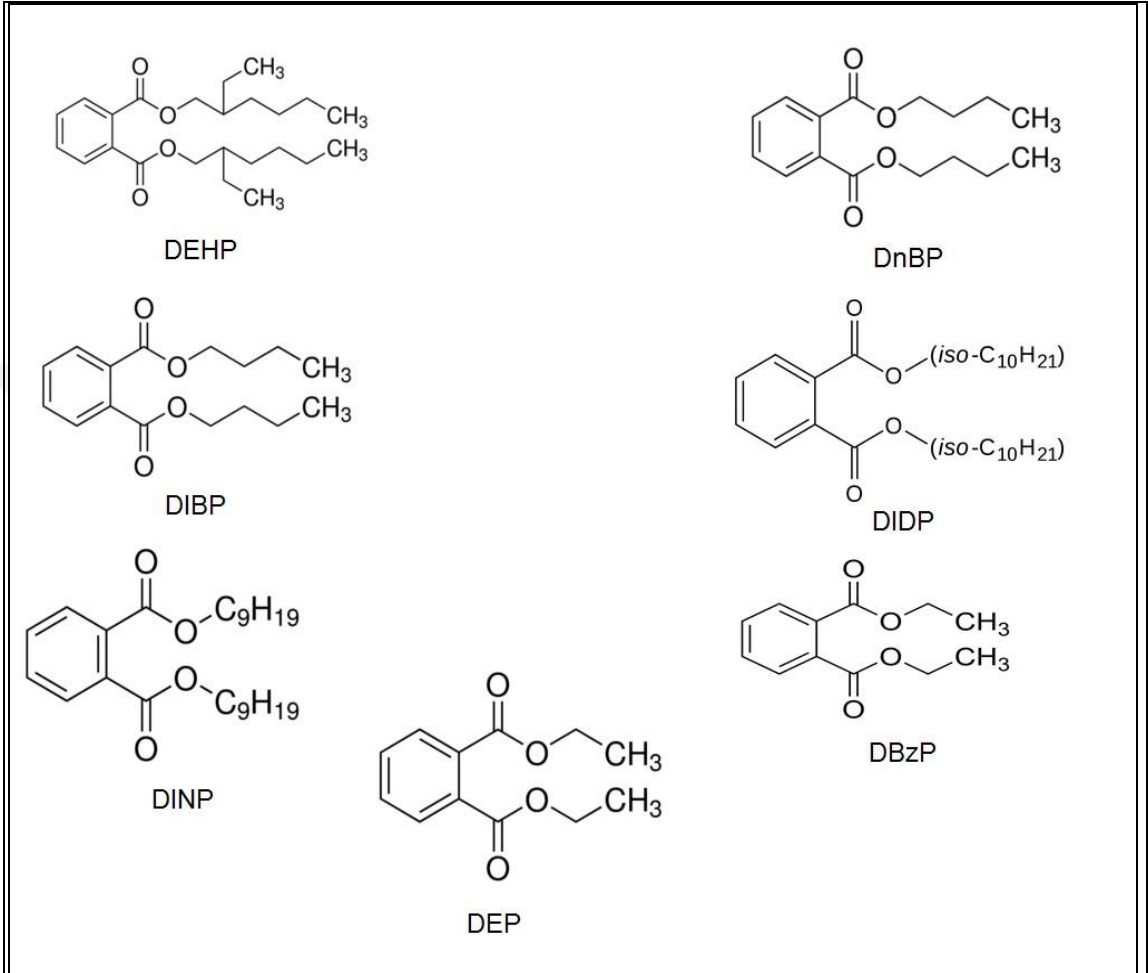
Fitalik asit diesterleri, fitalatlar olarak tanımlanmaktadır. İnsan yapımı olan organik bileşiklerdir. Gıdalarda yaygın olarak kullanılan fitalat esterlerinin formülü ve kimyasal yapısı sırasıyla Çizelge 2.1. ve Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Kappenstein vd. 2012).

Çizelge 2.1. Gıdalarda yaygın kullanılan fitalat esterler

	<u>Kısa Adı</u>	<u>CAS Numarası</u>
di-(2-etilhekzil) fitalat	DEHP	CAS 117-81-7
di-n-bütül fitalat	DnBP	CAS 84-74-2
di-izobütül fitalat	DiBP	CAS 84-69-5
di-izodesil fitalat	DiDP	CAS 26761-40-0
di-izononil fitalat	DiNP	CAS 28553-12-0
Bütülbenzil fitalat	BBzP	CAS 85-68-7
Dietil fitalat	DEP	CAS 84-66-2

Fitalatlar yüksek molekül ağırlıklı ve düşük molekül ağırlıklı olarak 2 grupta sınıflandırılmışlardır. Yüksek molekül ağırlıklı fitalatlar; DEHP, BBzP, DiNP, DnBP ve DiDP, düşük molekül ağırlıklı fitalatlar; DBP, DEP, DiBP olarak bildirilmiştir (Cao 2008; Mariana vd. 2016). Düşük molekül ağırlıklı fitalat esterler (C3-C6) çözücülerin, yapıştırıcıların, mumların, farmasötik ürünlerin, böcek ilacı materyallerinin ve

kozmetiklerin temel bileşenleri olarak kullanılırken, yüksek molekül ağırlıklı ftalat esterler (C13-17) endüstriyel malzemelerin esnekliğini ve işlem kolaylığını iyileştirmek amacıyla kullanılan katkı maddeleridir (Paluselli vd. 2018).



Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan ftalat esterlerin kimyasal yapısı (Wormuth vd. 2006)

DEHP; Yüksek molekül ağırlıklı ftalatların en çok kullanılanı ve dolayısıyla üzerinde en çok çalışılan *DEHP* olmuştur. Dallanmış *DEHP* zinciri nedeniyle metabolik deseni karmaşıktır ve *DEHP*'nin birçok metaboliti bulunmaktadır. *DEHP*'nin 15'ten fazla metaboliti insan idrarında tanımlanmıştır (Koch vd. 2006). Boru, oyuncak, ev ürünleri, gıda kapları ve gıda ambalajları gibi yumuşak plastiklerde ve endüstriyel malzemelerde çözücü olarak kullanıldığı bilinmektedir. Alkilaril yan zincirlerinin dallanmasına ve uzunluğuna bağlı olarak kullanım alanları ve fiziksel özellikleri değişmektedir (Abb vd. 2009; Latini 2005). Ftalatların büyük bir çoğunluğunu oluşturan ve en çok bilinen *DEHP*'in insanlarda kansere neden olduğu IARC tarafından kabul edilmiştir (IARC 2007).

DBP ve BBP; DBP ve BBP düşük moleköl ağırlıklı fitalatlar kısa zincirli olmaları sebebi ile kolay parçalanabilmekte ve tehlikeli maddeler olarak kabul edilmektedirler. Bu fitalat esterlere farkında olmadan ev ortamında kullanılan vernik ve cilalar, cam malzemeler, plastik borular, gıda ambalajları, oyuncaklar ve kozmetik ürünler, hava ve su gibi kaynaklarla maruz kalınmaktadır (Ema 2002).

DINP; Zincir uzunluğu değişkenlik gösteren DINP çocuk oyuncaklarında, çocuk bakım eşyalarında ve plastik materyal içerisinde ağırlıkça % 0.1'den daha yüksek konsantrasyonlarda madde ya da karışım içerisinde piyasaya arz edilemeyeceği veya kullanılamayacağı bildirilmiştir (Anonim 2014).

DIDP; Uzun zincirli olması sebebi ile özellikle PVC'lerin yumuşatılmasında kullanılmaktadır. Çocuk oyuncaklarında yaygın bir şekilde yer almaktadır (Nakajima vd. 2000).

DEHP'nin sağlık endişesi yaratması nedeniyle ikame olarak DINP ve DIDP'nin birlikte kullanımı söz konusudur (Wang vd. 2018).

2.2. Fitalat Esterlerin Kullanım Alanları

Birçok plastikte plastizer (yumuşatıcı) olarak fitalatlar kullanılmaktadır (Marcilla vd. 2004). Fitalatlar 1920'lerde piyasaya sürülen sentetik bir kimyasaldır ve DEHP'nin ilk sentezlendiği 1933'ten beri fitalatlar en yaygın plastikleştiriciler haline gelmiştir. Dünyadaki üretimin birçoğunu DEHP oluşturmaktadır (Santana vd. 2014). Avrupa'da yılda 1 milyon ton üretildiği ve bunun yarısından fazlasını PVC yumuşatılmasında kullandığı bilinmektedir (Wittassek ve Angerer 2008). Fitalatlar sadece plastikleştirici olarak kullanımın dışında gıda ve kişisel bakım ürünleri de dahil olmak üzere endüstriyel ürünlerde katkı maddesi olarak tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır (Petersen ve Breindahl 2000; Schettler 2006).

Özellikle kozmetik ürünlerde dimetil fitalat (DMP) ve dietilfitalat (DEP) gibi kısa dallı düşük moleköl ağırlıklı fitalatlar yaygın olarak kullanılmaktadır. DEP, bebekler, çocuklar ve yetişkinler için neredeyse tüm kişisel bakım ürünleri kategorilerinde bulunmaktadır (Houlian vd. 2002). Ayrıca yetişkinler için parfüm, traş sonrası bakım, şampuan, makyaj ve tırnak bakım ürünleri gibi kozmetik ürünlerinde DMP ve DBP yaygındır (Wormuth vd. 2006).

Vinil zemin kaplama, boya, diğer inşaat malzemeleri, plastik poşetler, eldivenler, ayakkabılar ve taklit deri gibi birçok plastik ürün çeşidinin içinde sadece Butilbenzilfitalat (BBzP), DEHP ve DiNP gibi uzun dallı yüksek moleköl ağırlıklı fitalatlar değil, ayrıca DBP ve di-izo-bütillfitalat (DiBP) bulunmaktadır. Buna ek olarak DEHP, kan saklama torbaları ve intravenöz medikal tüp gibi bazı tıbbi cihazlarda plastikleştirici olarak kullanılmaktadır (Wormuth vd. 2006). DBP ve DEHP'in oyuncaklarda ve gıda ile temas eden materyallerde yaygın kullanımı nedeniyle çocukların daha yüksek fitalat dozlarına maruz kaldığı bilinmektedir (Alves vd. 2016).

İnsanların fitalatlara maruz kalmalarındaki ana kaynak üretim, işleme ve paketlenme esnasında göçün yaşandığı gıdaların alınmasından olduğu gözlenmiştir. Gıdaların paketlenmesinde kullanılan birçok ambalaj materyaline esneklik, şekil ve dayanıklılık vermek amacıyla katılan fitalat esterler gıda içerisinde kolaylıkla nüfuz edebilmektedirler.

Fitalat esterlerinin kullanıldığı tüm bu kaynaklardan doğaya salınım olmakta ve tüm canlılar bu kimyasala maruz kalmaktadır. Solunum, deri teması ve paketlenmiş gıdaların tüketimi nedeniyle bu kimyasaldan kaçış olmamaktadır. Özellikle yağda çözünebildikleri için insan vücudunda çeşitli dokularda birikebilmektedirler. Az bir maruziyet doz aşımına yol açmamakta ve akut dönemde toksik etki göstermemektedir. Ancak uzun süreli alınması durumunda sağlık problemlerine yol açma ihtimali yüksektir.

2.3. Fitalat Esterlerin Sağlık Üzerine Etkisi

Fitalatların önemli bir özelliği plastik materyale kovalent bağ ile kuvvetle bağlanmamalarıdır. Bu nedenle çevresel etkilerle kolayca ayrılarak, bulundukları ortama karışabilmektedirler. Lipofilik karakterde olması ve kolay buharlaşması, çevreye yayılımında etkili olmaktadır. Fitalatların toprak, su, hava, toz ve gıdalarda tespit edildiği bildirilmektedir (Sharman vd. 1994).

Bina içersindeki hava ve tozlar yapı ürünleri, aksesuar gibi malzemelerden sızan fitalatları içermektedir. Otomobil içersinde kullanılan plastiklerden havaya geçen fitalat bileşikler de bu maddelerin solunum yoluyla alınma bir diğer örnektir. Deri yoluyla geçişlerde, fitalat içeren giyecek, kozmetik, güneş koruyucuları, böcek ilaçları, diğer kişisel bakım ürünleri, oyuncaklar, temizlik ürünleri ve protez malzemesi ile doğrudan temas önemlidir (Halden 2010; Swan 2008).

Gıdaların fitalatlarla kontamine olması, çiftlik ve tarla gibi üretimin birincil kısımlarında değil, çoğunlukla işleme ve paketlenme gibi ileri aşamalarında gerçekleşmektedir. Özellikle plastik ambalaj materyallerinden gıdalara fitalat migrasyonu olmaktadır. Endüstride kullanılan ve gıda ile temas eden yumuşak borular, yüzey kaplamaları, contalar gibi ekipmanlardan ve gıda hazırlama sırasında kullanılan eldivenlerden de fitalat geçişi olduğu bilinilmektedir (Latini 2005).

Hayvanlarda yapılan çalışmalarda, DEHP karaciğer, böbrek, akciğer ve üreme sisteminde hasara yol açabileceği gibi, özellikle de prenatal ve neonatal gelişimi devam eden erkek bebeklerde testiküleratrofi yapabilmektedir. Gıda ve İlaç Dairesi (FDA, Food and Drug Administration) ve Ulusal Toksikoloji Programı Risk Değerlendirme Merkezi (National Toxicology Program's Center for Evaluation of Risks) tarafından bu hayvan çalışmalarının sonuçlarından fitalatların insanları da etkileyebileceği sonucu çıkarılmıştır. Özellikle de testis, penis ve diğer erkek üreme sistemi öğelerinin gelişimi sırasında bozuklukların, yetişkindeki hasardan çok daha fazla olduğu belirtilmiştir (DiGangi ve Norin 2002).

Östrajonik özellikli olmaları sebebi ile fitalat esterleri endokrin bozucu olup, memelilerde üreme sistemini etkilemektedir (Feng vd. 2005). Fitalat esterlerine maruz kalan bireylerde karaciğer, böbrek ve üreme sistemlerinde zarara yol açtığı bildirilmiştir

(Duty vd. 2003). Son yıllarda endokrin bozucu olmaları yanı sıra teratojenik, embriyotoksik, spermiotoksik, hepatotoksik ve nefrotoksik oldukları da bildirilmiştir (Jarošová 2006).

Harvard Halk Sağlığı Okulu'nda (School of Public Health) araştırmacılar neonatal yoğun bakım ünitelerinde üreme sistemine ilişkin yoğun maruziyet olduğunu belirlemişlerdir. Yapılan bu çalışmada yoğun bakımda tedavi gören yenidoğanların idrarlarında DEHP metabolitleri tespit edilmiş ve PVC içeren aletlerin kullanımı arttıkça bebeklerdeki DEHP düzeyinin de arttığını belirlenmiştir. PVC içeren medikal aletler ile tedavi edilen bebeklerin ortalama DEHP düzeylerinin normal popülasyondan 25 kat daha fazla olduğunu ortaya konulmuştur (Green vd. 2005).

Fitalat esterleri çocukların üreme sistemine zarar verirken, ergenlik dönemindeki gelişimine ve obezite üzerine olumsuz etkileri de bildirilmiştir (Lovekamp-Swan ve Davis 2003). DEHP'nin 2000'li yılların başında insan sağlığına olumsuz etkilerinin belirlenmesi ile yapılan çalışmalar da özellikle de gıda ambalajları, bebek çingirak ve diş kaşıyıcıları ve bebek oyuncaklarında kullanımı Avrupa ve Amerika genelinde yasaklanmıştır (Durmaz ve Özmert 2010).

Praveena vd. (2018) incelemelerinde insanlarda fitalatlara sürekli maruz kalmanın karaciğer detoksifiye edici enzimlerin inhibe edilmesine bağlı olarak karaciğer fonksiyon bozukluğuna neden olduğunu ortaya koymaktadır.

2.4. Fitalat Mevzuatı

Avrupa Birliği'nde bugüne kadar, 10 adet fitalat esteri, Avrupa Kimyasal Ajansı (ECHA) tarafından, “ Reprotoksik 1B ”denilen, kanserojen, mutajenik veya üreme için toksik maddeler (CMR) maddeleri olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma en azdan en tehlikeli olana kadar 4'den 1'e kadar olan kategorileri içermektedir. Özellikle, di-2-metilpropil fitalat (DiBP), di-n-butil fitalat (DnBP), n-butilbenzil fitalat (BBzP) ve di-2-etilheksil fitalat (DEHP) reprotoksik 1B CMR maddeleri arasında listelenmiştir (Cariou vd. 2016).

