

**KANATLI YEMLERİNDE
BENZO(a)PİREN
DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Necati ALTINDIŞ
Yüksek Lisans Tezi
Zootekni Anabilim Dalı**

**Danışman:
Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT
2010**

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KANATLI YEMLERİNDE BENZO(a) PİREN
DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Necati ALTINDIŞ

ZOOTEKNİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. CEMAL POLAT

TEKİRDAĞ-2010

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT danışmanlığında, Necati ALTINDIŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından Zootekni Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Murat TAŞAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. M.Levent ÖZDÜVEN

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 17.09.2010 tarih ve 34-13 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KANATLI YEMLERİNDE BENZO(a)PİREN DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Necati ALTINDIŞ

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Zootekni Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT

Bu çalışma, kanatlı yemlerinde bulunma olasılığı yüksek olan polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) bileşiklerinin en tehlikelisi ve göstergesi kabul edilen benzo(a)piren (BaP) bileşiğinin, yemlerde bulunup-bulunmama ve varsa, düzeyinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma materyali olarak çeşitli yem fabrikalarının piyasaya arz edilmeye hazır durumdaki yem örnekleri toplanmış, Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) tarafından yeterliliği onaylanarak akredite edilmiş olan İzmir İl Kontrol Laboratuvarı'nda analizleri yapılmıştır. Analizi yapılan 50 adet örneğin 19 adedinde, en düşüğü $0,43 \mu\text{g kg}^{-1}$, en yükseği $1,73 \mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyinde olmak üzere B(a)P kalıntısı tespit edilmiştir. Halen, sadece bitkisel yağlarda maksimum kalıntı düzeyi (MRL) $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak belirlenmiş olan, yemlerde ise herhangi bir sınır değeri belirlenmemiş olan bu kanserojen maddenin kalıntı düzeyinin, var olan bitkisel yağlara ait sınır değerleri aşmadığı görülmüştür. Ancak, özellikle bazı örneklerin kromatogramlarında çok net olarak görülebilen diğer PAH bileşiklerinin varlığı, yeni ve daha kapsamlı araştırma ihtiyacını ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: kanatlı yemleri, polisiklik aromatik hidrokarbon, benzo(a)piren
2010 , 34 Sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

THE INVESTIGATION OF BENZO(a)PYRENE B(a)P LEVELS IN POULTRY FEED

Necati ALTINDIŞ

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Animal Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Cemal POLAT

This study was conducted to determine the levels of benzo (a) pyrene (BaP) that is an indicator and the most dangerous compound of the group of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), in poultry feed. Feed samples taken from feed mills are used in this study. The samples were analyzed in Izmir Provincial Control Laboratory that was accredited by Turkish Accreditation Authority (TÜRKAK). 50 feed samples were analyzed during the study and B(a)P residues were detected in 19 of them between the range of $0.43 \mu\text{g kg}^{-1}$ and $1.73 \mu\text{g kg}^{-1}$. Currently, for only vegetable oils the maximum residue level (MRL) of B(a)P residues have been identified as a 2 mg kg^{-1} and not specified for feeds. The residue levels of samples have not been exceeding the MRL level of vegetable oils. The presence of other PAH compounds in some samples shown in chromatograms has revealed the need for new and more comprehensive survey.

Keywords: poultry feeds, polycyclic aromatic hydrocarbons, benzo (a) pyrene

2010, 34 Pages

KISALTMALAR DİZİNİ

B(a)P	: Benzo(a)piren
EPA	: Environmental Protection Agency (ABD Çevre Koruma Ajansı)
FLD	: Florasan Dedektör
GC/MS	: Gaz kromatografisi – Kütle spektrometresi
GC-MS/MS	: Gas Chromatography-Tandem Mass Chromatography
GPC	: Gel Permatation Chromatography
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HR/GCMS	: Yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi
MRL	: Maksimum kalıntı düzeyi
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
TÜRKAK	: Türk Akreditasyon Kurumu

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
KISALTMALAR DİZİNİ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGE DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM	11
3.1. Materyal	11
3.2. Yöntem	11
3.2.1. Örnek hazırlama	11
3.2.2. Kalibrasyon	11
3.2.3. İşlem	11
3.2.4. Verilerin elde edilmesi	12
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	13
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	15
6. KAYNAKLAR	17
EKLER	19
TEŞEKKÜR	24
ÖZGEÇMİŞ	25

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi cihazı (HPLC)	20
Şekil 2. 20 µg kg ⁻¹ (ppb) düzeyinde benzo(a)piren standardı kromatogramı	21
Şekil 3. EB1 kodlu numune kromatogramı	21
Şekil 4. EB7 kodlu numune kromatogramı	22
Şekil 5. EB10 kodlu numune kromatogramı	22
Şekil 6. EPB6 kodlu numune kromatogramı	23
Şekil 7. EPB7 kodlu numune kromatogramı	23
Şekil 8. EPS10 kodlu numune kromatogramı	24

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1. Besiye alınmış domuz ahırları verileri.....	5
Çizelge 2. Süt inekleri ahırları verileri.....	6
Çizelge 3. Toplam PAH kaynağı verileri.....	6
Çizelge 4. Demiryolu kenarındaki boş araziden alınan toprak örnekleri sonuçları.....	8
Çizelge 5. Demiryolu kenarındaki zeytinlikten alınan toprak örnekleri sonuçları.....	8
Çizelge 6. Demiryolu kenarındaki zeytinlikten elde edilen zeytinyağı örneklerinin sonuçları.....	9
Çizelge 7. Kırsal alan, sanayi bölgesi ve trafik tüneli PAH düzeyleri.....	10
Çizelge 8. Tez çalışmasında analiz edilen numunelerden elde edilen değerler.....	14

1. GİRİŞ

Güvenilir gıda, günümüzde en çok tartışılan ve en çok ihtiyaç duyduğumuz yaşamsal konumuz haline gelmiştir. Bir yandan artan dünya nüfusunun beslenme ihtiyacı, diğer yandan hızla kirlenen çevre ve ticaret anlayışı, soluduğumuz havanın, içtiğimiz suyun ve tükettiğimiz gıdanın, güvenilirlikten uzaklaşmasına neden olmuştur. En çok ürünü, en az maliyetle üretme mantığı temel amaç haline gelmiş, bu süreç doğanın hiçe sayılmasına giden bir anlayışa neden olmuştur.

Ancak, bu anlayış, öyle bir döngü ortaya çıkartmaktadır ki, üretimin en üst düzeye çıkarılması için yapılan çalışmalar, tüm insanların yaşamını tehdit eder boyuta gelmektedir. Gıda, insan yaşamının temelidir. Havasız, susuz ve gıdasız bir yaşam henüz bulunamadığına göre havanın, suyun ve gıdanın insan sağlığı için tehdit olmamasını sağlayacak, güvenli bir gıda üretim sürecine gereksinim vardır.

Bitkisel ürünler tek başına bir gıda olmalarının yanında, hayvansal üretimde de temel hammaddeyi oluşturmaktadır. Kanatlı beslemesinde de bitkisel hammaddeler enerji ve protein kaynağı olarak, önemli oranda kullanılmaktadır. Özellikle etlik piliç yetiştiriciliğinde, kısa sürede en yüksek kesim ağırlığına, en ucuz maliyetle ulaşma amaçlı üretim yapılmaktadır. Kanatlı yemlerinin üretimi sürecinde gerek bitkisel materyalden, gerek yeme katılan yağlardan ve gerekse mezbaha artıklarının kendisi ya da bunların yüksek ısılarda işlenmesi sırasında, zararlı PAH bileşikleri oluşabilir. Özellikle yemlere enerji düzeyini yükseltmek için katılacak yağların, en düşük maliyetli fakat zararlı bileşik içerebilecek olanlardan seçilebileceği göz önünde bulundurulmuştur. Bu bileşiklerin yağlardan yemlere, yemler yolu ile kanatlı bünyesine girmesi ve oradan insanlara geçmesi söz konusu olduğundan, yemlerde var olup-olmadığı ve varsa düzeyinin ne olduğunun araştırılması amacı ile bu çalışmaya başlanmıştır.

PAH'lar, karbon ve hidrojen içeren maddelerin pirolizi ve kömür, petrol ve türevleri, çöpler ya da diğer organik maddelerin tam olarak gerçekleşmeyen yanmaları sonucu oluşmaktadır. Buradaki tam olarak gerçekleşmeyen yanma konusu en önemli konu olup, tam olarak gerçekleşmeyen yanma durumu insanların faaliyetleri sonucu olduğu gibi, doğal olarak da oluşabilmektedir. Orman yangınları, soba ya da anızların yakılması, yiyeceklerin kızartılması, sigara içilmesi, vb. birçok olay sonucu PAH'lar oluşur. Bunun yanında sanayi faaliyetleri, kimyasal maddelerin üretimi-kullanılması, yağ elde edilmesinde uygulanan yüksek ısılar, arabaların egsoz gazları, vb. birçok etmen sonrasında da PAH'lar oluşur. Kanatlı yemlerinde de yem hammaddelerinden, yemlere katılan maddelerden ve yemlerin üretimi aşamasında

PAH'lar oluşabilmektedir. Çevremizde havada, suda ve toprakta 100'ün üzerinde farklı PAH bileşiği bulunmaktadır (Anonim 1996).

Oluşan PAH'lar solunan hava yolu ile, içme suyu yolu ile, temas edilerek deri yolu ile ya da doğrudan tüketim maddeleri yolu ile vücuda alınır. PAH'lar yağda, karaciğerde, böbreküstü bezlerinde, yumurtalıklarda ve yağlı dokularda tutunur. Bunların çok az bir kısmı idrar ve dışkı yolu ile atılabilir. PAH'ların canlılar üzerine etkilerinin tespiti için deney fareleri ile yapılan çalışmalarda, farelere, içme suları ve yemlerinde yüksek oranda PAH içeren diyet uygulanmış, sonuçta karaciğer kanserine, gebe farelerde düşüklere ve düşük canlı ağırlıklı doğumlara yol açtığı belirlenmiştir (Anonim 2010d).

