



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİĞ VE FARKLI YÖNTEMLERLE PİŞİRİLMİŞ BALIKLARDAKİ
PERFLORLU BİLEŞİKLERİN SEVİYELERİNİN İNCELENMESİ**

ERDİ KENAN

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
AĞUSTOS-2019



**T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇİĞ VE FARKLI YÖNTEMLERLE PİŞİRİLMİŞ BALIKLARDAKİ
PERFLORLU BİLEŞİKLERİN SEVİYELERİNİN İNCELENMESİ**

ERDİ KENAN

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
AĞUSTOS-2019**

9.08.2019

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Erdi KENAN

ÖZET

ÇİĞ VE FARKLI YÖNTEMLERLE PİŞİRİLMİŞ BALIKLARDAKİ PERFLORLU BİLEŞİKLERİN SEVİYELERİNİN İNCELENMESİ

Farklı bölgelerde ve ülkelerde, insanlar tarafından tüketilen balıkların perflorooktanoik asit (PFOA) ve perfloro oktansülfonik asit (PFOS) içeriklerini belirlemek amacıyla yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bununla birlikte, balıkların perflorlu bileşik içeriklerinin pişirmenin etkisi ile artması ya da azalması üzerine yapılan çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu çalışmada, üç farklı pişirme yönteminin (haşlama, kızartma, fırınlama) balıkların içerdiği PFOA ve PFOS seviyeleri üzerine etkisi, sekiz farklı tür balık üzerinde incelenmiştir. Çiğ balık örneklerinde ortalama PFOA konsantrasyonları $0.108 - 0.298 \text{ ng g}^{-1}$ arasında, ortalama PFOS konsantrasyonları ise $0.274 - 24.00 \text{ ng g}^{-1}$ arasında bulunmuştur. En yüksek PFOS konsantrasyonları lüferde (24.00 ng g^{-1}), barbunyada (8.92 ng g^{-1}) ve alabalıkta (5.07 ng g^{-1}), en yüksek PFOA konsantrasyonları da kefalde (0.298 ng g^{-1}), alabalıkta (0.255 ng g^{-1}) ve mercanda (0.238 ng g^{-1}) saptanmıştır. Pişirilen balık örneklerinde PFOA ve PFOS konsantrasyonları çiğ balıklara kıyasla daha düşük bulunmuştur. Pişirme işleminden sonra perflorlu bileşik konsantrasyonlarındaki azalma kızartma > haşlama > fırınlama şeklinde gerçekleşmiştir. Hangi pişirme metodu kullanılırsa kullanılsın, pişirme işleminden sonra örneklerdeki PFOS ve PFOA konsantrasyonları azalmış ve pişirme süresinin artması ile de azalma devam etmiştir.

2019, 30 sayfa

Anahtar Kelimeler: Perflorooktanoik asit (PFOA), perfloro oktansülfonik asit (PFOS), balık, pişirme yöntemi, LC-MS/MS

ABSTRACT

EXAMINATION OF THE LEVELS OF PERFLUORINATED COMPOUNDS IN RAW AND COOKED FISH BY DIFFERENT METHODS

Numerous studies have been conducted to determine perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) contents of fish consumed by people in different regions and countries. However, study concerning the effects of cooking on the increase or decrease of perfluorinated compounds in fish is rather limited. The effectiveness of three cooking methods (e.g. baking, boiling, frying) on reducing PFOA and PFOS levels in eight fish species was examined. The mean PFOA concentrations in raw fish samples were 0.108 – 0.298 ng g⁻¹ and the mean PFOS concentrations were 0.274 – 24.00 ng g⁻¹. The highest PFOS concentrations were found in bluefish (24.00 ng g⁻¹), in the barley (8.92 ng g⁻¹) and trout (5.07 ng g⁻¹), while the highest PFOA concentrations were found in mullet (0.298 ng g⁻¹) and trout (0.255 ng g⁻¹) and coral (0.238 ng g⁻¹). In this study, PFOA and PFOS concentrations in cooked fish samples were found to be lower than in raw fish. The decrease in perfluorinated compound concentrations after baking was realized as frying>boiling>firing. Regardless of which cooking method is used, PFOS and PFOA concentrations in the samples decrease after the cooking process and the decrease continues with increasing cooking time.

2019, 30 pages

Keywords: Perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), fish, cooking, LC-MS/MS

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda bana tüm bilgi ve birikimini en doğru şekilde aktaran Danışman Hocam Prof. Dr. Şana SUNGUR’a teşekkürü bir borç bilirim.

Numunelerin toplanmasında ve analiz aşamasında yardımcı olan Öğretim Görevlisi Dr. Muaz KÖROĞLU’na teşekkür ederim.

Tez Çalışmamda ve her konuda desteğini esirgemeyen, sabırla bana yardımcı olan, çok sevdiğim eşim Fidan KENAN’a teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca destekleyen ve hep yanımda olan annem, babam ve ağabeylerime teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VII
1.GİRİŞ	1
1.1.Endokrin Bozucular	1
1.1.1.Endokrin Bozucu Kimyasalların Sınıflandırılması	2
1.1.1.1.Doğal Endokrin Bozucular.....	2
1.1.1.2.Sentetik ve Endüstriyel Endokrin Bozucular	3
1.1.2.Endokrin Bozucu Kimyasalların Sağlık Üzerine Etkileri	3
1.2.Perflorlu Bileşikler	5
1.2.1.Perflorooktanoik Asidin(PFOA) Tanımı ve Özellikleri.....	5
1.2.2.Perflorooktan Sülfonik Asidin (PFOS) Tanımı ve Özellikleri	6
1.2.3.Perflorlu Bileşiklerin Üretimi ve Kullanım Alanları	7
1.2.4.Perflorlu Bileşiklere Maruziyet.....	8
1.2.5.PFOA ve PFOS İle İlgili Uluslar Arası Düzenlemeler	8
1.2.6.PFOA ve PFOS ‘nın Yasal Sınır Değerleri	9
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
3.MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1.Materyal.....	13
3.1.1.Kullanılan Kimyasallar	13
3.1.2.Kullanılan Cihazlar	13
3.2.Yöntem	14
3.2.1.Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	13
3.2.2.Örnek Numuellerin Alınması.....	13
3.2.3.Örneklerin Hazırlanması	14
3.2.4.Perflorooktan sülfonat (PFOS) ve Perflorooktanoik asit (PFOA) Analizi.....	15
3.2.5.LC – MS/MS Analizi	15
3.2.6.Kalite Kontrol Parametreleri	16
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	17
4.1.LC-MS/MS Cihazının Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması	17
4.2.Gözlenebilme Sınırı, Belirlenebilme Sınırı, PFOA ve PFOS Piklerinin Alıkonma Sürelerinin Belirlenmesi	18
4.3.Balıkların PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar	19
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	25
KAYNAKLAR	27
ÖZGEÇMİŞ	30

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	PFOA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
Çizelge 1.2.	PFOS'un fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 3.1.	Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	13
Çizelge 3.2.	Deneylerde kullanılan cihazlar	13
Çizelge 3.3.	Balıklara uygulanan işlemler	15
Çizelge 4.1.	PFOS ve PFOA için LOD ve LOQ ,Korelasyon Katsayı,Geri Kazanma Verileri	18
Çizelge 4.2.	Çiğ ve Pişmiş Balık Türlerinde PFOA ve PFOS Konsantrasyonları	21
Çizelge 4.3.	Piştirme işlemlerinden sonra balıkların PFOS ve PFOA Konsantrasyonlarındaki Meydana Gelen Azalmalar.....	22

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	PFOA bileşiğinin kimyasal yapısı	5
Şekil 1.2.	PFOS bileşiğinin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 4.1.	PFOA'ya ait 0,01 – 5 ng ml ⁻¹ aralığındaki kalibrasyon eğrisi	18
Şekil 4.2.	PFOS'a ait 0,01 – 0,5 ng ml ⁻¹ aralığındaki kalibrasyon eğrisi	18
Şekil 4.3.	PFOS'a ait 1 – 30 ng ml ⁻¹ aralığındaki kalibrasyon eğrisi	19
Şekil 4.4.	0,1 ppb PFOS standart çözeltisine ait kromatogram	20
Şekil 4.5.	0,1 ppb PFOA standart çözeltisine ait kromatogram	20

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ATSDR	: Toksik Madde ve Hastalık Kayıt Ajansı
PFOA	: Perflorooktanoik Asit
PFOS	: Perflorooktansülfonik Asit
EPA	: Çevre Koruma Ajans
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu
LC-MS/MS	: Sıvı Kromatografisi - Kütle - Kütle Spektrometresi
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
OECD	: Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
Pp	: Polipropilen
RfD	: Referans Doz
TBA	: Tetrabütülamonyum
TCDD	: 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
UPLC-MS/MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

1. GİRİŞ

Perflorooktansülfonik asit (PFOS) ve perflorooktanoik asit (PFOA), perflorlu bileşikler olarak isimlendirilen grubun başlıca üyelerindendir. Perflorlu bileşikler tamamen antropojenik olup, 1940'lı yıllardan beri üretilmektedir. Bu maddeler, yağ, su ve lekelerle karşı gösterdikleri dirençten dolayı, tekstil, halı, döşeme, deri, gıda ambalajı, cila, tutkal, boya, kozmetik, yangın söndürme köpükleri ve kağıt gibi çok çeşitli ürünlerde yüzey aktif madde, emülgatör, ıslatıcı, kaplayıcı olarak kullanılmaktadırlar. Bu kadar fazla kullanıldıkları için de, çevreye genişçe yayılmaktadırlar (Post ve ark., 2012).

Perflorlu bileşikler kimyasal ve termal açıdan son derece kararlı olduklarından, hidroliz, fotoliz ve mikrobiyal bozulmalara karşı da direnç göstermektedir (Kissa, 2001). Perflorlu bileşiklerden PFOS 41 yıl, PFOA ise 92 yıl çevrede bozunmadan kalabilmektedir (Larsen ve Giovalle, 2015).

Yapılan bilimsel çalışmalarda, perflorooktanoik aside insanların günde 2.9 ng kg⁻¹ vücut ağırlığı kadar maruz kalabildikleri belirlenmiştir. Tüketilen tahıllar ve balıklar PFOA alımının öncü kaynaklarıdır. Perflorooktansülfonik aside ise, insanların günde 1.4 ng kg⁻¹ vücut ağırlığı kadar maruz kalabildikleri belirlenmiştir. PFOS alımının başlıca kaynakları ise balıklar ve deniz ürünleridir (Larsen ve Giovalle, 2015).

Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), günlük tolere edilebilir miktarı PFOS için 150 ng/kg/gün olarak, PFOA miktarı için ise 1500 ng/kg/gün olarak belirlemiştir (EFSA, 2008).

1.1. Endokrin Bozucular

Endokrin bozucular endokrin sistemin gelişimini ve fonksiyonunu değiştiren en önemli maddelerdendir. Bu kimyasallar endüstriyel işlemler neticesinde oluşmakta ve doğal çevrede bulunabilmektedir. Endokrin bozucu kimyasallar hormonları taklit eden ya da faaliyetlerini engelleyen ekzojen (doğal olmayan) kimyasallar ya da kimyasalların karışımıdır. Hormonları taklit ettikleri durumda, reseptörler endokrin bozucu kimyasalları hormon gibi algırlar ve uygun olmayan bir şekilde aktive olurlar.

Avrupa Birliği tarafından 680 kimyasal madde endokrin bozucu olarak tanımlanmıştır, bu maddelerin başlıcaları dioksinler, ftalatlar, bisfenol A, furanlar, perflorlu bileşikler, poliklorlu bifeniller, alkilfenoller olarak belirtilmiştir.

İnsanlar ve hayvanlar endokrin bozucu kimyasallara su ve gıda tüketimi, deri teması, kirli havanın teneffüsü gibi çeşitli yollarla maruz kalabilmektedir. Günlük hayatta sıkça kullanılan plastiklerin, deterjanların, kozmetik ürünlerin, endüstriyel kimyasalların, tarımsal ilaçların, böcek ilaçlarının endokrin bozucu kimyasalları içerdii bilinmektedir.

Endokrin bozucuların etkileri endokrin bozucu kimyasallar ile karşılaşma yaşına, süresine, miktarına, karşılaşılın endokrin bozucunun tek ya da karışım halinde bulunmasına bağılı olarak değişmektedir (Sungur ve Üstün, 2016).

1.1.1 Endokrin Bozucu Kimyasalların Sınıflandırılması

Endokrin bozucu etkiye sahip kimyasal bileşikler iki ana başlık altında ele alınmaktadır. Doğal olanlar ve insan yapımı olanlar (sentetik ve endüstriyel)

1.1.1.1 Doğal Endokrin Bozucular

Doğal endokrin bozucular, sentetik veya endüstriyel ürünlerde bulunan endokrin bozuculara oranla, yarı ömürlerinin kısa olması, kolay bir şekilde yıkılıp vücuttan atılmaları ve dokularda birikim yapmamaları nedeniyle organizma için genellikle önemli yan etkiler oluşturmazlar. Doğal endokrin bozucular içinde en iyi bilineni bitkilerde bulunan fitoöstrojenlerdir. Bu maddeler, dişi ve erkek cinsiyet gelişiminden sorumlu östrojen, testosteron gibi doğal hormon yapısındaki maddelerdir. Soya fasulyesi, yonca filizi gibi bitkiler; fitoöstrojen denilen doğal östrojen içermektedirler ve vücutta doğal östrojen gibi etki etmektedirler. Doğal hormon yapısında olduklarından; kolayca yıkılır ve depolanmazlar (Yeşilkaya, 2008).

1.1.1.2 Sentetik ve Endüstriyel Endokrin Bozucular

Bu maddeler endüstri alanında kullanılmak üzere üretilmişlerdir. Endüstriyel temizlik maddeleri, tarım ilaçları (özellikle pestisidler), plastik katkılı tüketim maddeleri bu grupta değerlendirilmiştir. Endüstriyel kimyasal işlemler sonrası oluşan dioksin gibi maddeler de bu gruptadır. Poliklorin, bifeniller, dioksinler ve benzopirenler sentetik ve endüstriyel endokrin bozucular olarak bilinmektedir. Bu maddelerin birçoğu yağda çözünbilme özelliğiyle, yağ dokusunda birikmeleri ve vücutta uzun süre kalmaları nedeniyle organizmada zararlı etkiler oluşturabilmektedirler. Bunun sonucu olarak sentetik ve endüstriyel endokrin bozucular, doğal endokrin bozuculara göre daha uzun ömürlüdürler ve organizmada daha zararlı etkilerin ortaya çıkmasına neden olabilmektedirler. Oldukça toksik bir endokrin bozucu olan 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD) ile yapılan in vitro çalışmalarda testis leydig hücrelerinin androjen sentezini direkt engellediği saptanmıştır (Yeşilkaya, 2008).

1.1.2 Endokrin Bozucu Kimyasalların Sağlık Üzerine Etkileri

Endokrin bozucu kimyasalların sağlık üzerine etkilerinin daha çok üreme sistemi ve tiroid fonksiyonu üzerinde olduğu bilinmektedir. Endokrin bozucu kimyasallar, kadınlarda erken/geç puberteye, polikistik over sendromuna, doğurganlığın azalmasına, kısırlığa, erken over yetmezliğine, rahim tümörlerine, gebelik komplikasyonlarına, meme tümörleri ve endometriyal tümörlere neden olabilmektedir. Erkek üreme sistemlerinde ise, endokrin bozucuların etkileri ile ilgili çalışmalar sperm kalitesinde düşüşe, kısırlığa, ürogenital abnormalitelere ve testiküler germ hücreli tümörlere neden olabildiğini göstermektedir (Aksan ve Özdemir, 2016).

Endokrin bozucuların tirotropin düzeyini, tiroit volümünü, tiroit antikor düzeyini etkilediği yönünde çalışmalar bulunmaktadır. Özellikle de fetal dönemde maruziyet sonucunda büyüme ve beyin gelişimi üzerinde negatif etkilere neden olduğu belirtilmektedir (Boas ve ark., 2006; Zoeller, 2007). Ayrıca, fetal tiroit hormon bozuklukları, tiroit hormonu konjugasyon bozukluğu, serum tiroksin seviyelerinde düşme gibi tiroit fonksiyonları üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Yeşilkaya, 2008).

Endokrin bozucu kimyasalların insanlarda vücut ağırlığı artışına yani obeziteye, insülin duyarlılığına, kolesterol düşüklüğüne, trombosit agregasyon bozukluklarına, kemik mineral densitesi üzerinde olumsuz etkilere, hatta kanser hücrelerinin çoğalmasına, uterus ve meme kanserlerinin ilerlemesine yol açtığını belirten çalışmalar da bulunmaktadır (Okur, 2015).



1.2 Perflorlu Bileşikler

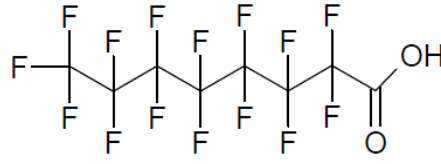
Perfloroalkillenmiş maddeler, 4 ile 16 karbon arasında değişen tamamen florlanmış hidrofobik alkil zincirden ve hidrofilik bir uç gruptan (R) ibarettirler. $F(CF_2)_n-R$ formülü ile gösterilirler. n bir tamsayıyı ifade eder. R halojen veya hidrojen olamaz. Perfloroalkillenmiş maddelerin ana alt grupları perfloroalkil karboksilik asitler ve onların tuzları ile perfloroalkan sülfonik asitler ve onların tuzlarıdır. Perfloroalkil karboksilik asitlerin en önemli üyesi 8 karbonlu perflorooktanoik asittir (PFOA). Perflorooktan sülfonik asit (PFOS) de perfloroalkan sülfonik asitlerin en önemli üyesidir. Benzer şekilde, PFOS da 8 karbonlu bir zincirden oluşmaktadır (Larsen ve Giovalle, 2015).

Perflorlu bileşiklerin yapılarında karbon-florür bağları olması bu bileşiklere karakteristik bir özellik katmaktadır. Karbon-florür bağları sayesinde hidrokarbonlardan farklı olarak düşük yüzey gerilimi, yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık ve direnç özelliklerine sahiptirler. Perflorlu bileşikler yapılarındaki flor atomlarının güçlü elektronegatif olmasından dolayı, oldukça düşük pKa değerlerine sahip olup, hidrofilik özellik göstermektedirler (Post ve ark., 2012).

1.2.1 Perflorooktanoik Asidin (PFOA) Tanımı ve Özellikleri

Perflorooktanoik asit, doğal olarak çevrede bulunmayan, poliflor yapısında, sekiz karbonlu bir bileşiktir. Sahip olduğu güçlü karbon-flor bağları nedeniyle çevrede ayrılmaz, doğada ve besin zincirlerinde birikerek etkisini uzun yıllar devam ettirir (Lau ve ark., 2007; Lindstrom ve ark., 2011; Post ve ark., 2012).

Perflorooktanoik asit perflorlu kimyasal maddeler grubuna ait bir perfloroalkil asit olup, kapalı kimyasal formülü $CF_3(CF_2)_6COOH$ 'tır (Lau ve ark., 2007; Post ve ark., 2012). Şekil 1.1'de PFOA'nın kimyasal yapısı, Çizelge 1.1'de de fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.



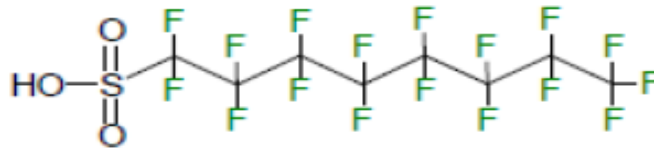
Şekil 1.1 PFOA bileşiğinin kimyasal yapısı

Çizelge 1.1. PFOA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri (ATSDR 2015; EFSA 2008; EPA 2016a, 2016b)

Özellik	Değer
Fiziksel Durumu (oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta)	Beyaz toz / mumsu beyaz katı
Moleküler Formülü	C ₈ HF ₁₅ O ₂
Molekül Ağırlığı (g/mol)	414
Buhar Basıncı (25 °C'de mmHg)	0.525
Suda Çözünürlüğü (25 °C'de mg/L)	9.5.10 ³
Donma Noktası (°C)	54
Kaynama Noktası (°C)	192
Organik karbon partiyon katsayısı (K _{oc})	2.06
pK _a	2.5, 2-3
Yarılma Ömrü	90 gün (atmosferde) 92 yıl (suda 25 °C)

1.2.2 Perflorooktan Sülfonik Asidin (PFOS) Tanımı ve Özellikleri

Yapısında bulundurduğu C-F bağları sayesinde oldukça kararlı, doğada bozunmayışından dolayı da kalıcı kirleticiler arasındadır. PFOS üretimini bu sebepten dolayı çoğu üretici sonlandırmıştır. PFOS hidrolize ve fotolize olmamakta ve çevresel şartlar altında biyolojik bozunmaya uğramamaktadır (OECD, 2002). Şekil 1.2'de PFOA'nın kimyasal yapısı, Çizelge 1.2'de de fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.