Avrupa Birliği EU No10/2011 gıda ile temas eden materyallerde plastik kullanımının düzenlenmesi konusunda kullanım amacına göre plastikleştiricilerde %30, teknik destek ajanı olarak %0.1 fitalat kullanımına izin vermektedir. Belirtilen sınıflandırma içerisinde 5 fitalat esterinin (DEHP, DBP, BBP, DIDP ve DINP) kullanımına izin verilmiştir.

Fitalat esterlerinin yağ içerisinde çözülmesi göz önünde bulundurularak Avrupa Birliği yasal düzenlemelerinde gıdaları şu şekilde sınıflandırmıştır;

1. Yağlı gıdalar (fitalat yağda ve alkolde kolay çözülmetedir)
2. Yağsız gıdalar (fitalat su içerisinde zor çözülmetedir)
3. Bebek mamaları

Kullanım alanı en sınırlı olan DBP ve DEHP yağsız gıdalarda plastikleştirici ve destekleyici ajan olarak sırasıyla SML (spesifik migrasyon limiti) 0.3 mg/kg ve 1.5 mg/kg değerinde kullanılmalıdır (Yerlikaya 2017).

Türk Gıda Kodeksi'nde yer alan düzenlemeler ve kullanım alanları Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Fitalat esterleri ile ilgili Türk Gıda Kodeksi'nde yer alan düzenlemeler (Anonim 2008)

Fitalat Esterleri	Kullanım Düzenlemeleri	SML (Spesifik Migrasyon Limiti)
DEHP	Sadece (a) kullanımı tekrarlanan ve yağsız gıdalarla temas eden madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak (b) son üründe % 0.1'e kadar teknik yardımcı madde olarak kullanılır.	SML = 1.5 mg/kg gıda benzeri
DBP	Sadece (a) kullanımı tekrarlanan ve yağsız gıdalarla temas eden madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak (b) son üründe poliolefinlerde % 0.05 e kadar olan derişimlerde teknik yardımcı madde olarak kullanılır.	SML = 0.3 mg/kg gıda benzeri
BBP	Sadece (a) kullanımı tekrarlanan madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak (b) TKG-Bebek Formülleri, TKG-Devam Formülleri ve TKG-Bebek ve Küçük Çocuk Ek Gıdaları tebliğlerinde tanımlanmış olan lar hariç yağsız gıdalarla temas eden tek kullanımlık madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak (c) son üründe % 0.1'e kadar olan derişimlerde teknik yardımcı madde olarak kullanılır.	SML = 30 mg/kg gıda benzeri
DiDP Birincil doymuş C9-C11 alkollerle, %90'dan fazla C10'lu		SML(T) = 9 mg/kg gıda benzer
DiNP Birincil doymuş dallanmış C8-C10 alkollerle, %60'dan fazla C9'lu		SML(T) = 9 mg/kg gıda benzeri

Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi (European Food Safety Authority, EFSA)'ne göre 60 kg bir birey için günlük tolere edilebilir fitalat değeri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Fitalat esterlerinin kabul edilebilir günlük alım miktarı (EFSA 2005)

Fitalat Esterleri	Tolere edilen günlük alım miktarı (µg/kg vücut ağırlığı/gün)	60 kg birey için günlük tüketim sınırı
DEHP	50	3 mg
DBP	10	0.6mg
BBP	500	30 mg
DINP	150	9mg
DIDP	150	9mg

Fitalat esterlerinin sağlık açısından birçok risk taşıması üzerine yasal sınırlamalar düzenlenmiştir. Fitalat esterleri ve etkileri üzerine daha çok çalışma yapılarak insanlar bu konuda bilgilendirilmelidir.

2.5. Fitalat Esterlerinin Su Ürünlerinde Varlığına Yönelik Yapılan Çalışmalar

Çin'in çeşitli şehirlerden toplanan 12 farklı gıda grubu değerlendirmeye alınmış ve toplamda 192 adet gıdanın fitalat ester içeriğini incelenmiştir (Yang vd. 2018). İncelen örneklerin %76'sında fitalat esteri tespit edilmiş olup, tüm ürünler içerisinde en yüksek fitalat ester seviyesi DEHP'e ait bulunmuştur. Patates, baklagil, tahıl ve sebzelerde fitalat ester seviyesi daha yüksek tespit edilmiştir. Çalışmada "aquatic foods" olarak tanımlanan su ürünleri numunelerinde ise en yüksek konsantrasyonlar DEHP 0.16 mg/kg, DINP 0.04 mg/kg ve DIBP 0.03 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Schechter vd. (2013) New York'da yaptığı çalışmada gıda ürünleri satın alındıktan sonra -20°C'de dondurulmuştur. Toplanan 72 numuneden 5 tanesi su ürünlerini temsil etmektedir. Köpük tabaklar içerisinde plastik ile sarılmış ton balığı ve karides, metal kaplara konulmuş sardalya ve istiridyelere fitalat esterleri analizi yapılmıştır. İncelenen su ürünlerinin %80'inde DEHP belirlenmiş ve konsantrasyonu ortalama 39.6 ng/g olarak tespit edilmiştir. DBP su ürünleri örneklerinin %40'ında 0.7 ng/g, DEP %60 oranı ile 0.86 ng/g, DMP %40 ile 0.1 ng/g, BBP %40 ile 0.1 ng/g, DiBP %40 ile 0.1 ng/g değerleri tespit edilmiştir.

Fierens vd. (2012a) somon balığını kaynatma, kızartma, buharda ve ızgara pişirme yöntemleri ile pişirmiş ve fitalat içeriklerini belirlemişlerdir. Pişirme işlemlerinin gıdalarda fitalatlar üzerine etkilerini araştırmak için; pişirme öncesi ve sonrasında gıdaları fitalat yönünden analiz etmişlerdir. Alüminyum folyo ile ızgarada pişirme işlemi sonrasında fitalat esterlerinde yükselme olduğu tespit edilmiştir. Değerlerin 4253 µg/kg DEHP, 9.62 µg/kg DnBP seviyelerine çıktığı görülmüştür. Aynı araştırmacı bir başka çalışmasında fitalat miktarındaki artışın işleme esnasındaki kullanılan PVC eldivenden kaynaklandığı ve BBP ve DEHP için 45-517 µg/kg tespit edilen miktarın PVC eldiven kullanımına son verilmesi ile 0-10 µg/kg düzeyine indiğini tespit etmiştir (Fierens vd. 2012b).

Belçika marketlerinde satılan meyve-sebze, süt ve süt ürünleri, tahıl ve tahıl ürünleri, balık ve balık ürünleri, et ve et ürünleri, katı ve sıvı yağlar, içecekler gibi 11 grup gıda ürünleri ile ambalaj malzemelerinden oluşan 400 örnekte DEHP, DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DCHP ve DnOP araştırılmış, fitalat konsantrasyonları gıda grupları arasında değişse de, genellikle, DEHP'in her grupta en yüksek konsantrasyonda olduğu belirlenmiştir. Şatışa sunulan 400 örnekten en yüksek fitalat ester konsantrasyonu 5932 µg/kg ile balık ve balık ürünleri grubunda belirlenmiştir (Fierens vd. 2012b).

Fankhauser-Noti vd. (2006a)'da yaptığı çalışmada soslu gıdaların konservedeki migrasyonları incelemiştir. Yağa yatırılmış tuna balığı konservesinde contadan geçen DEHP miktarlarını incelenmiştir. DEHP' in tuna balığına misrasyonu 140 mg/kg olarak bildirilmiştir.

Güven ve Çoban (2013)'de yaptığı çalışmada Kumkapı Balık Hali'nden alınan palamut, hamsi, tekir, mezgıt ve karides'de (*Parapenaeus longirostris*) türlerinde fitalat kirliliği araştırılmıştır. Bunun sonucunda fitalat esterlerinden DEHP'in hamsinin etli kısmında, DBP'nin hamsinin sindirim sisteminde ve DiBP'in palamutun ve tekirin sindirim sisteminde bulunduğu tespit edilmiştir. Mezgitte ve karideste ise fitalat rastlanmamıştır.

Guo vd. (2012) Çin'de tüketime sunulan gıdalarda yaptığı fitalat analizlerinde 3 adet su ürününde tespit edilen fitalat esterlerinin medyan değerleri sırasıyla DMP 0.47 ng/g, DEP 3.23 ng/g, DBP 4.41 ng/g, DiBP 9.59 ng/g, DEHP 96 ng/g'dır. Sonuçlardan yola çıkarak gıdalar içerisinde en yüksek fitalat esteri DEHP olarak belirlenmiştir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından tatlı su, lagün, göl ve açık denizden avlanan balık örneklerinde fitalat ester varlığı tespit edilmiş, hatta mevsimin fitalat ester içeriği üzerine etkisi ortaya konulmuştur (Cheng 2013; Güven ve Çoban 2013; Fourgous vd 2016; Paluselli vd. 2018).

Fitalat esterlerinin kimyasal yapısı, sağlık açısından taşıdığı riskler, çeşitli gıdalarda bulunmasına yönelik çalışmalar mevcuttur. Ancak, alınan gıda numunelerinin yer aldığı ambalaj malzemeleri ile fitalat ester varlığı ilişkilendirilmemiştir. Depolama zamanı ile fitalat ester göçüne dair bir çalışmaya da rastlanmamıştır. Ayrıca, su ürünleri ile ilişkili çalışma sayısı tüm dünyada sınırlı sayıdadır ve alınan örnek miktarları çok az olduğu için genel su ürünlerini temsil etme şansı düşüktür.

Çalışmamızda farklı derinliklerden avlanan ve yaygın olarak tüketilen taze balıkların yanı sıra, plastik ambalajlar kullanılarak paketlenmiş su ürünlerinin içerdiği fitalat miktarının tespit edilmesi, zamana bağlı olarak bu kimyasalların gıda içerisine göç etmesi ve tüketicilerin maruz kalma düzeyinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Özellikle yağ ve sos içerisinde depolanan ve paketlenen marinat, su ürünleri salatası, hamsi, ahtapot, lakerda ve çiroz gibi su ürünlerinde fitalat varlığının tespit edilmesi hedeflenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Taze balıklar

Antalya Metro Gross Market, Başoğlu Balık Firması, Dersu Balıkçılık ve balık halinden temin edilen taze balıklar vakit kaybetmeden Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi İşleme Laboratuvarları'na aktarılmıştır. Balıklar temizlenerek kıyma haline getirilmiş, daha sonra fitalat esterleri kontaminasyonunu engellemek amacıyla cam örnek kaplarına konularak analize hazır hale getirilmiştir. Çalışma süresince plastik eldiven kullanılmamaya özen gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan taze balıklar Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Balıkların yaşadığı ortamların fitalat esterleri birikimi üzerine etkisinin olup, olmadığının ortaya konulması amacıyla farklı derinliklerden balıklar temin edilmiştir. Demersal; denizin dibi veya dibe yakın bölgesinde yaşayan ve beslenen balıklar, pelajik; tabanda durmayan, yüzücü balıklar, bentopelajik; dibe yakınlıkları kadar orta sularda da yaşayan ve beslenen balıklardır. Çalışma iki tekerrürlü yürütülmüş ve balıklar Aralık 2017 ve Mart 2018 aylarında temin edilmiştir.

Çizelge 3.1. Fitalat ester varlığı incelenen taze balık türleri

Derinlik	Türler	Boy (cm)	Ağırlık (g)
Demersal	*Hani (<i>Serranus hepatus</i>)	11.1 ± 1.05	47.06± 3.11
	Dil Balığı (<i>Solea solea</i>)	20.2± 1.31	83.83± 6.46
	İskorpit (<i>Scorpaena porcus</i>)	18.8± 1.70	76.6± 3.70
	* Kupes (<i>Boops boops</i>)	15.6± 0.87	50.62± 2.89
Pelajik	*İstavrit (<i>Trachurus trachurus</i>)	17.1± 1.00	39.31± 3.52
	Uskumru (<i>Scomber scombrus</i>)	26.3± 1.57	121.9± 8.35
	*Hamsi (<i>Engraulis encrasicolus</i>)	10.2± 2.21	18.07±2.64
Bentopelajik	Mercan (<i>Pagrus pagrus</i>)	19.3± 1.12	56.46± 7.22
	Mezgit (<i>Merlangius merlangus</i>)	23.8± 0.72	102.86± 8.20
	Melanur (<i>Oblada melanura</i>)	22.3± 1.47	72.86± 2.41

*Her bir tekerrür için analize alınan balık sayısı 10 (n=10), diğer türler için 5 (n=5)'tir.

3.1.2. İşlenmiş su ürünleri

Antalya Metro Gross Market, Migros marketlerden temin edilen işlenmiş su ürünleri Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi İşleme Laboratuvarları'na

aktarılmıştır. İşlenmiş su ürünlerinin maruz kaldığı plastik ambalaj materyalin etkisinin ortaya konulması amacıyla PP, PVC, teneke konserve ambalajlardaki işlenmiş su ürünlerinin temsil edilmesi amacıyla 2'şer numune alınmıştır. Alınan işlenmiş su ürünleri paketlerinin raf ömürleri dikkate alınarak farklı partilerden olmasına özen gösterilmiştir. Cam kavanoz ürün ise kontrol grubu olarak değerlendirilmiştir. Taze balıklarda olduğu gibi işlemler sırasında plastik eldiven kullanılmamıştır. Analize alınan işlenmiş su ürünleri Çizelge 3.2.'de sunulmuştur.

Ürünlerin temas ettiği ambalaj materyalinin depolama süresince fitalat esterleri geçişi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla numuneler 4°C'de depolanmış ve 1 ay ara ile toplamda 5 ay analize alınmıştır. Analizler homojenize hale getirilmiş ürünlerde yapılmış ve her bir ay için aynı partiden alınmış olan yeni paket açılmıştır. Çizelge 3.2.'de parantez içerisinde verilen rakamlar son tüketim tarihine kalan süreyi ifade etmektedir.

Çizelge 3.2. Fitalat ester varlığı incelenen işlenmiş su ürünleri

Ambalaj Materyali	Ürün	Ürün İçeriği
PP	Torik Lakerda (4)	Torik balığı eti (%70), su, tuz, asitlik düzenleyici (Sitrik asit E330), koruyucu (Sodyum benzoat E211)
	Hamsi Marine (9)	Marine hamsi fileto (%70), ayçiçek yağı, sirke (asetik asit), tuz, asitlik düzenleyici (Sitrik asit E330)
	Zeytinyağlı Somon (22)	Ton balığı, zeytinyağı, tuz
PVC	Füme Uskumru Çiroz (7)	Uskumru fileto, ayçiçek yağı, kornişon, kuru dereotu, sirke, tuz
	Marine Dereotlu Karides (8)	Karides eti, ayçiçek yağı, çeşnili sirke (limonlu), tuz, dereotu, şeker
	Marine Su Ürünleri Salatası (9)	Kalamar, ahtapot, karides, ayçiçeği yağı, sarımsak, kuru maydanoz, karabiber, tuz, sirke, şeker, asitlik düzenleyici (Sitrik asit E330), koruyucu (Sodyum benzoat E211)
Konserve	Ançuez Fileto (5)	Hamsi, bitkisel sıvı yağ, tuz
	Sardalya Konservesi (14)	Sardalya balığı, ayçiçek yağı, tuz
	Soslu Hamsi Konservesi (24)	Hamsi balığı (%70), ayçiçek yağı, su, limon sosu, tuz, baharat, dereotu, tane karabiber, doğala özdeş maydanoz aroması ve limon aroması
Cam Kavanoz	Ton Fileto (22)	Ton balığı, zeytinyağı, tuz