Günümüzde gerek çevresel koşullardan, gerek yem hammaddelerinden, gerekse de yemlerin hazırlanması sırasında katılan mezbaha artıkları, et-kemik unları, vb. ile hammaddelerin yeme dönüştürülmesi işlemlerinden dolayı PAH'lar oluşabilir.

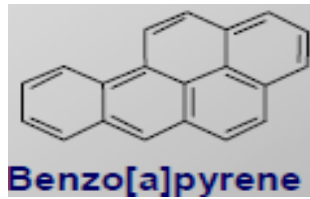
PAH bileşiklerinin en tehlikelisi ve aynı zamanda göstergesi ise B(a)P olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, kanatlı yemlerinde de bulunma olasılığı yüksek olan bu zararlı bileşiklerin göstergesi konumundaki B(a)P düzeyinin belirlenmesi, çalışmanın temel hedefidir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

B(a)P, PAH olarak bilinen Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar sınıfı bileşiklerin bir üyesidir. Bu sınıftaki bileşikler moleküler yapı olarak iki veya daha fazla karbon atomlarına ve bunların iki veya daha fazla erimiş ve farklı şekilde bağlanmış aromatik halkalarına sahiptir (Anonim 1988, Anonim 2000, Tağa ve Bilgin 2007, Tfouni ve ark. 2007, Tağa ve ark. 2010).

PAH'lar kömür, petrol, gaz, odun, çöp veya diğer organik maddelerin eksik yanması sırasında oluşan kimyasal bir gruptur. Örneğin; sigaranın yanması ya da mangalda et pişirme sırasında, tam olarak gerçekleşmeyen yanmalar sonucu ortaya çıkan kimyasal bileşiklerdir (Tağa ve Bilgin 2007, Tağa ve ark. 2010).

PAH'lar ve bunların türevleri, organik moleküllerin önemli sınıflarından birini temsil ederler. Yapısal aromatik karakterleri ve kendilerine özgü kimyasal özellikleri nedeniyle bilim adamlarının ilgisini çekmişlerdir. PAH'ların sayıları teorik olarak ne kadar çok olsa da, laboratuvar ortamında analizi yapılabilenlerin sayısı küçük bir yüzdeyi oluşturmaktadır. Bu yüzdenin içerisinde de genellikle daha düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşikleriyle çalışmalar yapılmıştır. PAH'lar iki ya da daha çok benzen halkasının kaynaşması sonucu ile oluşmuş yapılar olup, PAH bileşikleri, bu diziliş yönünden birtakım sınıflara ayrılmaktadırlar. Bu diziliş halkaları düz zincir şeklinde(anthracene, naphtracene, pentacene,..), yarı kaynaşmış açısız düzenlenmiş diziliş(phenanthrene, pentaphene) şeklinde sınıflandırılabilirdiği gibi, yarı kaynaşmış heliks şeklindeki yapılar(hexalicen) olarak da gruplandırılabilirler. PAH bileşiklerinin içinde ağır PAH sınıfına giren B(a)P'nin molekül formülü $C_{20}H_{12}$, molekül ağırlığı ise 252,32'dir.



Ayrırt edici özelliklerinden biri olan kaynama noktası 495 °C, erime noktası ise 176.5 °C'dir (Haritash ve Kaushik 2009).

Doğada 100'den fazla PAH bileşiği vardır. PAH'lar genellikle tek bileşikler olarak değil, kompleks karışımı olarak (örneğin, kurum gibi yanma ürünlerinin bir parçası olarak) oluşur. PAH genellikle doğal olarak meydana gelir. Ayrıca bunun yanında ham petrol ve petrol türevlerinde, kömür, kömür katranı, zift, katran gibi maddelerde bulunabilir. Bunlar havada, suda, çevre ve toprakta bulunur. PAH'lar, havada toz parçacıklarına eklenmiş olarak veya

toprak ya da sediment içinde katı olarak bulunabilir (Anonim 1996, Tağa ve Bilgin 2007, Tağa ve ark. 2010, Anonim 2010d).

Bitkisel yağlarda PAH kirliliğinin ana kaynakları olarak öne sürülen iddialar ise;

- Bitkisel materyale, hava üzerinden kontaminasyon,
- Bitkisel materyali kurutma sırasında oluşan dumandan,
- Ekstraksiyon sırasında çözücülerden kaynaklanan kirlilik şeklindedir (Yusty ve Daviña 2005).

B(a)P, beş halkalı bileşik olarak, EPA (ABD Çevre Koruma Ajansı) tarafından öncelikli kirletici ve bilinen ya da şüphelenilen kanser, teratojenite veya akut toksisite kaynağı olarak sınıflandırılmıştır (Kot-Wasik ve ark. 2004, Tağa ve ark. 2010). Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bölümü (DHHS), B(a)P'ın hayvanlardaki kanserojen etkisini belirlemiştir. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) ve EPA'da, B(a)P'ı insanlar için olası kanserojen madde olarak belirlemiştir (Tağa ve Bilgin 2007).

Bitkisel yağ üretimi sektöründe güvenilir ve hızlı bir yöntem ile B(a)P varlığı ve miktarının belirlenmesi önemlidir. Tüm PAH'ların analizi zaman alıcı olduğundan, ham bitkisel yağların içerisinde, gösterge durumundaki B(a)P'ın hızla belirlenmesi tercih edilmiştir (Hendrikse ve Dieffenbacher 1991, Tağa ve ark. 2010). En çok tercih edilen analitik prosedür ise Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ve Florasan Dedektör (FLD) kullanımındadır (Tfouni ve ark. 2007, Tağa ve ark. 2010).

Ciganek ve ark. (2002), süt ineklerinin ve besiye alınmış domuzların PAH'lara ne düzeyde maruz kaldıklarını belirlemek amacıyla, seçilen ahır içi ve ahır dışı ortam örneklerini analiz ederek incelemiştir. PAH konsantrasyonları (16 PAH bileşiği) ve genel maruz kalma yolları hakkında bilgiler, maruz kalmanın hesaplanmasında kullanılmıştır. Çalışmada yer alan örnekler 1999 yılı yazı ve 2000 yılı ilkbaharında 3 domuz ve 2 süt sığıru çiftliğinden alınmıştır. Çalışma kapsamında, 24 adet içme suyu örneği, 48 adet yem örneği, 15 adet ahır içi havası örneği, 17 adet ahır tozu örneği, 6 adet ahır dışı hava örneği, 17 adet yol tozu örneği ve 15 adet toprak örneği incelenmiştir. Kapsamlı bir şekilde yürütülmüş olan bu çalışmada besi domuzu ahırlarından elde edilen veriler çizelge 1'de, süt inekleri ahırlarından elde edilen veriler çizelge 2'de ve maruz kalınan toplam PAH kaynakları verileri çizelge 3'te verilmiştir. Görüldüğü gibi besi domuzlarının yemlerinde $0,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyinde (çizelge 1), süt ineklerinin kaba ve kesif yemlerinde toplam $3,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyinde (çizelge 2), B(a)P bileşiğine rastlanmıştır. Bu hayvanların yem kaynaklı maruz kaldıkları günlük toplam PAH miktarı ise domuzlar için $164 \mu\text{g}$, inekler için ise $14156 \mu\text{g}$ olarak (çizelge 3) tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Besiye alınmış domuz ahırları verileri

Örnek	no	Toplam PAH	Kanserojenik PAH(Toplam)	Py	BaP	Kanserojenik PAH (%)
Su (ng/l)	14	100	51	8.5	6.7	9.2
Yem Karışımı ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	22	82	2.3	7.2	0.3	4.0
Ahır içi hava (ng m^{-3})	9	25	1.3	3.0	0.17	5.1
Ahır Tozu($\mu\text{g kg}^{-1}$)	11	676	38	26	1.1	9.0
Dış hava(ng m^{-3})	3	16	1.0	1.4	0.09	7.8
Yol tozu($\mu\text{g kg}^{-1}$)	11	4711	364	140	8.3	13
Toprak($\mu\text{g kg}^{-1}$)	9	826	269	78	12	34

Çizelge 2. Süt inekleri ahırları verileri

Örnek	n	Toplam PAH	Kanserojenik PAH(Toplam)	Py	BaP	Kanserojenik PAH (%)
Su (ng/l)	10	38	11	2.3	0.1	8.7
Kesif Yem ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	14	128	34	1.8	0.6	12
Kaba yem ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	12	278	24	30.1	3.0	16
Ahır içi hava (ng m^{-3})	6	56	4.3	7.0	0.5	7.0
Ahır Tozu($\mu\text{g kg}^{-1}$)	4	4475	162	33.6	1.2	17
Dış hava(ng m^{-3})	4	29	2.4	2.5	0.3	7.0
Yol tozu($\mu\text{g kg}^{-1}$)	4	15175	899	206	10.0	13
Toprak($\mu\text{g kg}^{-1}$)	4	1356	394	90	15.0	30

Çizelge 3. Toplam PAH kaynağı

	Domuzlar	Süt İnekleri
Yemler ($\mu\text{g/gün}$)	256	14156
Su ($\mu\text{g/gün}$)	0.80	1.5
Hava ($\mu\text{g/gün}$)	0.25	2.2
Diyet toplamı($\mu\text{g/gün}$)	257	14160
Maruz Kalma($\mu\text{g/kg/gün}$)	2.6	35

