



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

**ÇEŞİTLİ AMBALAJLARDA SATIŞA SUNULAN BİTKİSEL
YAĞLARDAKİ FTALAT SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ, MEME
KANSERİ VE MEME KANSERİNDEKİ OBEZİTENİN DERECESİ İLE
İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ramazan OKUR

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
MART-2015**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ AMBALAJLARDA SATIŞA SUNULAN BİTKİSEL
YAĞLARDAKİ FTALAT SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ, MEME
KANSERİ VE MEME KANSERİNDEKİ OBEZİTENİN DERECESİ İLE
İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ramazan OKUR

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
MART-2015**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çeşitli Ambalajlarda Satışa Sunulan Bitkisel Yağlardaki Ftalat Seviyelerinin
Belirlenmesi, Meme Kanseri ve Meme Kanserindeki Obezitenin Derecesi ile
İlişkisinin İncelenmesi

Ramazan OKUR

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Prof. Dr. Şana SUNGUR danışmanlığında hazırlanan bu tez **17/03/2015** tarihinde
aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Şana SUNGUR
Başkan

Prof. Dr. Cumali GÖKÇE
Üye

Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Üye

Doç. Dr. Yasin YÜCEL
Üye

Doç. Dr. Muhsin EZER
Üye

Kod No: 62

Doç. Dr. Okan ŞENER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 113S567

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

17/03/2015

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.

Ramazan OKUR

ÖZET

ÇEŞİTLİ AMBALAJLARDA SATIŞA SUNULAN BİTKİSEL YAĞLARDAKİ FTALAT SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ, MEME KANSERİ ve MEME KANSERİNDEKİ OBEZİTENİN DERECESİ ile İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ

Meme kanseri çağımızın en büyük sağlık sorunlarından birisidir. En önemli sebeplerden birisi endokrin bozuculardır. Bu maddeler hormonal dengeyi bozarak kanseri tetiklemektedir. Endokrin bozucular içinde en çok bilinen maddeler ftalatlar ve bisfenol A (BPA)'dır. Bu maddelerin endokrin bozucu etkileri çok sayıda çalışmada gösterilmiştir. Son yıllarda bu maddelerin kanser ile ilişkili olduklarına işaret eden çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, yerel marketlerde satışa sunulan yemeklik yağlardaki (zeytinyağı (riviera ve sızma), ayçiçek, mısır, fındık, kanola) ftalat miktarları gaz kromatografisi – kütle spektrometresi (GC-MS) aracılığıyla belirlenmiştir. Ortalama ftalat miktarları sızma zeytinyağında $0.102 - 3.863 \text{ mg L}^{-1}$, riviera zeytinyağında $0.171 - 6.486 \text{ mg L}^{-1}$, ayçiçek yağında $2.227 - 6.673 \text{ mg L}^{-1}$, mısır yağında $1.585 - 6.248 \text{ mg L}^{-1}$, fındık yağında $0.500 - 3.525 \text{ mg L}^{-1}$, kanola yağında $0.455 - 3.533 \text{ mg L}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Ayrıca, ftalat migrasyonuna yağ tipinin ve ambalajın etkisi incelenmiştir. En yüksek ftalat seviyeleri ayçiçek yağında, en düşük ftalat seviyeleri ise sızma zeytinyağı ve fındık yağında belirlenmiştir. En yüksek ftalat seviyeleri plastik ambalajlı ürünlerde tespit edilmiştir.

2015, 83 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ftalat, endokrin bozucu, yemeklik yağ, migrasyon, GC-MS.

ABSTRACT

DETERMINATION of PHTHALATE LEVELS in EDIBLE OILS SOLD in VARIOUS PACKAGING, INVESTIGATION of PHTHALATE LEVELS in BREAST CANCER and its RELATION with OBESITY DEGREE

Breast cancer is one of the biggest health problems of the age. One of the important reasons is possible endocrine disruptors. These substances can trigger cancer by disrupting hormonal balance. The most well-known within endocrine disruptors are phthalates and bisphenol A (BPA). The endocrine disruptive effects of these substances have shown that a large number of studies. In recent years, some studies indicated that these substances are associated with cancer. In this study, the determination of phthalates in edible oils (virgin oil, olive oil, canola oil, hazelnut oil, sunflower oil, corn oil) sold in local markets was carried out using gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS). The mean phthalate concentrations were determined to be between 0.102 and 3.863 mg L⁻¹ in virgin oil; 0.171 and 6.486 mg L⁻¹ in olive oil; 2.227 and 6.673 mg L⁻¹ in sunflower oil; 1.585 and 6.248 mg L⁻¹ in corn oil; 0.500 and 3.525 mg L⁻¹ in hazelnut oil; 0.455 and 3.533 mg L⁻¹ in canola oil. Furthermore, the influence of the types of oil and container to the phthalate migration was investigated. The highest phthalate levels were measured in sunflower oil. The lowest phthalate levels were determined in virgin oil and hazelnut oil. The highest phthalate levels were determined in oil samples contained in polyethylene terephthalate (PET).

2015, 83 pages

Keywords: Phthalate, endocrine disruptors, edible oil, migration, GC-MS.

TEŞEKKÜR

Yazdığım bu tezin ülkemize ve bilime faydalı olması dileğiyle...

Çalışmalarım boyunca her zaman bana yardımcı olan, tecrübesiyle yol gösteren, eşi ve benzeri olmayan bir o kadar da değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şana SUNGUR' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimimde bilgi ve becerilerini benimle paylaşan Sayın Prof. Dr. Cumali Gökçe, Sayın Doç. Dr. İhsan ÜSTÜN, Sayın Doç. Dr. Ersin Şükrü ERDEM, Sayın Doç. Dr. Faruk Hilmi TURGUT ve Sayın Doç. Dr. Yasin YÜCEL' e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora projemi destekleyen Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne ve personeline teşekkür ederim.

Analizlerim sırasında bana her türlü yardım ve desteklerini sunan MARGEM müdürlüğüne, başta Uzman Muhammet DEMİREL ve Uzman Selvin USTABAŞ olmak üzere tüm personellerine teşekkür ederim.

Doktora süresince sürekli destek olan değerli dostlarım Yüksek Kimyager Muhammet Meriç ATAN, Yüksek Kimyager Yusuf KILBOZ, Yüksek Kimyager Muaz KÖROĞLU, Yrd. Doç. Dr. Abdo ÖZKAN'a ve ismini sayamadığım herkese teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen her zaman büyük bir sabırla yanımda olan Mustafa BAYANMELEK, abim ve ablama, eşimim ailesine, çok uzun, zor ve yorucu olan bu süreçte sürekli destek olan, onlardan aldığım güçle doktora sürecini tamamladığım sevgili eşim Fatma OKUR ve biricik oğlum Mustafa Cemal OKUR' a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi sağlanan maddi katkıdan dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederim.

Ayrıca bu doktora tez çalışmasını rahmetli annem ve babamın anısına ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Endokrin Bozucular	1
1.2. Ftalatlar.....	3
1.2.1. Ftalatların Fiziksel Özellikleri	4
1.2.2. Salınım ve Ftalatların Gıdalara Salınımı.....	5
1.2.3. Ftalatların Yasal Sınır Değerleri	6
1.2.4. Ftalatların Toksik Etkileri	7
1.2.5. Ftalatların Metabolizması.....	9
1.3. Bitkisel Yağlar	9
1.4. Zeytinyağlarının Sınıflandırılması ve Eldesi	12
1.5. Ambalajlama ve Önemi.....	12
1.6. Bitkisel Yağlarda Kullanılan Ambalaj Çeşitleri	14
1.7. İstatistiksel Analizler.....	16
1.7.1. Korelasyon Analizleri	16
1.7.2. Basit Doğrusal Regresyon Analizi	18
1.8. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD) ve Belirlenebilme Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ)	25
1.9. Beden Kitle İndeksinin Hesaplanması	26
1.10. Gaz Kromatografisi.....	26
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	37
3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	37
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	37
3.2. Yöntem.....	38
3.2.1. Deneyler Sırasında Kullanılan Çözeltiler.....	38

3.2.2. Örneklerin Temin Edilmesi.....	38
3.2.3. Örneklerin Analize Hazırlanması.....	38
3.2.3.1. Yağ Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	38
3.2.3.2. Kan Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	39
3.2.4. Kalibrasyon Doğrularının Oluşturulması.....	39
3.2.5. Gözlenebilme Sınırı ve Belirlenebilme Sınırının Belirlenmesi	40
3.2.6. GC-MS Analizi	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	41
4.1. GC-MS Cihazına Ait Kalibrasyon Verileri.....	41
4.2. Gözlenebilme Sınırı, Belirlenebilme Sınırı ve Ftalat Piklerinin Alıkonma Sürelerinin Belirlenmesi	43
4.3. Cam Ambalajlarda Satışa Sunulan Yemeklik Yağlarda Tespit Edilen Ftalatlar ve Miktarları.....	45
4.4. Teneke Ambalajlarda Satışa Sunulan Yemeklik Yağlarda Tespit Edilen Ftalatlar ve Miktarları	46
4.5. Plastik Ambalajlarda Satışa Sunulan Yemeklik Yağlarda Tespit Edilen Ftalatlar ve Miktarları	49
4.6. Ambalaj Cinsinin Etkisi	54
4.7. Ftalat Miktarları ve Son Kullanma Tarihleri arasındaki İlişki.....	57
4.8. Depolama Süresi ile Yemeklik Yağlara Geçen Ftalat Miktarları Arasındaki İlişki.....	59
4.9. Meme Kanseri Hastalarının Kanlarında Tespit Edilen Ftalatlar ve Miktarları	62
4.10. Meme Kanseri Hastalarının Kanlarında Tespit Edilen Ftalatlar ve Miktarları ile Beden Kitle İndeksi ve Bel Çevresi Arasındaki Korelasyonlar	66
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	67
6. KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ.....	76
EKLER.....	77
EK 1. Teneke Riviera ve Sızma Zeytinyağlarına ait Pikler.....	77
EK 2. Teneke Ayçiçek ve Mısır yağlarına ait Pikler.....	78
EK 3. Teneke Fındık ve Kanola yağlarına ait Pikler.....	79
EK 4. Plastik Riviera ve Sızma Zeytinyağlarına ait Pikler.....	80
EK 5. Plastik Ayçiçek ve Mısır yağlarına ait Pikler	81
EK 6. Plastik Fındık ve Kanola yağlarına ait Pikler.....	82
EK 7. Cam Riviera ve Sızma Zeytinyağlarına ait Pikler.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yaygınca kullanılan ftalatlar.....	4
Şekil 1.2. Ftalat esterlerin alkil zincir uzunluğu ile çözünme, buharlaşma, sorplama ve biyolojik birikme potansiyelleri arasındaki ilişki	7
Şekil 1.3. Ftalatların metabolik yolu	9
Şekil 1.4. Türkiye’ deki yağlı tohum üretiminin yıllara göre dağılımı	10
Şekil 1.5. Türkiye’ deki bitkisel yağ üretiminin yıllara göre dağılımı.....	10
Şekil 1.6. Türkiye’ deki bitkisel yağ tüketimi (2011)	11
Şekil 1.7. Basit doğrusal regresyon doğrusu.....	19
Şekil 1.8. Beden kitle indeksi çizelgesi.....	26
Şekil 4.1. Dimetil ftalata ait kalibrasyon doğrusu.....	41
Şekil 4.2. Dietil ftalata ait kalibrasyon doğrusu.....	41
Şekil 4.3. Dibutil ftalata ait kalibrasyon doğrusu.....	42
Şekil 4.4. Dipropil ftalata ait kalibrasyon doğrusu	42
Şekil 4.5. Benzilbutil ftalata ait kalibrasyon doğrusu	43
Şekil 4.6. Dioktil ftalata ait kalibrasyon doğrusu.....	43
Şekil 4.7. Ftalat pikleri	44
Şekil 4.8. Teneke ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda belirlenen toplam ftalat miktarları	54
Şekil 4.9. Plastik ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda belirlenen toplam ftalat miktarları	55
Şekil 4.10. Üç farklı ambalajdaki yemeklik yağların içerdikleri toplam ftalat miktarlarının karşılaştırılması.....	56
Şekil 4.11. BKİ 20-24.9 kg/m ² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve miktarları	63
Şekil 4.12. BKİ 25-29.9 kg/m ² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve miktarları	64
Şekil 4.13. BKİ 30-34.9 kg/m ² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve miktarları	64
Şekil 4.14. BKİ 35-39.9 kg/m ² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve miktarları	65
Şekil 4.15. BKİ > 40 kg/m ² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve miktarları	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Endokrin bozucuların sağlık üzerine başlıca etkileri	2
Çizelge 1.2. Başlıca endokrin bozucular	3
Çizelge 1.3. Türkiye’ de tüketilen bitkisel yağların yıllara göre dağılımı (bin ton)	11
Çizelge 3.1. Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar	37
Çizelge 3.2. Deneyler sırasında kullanılan cihazlar	37
Çizelge 3.3. Deneyler sırasında kullanılan çözeltiler	38
Çizelge 4.1. İncelenen ftalatların LOD, LOQ, korelasyon katsayısı değerleri	44
Çizelge 4.2. Cam ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları	45
Çizelge 4.3. Teneke ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları	47
Çizelge 4.3. (Devamı) Teneke ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları	48
Çizelge 4.3. (Devamı) Teneke ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları	49
Çizelge 4.4. Plastik ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları	51
Çizelge 4.4. (Devamı) Plastik ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları	52
Çizelge 4.4. (Devamı) Plastik ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları	53
Çizelge 4.5. Ambalaj cinsinin yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları üzerindeki etkisi	57
Çizelge 4.6. İncelenen gıdaların son kullanma tarihleri ve toplam ftalat miktarları	58
Çizelge 4.7. Depolama süresi ile cam ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkinin basit regresyon analizi	59
Çizelge 4.8. Depolama süresi ile teneke ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkinin basit regresyon analizi	60
Çizelge 4.9. Depolama süresi ile plastik ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkinin basit regresyon analizi	61
Çizelge 4.10. Depolama süresi ile yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki korelasyonlar	62
Çizelge 4.11. Obezite dercelerine göre (kategorik BKİ) hastaların kan ftalat düzeyleri ve demografik özellikleri	63
Çizelge 4.12. BKİ ile ftalat türleri ve toplam ftalat miktarları arasındaki korelasyonlar	66
Çizelge 4.13. Bel çevresi ile ftalat türleri ve toplam ftalat miktarları arasındaki korelasyonlar	66

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AhR	: Aril hidrokarbon Reseptörleri
BBF	: Benzilbutil Ftalat
BBzF	: Butilbenzil Ftalat
BEEF	: Bis (2-etoksietil) Ftalat
BKİ	: Beden Kitle İndeksi
BMEF	: Bis (2-metoksietil) Ftalat
BMPF	: Bis (4-metil-2-penti) Ftalat
BnBF	: Di (2-n-butoksietil) Ftalat
BNN	: Gıda ve Doğal Ürünler Federasyonu
BPA	: Bisfenol A
DBA	: Di-n-butil Adipat
DBF	: Dibutil Ftalat
DCHF	: Disiklohekzil Ftalat
DEF	: Dietil Ftalat
DEHF	: Di (2-etilhekzil) Ftalat
DEHF-d4	: d ₄ -di-(2-etilheksil) Ftalat
DEHS	: Bis-(2-etil-hekzil) Sebasat
DES	: Dietilstilbesterol
DFE	: Difenil Ftalat
DHEF	: Di (hekzil-2-etilhekzil) Ftalat
DHXF	: Di-n-hekzil Ftalat
DiBA	: Bis-(2-metilpropil) Adipat
DiBF	: Diizobutil Ftalat
DiDF	: Di-isodesil Ftalat
DiNF	: Di-izononil Ftalat
DMF	: Dimetil Ftalat
DnBF	: Di-n-butil Ftalat
DNF	: Dinonil Ftalat
DnOF	: Di-n-oktil Ftalat
DOF	: Dioktil Ftalat

DPF	: Dipropil Ftalat
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliđi Otoritesi
EU	: Avrupa Birliği Komisyonu
GC-MS	: Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi
HPLC-UV	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatođrafisi - Ultraviyole
HRGC-MS	: Yüksek Çözünürlüklü Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi
IR	: Kızılötesi
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Belirlenebilme Sınırı
MEHF	: Mono- (2-etilheksil) Ftalat
PET	: Polietilen Tereftalat
S/N	: Sinyal / Gürültü
USEPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı

1. GİRİŞ

1.1. Endokrin Bozucular

Endokrin bozucular, endokrin sistemin gelişimini ve fonksiyonunu değiştiren, ekzojen madde veya madde karışımlarıdır. Bu maddeler, hormonların üretim, salınım, bağlanma, taşınma, aktivite, yıkım ve vücuttan atılımları üzerine etki etmektedirler. Doğada doğal olarak bulunabildikleri gibi, değişik sentetik ve endüstriyel ürünlerin içerisinde de yer almaktadırlar (Yeşilkaya, 2008). Doğal endokrin bozucular; yarı ömürlerinin kısa oluşu ve dokularda birikmeden kolaylıkla vücuttan atılabilmeleri nedeniyle genellikle önemli yan etkiler oluşturmeyen bozuculardır. Bunlardan en iyi bilineni fitoöstrojenlerdir. Fitoöstrojenler, vücutta üretilen östrojenlere göre daha zayıf etki gösterirler ve günlük hayatta sık olarak tüketilen besinlerde (sarımsak, maydanoz, hububat, havuç, patates, vişne, elma ve kahve) bulunurlar. Ancak fitoöstrojenler, yoğun ve çok miktarlarda alınmaları sonucunda belirgin etkiye neden olurlar (Lee, 2007). Sentetik endokrin bozucular; endüstride, tarımda ve evde kullanılan değişik ürünlerin içinde bulunurlar (Kelce ve Wilson, 2001; Metzler ve Pfeiffer, 2001). Güçlü östrojenik etkisi olan “dietilstilbesterol” (DES) en çok bilinenidir. Temizlik malzemeleri, fungusitler (mantar ilaçları), pestisitler (zararlı canlıları öldüren ilaçlar), herbisitler (yabani otları yok eden ilaçlar) ile boyalar, plastikler ve çözücüler gibi organik kimyasalların endokrin bozucu olma potansiyeli vardır. Bu maddelerin çoğu, yıkılıp zararsız hale getirilme işlemleri zor olduğu için, vücutta uzun süre kalıp, zararlı etkilerde bulunabilirler (Solomon, 2000). Endokrin bozucuların insan sağlığı üzerine etkileri incelendiğinde özellikle üreme sistemi ve tiroid fonksiyonlarını etkilemekle birlikte, diğer birçok etkilerinin de olduğu tespit edilmiştir (Kelce ve Wilson, 2001; Metzler ve Pfeiffer, 2001). Endokrin bozucuların sağlık üzerine başlıca etkileri Çizelge 1.1’de gösterilmiştir. Endokrin bozucuların oluşturacağı olumsuz etkide, maruz kalınan doz ve etkilenme süresi de ortaya çıkacak etki için önemli faktörlerdendir. Etkilenme süresi uzadıkça veya doz arttıkça oluşabilecek olumsuz etki daha da şiddetli olabilmektedir (Lee, 2007). Avrupa Birliği tarafından 680 kimyasal madde endokrin bozucu olarak tanımlanmıştır. Bu maddeler dioksinler, furanlar, poliklorlu bifeniller, biosidler, heksaklorobenzen, ftalatlar, alkilfenoller ve bisfenol A şeklinde sınıflandırılabilirler. Başlıca endokrin bozucular Çizelge 1.2’de gösterilmiştir. Ayrıca, Amerika’da Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezi, insanlardan aldıkları kan ve idrar

örneklerinde yüzün üzerinde çevresel kimyasal maddeye rastladıklarını açıklamışlardır (Centers for Disease Control and Prevention, 2009).