3.2. Metot

3.2.1. Fitalat esterleri analizi

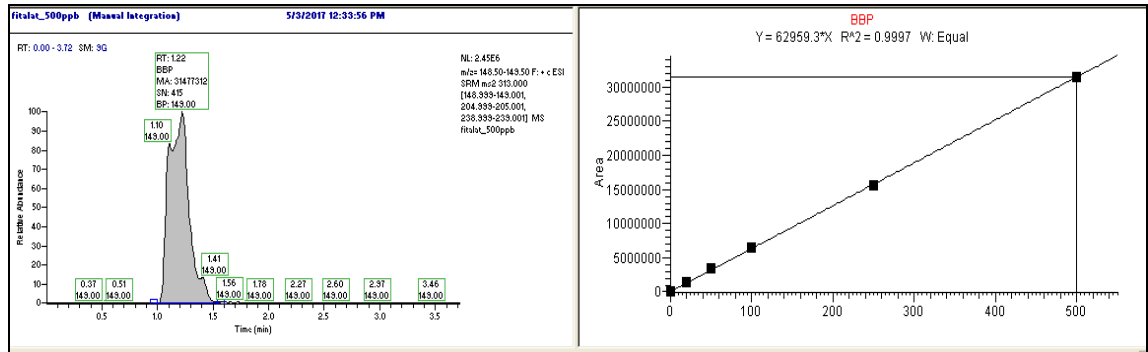
Çalışmanın temelini oluşturan fitalat esterleri analizleri (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP, DNOP) Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar merkezi tarafından yapılmıştır. In-house method kullanılarak yapılan analize göre 1 g örnek cam tüpler içerisine tartılmış, 45 ml metanol eklenmiş ve 20 dakika ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilmiş örnekler katı kısımlarının uzaklaştırılması amacıyla 0°C'de 3.500 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Üst fazdan alınan örnekler viallere alınarak ilgili merkezde bulunan LC/MS/MS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

Kromatografik koşullar;

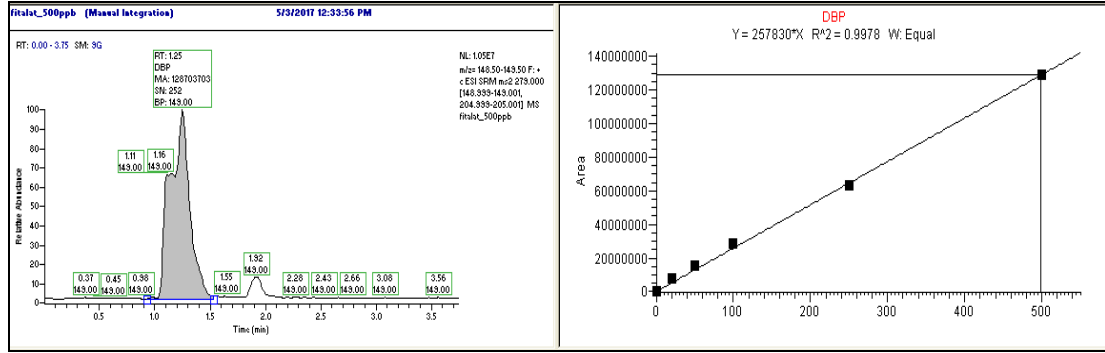
Fitalat esterlerinin tespit edilmesi amacıyla Thermo Scientific TSQ, ESI iyonizasyon modülüne sahip LC-MS/MS cihazından yararlanılmıştır. Kromatografik ayırım için Thermo Hypersil Gold C18 column, 5 x 2.1, 1.9µm özelliklere sahip kolon kullanılmıştır. Mobil faz olarak amonyum format, formik asit ve metanol kullanılmış ve gradient akış sağlanmıştır. Dedeksiyon limiti ise 20 ppb olarak belirlenmiştir.

Analizler esnasında muhtemel kontaminasyonun tespiti amacıyla çeşitli blank numune çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla; metanol (blank), su (blank), su ile yapılan gerikazanım, temiz numune (blank), temiz numune ile yapılan gerikazanım numuneleri çalışılıp cihaza enjeksiyon yapılmıştır.

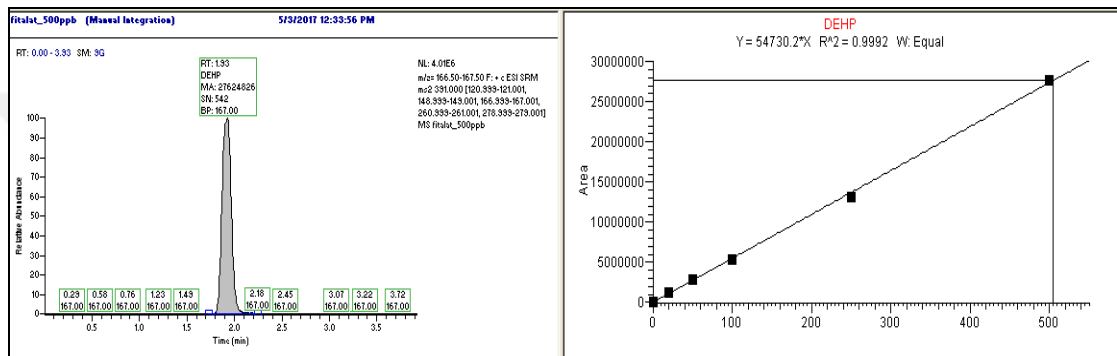
Şekil (3.3.,3.4.,3.5.,3.6.,3.7.,3.8.,)'da sırasıylaBBP, DBP, DEHP, DNOP, DINP ve DIDP fitalat esterleri için oluşturulan kalibrasyon kurveleri sunulmuştur.



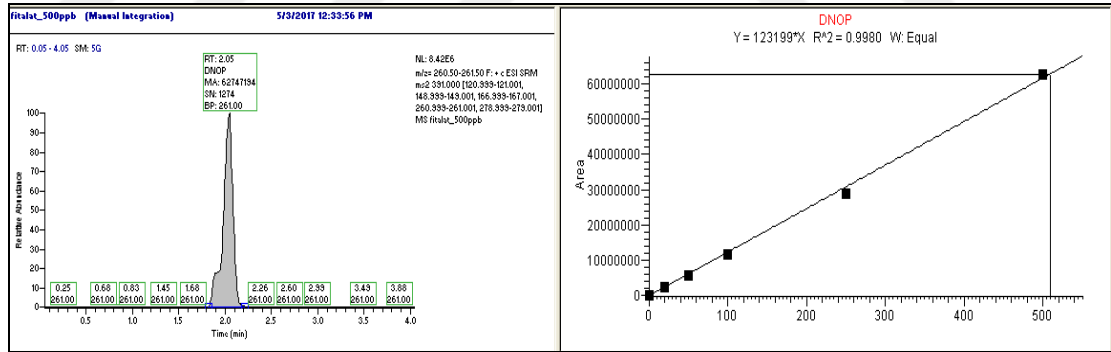
Şekil 3.1. BBP fitalat ester i için elde edilen kalibrasyon kurvesi



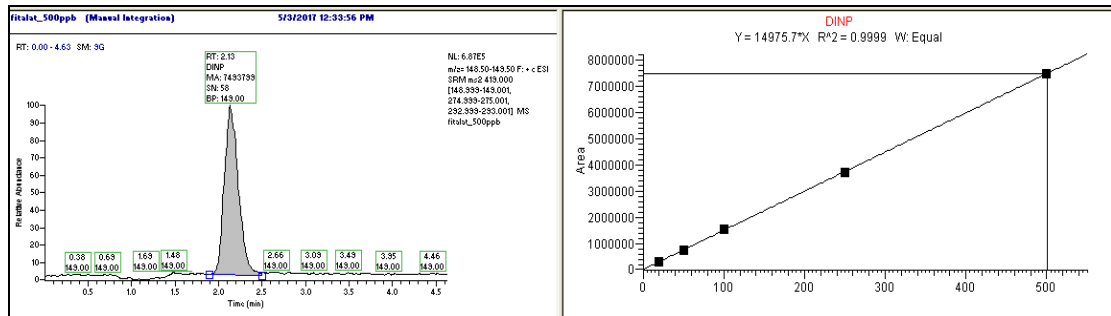
Şekil 3.2. DBP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyonkurvesi



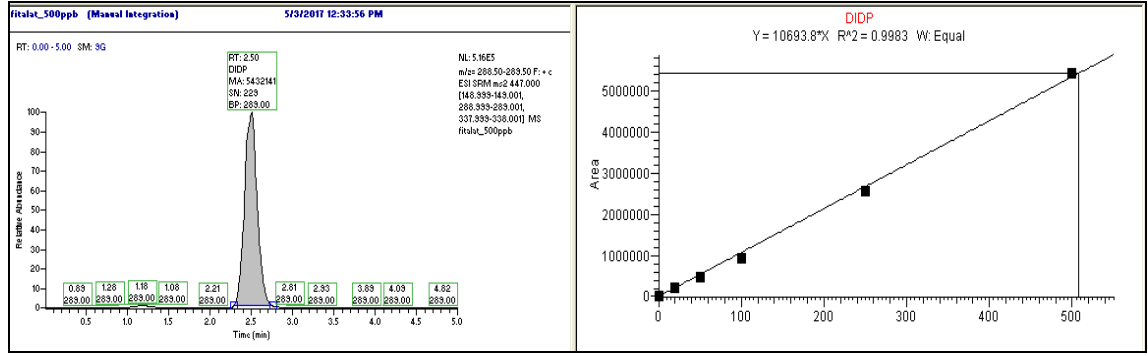
Şekil 3.3. DEHP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi



Şekil 3.4. DNOP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi



Şekil 3.5. DINP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi



Şekil 3.6. DIDP fitalat esteri için elde edilen kalibrasyon kurvesi

3.2.2. Maruz kalma hesaplaması

Elde edilen sonuçlarda günlük maruz kalınan fitalat miktarı analizleri Yu vd. (2014)'e göre aşağıda verilen formül ile hesaplanarak ortaya konulmuştur. Depolamanın son gününe ait veriler kullanılarak değerlendirmeler yapılmıştır.

$$\text{Tahmin edilen toplam günlük maruziyet (mg/kg)} : \frac{\text{Günlük balık tüketimi (kg/gün)}}{\text{Vücut ağırlığı (kg)}} \times \text{Su ürünündeki kontaminant konsantrasyonu}$$

İncelemeye alınan işlenmiş su ürünleri tüketimi ile fitalat esterlerine maruz kalınması düzeyi yaş gruplarına göre (2-5 yaş, 6-18 yaş, 19-64 yaş ve 65 yaş üzeri kişiler) sınıflandırılarak gerçekleştirilmiştir. Yaş gruplarının ortalama vücut ağırlıkları ve balık tüketim miktarları TÜİK (2016) ve Türkiye Beslenme ve Sağlık Araştırması (TBSA, 2014) verileri kullanılarak değerlendirilmiştir. Yetişkin kişiler için kişi başı günlük balık tüketim miktarları 0.01479 kg olarak bildirilmiştir. Bu verilerin hesaplanması için 2-5 yaş arası bireylerin ortalama vücut ağırlıkları 18.15 kg ile diğer yaş gruplarından %60 daha az balık tükettikleri düşünülerek, günlük balık tüketim miktarları 0.0059 kg/gün olarak tespit edilirken, 6-18 yaş arası bireylerin ortalama vücut ağırlıkları 42.02 kg ve günlük balık tüketim miktarları %20 daha az balık tüketimi ile 0.0183kg/gün, 19-64 yaş arası bireylerin ortalama vücut ağırlıkları 73.71 kg ve günlük balık tüketim miktarları 0.01479 kg/gün, 65 yaş ve üzeri bireylerin ise ortalama vücut ağırlıkları 71.8 kg ve günlük balık tüketim miktarları 0.01479 olarak hesaplanmıştır.

3.2.3. İstatistiksel analiz

İstatistiksel analizler SAS yazılımı (Statistical Analysis System, Cary, NC, USA) ile gerçekleştirilmiş olup, farklı çıkan uygulamalar çoklu karşılaştırma testlerine tabi tutulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Taze su ürünlerine ait bulgular

Önceki çalışmalar fitalat esterlerin; protozoanlar, yumuşakçalar, kabuklular, balıklar ve omurgasızlar dahil, ekosistemin işleyişinde, insan obezitesinde ve kanser gelişiminde çeşitli organizmaların çoğalması üzerinde önemli etkilere neden olan endokrin bozucu kimyasallar olduğunu göstermiştir. Bu nedenle fitalat esterler, sağlık ve çevre konusundaki potansiyel riskleri, endişeli duruma gelmiştir. Ekosisteme dahil olduktan sonra, atık sularla ve nehir kıyısı girişleriyle deniz suyuna ulaşabilmekte ve bunun sonucunda sediment üzerinde partiküller halinde tutunabilmektedirler (Paluselli vd. 2018).

Fitalat esterleri içeriğinin tespit edilmesi amacıyla Antalya bölgesinde en çok tüketilen 10 farklı balık türü tercih edilmiştir. Seçilen balıklar su kolonunda yaşadığı derinliklere göre sınıflandırılmıştır. Derinlerde yaşayan demersal (hani balığı, dil balığı, iskorpit, kupes), yüzeye yakın sularda göç ederek yaşayan pelajik (istavrit, uskumru, hamsi) ve orta su olarak adlandırılan bentopelajik (mercan, mezigit, melanur) 3 farklı bölgeden avlanan balıklar değerlendirmeye alınmıştır. Yaşadığı derinliğin kirlilik ve beslenme rejimine etkisinin olacağı ve bu durumun fitalat esterleri içeriğine yansıtacağı düşünülmüştür. Özellikle nehirler ve akarsular yardımı ile taşınan fitalat esterlerinin sediment tabakasında birikmesiyle demersal balık türlerinin bu kimyasallara maruz kalacağı tahmin edilmiştir.

Değerlendirmeye alınan balık türlerinin hiçbirisinde yaygın olarak tespit edilen ve analizi hedeflenen fitalat esterine (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP, DNOP) rastlanmamıştır. Bu durum Antalya'daki taze balık tüketicileri açısından sevindiricidir. Satışa sunulan balıkların fitalat esterlerine maruz kalınmayan sulardan avlandığı anlaşılmaktadır. Kalabalık bir büyükşehir olan Antalya'nın turistik bölge olmasının yanı sıra, yaygın bir şekilde tarım yapılması ve yat limanına sahip olması deniz kirliliğini arttıran unsurlardır. Analize alınan balıkların hiçbirisinde fitalat esterlerinin tespit edilebilir düzeyde bulunmaması, biz tüketiciler için sevindirici bir unsur olup, denizlerimizin henüz fitalat esterleri açısından kirlenmediğinin bir göstergesidir.

Ülkemiz sularında gerçekleştirilen bir çalışmada Karadeniz'den avlanan hamsi, tekir, palamut, mezigit ve Marmara Denizi'nden avlanan karides örneklerinde fitalat ester varlığı araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada mezigit ve karideste fitalat esterine rastlanmazken, hamsi etinde DEHP, sindirim sisteminde DBP, palamutun ve tekirin sindirim sisteminde ise DIBP tespit edilmiştir (Güven ve Çoban 2013). Çalışmamızda balıkların sadece tüketilebilir kısımları incelenmiş olup, fitalat esterlerine rastlanmamıştır.

Fierens vd (2012b)'nin gerçekleştirdiği çalışmada 18 tanesi su ürünleri (10 balık, 6 işlenmiş su ürünü, 2 kabuklu su ürünü) olan toplam 400 gıda örneği fitalat ester içeriği açısından incelenmiştir. İncelenen su ürünlerinin %55.4'ünde DEHP, %55.5'inde DEP ve %50'sinde DMP belirlenmiştir. Aynı araştırmacı bir başka çalışmasında taze somon balığında 153.85 µg/kg DEHP, 8.08 µg/kg DnBP, 5.8 µg/kg DİBP, 1.36 µg/kg BBP verilerine ulaşmıştır (Fierensvd. 2012a).

Hong Kong pazarından toplanan 20 balık türünde fitalat ester içerikleri incelenmiştir. Tatlı su balıklarında saptanan toplam fitalat ester konsantrasyonu sırasıyla 1.66 ila 3.14 µg/g ve deniz balıklarında sırasıyla 1.57 ila 7.10 µg/g arasında değişmiştir. Di-2-Etilheksil fitalat (DEHP) ve Di-n-butilfitalat (DBP), hem tatlı su balıklarında hem de deniz balıklarında en fazla miktarda bulunan fitalat esterleridir (Cheng vd. 2013).

Fourgous vd. (2016)'da yaptığı çalışmada Mart, Haziran ve Ekim aylarında iki farklı Akdeniz lagün kıyısındaki yılan balıklarının kas dokusu incelenmiştir. Dokuz fitalat metabolitleri 117 yılan balığının kas dokusunda tespit edilmiştir. Fitalat metabolitleri incelenmesi sonucu mono etilheksil fitalat için 282 ng/g, mono-n-octyl fitalat için 82 ng/g, mono-benzyl fitalat için 2.0 ng/g olarak bulunmuşlardır. İki lagün arasında bir fark bulunmamış, ancak Mart/Haziran aylarında tespit edilen fitalat metabolit seviyeleri Ekim ayına göre daha yüksek kontaminasyonda tespit edilmiştir.