Kan ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmayı daha da genişleten Bulder ve ark. (2006), yemlerde PAH düzeylerinin başlangıç risk değerlendirmesi amaçlı raporlarında, kuru ot gibi kaba yemlerin yüksek seviyelerde PAH'ları içerebileceğini belirtmişlerdir. Bu bileşikler, metabolizma sonucu son ürünlere geçebilir ve tüketiciler için risk oluşturabilir. 2003 yılında, yemden süte geçen PAH'lar üzerine bir çalışma başlatılmış ve sonuçlar ASG 03/0027745 Kan

ve ark. (2003)'nın iç raporunda yazılmıştır. Kaynak gösterilen bu rapor, o çalışma raporunun bir tamamlayıcı eki niteliğindedir. Bu ekte, başlangıç olarak, tüketiciler açısından PAH'ların risk değerlendirmesi sunulmuştur. Bunun için PAH'ların toksik profili çıkarılmış, Kan ve ark. (2003) raporundan bilgi ve kontrollü hayvan besleme programı uygulanmıştır. Bu ekte asıl konu olarak tüketici için hayvan yeminden kaynaklanan PAH'ların sağlık üzerine etkisine ve bu PAH'ların aktarımına atıfta bulunulmuştur. Aktarma oranları hakkında çok az bilgi olmasına rağmen, PAH'ların hayvan yeminden hayvansal gıdalara geçmediği, genel olarak kabul edilmekte iken, rapor ise bu kabulün aksine, belli PAH'ların doğuştan komponent olarak süte geçtiğini göstermiştir. Ek olarak, PAH metabolitlerinin süte transferi de görülmüştür. Metabolitlerin aktarılması ve toksik etkileri genelde risk değerlendirmesinde önemsenmemiştir. PAH'ların karsinojenik özellikleri PAH metabolitlerinde de görülebilir ancak metabolitlerin tam toksik profilleri mevcut değildir. PAH metabolitleri henüz izleme programlarında gözlenmemiştir. Bu nedenle sınırlı bilgi mevcuttur ve bu durum risk değerlendirmesinde ciddi bir engel oluşturmaktadır. Karsinojenik olmayan birkaç PAH bileşiğinin (daha düşük molekül ağırlığındakiler) süte tam transferinin gerçekleşmesinden beri, PAH'ların karsinojenik olmayan etkilerinin odak noktası olması da ilgi çekicidir. Bu belgede, başlangıç risk analizinin değerlendirilmesinde birkaç senaryo kullanımı buna örnek olarak gösterilmiştir. Sonuçlar, sığırlar tarafından alınan PAH miktarının miligram düzeyinde olduğunu göstermiştir. Transfer oranının düşük olması nedeniyle, sütten insanlar tarafından alınan miktar en az düzeyde, kronik referans doz'a göre karsinojenik olmayan etkiler için 1000 gibi bir değer altında hesaplanmıştır. İlginç bir biçimde, yüksek moleküllü PAH'ların transfer sonuçları hesaplanmış ve birkaç en kötü durum senaryosunda B(a)P için "fiilen güvenli doz" un aşıldığı görülmüştür.

Ballesteros ve ark. (2006), naturel sızma ve rafine edilmiş zeytinyağlarında pestisit ve PAH kalıntılarının aynı anda analizlenmesi üzerine yaptıkları çalışmada, temizleme işlemi için GPC (Gel Permeation Chromatography) cihazı ve okutma için de GC-MS/MS (Gas Chromatography-Tandem Mass Chromatography) cihazı kullanmışlardır. Hem pestisitlerin, hem de PAH bileşiklerinin aynı enjeksiyonda okunabilmesi için hem elektron, hem de kimyasal iyonizasyon modları kullanılmış ve farklı zaman aralıkları uygulanarak okumalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerin sonucu değerlendirildiğinde, görelî standart sapma % 3 ile 7,8; geri kazanım oranları ise % 84 ile 110 arasında bulunmuştur. Bu analiz yönteminin naturel sızma ve rafine zeytinyağları içinde aranan pestisitlerin 1-500 µg kg⁻¹ aralığında; PAH bileşiklerinin ise 0,3-200 µg kg⁻¹ aralığında, kabul edilebilir bir kesinlikle tespit edilebileceği bildirilmiştir.

Baloğlu ve Bayrak (2006), lkemizdeki az sayıdaki gıda üzerine çalışmalardan biri olan çalışmalarında ise 20 adet sızma zeytinyağı, 20 adet riviera tipi zeytinyağı ve rafinasyon sonucu elde edilen 10 adet pirina yağı analiz edilmiştir. Çalışma sonucu 3 adet sızma zeytinyağında $0,33 \mu\text{g kg}^{-1}$ ile $0,87 \mu\text{g kg}^{-1}$ arasında B(a)P kalıntısına rastlanmıştır. Riviera tipi zeytinyağlarının 12 adedinde kalıntıya rastlanmış ve bu yağlarda $2,48 \mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyine kadar çıkan sonuçlar alınmıştır. Asıl B(a)P oluşma oranı yüksek olasılık olan pirina yağlarının ise 7 adedinde kalıntıya rastlanmıştır. Kalıntı sonuçları ise en az $0,46 \mu\text{g kg}^{-1}$, en çok $58,24 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve ortalama olarak ise $31,47 \mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyinde olmuştur.

şekeroğlu ve ark. (2006), yapmış oldukları çalışmada, marketlerden temin edilen ulusal markalara ait bitkisel yağlar ve yerel sızma zeytinyağı rnekleri HPLC yöntemiyle, B(a)P bakımından analiz edilmiştir. Yağlardaki B(a)P bileşiği, katı faz ekstraksiyon (SPE) metodu kullanılarak ekstrakte edilmiştir. B(a)P ağır PAH grubunda olup, yağ sanayinde bu PAH'ın tespiti işlem kontrolü açısından önemlidir. Zeytinyağı (sızma, yerel, riviera tipi), ayçiçek, pamuk, fındık, mısırözü ve soya yağı kullanılarak yapılan çalışmada, B(a)P miktarı 2,7 ile 74,9 ppb arasında değişmiştir. En düşük B(a)P miktarı yerel sızma zeytinyağında saptanırken, en yüksek miktar riviera tipi zeytinyağında bulunmuştur. B(a)P miktarı üzerinde hem yağ türlerinin, hem de aynı tür yağlar içinde marka farkının önemli olduğu saptanmıştır.

Aydın ve zcan (2007), Ağustos-2006 ve Nisan-2007 tarihleri arasında Konya kent atmosferinde trafikten kaynaklanan 16-EPA PAH bileşiğinin gaz ve partikül fazındaki konsantrasyonları, mevsimsel değişimi, meteorolojik parametreler ve diğer hava kirleticileri ile korelasyonunu araştırmışlardır. Hava numuneleri Model GPS-11, modifiye yüksek hacimli hava örnekleyici kullanılarak partikül bağlı bileşikler GF/A (Glass Microfibre Filters) filtre ile gaz fazındaki kirleticiler PUF (Polyurethane Foam) plug ile toplanmıştır. Filtrelerin ekstraksiyonu ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile, PUF plugların ekstraksiyonu sokshlet ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ekstraktın temizlenmesi amacıyla silika jel kolon kullanılmıştır. PAH bileşiklerinin kantifikasyon işlemleri Gaz Kromatografi/Ktle Spektrometresi (GC/MS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ağustos-2006 ve Nisan-2007 tarihleri arasında gerçekleştirilen rneklemeye programı sonucunda tespit edilen ortalama PAH konsantrasyonu 319 ng/m^3 bulunmuş, bunun 200 ng/m^3 ' gaz fazında, 119 ng/m^3 ' ise partikül fazında tespit edilmiştir.

Moret ve ark. (2007), demiryolu geçen yerlerde PAH düzeyini araştırmak üzere bir çalışma yapmışlar ve çalışmada hem toprak, hem de zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarını incelemişlerdir. Çalışmada temel örnek hazırlama yöntemleri, solid faz ekstraksiyonu, ters faz kolon, HPLC cihazı ile spektrofotometrik analiz yapılmıştır. rneklemede ilk olarak

kullanımı sona ermiş demiryolunun geçtiği boş bir tarladan toprak örnekleri alınmıştır. İkinci deneme bölgesi olarak ise kullanımı sona ermiş bu demiryolunun yakınındaki zeytinlik belirlenmiş ve zeytinlikten hem toprak örnekleri ve hem de toplanan zeytinlerden elde edilen zeytinyağları analize alınmıştır. Bu çalışmada elde edilen demiryolu kenarındaki toprak örnekleri sonuçları çizelge 4'te, zeytinlikten alınan toprak örnekleri sonuçları çizelge 5'te ve demiryolu kenarındaki zeytinlikten elde edilen zeytinyağlarına ait zeytinyağı sonuçları çizelge 6'da verilmiştir. Demiryolundan 20 metre uzaktaki toprak örneklerinde $2,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, 50 metre uzaklıktaki zeytinlik toprağı örneklerinde $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve 50 metre uzaklıktan elde edilen zeytinyağlarında $0,2$ düzeyinde B(a)P tespit edilmiştir.

Çizelge 4. Demiryolu kenarındaki boş araziden alınan toprak örnekleri

	0 cm	10 cm	20 cm	50 cm	1 m	20 m
B(a)P $\mu\text{g kg}^{-1}$	365.1	164.4	115.1	36.4	18.6	2.0

Çizelge 5. Demiryolu kenarındaki zeytinlikten alınan toprak örnekleri

	10 cm	1 m	2 m	30 m	50 m
B(a)P $\mu\text{g kg}^{-1}$	42.4	3.5	1.3	0.2	0.1

Çizelge 6. Demiryolu kenarındaki zeytinlikten elde edilen zeytinyağı örneklerinin sonuçları

	1 m	2 m	30 m	50 m
B(a)P $\mu\text{g kg}^{-1}$	0.0	0.1	0.1	0.2

Loutfy ve ark. (2007), Mısır'ın İsmailia şehrinden satın alınan gıda ve yem örneklerinde yaptıkları çalışmalarında, GC/HRMS cihazı kullanarak, PAH'lar, Poliklorinat di Benzo-p-Dioksinler(PCDDs), Poliklorinat Bifeniller (PCBs) ve dibenzofuranların (PCDD/Fs) konsantrasyonlarını hesaplamışlardır. Gıda örneklerindeki 16 PAH bileşiğinin toplam kalıntı düzeyleri $11,7-154,3 \text{ ng/g wet/w}$ arasında ve yem örneklerinde $116-393 \text{ ng/g dry/w}$ arasında bulunmuştur. B(a)P ise gıda örneklerinde $0,05-3,29 \text{ ng/g wet/w}$ olarak tespit edilmiştir. Tereyağı, en yüksek kontaminasyonu göstermiş ve Avrupa Birliği'nde katı ve sıvı yağlar için belirlenen Avrupa Birliği standartlarını aşmıştır. PAH'ların parmak izlerinin de takip edilmesi sonucu, hem petrol artıklarının, hem de tam olarak gerçekleşmeyen yanmaların her ikisinin de PAH oluşma kaynağı olduğunu göstermiştir.