Çizelge 1.1. Endokrin bozucuların sağlık üzerine başlıca etkileri

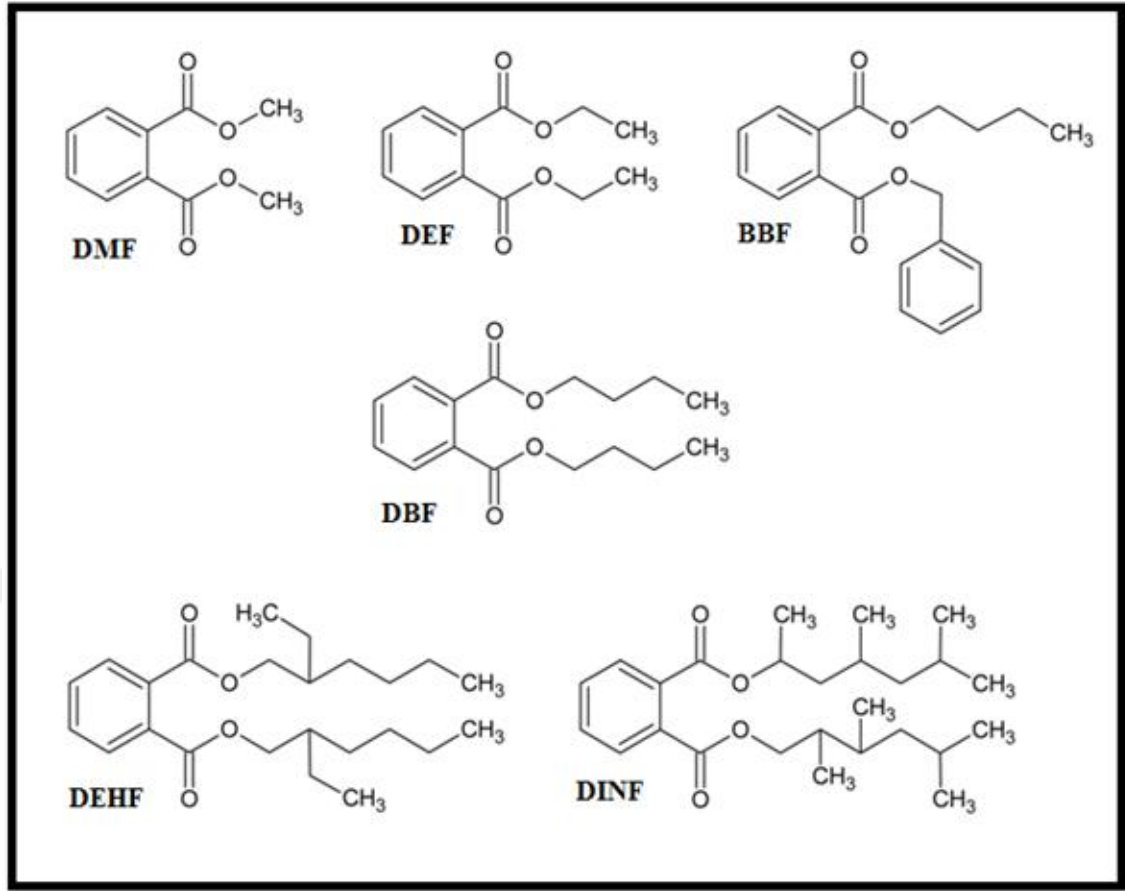
	Dişi	Erkek
Kanser	Kanser hücre çoğalmasının ve anjiogenezinin azalması, iyi ve kötü huylu kanserlerde azalma, (soyalı ürünler) dışında endometrial hiperplazi, vajinal adenokarsinom, uterus kanseri, meme kanseri gelişme risk artışı	Testis kanseri riskinin artması, prostat kanseri gelişme riskinin artması veya azalması
Teratojenik etkileri	İskelet kalsifikasyonları, ventriküllerde genişleme, gebelerde yavru sıçan sayısının azalması, yaşayan yavru sıçan sayısının azalması, intrauterin ölüm, abortus, düşük doğum kilosu	
Tiroit fonksiyonları	Fetal tiroid hormon bozuklukları, tiroit hormonu konjugasyon bozukluğu, serum tiroksin seviyelerinde düşüklük	
Kardiyovasküler etkiler	Kolesterol düşüklüğü ve antioksidan etkiler (fitoöstrojenler), trombosit agregasyon bozuklukları	
Kemik	Kemik mineral densitesi üzerine olumlu (fitoöstrojenler) ve olumsuz etkiler, epifizlerin erken ya da geç kapanması	
Diğer	Postnatal büyüme bozuklukları, vücut ağırlığı azlığı, erkek/kız yavru oranının bozulması	

Çizelge 1.2. Başlıca endokrin bozucular

Dişi	Erkek
– Kuşkulu genitalya	– Kuşkulu genitalya
– Hipoplastik ve atrofik uterus	– Hipospadias
– Yenidoğanda hemorajik over	– İnmemiş testis
– Ovaryumda folikül atrezisi	– Ektopik testis
– Uterus ve over ağırlığının artması	– Testis atrofisi
– Premature telarş	– Prostat ve v.seminalis atrofisi
– Erken ve geç puberte	– Testis ve prostat ağırlığının azalması
– Infertilite	– Seminifer tübül atrofisi
– Laktasyon	– Erken ve geç puberte
– Erken menarş	– Sperm azlığı
	– Sperm morfoloji ve hareket bozuklukları
	– Jinekomasti
	– Leydig ve sertoli hücrelerinde atrofi
	– Infertilite

1.2. Ftalatlar

Ftalatlar, endüstride 1920 yıllarından beri birçok alanda kullanılan insan yapımı kimyasal maddelerdir. Yapısı 1,2-benzendikarboksilik asidin dialkil veya alkil aril esterleridir. Bu nedenle, ftalat esterler olarak da isimlendirilmektedirler. Renksiz, kokusuz yağlı sıvılardır. Plastiklerin daha yumuşak, daha saydam ve daha uzun ömürlü olmaları amacıyla tüm dünyada yaygınca kullanılmaktadırlar. Sadece plastiklerde yumuşatıcı olarak değil, kozmetiklerde, kişisel bakım ürünlerinde, parfümlerde, çocuk oyuncaklarında, tıbbi cihazlarda, gıda ambalajlarında, inşaat malzemelerinde, boyalarda da katkı maddesi veya solvent olarak kullanılmaktadırlar. Yaygınca kullanılan ftalatlar Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Yaygınca kullanılan ftalatlar

1.2.1. Ftalatların Fiziksel Özellikleri

- Bilinen tüm ftalatlar berrak ve oda sıcaklığında yağmsı sıvılardır.
- Tüm organik çözücülerde çözünürler.
- Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar suda kabul edilebilir ölçülerde çözünürler (3.2 – 4200 mg/L). Yağdaki çözünürlükleri ise yüksektir.
- Plastiklere eklendiklerinde uzun polivinil moleküllerin birbiri üzerinden kaymasına izin verirler.
- Plastik ve reçinelere eklendiklerinde plastiğin işlenebilirliğini arttırabilir, özelliklerini modifiye edebilir ve orijinal materyalde olmayan yeni özellikler katabilirler.
- Işıkla parçalanma yarı ömürleri 0.2-4 gündür.

- Aerobik ve anaerobik bakterilerle parçalanmaları suda 1-2 hafta, toprakta ise aylarca sürmektedir.
- Tüm ftalatlar düşük buhar basıncına sahiptirler. Bu nedenle yüzey sularında her zaman sabit miktarlarda bulunmaktadır.

1.2.2. Salınım ve Ftalatların Gıdalara Salınımı

Salınım, gıda maddesi ile ambalaj içerisindeki materyaller arasında gerçekleşen etkileşim sonrasında meydana gelen kütle transferi olarak tanımlanmaktadır. Kütle transferi ambalajdan gıda içerisine olabileceği gibi gıdadan ambalaja doğru da olabilmektedir. Özellikle aroma bileşikleri ve yağ, ambalaj tarafından absorbe edilebilmektedir (Ormancı, 2007). Monomerler, plastik katkı maddeleri, stabilizatörler, oligomerler ve antioksidanlar ise ambalaj maddesinden gıda içerisine geçebilmektedir (Er ve Sarımehtetoğlu, 2011).

Bu maddelerin salınımı, gıdanın rengi, tadı, kokusu, saklama süresi ve sağlıklı olması gibi özellikleri üzerine etkide bulunmaktadır. Bu durum tüketiciler için çok büyük bir önem arz etmektedir. Salınım sonucu gıda üzerinde oluşacak bir olumsuz etki tüketimi azaltacaktır. Bundan dolayı üreticiler, salınımı en az seviyeye indirmek için gıda türüne göre en uygun ambalaj türlerini kullanmaktadırlar. Ambalaj türleri, cam, kâğıt, karton, mukavva, alüminyum ve çeşitli plastiklerden oluşmaktadır.

Salınımı etkileyen faktörler ;

- Gıda maddesinin fiziksel durumu (katı, toz, sıvı... vb)
- Gıdanın özelliği (tuzlu, yağlı, şekerli, asitli, sulu... vb)
- Gıda maddelerinin, migrantlara olan afinitesi
- Ambalaj materyalinin fiziksel ve kimyasal özelliği
- Ambalaj materyalindeki migrantın çeşiti ve konsantrasyonu
- Gıda ile ambalaj materyalinin temas alanı
- Temas süresi
- Sıcaklık (Ormancı, 2007).

Ftalatlar, plastiklere kimyasal bağlarla bağlanmamakta, bu materyallere nüfuz etmektedir. Buradan da temas ettikleri yiyecek ve içeceklerle kolayca göç edebilmektedir. Ftalatların yiyecek ve içeceklerle geçen miktarı ambalaj materyalinde bulunan ftalat konsantrasyonuna, depolanma süresine, depolanma sıcaklığına ve yiyeceklerin yağ içeriğine bağlı olarak değişmektedir (Balafas ve ark., 1999).

1.2.3. Ftalatların Yasal Sınır Değerleri

Yiyecek ve içeceklerle vücuda alınmasına izin verilebilecek maksimum ftalat dozu ülkeden ülkeye değişmektedir. İngilterede kabul edilebilir dozlar dietilhekzil ftalat için 0.05 mg/kg vücut ağırlığı/gün; benzilbutil ftalat için 0.1 mg/kg vücut ağırlığı/gün; dibutil ftalat için 0.05 mg/kg vücut ağırlığı/gün; dietil ftalat için ise 0.2 mg/kg vücut ağırlığı/gün olarak belirlenmiştir. Avrupa’da günlük tolere edilebilir toplam ftalik ester dozu 0.3 mg/kg vücut ağırlığı/gün olarak saptanmıştır (Petersen ve ark., 1995).

İnsan sağlığına etkileri göz önünde bulundurularak, gıda ile temas eden madde ve malzemeler kapsamında; plastik ambalajların içerisinde bulunan ftalat bileşiklerinin gıda ve gıda benzerlerine migrasyonlarına ait spesifik migrasyon limitleri Avrupa Birliği Komisyonu’nun hazırladığı “EU 10/2011” numaralı yönetmeliği ve Türk Gıda Kodeksi’nde yer alan “Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği” ile düzenlenmiştir. Bu değerler DBF için 0.3 mg/kg gıda/gıda benzeri, BBF için 30 mg/kg gıda/gıda benzeri, DEHF için 1.5 mg/kg gıda/gıda benzeri, DINF için 9 mg/kg gıda/gıda benzeri, DIDF için 9 mg/kg gıda/gıda benzeridir (Anonim, 2011).

Yemeklik yağlarda bulunmasına müsaade edilecek ftalat miktarları ile ilgili limit değerler Avrupa Komitesi tarafından belirlenmemiştir. 2006 yılında Köln’de Gıda ve Doğal Ürünler Federasyonu tarafından yemeklik yağlarda bulunmasına müsaade edilebilecek ftalatlar ve adipatlar için limit değerler belirlenmiştir. Bu değerler DEHF için 3 mg kg⁻¹, BBF, DiNF, DiDF ve diğer ftalatlar için 5 mg kg⁻¹ olarak düzenlenmiştir (BNN, 2006).

1.2.4. Ftalatların Toksik Etkileri

Sulu çevrelerde, ftalatların davranışları zincir uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Şekil 1.2’de ftalat esterlerin alkil zincir uzunluğu ile çözünme, buharlaşma, sorplama ve biyolojik birikme potansiyelleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Ftalat esterlerin toksiditesi, biyolojik biriktirme potansiyel değerinin artmasından ve çözünürlüğün azalmasından dolayı, alkil zincir uzunluğunun artması ile artmaktadır.

Ftalat	Alkil Zincir Uzunluğu	Çözünme Potansiyeli mg L^{-1}	Buharlaşma Potansiyeli $\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$	Sorplama Potansiyeli $\log K_{oc}$	Biyolojik Biriktirme Potansiyeli $\log K_{ow}$
DBF BBF DHF DEHF	Artar	Artar	Artar	Artar	Artar

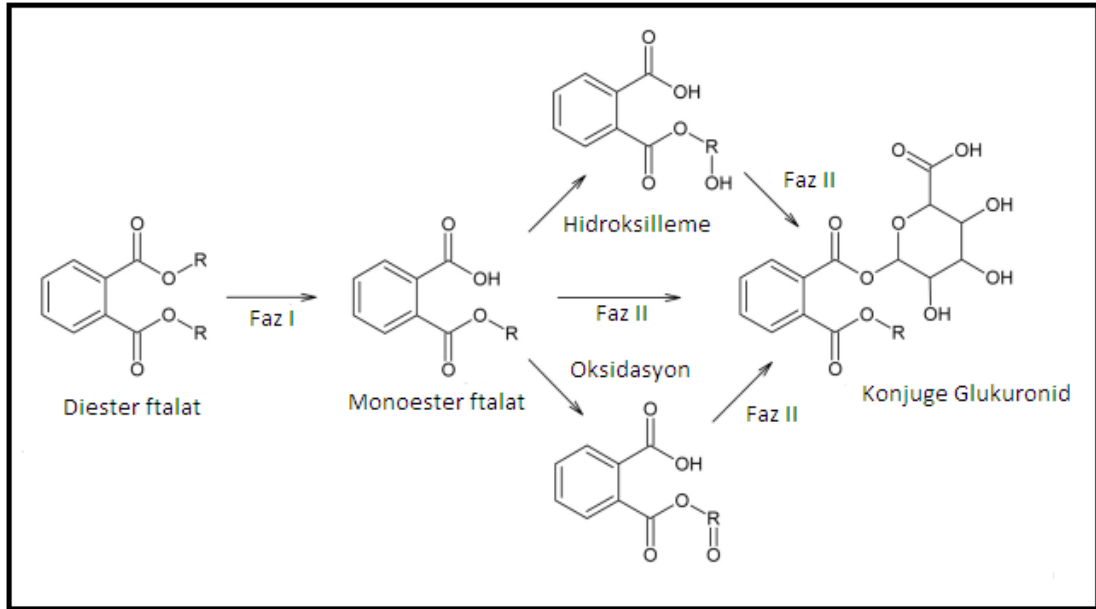
Şekil 1.2. Ftalat esterlerin alkil zincir uzunluğu ile çözünme, buharlaşma, sorplama ve biyolojik birikme potansiyelleri arasındaki ilişki

Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar, ftalat maruziyetinin özellikle üreme sistemi üzerinde olumsuzluklara yol açtığını ortaya koymuştur. Testis kanser riskinin artması ve sperm miktarının azalması ile ftalatlar arasında olası bir ilişkinin olduğu ortaya konmuştur. Erkeklerde son 50 yılda sperm sayısının belirgin derecede azaldığı ve bunun nedeninin endokrin bozucular olabileceği ileri sürülmüştür (Carlsen ve ark., 1992). Ayrıca östrojenik ya da antiandrojenik endokrin bozucuların, erkeklerde testis ile prostat kanseri ve kadınlarda meme ile endometrium kanseri gelişiminde risk faktörü olduğu ileri sürülmüştür (Gray ve ark., 2006). Son 10 yılda gerek Amerika’da, gerekse Avrupa’da obezitede ciddi anlamda bir artış meydana gelmiştir. Ana neden, beslenme alışkanlıklarındaki ve fiziksel aktivitelerdeki değişiklikler gibi görünse de, hormonların faaliyetlerini değiştiren ftalat gibi endokrin bozucu kimyasalların etkileri göz ardı

edilmemelidir (Hatch ve ark., 2010). Yenidoğan dönemi, organizmanın endokrin bozuculara karşı en savunmasız olduğu dönemlerden birisidir. Son yıllarda özellikle çevresel faktörlerin (beslenme tarzı gibi) etkisi ile pubertenin başlangıcının erken yaşlara kaydığı gözlenmektedir. Ancak bunun dışında, ftalat gibi bazı endokrin bozucuların pubertenin erkene kaymasında etkili olduğu da ileri sürülmektedir (Massart ve ark., 2006). Main ve arkadaşları, Finlandiya ve Danimarka'daki üniversite hastaneleri aracılığıyla, 1-3 aylık bebeklerden kan örnekleri alarak, anne sütünden bebeklere ftalatların geçip geçmediğini incelemişlerdir. Değişik miktarlarda da olsa, tüm bebeklerde mono metil ftalat, mono etil ftalat, mono butil ftalat, mono benzil ftalat, mono 2-etilhekzil ftalat ve mono izononil ftalat bulunduğunu belirlemişlerdir. Finlandiyalı bebeklerin kanında mono butil ftalat, mono benzil ftalat ve mono 2-etilhekzil ftalat daha yüksek konsantrasyonlarda, Danimarkalı bebeklerin kanında ise, mono izononil ftalat daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Yeni doğanlarda dahi ftatlara maruz kalma olayının gerçekleştiğini ve bu durumun ciddi bir risk oluşturduğunu ortaya koymuşlardır (Main ve ark., 2006). Pan ve arkadaşları, Çin'de PVC yerkaplaması üreten bir fabrikada çalışan 74 erkek işçiden kan ve idrar örnekleri alarak ftatlara ne derecede maruz kaldıklarını araştırmışlardır. Tüm işçilerin kan ve idrarlarında yüksek konsantrasyonlarda mono butil ftalata ve mono 2-etilhekzil ftalata rastladıklarını belirtmişlerdir (Pan ve ark., 2006). Stahlhut ve arkadaşları, Amerika'da yetişkin erkeklerde görülen insülin direnci ve bel çevresi genişliğindeki artışın idrardaki ftalat konsantrasyonu ile ilişkisini incelemişlerdir. Bu amaçla, 4 yıl boyunca 20-80 yaş arasındaki siyah, beyaz ve koyu siyah 1443 erkeğin kanlarında bulunan ftatları ve miktarlarını incelemişlerdir. Mono etil ftalat, mono butil ftalat, mono benzil ftalat, mono 2-etilhekzil ftalat, mono 2-etil-5-hidroksihekzil ftalat ve mono 2-etil-5-oksohekzil ftalatın varlığını saptamışlardır. Bel çevresi genişliği fazla olanlarda mono benzil ftalat, mono 2-etil-5-hidroksihekzil ftalat ve mono etil ftalat konsantrasyonlarının yüksek olduğunu, insülin direnci olanlarda da mono butil ftalat, mono benzil ftalat ve mono etil ftalat konsantrasyonlarının yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır (Stahlhut ve ark., 2007).

1.2.5. Ftalatların Metabolizması

Ftalatların metabolizması en az iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda diester ftalat, monoester ftalata hidroliz olmaktadır. Bu işlem bağırsaktaki lipaz ve esteraz enzimleri tarafından hızlandırılmaktadır. Normalde, metabolizmadaki ilk adım detoksifikasyondur. Ancak, canlı organizmanın içinde ve dışında yapılan çalışmalar, hidroliz sırasında diester ftalatın daha biyoaktif olduğunu göstermiştir. Kısa zincirli ftalatlar monoester ftalatlar halinde idrarla atılmaktadır. Ancak, uzun zincirli ftalatlar, hidroksilleme ve oksidasyon içeren birkaç biyodönüşüme daha uğramaktadırlar. Faz II'deki konjugasyon üridin 5'-difosfoglukuronil enzimi tarafından hızlandırılmaktadır (Frederiksen ve ark., 2007). Ftalatların metabolizması Şekil 1.3'de gösterilmiştir.

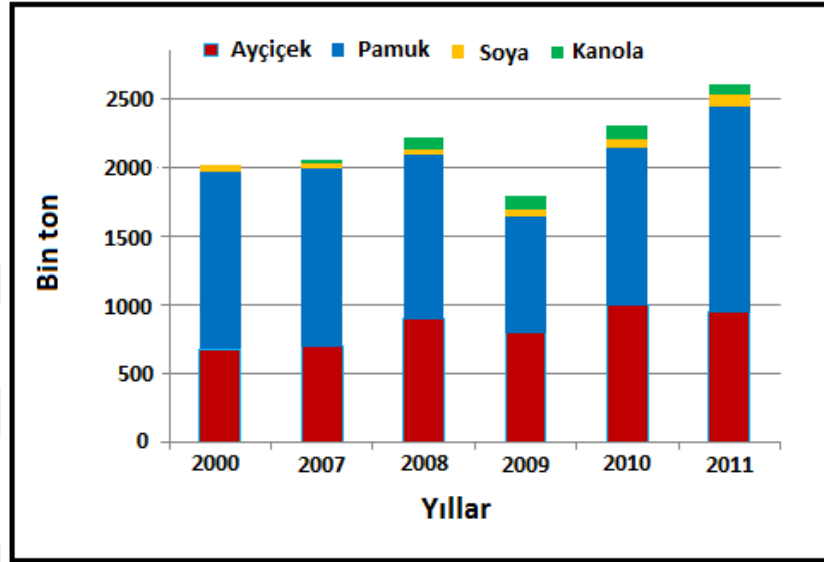


Şekil 1.3. Ftalatların metabolik yolu

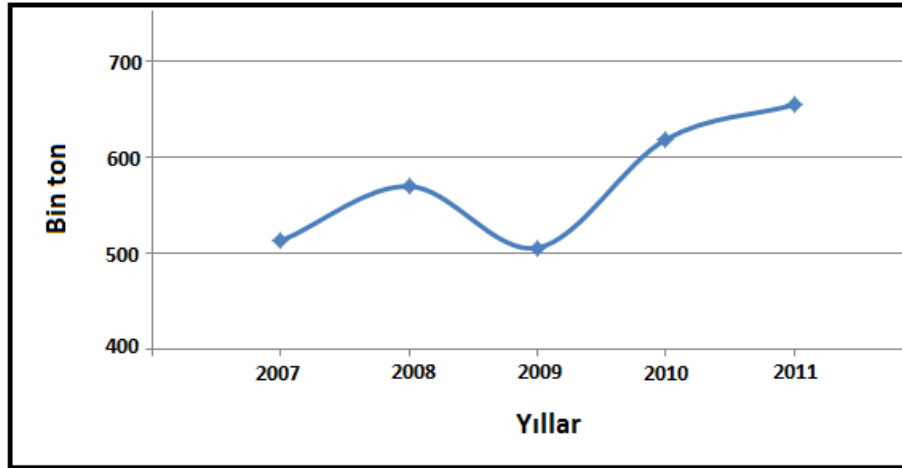
1.3. Bitkisel Yağlar

Dünyada giderek artan nüfus artışına paralel olarak gıda maddeleri tüketimi de artmaktadır. İnsan beslenmesinde önemli bir yer teşkil eden bitkisel yağların tüketiminin giderek artması bu yağların üretimine hammadde sağlayan yağ bitkilerinin önemini ortaya çıkarmaktadır. Ülkemizde tarımı yapılan yağlı tohumlar grubuna giren

ürünlerin başlıcaları ayçiçeği, çığıt, susam, kolza, soya, yerfıstığı ve haşaştır. Büyük oranda insan beslenmesinde ülkemizde tüketilen bitkisel yağların % 48.4'ü ayçiçeğinden, %33.6'sı çığıttan, %18'i de zeytin ve diğerk yağ bitkilerinden elde edilmektedir. Türkiye'deki yağlı tohum üretiminin yıllara göre dağılımı Şekil 1.4'de, bitkisel yağ üretiminin yıllara göre dağılımı ise Şekil 1.5'de gösterilmiştir (Uğur, 2012).