Şekil 1.2 PFOS bileşiğinin kimyasal yapısı

Çizelge 1.2. PFOS'un fiziksel ve kimyasal özellikleri (ATSDR 2015; EFSA 2008; EPA 2016a, 2016b)

Özellik	Değer
Fiziksel Durumu (oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta)	Beyaz toz
Moleküler Formülü	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S
Molekül Ağırlığı (g/mol)	500
Buhar Basıncı (25 °C'de mmHg)	0.002
Suda Çözünürlüğü (25 °C'de mg/L)	680
Kaynama Noktası (°C)	258-260
Organik karbon partiyon katsayısı (Koc)	2.57
pK _a	-3.3
Yarılma Ömrü*	114 gün (atmosferde) 41 yıl (suda 25 °C)

1.2.3. Perflorlu Bileşiklerin Üretimi ve Kullanım Alanları

Perflorlu bileşikler iki farklı yolla sentezlenmektedir. Elektrokimyasal florlama ve telomerizasyon. Elektrokimyasal florlama işleminde, organik ham materyal sıvı susuz hidrojen florür içinde dağıtılır ve çözelti içinden elektrik akımı geçirilerek molekül içindeki tüm hidrojen atomlarının flor atomları ile yer değiştirmesi sağlanır. Bu yöntem, PFOA ve PFOS sentezinde sıkça kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Telomerizasyon işleminde ise, tetrafloroetilen florotelomerler adı verilen florlanmış alkil iyodür üretmek için IF₅ ile reaksiyona sokulur (EFSA, 2008).

Üstün fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, perflorlu bileşikler çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda ve tüketici ürünlerinde kullanılmaktadır (Kissa, 2001). Yapılarında bulunan güçlü karbon-flor bağları, hem hidrofobik hem de lipofilik özellikleri taşımaları onlara çok geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır. Yüzey gerilimini düşürmek amacıyla yüzey aktif madde olarak kullanıldıkları gibi, kumaş, deri, halı gibi ürünlerde su ve lekeye karşı direnç sağlamak, besin ambalajlarında yağ geçişini engellemek amacıyla da kullanılmaktadırlar. Ayrıca, yangın söndürücü köpükler, pestisit formülasyonları, boya, yapıştırıcı, cila ve ev temizliğinde kullanılan ürünler ile farmasötik preparatlar, kozmetikler ve takma diş temizleyicileri gibi ürünler ile yapışmaz özelliğe sahip mutfak gereçlerinin yapısında da yer almaktadırlar (ATSDR,

2009; Kudo ve Kawashima, 2003; Lau ve ark., 2007; Post ve ark., 2012; Rahman ve ark., 2014)

1.2.4. Perflorlu Bileşiklere Maruziyet

Perflorlu bileşikler çok fazla uçucu olmadıkları için, bu bileşiklere en fazla maruziyet kontamine yiyecek ve suların tüketilmesi sonucunda oluşmaktadır. Dünyada çalışılan birçok bölgede PFOA için ortalama insan alımının 2,9 ng / kg bw / gün olduğu tahmin edilmektedir. Tahıllar ve balıklar PFOA alımının ana kaynağı olarak belirlenmiştir. Ortalama PFOS alımının ise 1,4 ng/kg bw/gün olduğu tahmin edilmektedir. PFOS alımının ana kaynakları ise balıklar ve kabuklular olarak belirlenmiştir. PFOS ve PFOA'nın yarılanma ömürleri sırasıyla 9 ve 4 yıl oldukları için insan vücudundan çok yavaş atılabilmektedir. PFOA ve PFOS'a oral yolla maruziyet gerçekleşikten sonra vücutta kolayca absorblanarak akciğer, böbrek gibi birçok organda, merkezi sinir sisteminde ve kanda bulunmaktadır (Larsen ve Giovalle, 2015).

1.2.5 PFOA ve PFOS ile İlgili Uluslararası Düzenlemeler

Avrupa Parlamentosu 12 Aralık 2006 tarihindeki konseyde, 2006/122/EC3 sayılı yönerge ile PFOS'un 27 Haziran 2008'den itibaren gıda dışındaki alanlarda yeni ürünlerde kullanımına ve pazarlanmasına kısıtlamalar getirmiştir. Bu yönergede ayrıca, PFOA için risk değerlendirme faaliyetlerinin incelenmesine devam edileceği de belirtilmiştir. Şu anda Avrupa'da gıda veya yemdeki PFOS veya PFOA gibi perflorlu organik maddeler için herhangi bir mevzuat bulunmamaktadır. Plastiklerde ve gıda ile temas eden ambalajlarda kullanılmalarına Hollanda ve Almanya'da izin verilmiştir (EFSA, 2008). Bununla birlikte, Amerika, Kanada ve bazı Avrupa Birliği ülkelerinde PFOS'un üretimi durdurulmuştur (Demircigil, 2010). PFOS, 2009 yılında gerçekleştirilen Stockholm Sözleşmesinde "kalıcı organik kirleticiler" sınıfına dâhil edilmiştir (Pan ve ark., 2014).

1.2.6 PFOS ve PFOA'nın Yasal Sınır Değerleri

Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), PFOS ve PFOA'nın günlük tolere edilebilir alım miktarlarını sırasıyla 150 ng/kg bw/gün ve 1500 ng/kg bw/gün olarak belirlemiştir (EFSA, 2008).

Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından, PFOA ve PFOS referans doz miktarları (RfD) sırasıyla; 0,02 µg/kg/gün ve 0,03 µg/kg/gün olarak belirlenmiştir (EPA, 2016).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Del Gobbo ve arkadaşları (2008), Kanada'nın Toronto, Mississauga ve Ottawa şehirlerindeki marketlerden 18 balık örneği alarak, balıkların perflorlu bileşik içeriklerini LC-MS/MS aracılığıyla belirlemişlerdir. Balık örneklerinde 0.21 – 9.20 ng g⁻¹ arasında PFOS tespit etmişlerdir. İncelenen örneklerin hiçbirisinde PFOA tespit edememişlerdir. Daha sonra PFOS miktarına pişirmenin etkisini incelemişlerdir. Tüm pişirme işlemlerinden (kızartma, fırınlama, haşlama) sonra balıkların içerdiği PFOS miktarlarında azalma tespit etmişler ancak en etkili yöntemin 163 ° C'de 15 dakika süreyle fırınlama sonucunda elde edildiğini ortaya koymuşlardır.

Nania ve arkadaşları (2009), Akdeniz'den tutulan kefal, sinarit, palamut, dikburun, kılıç balığı, tonbalığı gibi derin su balıkları (25 adet) ile yılan balığı, dişlikedi balığı, tekir, mercan, iskorpit gibi dip balıklarını (18 adet) incelemişlerdir. Balıkların PFOA ve PFOS içeriklerini LC-ESI-MS/MS aracılığıyla belirlemişlerdir. Derin su balıklarında 1.5 – 12 µg kg⁻¹ arasında PFOA ve 2 - 14 µg kg⁻¹ arasında PFOS tespit ederken, dip balıklarında 1.5 – 40 µg kg⁻¹ arasında PFOA ve 2 – 43 µg kg⁻¹ arasında PFOS saptamışlardır. Dip balıklarında tespit edilen perflorlu bileşik miktarlarının derin su balıklarındakine göre daha yüksek olduğunu belirtmişler ve dip balıklarının hem deniz suyundaki hem de kum ve çamur sedimentlerindeki kontaminantları daha fazla absorbladıklarını ileri sürmüşlerdir.

Delinsky ve arkadaşları (2009), Minnesota ve kuzey Carolina'daki çeşitli nehirlerden ay balığı örnekleri toplayarak, balıkların perflorlu bileşik içeriklerini LC-MS/MS aracılığıyla incelemişlerdir. Minnesota bölgesine ait örneklerde, ortalama PFOS konsantrasyonları Mississippi Nehrinden avlanan ay balıklarında 47.0 – 102 ng g⁻¹ arasında, St. Croix Nehrinden avlanarlarda 2.08 ng g⁻¹, Calhoun Nehrinden avlanarlarda 275 ng g⁻¹ olarak, kuzey Carolina bölgesine ait örneklerde ise Haw Nehrinden avlanarlarda 30.3 ng g⁻¹, Deep Nehrinden avlanarlarda 62.2 ng g⁻¹ olarak bulunmuştur. İncelenen örneklerin hiçbirisinde PFOA tespit edememişlerdir.

Paiano ve arkadaşları (2012), Akdeniz'den topladıkları 52 adet deniz ve 13 adet çiftlik balığındaki PFOA ve PFOS seviyelerini sıvı kromatografi - tandem kütle spektrometrisi aracılığıyla belirlemişlerdir. Ortalama PFOA ve PFOS konsantrasyonlarını sırasıyla deniz balıklarında 0.19 ng g⁻¹ ve 1.24 ng g⁻¹ olarak, çiftlik balıklarında ise < 0.05 ng g⁻¹ ve 0.05 ng g⁻¹ olarak tespit etmişlerdir.