Tağa ve Bilgin (2007), yapmış oldukları çalışma ile 65 adet zeytinyağı örneğinde B(a)P kalıntısını araştırmışlardır. 8 adet örnekte hiç B(a)P kalıntısına rastlanmamıştır. 57 örnekte ise B(a)P kalıntısına rastlanmıştır. Bunların 34'ünde Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği limitlerinin altında, 23'ünde ise Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği limitlerinin üstünde değerler tespit edilmiştir.

Üstünkurnaz ve Büyükgüngör (2007) tarafından yürütülen çalışmada, Kızılırmak Nehri'nin Karadeniz'e döküldüğü yerdeki su ve midye örnekleri toplanarak, 4 PAH bileşiği (Krisen, B(a)P, Naftalen ve Antrasen) GC-FID cihazı ile analiz edilmiştir. Araştırma sonucunda, midye örneklerinde su örneklerine oranla çok daha yüksek düzeyde PAH kalıntısına rastlanmıştır. Su ve midye örneklerinde en yüksek toplam PAH konsantrasyonu Mart-2002 tarihinde, su örneğinde $14,17 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve midye örneğinde $431,86 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Çalışma süresi boyunca ortalama konsantrasyonu en yüksek PAH bileşiği ise krisen olmuştur. Krisen'in düzeyi su örneklerinde $2,67 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve midye örneklerinde $167,90 \mu\text{g kg}^{-1}$ olmak üzere en yüksek konsantrasyondur.

Djinovica ve ark. (2008), Sırbistan'da üretilen 6 farklı et ürününde (dana jambon, domuz jambon, derisiz pastırma, derili pastırma, Cajna ve Sremska sosisleri), 16 PAH bileşiğini, tütüleme işlemi boyunca incelemiştir. Sırbistan et sanayinde sıklıkla üretilen ve daha önce PAH bileşiklerine ilişkin analiz yapılmayan bütün etler bu çalışmada yer almıştır. Etlerdeki PAH'ların hesaplama ve miktarlarının belirlenmesinde Yüksek Çözünürlüklü HR/GCMS cihazı kullanılmıştır. Maksimum B(a)P seviyesi, hiç bir örnekte $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'i aşmamıştır. Toplam 16 PAH'ın %4,6 sı B(a)P içermektedir ve toplam örneklerin %15,2'si PAH bileşikleri içermektedir. B(a)P'ın, PAH'ların işaretleyicisi olarak uygunluğu, korelasyon analizlerinin uygulanmasıyla da kontrol edilmiştir.

Çevre üzerine yapılan bir araştırmada PAH'ların hava ve sularda hangi bölgelerde, ne oranlarda oluştuğu tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada kırsal alanın havası, sanayinin yoğun olduğu bir bölge ve egsoz gazlarının yoğun olduğu trafik tünelinin havalarındaki PAH düzeyleri karşılaştırılmıştır (Anonim 2009). Elde edilen sonuçlar Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge 7. Kırsal alan, sanayi bölgesi ve trafik tüneli PAH düzeyleri (Anon 2009).

Bileşik Adı	Kırsal Alan	Sanayi Bölgesi	Trafik Tüneli
	pg m^{-3}	pg m^{-3}	pg m^{-3}
Fluorene	9.4	11.2	144.8
Fluoranthene	56.2	189.1	3284.2
Pyrene	45.8	163.6	4738.2
Benzo (a)Pyrene, B(a)P	52.8	122.1	881.4
Benzo (g, h, l)perylene	45.0	132.3	1701.1
Indeno (1, 2, 3, c, d)pyrene	111.9	520.6	2341.1
Dibenz (a,h)anthracene	55.2	159.4	376.7

Çizelgede 7' de görüldüğü gibi 3 farklı bölgedeki PAH düzeylerinin anlamlı derecede farklı olduğu görülmüştür. En riskli bileşik olan ve PAH varlığının göstergesi kabul edilen B(a)P miktarları kırsal alanda $52,8 \text{ pg m}^{-3}$, sanayi yoğun bölgede $122,1 \text{ pg m}^{-3}$ olarak tespit edilmiş iken, bu rakam trafik tüneline $881,4 \text{ pg m}^{-3}$ düzeyine kadar ulaşmaktadır.

Fındık yağı üreticileri, rafinasyon sırasında ürünlerinde oluşan B(a)P miktarını ve kaliteye etkisini bilmek durumundadır. Tağa ve ark. (2010)'nın yapmış olduğu çalışmanın amacı, Karadeniz Bölgesi'nin değişik pazarlarından, farklı üreticilerden alınan ham ve rafine fındık yağı örnekleri içinde B(a)P miktarını belirlemektir. 100 adet rafine edilmiş, ham ve yarı ham yağ örneği bu çalışmada incelenmiştir. Analitik prosedür olarak en sık kullanılan HPLC-FLD ile gradient pompa cihazları kullanılmıştır. Ham yağların hiçbirinde B(a)P bulunmamıştır. Rafine yağlarda ise sadece 1 adet numunede B(a)P bulunmuştur. Bu değer de Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği Maksimum Kalıntı Limitlerinin altındadır (Tağa ve ark. 2010).

Gök ve Sponza (2008), PAH'ların atıksulardan giderimi ile ilgili çalışma yapmışlardır. Bu çalışma ile biyolojik olarak parçalanması oldukça güç olan PAH gibi toksik ve kirletici maddelerin birçok endüstri kuruluşlarının atıksuları ile doğaya bırakıldığı belirtilmiştir. Petrokimya endüstrisinin, bu endüstri kuruluşları içerisinde en büyük ve önemli bir yeri olduğunu, PAH'ların ham petrolün işlenmesi sırasında ortaya çıkıp, toksik, mutajenik ve karsinojenik etkiye sahip bileşikler olduğunu belirtmişler ve EPA tarafından petrokimya endüstrilerinde öncelikli olarak belirtilen 15 adet PAH üzerine odaklanmışlardır. Laboratuvar koşullarında Sürekli Tam Karışımli Aerobik Tank Reaktör'de (stkr) beslemesi için atıksu İzmir'deki bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinin havalandırma ünitesi girişinden alınmıştır. Öncelikle laboratuvar koşullarında reaktör sistemi besleyen petrokimya endüstri atıksuyunun karakterizasyonu yapılmıştır. 20 günlük çamur yaşında ve 5 günlük hidrolik bekleme sürelerinde toplam 15 PAH'ın sistem içerisinde giderim verimleri incelenmiştir. Kontrol reaktöründe (biyosüpfaktansız) 15 adet PAH içerisinde üç benzen halkalı %35-60 arıtma verimi ile giderilirken yüksek benzen halkalı PAH'ların % 25-50 olarak giderimi gerçekleşmiştir. Yüksek benzen halkalı, biyolojik olarak çok düşük verimlerle giderilen PAH'ların sürekli karıştırmalı aerobik tank reaktör sisteminde rhamnolipid biyosüpfaktanı (15-30-50-150 mg/l) kullanılarak aerobik biyolojik giderim verimine etkileri değerlendirilmiştir. Optimum biyosüpfaktan dozu 15 mg/l olarak belirlenmiştir. Bu dozda üç benzen halkalılarda %68-94 ve daha fazla benzen halkalılarda % 50-70 arasında PAH'ların biyolojik gideriminin sağlandığını tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan materyaller için numune alma konusunda uzman ve resmi olarak yetkili kişilerle işbirliğine gidilmiştir. Bu amaçla, İzmir Valiliği Tarım İl Müdürlüğü Kontrol Şubesi'nde yem fabrikalarının denetiminden sorumlu çalışanlar ile görüşülmüştür. Sonuç olarak, gizlilik ilkesini bozmamak ve çalışmanın sağlıklı bir sonuç vermesini sağlamak üzere, çeşitli yem fabrikaları tarafından üretilip, satış aşamasına getirilmiş kanatlı yemlerinden 50 adet örnek toplanmıştır. Bu örnekler, inkremental örnekleme yöntemi ile polietilen ambalajlarda saklanarak laboratuvara getirilip analize alınmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Örnek hazırlama

Bitkisel yağlarda PAH analizleri için, Moret ve Conte (2007) tarafından geliştirilmiş olan metot, çalışma örnekleri için modifiye edilmiştir. Modifikasyon sadece yem örneklerinin 50 g tartılarak 24 saat hegzan içerisinde bekletilmesi şeklinde yapılmış, böylece yem içerisindeki tüm PAH bileşiklerinin çözücüye geçmesi sağlanmıştır.

3.2.2 Kalibrasyon

Minimum standart konsantrasyonu $0,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ olmak üzere, aşağıdaki yol izlenerek yedi noktalı bir standart eğrisi hazırlanır. Kalibrasyon eğrisi $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'lık QC standartla analizden önce 2 defa enjeksiyon yapılarak kontrol edilir. Standartların okunan konsantrasyonu dikkate alınarak % RSD 5 den fazla olursa QC standardı yeniden hazırlanır. Tekrar enjeksiyon yapılır. Gerekirse kalibrasyon eğrisi yenilenir. Kalibrasyon eğrisi, yeni alınmış standartlarla yılda bir kere yenilenir.

Standart Çalışma Çözeltisi: 100 mg kg^{-1} 'lik stok çözeltiden 0,4- 0,8- 1- 5- 10- 20- 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olacak şekilde hegzan ile seyreltilerek hazırlanır. Standart çözeltiler, belirlenmiş koşullara göre her konsantrasyon 3 kere olmak üzere HPLC/FLD'ye enjekte edilir (Şekil 1). Standart konsantrasyonuna karşılık gelen alıkonma süresi, pik yüksekliği ve alan kaydedilir. Her bir standart çözelti için kaydedilen pik alan değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi hazırlanır.

3.2.3 İşlem

3.2.3.1. 24 saat hegzan içerisinde bekletilmiş örnek evapore edildikten sonra 25 ml lik balon jojeye alınarak iyice çalkalanır.

3.2.3.2. Hegzanla çizgisine tamamlanır ve ultrasonik banyoda yaklaşık 15 dakika ısıtmadan tutulur.

3.2.3.3. Bu sürenin sonunda balon joje tekrar çalkalanır.

3.2.3.4. PAH'lara özel SPE kartuştan 20 ml diklormetan şartlandırma için vakum altında geçirilir. Diklormetan tamamen kurutulur.