Paluselli vd (2018)'de kuzey-batı Akdeniz sularında yaptığı çalışmada DMP, DEP, DiBP, DnBP, BzBP ve DEHP değerlerini incelemiş, toplam fitalat esterleri konsantrasyonu 130-1330 ng/L arasında tespit etmiş ve en yoğun fitalat esterini DEHP olarak belirlemiştir. Haziran-Kasım aylarında zemin sularında ve kış ayı boyunca tüm su kolonunda fitalat esterlerine rastlamıştır. Fitalat esterlerinin sediment üzerinde birikmesinin ve su kolonunun üst kısımlarında daha yüksek seviyede yıkılmasının kıyı suları fitalat esterleri dinamiklerini etkilediğini belirtmişlerdir.

Diğer çalışmalarda da belirtildiği gibi su ürünlerinin yaşadığı sucül ortamlarda ve su ürünlerinin yenilebilir dokusunda fitalat esterlerine rastlanmaktadır. Özellikle sirkülasyonun az olduğu durgun sularda ve sedimente yakın bölgelerde yaşayan canlılarda fitalat ester birikimi görülmektedir. Antalya'da yaygın olarak tüketilen balıklarda fitalat esterlerinin tespit edilmemesi sevindirici olup, bu bölgede ekosisteme fitalat esterlerinin henüz nüfuz etmediğinin bir göstergesidir.

4.2. Ambalajlanmış su ürünlerine ait bulgular

Su ürünleri çok çabuk bozulan gıdalar arasındadır. Bozulma otolitik enzim aktivitesi, doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu, protein degradasyonu ve mikrobiyel faaliyet sonucu hızla meydana gelmektedir. Su ürünlerinin raf ömrünü uzatmak için çeşitli işleme teknolojileri uygulanmasının yanı sıra, ürün kalitesinin korunması açısından ambalajlama işlemi önem arz etmektedir.

Ambalajlama işlemi, gıdaların raf ömrünü uzatmak, uygun şartlarda depolamak, gıdaları tüketiciye ulaşıncaya kadar hijyen sağlamak, dağıtım, tanıtım ve reklam gibi pazarlama işlemlerini kolaylaştıran yöntemdir. Su ürünlerinin ambalajlanmasında yaygın olarak PP, PVC ve teneke konserve ambalaj materyalleri kullanılmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada her bir ambalaj materyalini temsil etmesi amacıyla 3'er grup ürün analize alınmıştır. Cam ambalajlı ürünün fitalat esterleri içermeyeceği düşünülmüş ve kontrol grubu olarak değerlendirilmiştir.

4.2.1. Polipropilen (PP) ambalajlı ürünler

Polipropilen genellikle geri dönüştürülebilen bir ambalaj ürünüdür. Sert, ısıya ve kimyasal etkiye dirençli bir maddedir. Oto akü kaplarının, vidalı kapakların, bazı yoğurt ve margarin kaplarının, plastik filmlerin yapımında kullanılmaktadır (Güler 1997). Çevre dostu bir materyal olduğu iddia edilen PP, PVC'den daha güvenli kabul edilmekte ve daha az toksik madde içermektedir. PP molekül yapısının yumuşaklığı ve esnekliğinden dolayı, PVC'den daha az plastikleştirici katkı maddesi içermektedir. Bu özellik PP'yi avantajlı bir gıda ambalaj materyali yapmaktadır (Fang vd. 2017).

PP ambalajlı ürünlerin incelenmesi amacıyla torik lakerda, marine hamsi ve zeytinyağlı somon örnekleri analize alınmıştır. Bu örneklerin fitalat ester içerikleri Çizelge 4.1. ve Şekil 4.1.'de sunulmuştur.

PP ambalajlı ürünlerde en dikkat çekici bulgu DEHP miktarının yüksekliği olmuştur. En yüksek DEHP değeri olan 830.30 ± 16.96 ppb seviyesine depolama süresinin sonunda torik lakerda örneklerinde ulaşılmıştır. Bu veri çalışmada DEHP'e dair elde edilen en yüksek bulgu olmuştur. DEHP miktarı önemli düzeyde ($p < 0.01$) artış göstermiştir. Torik lakerda ve zeytinyağlı somon örneklerinde DEHP harici fitalat esteri tespit edilmemiştir. Marine hamside DBP sadece depolamanın son ayında 387.62 ± 28.58 ppb değerine ulaşmış olup, DEHP ve DINP miktarı önemli düzeyde ($p < 0.01$) artış göstermiştir. Her iki fitalat esteri de depolamanın son ayında en yüksek değere ulaşmıştır. PP ambalajlı ürünler içerisinde alındığı andan itibaren raf ömrü en uzun olan zeytinyağlı somon örneğidir. DEHP harici fitalat esterlerine rastlanmaması, DEHP miktarının ise diğer PP ambalajlı ürünlerden daha az oranda tespit edilmesinin bir nedeni olarak kısa süre ambalaj materyaline maruz kalması olduğu düşünülmüştür.

Polipropilen ambalajdan gıda içerisine fitalat esterleri migrasyonunun incelendiği bir çalışmada asitliğin artması ile birlikte DEHP ve DBP miktarlarında da artış tespit edilmiştir. pH'ın 3 olması halinde DEHP $159.8 \mu\text{g/L}$ ve DBP $104.9 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir (Fang vd. 2017). PP ambalajlı örneklerde en düşük pH değerine sahip örnek marine hamsidir. DEHP'nin yanı sıra marine hamside DBP ve DINP de tespit edilmiş ve depolama süresince artış göstermiştir ($p < 0.01$).

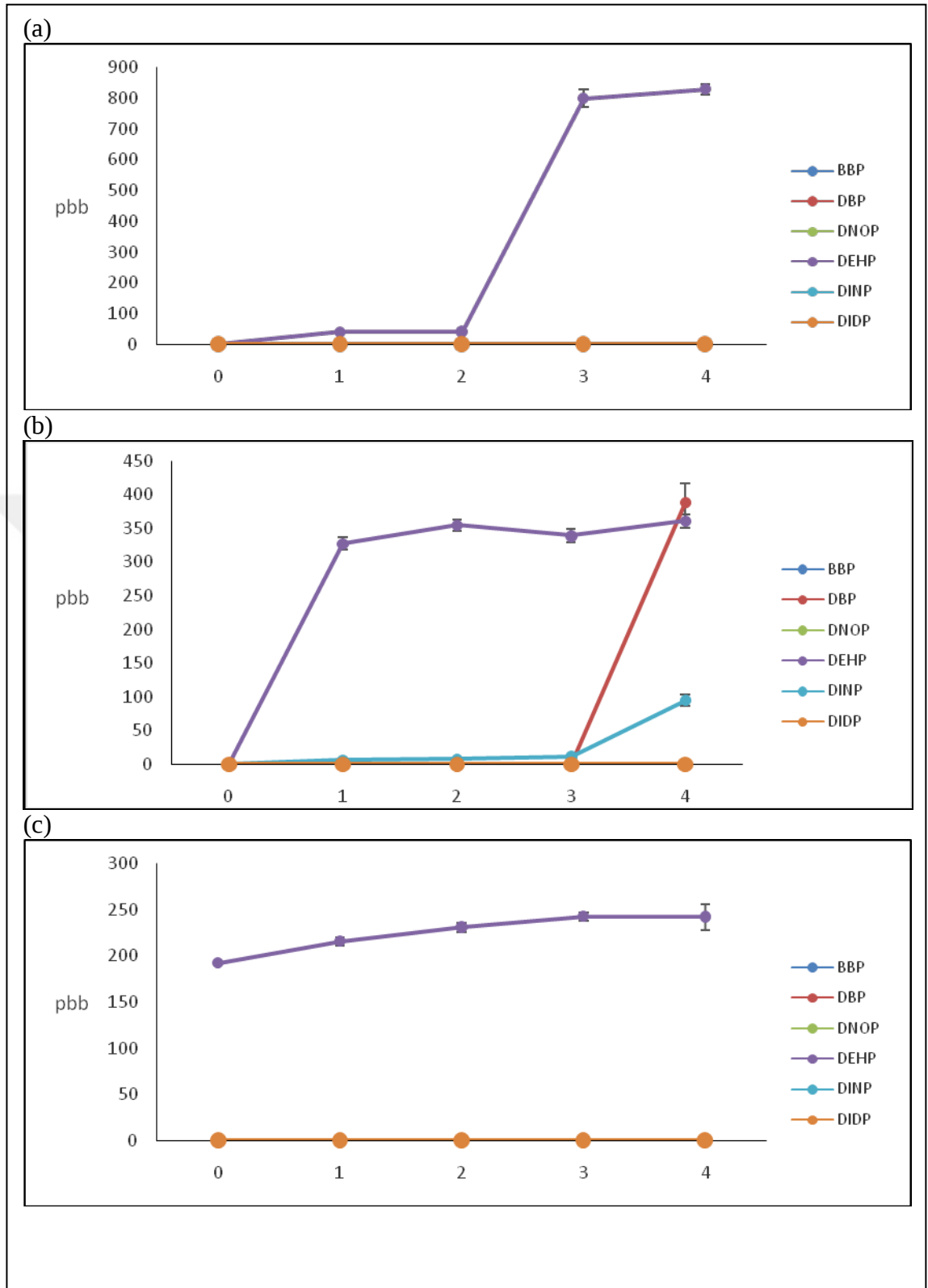
Yapılan çalışmalar doğrultusunda DBP maruziyeti hesaplanmış ve en az 100 mg/kg (vücut ağırlığı/gün) alınması durumunda toksisite oluşabileceği tespit edilmiştir (Fang vd. 2017).

Çizelge 4.1. PP ambalajlı ürünlerin ftalat ester içeriklerine ait bulgular (ppb)*

Torik Lakerda						
Aylar	BBP	DBP	DNOP	DEHP	DINP	DIDP
0	0±0	0±0	0±0	16.38±0.74 ^b	0±0	0±0
1	0±0	0±0	0±0	39.62±0.70 ^b	0±0	0±0
2	0±0	0±0	0±0	41.23±2.70 ^b	0±0	0±0
3	0±0	0±0	0±0	800.63±29.34 ^a	0±0	0±0
4	0±0	0±0	0±0	830.30±16.96 ^a	0±0	0±0
Marine Hamsi						
Aylar	BBP	DBP	DNOP	DEHP	DINP	DIDP
0	0±0	0±0 ^b	0±0	280.67±1.41 ^c	0±0 ^c	0±0
1	0±0	0±0 ^b	0±0	327.35±8.73 ^b	5.56±0.65 ^{bc}	0±0
2	0±0	0±0 ^b	0±0	354.51±8.86 ^a	7.26±0.44 ^{bc}	0±0
3	0±0	0±0 ^b	0±0	338.53±9.88 ^{ab}	10.90±1.43 ^b	0±0
4	0±0	387.62±28.58 ^a	0±0	360.55±10.00 ^a	94.46±8.53 ^a	0±0
Zeytinyağlı Somon						
Aylar	BBP	DBP	DNOP	DEHP	DINP	DIDP
0	0±0	0±0	0±0	192.47±1.13 ^c	0±0	0±0
1	0±0	0±0	0±0	215.58±4.43 ^b	0±0	0±0
2	0±0	0±0	0±0	231.12±4.85 ^{ab}	0±0	0±0
3	0±0	0±0	0±0	242.52±4.21 ^a	0±0	0±0
4	0±0	0±0	0±0	242.29±14.28 ^a	0±0	0±0

Değerler ortalama ± standart sapmayı ifade etmektedir.

Ortalamalara ait aynı sütunda (a,b,c,d) yer alan farklı harfler istatistiksel olarak önemlidir (P < 0.01).



Şekil 4.1. PP ambalajlı ürünlerin ftalat ester içeriği; (a) torik lakerda, (b) marine hamsi ve (c) zeytinyağlı somon

4.2.2. Polivinilklorür (PVC) ambalajlı ürünler

Birçok endüstriyel alanda kullanılan PVC, beyaz toz veya renksiz granül şeklinde olup, asitlere, yağlara, hidrokarbonlara karşı dayanıklıdır. PVC'nin kullanılabilir hale gelebilmesi için katkı ve stabilizatörlere ihtiyacı vardır. PVC polimeri gibi kolay kırılabilen plastiklere, gıda ambalajlarında, oyuncaklarda, diş kaşıyıcılarında, borularda, duş perdelerinde kullanılabilmesi için polimerin esnekliğini ve dayanıklılığını arttırmak amacıyla yüksek miktarlarda plastifiyanlar (yumuşatıcılar) eklenmektedir. Bazı PVC ürünlerinde kullanılan plastifiyan katkı maddelerinin oranı %30 değerine kadar çıkabilmektedir (Navaro vd. 2010). PVC ürünlerinin bir çoğu dayanıklı olduğundan yeniden üretime alınarak, kullanılmaktadır (Güler 1997).

Fitalat esterleri katkısı ile şekil verilmiş ve yaygın kullanımı olan PVC ambalajlar çalışmamızın önemli bir parçasını oluşturmaktadır. PVC ambalajlardan gıda içerisine fitalat esterlerinin nüfuz etmesinin incelenmesi amacıyla fûme uskumru çiroz, marine dereotlu karides, marine su ürünleri salatası örnekleri alınmıştır. Bu örneklerin fitalat ester içerikleri Çizelge 4.2. ve Şekil 4.2.'de sunulmuştur.

PVC ambalajlı ürünlerde DINP miktarının yüksekliği dikkat çekmektedir. En yüksek DINP miktarı olan 362.77 ± 48.53 ppb seviyesine depolama süresinin sonunda marine fûme uskumru çiroz örneğinde ulaşmış olup, marine su ürünleri salatasında DINP 56.44 ± 5.22 ppb bulunmuştur. DINP miktarı önemli düzeyde ($p < 0.01$) artış göstermiştir. Marine dereotlu karides örneğinde ise DINP belirlenmemiştir. Gıda ambalajlama materyali olarak kullanılan PVC levhalardan DINP ve DOP fitalat esterlerinin migrasyonuna yönelik yapılan bir çalışmada DINP'nin daha az uçucu olması ve sıcaklığa dayanıklılığının DOP'a göre yüksek olmasından dolayı migrasyon seviyesinin de az olduğu ortaya konulmuştur. Az da olsa PVC gıda ambalajından içerisinde muhafaza ettiği gıdaya DINP geçişi olduğu belirlenmiştir (Fouad vd 1999).

PVC ambalajlı gıdalardaki migrasyonun incelendiği bir çalışmada yağlı gıdalarda fitalat esterleri göçünün çok olabileceği bildirilmiştir (Coltro vd 2014). Analize alınan PVC ambalajlı ürünlerin içerisinde yağ içeriği en yüksek olan numune marine fûme uskumru çirozdur. Bu örnekte BBP, DBP, DINP ve DEHP miktarları önemli düzeyde ($p < 0.01$) artış göstermektedir. Belirtilen fitalat esterler yapılan analizler sonucu depolama süresinin sonunda en yüksek değere ulaşmaktadır. DBP yalnızca depolama süresinin son ayında 5.97 ± 0.11 ppb miktarına ulaşmıştır. DNOP tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır. BBP ve DINP analizin ilk 2 ayı tespit edilemezken, diğer aylarda belirlenmiş ve PVC ambalaj materyaline temas süresi uzadıkça tespit edilen miktarları da önemli ($p < 0.01$) düzeyde artmıştır.

Marine dereotlu karides sirke, limon, tuz, ayçiçek yağı, zeytinyağı ve dereotu ve karides eti malzemelerinden oluşmaktadır. Marine dereotlu karides örneklerinde DBP ve DEHP miktarları önemli düzeyde ($p < 0.01$) artış göstermektedir. Depolama süresinin sonunda en yüksek değerlere ulaşılmış ve DEHP başlangıç değerine oranla 1.7 kat artarak 267.34 ± 15.75 ppb değerine ulaşmış, DBP ise 3.42 kat artışla 63.91 ± 5.91 ppb belirlenmiştir. Diğer fitalat esterleri tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Marine su ürünleri salatası kalamar, ahtapot, karides, ayçiçeği yağı, sarımsak, kuru maydanoz, karabiber, tuz, şeker, sitrik asit, sodyum benzoat ve sirke

malzemelerinden oluşmaktadır. Marine dereotlu karides örneklerinde olduğu gibi BBP ve DNOP tespit edilememiştir. DBP ve DINP depolamanın 2. ayından başlayarak önemli düzeyde ($p<0.01$) artmıştır ve depolamanın sonunda en yüksek değer ulaşmıştır. DEHP miktarı örnekleme ilk gününde 3.6 ± 0.76 ppb iken önemli düzeyde ($p<0.01$) artış göstererek, 4.ayın sonunda 172.25 ± 6.25 ppb değerine ulaşmıştır.