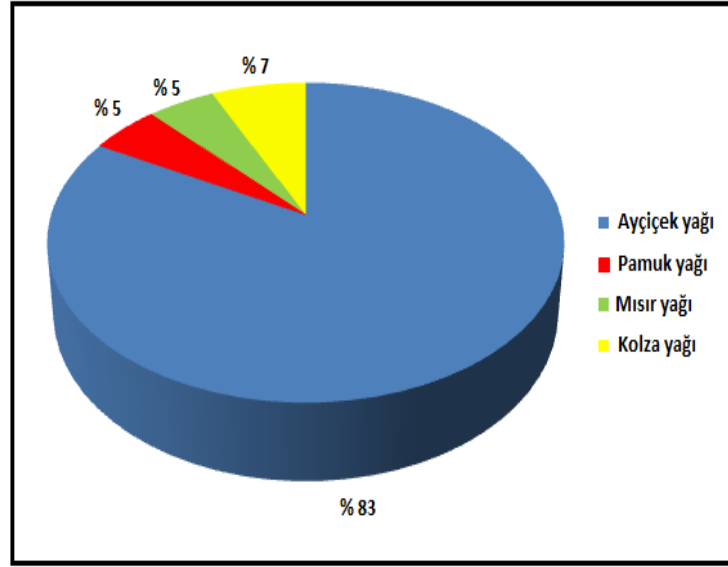


Şekil 1.4. Türkiye'deki yağlı tohum üretiminin yıllara göre dağılımı



Şekil 1.5. Türkiye'deki bitkisel yağ üretiminin yıllara göre dağılımı

2011 yılı verilerine göre, Türkiye’de tüketilen bitkisel yağ yüzdeleri Şekil 1.6’da, tüketilen bitkisel yağların yıllara göre dağılımı ise Çizelge 1.3’de verilmiştir (Uğur, 2012).



Şekil 1.6. Türkiye’deki bitkisel yağ tüketimi (2011)

Çizelge 1.3. Türkiye’de tüketilen bitkisel yağların yıllara göre dağılımı (bin ton)

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Ayçiçek											
yağı	412	452	537	579	658	705	661	649	665	766	781
Soya											
yağı	79	57	35	81	80	70	20	10	22	32	4
Pamuk											
yağı	85	80	84	83	47	46	30	36	30	20	48
Mısır											
yağı	90	108	71	102	134	133	120	91	87	51	47
Kolza											
yağı	5	8	4	5	10	13	20	104	98	83	70
Toplam	671	705	731	850	929	967	851	890	902	952	950

1.4. Zeytinyağlarının Sınıflandırılması ve Eldesi

- **Naturel zeytinyağı** : Zeytin ağacı meyvesinden doğal niteliklerinde değişikliğe neden olmayacak bir ısı ortamında, sadece yıkama, dekantasyon, santrifüj ve filtrasyon işlemleri gibi mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen; kendi kategorisindeki ürünlerin fiziksel, kimyasal ve duyuşal özelliklerini taşıyan yağları ifade etmektedir.
- **Sızma zeytinyağı** : Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.8 gramdan fazla olmayan yağlardır.
- **Naturel birinci zeytinyağı** : Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 2.0 gramdan fazla olmayan yağlardır.
- **Ham zeytinyağı** : Serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 2.0 gramdan fazla olan veya duyuşal ve karakteristik özellikleri bakımından doğrudan tüketime uygun olmayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağlar olarak sınıflandırılmaktadır.
- **Rafine zeytinyağı** : Ham zeytinyağının doğal trigliserid yapısında değişikliğe yol açmayan metotlarla rafine edilmeleri sonucu elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.3 gramdan fazla olmayan yağlardır.
- **Riviera zeytinyağı** : Rafine zeytinyağı ile doğrudan tüketime uygun natürel zeytinyağları karışımından oluşan ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1.0 gramdan fazla olmayan yağlardır (Anonim, 2011).

1.5. Ambalajlama ve Önemi

Üretilen ürünlerin üreticiden alınarak depolanması, uzak mesafelerde yaşayan tüketicilere ulaştırılmak üzere taşınması ve bu arada geçen süre içinde ürünün kalitesinin dış etkenlerden korunması ve ürünün tanıtılması ancak uygun ambalajlamayla mümkün olabilmektedir.

Ambalajdan beklenen temel özellikler aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir:

✓ **İçindeki malı koruma özelliği:**

- Mikrobiyolojik yönden koruma
- Nem ve atmosferik etkilerden koruma
- Çarpma, ezilme gibi mekanik etkilerden koruma

✓ **Depolamayı kolaylaştırıcı etkisi:**

- Üst üste yığılabilmek
- Depo içinde kolayca yer değiştirebilmek
- Ayırt edilmesinin kolay olması

✓ **Taşıma ile ilgili özellikler:**

- Mamulleri bir arada tutması
- Nakil aracına kolayca yüklenip boşaltılması
- Akma, dökülme, patlama, dağılma vb. gibi yönlerden güvenli olması

✓ **Pazarlama ile ilgili özellikler:**

- Satış sırasında göze çarpıcı ve tüketiciyi cezbedici bir görünümde olması
- Depolama sırasında ve satış yeri rafında az yer kaplaması
- Tüketicie içinde bulunan ürün hakkında fikir veren bir görünümde olması
- Yasal kurallar ve kısıtlamalara uygun olması

✓ **Tüketici açısından:**

- Çekici bir görünümde olması
- Kullanışlı ve kolay açılıp/kapanabilir şekilde olması
- İçindeki ürün hakkında gerekli bilgileri içermesi

✓ **Çevreye etkisi açısından:**

- Kullanıldıktan sonra atıldığında kimyasal ve biyolojik yönlerden çevre kirlenmesine neden olmayacak malzemelerden yapılmış olması
- Büyük çöp yığınları oluşturarak yok edilmesi için büyük masraf gerektirmemesi
- Kimyasal yoldan parçalanarak veya yeniden aynı ambalaj materyalinin yapımında kullanılarak değerlendirilmesi

1.6. Bitkisel Yağlarda Kullanılan Ambalaj Çeşitleri

✓ Teneke Ambalajlar

Gıda ambalajı olarak kullanılan metal kutuların, ana malzemesi veya kaplaması farklı maddelerden yapılabilmektedir. Bunlar;

- Kalay kaplı teneke levhalar,
- Kalaysız teneke levhalar,
- Lak kaplı teneke levhalar,
- Alüminyum kaplı teneke levhalar,
- Alüminyum levhalar,
- Diğer teneke levhalar,
- Polipropilen kaplı teneke ve alüminyum levhalardır.

Bitkisel yağların ambalajlanmasında kalay kaplı teneke levhalar kullanılmaktadır. 1-2-3-4-5-10-18 litre hacmindeki boş teneke kutular, tedarikçi firmadan shrinkli, tamamen kapalı paletlerde alınmaktadır. Boş tenekeler tedarikçi firmadan palete baş aşağı dizilerek gönderilmektedir. Böylelikle kutuların içine toz veya yabancı madde girmesi engellenmektedir. Tenekelerin kabulü, kalite kontrol şefliğinin teneke ebat ve baskı işaretleme standardına göre test edilerek yapılmaktadır. Doluma kadar olan sürede tenekeler kapalı ortamlı malzeme ambarında depolanmaktadır. Malzeme ambarı kuru ve serin olmalıdır. Uygun tenekelerin tam otomatik teneke dolum makinelerinde dolumu yapılmaktadır. Hasarlı veya hatalı tenekeler dolum sırasında fireye ayrılmaktadır.

✓ Cam Ambalajlar

Cam bir ambalaj malzemesi olarak sahip olduğu olumlu özellikler nedeni ile gıda ve içecek sektöründe çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Camın olumlu özellikleri :

- Sert, sağlam ve kimyasal açıdan inert (tepkimeye girmeyen) bir malzemedir. İçine konulan gıda ve içecek ile hiç bir etkileşimi olmaz. Zamanla aşınmaz ve bozulmaz.

- Renkli olduklarında ürünü belirli düzeyde ışık etkisinden korur.
- Gaz, su buharı, koku ve sıvı geçirgenliği yoktur.
- Tüketici içine konulan ürünü görebildiğinden, satın aldığı mal hakkında fikir sahibi olur. Ayrıca üretici, iyi bir sınıflandırma, doldurma gibi önlemlerle malını daha kolay satabilme olanağına kavuşur.
- Isıl dayanımı oldukça yüksektir.
- Biçim değiştirmez.
- İç basınç ve düşey yüklere dayanıklıdır.
- Teneke kutulara göre daha kolay açılabilir.
- İçindeki ürün tüketildikten sonra başka amaçlarla da kullanılabilir.
- Çeşitli biçim, büyüklük ve renkte yapılabilir.
- Vakum dolum ve kapama yöntemine uygundur.
- Makinelerde yüksek dolum kapasitesine ulaşılabilir.

Camın olumsuz özellikleri:

- Kırılgandır; darbe, ısıl şok ve aşırı iç basınç gibi etkilerle kırılabilir.
- Ağırdır, taşımada sorunlara yol açılabilir.
- İçini gösterdiğinden; üreticinin ayıklama, sınıflandırma ve doldurma gibi işlemlerde çok dikkatli davranması gerekir.
- Camın ışık geçirgenliği içerdiği ürünün renginin bozulmasına neden olabilir.

250-500-750-1000 ml hacimli cam şişeler tedarikçi firmadan shrinkli, tamamen kapalı paletlerde alınmaktadır. Cam şişelerin kabulü kalite kontrol şefliğinin şişe ebat ve hacim standardına göre test edilerek yapılmaktadır. Doluma kadar olan sürede şişeler kapalı ortamlı malzeme ambarında depolanmaktadır. Malzeme ambarı kuru ve serin olmalıdır. Uygun şişelerin yarı veya tam otomatik dolum makinelerinde dolumu yapılmaktadır. Hasarlı veya hatalı şişeler dolum sırasında fireye ayrılmaktadır.

✓ Plastik Ambalajlar (PET)

Polietilen tereftalatın temel özellikleri:

- Yoğunluğu 1.4 g/cm³'tür.

- Saydam ve metalize film hâlinde bulunur.
- İyi bükülebilme özelliğine sahiptir.
- Sallayınca metalik ses verir.
- Aside dayanıklıdır.
- Yavaş yanar, hafif tatlı bir koku çıkarır, yanarken inci taneleri şeklinde erir.

250-500-750-1000-2000 ml hacimli pet şişeler tedarikçi firmadan shrinkli, tamamen kapalı paletlerde alınmaktadır. Şişelerin kabulü kalite kontrol şefliğinin ebat ve hacim standardına göre test edilerek yapılmaktadır. Doluma kadar olan sürede şişeler kapalı ortamlı malzeme ambarında depolanmaktadır. Malzeme ambarı kuru ve serin olmalıdır. Uygun şişelerin yarı veya tam otomatik şişe dolum makinelerinde dolumu yapılmaktadır. Hasarlı veya hatalı şişeler dolum sırasında fireye ayrılmaktadır (Üçüncü, 2000).

1.7. İstatistiksel Analizler

1.7.1. Korelasyon Analizleri

Korelasyon analizinde, bir ana kütleden seçilmiş en az iki veya daha fazla örnek grup alınarak, bu gruplar arasındaki etkileşime bir katsayı yardımıyla bakılmaktadır. Bu katsayıya korelasyon katsayısı adı verilmekte ve r ile gösterilmektedir.

Korelasyon katsayısının alabileceği en küçük değer -1 , en büyük değer ise $+1$ olmakta, başka bir anlatımla korelasyon katsayısı r , $-1 \leq r \leq +1$ arasında değerler almaktadır.

Korelasyon katsayısının işareti pozitifse, değişkenlerden birinin değeri artarken (azalırken) diğerinin de arttığını (azaldığını) göstermektedir. Korelasyon katsayısının işareti negatifse, değişkenlerden birinin değeri artarken (azalırken) diğerinin değerinin azaldığını (arttığını) göstermektedir. Yani ters yönlü bir ilişki söz konusudur.

$r = 0$ olduğunda ise, değişkenler arasında doğrusal bir ilişki bulunmamaktadır.

r'nin +1'e eşit olması, değişkenler arasında pozitif ve tam doğrusal bir ilişkinin varlığını ortaya koymaktadır.

r'nin -1'e eşit olması, değişkenler arasında negatif ve tam doğrusal bir ilişkiyi belirlemektedir. Değişkenler arasındaki ilişki kuvvetlendikçe ± 1 'e, zayıfladıkça da sıfıra yaklaşan bir korelasyon katsayısı elde edilmektedir.

Korelasyon katsayısının yorumunu, tam değerler dışında ara değerler için yapmak oldukça güçtür. Ara değerler için katsayı değerlendirilirken, örnek gözlem sayısı (n) oldukça önemlidir. Çok fazla gözleme dayanan (serbestlik derecesi = 60) değerlendirmelerde 0.25'e kadar düşmüş bir korelasyon katsayısı bile anlamlı sayılabilmektedir. Fakat az sayıda, 5 gözleme dayanan değerlendirmelerde önemli bir korelasyon için katsayının 0.7545'in üstünde olması gerekmektedir (Orhunbilge, 1996).

X ve Y diye adlandırabileceğimiz n adet gözlem değerine ait, iki değişken grup varsa, (iki grup arasında neden sonuç ilişkisi olan gruplar da olabilir) bu gruplar arasındaki korelasyon katsayısı aşağıda verilen formülden yararlanılarak hesaplanabilmektedir.

$$r = \frac{\sum x.y}{\sqrt{(\sum x^2)(\sum y^2)}}$$

1. X ve Y, n adet gözlemden oluşan iki değişken gözlem dizisini ifade etmektedir.
2. $x = X - \bar{X}$ ve $y = Y - \bar{Y}$ olarak ifade edilmektedirler. Tüm gözlem değerleri ortalamadan çıkarılarak x ve y dizileri oluşturulmaktadır.
3. x ile y dizisinin değerleri teker teker çarpılarak toplamaları bulunmaktadır.
4. x dizisinin ve y dizisinin ayrı ayrı kareleri alınarak toplamaları bulunmaktadır.
5. x ile y dizisinin çarpılarak toplamaları alınmış değer, x dizisinin karesi alınarak toplamı bulunmuş değer ile y dizisinin çarpılarak toplamaları alınmış değere bölünmektedir.

Korelasyon katsayısının anlamlılığı t testi kullanılarak, n-2 serbestlik derecesine göre aşağıdaki bağıntıdan yararlanılarak $\alpha = 0.05$ ve $\alpha = 0.01$ için test edilmektedir.

$$t = \frac{r \cdot \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

$\alpha = 0.05$ için $t_{\text{hesap}} > t_{0.05}$ ise, $\alpha = 0.01$ için $t_{\text{hesap}} > t_{0.01}$ ise, r istatistiksel olarak anlamlıdır denilmektedir (Orhunbilge, 1996).

İncelenen örnekler için belirlenmiş olan ftalat konsantrasyonlarından ve yukarıdaki formüllerden yararlanılarak, obez ve aşırı kilolu bireylerin, serum ve idrarlarında tespit edilen ftalat miktarları ile beden kitle indeksi ve bel çevresi arasındaki korelasyonlar incelenmiştir. Daha sonra korelasyon katsayılarının anlamlılıkları t testi kullanılarak test edilmiştir.

1.7.2. Basit Doğrusal Regresyon Analizi

Basit doğrusal regresyon analizi, Y bağımlı değişkeninin tek bir bağımsız (açıklayıcı) değişken X ile arasındaki ilişkinin doğrusal fonksiyonla ifade edilmesine dayanmaktadır. Basit doğrusal regresyon modeli, tek bir serbest değişken içeren;

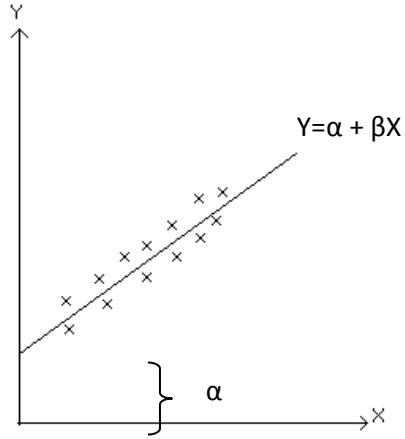
$$Y_i = \alpha + \beta X_i + \epsilon_i$$

modelidir. Bu modelin α ve β parametrelerini bulmak için X serbest değişkeni, Y bağımlı değişkeni ve ϵ hata terimi ile ilgili gözlemlere gerek duyulmaktadır.

Ana kütle içinde birer α ve β değeri varken, bu ana kütlede çekilen her bir örneklem için ayrı birer $\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$ elde edilmektedir. İşte bu $\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$ normal bölünmeye sahip olup beklenen değerleri sırasıyla α ve β 'dir. Uygulamada tek bir örneklem alınmakta ve bu örneklem yardımıyla ana kütle parametreleri tahmin edilmektedir.

α doğrusal fonksiyonun sabitidir. $X=0$ olduğunda regresyon doğrusunun dikey eksen olan Y ile kesiştiği noktayı göstermektedir. β ise doğrusal fonksiyonun eğimidir. Regresyon analizinde bağımsız değişken X'deki bir birimlik değişimin bağımlı değişken Y'de (Y cinsinden) ne kadarlık bir değişim yarattığını gösteren

regresyon katsayısıdır. Fonksiyon tipinin belirlenmesi için regresyon analizine serpilme diyagramı çizilerek başlanmaktadır. Aşağıdaki serpilme diyagramında gözlem noktalarının dağılımının doğrusal bir eğilimde olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 1.7.Basit doğrusal regresyon doğrusu

α ve β parametrelerinin gösterdiği grafikte regresyon doğrusunun eğiminin pozitif olduğu anlaşılmaktadır. β 'nin işareti iki değişken arasındaki ilişkinin yönünü göstermektedir. Her iki değişken birlikte artıyor veya azalıyorsa β 'nin işareti pozitif (+), değişkenlerden biri artarken diğeri azalıyorsa β 'nin işareti negatif (-) olacaktır. β 'nin sıfır olması ise iki değişkenin arasında bir ilişki olmadığını göstermektedir. Sıfırdan farklılık ise iki değişken arasında belirli bir ilişkinin varlığını ifade etmektedir. Regresyon katsayısının alt sınırı (0) vardır, ancak belirli bir üst sınırı yoktur. Bu nedenle regresyon doğrusuna bakarak ilişkinin gücü hakkında kesin bir şey söylemek mümkün değildir (Şenoğlu, 2003).

Regresyon denklemlerindeki parametrelerin testi, örnek verileriyle elde edilen değişkenler arasındaki ilişkinin gerçekten ana kütle için geçerli mi, yoksa sadece örnekler için mi (tesadüfen) geçerli olduğunu ortaya çıkarmak için yapılmaktadır. Regresyon katsayıları testlerinde $n \geq 30$ olduğunda Z (Normal Dağılım), $n < 30$ olduğunda (n-2) serbestlik dereceli t (Student) testleri uygulanmaktadır.