3.2.3.5. 20 ml hegzanla kartuş bir daha şartlanır ve ardından örnek + hegzan karışımından 1 ml geçirilir.

3.2.3.6. Daha sonra SPE kartuşa 7 ml hegzan/diklormetan (70/30) karışımı ilave edilir, vakum altında süzülerek bu karışım atılır. Örnek içindeki B(a)P kartuşta tutulur.

3.2.3.7. Daha sonra SPE kartuşa tekrar 8 ml hegzan/diklormetan (70/30) karışımı ilave edilir, vakum altında süzülerek bu karışım B(a)P balonuna toplanır.

3.2.3.8. Balon içindeki eluat 40⁰C deki su banyosunda rotary evaporatörde tamamen uçurulur

3.2.3.9. 500 µl asetonitrilde çözülüp viyale aktarılır ve HPLC ye verilir.

3.2.3.10. HPLC şartları: Mobil faz olarak; (60/40) su /asetonitril karışımı ve saf asetonitril kullanılır. Gradient elusyon programı; %40 lık asetonitril ile başlar,5 dakika sabit kalır ve 40. dakikada %100 asetonitril olacak şekilde uygulanır. Kolonun saklanması ve temizlenmesinde metanol kullanılır.

3.2.4. Verilerin elde edilmesi

Çalışmanın araştırma amaçlı olması nedeni ile raporlama limitinin altında, fakat kalibrasyon başlangıç düzeyi olan 0,4 µg kg⁻¹ düzeyinden yukarıda olan tüm veriler toplanmış ve tanımlayıcı istatistik yöntemine göre veriler değerlendirilmiştir (Marshall ve Jonker 2010).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Çalışmada analiz edilen 50 adet kanatlı yemi örneğinin içerdiği B(a)P düzeyleri, çizelge 8' de gösterilmiştir.

Çizelge 8. Analiz edilen numunelerden elde edilen veriler

Sıra No	Numune Kodu	Analiz Sonucu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
1	EB(Etlik Başlangıç Yemi)	0,75
2		< EDKD ¹
3		< EDKD
4		< EDKD
5		< EDKD
6		0,72
7		0,55
8		0,51
9		0,69
10		1,40
11	EG(Etlik Geliştirme Yemi)	< EDKD
12		< EDKD
13		< EDKD
14		< EDKD
15		< EDKD
16		< EDKD
17		< EDKD
18		< EDKD
19		< EDKD
20		< EDKD
21	EPP(Etlik Piliç Pelet Yemi)	< EDKD
22		0,43
23		< EDKD
24		1,01
25		< EDKD
26		0,54
27		< EDKD
28		1,10
29		0,50
30		< EDKD
31	EPB(Etlik Piliç Başlangıç Yemi)	< EDKD
32		< EDKD
33		0,58
34		< EDKD
35		< EDKD
36		< EDKD
37		1,73
38		0,64
39		0,65
40		< EDKD
41	EPS(Etlik Piliç Son Yemi)	< EDKD
42		0,72
43		< EDKD
44		< EDKD
45		0,72
46		< EDKD
47		0,74
48		< EDKD
49		< EDKD
50		1,10

¹EDKD, En düşük kalibrasyon düzeyi, $0,4 \mu\text{g kg}^{-1}$

Çizelge 8'de görüldüğü gibi örneklerin 19 adedinde B(a)P bileşiğine rastlanmış ve 31 adedinde ise en düşük kalibrasyon düzeyine ulaşmamıştır. Tespit edilen en düşük değer 0,43 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak 22 numaralı örnekte, en yüksek değer ise 1,73 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olarak 37 numaralı örnekte bulunmuştur. Bu değerlere ait kromatogramların bir kısmı (EB1, EB7, EB10, EPB6, EPB7 ve EPS10) ek sayfalarında gösterilmiştir.

Çalışma ile kanatlı yemlerinde B(a)P var olabileceği görülmüştür. Bu bileşiğin var olması, diğer PAH bileşiklerinin de var olma olasılığını ortaya çıkarmaktadır. Elde edilen kromatogramlardaki B(a)P bileşiği dışındaki birçok kirlilik göstergesi de, bu olasılığı güçlendirmektedir. Analiz metodunda kullanılan kartuşların PAH seçici kolon olması, kromatogramlarda görülen diğer peak'lerin PAH bileşikleri olduğunu düşündürmektedir. Diğer PAH'ları tanımlayabilecek standart maddeler elde olmadığından, taramalarda sadece gösterge durumundaki, B(a)P bileşiği raporlanabilmiştir. Literatür taramaları da B(a)P bileşiği varlığının, PAH'ların varlığının bir göstergesi olduğunu, ancak toplam PAH miktarı konusunda kesin bilgi vermediğini göstermektedir.

Kanatlı yemlerinde tespit edilmiş olan bu bileşiğin nasıl oluştuğu, hangi kaynaklardan gelmiş olabileceği, vb. sorular, özel bir araştırma konusu değeri taşımaktadır. Literatürler, PAH'ların oluşum süreci ve kaynağı olarak, doğal yollar yanında, sanayi ve petrol atıklarını da, bitkisel yağları da göstermektedir. Buradan hareketle, yemlerdeki PAH'ların kaynağı olarak, yemlerin bitkisel hammaddeleri ile birlikte, yeme katılan yağların, mezbaha artıklarınının, yemin işlenmesi sırasında uygulanan işlemlerin, vb. değerlendirilmesi gerekmektedir. Bunların belirlenebilmesi için daha ileri düzeyde çalışmalar yapılması gerektiği düşünülmektedir.

Çalışmada elde edilen verilerin karşılaştırması için kullanılacak, yemlere ilişkin herhangi bir yasal sınır bulunmaması önemli bir kısıt oluşturmaktadır. Bitkisel yağlar için belirlenmiş olan yasal sınırın B(a)P için 2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ olması, kanatlı yemlerinde bu sınırın aşılmadığını göstermektedir. Ancak, burada üzerinde durulması gereken önemli bir sorun bitkisel yağların genellikle insanlar tarafından doğrudan tüketilmesi, yemlerdeki bileşiklerin ise hayvan bünyesine alındıktan sonra biriktirilmesi nedeniyle sınır değerlerin belirlenmesindeki güçlülüdür. Bu nedenle, yemler için sınır belirleme çalışmalarının ivedilikle yapılması gerektiği ve hatta hayvansal ürünler için, ürün bazında (süt, et, yumurta, vd.) maksimum kalıntı sınırlarının tespitinin gerektiği ortaya çıkmaktadır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasına, ülkemizde üretilen kanatlı yemleri içerisinde, üretimleri sırasında katılan yağlar nedeniyle, kanserojen bir madde olan B(a)P bileşiği taşıyıp-taşımadıkları ve B(a)P bileşiği var ise yemlerdeki düzeyinin tespit edilmesi amacıyla başlanmıştır. Ülkemizde, yemlerin B(a)P ya da PAH düzeylerinin araştırılmamış olması, yapılan az sayıdaki çalışmanın da baca gazı, sular ve zeytinyağları üzerine olması, çalışmanın gerekliliğini ortaya koymuştur. Ayrıca, çalışmanın yürütüleceği bölgede kanatlı yemi üretiminin yoğun olması ve analizlerin yapılacağı kuruluşun, bu analizleri akredite olarak yapıyor olması, çalışmanın hedefine ulaşmasına yardımcı olmuştur.

Çalışma için numune alımları Tarım İl Müdürlüğü Kontrol Şube Müdürlüğü çalışanlarınca yapılırken, bir yandan da analizler yapılmış, ayrıca kaynak taramaları yapılmaya devam edilmiş ve sonuçta elde edilen bilgi ve bulgular aşağıda aktarılmıştır;

B(a)P, her ne kadar PAH'ların en bilineni ve gösterge olarak kullanılanı olsa da, yemlerde analiz yapılırken, kanserojen olarak kabul edilen en az 12 PAH bileşiği ile birlikte aranmasının daha yararlı olacağı düşünülmektedir. Bu görüşü, hem tez çalışması sırasında elde edilen kromatogramlarda görülen farklı dakikalarda gelen peak'ler (kullanılan kartuş ve kolonların PAH seçici olması nedeniyle) desteklemiştir. Hem de tütsülenmiş etler üzerine yapılan çalışmadaki, Avrupa Birliği tarafından kanser yapıcı olduğu kabul edilen toplam 16 PAH bileşiği içerisinde sadece % 4,6'yı; Uluslar Arası Kanser Araştırma Merkezi'nin kabul ettiği toplam 12 PAH bileşiğinin ise sadece % 15,2'sini B(a)P'in oluşturması, bu görüşü desteklemektedir.

İkinci olarak araştırmada elde edilen bilgi, PAH analizlerinin ekstraksiyon, temizleme (clean-up) ve cihaz okutmalarında çok daha hassas metot ve cihazlara geçilmesi gerekliliğidir. Özellikle yem gibi zor bir analiz numunesinin temizleme çalışmaları özel çalışma gerektirmektedir. Cihaz okumalarındaki üst model cihazlar, her ne kadar ülkemizde çok az sayıda bulunuyor ise de bundan sonraki çalışmalara kadar sayılarının artabileceği göz önüne alınmalıdır. Kaynakların bir kısmındaki çalışmalarda HR-GCMS cihazı ile hem PAH'ların analizi yapılmış, bunun yanında diğer kalıntılara (PCBs, Dioxin,vb.) da bakılabilmektedir. Ayrıca bazı çalışmalarda araştırmacılar, hem PAH, hem pestisit kalıntılarını % 84-110 arası geri kazanım gibi yüksek bir geri kazanım oranında tespit etmeyi başarmışlardır.