Squadrone ve arkadaşları (2014), İtalya Alplerinin güneyinde bulunan Maggiore Gölünden 40 adet tatlı su levreği ve 50 adet alabalık toplayarak, balıkların PFOA ve PFOS içeriklerini LC-MS/MS aracılığıyla belirlemişlerdir. En yüksek PFOS konsantrasyonunu 29.5 cm uzunluğunda ve 371 g ağırlığındaki tatlı su levreğinde 45.8 ng g⁻¹ olarak ölçmüşlerdir. Ortalama PFOS konsantrasyonunu tatlı su levreklerinde 22.2 ng g⁻¹, alabalıklarda ise 20.0 ng g⁻¹ olarak saptamışlardır. İncelenen örneklerin hiçbirisinde PFOA tespit edememişlerdir. Her ne kadar balıklarda belirlenen PFOS konsantrasyonları EFSA tarafından belirtilen günlük alınabilir dozun altında bulunmuşsa da, yine de balık tüketiminin perflorlu bileşiklere maruziyette önemli bir kaynak olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Bhavsar ve arkadaşları (2014), Kanada Ontario'da bulunan nehirlerden (Credit, Thames, Niagara ve Welland) somon, sazan, göl alası ve sarı turna balıklarını temin etmişler ve bu balıklarda bulunan perflorlu bileşik seviyeleri üzerine pişirme metodunun (fırınlama, haşlama ve kızartma) etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan, pişirme işleminden sonra tüm balıklardaki perflorlu bileşik miktarlarında, balık türüne ve pişirme metoduna bağlı olarak küçük değişiklikler meydana geldiğini, ancak perflorlu bileşiklerin miktarını azaltmak için pişirmenin etkili bir yöntem olmadığını ortaya koymuşlardır.

Barbarossa ve arkadaşları (2014), İtalya'da sıklıkla tüketilen levrek, tekir, barlam, pisibalıği, uskumru gibi balıklardan oluşan 25 adet örneğin PFOA ve PFOS içeriklerini UPLC-MS/MS aracılığıyla belirlemişlerdir. Ortalama PFOS konsantrasyonlarını levreklerde 1026 ng kg⁻¹, tekirlerde 926 ng kg⁻¹, barlamlarda 716 ng kg⁻¹, pisibalıklarında 378 ng kg⁻¹, uskumrulara 87 ng kg⁻¹ olarak, ortalama PFOA konsantrasyonlarını ise levreklerde 231 ng kg⁻¹, tekirlerde 47 ng kg⁻¹, barlamlarda 63 ng kg⁻¹, pisibalıklarında 23 ng kg⁻¹, uskumrulara 9 ng kg⁻¹ olarak saptamışlardır.

Koponen ve ark. (2015), Baltık Denzinin Fin kıyı şeridinden 253 balık (ringa, levrek, barbun, alabalık, somon, tatlı su gelinciği) örneği almışlar ve LC-ESI-MS/MS aracılığıyla örneklerin perflorlu bileşik içeriklerini incelemişlerdir. PFOS konsantrasyonlarını ringa balığında (n=58) 0,86-4,8 ng g⁻¹; levrekte (n=55) 2,1-4,9 ng g⁻¹; barbunda (n=49) 0,31-7,5 ng g⁻¹; alabalıkta (n=27) 0,33-4,6 ng g⁻¹; somonda (n=44) 1,5-5,6 ng g⁻¹; tatlı su gelinciğinde (n=20) 0,60-0,88 ng g⁻¹ olarak belirlemişlerdir.

İncelenen örneklerin tümünde ortalama PFOA konsantrasyonları $< 0,40 \text{ ng g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Squadrone ve arkadaşları (2015), İtalya'daki Varese Gölünden 2014 sonbaharında 10 adet tatlı su levreği avlayarak, balıkların PFOA ve PFOS içeriklerini LC-MS/MS aracılığıyla tayin etmişlerdir. Balıkların ortalama uzunluk ve ağırlıklarını sırasıyla 21.8 cm ve 134.2 g olarak belirlemişlerdir. Tatlı su levreklerinde ortalama PFOS konsantrasyonunu 9.6 ng g^{-1} olarak saptadıklarını, ancak PFOA değerleri LOQ değerinin altında kaldığı için tespit edemediklerini belirtmişlerdir.

Vassiliadou ve arkadaşları (2015), Yunanistan'da sıkça tüketilen hamsi, barlam, izmarit, sardalya, gümüş, kefal gibi balıkların perflorlu bileşik içeriklerini LC-MS/MS aracılığıyla incelemişlerdir. Balık örneklerinde bulunan en baskın perflorlu bileşik olarak PFOS'ı tespit etmişlerdir. En yüksek PFOS konsantrasyonunu izmaritte 20.4 ng g^{-1} olarak belirlemişlerdir. Izgara veya kızartma işlemlerinden sonra tüm balık türlerinde saptanan PFOS konsantrasyonlarının arttığını ileri sürmüşler ve bu olayın pişirme sırasında meydana gelen nem kaybı ve yağ çekmesinden kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir.

Christensen ve arkadaşları (2017), Amerika'da tüketilen ton balığı, mezgit, kedi balığı ve somonun perflorlu bileşik içeriklerini sıvı kromatografi - tandem kütle spektrometrisi aracılığıyla belirlemişlerdir. Ortalama PFOA ve PFOS konsantrasyonlarını sırasıyla 2.7 ng g^{-1} ve 8.3 ng g^{-1} olarak ölçmüşlerdir.

Köroğlu (2017), Hatay'daki balıkçılardan temin ettiği çipura, sardalye, karabalık, gümüş balığı, levrek, uskumru, istavrit, alabalık, hamsi, mercan balığı, somon, palamut, kefal, yılan balığı, sazan ve tekir örneklerinin perflorlu bileşik içeriklerini LC-MS/MS aracılığıyla incelemiştir. Yapılan analizler sonucunda; ortalama PFOA derişimi $0.147 - 0.543 \text{ ng g}^{-1}$, PFOS derişimi ise $7.96 - 52.43 \text{ ng g}^{-1}$ seviyelerinde tespit edilmiştir. En yüksek PFOS seviyeleri istavritte 56.10 ng g^{-1} , levrekte 52.80 ng g^{-1} , sardalyede 50.30 ng g^{-1} ve uskumruda 50.00 ng g^{-1} saptanmıştır. En yüksek PFOA konsantrasyonları ise, sazanda 0.991 ng g^{-1} , somonda 0.867 ng g^{-1} , palamutta 0.840 ng g^{-1} olarak bulunmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışması yapılırken deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Üretici Firma	Katalog No
Amonyum asetat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$)	Aldrich	240192
Metanol (CH_3OH)	Sigma-Aldrich	322415
Metil tersiyer bütül eter (CH_3) ₃ COCH ₃	Sigma-Aldrich	306975
Sodyum bikarbonat (NaHCO_3)	Sigma-Aldrich	S5761
Sodyum karbonat (Na_2CO_3)	Sigma-Aldrich	451614
Perflorooktanoik asit (PFOA) ($\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$)	Sigma-Aldrich	171468
Perflorooktan sülfonat (PFOS) ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}_3\text{S}$)	Aldrich	77283
Tetrabütülamonyum (TBA) hidrojen sülfat ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ₄ N(HSO_4)	Sigma-Aldrich	155837

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Analizlerde kullanılan cihazlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Marka	Model
Analitik terazi	Sartorius	BL210S
Blender	Fakir	Functionall 2804 model
Isıtıcı	IKA	RH basic 2
LC-MS/MS	AB SCIEX	3200 QTRAP model
pH metre	İnoLab	wtw serisi
Rotary evaporatör	Buchi	R serisi
Santrifüj cihazı	Hettich	EBA 8 S
Ultra saf su cihazı	New Human	Power I model
Vortex	IKA	1 model

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

- a) Amonyum asetat: 2 mM amonyum asetat çözeltisi metanolde hazırlandı.
- b) Metanol: % 40'lık metanol-su çözeltisi hazırlandı.
- c) Sodyum karbonat tamponu: (0,25 M, pH 10) karbonat tamponu hazırlandı.
- d) Perflorooktanoik asit (PFOA): PFOA'in 0,01; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4 ve 5 ng ml⁻¹'lik standart çözeltileri metanolde hazırlandı.
- e) Perflorooktan sülfanat (PFOS): PFOS'un 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 5; 10; 20 ve 30 ng ml⁻¹'lik standart çözeltileri metanolde hazırlandı.
- f) Tetrabütilamonyum (TBA) hidrojen sülfat: 0,5 M tetrabütilamonyum hidrojen sülfat çözeltisi suda hazırlandı.

3.2.2. Örnek Numunelerin Alınması

Adana'da bulunan balıkçı dükkânlarından barbunya, lüfer, alabalık, mercan, kefal, uskumru, levrek, gümüş balığı türlerinden toplam 84 adet numune alınmıştır.

3.2.3. Örneklerin Hazırlanması

Balık numuneleri analiz öncesinde polipropilen (pp) kaplarda derin dondurucuda saklanmıştır. Balıkların organları, kafaları, pulları ve kılçıkları uzaklaştırılmıştır. Balık numuneleri ince filetolar halinde kesilmiş, farklı balık türlerine geçilmeden önce bıçak ve kesme tahtası iyice temizlenmiştir. Her bir balık cinsinden eşit kütleli 13 fileto alınmıştır. Birinci parçalar çiğ olarak bırakılmış olup, II., III. ve IV. parçalar sırasıyla kaynar suda 10, 15 ve 20 dakika tutulmuştur. Tüm balıklar aynı miktardaki (1:30 (a/h) oranında) sularda haşlanmıştır. Haşlama işlemleri 32 cm çapında, 20 cm derinliğindeki metal tencerede gerçekleştirilmiştir. Her bir işlemten sonra kullanılan su dökülmüş ve tencere iyice temizlenmiştir. V., VI. ve VII. parçalar 160 °C'deki fırında sırasıyla 10, 15 ve 20 dakika tutulmuştur. Balık filetoları metalik bir ızgaraya yerleştirilmiş ve elektrikli fırında yukarıdan ısı uygulanmıştır. VIII., IX. ve X. parçalar ise ayçiçek yağında sırasıyla 10, 15 ve 20 dakika kızartılmıştır. XI., XII. ve XIII. parçalar ise zeytinyağında sırasıyla 10, 15 ve 20 dakika kızartılmıştır. Kızartma işlemleri 30 cm çapında, 5 cm derinliğindeki metal tavada gerçekleştirilmiştir. Her bir kızartma işleminden sonra kullanılan yağ dökülmüş ve tava iyice temizlenmiştir. Tüm balıklar aynı miktardaki

(1:30 (a/h) oranında) yağlarda kızartılmıştır. Balıklara uygulanan işlemler Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Balıklara uygulanan işlemler