Doğrusal Regresyon Denkleminin Yazılışı :

Çeşitli X değerleri karşısındaki Y değerlerinin dağılımını gösteren serpilme diyagramları incelendiğinde doğrusal bir eğilim görünüyorsa X'in Y'ye göre matematik fonksiyonunun doğrusal olduğuna (kesin olmasa da) karar verilebilmektedir. Ancak gözlem noktaları arasından çok sayıda doğrusal fonksiyon geçirilebilir. Bu fonksiyonlardan en uygunu (tüm doğrusal fonksiyonlar arasından) Y gözlem değerine en yakın tahmini (teorik) Y' değerini (minimum hata) veren doğrusal fonksiyon olacaktır. Yani hatası,

$e = Y - Y' = Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta}x = \min$ olan fonksiyon seçilmelidir. Tüm gözlem değerleri için bu durumun geçerli olması gerektiğine göre;

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n \left(Y_i - \hat{Y}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^n \left(Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta}X \right)^2 = \min$$

yapılması gerekmektedir. Bu yöntemle “En Küçük Kareler Yöntemi” adı verilmektedir. Elde edilen basit doğrusal regresyon denklemi de “En Küçük Kareler Yöntemi ile Basit Doğrusal Regresyon Denklemi” olacaktır. Bu fonksiyonun minimum olabilmesi için $\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$ parametrelerine göre kısmi türevlerinin alınması ve bunların 0'a eşitlenmesi gerekmektedir.

$$\sum_{i=1}^n \left(Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta}X_i \right)^2 = S$$

$$\frac{\partial S}{\partial \hat{\alpha}} = 2 \sum \left(Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta}X_i \right) (-1) = 0$$

$$2 \sum \left(-Y_i + \hat{\alpha} + \hat{\beta}X_i \right) = 0$$

$$\sum \left(-Y_i + \hat{\alpha} + \hat{\beta}X_i \right) = 0$$

$$-\sum Y_i + n\hat{\alpha} + \hat{\beta}\sum X_i = 0$$

$$\boxed{\sum Y_i = n\hat{\alpha} + \hat{\beta}\sum X_i}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \hat{\beta}} = 2 \sum (Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta} X_i) (-X_i) = 0$$

$$2 \sum (-X_i Y_i + \hat{\alpha} X_i + \hat{\beta} X_i^2) = 0$$

$$\sum (-X_i Y_i + \hat{\alpha} X_i + \hat{\beta} X_i^2) = 0$$

$$-\sum X_i Y_i + \hat{\alpha} \sum X_i + \hat{\beta} \sum X_i^2 = 0$$

$$\sum X_i Y_i = \hat{\alpha} \sum X_i + \hat{\beta} \sum X_i^2$$

Minimum değeri için yeterli şart fonksiyonun ikinci kısmi türevlerinin pozitif olması olduğundan S fonksiyonunun $\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$ 'ya göre ikinci kısmi türevlerinin hesaplanması gerekmektedir.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \hat{\alpha}^2} = 2n > 0$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \hat{\beta}^2} = 2 \sum X_i^2 > 0$$

Basit doğrusal regresyon modelindeki α ve β 'nin tahminleri $\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$ 'nin bulunmasında yararlanılacak normal denklemler şunlardır:

$$\sum Y_i = n \hat{\alpha} + \hat{\beta} \sum X_i$$

$$\sum X_i Y_i = \hat{\alpha} \sum X_i + \hat{\beta} \sum X_i^2$$

Bu denklemdeki X_i ve Y_i değerleri 0 orijinine göre ifade edilmişlerdir. X_i ve Y_i değerleri yerine bunların kendi aritmetik ortalamalarından sapmalarının, kısacası “ortalamalar orijinine göre x_i ve y_i değerlerinin konulmasıyla daha kısa zamanda sonuca götüren şu denklemlere ulaşılmaktadır:

$$\sum y_i = n\hat{\alpha} + \hat{\beta}\sum x_i$$

$$\sum x_i y_i = \hat{\alpha}\sum x_i + \hat{\beta}\sum x_i^2$$

Normal denklemleri $\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$ için çözülürse gözlem değerleri yardımıyla en küçük kareler tahminleri bulunur :

$$\hat{\alpha} = \frac{\sum X_i^2 \sum Y_i - \sum X_i \sum X_i Y_i}{n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$$

$$\hat{\beta} = \frac{n \sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$$

Terimlerin aritmetik ortalamadan farklarının cebirsel toplamının sıfır olduğu varsayımı altında, değişkenlerin toplamını ifade eden terimler sıfır olur:

$$\sum (y - \bar{y}) = 0 \quad \text{ve}$$

$$\sum (x - \bar{x}) = 0$$

eşitliklerinden $\hat{\alpha} = 0$

$$\hat{\beta} = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$$

$$\hat{y}_i = \hat{\beta} x_i$$

elde edilir. Bu formüller ile bulunan $\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$ değerleri, ana kütle regresyon doğrusundaki α ve β parametrelerinin kestirim değerleridir. En küçük kareler yöntemi ile bulunan $\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$ kestiricileri sistematik hata içermeyen (tarafsız) kestiricilerdir. Diğer bir deyişle ;

$$E(\hat{\alpha}) = \alpha \quad E(\hat{\beta}) = \beta$$

olmaktadır.

Regresyon Denklemiyle Yapılacak Tahminlerin Standart Hatası:

Ana kütle regresyon doğrusundaki α ve β parametrelerinin kestirimini hata kareleri toplamını minimum yapacak $\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$ değerlerini bularak yaptığımıza göre, bu kestirim sürecinde e değişkeninin standart hatası olacaktır. Bu değişkenin standart hatası;

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2}{n-2}}$$

olur. Kullanılan her bir istatistik için ($\hat{\alpha}$ ve $\hat{\beta}$) bir serbestlik derecesi kaybedeceğinden serbestlik derecesi (n-2) olacaktır. Diğer taraftan gözlenen ve hesaplanan y değerleri arasındaki farkların toplamı sıfır olacağından yukarıdaki formül;

$$\begin{aligned} S_e &= \sqrt{\frac{\sum e_i^2}{n-2}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta}x_i)^2}{n-2}} \\ S_e &= \sqrt{\frac{\sum y^2 - \hat{\alpha} \sum y - \hat{\beta} \sum xy}{n-2}} \end{aligned}$$

şekillerinde de yazılabilmektedir (Şenoğlu, 2003).

Hipotezlerin Yazılması:

$H_0 = \beta = 0$ (Ana kütlede X'deki bir birimlik değişme Y'de hiçbir değişme yaratmamaktadır.) (İki değişken arasında ilişki yoktur.)

$H_1 = \beta \neq 0$ (Ana kütlede X'deki bir birimlik değişme Y'de önemli (anlamlı) bir değişme yaratmaktadır.) (İki değişken arasında ilişki vardır.)

α Anlamlılık Seviyesinin Belirlenmesi:

α , H_0 doğru olduğu (İki değişken arasında ilişki yoktur.) halde H_0 reddedildiğinde yapılan hatayı göstermektedir. Regresyon analizi testlerinde α mümkün olduğunca küçük tutulmaktadır (Şenoğlu, 2003).

Örnek Regresyon Katsayılarının Standart Değişken Şekline Dönüştürülmesi:

$$n < 30 \text{ ise, } t_h = \frac{\hat{\beta}}{\hat{\sigma}_{\hat{\beta}}}$$

$$n \geq 30 \text{ ise, } z_h = \frac{\hat{\beta}}{\hat{\sigma}_{\hat{\beta}}} \text{ formülü kullanılmaktadır.}$$

H_0 hipotezinde $\beta = 0$ olduğu için;

$$t \text{ veya } z = \frac{\hat{\beta}}{\hat{\sigma}_{\hat{\beta}} / \sqrt{\sum (x - \bar{x})^2}}$$

$$t \text{ veya } z = \frac{\hat{\alpha}}{\hat{\sigma}_{\hat{\alpha}} / \sqrt{\sum (x - \bar{x})^2}} \text{ şeklinde yazılabilir.}$$

$$\hat{\sigma}_{\hat{\alpha}} = S_e \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i'^2}} \quad \text{ve} \quad \hat{\sigma}_{\hat{\beta}} = S_e \sqrt{\frac{1}{\sum x_i'^2}}$$

Karar:

$z_{\alpha/2}$ veya $t_{\alpha/2; n-2}$ tablo değeri z_h veya t_h değerinden büyükse H_0 kabul edilmektedir. Yani iki değişken arasında ilişki yoktur denilmektedir. Tablo değerleri z_h veya t_h 'den küçükse, H_0 ret edilmektedir. Yani iki değişken arasında ilişki vardır denilmektedir (Şenoğlu, 2003).

1.8. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD) ve Belirlenebilme Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ)

Gözlenebilme sınırı, analit sinyalinin geri plan görüntüden ayrılabilmesi için gereken en az analit miktarıdır. Bir dizi kör ölçümünün ortalamasının üç standart sapma fazlasıdır (Güngör, 2008). Diğer bir deyişle LOD, makul bir kararlılıkla ölçülebilen en düşük içeriktir. Tipik olarak S/N (sinyal/gürültü)'nün 3 katıdır. Gürültünün standart sapmasına dayanır (Anonim, 2015). Değişik şekillerde hesaplanabilmektedir.

1) Kör ölçümlerinin ortalaması ile kör ölçümlerinin standart sapmasının 3 katının toplamına eşittir.

$$LOD = X_{k\ddot{o}r} + 3 S_{k\ddot{o}r}$$

$X_{k\ddot{o}r}$ = 'kör' ölçümlerinin ortalaması

$S_{k\ddot{o}r}$ = 'kör' ölçümlerinin standart sapması

2) Kör ölçümlerinin standart sapmasının kalibrasyon doğrusunun eğimine oranının 3 katına eşittir.

$$LOD = \frac{k \cdot S_{\text{şahit}}}{m} \quad k = \sim 3$$

$S_{\text{şahit}}$ = kör standart sapma

m = doğrunun eğimi

Belirlenebilme sınırı, analitin güvenilir bir şekilde doğru ölçümünün yapılabilmesi için gerekli en düşük miktardır. Uygun bir standart kullanılarak bulunabilir. Kalibrasyon eğrisinin en alt noktasıdır. Bir görüşe göre bir dizi kör ölçümünün ortalamasının on standart sapma fazlasıdır (Güngör, 2008).

$X_{k\ddot{o}r}$ = 'kör' ölçümlerinin ortalaması

$S_{k\ddot{o}r}$ = 'kör' ölçümlerinin standart sapması

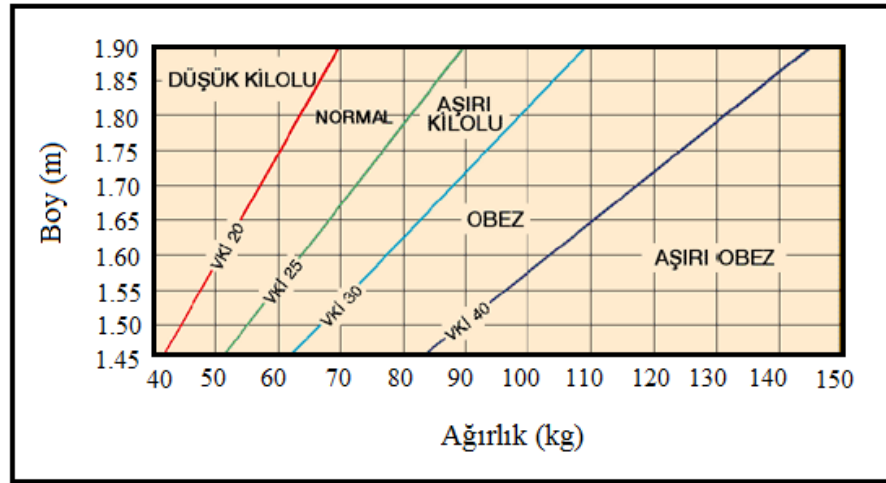
$$LOQ = X_{k\ddot{o}r} + 10 S_{k\ddot{o}r}$$

$$LOQ = \frac{k \cdot S_{\text{şahit}}}{m} \quad k = \sim 10$$

1.9. Beden Kitle İndeksinin Hesaplanması

Beden kitle endeksi yetişkin bir insanın kilosunun boyuna göre normal olup olmadığını gösteren bir parametredir. Vücut ağırlığının boy uzunluğunun karesine bölünmesi ile elde edilir. Elde edilen değer aşağıdaki aralıklarda değerlendirilir (Anonim, 2009-2015).

- 20 – 24.9 kg/m² Normal
- 25 – 29.9 kg/m² Toplu
- 30 – 34.9 kg/m² Obez (I. Sınıf)
- 35 – 39.9 kg/m² Obez (II. Sınıf)
- > 40 kg/m² Aşırı Obez (III. Sınıf)



Şekil 1.8. Beden Kitle İndeksi Çizelgesi

1.10. Gaz Kromatografisi

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla gaz kromatografisi yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde ayrılma, bileşenlerin farklı adsorpsiyon ilgilerine göre gerçekleşmektedir. Numunede bulunan bileşenler bir cihazla spektrum haline getirilmekte ve bu spektrumda bulunan her pik ayrı bir bileşeni göstermektedir.

Gaz kromatografisi yönteminde kolonlar 2-10 mm iç çapında ve 1-5 m boyundadır. Fakat inert bir katı dolgu maddesi üzerine uçucu olmayan bir sıvı kaplanması yerine, bu sıvı filminin doğrudan ince bir cam veya silika kapiler borunun iç yüzeyine tutundurulması ile 0.2-0.5 mm iç çapında ve 10-50 m gibi çok uzun kapiler kolonların kullanılması da mümkün olabilmektedir. Bu nedenle kapiler kolonların verimliliği ve ayırıcılığı, dolgulu kolonlara oranla çok daha iyidir.

Kullanılan cihazlarda, kolondan önce örnek maddesinin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme veya katı örneklerin gaz halindeki ürünlere dönüştürülmesi için bir piroliz bölmesi vardır. Kolon, sıcaklığı ayarlanabilen veya programlanabilen bir fırına yerleştirilir. Sıvı örnekler, bir enjektör yardımıyla cihazın giriş kısmına verilir. Kolon çıkışına yerleştirilen uygun bir dedektörle izlenen sinyal, gerektiğinde uygun bir dedektörle integre edilir. Yöntemde en yaygın olarak kullanılan dedektör türü, ısısal gaz iletkenliği ilkesinden yararlanılarak geliştirilen ısısal iletkenlik dedektörüdür. Seçici olmayan, yani her tür örneğe uygulanabilen bu dedektörler, özellikle kapiler kolonların kullanılmaya başlamasından sonra yerlerini daha duyarlı dedektörlere bırakmışlardır. Bu tür dedektörlerden birisi olan elektron yakalama dedektöründe kolondan çıkan gazlar beta ışınlarına maruz bırakılır. Beta tanecikleri ile yani yüksek enerjili elektronlarla çarpışan moleküller iyonlaşır ve bir elektron akımı oluştururlar. Isısal iletkenlik dedektörüne oranla 100 kat daha duyarlı olan elektron yakalama dedektörleri, doymuş hidrokarbonlara karşı duyarlı değildirler. Alev iyonlaşma dedektörü adıyla bilinen bir başka tür dedektörde ise kolondan çıkan gazlar, hidrojen-oksijen gazları ile karıştırılır ve yakılır. Oluşan pozitif yüklü iyonlar daha negatif bir elektroda doğru çekilerek elektrik akımı oluştururlar. Alev iyonlaşma dedektörü de seçimli bir dedektör olup N₂, O₂, CO₂ gibi alevde iyonlaşmayan moleküllere karşı duyarlı değildir. Bu dedektörle hemen hemen aynı ilkeye dayanarak çalışan ve özellikle kükürt ve fosfor atomları içeren moleküllere karşı duyarlı olan alev fotometresi dedektöründe, kükürtün 394 nm’de, fosforun ise 526 nm’de yaydığı ışığa ölçülmektedir (Gündüz, 1999).

Tetraalkilli kurşun ve kalay bileşikler gibi çoğu organometalik bileşikler uçucudurlar ve gaz kromatografisinde kolayca ayrılırlar. Diğer organometalik türler, örneğin di- ve trialkilkurşun, di- ve trialkilkalay gibi iyonik organometallerin GC

kolonundan ayrılabilmesi için bunları türevlendirme yöntemi ile uçucu türlerine dönüştürmek gerekmektedir.

En çok kullanılan türevlendirme teknikleri, hidrür oluşturma ve alkilasyondur. Hidrür oluşturma tekniği, yalnızca As, Sb, Bi, Sn, Pb, Se, Te ve Ge gibi hidrür oluşturan elementlere uygulanmaktadır. Alkilleme genellikle, di- ve trialkilkurşun, mono-, di- ve trialkilalay gibi iyonik organometalik türlere uygulanmaktadır. Bütün bu türevlendirme teknikleri, orijinal metal-karbon bağlarının bütünlüğünü değiştirmeksizin, yalnızca bileşiklerin uçuculuğunu değiştirmektedir. Son zamanlarda GC için uçucu metalik hidrürlerin elde edilmesinde, yeni kolon üzeri türevlendirme tekniği rapor edilmiştir. Bu yöntem, NaBH_4 değiştiren fraksiyon içeren GC dolgulu kolonlarında veya gaz kromatografinin enjeksiyon bölmesinin içine yerleştirilmiş, NaBH_4 içeren mini bir reaktör içinde, organik ve inorganik metallerin hidrür türevlerinin oluşumunu kapsamaktadır (Gündüz, 1999).

Hareketli faz olarak helyum, azot veya argon gibi inert bir gaz kullanılmaktadır ve bu gaza taşıyıcı gaz adı verilmektedir. Kolon içinde kullanılan sabit faz; silika, alümina veya karbon gibi bir katı ise yöntem, gaz-katı kromatografisi adını almaktadır. Eğer sabit faz kieselguhr gibi inert katı bir dolgu maddesi üzerine tutturulmuş uçucu olmayan bir sıvı film ise yöntem gaz-sıvı kromatografisi adını almaktadır. Bu şekilde kullanılan kolonlara dolgulu kolonlar denilmektedir. Gaz kromatografisi yönteminde ayrıca 0.2-0.5 mm iç çapında, 10-50 m boyunda kapiler kolonlar da kullanılabilmektedir. Bu tür kolonlarda verimlilik, dolgulu kolonlara göre daha iyidir (Gündüz, 1999).

Gaz kromatografisinde, ilk olarak örneğin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme vardır. Hemen ardından sıcaklığı programlanabilen bir fırın içine yerleştirilmiş olan kolon gelmektedir. Sıvı örnekler bir şırıngayla bir septumdan giriş kısmına enjekte edilmektedir. Kolon çıkışına yerleştirilen bir dedektörden sinyal izlenmekte ve bir integratör ile kaydedilmektedir (Gündüz, 1999).

Gaz kromatografisi yönteminde incelenen maddeler için belli sıcaklıktaki alıkonma sürelerinin birbirinden farklı olmasından yararlanarak nitel analiz yapılabilmektedir. Ancak, birçok bileşen için tek bir kolonla birbirine yakın alıkonulma

süreleri elde edilebileceğinden, sonuçların güvenilir olması için birkaç değişik kolon kullanmakta yarar vardır. Bir maddenin alıkonulma süresi, belli bir kolon için, belli sıcaklıkta ve belli taşıyıcı gaz akış hızında sabit bir değerdir. Bu sebeple de, bir iç standart maddesinin analiz örneğine eklenmesi ve sonuçların bu maddeye bağlı olarak belirtilmesi daha çok tercih edilen bir yoldur.

Gaz kromatografisi yönteminde nicel analiz ise kromatogramdaki piklerin altlarında kalan alanların hesaplanması ile veya pik yüksekliğinin ölçülmesi ile yapılmaktadır. Örneğin, enjekte ettiğimiz bir karışımda başlangıçta eşit miktarlarda A ve B bileşenlerinin olduğunu varsaydığımız bir durumda, kromatogramda bu bileşenlere ait piklerin altında kalan alanlar da birbirine eşit olacaktır.

Bir bileşen kolondan ne kadar erken çıkarsa, o bileşene ait pik de o kadar keskin elde edilirken, kolondan geç çıkan bileşenlere ait pikler ise geniş ve yayvan olarak elde edilmektedir. Bu ise istenmeyen bir durumdur. Bu durumu önlemek için sıcaklık programlaması yöntemi uygulamaktadır. Başlangıçta kolon sıcaklığı düşük tutulup zamanla doğrusal bir biçimde arttırılmaktadır (Gündüz, 1999).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Cavaliere ve ark. (2008), İtalya'daki marketlerden alınan zeytinyağlarına plastik şişelerden geçebilecek ftalatları GC-MS/MS aracılığıyla incelemişlerdir. Örneklere dibutilftalat, benzil butilftalat ve dietilhekzil ftalatın geçtiğini, sızma zeytinyağlarında DBF konsantrasyonunun $0.153 - 0.368 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında, BBF konsantrasyonunun $0.085 - 1.75 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında, DEHF konsantrasyonunun ise $0.439 - 1.66 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında değiştiğini, zeytinyağlarında DBF konsantrasyonunun $0.096 - 0.394 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında, BBF konsantrasyonunun $0.029 - 1.01 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında, DEHF konsantrasyonunun ise $0.386 - 2.66 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında değiştiğini, prina yağlarında ise, DBF konsantrasyonunun $0.163 - 0.490 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında, BBF konsantrasyonunun $0.171 - 0.649 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında, DEHF konsantrasyonunun ise $1.62 - 4.70 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında değiştiğini, toplam ftalat konsantrasyonunun en yüksek prina zeytinyağlarında (3.52 mg kg^{-1}), en düşük sızma zeytinyağlarında (1.54 mg kg^{-1}) saptandığını ortaya koymuşlardır.

Nazarudin ve ark. (2014), plastik şişelerde satışa sunulan palm yağlarına geçen ftalatları ve miktarlarını katı faz ekstraksiyonu- sıvı kromatografisi yöntemiyle belirlemişlerdir. İncelemiş oldukları örneklerde dimetil ftalat, dietil ftalat, dipropil ftalat ve difenil ftalatın bulunmadığını, benzil butil ftalatın $0.19-0.91 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dibutil ftalatın $0.14-0.63 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunduğunu ve palm yağlarında saptanan toplam ftalat konsantrasyonunun da 1 mg L^{-1} 'i aşmadığını belirtmişlerdir. Palm yağının dünyada en çok tüketilen yağ olduğunu, 2011 yılı verilerine göre % 31.3'lük bir tüketim oranına sahip olduğunu ve bu nedenle de plastik şişelerden yağa geçen ftalat miktarlarının incelenmesi gerektiğini ileri sürmüşlerdir.

Ostrovsky ve ark. (2011), gaz kromatografisi aracılığıyla kolza yağı, keten tohumu yağı, ayçiçek yağı, zeytinyağ, domuz yağı, ördek yağı, kaz yağı, tereyağı gibi çeşitli yağ örneklerindeki ftalat miktarlarını belirlemişlerdir. Ortalama ftalat konsantrasyonlarının kolza yağında $2.4 \mu\text{g g}^{-1}$, keten tohumu yağında $3.2 \mu\text{g g}^{-1}$, ayçiçek yağında $2.1 \mu\text{g g}^{-1}$, zeytinyağında $1.5 \mu\text{g g}^{-1}$, domuz yağında $7.2 \mu\text{g g}^{-1}$, kaz yağında $1.8 \mu\text{g g}^{-1}$, tereyağında $12.5 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak saptandığını, ördek yağında ise hiçbir ftalatın belirlenemediğini ileri sürmüşlerdir.