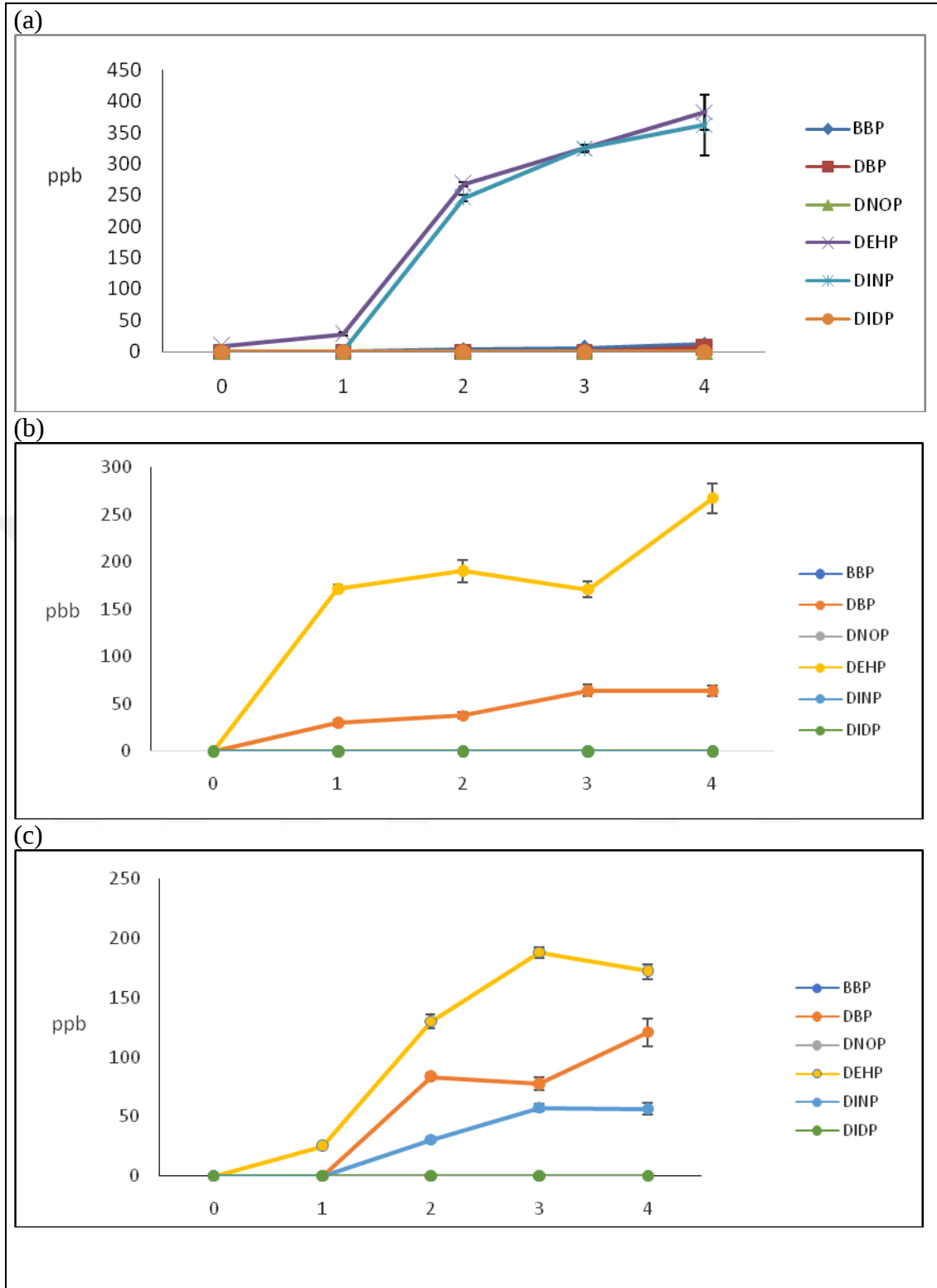


Çizelge 4.2. PVC ambalajlı ürünlerin ftalat esterler içeriklerine ait bulgular (ppb)*

Marine Füme Uskumru Çiroz						
Aylar	BBP**	DBP**	DNOP	DEHP**	DINP**	DIDP
0	0±0.0 ^d	0±0.0 ^b	0±0.0	8.96±0.31 ^d	0±0.0 ^c	0±0
1	0±0.0 ^d	0±0.0 ^b	0±0.0	27.79±2.09 ^d	0±0.0 ^c	0±0
2	2.95±0.20 ^c	0±0.0 ^b	0±0.0	267.60±2.94 ^c	245.47±5.95 ^b	0±0
3	5.65±0.40 ^b	0±0.0 ^b	0±0.0	325.23±4.98 ^b	324.86±5.34 ^{ab}	0±0
4	11.26±0.59 ^a	5.97±0.11 ^a	0±0.0	382.94±28.36 ^a	362.77±48.53 ^a	0±0
Marine Dereotlu Karides						
Aylar	BBP	DBP**	DNOP	DEHP**	DINP	DIDP
0	0±0	18.65±1.06 ^c	0±0	156.23±1.07 ^c	0±0	0±0
1	0±0	30.4±3.24 ^b	0±0	171.73±4.98 ^{bc}	0±0	0±0
2	0±0	37.77±3.62 ^b	0±0	190.78±11.79 ^b	0±0	0±0
3	0±0	64.08±6.40 ^a	0±0	170.98±8.64 ^{bc}	0±0	0±0
4	0±0	63.91±5.91 ^c	0±0	267.34±15.75 ^c	0±0	0±0
Marine Su Ürünleri Salatası						
Aylar	BBP	DBP**	DNOP	DEHP**	DINP	DIDP
0	0±0	0±0 ^c	0±0	3.6±0.76 ^e	0±0 ^c	0±0
1	0±0	0±0 ^c	0±0	25.46±1.91 ^d	0±0 ^c	0±0
2	0±0	83.53±3.24 ^b	0±0	129.91±5.73 ^c	30.28±2.28 ^b	0±0
3	0±0	77.52±5.14 ^b	0±0	187.88±4.59 ^a	57.28±3.10 ^a	0±0
4	0±0	120.60±11.90 ^a	0±0	172.25±6.25 ^b	56.44±5.22 ^a	0±0

* Değerler ortalama ± standart sapmayı ifade etmektedir.

Ortalamalara ait aynı sütunda (a,b,c,d) yer alan farklı harfler istatistiksel olarak önemlidir (P < 0.01).



Şekil 4.2. PVC ambalajlı ürünlerin ftalat ester içeriği; (a) marine fume uskumru çiroz, (b) marine dereotlu karides ve (c) marine su ürünleri salatası

4.2.3. Konserve su ürünleri

Tüm muhafaza metodlarının temeli fiziksel yapının ve tekstürün mümkün olabildiğince korunarak, enzimatik ve mikrobiyal faaliyetlerin durdurulmasına dayanmaktadır. Konserve işleminde ise cam ya da teneke kaplara dolum yapılmasının ardından, hermetikli kapama ve ısıtma işlemi ile bozulmaya neden olan mikroorganizmalar inhibe edilmektedir. Günümüzde çok farklı çeşitlerde balık konserveleri yapılmaktadır. Örneğin tuzlu balık konservesi, yağlı-tuzlu balık konservesi, buğulanmış balık konservesi ve termal işlem uygulanmış ürünler sofralarımızda yer almaktadır.

Konserve olarak işlenmiş su ürünlerinde ftalat esterlerinin varlığını tespit etmek amacıyla ançuez fileto, sardalya konservesi, soslu hamsi konservesi örnekleri alınmıştır. Bu örneklerin ftalat ester içeriği Şekil 4.3.'de ve Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

Ançuez fileto analize alındığı anda sadece DEHP (20.25 ± 0.71 ppb) içermekte olup, depolama ile birlikte BBP, DBP ve DINP de tespit edilmiştir. Örneklerde BBP ve DEHP miktarları depolama süresince önemli düzeyde ($p < 0.01$) artış göstermiş ve sırasıyla 7.18 ± 0.26 ppb ve 104.91 ± 3.03 ppb bulunmuştur. Her iki ftalat esteri de depolama süresinin sonunda en yüksek değere ulaşmaktadır. DBP depolama süresince belirlenmemiş ancak 4.ayda 30.20 ± 2.42 ppb bulunmuştur. DINP miktarı ise depolama birinci ayında 203.13 ± 16.19 ppb değerinde tespit edilmiş, sonra iki ay belirlenmemiş ve depolamanın son ayında 99.40 ± 5.10 ppb miktarına ulaşmıştır. Depolama ile birlikte plastik ambalaj materyaline temas etme süresi de artacağı için ftalat esterlerinin ilerleyen aylarda tespit edilmesi beklenen bir sonuçtur. Ancak, 1.ay DINP bulgusunun yüksek olup, 3 ay sonra tekrar ortaya çıkması bir kontaminasyonun göstergesi olabildiği gibi, homojen olmayan bir örneklemeden de kaynaklanmış olabilmektedir. DNOP ise tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Sardalya konservesi bulgularına göre, DEHP miktarı önemli düzeyde artış göstermekte olup, depolama süresinin sonunda en yüksek değere (89.27 ± 8.26 ppb) ulaşmıştır. DBP ise yalnızca depolama süresinin sonunda 71.37 ± 5.24 ppb tespit edilmiştir. Yağlı bir ürün olup, ftalat esterleri çözünürlüğüne imkan sağlamasına rağmen diğer ftalat esterleri tespit edilebilir düzeyde bulunmamıştır.

Soslu hamsi kutu içeriği %70 hamsi balığı, ayçiçek yağı, su, limon sosu, tuz, baharat, dereotu, karabiber, maydanoz aroması ve limon aromasından oluşmaktadır. Soslu hamsi konservesi örneklerinde depolama süresince ftalat esterleri tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır. Marketten alındığı aşamada kalan raf ömrü açısından en kısa sürede tüketilmesi gereken ürün sırasıyla ançuez fileto, sardalya konservesi ve soslu hamsi olmuştur. Bu durum analiz bulgularına da yansımıştır. Su ürünleri konserveleri için önerilen raf ömrü yaklaşık 4 senedir. Soslu hamsi üretiminin ilk yılında analize alınmış bir üründür.

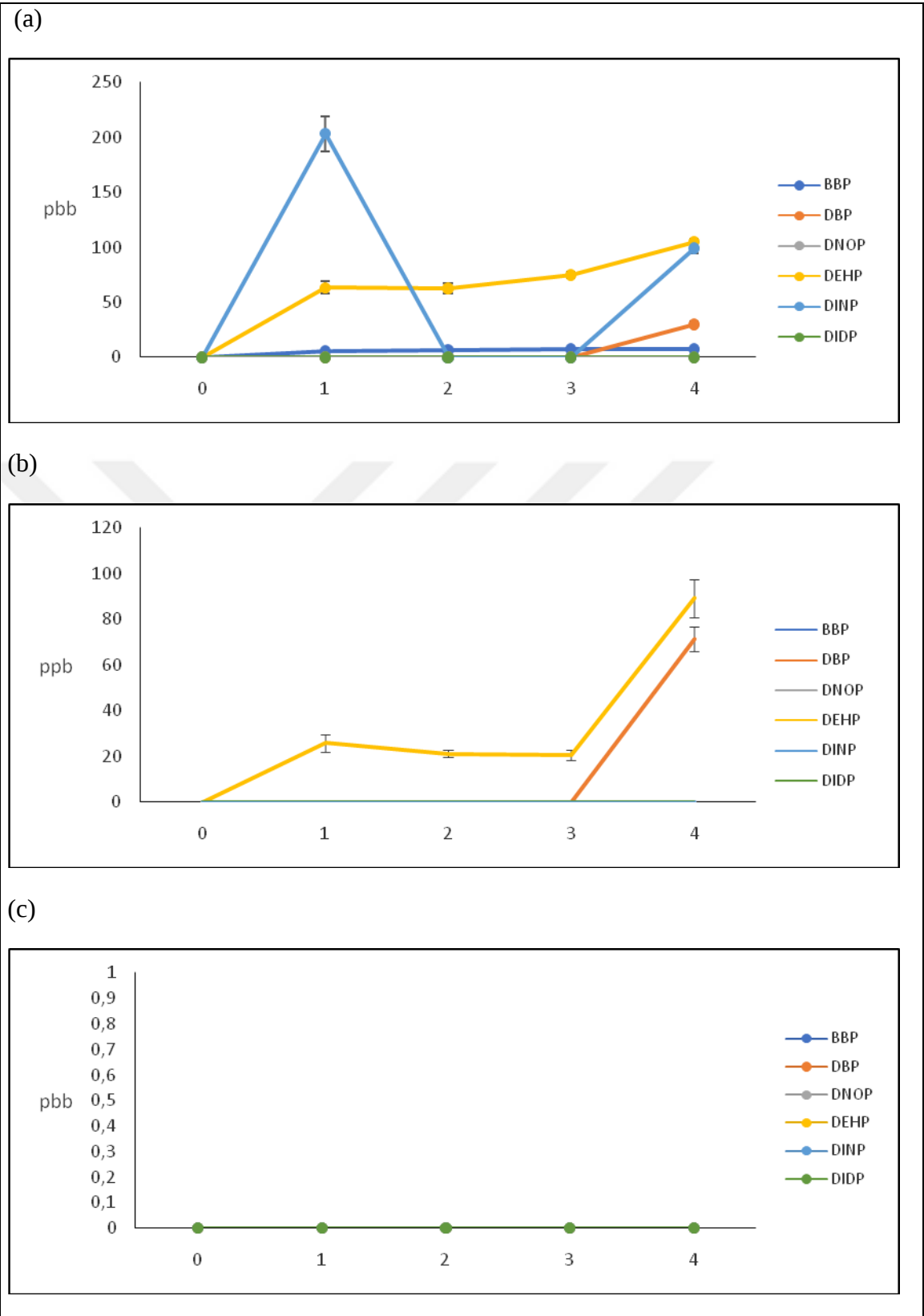
Gıdalarda ftalat esterleri varlığına yönelik çalışmalar var olmasına rağmen, gıdanın bulunduğu ambalaj materyali ile ilişkilendirilmediği için diğer araştırma bulguları ile tartışma imkanımız olmamış, sadece bu çalışma çerçevesinde yorumlanabilmektedir.

Çizelge 4.3. Konserve ambalajlı ürünlerin ftalat esterler içeriklerine ait bulgular (ppb)*

Ançuez Fileto Konservesi						
Aylar	BBP**	DBP**	DNOP	DEHP**	DINP**	DIDP
0	0±0 ^c	0±0 ^b	0±0	20.25±0.71 ^d	0±0 ^c	0±0
1	5.15±0.40 ^b	0±0 ^b	0±0	63.27±5.68 ^c	203.13±16.19 ^a	0±0
2	6.27±0.36 ^a	0±0 ^b	0±0	62.77±4.71 ^c	0.00 ^c	0±0
3	6.87±0.50 ^a	0±0 ^b	0±0	74.90±2.92 ^b	0.00 ^c	0±0
4	7.18±0.26 ^a	30.20±2.42 ^a	0±0	104.91±3.03 ^a	99.40±5.10 ^b	0±0
Sardalya Konservesi						
Aylar	BBP	DBP**	DNOP	DEHP**	DINP	DIDP
0	0±0	0±0 ^b	0±0	8.32±1.41 ^c	0±0	0±0
1	0±0	0±0 ^b	0±0	25.87±3.76 ^b	0±0	0±0
2	0±0	0±0 ^b	0±0	21.25±1.61 ^b	0±0	0±0
3	0±0	0±0 ^b	0±0	20.57±2.24 ^b	0±0	0±0
4	0±0	71.37±5.24 ^a	0±0	89.27±8.26 ^a	0±0	0±0
Soslu Hamsi						
Aylar	BBP	DBP	DNOP	DEHP	DINP	DIDP
0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
1	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
2	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
3	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
4	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0

* Değerler ortalama ± standart sapmayı ifade etmektedir.

Ortalamalara ait aynı sütunda (a,b,c,d) yer alan farklı harfler istatistiksel olarak önemlidir (P < 0.01).