Piştirme Metodu	Dumanlanma Noktası (°C)	Sıvı/Balık Oranı (v/w)	Piştirme Süresi (dak.)	Piştirme Sıcaklığı (°C)
Haşlama	----	30:1	10	100
			15	
			20	
Fırınlama	----	----	10	160
			15	
			20	
Kızartma (Zeytinyağında)	216	30:1	10	160
			15	
			20	
Kızartma (Ayçiçek yağında)	232	30:1	10	160
			15	
			20	

3.2.4. Perflorooktan sülfonat (PFOS) ve Perflorooktanoik asit (PFOA) Analizi

Örneklerden 1’er gram alınarak 5 ml ultra saf su ile homojenize edilmiştir. Homojenizasyon işlemi yapıldıktan sonra örneklerden 1’er ml numune alınarak, polipropilen tüplerin içerisine aktarılmışlardır. Üzerlerine 1 ml 0.5 M tetrabütilamonyum hidrojen sülfat çözeltisi (TBA) ve 2 ml sodyum karbonat tamponu (0.25 M, pH =10) eklenerek, iyice homojenize karışım olması sağlanmıştır. Homojenize numunenin üzerine 5 ml metil tersiyer butil eter eklenmiş ve 20 dakika süreyle çalkalama işlemi uygulanmıştır. Sonra, organik faz ayrı bir kaba alınmış ve tekrar 5 ml metil tersiyer butil eter eklenerek 20 dakika süreyle çalkalama işlemi uygulandıktan sonra organik faz önceki organik çözelti ile birleştirilmiştir. Organik çözücü içeren faza kuruluğa kadar buharlaştırma işlemi uygulanmış ve kalıntı 0.5 ml metanol ile alınıp viallere aktarılmıştır. Daha sonra vialler analiz yapılması için LC – MS/MS cihazına gönderilmiştir (Guerranti ve ark., 2013, Corsolini ve ark., 2008).

3.2.5. LC – MS/MS Analizi

LC-MS/MS analizleri AB SCIEX 3200 QTRAP cihaz aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Kolon olarak Betasil C18 (50 x 2.1 mm i.d., 5 µm) kolon, hareketli

faz olarak da 2 mM amonyum asetat/su (A) ve 2 mM amonyum asetat/metanol (B) karışımları kullanılmıştır. Akış hızı 300 µL/dak ve kolon fırın sıcaklığı 30 °C olarak ayarlanmıştır. Gradient programı % 30 B (0 dak.) – % 100 B (20 dak.) – % 30 B (20.01– 30 dak.) şeklinde uygulanmıştır. Diğer çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

Probe Voltajı: -3,5 kV (ESI-negative mode)

Nebulizing Gaz Akışı: 1,5 L/min

Drying Gaz Akışı: 10 L/min

DL Sıcaklığı: 250 °C

BH Sıcaklığı: 400 °C

3.2.6. Kalite Kontrol Parametreleri

PFOS'un 0,01 – 30 ng ml⁻¹ ve PFOA'nın 0.01 – 5 ng ml⁻¹ konsantrasyonları arasında metanoldeki standart çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden yararlanılarak kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur.

PFOS ve PFOA için 20'şer adet ayrı ayrı şahit numunelerine ait ölçümlerin standart sapmaları hesaplanarak gözlenebilme sınırı (LOD) ve belirlenebilme sınırı (LOQ) değerleri aşağıdaki formüllerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$LOD = \frac{3s}{m} \quad (3.1)$$

$$LOQ = \frac{10s}{m} \quad (3.2)$$

s = Şahit numuneye ait ölçümlerin standart sapması

m = Doğrunun eğimi

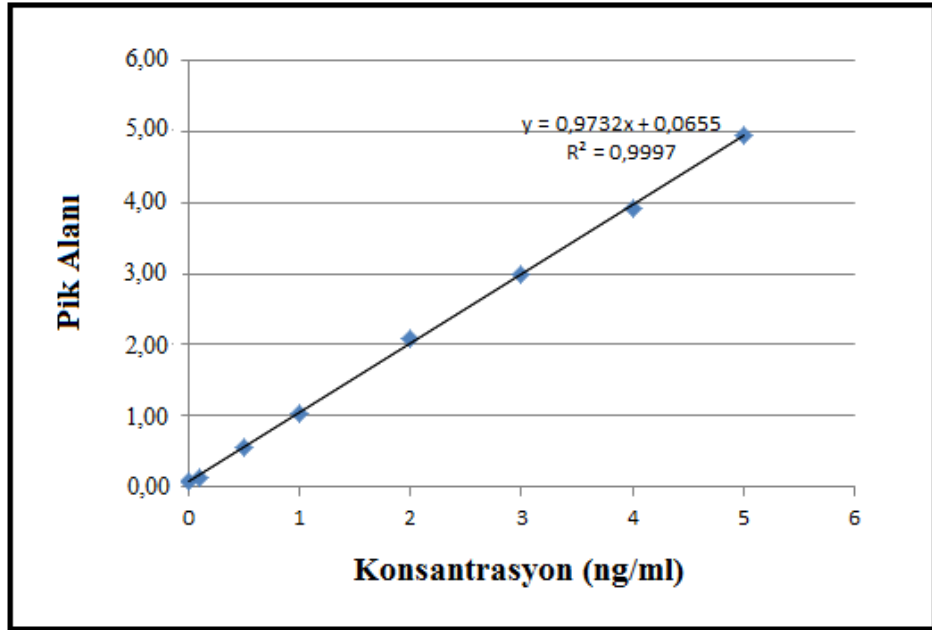
Geri kazanım oranı ise, spike yöntemi gerçek örnek ile hesaplanmıştır.

$$\%R = \frac{C_{gözlenen} - C_{örnek}}{C_{spike}} \quad (3.3)$$

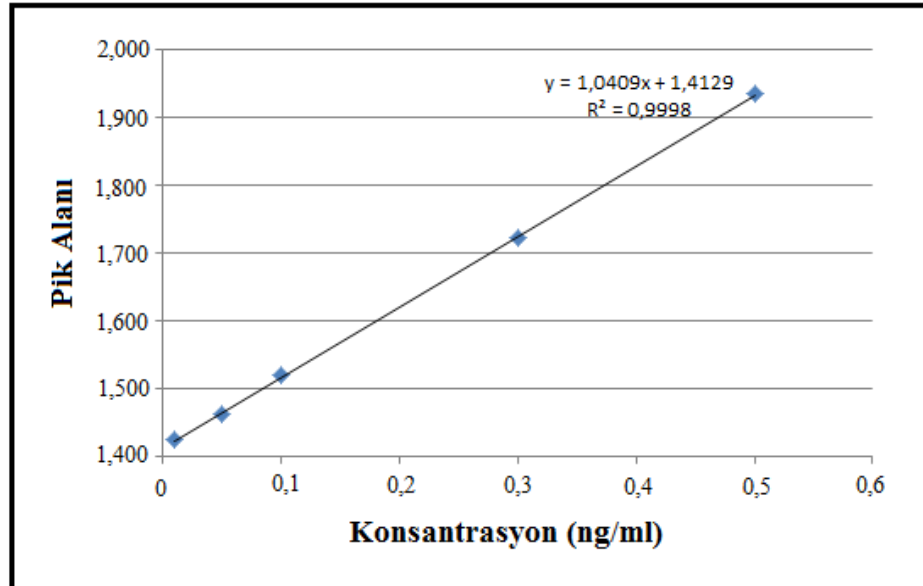
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. LC-MS/MS Cihazının Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması

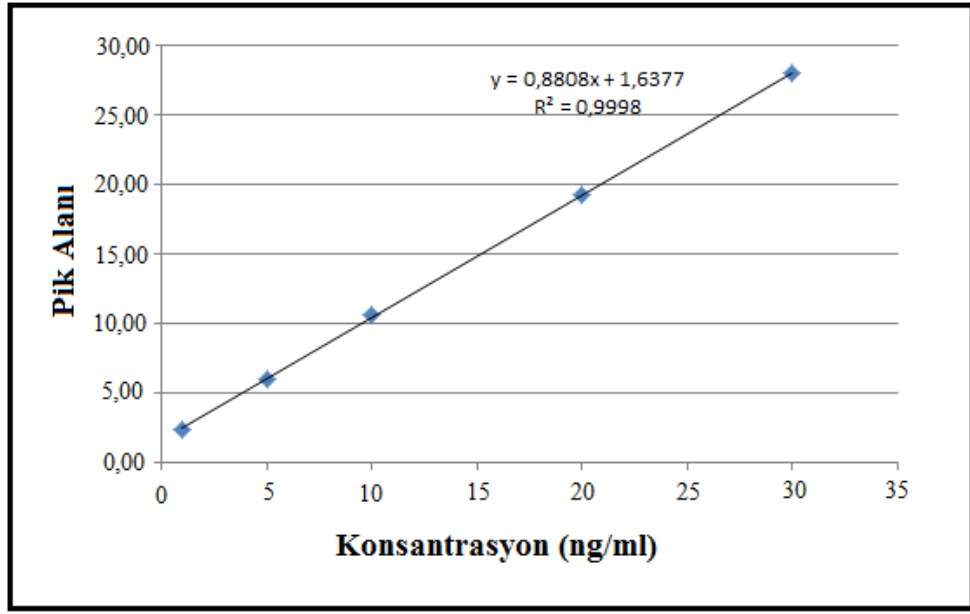
PFOA ve PFOS için elde edilen kalibrasyon doğruları Şekil 4.1 - 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1. PFOA’ya ait 0.01 - 5 ng ml⁻¹ aralığındaki kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2. PFOS’a ait 0.01-0.5 ng ml⁻¹ aralığındaki kalibrasyon eğrisi