Sannino (2010), İtalya'daki marketlerden aldığı ayçiçeği yağı, domates ve biber salçası örneklerinde 12 çeşit ftalatın (DMF, DEF, DPF, DBF, DiBF, DFF, BBF, DEHF,

DOF, DiNF, DiDF, DCHF) varlığını GC-MS aracılığıyla incelemiştir. Plastik ambalajdan ayçiçeği yağlarına dibutilftalat, benzil butilftalat, dietilhekzil ftalat ve diizononil ftalatın 0.29-6.35 mg kg⁻¹ arasında, domates ve biber salçalarına ise, 0.25-0.5 mg kg⁻¹ arasında geçtiğini belirlemiştir.

Nanni ve ark. (2011), İtalya'daki marketlerden alınan 172 tane bitkisel yağ (ayçiçek, yerfıstığı, mısır, soya, sızma, prina) örneğindeki ftalat miktarları GC-MS aracılığıyla belirlenmiştir. İncelenen bitkisel yağlarda en çok dietilhekzil ftalat, diizononil ftalat ve dibutil ftalata rastlandığı, toplam ftalat konsantrasyonlarının ise, ayçiçek yağında 1140 µg kg⁻¹, yerfıstığı yağında 1893 µg kg⁻¹, mısır yağında 3086 µg kg⁻¹, soya yağında 1116 µg kg⁻¹, sızma zeytinyağında 2946 µg kg⁻¹, prina yağında 8347 µg kg⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Bu yüksek ftalat kontaminasyonunun, zeytin bitkisinin metabolizmasından, ftalik asit esterlerinin toprak, su ve havadan daha fazla absorblanmasından ya da teknolojik üretim proseslerinden kaynaklanabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Lerapetritis ve ark. (2014), cam ve PET kaplarda satışa sunulan 20 adet sızma zeytinyağı örneklerindeki ftalat miktarlarını belirlemişlerdir. İncelemiş oldukları örneklerde DMF, DEF, BBF, DiNF ve DiDF'in bulunmadığını, DBF'in 25-150 ng g⁻¹ arasında, DiBF'in 25-700 ng g⁻¹ arasında, DEHF'in 50-5000 ng g⁻¹ arasında tespit edildiğini belirtmişlerdir. Ftalat kontaminasyonunun çevresel maruziyetten çok plastiklerdeki ftalat kullanımından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Çeşitli endüstriyel ürünlerde plastikleştirici olarak DiBF ve DEHF'in yaygınca kullanıldıklarını belirtmişlerdir.

Wu ve ark. (2012), 30 adet ticari yemeklik bitkisel yağ örneklerinde bulunabilecek 17 ftalat çeşidini (DMF, DEF, DiBF, DBF, BMEF, BMPF, BEEF, DPF, DEHF, DHEF, BBF, DCHF, DOF, DNF, DiNF, DHXF, BnBF) GC/MS aracılığıyla incelemişlerdir. Örneklerde en çok DEHF ve DBF'a rastladıklarını belirtmişlerdir. En fazla ftalat migrasyonunun 1.5 mg kg⁻¹ olduğunu, plastik ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağları daha az tüketmek gerektiğini vurgulamışlardır.

Dugo ve ark. (2011), Sicilya'da 2006-2009 yılları arasında, Molise'de 2007-2008 yılları arasında yetiştirilen zeytinlerden elde edilen yağların ftalat, adipat ve sebasat içeriklerini HRGC-MS aracılığıyla incelemişlerdir. Sicilya'da yetiştirilen zeytinlerden elde edilen yağlarda DBA, DEHS ve DiDF'in bulunmadığını, DiBF

(0.262 mg kg⁻¹), BBF (0.381 mg kg⁻¹) ve DEHF'nin (1.171 mg kg⁻¹) yüksek miktarlarda bulunduğunu, Molise'de yetiştirilen zeytinlerden elde edilen yağlarda ise DiBA, DEHS, DMF ve DEF'nin bulunmadığını, DiNF (4.745 mg kg⁻¹) ve DiDF'nin (4.063 mg kg⁻¹) yüksek miktarlarda bulunduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçları, 2006 yılında Köln'de Gıda ve Doğal Ürünler Federasyonu tarafından yemeklik yağların içerebileceği ftalat ve adipat miktarları için belirlenen limit değerlerle karşılaştırmışlardır. Sicilya'da yetiştirilen zeytinlerden elde edilen yağlarda saptanan DEHF miktarlarının sınır değerlerinin üzerinde bulunduğunu (> 1 mg kg⁻¹) belirtmişler ve yağlara geçen ftalat miktarlarının düzenli aralıklarla ölçülmesi gerektiğini ileri sürmüşlerdir.

Biscardi ve ark. (2003), PET (polietilentereftalat) şişelerde 1-12 ay arasında beklemiş doğal ve karbonatlı mineral sularında bulunabilecek mutajenik ve kanserojen bileşikleri GC/MS aracılığıyla incelenmişlerdir. Örneklerde 0.39 – 3.22 mg L⁻¹ arasında di(2-etilhekzil) ftalat saptamışlardır. Doğal ve karbonatlı mineral sularında belirlenen ftalat miktarları arasında kayde değer bir fark bulunmadığını, şişelerde bekleme süresi arttıkça di(2-etilhekzil) ftalat konsantrasyonunun da arttığını ileri sürmüşlerdir.

Bosnir ve ark. (2007), plastik şişelerde depolanmış 45 adet alkolsüz içekte bulunabilecek ftalat bileşiklerini IR spektroskopisi aracılığıyla belirlemişlerdir. İçeceklerde oldukça yüksek konsantrasyonlarda dimetil ftalat, dietil ftalat, dibutil ftalat, benzilbutil ftalat, dietilhekzil ftalat ve dioktil ftalat saptamışlardır. Ftalat miktarlarının alkolsüz içeceklerin içerdikleri koruyucu maddelere bağlı olarak değiştiğini ifade etmişlerdir. Koruyucu olarak ortofosforik asit içeren içeceklerde toplam ftalat konsantrasyonunun 91.67 µg L⁻¹; sodyum benzoat içeren içeceklerde toplam ftalat konsantrasyonunun 116.93 µg L⁻¹, potasyum sorbat içeren içeceklerde toplam ftalat konsantrasyonunun 819.40 µg L⁻¹, sodyum benzoatla potasyum sorbatı bir arada içeren içeceklerde toplam ftalat konsantrasyonunun 542.63 µg L⁻¹ ve hiç koruyucu içermeyen maden sularında toplam ftalat konsantrasyonunun 20.22 µg L⁻¹ olduğunu saptamışlardır. En yüksek ftalat konsantrasyonlarına koruyucu olarak potasyum sorbat içeren örneklerde rastladıklarını ortaya koymuşlardır.

Montuori ve ark. (2008), İtalya'daki 16 farklı bölgeden 71 adet cam, 71 adet PET ambalajda olmak üzere toplamda 142 adet maden suyu örneği toplamışlar ve bu örneklerde bulunabilecek ftalik asit ve çeşitli ftalik esterleri GC/MS aracılığıyla

belirlemişlerdir. Cam şişelerdeki maden sularında DiBF, DMF, DEF ve DBF'a, plastik şişelerdeki maden sularında ise DMF, DEF, DBF, DiBF ve DEHF'a rastlamışlardır. Cam şişelerdeki örneklerde ortalama olarak toplam $0.19 \mu\text{g L}^{-1}$ ftalat bulunurken, plastik şişelerdeki maden sularında ortalama olarak toplam $3.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ftalat bulunduğunu belirtmişlerdir. Plastik şişelerindeki maden sularında cam şişelerdekine kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda ftalata rastladıklarını, ancak USEPA tarafından belirlenen sınır değerleriyle karşılaştırdıklarında saptadıkları sonuçların insan sağlığı açısından risk oluşturacak konsantrasyonlarda olmadığını belirtmişlerdir.

Keresztes ve ark. (2013), Macaristan'da polietilen tereftalat ambalajlarda satışa sunulan 3 farklı markaya ait, karbonatsız maden suyu numunelerinin (0.5 L, 1.5 L ve 2.0 L'lik) ftalat içeriklerini GC/MS yöntemi ile belirlemeye çalışmışlardır. İncelemiş oldukları örneklerde, 6 ftalat arasından (DEF, DMF, DiBF, DBF, BBF ve DEHF), diisobutil ftalat (DiBF), di-n-butil ftalat (DBF), benzil-butil ftalat (BBF) ve di(2-etilhekzil) ftalatı (DEHF) sırasıyla $< 3.0 \text{ ng L}^{-1} - 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$, $< 6.6 \text{ ng L}^{-1} - 0.8 \mu\text{g L}^{-1}$, $< 6.0 \text{ ng L}^{-1} - 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $< 16.0 \text{ ng L}^{-1} - 1.7 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir. İncelenen örneklerde en çok DEHF'a rastladıklarını ve DEHF'ın 22 °C'de 44 gün boyunca depolandıktan sonra daha belirgin bir şekilde tespit edildiğini vurgulamışlardır. Aynı markaya ait 0.5 L, 1.5 L ve 2.0 L'lik PET şişelerdeki maden suyu örnekleri içerisinde, en yüksek ftalat konsantrasyonlarını 0.5 L'lik ambalajlarda saptadıklarını ileri sürmüşlerdir. Elde ettikleri sonuçları, EFSA'nın belirlemiş olduğu sınır değerleri ile karşılaştırdıklarında, incelemiş oldukları örneklerin, insan sağlığını tehdit edecek boyutlarda ftalat içermediğini ortaya koymuşlardır.

Wu ve ark. (2014), alkolsüz içeceklerde bulunabilecek 7 ftalat esterini (DMF, DEF, DPF, DBF, BBF, DEHF ve DOF) belirlemek için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Alkolsüz içeceklerden dimetil ftalat (DMF), di-etil ftalat (DEF), di-propil ftalat (DPF), di-bütil ftalat (DBF), benzil bütil ftalat (BBF), di(2-etilheksil) ftalat (DEHF) ve di-oktil ftalatı (DOF) katı faz ekstraksiyon metodu ile ekstrakte etmişlerdir. Daha sonra, ftalat miktarlarını d_4 -di-(2-etilheksil) ftalatı (DEHF- d_4) izotop iç standart olarak kullanarak GC/MS aracılığıyla belirlemişlerdir. İncelemiş oldukları 48 adet alkolsüz içekte en yüksek konsantrasyonlarda DEHF'a, sonra da DBF, DPF ve DOF'a rastlamışlardır. DEHF konsantrasyonu sportif içeceklerde $0.015-0.098 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, çaylarda $0.016-0.123 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, kahvede $0.028-0.159 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, meyve

sularında ise 0.022-0.126 mg L⁻¹ arasında tespit edilmiştir. Uyguladıkları metodun alkolsüz içeceklerdeki ftalat miktarlarını belirlemek amacıyla kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Cao ve ark. (2014), maden suyu, karbonatlı içecekler ve meyve sularından oluşan örneklerde bulunabilecek sekiz ftalat esterini (bis (4-metil-2-pentil) ftalat, dipentil ftalat, diheksil ftalat, benzil bütıl ftalat, bis (2-butoksietil) ftalat, disikloheksil ftalat, di-n-oktil ftalat ve dinonil ftalat) kütle spektrometresi ile birleştirilmiş gaz kromatografisi aracılığıyla saptamak için yöntem geliştirmeye çalışmışlardır. Bu amaçla, öncelikle örneklere inceleyecekleri her bir ftalattan 0.1 ve 0.5 ng ml⁻¹ eklemişler, sonra manyetik katı faz ekstraksiyonu uygulamışlar, daha sonra da GC-MS/MS aracılığıyla ftalatların miktarlarını saptamışlardır. % 75.8 ile 117.7 arasında bir geri kazanım tespit etmişlerdir. Önerilen yöntemin, içecek örneklerindeki ftalat esterlerinin analizi için, basit ve etkili bir yöntem olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Sakhi ve ark. (2014), Norveç'te yaygın olarak tüketilen 37 farklı gıda ve içecek örneklerinde bulunabilecek 10 farklı ftalatın (DMF, DEF, DiBF, DnBF, BBzF, DEHF, DCHF, DnOF, DiNF, DiDF) ve bisfenol A'nın (BPA) konsantrasyonlarını GS/MS yöntemini kullanarak belirlemişlerdir. Tahıl ürünlerinde ortalama olarak 0.26 µg kg⁻¹ DMF, 6.9 µg kg⁻¹ DiBF, 3 µg kg⁻¹ DnBF, 0.82 µg kg⁻¹ BBzF, 43 µg kg⁻¹ DEHF, 1.3 µg kg⁻¹ DnOF, 7.1 µg kg⁻¹ DiNF, 6.2 µg kg⁻¹ DiDF ve 0.11 µg kg⁻¹ BPA; süt ürünlerinde 3.1 µg kg⁻¹ DiBF, 126 µg kg⁻¹ DEHF, 3.9 µg kg⁻¹ DnOF, 49 µg kg⁻¹ DiNF; et ürünlerinde 0.47 µg kg⁻¹ DiBF, 0.55 µg kg⁻¹ DnBF, 47 µg kg⁻¹ DiNF, 0.24 µg kg⁻¹ BPA; balık ürünlerinde 0.72 µg kg⁻¹ DiBF, 0.78 µg kg⁻¹ DnBF, 38 µg kg⁻¹ DiNF, 1.7 µg kg⁻¹ DiDF, 1.2 µg kg⁻¹ BPA; yağlı gıdalarda 221 µg kg⁻¹ DEHF, 14 µg kg⁻¹ DnOF, 7.5 µg kg⁻¹ DnOF; alkolsüz içeceklerde 0.04 µg kg⁻¹ DEF, 0.18 µg kg⁻¹ DiBF, 0.41 µg kg⁻¹ DnBF, 0.66 µg kg⁻¹ DEHF, 0.04 µg kg⁻¹ DnOF tespit etmişlerdir. Gıda ve içeceklerde yüksek konsantrasyonlarda DEHF ve DiNF'a rastladıklarını belirtmişlerdir.

Yılmaz ve ark. (2014), plastik şişelerde satışa sunulan 17 adet içecek örneğinde bulunabilecek yedi farklı ftalik asit esterini (DMF, DPF, DBF, BBF, DCHF, DEHF, DOF) aynı anda tespit etmek amacıyla kullanılabilecek bir metod geliştirmeye çalışmışlardır. Bu amaçla, içecek örneklerine her bir ftalattan 4 µg L⁻¹ eklemişler, HPLC-UV aracılığıyla ftalatları tayin etmişlerdir. İncelemiş oldukları içecek numunelerinin sekizinde DEHF miktarını 0.09-1.44 µg L⁻¹ aralığında, DMF miktarını,

kiraz suyu örneklerinde $0.14 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.18 \mu\text{g L}^{-1}$, sirke numunesinde $0.18 \mu\text{g L}^{-1}$ ve sportif içecek örneklerinde $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak saptamışlardır. DPF miktarını, limonsuyu örneğinde $0.07 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. DCHF miktarını sadece sportif içecek örneklerinde $0.13 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir.

Kim ve ark. (2004), ftalatların östrojen reseptörlerine bağlanarak östrojen benzeri olarak davrandıklarını ve östrojenin meme kanserinde kullanılan tamoksifen gibi ilaçlara karşı direnç oluşturduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında, meme kanseri hücresi olan MCF-7 ve tamoksifen bulunan ortama benzil butil ftalat ($100 \mu\text{M}$), di(n-butil) ftalat ($10 \mu\text{M}$) ve di(2-etilhekzil) ftatlardan ($10 \mu\text{M}$) ekleyerek bu ftalatların etkilerini incelemişlerdir. Eklemiş oldukları ftalatların MCF-7 meme kanseri hücrelerinin büyümesini ciddi oranda arttırdığını saptamışlardır.

Holmes ve ark. (2014), 1999-2002 yılları arasında Alaska Yerli Tıp Merkezine başvuran toplam 170 kadın (75 hasta, 95 kontrol) hasta ve kontrollerden almış oldukları idrar ve kan örneklerinde çeşitli sentetik çevresel kimyasalların bulunup bulunmadığını incelemişlerdir. Meme kanseri hastalarının idrarlarında mono- (2-etil hehzil) ftalat (MEHF) düzeyinin kontrol grubuna göre daha yüksek olduğunu saptamışlardır.

Carrillo ve ark. (2010), Kuzey Meksika’da yaşayan 233 meme kanseri hastasının idrarlarında saptanan ftalat metabolitlerinin seviyelerini, 221 sağlıklı kontrol grubu ile karşılaştırmışlardır. Meme kanseri hastalarının idrarlarında ortalama olarak, monoetil ftalat ($169.58 \mu\text{g g}^{-1}$), mono-n-butil ftalat ($62.98 \mu\text{g g}^{-1}$), monoizobutil ftalat ($7.81 \mu\text{g g}^{-1}$), monobenzil ftalat ($5.43 \mu\text{g g}^{-1}$), mono(3-karboksipropil) ftalat ($2.68 \mu\text{g g}^{-1}$), mono (2-etilhekzil) ftalat ($5.13 \mu\text{g g}^{-1}$), mono(2-etil-5-hidroksihekzil) ftalat ($49.10 \mu\text{g g}^{-1}$), mono(2-etil-5-oksohekzil) ftalat ($28.11 \mu\text{g g}^{-1}$), mono (2-etil-5-karboksifenil) ftalat ($87.10 \mu\text{g g}^{-1}$) saptamışlardır. Elde ettikleri sonuçları kontrol grubu ile karşılaştırdıklarında, monoetil ftalat düzeylerinin meme kanseri hastalarında çok daha yüksek olduğunu, ancak monobenzil ftalat ve mono (3-karboksipropil) ftalat düzeylerinin ise kontrol grubundan daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Diğer ftalat metabolitlerinin seviyelerini ise gerek kontrol, gerekse hastalarda benzer olarak bulmuşlardır.

Hsieh ve ark. (2012), ftalatların östrojen reseptörü olmayan meme kanserli hücreler üzerindeki etkisini incelemişlerdir. $1 \mu\text{M}$ dozlarında eklenen dibutil ftalat ile n-butil benzil ftalatın kanserli hücrelerin büyümesini, çevre dokuya yayılımını ve tümör

oluşumunu arttırdığını saptamışlardır. Aynı zamanda bu çalışmada ftalatların hücre yüzeyindeki aril hidrokarbon reseptörlerini (AhR) uyardığını ve siklik AMP (cAMP)-PKA-CREB1 yollarının azalmasına yol açtığını saptamışlardır. Bu çalışmayla ftalatların östrojenik aktivitelerinden bağımsız olarak meme kanseri oluşumunda rol oynadıkları gösterilmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Üretici Firma	Katalog No
Dimetil Ftalat	Merck	800918
Dietil Ftalat	Merck	822323
Dipropil Ftalat	Sigma - Aldrich	290602
Dibutil Ftalat	Merck	800919
Dioktil Ftalat	Sigma - Aldrich	D201154
Benzilbutil Ftalat	Sigma - Aldrich	308501
Hekzan	Merck	818874
Asetonitril	Merck	100029
Aseton	Merck	100658
Dikloro Metan	Merck	106051
Sodyum Sülfat	Merck	106643

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan cihazlar Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneyler sırasında kullanılan cihazlar

Cihaz Adı	Marka	Model
Saf Su Cihazı	New Human Power	New Human Power I
Hassas Terazı	Radwag	AS 220/C/2
Rotary Evaporatör	Hahn timer	HS – 2005 S
Santrifüj	Hettich Zentrifügen	EBA 20
Gaz Kromatografi/Kütle	Hewlett - Packard	Hewlett – Packard
Spektrometresi		6890/5972
Katı faz ekstraksiyonu için	Biotage	Biotage PPM - 48
basınç manifoldu		

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneyler Sırasında Kullanılan Çözeltiler

Deneyler sırasında kullanılan çözeltiler aşağıdaki Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Deneyler sırasında kullanılan çözeltiler

Deneyler sırasında Kullanılan Çözeltiler
<u>1000 ppm'lik Dimetil Ftalat Çözeltisi</u> : Dimetil ftalat standart çözeltisinden 0.840 ml alınıp, 100 ml asetonitrilde çözülerek hazırlanmıştır.
<u>1000 ppm'lik Dietil Ftalat Çözeltisi</u> : Dietil ftalat standart çözeltisinden 0.892 ml alınıp, 100 ml asetonitrilde çözülerek hazırlanmıştır.
<u>1000 ppm'lik Dipropil Ftalat Çözeltisi</u> : Dipropil ftalat standart çözeltisinden 0.929 ml alınıp, 100 ml asetonitrilde çözülerek hazırlanmıştır.
<u>1000 ppm'lik Dibutil Ftalat Çözeltisi</u> : Dibutil ftalat standart çözeltisinden 0.952 ml alınıp, 100 ml asetonitrilde çözülerek hazırlanmıştır.
<u>1000 ppm'lik Dioktil Ftalat Çözeltisi</u> : Dioktil ftalat standart çözeltisinden 1.017 ml alınıp, 100 ml asetonitrilde çözülerek hazırlanmıştır.
<u>1000 ppm'lik Benzilbutil Ftalat Çözeltisi</u> : Benzilbutil ftalat standart çözeltisinden 0.909 ml alınıp, 100 ml asetonitrilde çözülerek hazırlanmıştır.
<u>Standart Ftalat Çözeltileri</u> : 4, 8, 10, 14, 20 ppm asetonitril içerisindeki çözeltileri hazırlandı.