Şekil 4.3. Teneke konsreve ambalajlı ürünlerin ftalat ester içeriği; (a) ançüz fileto konservesi, (b) sardalya konservesi ve (c) soslu hamsi

4.2.4. Cam konserve su ürünleri

Cam ambalaj materyalleri tamamen doğaldır, zararlı kimyasal madde içermemektedir. Su, nem ve hava geçirmemesinin yanısıra içerdiği gıda maddesi ile reaksiyona girmemesi nedeniyle güvenli ambalajlar olarak tercih edilmektedirler. Tüketici beğenisi ve tercihi sebebi ile konserve sanayisinde cam kavanoz kullanımı önemli artışa sebep olmuştur. Cam kavanozun direncinin kutu konserveye göre daha yüksek olması, sterilizasyon sıcaklığı, işlem süresinin ve basınca daha fazla dayanıklı olması cam kavanoz konserve kullanıma yönlendirmektedir.

Fankhauser-Noti vd. (2005b)'de yaptığı çalışmada İsviçre marketlerinden toplanan 158 cam kavanozda paketlenmiş örneklerin içerikleri ve contadaki katkı maddelerinin bileşimi belirlenmiştir. Daha sonra kapak contasında olan bileşiklerin kavanoz içindeki migrasyon miktarı ölçülmüştür. Yapılan bu ölçümlerde fitalat esterlere rastlanmıştır. Gıdadaki migrasyon konsantrasyonları en fazla 270 mg/kg DINP tespit edilirken, DIDP 740 mg/kg. DEHP 825 mg/kg değerine kadar ulaşmaktadır.

Çalışmamızda incelenen cam konserve ambalajlı ürün olan ton balığı fileto numunesinde fitalat esterinin hiçbirisine rastlanmamıştır. Cam malzemeden migrasyon olması beklenmeyen bir durumdur. Diğer bazı çalışmalarda olduğu gibi contadan kaynaklanan bir migrasyon da söz konusu olmamıştır.

4.3. Fitalat Esterlere Maruz Kalınması

İnsan maruziyetinin asıl kaynağı genellikle işleme, paketlenme, nakliye ve depolama sürecinde kontamine olmuş fitalat esterlerin tüketilmesi yoluyla olmaktadır. Diğer önemli kaynaklar arasında kirli havanın solunması, iç mekan tozunun istenmeden yutulması, kozmetik ve diğer kişisel bakım ürünleri kullanılması olduğu bilinmektedir. İnsanlar kan nakli ve hemodiyaliz gibi tıbbi işlemler sırasında tıbbi cihazlardan yüksek dozlarda fitalat esterlerine maruz kalabilmektedir. Ayrıca, fitalatlar plasentayı geçebilmekte olup, anne sütünde bile bulunabilmektedir (Wang vd. 2018).

Gıda ambalajları, gıdaların tüketicilere güvenle ulaşmasını sağlayan gıda üretim sürecinin bir parçasıdır. Gıda ambalajı kullanılan ambalaj malzemesine, ambalaj malzemesindeki plastikleştiricinin türüne ve konsantrasyonuna, gıda özelliklerine, ambalajlama ve depolama sıcaklığına, ultraviyole ışığa maruz kalınmasına, ürün depolama süresi, sıcaklığı ve temas alanına bağlı olarak gıda ile etkileşime geçmektedir (Coltro vd. 2014).

Gerçekleştirilen çalışmada maruziyet hesabının yapılabilmesi amacıyla, depolamanın son ayında tespit edilen fitalat esterler verileri kullanılmıştır. Bu veriler doğrultusunda yaş aralıkları 2-5, 6-18, 19-64 ve 65 yaş üzeri kişilerin ortalama vücut ağırlıkları ve balık tüketim miktarları değerlendirilmiştir. TUIK verilerine göre yetişkin bireyler için kişi başı günlük balık tüketim miktarları 0.01479 kg olarak tespit edilmiştir. 2-5 yaş arası bireylerin ortalama vücut ağırlıkları 18.15 kg olup, diğer yaş gruplarından %60 daha az balık tükettikleri değerlendirilerek (Yu vd. 2014) günlük balık tüketim miktarları 0.0059 kg/gün olarak tespit edilmiştir. 6-18 yaş arası bireylerin

ortalama vücut ağırlıkları 42.02 kg ve günlük balık tüketim miktarları %20 daha az olarak değerlendirilerek, 0.0183kg/gün olduğu belirlenmiştir. 19-64 yaş arası bireylerin ortalama vücut ağırlıkları 73.71 kg ve günlük balık tüketim miktarları 0.01479 kg/gün, 65 yaş ve üzeri bireylerin ise ortalama vücut ağırlıkları 71.8 kg ve günlük balık tüketim miktarları 0.01479 olarak hesaplanmıştır (TBSA, 2014; TUIK 2016).

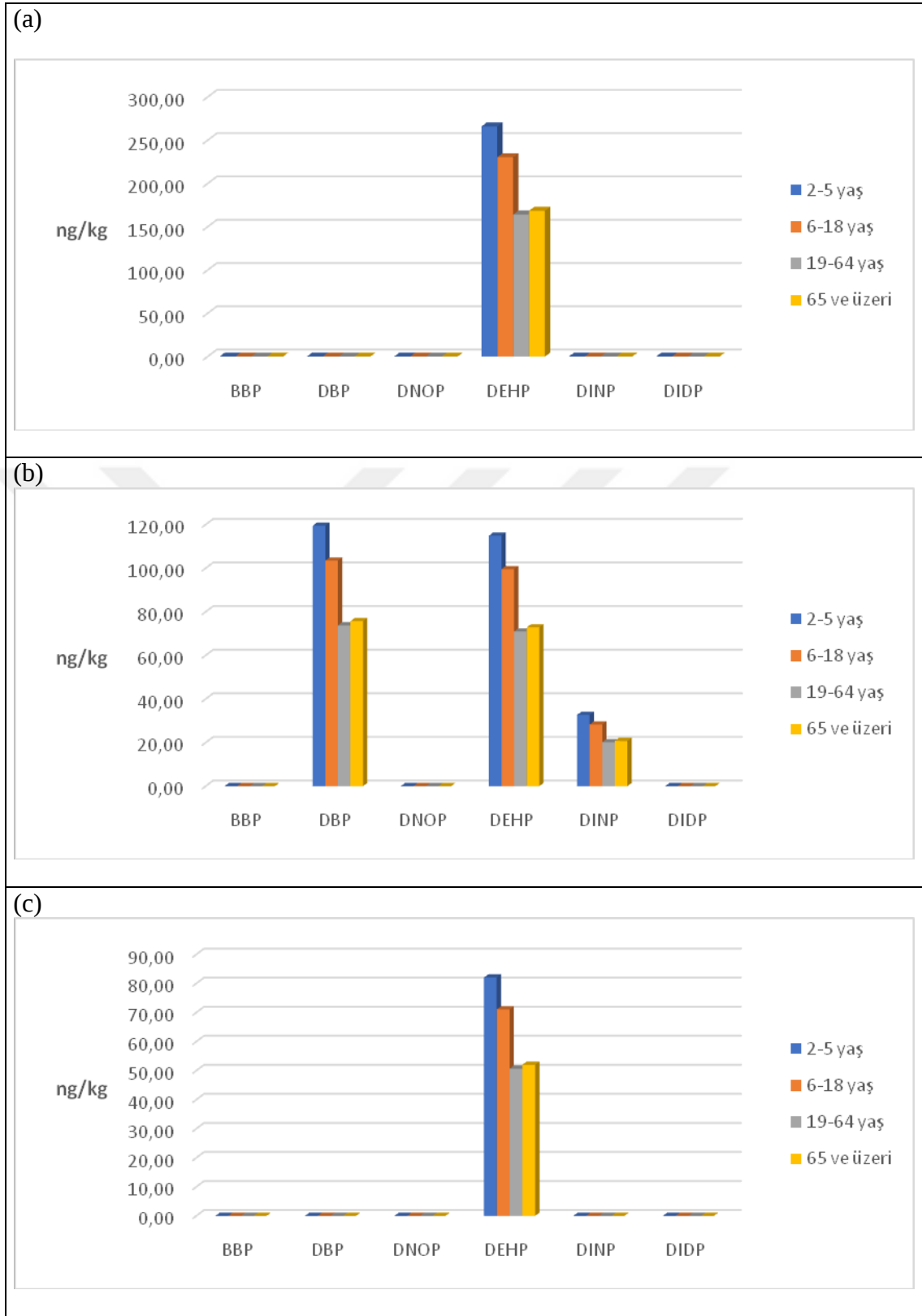
4.3.1. PP ambalajlı ürünler

Çalışmada incelenen PP ambalajlı su ürünlerinin, ftalat ester seviyeleri üzerinden yapılan maruz kalma bulguları Şekil 4.4'te sunulmuştur. torik lakerda ürünlerinde depolama süresi boyunca ftalat esterlerinden yalnızca DEHP tespit edilerek bu bileşiğin vücuda alımı ile ortaya çıkan maruz kalma hesabı neticesinde 2-5 yaş arası kişilerde 266.01 ng/kg, 6-18 yaş arasındaki kişilerde 230.38 ng/kg, 19-64 yaş arası kişilerde 164.18 ng/kg, 65 yaş ve üzeri kişilerde 168.56 ng/kg olarak hesaplanmıştır.

Marine hamsi örneklerinde DBP, DEHP, DINP ftalat esterlerine rastlanmış ve bu değerler neticesinde yapılan maruz kalma hesabına göre, DBP açısından 2-5 yaş arası kişilerin 119.44 ng/kg ile en yüksek değerlere sahip oldukları ve 19-64 yaş arası kişilerin 73.72 ng/kg ile en düşük değerlere sahip oldukları gözlemlenirken, DEHP için 2-5 yaş arası kişilerin 114.91 ng/kg ile en yüksek değerlere sahip oldukları belirlenmiştir. 19-64 yaş arası kişilerin 70.92 ng/kg ile en düşük değerlere sahiptir. DINP içinse 2-5 yaş arası kişilerin 32.67 ng/kg ile en yüksek ve 19-64 yaş arası kişilerin 20.16 ng/kg ile en düşük sonuçlara sahip oldukları belirlenmiştir. Marinat su ürünlerinde pH düzeyinin ftalat esterleri migrasyonuna imkan sağlaması, maruz kalma miktarlarını da arttırmıştır.

İncelenen PP ambalajlı ürünlerde, zeytinyağlı somon örneklerinde DEHP ftalat esterine rastlanmış ve 19-64 yaş arası kişilerde maruz kalma düzeyi 50.64 ng/kg belirlenmiştir. İncelenen tüm ürünler içerisinde miktar olarak maruz kalma düzeyi en yüksek torik lakerda olarak tespit edilmiştir.

Yang vd. (2018)'de Çin'de belirli aralıklarla gıda tüketimine bağlı olarak ftalat esterlerinin maruziyetinin popülasyon üzerinde etkisini inceleyen bir araştırmaya göre; 0.00 ile 6.38 µg/kg vücut ağırlığı (63kg yetişkin birey)/gün bir kişinin aldığı ftalat esterler miktar olarak tespit edilmiştir. İncelenen 192 gıda ürününden bakliyat, sebze, tahıl ve et ürünlerini kapsayan çalışma içerisinde düzenli tüketim neticesinde günlük maruz kalımı DBP 5.62 µg/kg, DEHP 6.03 µg/kg, BBP 0.44 µg/kg, DMP 1.61 µg/kg, DEP 0.14 µg/kg, DIBP 3.30 µg/kg olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. PP ambalajlı ürünlerde ftalat esterlere maruz kalınması; (a) torik lakerda, (b) marine hamsi ve (c) zeytinyağlı somon

4.3.2. PVC ambalajlı ürünler

PVC ambalajlı ürünler olan marine fûme uskumru (a), marine dereotlu karides (b) ve marine su ürünleri salatasına (c) ait maruz kalma sonuçları Şekil 4.5’de sunulmuştur. PP ambalajlı ürünlere kıyasla daha düşük maruz kalma seviyeleri tespit edilse de, PVC ambalajlı gıdalarda ürün bazında fitalat ester çeşitliliği artış göstermiştir.

Marine fûme uskumru örneklerinde DEHP, DINP fitalat esterlerine rastlanmış ve DEHP için 2-5 yaş arası kişilerin 124.48 ng/kg ile en yüksek maruz kalma düzeyine sahip oldukları görülürken, 19-64 yaş arası kişilerin 76.83 ng/kg seviyesinde kaldığı belirlenmiştir. DINP içinse 2-5 yaş arası kişilerin 117.92 ng/kg ile en yüksek değere sahip oldukları hesaplanmıştır. Diğer fitalat esterleri ise tespit edilememiştir.

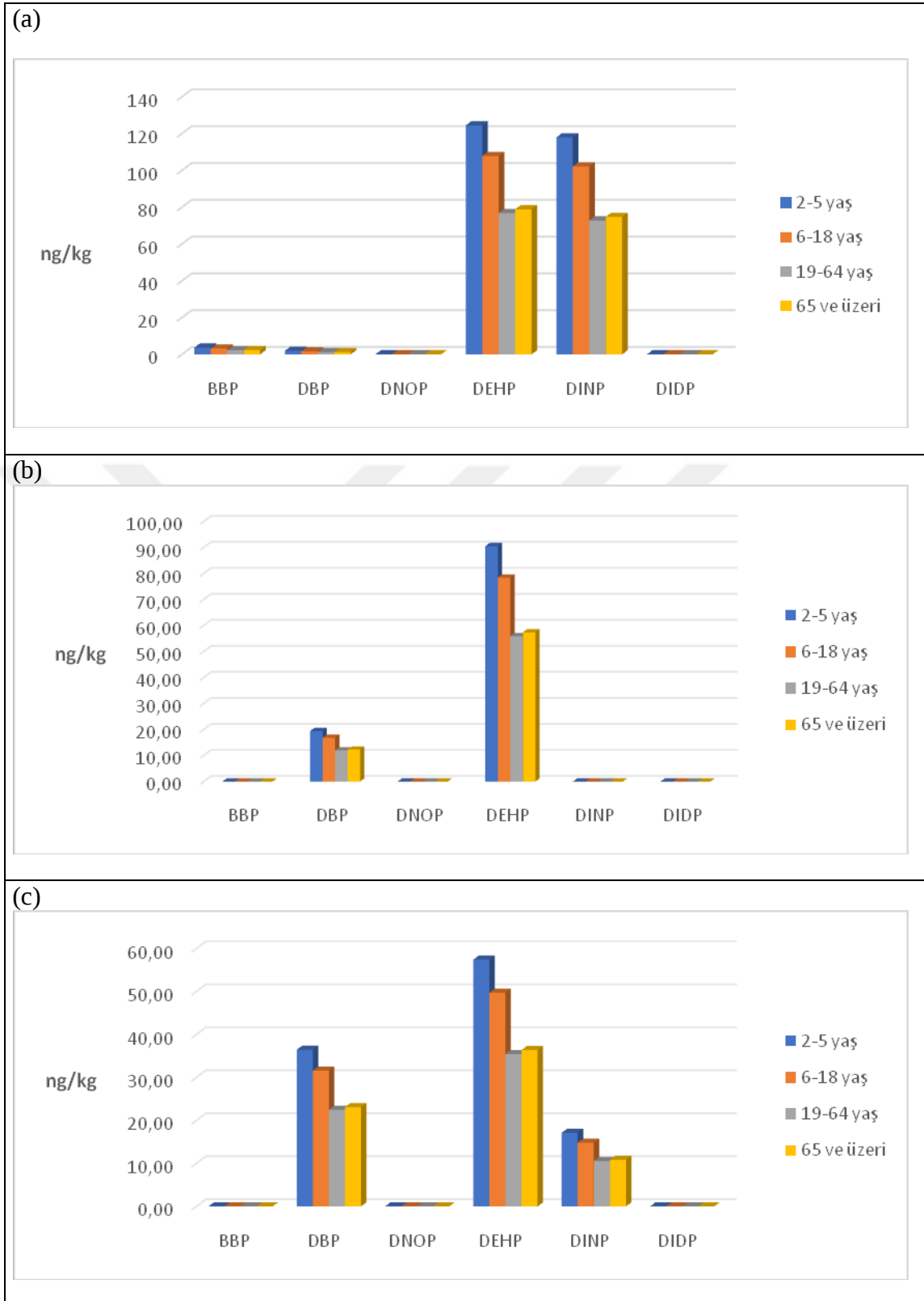
Araştırmada gözlemlenen marine dereotlu karides örneklerinde DEHP’e ilaveten DBP de belirlenmiştir. DBP fitalat esterine maruz kalma düzeyi tüm yaş grupları için 11.98 ile 19.41 ng/kg değerleri arasında hesaplanmıştır. DEHP ise 2-5 yaş arası kişilerde 90.52 ng/kg ile en yüksek değerlerde bulunmuştur.