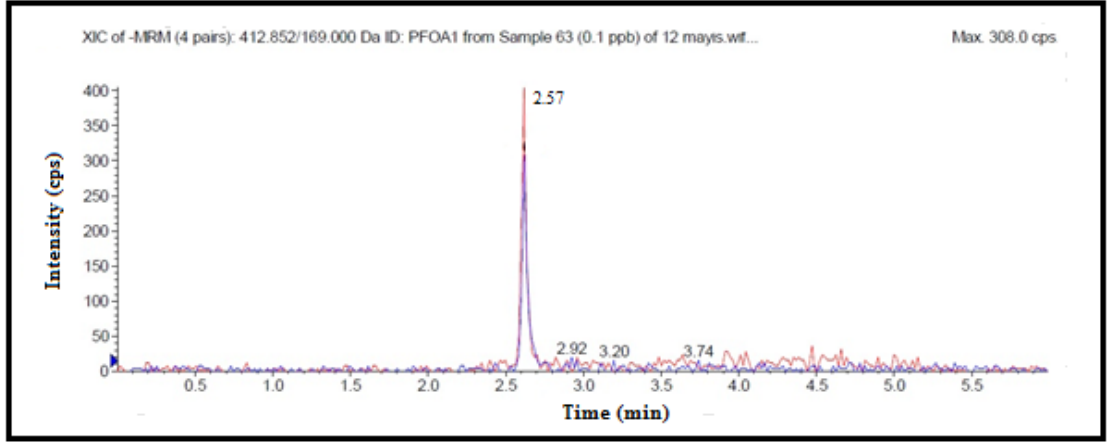
Şekil 4.3. PFOS'a ait 1 - 30 ng ml⁻¹ aralığındaki kalibrasyon eğrisi

4.2. Gözlenebilme Sınırı, Belirlenebilme Sınırı, PFOA ve PFOS Piklerinin Alıkonma Sürelerinin Belirlenmesi

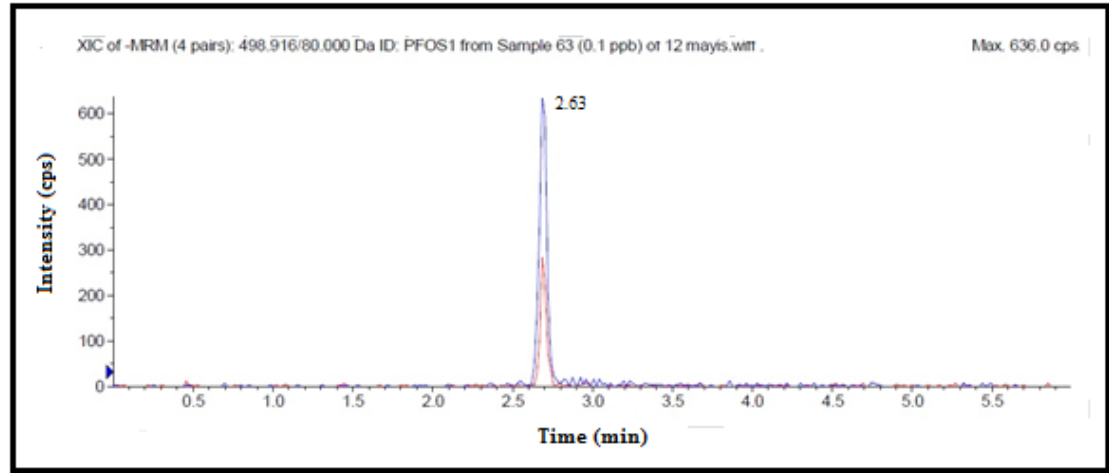
PFOA ve PFOS için hesaplanan LOD, LOQ değerleri, korelasyon katsayıları ve geri kazanma yüzdeleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Her iki bileşik için hazırlanan standart çözeltiler LC-MS/MS cihazına verilmiştir. Yöntem ve materyal kısmında belirtilen şartlarda, PFOA pikinin 2,57 dakikada, PFOS pikinin ise 2,63 dakikada geldiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4 ve 4.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. PFOA ve PFOS için LOD, LOQ, Korelasyon Katsayısı, Geri Kazanma Değerleri

Bileşik Adı	Alıkonma Süresi (dak)	Korelasyon Katsayısı (R ²)	Geri Kazanma(%)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
PFOA	2.57	0.9997	90.6 – 101.2	0.009	0.030
PFOS	2.63	0.9998	89.2 – 98.4	0.006	0.020



Şekil 4.4. 0,1 ppb PFOA standart çözeltisine ait kromatogram



Şekil 4.5. 0,1 ppb PFOS standart çözeltisine ait kromatogram

4.3. Balıkların PFOS ve PFOA İçerikleri ile İlgili Tartışmalar

Analizi yapılan çiğ ve pişmiş balık türlerinde PFOS ve PFOA değerleri, Çizelge 4.2’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Çiğ ve Pişmiş Balık Türlerinde PFOA ve PFOS Konsantrasyonları

Numune	Piştirme Metodu	Piştirme Süresi (dak.)	PFOA* (ng/g)	PFOS* (ng/g)
Lüfer	Çiğ	0	0.232 ± 0.001	24.00 ± 0.011
		10	0.159 ± 0.001	14.70 ± 0.009
	Haşlanmış	15	0.117 ± 0.001	9.35 ± 0.008
		20	0.079 ± 0.001	3.66 ± 0.004
	Fırınlanmış	10	0.142 ± 0.001	5.63 ± 0.005
		15	0.116 ± 0.001	4.50 ± 0.004
		20	0.098 ± 0.001	3.77 ± 0.004
	Kızartılmış (Zeytin yağında)	10	0.140 ± 0.001	8.28 ± 0.007
		15	0.133 ± 0.001	6.62 ± 0.006
		20	0.071 ± 0.001	3.48 ± 0.004
	Kızartılmış (Ayçiçek yağında)	10	0.201 ± 0.001	4.49 ± 0.004
		15	0.059 ± 0.001	3.05 ± 0.004
		20	0.048 ± 0.001	2.83 ± 0.003
Barbunya	Çiğ	0	0.214 ± 0.001	8.92 ± 0.007
		10	0.196 ± 0.001	4.78 ± 0.004
	Haşlanmış	15	0.118 ± 0.001	3.50 ± 0.004
		20	0.084 ± 0.001	1.51 ± 0.002
	Fırınlanmış	10	0.203 ± 0.001	7.05 ± 0.006
		15	0.139 ± 0.001	2.47 ± 0.003
		20	0.104 ± 0.001	1.76 ± 0.002
	Kızartılmış (Zeytin yağında)	10	0.207 ± 0.001	3.03 ± 0.004
		15	0.097 ± 0.001	2.04 ± 0.003
		20	0.082 ± 0.001	1.23 ± 0.002
	Kızartılmış (Ayçiçek yağında)	10	0.196 ± 0.001	4.28 ± 0.004
		15	0.060 ± 0.001	2.78 ± 0.003
		20	0.051 ± 0.001	1.02 ± 0.002
Alabalık	Çiğ	0	0.255 ± 0.001	5.07 ± 0.004
		10	0.242 ± 0.001	4.15 ± 0.004
	Haşlanmış	15	0.187 ± 0.001	2.65 ± 0.003
		20	0.096 ± 0.001	1.23 ± 0.002
	Fırınlanmış	10	0.175 ± 0.001	4.44 ± 0.004
		15	0.153 ± 0.001	2.36 ± 0.003
		20	0.098 ± 0.001	1.65 ± 0.002
	Kızartılmış (Zeytin yağında)	10	0.189 ± 0.001	3.68 ± 0.004
		15	0.132 ± 0.001	1.73 ± 0.002
		20	0.093 ± 0.001	0.92 ± 0.001
	Kızartılmış (Ayçiçek yağında)	10	0.181 ± 0.001	4.03 ± 0.004
		15	0.088 ± 0.001	1.97 ± 0.002
		20	0.066 ± 0.001	0.84 ± 0.001
Mercan	Çiğ	0	0.238 ± 0.001	0.407 ± 0.001
		10	0.202 ± 0.001	0.276 ± 0.001
	Haşlanmış	15	0.128 ± 0.001	0.175 ± 0.001
		20	0.092 ± 0.001	0.090 ± 0.001
	Fırınlanmış	10	0.158 ± 0.001	0.311 ± 0.001
		15	0.121 ± 0.001	0.284 ± 0.001
		20	0.098 ± 0.001	0.094 ± 0.001
	Kızartılmış (Zeytin yağında)	10	0.168 ± 0.001	0.297 ± 0.001
		15	0.134 ± 0.001	0.161 ± 0.001
		20	0.091 ± 0.001	0.085 ± 0.001
	Kızartılmış (Ayçiçek yağında)	10	0.174 ± 0.001	0.164 ± 0.001
		15	0.096 ± 0.001	0.093 ± 0.001
		20	0.044 ± 0.001	0.067 ± 0.001

Çizelge 4.2.(Devam) Çiğ ve Pişmiş Balık Türlerinde PFOA ve PFOS Konsantrasyonları

Kefal	Çiğ	0	0.298 ± 0.001	0.418 ± 0.001
		10	0.197 ± 0.001	0.372 ± 0.001
		15	0.146 ± 0.001	0.251 ± 0.001
		20	0.090 ± 0.001	0.094 ± 0.001
	Haşlanmış	10	0.212 ± 0.001	0.254 ± 0.001
		15	0.122 ± 0.001	0.180 ± 0.001
		20	0.094 ± 0.001	0.097 ± 0.001
	Fırınlanmış	10	0.147 ± 0.001	0.326 ± 0.001
		15	0.128 ± 0.001	0.155 ± 0.001
		20	0.069 ± 0.001	0.063 ± 0.001
	Kızartılmış (Zeytin yağında)	10	0.145 ± 0.001	0.358 ± 0.001
		15	0.102 ± 0.001	0.197 ± 0.001
		20	0.042 ± 0.001	0.056 ± 0.001
Uskumru	Çiğ	0	0.153 ± 0.001	0.786 ± 0.001
		10	0.147 ± 0.001	0.664 ± 0.001
		15	0.115 ± 0.001	0.312 ± 0.001
		20	0.050 ± 0.001	0.099 ± 0.001
	Haşlanmış	10	0.148 ± 0.001	0.618 ± 0.001
		15	0.107 ± 0.001	0.378 ± 0.001
		20	0.057 ± 0.001	0.107 ± 0.001
	Fırınlanmış	10	0.121 ± 0.001	0.598 ± 0.001
		15	0.095 ± 0.001	0.402 ± 0.001
		20	0.043 ± 0.001	0.097 ± 0.001
	Kızartılmış (Zeytin yağında)	10	0.115 ± 0.001	0.618 ± 0.001
		15	0.082 ± 0.001	0.246 ± 0.001
		20	0.033 ± 0.001	0.089 ± 0.001
Levrek	Çiğ	0	0.108 ± 0.001	0.274 ± 0.001
		10	0.098 ± 0.001	0.154 ± 0.001
		15	0.062 ± 0.001	0.108 ± 0.001
		20	0.043 ± 0.001	0.092 ± 0.001
	Haşlanmış	10	0.080 ± 0.001	0.147 ± 0.001
		15	0.060 ± 0.001	0.102 ± 0.001
		20	0.045 ± 0.001	0.094 ± 0.001
	Fırınlanmış	10	0.098 ± 0.001	0.126 ± 0.001
		15	0.070 ± 0.001	0.099 ± 0.001
		20	0.034 ± 0.001	0.052 ± 0.001
	Kızartılmış (Zeytin yağında)	10	0.065 ± 0.001	0.102 ± 0.001
		15	0.058 ± 0.001	0.076 ± 0.001
		20	0.032 ± 0.001	0.049 ± 0.001
Gümüş Balığı	Çiğ	0	0.181 ± 0.001	0.476 ± 0.001
		10	0.145 ± 0.001	0.357 ± 0.001
		15	0.113 ± 0.001	0.210 ± 0.001
		20	0.054 ± 0.001	0.092 ± 0.001
	Haşlanmış	10	0.152 ± 0.001	0.256 ± 0.001
		15	0.128 ± 0.001	0.184 ± 0.001
		20	0.061 ± 0.001	0.099 ± 0.001
	Fırınlanmış	10	0.122 ± 0.001	0.344 ± 0.001
		15	0.092 ± 0.001	0.148 ± 0.001
		20	0.049 ± 0.001	0.082 ± 0.001
	Kızartılmış (Zeytin yağında)	10	0.118 ± 0.001	0.341 ± 0.001
		15	0.089 ± 0.001	0.192 ± 0.001
		20	0.044 ± 0.001	0.054 ± 0.001