3.2.2. Örneklerin Temin Edilmesi

Cam, teneke ve plastik ambalajlarda satışa sunulan zeytinyağları (sızma, riviera), ayçiçek, mısır, kanola, fındık yağları yerel marketlerden temin edilmiştir. Meme kanseri hastalarına ait kan örnekleri ise, Üniversitemizin Araştırma Hastanesi aracılığıyla sağlanmıştır.

3.2.3. Örneklerin Analize Hazırlanması

3.2.3.1. Yağ Örneklerinin Analize Hazırlanması

Yağlar kompleks matriksler içerdiklerinden dolayı, gaz kromatografisi analizi öncesinde temizleme prosedürünü içeren bir ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuşlardır.

Ekstraksiyon işlemi düşük polariteye sahip çözücülerle gerçekleştirildiğinde, yağlar ftalat esterleriyle birlikte ekstrakte edilmektedir. Metodun iyi bir şekilde uygulanabilmesi için, gaz kromatografisi analizi öncesinde yağ bileşenlerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla gaz geçirgenlik kromatografisi de kullanılmakla birlikte, katı faz ekstraksiyonu daha etkili bir tekniktir. Örnek asetonitril veya metanol gibi polar çözücülerle ekstrakte edildiğinde, girişim yapabilecek organik safsızlıkların tümü uzaklaştırılabilmektedir. Bu nedenle, ek bir temizleme işlemi mutlaka uygulanmaktadır. Bu amaçla, sıvı yağlardan 10'ar gramlık tartımlar alınarak, 250 ml'lik teflon santrifüj tüplerine aktarılmıştır. Üzerlerine 60'ar ml asetonitril eklendikten sonra santrifüjde 5000 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüjlenmişlerdir. Sıvı kısımlar alınarak evaporatörde 50 °C'de, azot gazı varlığında, kuruluğa kadar buharlaştırılmışlardır. Kalıntılar 2'şer ml hekzanda çözülmüştür. Katı faz ekstraksiyon kolonundan (florisil dolgulu) aseton ve hekzan geçirilerek kolon iyileştirildikten sonra, hekzan ekstraktları kolona verilmiş ve ftalatlar aseton/hekzan karışımı (10+90, v/v) ile elüe edilmişlerdir. Toplanan eluatlar yine evaporatörde 50 °C'de, azot gazı varlığında, kuruluğa kadar buharlaştırılmışlardır. Kalıntılar 0.5 ml asetonitrilde çözülmüştür. Böylece, temizleme prosedürü gerçekleştirilmiştir (Sannino ve ark., 2010).

3.2.3.2.Kan Örneklerinin Analize Hazırlanması

Alınan kan örnekleri 24 saat içerisinde 2500 rpm'de 12 dakika süreyle santrifüjlenmişlerdir. Plazma kısımları GC/MS ile analizleri yapılincaya kadar – 20 °C'de depolanmıştır. Plazma kısımlarına anhidrit sodyum sülfat eklenerek, iyice karıştırıldıktan sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzüntüler 10 ml hekzan ile ekstrakte edilmişlerdir. Ekstraktlar solventi uzaklaştırmak amacıyla azot gazı varlığında, 1 ml kalıncaya kadar buharlaştırılmışlardır (Chen ve ark., 2008).

3.2.4. Kalibrasyon Doğrularının Oluşturulması

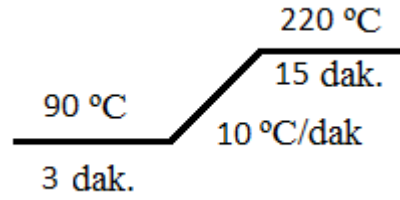
Her bir ftalat bileşiğinin (dimetil ftalat, dietil ftalat, dipropil ftalat, dibutil ftalat, benzilbutil ftalat ve dioktil ftalat) asetonitrildeki 4.0 - 20 mg L⁻¹ konsantrasyonları arasında standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden yararlanılarak kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur.

3.2.5. Gözlenebilme Sınırı ve Belirlenebilme Sınırının Belirlenmesi

Herbir ftalat bileşiği için 20'ser adet şahit numunelerine ait ölçümlerin standart sapmaları hesaplanarak LOD ve LOQ değerleri belirlenmiştir.

3.2.6. GC- MS Analizi

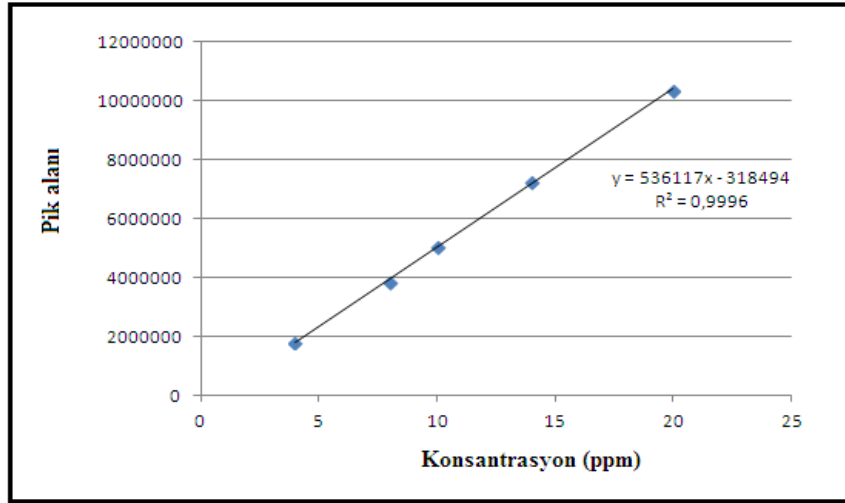
Öncelikle, gerçek numunelere uygulanmak üzere belirlenmiş olan çalışma koşullarında ftalatların standart çözeltileri gaz kromatografi cihazına verilmiş ve her bir ftalatın geliş süresi saptanmıştır. Gaz kromatografi cihazı olarak Üniversitemizin Merkezi Laboratuvarında bulunan Hewlett Packard HP 6890/5972 model cihaz kullanılmıştır. GC kolonu olarak HP-5MS (% 5 difenil - % 95 dimetil polisiloksan) kolonu kullanılmıştır. Sıcaklık programı şu şekilde uygulanmıştır: 3 dakika 90 °C'de tutulup, dakikada 10 °C'lik artışlarla 220 °C ' ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 15 dakika tutulmuşlardır. Analiz süresi toplam 31 dakika sürmüştür. Taşıyıcı gaz olarak 1.2 ml dak⁻¹'lık akış hızı ile helyum gazı kullanılmıştır. Tüm ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır.



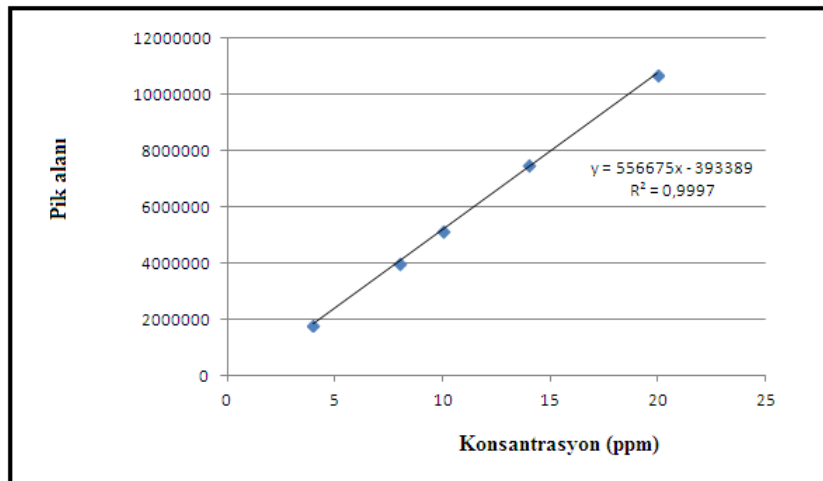
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. GC-MS Cihazına Ait Kalibrasyon Verileri

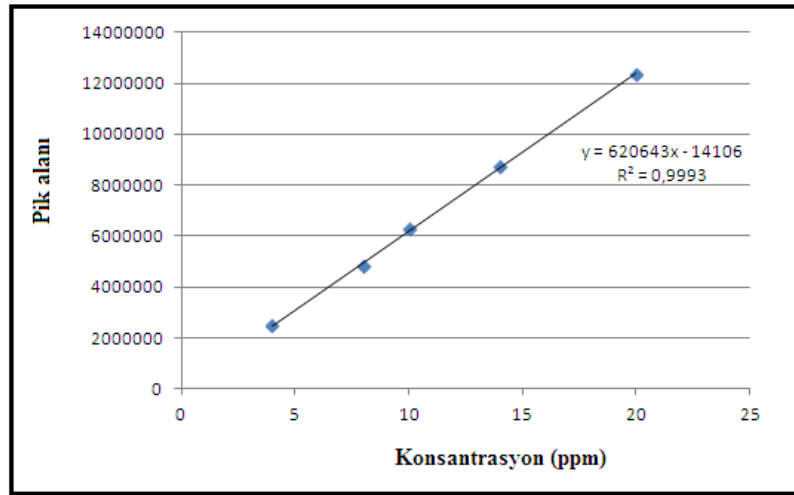
İncelenen her bir ftalat bileşiği için elde edilen kalibrasyon doğruları Şekil 4.1 - 4.6'da gösterilmiştir.



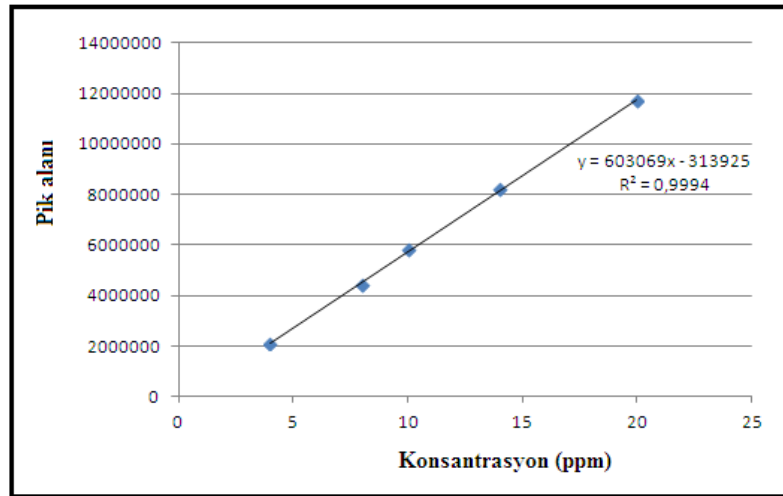
Şekil 4.1. Dimetil ftalata ait kalibrasyon doğrusu



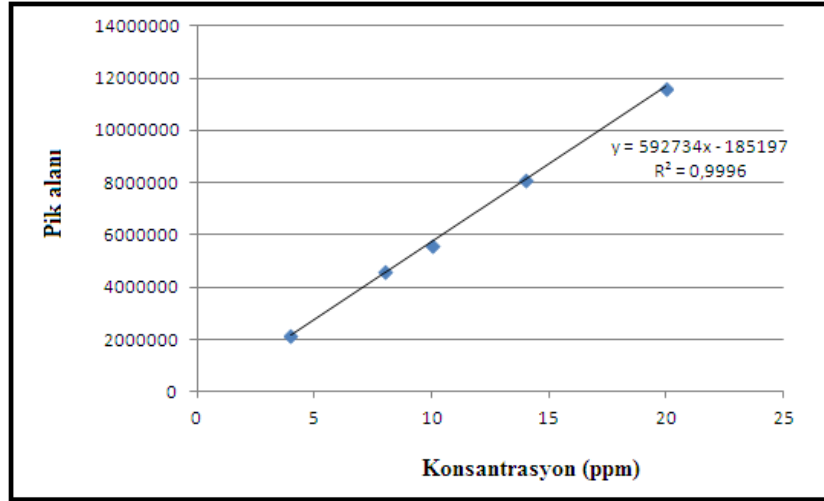
Şekil 4.2. Dietil ftalata ait kalibrasyon doğrusu



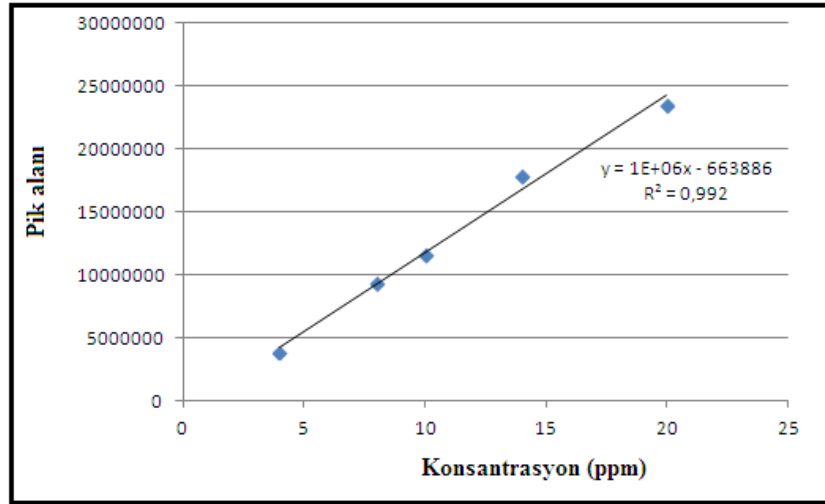
Şekil 4.3. Dibutil ftalata ait kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.4. Dipropil ftalata ait kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.5. Benzilbutil ftalata ait kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.6. Dioktil ftalata ait kalibrasyon doğrusu

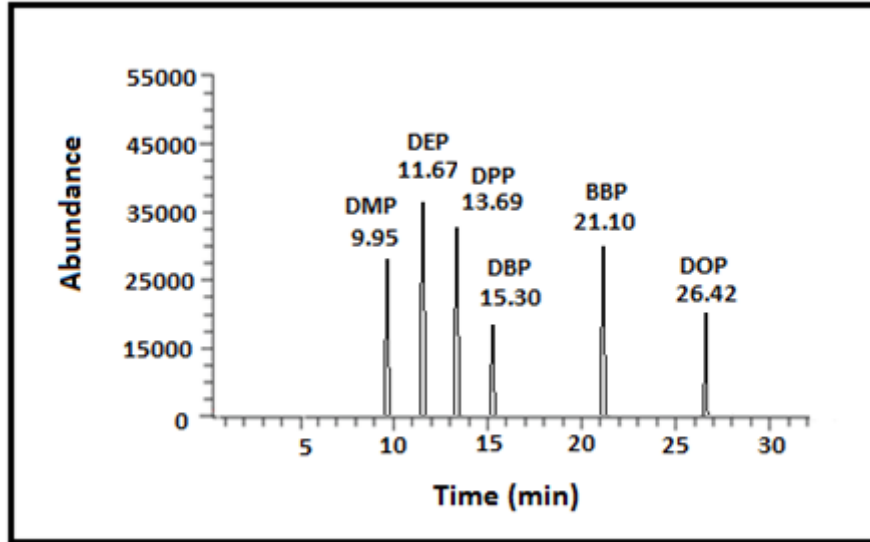
4.2. Gözlenebilme Sınırı, Belirlenebilme Sınırı ve Ftalat Piklerinin Alıkonma Sürelerinin Belirlenmesi

Her bir ftalat bileşiği için hesaplanan LOD, LOQ değerleri, korelasyon katsayıları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Her bir ftalat için hazırlanan standart çözeltiler

gaz kromatografi cihazına verilmiş ve materyal ve yöntem kısmında belirtilen şartlarda, dimetilftalatın pikinin 9.95 dakikada, dietil ftalatın pikinin 11.67 dakikada, dipropil ftalatın pikinin 13.69 dakikada, dibutil ftalatın pikinin 15.30 dakikada, benzilbutil ftalatın pikinin 21.10 dakikada, dioktil ftalatın pikinin ise 26.42 dakikada geldiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1.İncelenen ftalatların LOD, LOQ, korelasyon katsayısı değerleri

Ftalat	Alıkonma süreleri (dak)	T m/z (%)	Korelasyon Katsayısı (R^2)	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
DMF	9.95	163 (100)	0.9996	0.002	0.007
DEF	11.67	149 (100)	0.9997	0.002	0.007
DPF	13.69	149 (100)	0.9994	0.003	0.010
DBF	15.30	149 (100)	0.9993	0.004	0.013
BBF	21.10	149 (100)	0.9996	0.002	0.007
DOF	26.42	149 (100)	0.9920	0.002	0.007



Şekil 4.7. Ftalat Pikleri

4.3. Cam Ambalajlarda Satışa Sunulan Yemeklik Yağlarda Tespit Edilen Ftalatlar ve Miktarları

Riviera zeytinyağı örneklerinde dibutil ftalat ve benzilbutilftalat tespit edilmiştir. Belirlenen dibutilftalat miktarlarının $0.102 - 0.133 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarlarının ise, $0.085 - 0.091 \text{ mg L}^{-1}$ arasında olduğu görülmektedir. Sızma zeytinyağı örneklerinde ise, sadece dibutilftalata rastlanmış olup, miktarlarının $0.049 - 0.177 \text{ mg L}^{-1}$ arasında değiştiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. İncelenen tüm cam ambalajlı yağ örneklerinin içerdikleri ftalat miktarları hem Türk Gıda Kodeksi, hem de BNN tarafından belirlenen sınır değerlerinin altında bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Cam ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları

Yağın Cinsi	Ftalat Cinsi	Miktar* (ppm)	Toplam Miktar* (ppm)
Riviera₁	DBF	0.133 ± 0.01	0.133 ± 0.01
Riviera₂	DBF	0.119 ± 0.01	
	BBF	0.091 ± 0.01	0.210 ± 0.01
Riviera₃	DBF	0.127 ± 0.01	0.127 ± 0.01
Riviera₄	DBF	0.106 ± 0.01	
	BBF	0.085 ± 0.01	0.191 ± 0.01
Riviera₅	DBF	0.102 ± 0.01	
	BBF	0.090 ± 0.01	0.192 ± 0.01
Sızma₁	DBF	0.099 ± 0.01	0.099 ± 0.01
Sızma ₂	DBF	0.115 ± 0.01	0.115 ± 0.01
Sızma ₃	DBF	0.177 ± 0.01	0.177 ± 0.01
Sızma ₄	DBF	0.069 ± 0.01	0.069 ± 0.01
Sızma ₅	DBF	0.049 ± 0.01	0.049 ± 0.01

* Üç analizin ortalaması $\pm$ standart sapma

4.4. Teneke Ambalajlarda Satışa Sunulan Yemeklik Yağlarda Tespit Edilen Ftalatlar ve Miktarları

Riviera zeytinyağı örneklerinde incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarı 0.159 mg L^{-1} , dietilftalat miktarları $0.135 - 0.170 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dibutilftalat miktarları $0.244 - 1.320 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $0.323 - 1.031 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.242 - 0.703 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.148 - 0.341 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Sızma zeytinyağı örneklerinde dibutilftalat, dipropilftalat ve benzilbutilftalat gözlenmiştir. Belirlenen dibutilftalat miktarları $0.102 - 0.339 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarı 0.104 mg L^{-1} ve benzilbutilftalat miktarları $0.476 - 0.695 \text{ mg L}^{-1}$ arasındadır. Ayçiçek yağı örneklerinde de incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarları $0.137 - 0.181 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dietilftalat miktarları $0.120 - 0.199 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dibutilftalat miktarları $0.235 - 1.345 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $0.261 - 1.575 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.321 - 0.703 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.331 - 0.768 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Mısır yağı örneklerinde de benzer şekilde incelenen tüm ftalat cinslerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarı 0.149 mg L^{-1} , dietilftalat miktarı 0.180 mg L^{-1} , dibutilftalat miktarları $0.209 - 1.073 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $0.191 - 0.638 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.070 - 1.068 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.215 - 1.542 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Fındık yağı örneklerinde dimetilftalat, dibutilftalat ve benzilbutilftalat gözlenmiştir. Dimetilftalat miktarı 0.256 mg L^{-1} , dibutilftalat miktarları $0.219 - 0.554 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.296 - 0.310 \text{ mg L}^{-1}$ arasında saptanmıştır. Kanola yağı örneklerinde ise, sadece dibutilftalata rastlanılmış olup, miktarları $0.354 - 0.552 \text{ mg L}^{-1}$ arasında tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. İncelenen tüm teneke ambalajlı yağ örneklerinin içerdikleri ftalat miktarlarına bakıldığında, sadece dibutilftalat miktarlarının Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen sınır değerlerin üstünde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3 . Teneke ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları

Yağın Cinsi	Ftalat Cinsi	Miktar* (ppm)	Toplam Miktar* (ppm)
Riviera₁	DMF	0.159 ± 0.01	
	DEF	0.170 ± 0.01	
	DBF	0.244 ± 0.01	
	DPF	0.323 ± 0.01	
	BBF	0.242 ± 0.01	1.138 ± 0.02
Riviera₂	DBF	0.570 ± 0.01	
	BBF	0.703 ± 0.02	1.273 ± 0.02
Riviera₃	DEF	0.135 ± 0.01	
	DBF	0.661 ± 0.02	
	DPF	1.031 ± 0.03	1.827 ± 0.04
Riviera₄	DBF	0.291 ± 0.01	
	DPF	0.841 ± 0.02	
	DOF	0.341 ± 0.01	1.473 ± 0.02
Riviera₅	DBF	1.320 ± 0.03	
	BBF	0.271 ± 0.01	
	DOF	0.148 ± 0.01	1.739 ± 0.03
Sızma₁	BBF	0.476 ± 0.01	0.476 ± 0.01
Sızma ₂	DBF	0.102 ± 0.01	
	DPF	0.104 ± 0.01	0.206 ± 0.01
Sızma ₃	BBF	0.695 ± 0.02	0.695 ± 0.02
Sızma ₄	DBF	0.339 ± 0.01	0.339 ± 0.01
Sızma ₅	DBF	0.233 ± 0.01	0.233 ± 0.01