DBP, DEHP ve DINP fitalat esterinin üçünün birden tespit edildiği PVC ambalajlı ürün marine su ürünleri salatası olmuştur. Yine DEHP’e maruz kalınma düzeyi en yüksek seviyelerde belirlenmiş, DBP ve DINP tarafından takip edilmiştir. Oransal olarak çocuklarda maruz kalma miktarı daha fazla hesaplanmıştır.

New York eyaletinde 72 ayrı gıda örneği incelenerek fitalat ester içerikleri ve çocuk ve yetişkinler için maruz kalma hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada balık grubu incelendiği zaman günlük maruz kalma miktarı en yüksek değerler DEHP 0.009 (µg/kg/gün), daha sonra DBP 0.003 (µg/kg/gün) olarak hesaplanmıştır (Schechter vd. 2013).

Heinemeyer vd. (2013) 37 farklı gıda çeşidi ile gerçekleştirdikleri çalışmada 14-80 yaş aralığında bulunan 15.371 kişinin ortalama günlük DEHP’e maruz kalım miktarının 9.3 µg/kg vucüt ağırlığı/gün tespit etmişlerdir. 31 farklı balık ve su ürünleri tüketen 12.073 kişi üzerinde yapılan araştırmaya göre yaklaşık olarak 30 adet balık ve su ürünü limit değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmamızda ambalaj materyallerinin hiçbirinde ne depolama süresince fitalat ester miktarı ne de depolama süresi sonunda alınan verilere dayanılarak hesaplanan maruz kalma değerleri izin verilen yasal sınırlara ulaşmamıştır.



Şekil 4.5. PVC ambalajlı ürünlerde ftalat esterlere maruz kalınması; (a) marine fume uskumru, (b) marine dereotlu karides ve (c) marine su ürünleri salatası

4.3.3. Konserve ambalajlı ürünler

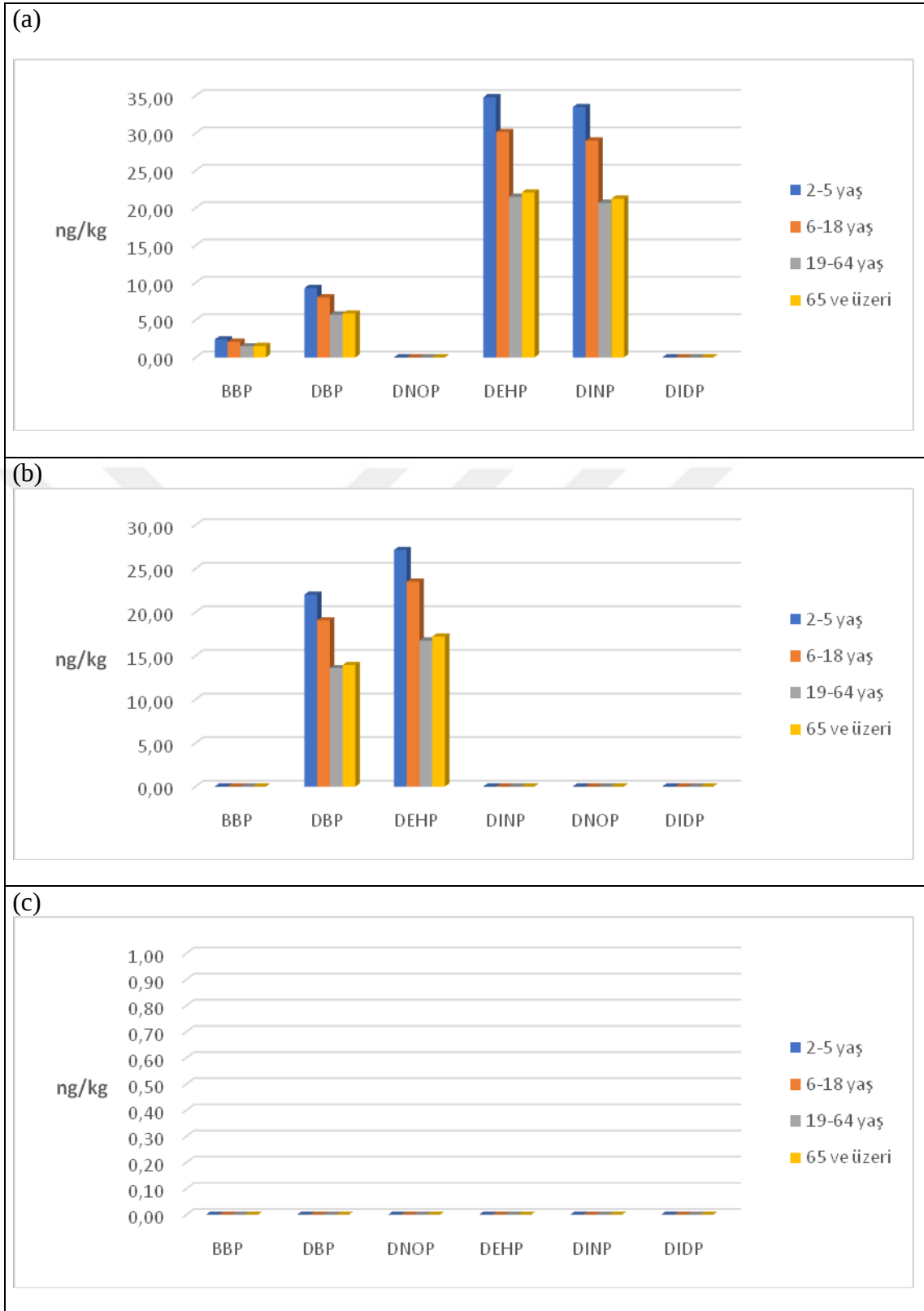
Metal konserve kutularında bulunan ançüez fileto (a), sardalya konservesi (b) ve soslu hamsi (c) örneklerine ait maruz kalma sonuçları Şekil 4.6.'da sunulmuştur.

Ançüez fileto tüketimi ile BBP'ye maruz kalma miktarı 2-5 yaş arası bireylerde 2.39 ng/kg ile en yüksek değere sahip olup, en düşük değere ise 1.48 ng/kg ile 19-64 yaş aralığı olduğu gözlemlenmiştir. DBP fitalat esterine maruz kalma düzeyi 9.26 ng/kg ile 5.72 ng/kg arasında bulunmuştur. DEHP yine en yüksek maruz kalınma değerine sahip olup, 2.5 yaş arasındaki bireyler için 34.80 ng/kg değeri hesaplanmıştır. DINP 19-64 yaş arasındaki bireylerde 20,67 ng/kg olarak belirlenmiştir.

Konserve ambalaj içerisinde bulunana sardalya konservesi örneklerinde DBP ve DEHP fitalat esterlerine rastlanmış ve bu değerler neticesinde yapılan maruz kalma hesabına göre, DEHP için 2-5 yaş arası kişilerin 27.12 ng/kg ile en yüksek değerlere sahip oldukları görülürken, DBP için 19-64 yaş arasındaki kişilerin 13.58 ng/kg ile en düşük değer olduğu hesaplanmıştır. Çalışmada gözlemlenen, soslu hamsi örneklerinde hiçbir fitalat esterine rastlanmamıştır.

Bradley vd. (2013)'de Birleşik Krallık'ta 17 farklı farklı gıda ürününü üzerinde yaptıkları çalışmaya göre en yüksek fitalat ester DEHP değerini 789 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Bulunan bu değerlerin Birleşik Krallık Gıda Toksikite ve Kimyasal, Tüketici Ürünleri ve Kimyasal Komitesi tarafından bu miktarın alımının tek başına risk oluşturmadığı vurgulanmıştır. Bu çalışmaya göre maruz kalma miktarı DBP 0.3, DEHP 4.0, BBP 0.5, DEP 0.3, DIBP 0.9 µg/kg vücut ağırlığı/gün olarak tespit edilmiştir.

Farklı gıdalarla yapılan fitalat migrasyonu ile ilgili diğer çalışmalarda olduğu gibi, çalışmamızda da en yüksek maruz kalınan fitalat esterlerin DEHP ve bunu takiben de DBP, BBP olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Teneke konserve ambalajlı ürünlerde ftalat esterlere maruz kalınması; (a) ançüez fileto, (b) sardalya konservesi ve (c) soslu hamsi

4.3.4. Cam konserve su ürünleri

İçeriği ton balığı, zeytin yağı ve tuzdan oluşan cam konserve ambalajdaki ton balığı fileto ürününde fitalat esterlerinin hiğbirisinin tespti edilmemesi nedeniyle maruz kalma hesabı yapılmamıştır.



5. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmanın birinci kısmı en yaygın tüketilen taze balıklarda fitalat ester varlığının incelenmesi olmuştur. Çok sayıda fitalat esteri var olmasına rağmen, yasal kuruluşlar tarafından gıdalarda bulunması sınırlandırılan fitalat esterlerinin (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP) analizine yer verilmiştir. Farklı derinliklerden avlanan demersal (hani balığı, dil balığı, iskorpit, kupes), pelajik (istavrit, uskumru, hamsi) ve bentopelajik (mercan, mezgit, melanur) balıklarda plastik kirliliğinin olabileceği ve yaşama bölgelerinin farklılıklarından dolayı bu durumun balık etine de yansıtacağı ön görülmüştür. Ancak incelenen hiçbir balıkta fitalat esterler tespit edilebilir seviyede belirlenmemiştir. Fitalat esterler açısından taze balık tüketiminin, şu an için, güvenli olduğu söylenebilmektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise işlenmiş su ürünlerinin en yaygın olarak paketlenildiği PP, PVC, teneke kutu ve cam ambalaj materyalleri içerisindeki ürünler incelemeye alınmış ve depolanmaları süresince gıda içerisine fitalat esterleri göçü takip edilmiştir. PP ambalajlı ürünler olan torik lakerda, marine hamsi ve zeytinyağlı somonda ilk andan itibaren DEHP varlığı göze çarpmakta olup, depolama ile birlikte önemli ($p<0.01$) artış göstermiştir. Yağlı bir ürün olan torik lakerdanın depolamanın son ayında en yüksek DEHP değerine ulaştığı tespit edilmiştir. pH seviyesi düşük olup, fitalat ester çözünürlüğüne imkan sağlayabilecek bir ürün olan marine hamsi örneğinde DEHP'e ilave olarak son aylarda DBP ve DINP de belirlenmiştir. PP ambalajlı ürünlerden en az fitalat ester içeriğine sahip ürün zeytinyağlı somon olmuştur. Yağlı bir ürün olmasına rağmen numunenin alındığı anda raf ömrünün tamamlanmasına uzun bir süre olması fitalat ester göçünün henüz düşük düzeylerde olmasına sebep olmuştur.

Marine füme uskumru çiroz, marine dereotlu karides ve marine su ürünleri salatası PVC ambalajlar içerisinde satışa sunulan su ürünleridir. DNOP haricinde incelemeye alınan tüm fitalat esterleri PVC ambalajlı ürünlerde belirlenmiştir. En yüksek fitalat ester içeriği olan ürün marine füme uskumru çiroz olarak tespit edilmiştir. Marine füme uskumru çiroz da DEHP depolamanın ilk ayında 8.96 ppb iken önemli düzeyde ($p<0.01$) artış göstermiş ve 4. ayın sonunda 382.94 ppb değerine ulaşmıştır. Diğer PVC ambalajlı ürünlerde de tespit edilen fitalat esterlerin depolama süresince değişimi istatistiksel olarak önemli ($p<0.01$) bulunmuştur.

Fitalat esterlerinin gıda içerisine nüfuz etmesi açısından teneke kutu konserveler en az rolü oynayan ambalaj materyali olmuştur. Soslu hamsi örneğinde fitalat esterlerine rastlanmazken, ançüez fileto konservesi ve sardalya konservesinde DONP ve DIDP belirlenememiştir. DEHP her iki üründe de tespit edilmiş ve depolama süresince önemli ($p<0.01$) düzeyde artmıştır. Sardalya konservesinde analizin son ayında DBP ve DEHP içeriği hızlı bir yükselme göstererek, sırasıyla 71.31 ± 5.24 ppb ve 89.27 ± 8.26 ppb değerlerine ulaşmıştır.

Doğal bir ambalaj malzemesi olan camda fitalat ester olmaması nedeniyle herhangi bir göçün yaşanmayacağı düşünülmüş ve kontrol grubu olarak cam kavanoz ton fileto konservesi incelenmiştir. Beklendiği gibi ürün içerisinde hiçbir fitalat esteri belirlenmemiştir.

Son aşamada tüketicilerin su ürünleri tüketimi ile fitalat esterlere maruz kalması durumu incelenmiştir. Maruz kalma hesaplamaları fitalat esterleri içeriği ve yaş grupları ile direkt orantılı olarak değişim göstermiştir. En hassas grubun çocuklar olduğu, en az maruziyetin ise 19-64 yaş aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir. PP ambalajlı ürünlerin özellikle DEHP fitalat esterine maruz kalınmasında rol oynadığı anlaşılmaktadır. En yüksek maruziyet oranı yağlı bir ürün olan torik lakerdada tespit edilmiştir. PVC ambalajlı ürünlerde en yüksek maruz kalma oranı sırasıyla DEHP, DINP ve DBP olarak belirlenmiştir. Marine füme uskumru örneklerinde DEHP maruziyet miktarı yaş gruplarına göre 76.83 ile 124.48 ng/kg olarak belirlenmiştir. En az maruz kalma bulguları teneke konserve ambalajlı ürünlerde elde edilmiştir. Soslu hamsi örneğinde fitalat esteri belirlenmezken, DEHP miktarı ançüez fileto ve sardalya konservesinde 2-5 yaş grubunda dahi 35 ng/kg seviyesine ulaşmamıştır. En yüksek maruz kalınan fitalat esterinin DEHP ve takiben DBP, BBP olduğu belirlenmiştir. Üzerinde çalışılan ambalaj materyallerin; PVC, PP ve teneke konserve hepsinin fitalat esterlerinin migrasyonunda rol oynadığı ortaya konulmuştur.

Depolama süresi ile birlikte ambalaj materyali ile temas artmış, yağ ve sos içerisinde fitalat esterlerinin çözünürlüğü ilerlemiş ve ambalaj materyaline bağlı olarak gıda içerisine kimyasal göçü yaşanmıştır. PP ambalajların özellikle DEHP göçü açısından etkin olduğu, PVC ambalajların ise fitalat ester çeşitliliği açısından rol oynadığı belirlenmiştir. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA)'ya göre 60 kg'lık bir birey için fitalat esterlerin günlük alım toleransı DEHP için 3mg/kg, DBP için 0.6 mg/kg, BBP için 30 mg/kg, DINP için 9 mg/kg olarak belirlemiştir. İncelemeye alınan hiçbir üründe izin verilen yasal limitlerin aşılmadığı görülmektedir.

Bilindiği gibi fitalat esterlerine maruz kalınmasında gıda tüketiminin yanı sıra birçok faktör bulunmaktadır. Fitalat esterlerin maruziyetini azaltmak amacıyla;

- Fitalat esterlerin oluşturabileceği sağlık riskleri konusunda bilinçlenme sağlanmalı,
- Çocuklar, yaşlılar ve hamileler gibi hassas bireylerin diyetle ve diyet dışı maruz kalma yollarını ve maruziyet miktarı tespit edilmeli,
- Yasal sınırların belirlenmesi ve uygulanırılığı denetlenmeli,
- Plastikleştirici ajan olarak alternatif ürünler aranmalıdır,
- Gıdaların ambalajlanmasında cam ambalaj ürünlerinin kullanılması artırılmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Abb, M., Heinrich, T., Sorkau, E., Lorenz, W. 2009. Phthalate in house dust. *Environ Int* ;35(6):965-70.
- Alves, A., Covaci, A., & Voorspoels, S. 2016. Are nails a valuable non-invasive alternative for estimating human exposure to phthalate esters? *Environmental Research*, 151, 184-194.
- Anonim 2008. Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemeler Tebliğinde Değişiklik Yapılması Hakkında Tebliğ. Tebliğ No: 2008/7.
- Anonim 2014. Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik. Resmi Gazete 21.11.2014/ 29182.
- Bradley, E. L., Burden, R. A., Bentayeb, K., Driffield, M., Harmer, N., Mortimer, D. N., Speck, D. R., Ticha, J., & Castle, L. 2013. Exposure to phthalic acid, phthalate diesters and phthalate monoesters from foodstuffs: UK total diet study results. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(4), 735-742.
- Cao, X. L. 2008. Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1178(1-2), 231-238.
- Cariou, R., Larvor, F., Monteau, F., Marchand, P., Bichon, E., Dervilly-Pinel, G., ... & Le Bizec, B. 2016. Measurement of phthalates diesters in food using gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 196, 211-219.
- CEH, 2018. Chemical Economics Handbook. Plasticizers. Accessible at. <https://ihsmarkit.com/products/plasticizers-chemical-economics-handbook.html>.
- Cheng, Z., Nie, X. P., Wang, H. S., & Wong, M. H. 2013. Risk assessments of human exposure to bioaccessible phthalate esters through market fish consumption. *Environment International*, 57, 75-80.
- Colón, I., Caro, D., Bourdony, C. J., & Rosario, O. 2000. Identification of phthalate esters in the serum of young Puerto Rican girls with premature breast development. *Environmental Health Perspectives*, 108(9), 895-900.
- Coltro, L., Pitta, J. B., da Costa, P. A., Perez, M. Â. F., de Araújo, V. A., & Rodrigues, R. 2014. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: a comparative study. *Food Control*, 44, 118-129.
- DiGangi, J., & Norin, H. 2002. *Pretty nasty: Phthalates in European cosmetic products*.
- Durmaz, E., & Özmert, E. N. 2010. Fitalatlar ve çocuk sağlığı. *Cocuk Sagligi ve Hastaliklari Dergisi*, 53(4).