*Üç analizin ortalaması ± standart sapma

Çiğ balık örneklerinde ortalama PFOA konsantrasyonları 0.108 – 0.298 ng g⁻¹ arasında, ortalama PFOS konsantrasyonları ise 0.274 – 24.00 ng g⁻¹ arasında bulunmuştur. En yüksek PFOS konsantrasyonları lüferde (24.00 ng g⁻¹), barbunyada (8.92 ng g⁻¹) ve alabalıkta (5.07 ng g⁻¹), en yüksek PFOA konsantrasyonları da kefalde (0.298 ng g⁻¹), alabalıkta (0.255 ng g⁻¹) ve mercanda (0.238 ng g⁻¹) saptanmıştır. Literatürde, balık örneklerinde PFOS ve PFOA konsantrasyonlarının sırasıyla 0.050 – 45.80 ng g⁻¹ ve 0.050 – 0.400 ng g⁻¹ arasında bulunduğu belirtilmektedir (Koponen ve ark., 2015; Squadrone ve ark., 2015; Vassiliadou ve ark., 2015; Barbarossa ve ark., 2016; Christensen ve ark., 2017). Bu çalışmada elde edilen değerlerin, literatürdeki değerlere yakın olduğu görülmektedir.

Hangi pişirme metodu kullanılırsa kullanılsın, pişirme işleminden sonra örneklerdeki PFOS ve PFOA konsantrasyonları azalmakta ve pişirme süresinin artması ile de azalma devam etmektedir. 20 dakika süreyle haşlanan balık örneklerinin içerdikleri PFOA miktarlarında yaklaşık % 60-70 oranında, PFOS miktarlarında da % 66-87 oranında bir azalma belirlenmiştir. Benzer şekilde, 160 °C'deki fırında 20 dakika süreyle pişirilen balıkların PFOA içeriklerinde % 51-68 oranında, PFOS içeriklerinde de % 65-86 oranında bir azalma tespit edilmiştir. 20 dakika süreyle zeytinyağında kızartılan balıkların PFOA miktarlarında % 62-77'lik, PFOS miktarlarında da % 79-88'lik bir azalma meydana gelirken, ayçiçek yağında kızartılanların PFOA miktarlarında % 70-86'lık, PFOS miktarlarında da % 82-89'luk bir azalma meydana gelmiştir. Pişirme işlemlerinden sonra balıkların PFOA ve PFOS konsantrasyonlarında meydana gelen azalmalar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Pişirme işlemlerinden sonra balıkların PFOA ve PFOS konsantrasyonlarında meydana gelen azalmalar

Pişirme metodu	PFOA miktarındaki azalma (%)	PFOS miktarındaki azalma (%)
Haşlama	60 - 70	66 - 87
Fırlama	51 - 68	65 - 86
Kızartma (zeytinyağında)	62 - 77	79 - 88
Kızartma (ayçiçek yağında)	70 - 86	82 - 89

Çizelge 4.3'den de görüleceği gibi balıkların perflorlu bileşik içeriklerindeki en fazla azalma 20 dakika süreyle ayçiçek yağında kızartma işlemi sonucunda gerçekleşmiştir. Balığın cinsi elde edilen sonuçları çok fazla değiştirmemiştir.

Literatürde balıklardaki PFOA ve PFOS konsantrasyonları üzerine pişirme işleminin etkisiyle ilgili farklı görüşler bulunmaktadır. Del Gobbo ve arkadaşları 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada, Kanada'daki marketlerden 18 farklı çeşit balık alarak çiğ balıkların PFOS içeriğini $0.21-1.68 \text{ ng g}^{-1}$ arasında, PFOA içeriğini de $0.06-1.59 \text{ ng g}^{-1}$ arasında tayin etmişlerdir. Balıklara farklı pişirme teknikleri uyguladıktan sonra, perflorlu bileşik içeriklerini incelediklerinde en etkili metodun fırınlama olduğunu ortaya koymuşlardır. Sonuç olarak, $163 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 15 dakika süreyle fırınlanan balıkların perflorlu bileşik konsantrasyonlarının tayin limitinin altına düştüğünü belirtmişlerdir. Bhavsar ve arkadaşları (2014), Kanada'daki Ontario nehrinden 4 farklı cins balık örneği tutarak, balıkların çiğ ve pişmiş hallerindeki perflorlu bileşiklerin konsantrasyonlarını karşılaştırmışlardır. Pişirme işlemi sonrasında genellikle balıkların PFOS konsantrasyonlarında bir artış olduğunu ifade etmişlerdir. Pişirme işlemi sonrasında, balıklardaki perflorlu bileşik içeriklerinde meydana gelen değişikliklerde balığın cinsinin ve pişirme metodunun etkili olduğunu vurgulamışlardır. Vassiliadou ve arkadaşları (2015), Akdeniz bölgesi balıklarını incelemişlerdir. Perflorlu bileşik miktarlarının pişirilen balıklarda çiğ balıklara göre daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Pişirmenin perflorlu bileşik seviyeleri üzerindeki etkisinin sadece pişirme koşullarına ve pişirme kabının bileşimine değil, aynı zamanda pişirilen gıdaya ve mutfak uygulamalarına da bağlı olduğunu savunmuşlardır.

Bu çalışmada, pişirilen balık örneklerinde PFOA ve PFOS konsantrasyonları çiğ balıklara kıyasla daha düşük bulunmuştur. Pişirme işleminden sonra perflorlu bileşik konsantrasyonlarındaki azalma kızartma > haşlama > fırınlama şeklinde gerçekleşmiştir. Perflorlu bileşiklerin gaz fazına geçme kabiliyetleri, düşük buhar basınçlarından dolayı sınırlıdır ($172.02 - 177.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $8.29 - 63.98 \text{ kPa}$) (Del Gobbo ve ark., 2008). Bu nedenle, fırınlama işleminden sonra balıkların PFOA ve PFOS konsantrasyonlarındaki azalma minimumdur. PFOA ve PFOS bileşiklerinin sudaki çözünürlükleri oldukça yüksektir (0.5 g L^{-1} 'den daha yüksek) (Tang ve ark., 2014). Literatürde, perflorlu bileşiklerin sıcaklığa bağlı olarak yağlardaki çözünürlükleri ile ilgili net bir bilgi bulunmamaktadır. Bununla birlikte, literatürde yemeklik yağlar ile ilgili olarak yapılmış

Çalışmalarda, yemeklik yağların 0.13 - 1.80 ng g⁻¹ arasında perflorlu bileşik içerdiği ve çözünürlüklerinin yağın tipine bağlı olarak değiştii ile ilgili bilgi bulunmaktadır (Yang ve ark., 2015; Tang ve ark., 2014; Ballesteros ve ark., 2010; Noorlander ve ark., 2011).



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İnsanların en eski besin kaynaklarının başında gelen balığın, sağlıklı beslenmede son derece önemli bir yeri bulunmaktadır. Balığın kalp damar hastalıklarından beyin gelişimine, bağışıklık sisteminin güçlenmesinden diyabete kadar çok sayıda faydasının bulunduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, özellikle dip balıklarında bulunan perflorlu bileşiklerin de çok küçük miktarları bile sağlık açısından son derece zararlıdır. Bu zararlı bileşiklerin miktarlarının azaltılmasında pişirme yöntemi, süresi, kullanılan yağın cinsi gibi etkili olabilecek parametrelerin araştırılması ve sonuçların toplumumuz ile paylaşılması büyük bir önem taşımaktadır. Bu konuda ülkemizde yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Yurtdışında yapılan çalışmalar da son derece sınırlı olup, birbiri ile uyum göstermemektedir.

Bu çalışma kapsamında incelenen lüfer, barbunya, alabalık, mercan, kefal, uskumru, levrek, gümüş balığı örneklerinde pişirilmeden önce $0.108 - 0.298 \text{ ng g}^{-1}$ konsantrasyonları arasında PFOA, $0.274 - 24.00 \text{ ng g}^{-1}$ konsantrasyonları arasında da PFOS tespit edilmiştir.

Balıklara uygulanan haşlama, fırınlama, kızartma gibi pişirme işlemlerinden sonra PFOA ve PFOS konsantrasyonlarında azalma meydana geldiği ve pişirme süresinin arttırılmasıyla bu azalmanın devam ettiği saptanmıştır. 10 dakika süreyle pişirme işleminden sonra balıkların PFOA ve PFOS içerikleri sırasıyla $0.065 - 0.242 \text{ ng g}^{-1}$ ve $0.102 - 14.70 \text{ ng g}^{-1}$ arasında; 15 dakika süreyle pişirme işleminden sonra $0.058 - 0.187 \text{ ng g}^{-1}$ ve $0.076 - 9.35 \text{ ng g}^{-1}$ arasında; 20 dakika süreyle pişirme işleminden sonra da $0.032 - 0.104 \text{ ng g}^{-1}$ ve $0.049 - 3.48 \text{ ng g}^{-1}$ arasında bulunmuştur.