* Üç analizin ortalaması ± standart sapma

Çizelge 4.3 . (Devamı) Teneke ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları

Yağın Cinsi	Ftalat Cinsi	Miktar* (ppm)	Toplam Miktar* (ppm)
Ayçiçek ₁	DEF	0.123 ± 0.01	2.551 ± 0.04
	DBF	1.241 ± 0.03	
	DPF	0.261 ± 0.01	
	BBF	0.355 ± 0.01	
	DOF	0.571 ± 0.01	
Ayçiçek ₂	DMF	0.137 ± 0.01	2.282 ± 0.04
	DEF	0.120 ± 0.01	
	DBF	1.345 ± 0.03	
	DPF	0.359 ± 0.01	
	BBF	0.321 ± 0.01	
Ayçiçek ₃	DMF	0.181 ± 0.01	3.139 ± 0.04
	DEF	0.199 ± 0.01	
	DBF	0.235 ± 0.01	
	DPF	1.575 ± 0.03	
	BBF	0.588 ± 0.01	
Ayçiçek ₄	DOF	0.361 ± 0.01	2.131 ± 0.03
	DEF	0.129 ± 0.01	
	DBF	0.410 ± 0.01	
	DPF	0.299 ± 0.01	
	BBF	0.525 ± 0.01	
Ayçiçek ₅	DOF	0.768 ± 0.02	1.034 ± 0.02
	BBF	0.703 ± 0.02	
	DOF	0.331 ± 0.01	
Mısır ₁	DMF	0.149 ± 0.01	1.743 ± 0.03
	DEF	0.180 ± 0.01	
	DBF	0.243 ± 0.01	
	DPF	0.191 ± 0.01	
	BBF	0.314 ± 0.01	
Mısır ₂	DOF	0.666 ± 0.02	1.753 ± 0.03
	DBF	1.073 ± 0.03	
	BBF	0.680 ± 0.01	
Mısır ₃	DBF	0.354 ± 0.01	1.637 ± 0.03
	BBF	1.068 ± 0.03	
	DOF	0.215 ± 0.01	
Mısır ₄	DPF	0.638 ± 0.01	1.039 ± 0.02
	BBF	0.070 ± 0.01	
	DOF	0.331 ± 0.01	
Mısır ₅	DBF	0.209 ± 0.01	1.751 ± 0.03
	DOF	1.542 ± 0.03	

* Üç analizin ortalaması ± standart sapma

Çizelge 4.3 . (Devamı) Teneke ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları

Yağın Cinsi	Ftalat Cinsi	Miktar* (ppm)	Toplam Miktar * (ppm)
Fındık ₁	DMF	0.256 ± 0.01	
	BBF	0.310 ± 0.01	0.566 ± 0.01
Fındık ₂	DBF	0.554 ± 0.01	0.554 ± 0.01
Fındık ₃	DBF	0.219 ± 0.01	
	BBF	0.296 ± 0.01	0.515 ± 0.01
Fındık ₄	DBF	0.475 ± 0.01	0.475 ± 0.01
Fındık ₅	DBF	0.394 ± 0.01	0.394 ± 0.01
Kanola ₁	DBF	0.457 ± 0.01	0.457 ± 0.01
Kanola ₂	DBF	0.454 ± 0.01	0.454 ± 0.01
Kanola ₃	DBF	0.552 ± 0.01	0.552 ± 0.01
Kanola ₄	DBF	0.354 ± 0.01	0.354 ± 0.01
Kanola ₅	DBF	0.458 ± 0.01	0.458 ± 0.01

* Üç analizin ortalaması ± standart sapma

4.5. Plastik Ambalajlarda Satışa Sunulan Yemeklik Yağlarda Tespit Edilen Ftalatlar ve Miktarları

Riviera zeytinyağı örneklerinde incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarı 2.295 mg L⁻¹, dietilftalat miktarları 1.055 – 2.128 mg L⁻¹ arasında, dibutilftalat miktarları 0.914 – 1.687 mg L⁻¹ arasında, dipropilftalat miktarları 1.520 – 1.965 mg L⁻¹ arasında, benzilbutilftalat miktarları 1.382 – 1.922 mg L⁻¹ arasında, dioktilftalat miktarları 1.005 – 1.716 mg L⁻¹ arasında bulunmuştur. Sızma zeytinyağı örneklerinde dibutilftalat, dipropilftalat, benzilbutilftalat ve dioktilftalat gözlenmiştir. Belirlenen dibutilftalat miktarları 0.226 – 1.875 mg L⁻¹ arasında, dipropilftalat miktarları 0.220 – 1.776 mg L⁻¹ arasında, benzilbutilftalat miktarları 0.212 – 2.055 mg L⁻¹ arasında ve dioktilftalat miktarları 0.878 – 1.618 mg L⁻¹ arasındadır. Ayçiçek yağı örneklerinde de incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarı 2.295 mg L⁻¹, dietilftalat miktarı 2.221 mg L⁻¹, dibutilftalat miktarları 1.378 – 1.778 mg L⁻¹

arasında, dipropilftalat miktarları $1.690 - 2.092 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.214 - 2.034 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.328 - 1.814 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Mısır yağı örneklerinde dimetilftalat haricindeki tüm ftalat cinslerine rastlanmıştır. Dietilftalat miktarı 1.357 mg L^{-1} , dibutilftalat miktarları $1.191 - 2.132 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $1.294 - 2.032 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $1.520 - 2.258 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.666 - 1.054 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Fındık yağı örneklerinde de incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarı 0.822 mg L^{-1} , dietilftalat miktarı 1.229 mg L^{-1} , dibutilftalat miktarları $0.919 - 1.455 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $0.426 - 0.549 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.504 - 0.605 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $1.233 - 1.807 \text{ mg L}^{-1}$ arasında saptanmıştır. Kanola yağı örneklerinde ise, dibutilftalat ve benzilbutilftalata rastlanılmış olup, dibutilftalat miktarları $1.538 - 1.703 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $1.115 - 1.946 \text{ mg L}^{-1}$ arasında tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. İncelenen tüm plastik ambalajlı yağ örneklerinin içerdikleri ftalat miktarlarına bakıldığında, sadece dibutilftalat miktarlarının Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen sınır değerlerin oldukça üstünde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Plastik ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları

Yağın Cinsi	Ftalat Cinsi	Miktar* (ppm)	Toplam Miktar* (ppm)
Fındık ₁	DEF	1.229 ± 0.03	3.506 ± 0.04
	DMF	0.822 ± 0.02	
	DBF	1.455 ± 0.03	
Fındık ₂	DBF	0.936 ± 0.02	3.796 ± 0.04
	DPF	0.549 ± 0.01	
	BBF	0.504 ± 0.01	
	DOF	1.807 ± 0.03	
Fındık ₃	DBF	0.919 ± 0.02	3.371 ± 0.04
	DPF	0.426 ± 0.01	
	BBF	0.596 ± 0.01	
	DOF	1.430 ± 0.03	
Fındık ₄	DBF	1.112 ± 0.03	3.501 ± 0.04
	DPF	0.528 ± 0.01	
	BBF	0.602 ± 0.01	
	DOF	1.259 ± 0.03	
Fındık ₅	DBF	1.089 ± 0.03	3.449 ± 0.04
	DPF	0.522 ± 0.01	
	BBF	0.605 ± 0.01	
	DOF	1.233 ± 0.03	
Kanola ₁	DBF	1.609 ± 0.03	4.114 ± 0.04
	BBF	1.115 ± 0.03	
Kanola ₂	DBF	1.598 ± 0.03	3.458 ± 0.04
	BBF	1.860 ± 0.03	
Kanola ₃	DBF	1.703 ± 0.03	3.302 ± 0.04
	BBF	1.599 ± 0.03	
Kanola ₄	DBF	1.538 ± 0.03	3.484 ± 0.04
	BBF	1.946 ± 0.03	
Kanola ₅	DBF	1.576 ± 0.03	3.306 ± 0.04
	BBF	1.730 ± 0.03	

* Üç analizin ortalaması ± standart sapma

Çizelge 4.4. (Devamı) Plastik ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları

Yağın Cinsi	Ftalat Cinsi	Miktar* (ppm)	Toplam Miktar * (ppm)
Riviera₁	DMF	2.295 ± 0.04	
	DEF	2.128 ± 0.04	
	DBF	1.378 ± 0.03	
	DOF	1.006 ± 0.03	6.807 ± 0.07
Riviera₂	DBF	1.687 ± 0.03	
	DPF	1.861 ± 0.03	
	BBF	1.777 ± 0.03	
	DOF	1.006 ± 0.03	6.331 ± 0.06
Riviera₃	DEF	1.055 ± 0.03	
	DBF	0.914 ± 0.02	
	DPF	1.965 ± 0.04	
	BBF	1.503 ± 0.03	
Riviera₄	DOF	1.005 ± 0.03	6.442 ± 0.07
	DBF	1.669 ± 0.03	
	DPF	1.762 ± 0.03	
	BBF	1.382 ± 0.03	
Riviera₅	DOF	1.441 ± 0.03	6.254 ± 0.06
	DBF	1.440 ± 0.03	
	DPF	1.520 ± 0.03	
	BBF	1.922 ± 0.04	
Sızma₁	DOF	1.716 ± 0.03	6.598 ± 0.06
	DBF	1.875 ± 0.03	
	DPF	0.220 ± 0.01	
	BBF	0.246 ± 0.01	
Sızma₂	DOF	0.921 ± 0.02	3.262 ± 0.03
	DBF	1.800 ± 0.03	
	DPF	1.061 ± 0.03	
	BBF	0.212 ± 0.01	
Sızma₃	DOF	0.963 ± 0.02	4.036 ± 0.05
	DBF	0.226 ± 0.01	
	DPF	1.776 ± 0.03	
	BBF	1.150 ± 0.03	
Sızma₄	DOF	0.878 ± 0.02	4.030 ± 0.05
	DBF	0.418 ± 0.01	
	BBF	2.055 ± 0.04	
	DOF	1.618 ± 0.03	4.091 ± 0.05
Sızma₅	DBF	0.919 ± 0.02	
	DPF	1.524 ± 0.03	
	BBF	0.527 ± 0.01	
	DOF	0.925 ± 0.02	3.895 ± 0.04

* Üç analizin ortalaması ± standart sapma

Çizelge 4.4. (Devamı) Plastik ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlarda tespit edilen ftalatlar ve miktarları

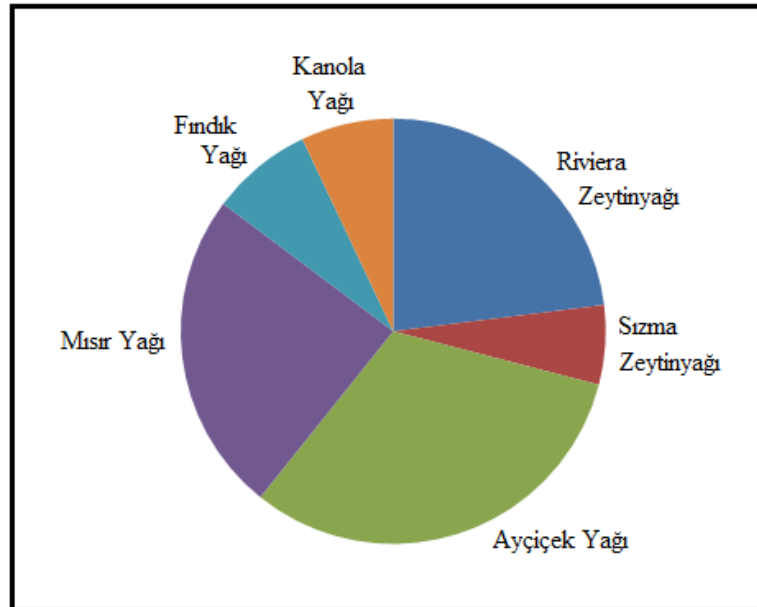
Yağın Cinsi	Ftalat Cinsi	Miktar * (ppm)	Toplam Miktar* (ppm)
Ayçiçek ₁	DBF	1.378 ± 0.03	6.468 ± 0.06
	DPF	1.690 ± 0.03	
	BBF	1.606 ± 0.03	
	DOF	1.794 ± 0.03	
Ayçiçek ₂	DMF	2.295 ± 0.04	6.527 ± 0.06
	DEF	2.221 ± 0.04	
	DBF	1.469 ± 0.03	
	BBF	0.214 ± 0.01	
Ayçiçek ₃	DOF	0.328 ± 0.01	6.642 ± 0.07
	DBF	1.471 ± 0.03	
	DPF	2.032 ± 0.04	
	BBF	2.034 ± 0.04	
Ayçiçek ₄	DOF	1.105 ± 0.03	6.995 ± 0.06
	DBF	1.398 ± 0.03	
	DPF	2.092 ± 0.04	
	BBF	1.863 ± 0.03	
Ayçiçek ₅	DOF	1.642 ± 0.03	6.734 ± 0.06
	DBF	1.778 ± 0.03	
	DPF	1.690 ± 0.03	
	BBF	1.442 ± 0.03	
Mısır ₁	DOF	1.814 ± 0.03	5.784 ± 0.05
	DBF	1.647 ± 0.03	
	DPF	1.738 ± 0.03	
	BBF	1.539 ± 0.03	
Mısır ₂	DOF	0.860 ± 0.02	7.154 ± 0.07
	DEF	1.357 ± 0.03	
	DBF	1.191 ± 0.03	
	DPF	1.294 ± 0.03	
Mısır ₃	BBF	2.258 ± 0.04	6.478 ± 0.06
	DOF	1.054 ± 0.03	
	DBF	1.407 ± 0.03	
	DPF	2.032 ± 0.04	
Mısır ₄	BBF	2.034 ± 0.04	5.819 ± 0.06
	DOF	1.005 ± 0.03	
	DBF	1.624 ± 0.03	
	DPF	1.433 ± 0.03	
Mısır ₅	BBF	2.096 ± 0.04	6.007 ± 0.06
	DOF	0.666 ± 0.01	
	DBF	2.132 ± 0.04	
	DPF	1.604 ± 0.03	
	BBF	1.520 ± 0.03	
	DOF	0.751 ± 0.02	

* Üç analizin ortalaması ± standart sapma

4.6. Ambalaj Cinsinin Etkisi

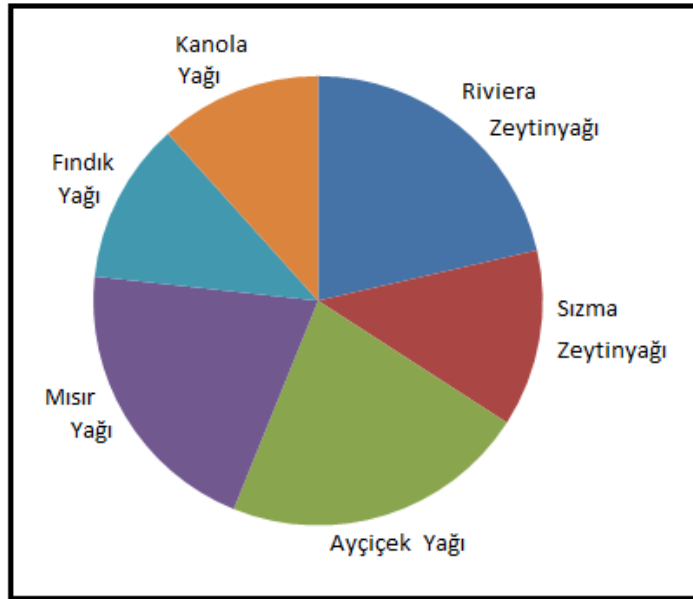
Cam ambalajlarda satışı sunulan riviera zeytinyağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 0.171 mg L^{-1} , sızma zeytinyağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması ise 0.102 mg L^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Teneke ambalajlarda satışı sunulan yemeklik yağlarda belirlenen toplam ftalat miktarları Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Riviera zeytinyağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 1.490 mg L^{-1} , sızma zeytinyağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 0.390 mg L^{-1} , ayçiçek yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 2.227 mg L^{-1} , mısır yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 1.585 mg L^{-1} , fındık yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 0.500 mg L^{-1} ve kanola yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 0.455 mg L^{-1} olarak hesaplanmıştır. Şekilden de görüleceği gibi, teneke ambalajlarda satışı sunulan yemeklik yağlar içerisinde, en fazla ftalat migrasyonu ayçiçek, mısır ve riviera zeytinyağlarında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.8. Teneke ambalajlarda satışı sunulan yemeklik yağlarda belirlenen toplam ftalat miktarları

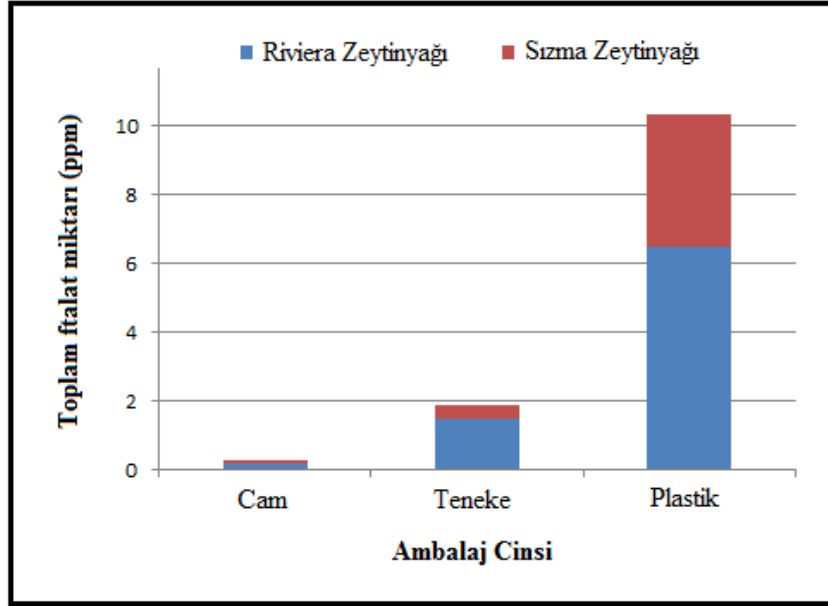
Plastik ambalajlarda satışı sunulan yemeklik yağlarda belirlenen toplam ftalat miktarları Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Riviera zeytinyağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 6.486 mg L^{-1} , sızma zeytinyağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 3.863 mg L^{-1} , ayçiçek yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 6.673 mg L^{-1} , mısır yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 6.248 mg L^{-1} , fındık yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 3.525 mg L^{-1} ve kanola yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 3.533 mg L^{-1} olarak hesaplanmıştır. Şekilden de görüleceği gibi, plastik ambalajlarda satışı sunulan yemeklik yağlar içerisinde, en fazla ftalat migrasyonu ayçiçek, mısır ve riviera zeytinyağlarında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.9. Plastik ambalajlarda satışı sunulan yemeklik yağlarda belirlenen toplam ftalat miktarları

Üç farklı ambalajın karşılaştırılması, hem cam, hem teneke, hem de plastik ambalajlarda sadece riviera ve sızma zeytinyağları satışı sunulduğu için, sadece bu yağlar üzerinde yapılabilmektedir. Şekil 4.10’da 3 farklı ambalajdaki riviera ve sızma zeytinyağlarının içerdikleri toplam ftalat miktarları gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, cam ambalajlarda satışı sunulan yemeklik yağlara son derece az

miktarlarda ftalat geçişi söz konusu olurken, teneke ambalajlarda satışa sunulan yağlara daha fazla, plastik ambalajlardaki yağlara ise oldukça fazla miktarlarda ftalat geçişi olmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar, cam ambalajın sağlık açısından ne denli önemli olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.



şekil 4.10. Üç farklı ambalajdaki yemeklik yağların içerdikleri toplam ftalat miktarlarının karşılaştırılması

Ambalaj cinsinin, yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları üzerindeki etkisini daha net bir şekilde ortaya koyabilmek için; aynı markalı, aynı yıl ve aynı ayda üretilmiş, aynı cins yağlara geçen ftalat miktarları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar izelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Ambalaj cinsinin yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları üzerindeki etkisi

Yağın Cinsi	Cam Ambalaj Toplam Ftalat Miktarı* (ppm)	Teneke Ambalaj Toplam Ftalat Miktarı * (ppm)	Plastik Ambalaj Toplam Ftalat Miktarı * (ppm)
Riviera Zeytinyağı	0.147 ± 0.01	1.236 ± 0.02	6.807 ± 0.07
Sızma Zeytinyağı	0.115 ± 0.01	0.206 ± 0.01	4.036 ± 0.05
Ayçiçek Yağı	-	2.822 ± 0.04	6.248 ± 0.06
Mısır Yağı	-	1.537 ± 0.02	7.145 ± 0.07
Fındık Yağı	-	0.349 ± 0.02	3.506 ± 0.04
Kanola Yağı	-	0.448 ± 0.01	3.552± 0.04

* Üç analizin ortalaması ± standart sapma

4.7. Ftalat Miktarları ve Son Kullanma Tarihleri Arasındaki İlişki

Son kullanma tarihlerinin etkisini net bir şekilde görebilmek için, aynı markalı ürünlerin son kullanma tarihleri farklı olanları seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Çizelge 4.6'dan da görüleceği gibi, son kullanma tarihi yaklaştıkça, dolayısıyla yağların ambalajlarda bekleme süresi arttıkça, ürünlere geçen ftalat miktarları da artmaktadır. Ayrıca, bu çizelgeden de, ambalajın yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları üzerindeki etkisi görülmektedir. Cam ambalajlardan yağlara geçen ftalat miktarları oldukça düşükken, teneke ambalajlardan biraz daha fazla miktarlarda, plastik ambalajlardan ise oldukça yüksek miktarlarda geçiş olmaktadır.