- Duty, S. M., Singh, N. P., Silva, M. J., Barr, D. B., Brock, J. W., Ryan, L., ... & Hauser, R. (2003). The relationship between environmental exposures to phthalates and DNA damage in human sperm using the neutral comet assay. *Environmental Health Perspectives*, 111(9), 1164-1169.
- EFSA (2005). Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the Commission related to bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) for use in food contact materials. 243, pp.1–20.
- Ema, M. 2002. Antiandrogenic effects of dibutyl phthalate and its metabolite, monobutyl phthalate, in rats. *Congenital Anomalies*, 42(4), 297-308.
- Fang, H., Wang, J., & Lynch, R. A. 2017. Migration of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-butylphthalate (DBP) from polypropylene food containers. *Food Control*, 73, 1298-1302.
- Fankhauser-Noti, A., & Grob, K. 2006a. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: Amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation. *Trends in Food Science & Technology*, 17(3), 105-112.
- Fankhauser-Noti, A., Biedermann-Brem, S., & Grob, K. 2006b. PVC plasticizers/additives migrating from the gaskets of metal closures into oily food: Swiss market survey June 2005. *European Food Research and Technology*, 223(4), 447-453.
- Feng, Y. L., Zhu, J., & Sensenstein, R. 2005. Development of a headspace solid-phase microextraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cow milk. *Analytica Chimica Acta*, 538(1-2), 41-48.
- Fierens, T., Vanermen, G., Van Holderbeke, M., De Henauw, S. & Sioen, I. 2012a. Effect of cooking at home on the levels of eight phthalates in foods. *Food and Chemical Toxicology*, 50, 4428-4435.
- Fierens, T., Servaes, K., Ven Holderbeke, M., Geerts, L., De Henauw, S., Sioen, I. & Vanermen, G. 2012b. Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market. *Food and Chemical Toxicology*, 50, 2575-2583.
- Fourgous, C., Chevreuil, M., Alliot, F., Amilhat, E., Faliex, E., Paris-Palacios, S., ... and Goutte, A. 2016. Phthalate metabolites in the European eel (*Anguilla anguilla*) from Mediterranean coastal lagoons. *Science of the Total Environment*, 569, 1053-1059.
- Gao, D., Li, Z., Wang, H., Liang, H. 2018. An overview of phthalate acid ester pollution in China over the last decade: Environmental occurrence and human exposure. *Science of the Total Environment* 645 (2018) 1400-1409.

- Gökmenoğlu G., Bayındırlı A., Bayındırlı L., 1995. Gıda Maddeleri İle Plastik Ambalajların Etkileşimi, Gıda Mühendisliği Bölümü ODTÜ, 20(6):383-386
- Green, R., Hauser, R., Calafat, A. M., Weuve, J., Schettler, T., Ringer, S., ... & Hu, H. 2005. Use of di (2-ethylhexyl) phthalate-containing medical products and urinary levels of mono (2-ethylhexyl) phthalate in neonatal intensive care unit infants. *Environmental Health Perspectives*, 113(9), 1222-1225.
- Guo, Y., Zhang, Z., Liu, L., Li, Y., Ren, N., & Kannan, K. 2012. Occurrence and profiles of phthalates in foodstuffs from China and their implications for human exposure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(27), 6913-6919.
- Güler, Ç., ve Çobanoğlu, Z. 1997. Pestisitler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52. Ankara. Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü.
- Güven, K. C., ve Coban, B. 2013. Phthalate pollution in fish *Sarda sarda*, *Engraulis encrasicolus*, *Mullus surmuletus*, *Merlangius merlangus* and shrimp *Parapenaeus longirostris*. *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, 19(2), 185-189.
- Halden, R. U. 2010. Plastics and health risks. *Annual review of public health*, 31, 179-194.
- Heinemeyer, G., Sommerfeld, C., Springer, A., Heiland, A., Lindtner, O., Greiner, M., Heuer, T., Krems, C., Conrad, A. 2013. Estimation of dietary intake of bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) by consumption of food in the German population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216(4), 472-480.
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., Angerer, J. 2007. Phthalates: toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 210(5), 623-634.
- Houlihan, J., Brody, C., Schwan, B., Not too pretty; Phthalates, beauty products & the PDA, Environmental Working Group, USA 2002, http://www.ewg.org/reports_content/nottoopretty/nottoopretty_final.pdf.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), 2000. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Industrial Chemicals, vol. 77. World Health Organization, Lyon.
- Jarošová, A. 2006. Phthalic acid esters (PAEs) in the food chain. *Czech J. Food Sci*, 24, 223-231.
- Kamrin, M. A. 2009. Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 12(2), 157-174.
- Kappenstein, O., Vieth, B., Luch, A., & Pfaff, K. 2012. Toxicologically relevant phthalates in food. In *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (pp. 87-106). Springer, Basel.

- Kimber, I., and Dearman, R. J. 2010. An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses. *Toxicology*, 271(3), 73-82.
- Koch, H. M., Preuss, R., & Angerer, J. D. 2006. Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP): human metabolism and internal exposure—an update and latest results 1. *International Journal of Andrology*, 29(1), 155-165.
- Latini, G. 2005. Monitoring phthalate exposure in humans. *Clinica Chimica Acta*, 361(1-2), 20-29.
- Lovekamp-Swan, T., & Davis, B. J. 2003. Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system. *Environmental Health Perspectives*, 111(2), 139-145.
- Lyche, J. L., Gutleb, A. C., Bergman, Å., Eriksen, G. S., Murk, A. J., Ropstad, E., Saunders, M., Skaare, J. U. 2009. Reproductive and developmental toxicity of phthalates. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 12(4), 225-249.
- Fouad, M. M. K., El Sayed, A. M., & Mahdy, A. N. 1999. Migration of DINP and DOP plasticisers from PVC sheets into food. *Environmental Management and Health*, 10(5), 297-302.
- Marcilla, A., Garcia, S., & Garcia-Quesada, J. C. 2004. Study of the migration of PVC plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 457-463.
- Mariana, M., Feiteiro, J., Verde, I., & Cairrao, E. 2016. The effects of phthalates in the cardiovascular and reproductive systems: A review. *Environment International*, 94, 758-776.
- Meeker, J. D., Sathyanarayana, S., & Swan, S. H. 2009. Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2097-2113.
- Nakajima, T., Hopf, N. B., & Schulte, P. A. 2000. Di(2- ethylhexyl) phthalate (DEHP) İnternet Adresi: <https://monographs.iarc.fr/ENG/Publications/techrep42/TR42-18.pdf>, 08.03.2017
- Navarro, R., Perez Perrino, M., Gomez Tardajos, M., & Reinecke, H. 2010. Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: plasticization with suppressed migration. *Macromolecules*, 43(5), 2377-2381.
- PAGEV, 2018a. Plastics the Facts 2018. European Association of Plastics Manufacturer [shhttps://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf) [Son erişim tarihi: 04.04.2019].
- PAGEV, 2018b. Türkiye plastik sektörü izleme raporu. PAGEV Raporu No: 2018/6 , İstanbul.

- Paluselli, A., Aminot, Y., Galgani, F., Net, S., & Sempere, R. 2018. Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in the northwestern Mediterranean Sea and the Rhone River. *Progress in Oceanography*, 163, 221-231.
- Petersen, J. H., & Breindahl, T. 2000. Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae. *Food Additives & Contaminants*, 17(2), 133-141.
- Praveena, S. M., Teh, S. W., Rajendran, R. K., Kannan, N., Lin, C. C., Abdullah, R., & Kumar, S. 2018. Recent updates on phthalate exposure and human health: a special focus on liver toxicity and stem cell regeneration. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(12), 11333-11342.
- Santana, J., Giraudi, C., Marengo, E., Robotti, E., Pires, S., Nunes, I., & Gaspar, E. M. 2014. Preliminary toxicological assessment of phthalate esters from drinking water consumed in Portugal. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(2), 1380-1390.
- Schechter, A., Lorber, M., Guo, Y., Wu, Q., Yun, S. H., Kannan, K., ... & Colacino, J. A. 2013. Phthalate concentrations and dietary exposure from food purchased in New York State. *Environmental Health Perspectives*, 121(4), 473-479.
- Schettler, T. E. D. 2006. Human exposure to phthalates via consumer products. *International Journal of Andrology*, 29(1), 134-139.
- Sharman, M., Read, W. A., Castle, L., & Gilbert, J. 1994. Levels of di-(2-ethylhexyl) phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food Additives & Contaminants*, 11(3), 375-385.
- Swan, S. H. 2008. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans. *Environmental Research*, 108(2), 177-184.
- TBSA, 2014. Nutrition and Health Research of Turkey. The report of evaluation of nutritional status and habits. Republic of Turkey Ministry of Health. General Directorate of Health Research. 1-574.
- TUİK, 2016. Su Ürünleri istatistikleri. www.tuik.gov.tr [Son erişim tarihi: 01.04.2019].
- Wang, W., Leung, A. O. W., Chu, L. H., & Wong, M. H. 2018. Phthalates contamination in China: Status, trends and human exposure-with an emphasis on oral intake. *Environmental pollution*, 238, 771-782.
- Wittassek, M., & Angerer, J. 2008. Phthalates: metabolism and exposure. *International Journal of Andrology*, 31(2), 131-138.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 2007. Meeting, *World Health Organization, & International Agency for Research on Cancer. Human Papillomaviruses*. World Health Organization.

- Wormuth, M., Scheringer, M., Vollenweider, M., & Hungerbühler, K. 2006. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans?. *Risk Analysis*, 26(3), 803-824.
- Yang, X., Chen, D., Lv, B., Miao, H., Wu, Y., & Zhao, Y. 2018. Dietary exposure of the Chinese population to phthalate esters by a Total Diet Study. *Food Control*, 89, 314-321.
- Yerlikaya, P. 2017. Fitalat esterleri ve su ürünleri tüketimindeki yeri. *Journal of Food and Health Science*, 3(2), 59-66.
- Yu, Y., Wang, X., Yang, D., Lei, B., Zhang, X., & Zhang, X. 2014. Evaluation of human health risks posed by carcinogenic and non-carcinogenic multiple contaminants associated with consumption of fish from Taihu Lake, China. *Food and Chemical Toxicology*, 69, 86-93.

ÖZGEÇMİŞ

Ali Can ALP

canalalp@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2015-2019	Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2010-2015	Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Mühendisliği Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Stajyer 2012	DERSU Su Ürünleri İşleme Tesisi
--------------	---------------------------------

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- 1- TOPUZ, O.K., YERLİKAYA P., YATMAZ H. A., KAYA A., ALP A. C., KILIÇ M. Comparison of essential trace element profiles of rainbow trout fish (*Oncorhynchus mykiss*) meat and egg. Scientific Papers. Series D. Animal Science. Vol. LX, 2017.
- 2- TOPUZ, O.K., YERLİKAYA P., YATMAZ H. A., KAYA A., ALP A. C. Polyunsaturated fatty acid (PUFA) contents of meat and egg of rainbow trout fish (*Oncorhynchus mykiss*). Scientific Papers. Series D. Animal Science. Vol. LX, 2017.
- 3- TOPUZ, O. K., KAYA, A., ALP, A. C. 2016. Effect of extraction variables on the Omega-3 eicosapentaenoic acid (EPA) content of (*Nannochloropsis oculata*) microalga oil. *Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies*, 20: 172-177.
- 4- TOPUZ, O. K., KAYA, A., ALP, A. C. 2016. Algal oil: a novel source of omega-3 fatty acids for human nutrition. *Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies*, 20: 178-183.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- YERLIKAYA, P., TOKAY, F.G., SAK T., ALP A.C., TOPUZ, O.K. 2019. Oxidative Status of Commonly Consumed Fish Species. 4 th International Mediterranean, Science and Engineering Congress (IMSEC 2019) 25-27 April 2019, Alanya/Turkey 148p.
- 2- ETLİ, B.N., KAYA, A., ALP, A.C., TOPUZ, O.K. 2018. Marine origin bioactive compounds: Health benefits & applications in food industry. IX International scientific agriculture symposium 'Agrosym 2018', Jahorina, October 04-07, 2018.
- 3- ALP, A.C., YERLIKAYA, P. 2018. Migration of phthalate esters to seafood in PVC containers. XIIIth International Conference of Food Physicists, 23-25 October 2018, Antalya-Turkey. 127p
- 4- ALP, A.C., YERLIKAYA, P. 2018. Phthalate Esters in Fish Species from the Gulf of Antalya. International Conference on Raw Materials to Processed Foods (RPFOODS 2018). 11-13 April 2018, Antalya/Turkey. 157p.
- 5- TOPUZ, O.K., YERLIKAYA P., YATMAZ H. A., KAYA A., ALP A. C. 2017. Essential trace elements losses of steam cooked rainbow trout fish (*Oncorhynchus mykiss*) meat. Northeast agriculture and biological engineering conference 2017, July 30- August 2, 2017 Groton, CT. 17-034
- 6- TOPUZ, O.K., YATMAZ H. A., KAYA A., ALP A. C., ÖZVAROL Y. 2017. Liposoluble vitamin profiles (A, D3, E) in meat and egg of farmed rainbow trout fish (*Oncorhynchus mykiss*). Northeast agriculture and biological engineering conference 2017, July 30- August 2, 2017 Groton, CT. 17-035
- 7- TOPUZ, O.K., YERLIKAYA P., YATMAZ H. A., KAYA A., ALP A. C. 2017. Omega-3 fatty acid profiles of main fish species farmed in Europe: Salmon (*Salmo salar*) and Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Northeast agriculture and biological engineering conference 2017, July 30- August 2, 2017 Groton, CT. 17-036
- 8- TOKAY, F.G., YERLIKAYA, P., ALP, A.C. 2017. Su ürünleri tüketimi kaynaklı riskler. ICAE (International Congress of Agriculture and Environment) 2017, 16-18 November, Antalya, Turkey. 9p (oral presentation).
- 9- ALP, A.C., TOKAY, F.G., YERLIKAYA, P. 2017. Alabalık tüketiminde antibiyotik riski. ICAE (International Congress of Agriculture and Environment) 2017, 16-18 November, Antalya, Turkey. 15p.
- 10- TOPUZ, O.K., SAK T., KAYA, A., ALP, A. C. 2016. Development of algal oil supplement: Effect of fluidized bed drying of algal biomass on the lipid fraction and fatty acid composition of *Nannochloropsis oculata* oil. 47th WEFTA 2016, 12-14 October, 2016, Split, Croatia. C. 22.
- 11- TOPUZ, O.K., SAK T., KAYA, A., ALP, A. C. 2016. Development of novel food supplement: Effect of fluidized bed drying on the polyunsaturated fatty acids (PUFA) content of lipid fractions. 47th WEFTA 2016, 12-14 October, 2016, Split, Croatia. C. 23.

12-TOPUZ, O.K., KAYA A., ALP, A. C. Effects of biomass drying methods on the fatty acids content of microalgal oil derived from. International symposium on fisheries and aquatic science 2016, November 3-5 2016.

13- ALP, A.C., YERLIKAYA, P. 2016. Plastic packaging of seafood and use of phthalates. FABA 2016, Kemer- Antalya, TURKEY, 3-5 November 2016, 509p.