Bu çalışmada elde edilen bir başka bilgi ise PAH kirliliği kaynaklarının yalnızca yem hammaddeleri, yemlerin işleme teknolojisi, yemlere katılan hayvansal artıklar olmadığı, aynı zamanda ve bunlarla birlikte hayvanların içme suyu, soludukları hava, gezindikleri toprağın bile PAH kaynağı olabileceği olmuştur. Literatür taramasından edinilen bilgide, domuz ve süt

ineklerinin bir günde canlı ağırlıklarının kilogramı başına domuzlarda $2,6 \mu\text{g kg}^{-1}$; süt ineklerinde ise $35 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'a kadar PAH'lara maruz kalabildiği tespit edilmiştir. Bu PAH'ların kaynağı olarak % 99 oranı ile yemler en büyük etken olsa da, diğer kaynaklar da bundan sonra yapılacak çalışmalarda göz ardı edilmemelidir. (Özellikle, yetiştiriciliğin karayollarına ve sanayi tesislerine yakın olduğu yerlere dikkat edilmelidir).

Çalışmada elde edilen bir başka bilgi ise B(a)P ve PAH'ların kodeks değerleri ile ilgili eksikliklerdir. Halen yalnızca bitkisel yağlar için sınır değerler belirlenmiş olup, diğer ürünler için bir sınır değer bulunmaması önemli bir sorundur. Bu yüzden herhangi bir karşılaştırma yapılamamakta, bilimsel ve sağlıklı bir değerlendirmeye ulaşılamamaktadır. Bundan sonraki çalışmaların, sınır değerlerin tespitinde de kullanılabilir çalışmaları olması yararlı olacaktır. Bir başka konu ise PAH bileşiklerinin metabolizması sonucu oluşan metabolitler konusudur. Metabolitler, PAH bileşiklerinin organizma içine alınması sonrasında, metabolik faaliyetler sonucu oluşmaktadır ve bu metabolitlerin son ürünlere ne miktarda geçtiği, nerelerde tutunduğu, ne kadarının yıkıma uğradığı, vb. bir çok konu araştırılması gerekli, çok geniş kapsamlı ve uzun soluklu çalışma konularıdır.

Sonuç olarak, kanatlı yemlerinde B(a)P varlığı kanıtlanmıştır. Bulunan düzeylerin, karşılaştırılabilir tek değer olan bitkisel yağlardaki maksimum kalıntı düzeyi'nin altında olması sevindirici ise de, araştırma, yeni sorulara ve araştırmalara kapı açmıştır.

Bu çalışma, yemlerdeki tüm PAH'ların analizlerinin aynı anda yapılabileceği cihaz ve metodlarla çalışmaların yapılması gerektiğini, hatta yemlerde bulunan PAH bileşiklerinin hayvansal ürünlerde hangi metabolitlere dönüştüğünün izlenmesi gerektiğini de ortaya çıkarmıştır.

Kapsamlı bir çalışma yapılması düşünüldüğünde, temizleme çalışmalarında GPC cihazının kullanılması, nicelik ve doğrulama için GC-MS/MS, HR-GC/MS ve benzeri gelişmiş cihazlar ile analizlerin yapılması, hayvansal ürünlerdeki metabolitlerin kimyasal yapılarının ortaya çıkarılması için TOF-MS türü, bilinmeyen bileşikleri tarayabilen cihazlarla taramalar yaptırılması yararlı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

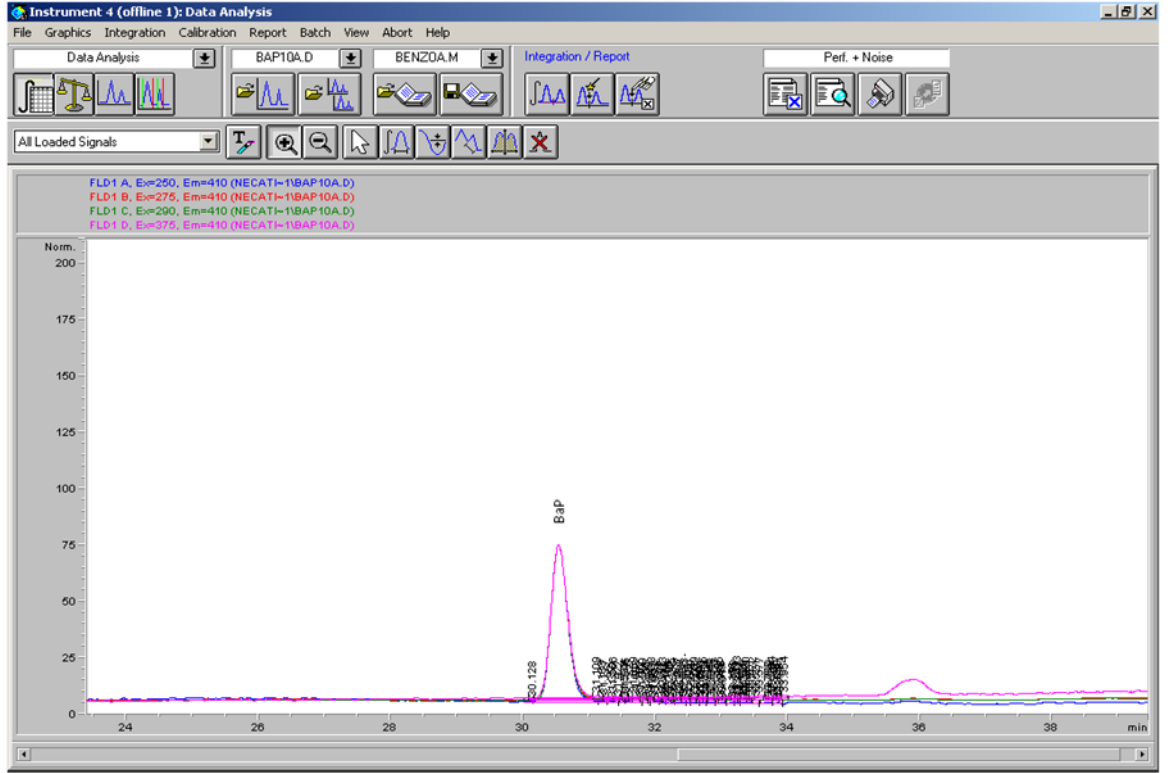
- Anonim (1988). Benzo[a]pyrene
- Anonim (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, pp. 1-2. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts69.pdf>
- Anonim (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). WHO Regional Office for Europe. Air Quality Guidelines - Second Edition. Chapter, 5.9, pp. 1-24. Denmark.
- Anonim (2009). <http://www.tntech.edu/WRC/Pollution/DATA/a.pdf>
- Anonim (2010d). Public health statement. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69-c1.pdf>.
- Altındaş N, Polat C (2009a). Benzo(a)piren ve yemlerdeki risk düzeyi. V.Ulusal Hayvan Besleme Kongresi, Tekirdağ.
- Altındaş N, Polat C (2009b). PAH'lar (polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve yemlerdeki risk düzeyi. I.GAP Organik Tarım Kongresi Şanlıurfa
- Aydın ME, Özcan S, (2007). Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji, İzmir.
- Ballesteros E, Sanchez AG, Martos NR, (2006). Simultaneous multidetermination of residues of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in olive and olive-pomace oils by gas chromatography/ tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1111 89–96.
- Baloğlu Z., Bayrak A. (2006). Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)'lardan Benzo(a)Pirenin sızma, riviera ve prina zeytinyağlarında belirlenmesi. Gıda, 31 (5): 239-251.
- Bulder AS, Hoogenboom LAP, Kan CA, Raamsdonk LWD, Van Traag WA, Bouwmeester H (2006). Initial risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in feed (materials) animal sciences group. Wageningen UR Report 2006.001 Addendum to Report: 03/0027745.
- Ciganek M., Ulrich R, Neca J, Raszyk J (2002). Exposure of pig fatteners and dairy cows to polycyclic aromatic hydrocarbons. Veterinary Research Institute, Brno, Czech Republic Vet. Med. – Czech, 47, (5): 137–142.
- Djinovica J, Popovic A, Jira W (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different types of smoked meat products from Serbia, Meat Science 80 449–456.
- Gök O, Sponza D (2008). İTÜ 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü ve Sempozyumu, Bildiriler Kitabı.
- Haritash A.K, Kaushik C.P. (2009). Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 1-15
- Hendrikse PW, Dieffenbacher A (1991). Determination of Benzo(a)piren in oils and fats by reversed phase high performance liquid chromatography. International Union of Pure and Applied Chemistry. Applied Chemistry Division Commission On Oils, Fats and Derivatives. Vol. 63, No. 11, pp. 1659-1666. IUPAC.
- Kot-Wasik A, Dabrowska D, Namieśnik J (2004). Photodegradation and biodegradation study of benzo(a)piren in different liquid media. Elsevier, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 168 (2004) 109–115.
- Loutfy N, Fuerhacker M, Tundo P, Raccanelli S, Tawfic Ahmed M (2007). Monitoring of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like PCBs and polycyclic aromatic hydrocarbons in food and feed samples from Ismailia city, Egypt, Chemosphere 66, 1962–1970.
- Moret S, Giorgia P, Conte LS (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) content of soil and olives collected in areas contaminated with creosote released from old railway ties, Science of the Total Environment 386 1–8.