Pişirme işlemlerinden sonra perflorlu bileşik konsantrasyonlarındaki azalma kızartma (ayçiçek yağında) > kızartma (zeytinyağında) > haşlama > fırınlama şeklinde gerçekleşmiştir. Balıkların cinsi elde edilen sonuçları çok fazla değiştirmemiştir. Balıkların perflorlu bileşik içeriklerindeki en fazla azalma 20 dakika süreyle ayçiçek yağında kızartma işlemi sonucunda gerçekleşmiştir. PFOA miktarlarında % 70-86'luk, PFOS miktarlarında da % 82-89'luk bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın sebebi, hem yüksek sıcaklığın, hem de kızartma yağının bir ekstraksiyon çözücüsü gibi davranmasının sonucu olarak PFOA ve PFOS'un kızartma yağına geçmesi olabilir. Perflorlu bileşik konsantrasyonlarında meydana gelen azalmaların sebebini net bir

şekilde ortaya koyabilmek için, kızartma işleminden sonra yağa geçen PFOA ve PFOS konsantrasyonlarının belirlenmesi gerekmektedir.

Ayrıca, Avrupa Birliğinde EFSA tarafından PFOA ve PFOS için tolere edilebilir günlük doz seviyeleri sırası ile 1500 ng/kg bw; 150 ng/kg bw olarak belirlenmiştir (Domingo, 2012; Anonymous, 2015). İncelenen balık örneklerinde tespit edilen PFOA ve PFOS değerlerinin limit değerlerden çok daha düşük olması, sıkça balık tüketmenin sağlık açısından bir risk yaratmayacağını göstermektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma ile ülkemizde oldukça fazla tüketilen çeşitli balık örneklerindeki PFOA ve PFOS miktarları üzerine pişirme yönteminin etkisi incelenmiştir. Sağlık açısından zararlı bu bileşiklerin, balık örneklerindeki miktarlarının azaltılmasında, pişirme yöntemi, süresi ve kullanılan yağın cinsi gibi parametrelerin etkisi ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Aksan A., Özdemir A. 2016. "Endocrine disruptors", **Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi**, 3(2), 1-14.
- ATSDR. 2009. "Agency for toxic substances and disease registry. Draft toxicological profile for perfluoroalkyls. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>
- ATSDR. 2015. "Draft toxicological profile for perfluoroalkyls", www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf
- Ballesteros G.A., Rubio S., Van L.S. 2010. "Tetrahydrofuran–water extraction, in – line clean – up and selective liquid chromatography/tandem mass spectrometry for the quantitation of perfluorinated compounds in food at the low pictogram per gram level", **Journal of Chromatography A**, 1217, 5913–5921.
- Barbarossa A., Gazzotti T., Zironi E., Serraino A., Pagliuca G. 2014. "Monitoring the presence of perfluoroalkyl substances in Italian cow milk", **J Dairy Sci.**, 97(6), 3339- 3343.
- Bhavsar S. P., Zhang X., Guo R., Braekevelt E., Petro S., Gandhi N., Reiner E. J., Bronson, R., Tittlemier, S.A. 2014. "Cooking fish is not effective in reducing exposure to perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances", **Environment International**, 66, 107-114.
- Boas M., Feldt-Rasmussen U., Skakkebaek N. E., Main K. M. 2006. "Environmental chemicals and thyroid function", **Eur J Endocrinol**, 154(5), 599-611.
- Christensen K.Y., Raymond M., Blackowicz M., Liu Y., Thompson B. A., Anderson H. A., Turyk M. 2017. "Perfluoroalkyl substances and fish consumption", **Environmental Research**, 154, 145–151.
- Corsolini S., Guerranti C., Perra G., Focardi S. 2008. "Polybrominated diphenyl ethers, perfluorinated compounds and chlorinated pesticides in Swordfish (*Xiphias gladius*) from the Mediterranean Sea", **Environmental Science & Technology**, 42 (12), 4344–4349.
- Del Gobbo L., Tittlemier S., Diamond M., Pepper K., Tague B., Yeudall F., Vanderlinden, L. 2008. "Cooking decreases observed perfluorinated compound concentrations in fish", **J. Agric. Food. Chem.**, 56, 7551-7559.
- Delinsky A. D., Strynar M. J., Nakayama S. F., Varns J. L., Ye X. B., McCann P. J., Lindstrom A. B. 2009. "Determination of ten perfluorinated compounds in bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*) fillets", **Environmental Research**, 109, 975-984.
- Demircigil G. Ç. 2010. "Perflorlu sentetik bileşiklerin çevre ve sağlık etkileri", **Sağlık ve Toplum**, 20, 15-21.
- EFSA, 2008. "Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain", **The EFSA Journal**, 653, 1-131.
- EPA, 2016. "Contaminant candidate list 4-CCL 4", www.epa.gov/ccl/draft-contaminant-candidate-list-4-ccl-4
- EPA, 2016a. "Drinking water health advisory for perfluorooctane sulfonate (PFOS)", EPA822-R-16-004. www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/supporting-documents-drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos
- EPA, 2016b. "Drinking water health advisory for perfluorooctanoic acid (PFOA)", EPA 822-R-16-005. www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/supporting-documents-drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos

- Kissa E. 2001. "Fluorinated surfactants and repellents", Marcel Dekker, New York.
- Koponen J., Airaksinen R., Hallikainen A., Vuorinen P. J., Mannio J., Kiviranta H. 2015. "Perfluoroalkyl acids in various edible Baltic, freshwater, and farmed fish in Finland", **Chemosphere**, 129, 186–191.
- Köroğlu M. 2017. "Tüketilen gıdalardaki perflorlu bileşiklerin seviyelerinin belirlenmesi ve insan sağlığı üzerine etkilerinin incelenmesi", Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Doktora Tezi.
- Kudo N., Kawashima Y. 2003. "Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals", **J Toxicol Sci.**, 28(2), 49-57.
- Larsen P. B., Giovalle E. 2015. "Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA", **Environmental Project** No. 1665.
- Lau C., Anitole K., Hodes C., Lai D., Pfahles - Hutchens A., Seed J. 2007. "Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings", **Toxicol Sci.**, 99(2), 366-394.
- Lindstrom A.B., Strynar M. J., Libelo E. L. 2011. "Polyfluorinated compounds: past, present, and future", **Environ Sci Technol.**, 45(19), 7954-7961.
- Nania V., Pellegrini G.E., Fabrizi L., Sesta G., De Danctis P., Luchetti D., Di Pasquale M., Coni E. 2009. "Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea", **Food Chemistry**, 115, 951-957.
- Noorlander, C. W., van Leeuwen S. P., Te Biesebeek J. D., Menqelers M. J., Zeilmaker M. J. 2011. "Levels of perfluorinated compounds in food and dietary intake of PFOS and PFOA in the Netherlands", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 59, 7496–7505.
- OECD, 2002."Annual Report".
- Okur, R. 2015. "Çeşitli ambalajlarda satışa sunulan bitkisel yağlardaki ftalat seviyelerinin belirlenmesi, meme kanseri ve meme kanserindeki obezitenin derecesi ile ilişkisinin incelenmesi", **Mustafa Kemal Üniversitesi Doktora Tezi**.
- Pan G., Zhou Q., Luan X., Fu Q. S. 2014. "Distribution of perfluorinated compounds in Lake Taihu (China): Impact to human health and water standards", **Science of the Total Environment**, 487, 778-784.
- Paiano V., Fattore E., Carra A., Generoso C., Fanelli R., Bagnati R. 2012. "Liquid chromatography – tandem mass spectrometry analysis of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in fish fillet samples", **J Anal Methods Chem.**, 2012, 5 pages.
- Post G.B., Cohn P.D., Cooper K.R. 2012. "Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature", **Environ Res.**, 116, 93-117.
- Rahman M. F., Peldszus S., Anderson W. B. 2014. "Behaviour and fate of Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review", **Water Res.**, 50, 318-340.
- Squadrone S., Ciccotelli V., Favaro L., Scanzio T., Prearo M., Abete M. C. 2014. "Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Italy: Analysis of two edible fish from Lake Maggiore", **Chemosphere**, 114, 181-186.
- Squadrone S., Ciccotelli V., Prearo M., Abete M. C. 2015. "Perfluorooctane sulfonate

- (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA): emerging contaminants of increasing concern in fish from Lake Varese, Italy”, **Environmental Monitoring and Assessment**, 187, 1-7.
- Sungur Ş., Üstün İ. 2016. “Phthalates as endocrine disruptors”, **Turkey Clinics Journal of Endocrinology**, 9(3), 50-56.
- Tang, C., Tan J., Wang C., Penq X. 2014. “Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in cooking oil and pig adipose tissue using reversed – phase liquid–liquid extraction followed by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry”, **Journal of Chromatography A**, 1341, 50–56.
- Vassiliadou I., Costopoulou D., Kalogeropoulos N., Karavoltsos S., Sakellari A., Zafeiraki E., Dassenakis M., Leondiadis L. 2015. “Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish”, **Chemosphere**, 127, 117-126.
- Yang, L., Jin F., Zhang P., Wang J., Shao H., Jin M., Wang S., Zheng L., Wang J. 2015. “Simultaneous determination of perfluorinated compounds in edible oil by gel – permeation chromatography combined with dispersive solid-phase extraction and liquid chromatography_tandem mass spectrometry”, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 63 (38), 8364–8371.
- Yeşilkaya E. 2008. “Endokrin bozucular”, **Güncel Pediatri**, 6, 76-82.
- Zoeller R. T. 2007. “Environmental chemicals impacting the thyroid: targets and consequences”, **Thyroid**, 17(9), 811-817.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Adana'nın Seyhan ilçesinde doğdu. Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. 2015 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bölümü Yüksek Lisans Programına yerleşti. 2014 yılından itibaren Adana Hacı Sabancı Organize Bölge Müdürlüğünde Kimyager olarak görev yapmakta. Evli ve bir çocuk babasıdır.