- Marshall G, Jonker L, (2010). An introduction to descriptive statistics: A review and practical guide. ScienceDirect Elsevier, Radiography (2010) xx, 1e7
- Şekeroğlu G, Fadıoğlu S, Göğüs F (2006). Bitkisel yağlarda benzo(a)piren miktarının yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile belirlenmesi. Türkiye 9. Gıda Kongresi; 24-26 Mayıs 2006, Bolu
- Tağa Ö, Bilgin B (2007). Determination of benzo(a)piren in olive oils of Izmir region by high performance liquid chromatography. 5th International Congress on Food Technology. Consumer Protection Through Food Process Improvement & Innovation In The Real World. Greece.
- Tağa Ö, Tağa B, Bilgin B (2010). Determination of benzo(a)piren in crude and refined hazelnut oils of black sea region by high performance liquid chromatography. Adriyatikten Kafkaslara Kongre. Tekirdağ
- Tfouni SAV, Machado RMD, Camargo MCR, Vitorino SHP, Vicente E, Toledo MCF (2007). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Cachaça by HPLC with fluorescence detection. Elsevier, Food Chemistry, 101. 334-338.
- Üstünkurnaz S, Büyükgüngör H (2007). itü dergisi/esu kirlenmesi kontrolü Cilt:17, Sayı:2, 15-22 Temmuz 2007

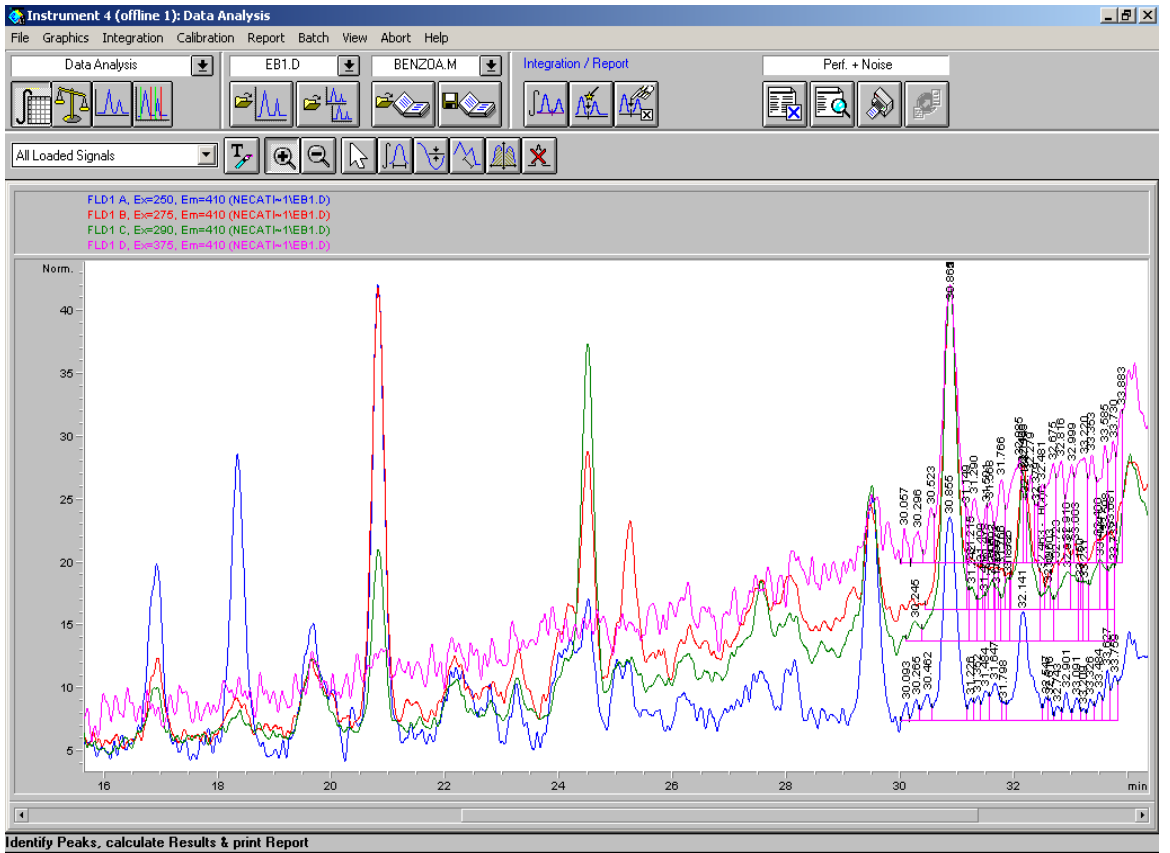
EKLER



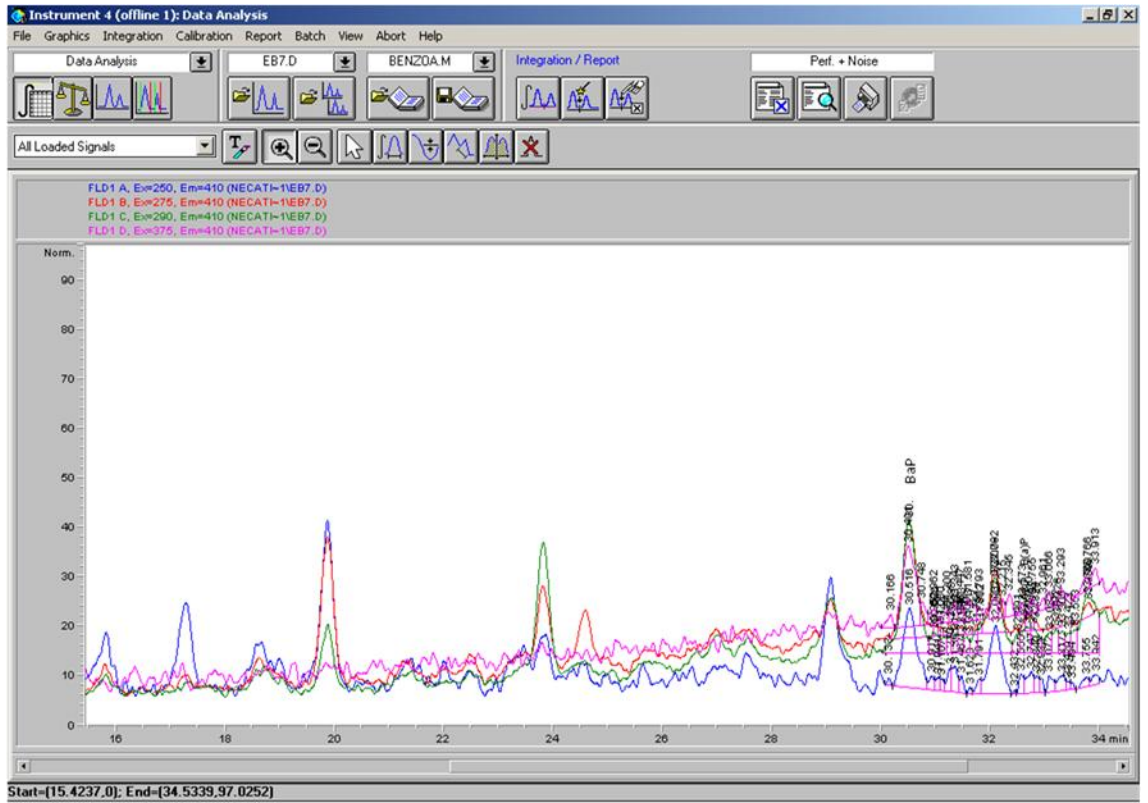
Şekil 1. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi Cihazı (HPLC)



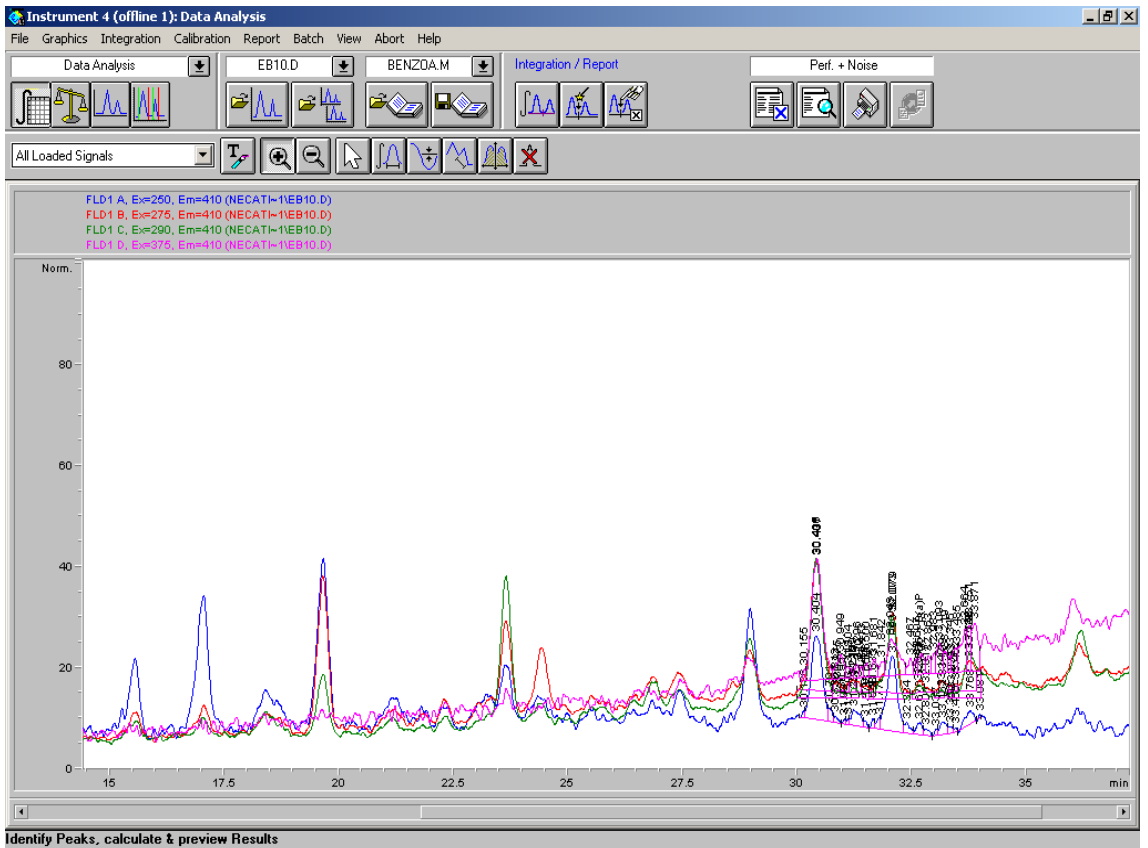
Şekil 2. $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb) düzeyinde Benzo(a)piren standardı kromatogramı



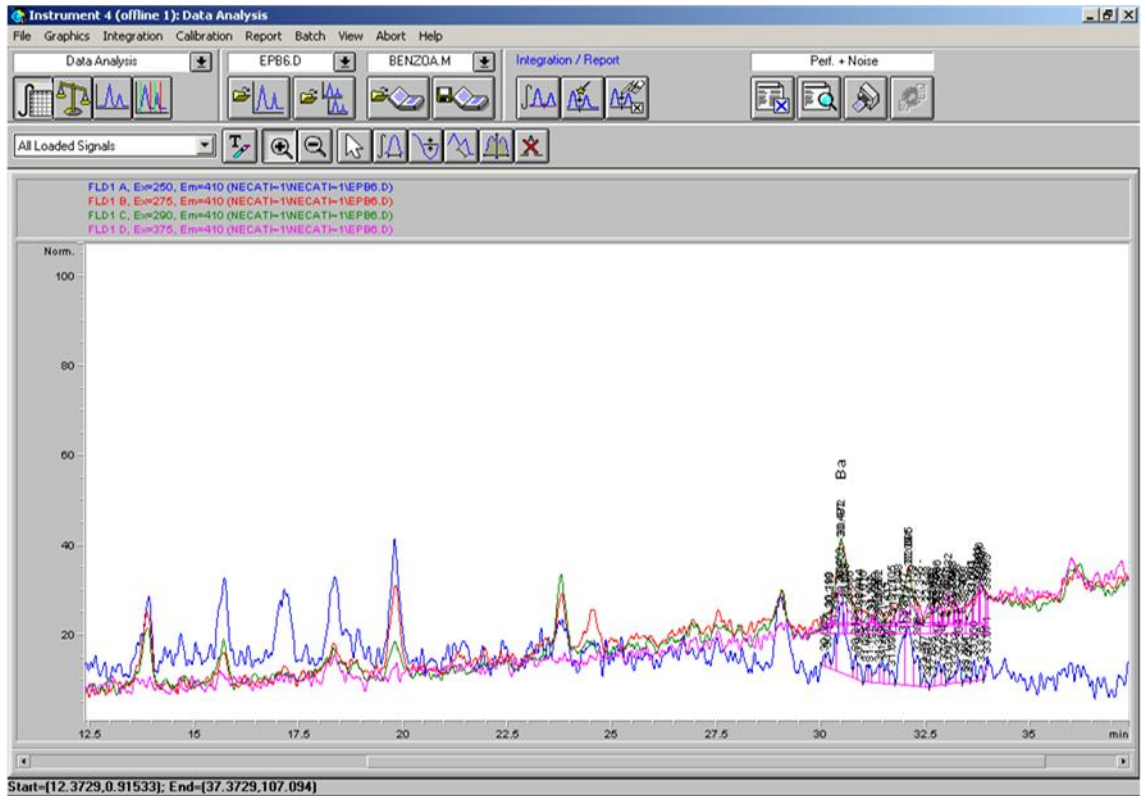
Şekil 3. EB1 kodlu numune kromatogramı ($0,75 \mu\text{g kg}^{-1}$)



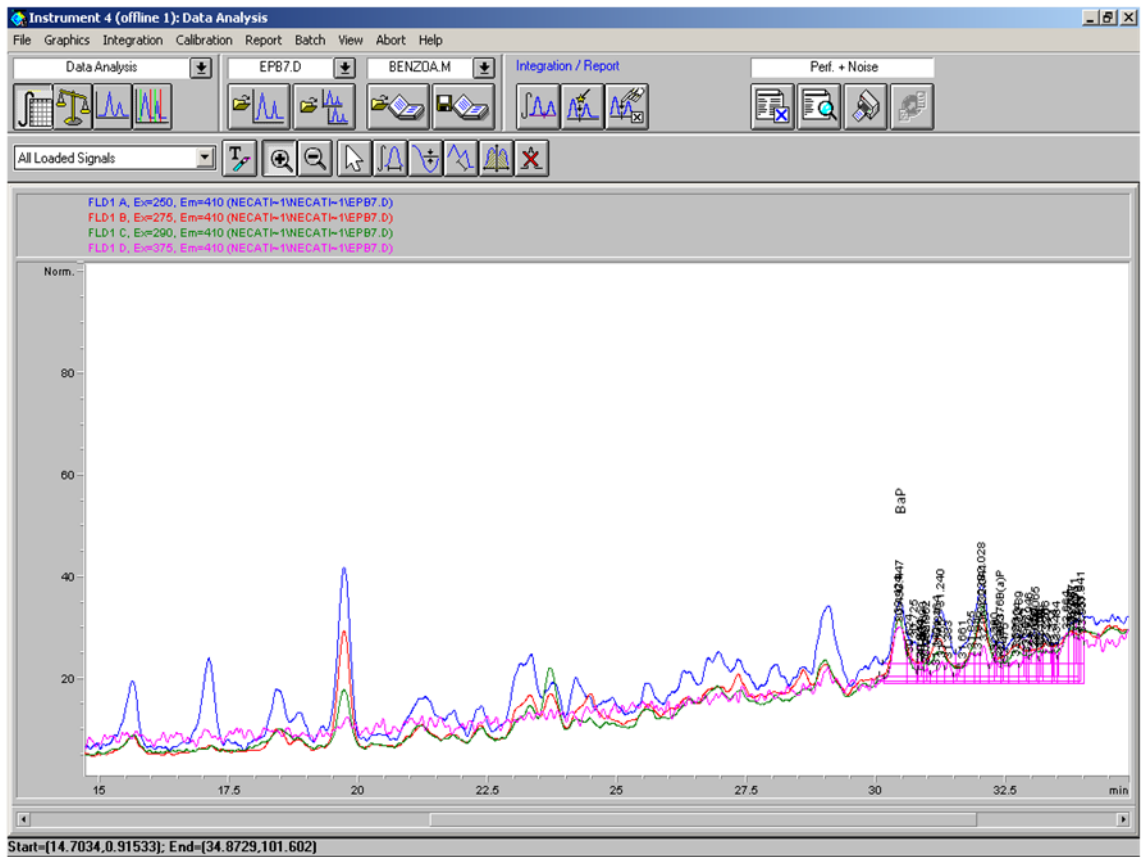
Şekil 4. EB7 kodlu numune kromatogramı ($0,55 \mu\text{g kg}^{-1}$)



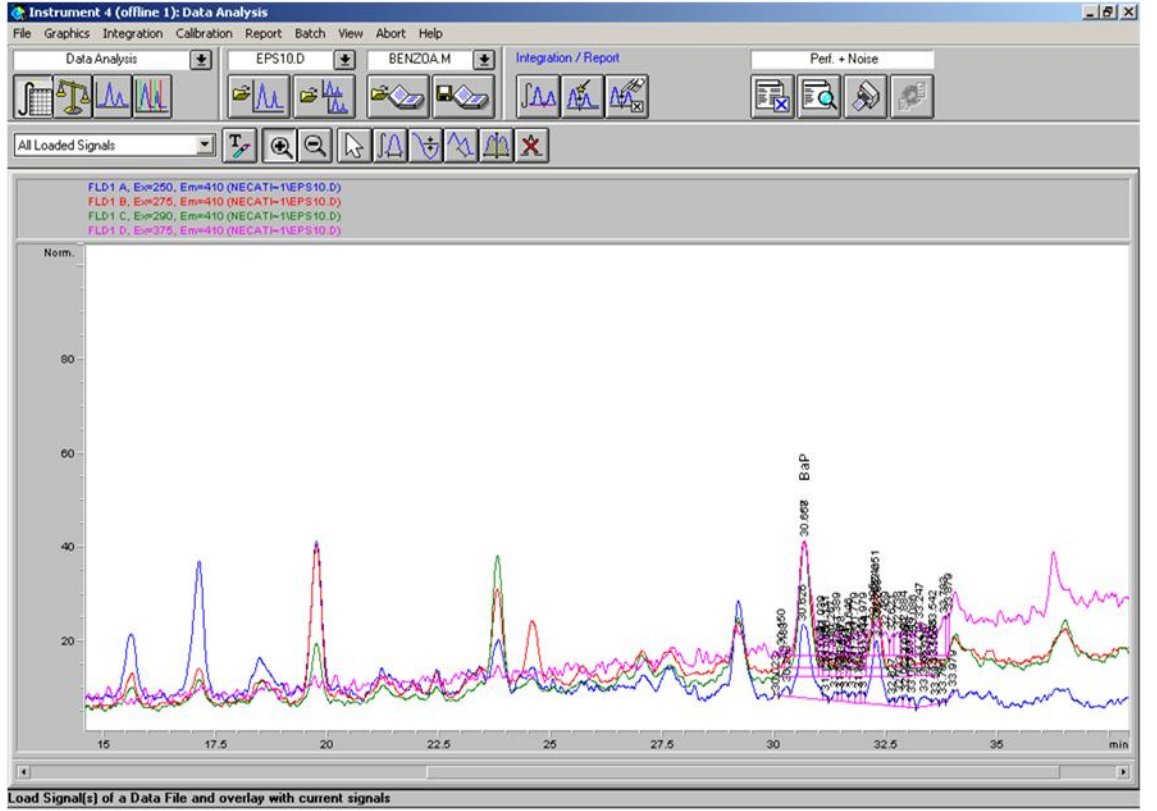
Şekil 5. EB10 kodlu numune kromatogramı ($1,40 \mu\text{g kg}^{-1}$)



Şekil 6. EPB6 kodlu numune kromatogramı (< EDKD)



Şekil 7. EPB7 kodlu numune kromatogramı ($1,73 \mu\text{g kg}^{-1}$)



Şekil 8. EPS10 kodlu numune kromatogramı (1,10 µg kg⁻¹)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince bana destek olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Cemal POLAT'a, tez çalışmalarının başlamasında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Fisun KOÇ ile Yrd. Doç. Dr. Levent COŐKUNTUNA hocalarıma, yüksek lisans öğrenimimde başlangıçtan sonuna kadar tüm aşamalarda anlayış gösteren eşim Özlem ALTINDIŞ' e, çalışma arkadaşlarıma ve tüm bölüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Necati ALTINDIŞ

ÖZGEÇMİŞ

Bilecik İli Gölpaazarı İlçesinde 1967 yılında doğmuştur. İlk ve Orta öğrenimini burada tamamladıktan sonra, 1985 yılında Bursa Ziraat Meslek Lisesi'ni, 1992 yılında Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksekokulu Süt ve Ürünleri Bölümü'nü ve 1997 yılında Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootečni Bölümü'nü bitirmiştir. Halen Tarım ve Köyişleri Bakanlığı İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü Organik Tarım Ürünleri ve Kalıntı Analizleri Biriminde Ziraat Mühendisi olarak görev yapmaktadır. Evlidir.