Çizelge 4.6. İncelenen gıdaların son kullanma tarihleri ve toplam ftalat miktarları

Ambalajın Cinsi	Yağın Cinsi	Son Kullanma Tarihi	Toplam Ftalat Miktarı* (ppm)
Cam	Riviera Zeytinyağı	Mayıs 2014	0.185 ± 0.01
		Haziran 2015	0.166 ± 0.01
		Mart 2016	0.127 ± 0.01
Teneke	Riviera Zeytinyağı	Nisan 2014	1.881 ± 0.03
		Şubat 2015	1.648 ± 0.03
		Ocak 2016	1.273 ± 0.03
Plastik	Riviera Zeytinyağı	Mayıs 2014	7.148 ± 0.07
		Temmuz 2015	6.254 ± 0.06
		Haziran 2016	5.328 ± 0.05
Cam	Sızma Zeytinyağı	Ekim 2014	0.076 ± 0.01
		Kasım 2015	0.069 ± 0.01
		Eylül 2016	0.062 ± 0.01
Teneke	Sızma Zeytinyağı	Eylül 2014	0.407 ± 0.01
		Ekim 2014	0.339 ± 0.01
		Aralık 2016	0.271 ± 0.01
Plastik	Sızma Zeytinyağı	Aralık 2014	4.241 ± 0.05
		Ocak 2015	3.262 ± 0.04
		Şubat 2016	2.509 ± 0.03
Teneke	Ayçiçek Yağı	Ocak 2014	3.068 ± 0.04
		Ocak 2015	2.557 ± 0.03
		Şubat 2016	2.131 ± 0.03
Plastik	Ayçiçek Yağı	Mayıs 2014	7.865 ± 0.07
		Haziran 2015	6.050 ± 0.06
		Nisan 2016	4.654 ± 0.05
Teneke	Mısır Yağı	Haziran 2014	1.736 ± 0.03
		Mayıs 2015	1.447 ± 0.03
		Mayıs 2016	1.206 ± 0.03
Plastik	Mısır Yağı	Şubat 2014	7.519 ± 0.07
		Mart 2015	5.784 ± 0.05
		Şubat 2016	4.449 ± 0.05
Teneke	Fındık Yağı	Ocak 2014	0.567 ± 0.01
		Ocak 2015	0.473 ± 0.01
		Ocak 2016	0.394 ± 0.01
Plastik	Fındık Yağı	Temmuz 2014	3.602 ± 0.04
		Haziran 2015	2.771 ± 0.03
		Mayıs 2016	2.131 ± 0.03
Teneke	Kanola Yağı	Mayıs 2014	0.509 ± 0.01
		Haziran 2015	0.425 ± 0.01
		Temmuz 2016	0.354 ± 0.01
Plastik	Kanola Yağı	Şubat 2014	4.298 ± 0.04
		Şubat 2015	3.306 ± 0.03
		Ocak 2016	2.543 ± 0.03

* Üç analizin ortalaması ± standart sapma

4.8. Depolama Süresi ile Yemeklik Yağlara Geçen Ftalat Miktarları Arasındaki İlişki

Depolanma süresi ile cam ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkinin basit regresyon analizi ile incelenmesine ait veriler Çizelge 4.7’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Depolanma süresi ile cam ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkinin basit regresyon analizi

	X	Y	X ²	XY	Y ²	ei	ei ²	Xi ²
	5	0.127	25	0.635	0.016	0.0352	1.24.10 ⁻³	64
	14	0.166	196	2.324	0.027	0.0490	2.40.10 ⁻³	1
	27	0.185	729	4.995	0.034	0.0316	9.98.10 ⁻⁴	196
	1	0.062	1	0.062	0.004	-0.0186	3.46.10 ⁻⁴	144
	9	0.069	81	0.621	0.005	-0.0340	1.16.10 ⁻³	16
	22	0.076	484	1.672	0.006	-0.0634	4.00.10 ⁻³	81
Toplam	78	0.685	1516	10.309	0.092	-0.0002	1.01.10 ⁻²	502

Çizelge 4.7’deki verilerden ve yukarıdaki formüllerden yararlanılarak $\alpha = 0.0778$; $\beta = 2.8.10^{-3}$; $S_e = 0.05$; $\hat{\sigma}_{\hat{\beta}} = 2.2.10^{-3}$; $t_h = 1.273$ olarak bulunmuştur. $t_{0.025} = 2.78$ olduğu için hesaplanan t değerinden büyüktür. Bu da, depolama süresi ile cam ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasında bir ilişki olmadığını göstermektedir.

Depolama süresi ile teneke ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkinin basit regresyon analizi ile incelenmesine ait veriler Çizelge 4.8’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Depolanma süresi ile teneke ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkinin basit regresyon analizi

	X	Y	X ²	XY	Y ²	ei	ei ²	Xi ²
	8	1.273	64	10.18	1.62	0.353	0.125	63.04
	18	1.648	324	29.66	2.72	0.438	0.192	4.24
	28	1.881	784	52.67	3.54	0.381	0.145	145.44
	1	0.271	1	0.27	0.07	-0.444	0.197	223.20
	10	0.339	100	3.39	0.11	-0.639	0.408	35.28
	23	0.407	529	9.36	0.17	-0.948	0.899	49.84
	6	2.131	36	12.79	4.54	1.269	1.610	98.80
	19	2.557	361	48.58	6.54	1.318	1.737	9.36
	31	3.068	961	95.11	9.41	1.481	2.193	226.80
	3	1.206	9	3.62	1.45	0.431	0.186	167.44
	15	1.447	225	21.70	2.09	0.324	0.105	0.88
	26	1.736	676	45.14	3.01	0.294	0.086	101.20
	7	0.394	49	2.76	0.15	-0.497	0.247	79.92
	19	0.473	361	8.99	0.22	-0.766	0.587	9.36
	31	0.567	961	17.58	0.32	-1.020	1.040	226.80
	1	0.354	1	0.35	0.12	-0.363	0.132	223.20
	14	0.425	196	5.95	0.18	-0.669	0.447	3.76
	27	0.509	729	13.74	0.26	-0.962	0.925	122.32
Toplam	287	20.686	6367	381.84	36.55	-0.019	11.261	1790.88

Çizelge 4.8'deki verilerden ve yukarıdaki formüllerden yararlanılarak $\alpha = 0.686$; $\beta = 0.029$; $S_e = 0.839$; $\hat{\sigma}_{\hat{\beta}} = 0.0197$; $t_h = 1.472$ olarak bulunmuştur. $t_{0.025} = 2.12$ olduğu için hesaplanan t değerinden büyüktür. Bu da, depolama süresi ile teneke ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasında bir ilişki olmadığını göstermektedir.

Depolama süresi ile plastik ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkinin basit regresyon analizi ile incelenmesine ait veriler Çizelge 4.9' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Depolanma süresi ile plastik ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkinin basit regresyon analizi

	X	Y	X ²	XY	Y ²	ei	ei ²	Xi ²
	2	5.328	4	10.66	28.39	1.939	3.760	186.87
	13	6.254	169	81.30	39.11	1.853	3.434	7.13
	27	7.148	729	192.99	51.09	1.459	2.129	128.37
	6	2.509	36	15.05	6.29	-1.248	1.557	93.51
	19	3.262	361	61.98	10.64	-1.691	2.859	11.09
	20	4.241	400	84.82	17.99	-0.804	0.646	18.75
	4	4.654	16	18.62	21.66	1.081	1.168	136.19
	14	6.050	196	84.70	36.60	1.557	2.424	2.79
	27	7.865	729	212.35	61.86	2.176	4.735	128.37
	6	4.449	36	26.69	19.79	0.692	0.479	93.51
	17	5.784	289	98.33	33.45	1.015	1.030	1.77
	30	7.519	900	225.57	56.53	1.554	2.415	205.35
	3	2.131	9	6.39	4.54	-1.350	1.822	160.53
	14	2.771	196	38.79	7.68	-1.722	2.965	2.79
	25	3.602	625	90.05	12.97	-1.903	3.621	87.05
	7	2.543	49	17.80	6.47	-1.306	1.706	75.17
	18	3.306	324	59.51	10.93	-1.555	2.418	5.43
	30	4.298	900	128.94	18.47	-1.667	2.779	205.35
Toplam	282	83.714	5968	1454.55	0.08	-0.019	41.947	1550.01

Çizelge 4.9'daki verilerden ve yukarıdaki formüllerden yararlanılarak $\alpha = 3.205$; $\beta = 0.092$; $S_e = 1.619$; $\hat{\sigma}_{\hat{\beta}} = 0.0411$; $t_h = 2.238$ olarak bulunmuştur. $t_{0.025} = 2.12$ olduğu için hesaplanan t değerinden küçüktür. Bu da, depolama süresi ile plastik ambalajdan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Hem cam, hem teneke, hem de plastik ambalajlardan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları ile depolama süreleri arasındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi kullanılarak da irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Pearson korelasyon analizi sonuçlarına göre de, sadece depolama süresi ile plastik

ambalajlardan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki ($p = 0.039 < 0.05$) bulunmaktadır.

Çizelge 4.10. Depolama süresi ile yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki korelasyonlar

Depolama Süresi (ay)	Yemeklik Yağlara Geçen Ftalat Miktarı (ppm)	
Cam	Pearson Korelasyon	0.528
	Sig. (2-tailed)	0.282
	N	6
Teneke	Pearson Korelasyon	0.344
	Sig. (2-tailed)	0.162
	N	18
Plastik	Pearson Korelasyon	0.489
	Sig. (2-tailed)	0.039
	N	18

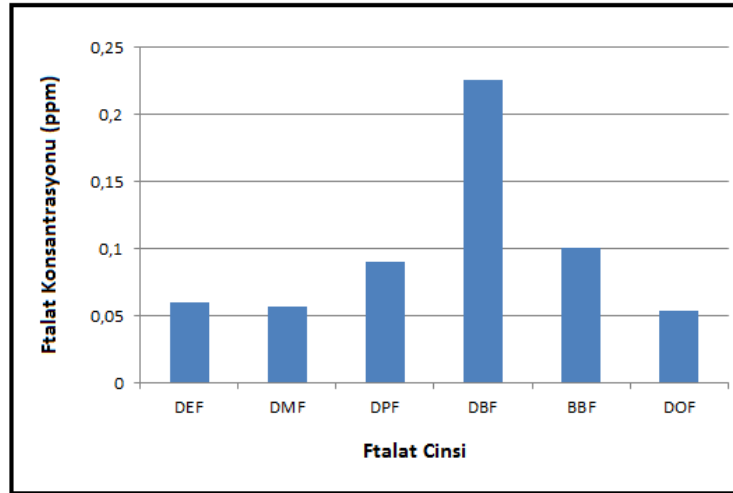
4.9. Meme Kanseri Hastalarının Kanlarında Tespit Edilen Ftalatlar ve Miktarları

Farklı yaşlarda (34-69), 60 meme kanseri hastasının boy, kilo ve bel çevreleri ölçülmüş, kanlarındaki ftalat miktarları belirlenmiştir. Obezite derecelerine göre (kategorik BKİ) hastaların kan ftalat düzeyleri ve demografik özellikleri Çizelge 4.11’de gösterilmiştir. Kan örneklerinde DMF ($0.036 - 0.108 \text{ mg L}^{-1}$) arasında, DEF ($0.041 - 0.510 \text{ mg L}^{-1}$) arasında, DPF ($0.018 - 0.644 \text{ mg L}^{-1}$) arasında, DBF ($0.002 - 1.551 \text{ mg L}^{-1}$) arasında, BBF ($0.014 - 1.048 \text{ mg L}^{-1}$) arasında, DOF ($0.019 - 0.435 \text{ mg L}^{-1}$) arasında bulunmuştur.

Çizelge 4.11. Obezite derecelerine göre (kategorik BKİ) hastaların kan ftalat düzeyleri ve demografik özellikleri

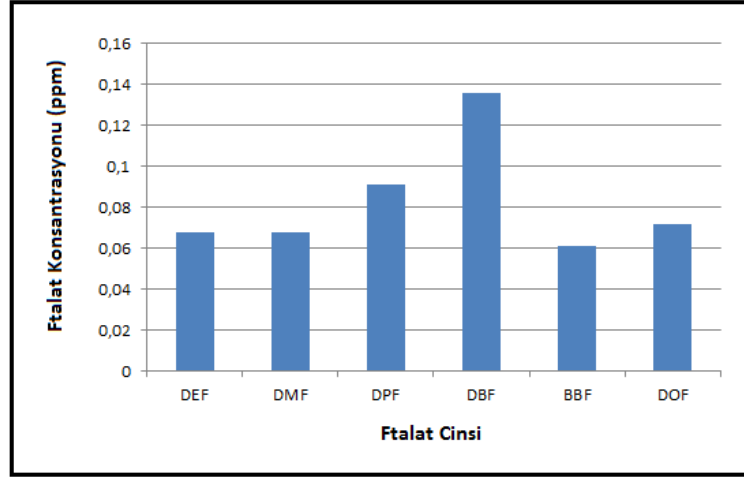
	GRUPLAR (BKİ)				
	20 - 24.9	25 – 29.9	30 – 34.9	35 – 39.9	>40
BKİ	23 ± 1	26 ± 1	32 ± 2	37 ± 2	43 ± 2
Bel çevresi (cm)	78 ± 3	93 ± 4	101 ± 4	110 ± 4	114 ± 4
Toplam serum ftalat konsantrasyonu (mg/L)	0.389 ± 0.01	0.466 ± 0.01	0.568 ± 0.01	0.797 ± 0.01	1.279 ± 0.02
Serum DMF (mg/L)	0.060 ± 0.01	0.068 ± 0.01	0.076 ± 0.01	0.063 ± 0.01	0.088 ± 0.01
Serum DEF (mg/L)	0.057 ± 0.01	0.068 ± 0.01	0.075 ± 0.01	0.067 ± 0.01	0.104 ± 0.01
Serum DPF (mg/L)	0.090 ± 0.01	0.091 ± 0.01	0.107 ± 0.01	0.101 ± 0.01	0.191 ± 0.01
Serum DBF (mg/L)	0.226 ± 0.01	0.136 ± 0.01	0.165 ± 0.01	0.212 ± 0.01	0.733 ± 0.01
Serum BBF (mg/L)	0.101 ± 0.01	0.061 ± 0.01	0.050 ± 0.01	0.264 ± 0.01	0.871 ± 0.01
Serum DOF (mg/L)	0.054 ± 0.01	0.072 ± 0.01	0.071 ± 0.01	0.062 ± 0.01	0.071 ± 0.01

Beden Kitle İndeksi 20-24.9 kg/m² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve ortalama miktarları Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi kan örneklerinde en fazla belirlenen ftalat DBF ve en az belirlenen ftalat ise, DOF’dır.



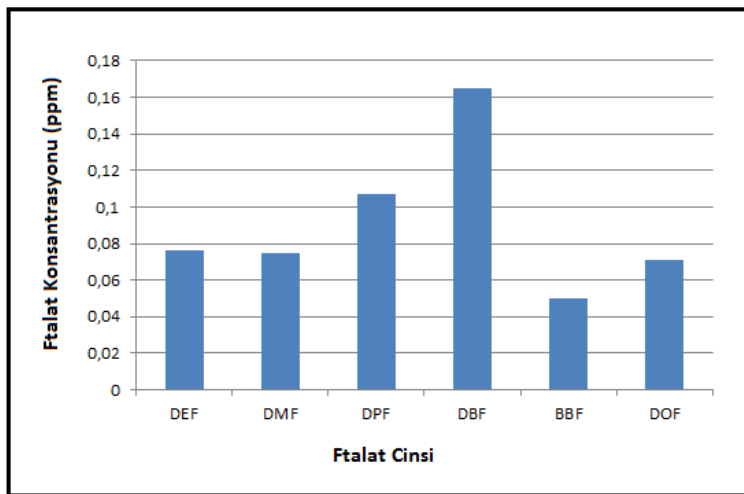
Şekil 4.11. BKİ 20-24.9 kg/m² Arasında Olan Bireylerin Kanlarında Saptanan Ftalatlar ve Miktarları

Beden Kitle İndeksi 25-29.9 kg/m² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve ortalama miktarları Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, kan örneklerinde en fazla DBF ve en az BBF saptanmıştır.



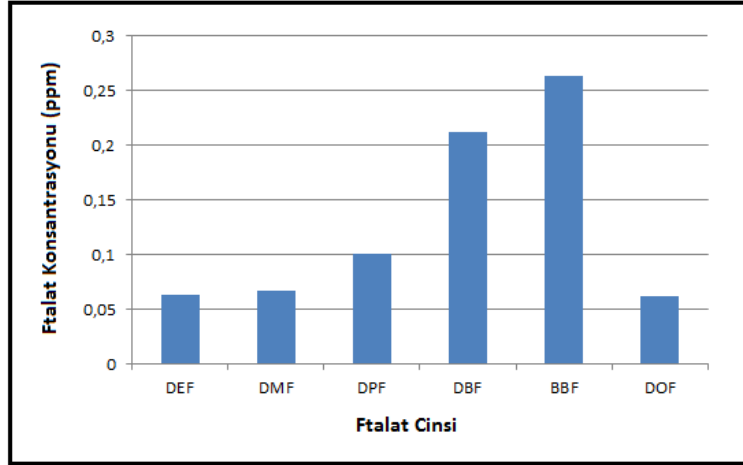
Şekil 4.12. BKİ 25-29.9 kg/m² Arasında Olan Bireylerin Kanlarında Saptanan Ftalatlar ve Miktarları

Beden Kitle İndeksi 30-34.9 kg/m² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve ortalama miktarları Şekil 4.13’te gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, kan örneklerinde en fazla DBF ve en az BBF belirlenmiştir.



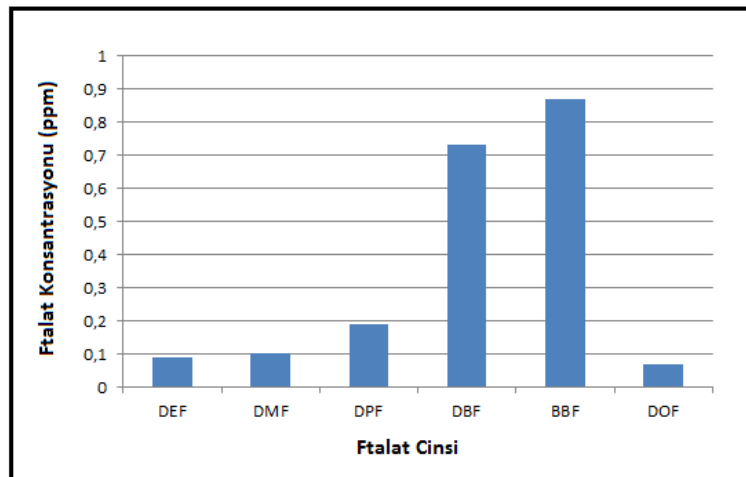
Şekil 4.13. BKİ 30-34.9 kg/m² Arasında Olan Bireylerin Kanlarında Saptanan Ftalatlar ve Miktarları

Beden Kitle İndeksi 35-39.9 kg/m² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve ortalama miktarları Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi kan örneklerinde en fazla BBF ve DBF, en az ise DOF saptanmıştır.



Şekil 4.14. BMI 35-39.9 kg/m² Arasında Olan Bireylerin Kanlarında Saptanan Ftalatlar ve Miktarları

Beden Kitle İndeksi > 40 kg/m² arasında olan bireylerin kanlarında saptanan ftalatlar ve ortalama miktarları Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi kan örneklerinde en fazla BBF ve DBF, en az ise DOF saptanmıştır.



Şekil 4.15. BMI > 40 kg/m² Olan Bireylerin Kanlarında Saptanan Ftalatlar ve Miktarları

4.10. Meme Kanseri Hastalarının Kanlarında Tespit Edilen Ftalat Miktarları ile Beden Kitle İndeksi ve Bel Çevresi Arasındaki Korelasyonlar

Meme kanseri hastalarının kanlarında saptanan her bir ftalat miktarı ile hem beden kitle indeksi, hem de bel çevresi arasındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi kullanılarak irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12 ve 4.13’de gösterilmiştir. Pearson korelasyon analizi sonuçlarına göre, hastaların kanlarında belirlenen ftalat miktarları ile gerek beden kitle indeksi arasında, gerekse de bel çevresi arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunamamıştır.

Çizelge 4.12. BKİ ile ftalat türleri ve toplam ftalat miktarları arasındaki korelasyonlar

BKİ	Serum DMF	Serum DEF	Serum DPF	Serum DBF	Serum BBF	Serum DOF	Toplam Ftalat
Pearson							
Korelasyon	0.046	0.156	-0.010	-0.103	0.142	-0.081	-0.010
Sig. (2-tailed)	0.756	0.286	0.943	0.479	0.330	0.581	0.946
N	60	60	60	60	60	60	60

Çizelge 4.13. Bel çevresi ile ftalat türleri ve toplam ftalat miktarları arasındaki korelasyonlar

Bel Çevesi	Serum DMF	Serum DEF	Serum DPF	Serum DBF	Serum BBF	Serum DOF	Toplam Ftalat
Pearson							
Korelasyon	0.079	0.165	-0.062	-0.118	0.168	0.022	0.001
Sig. (2-tailed)	0.589	0.258	0.674	0.420	0.247	0.882	0.994
N	60	60	60	60	60	60	60

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Endokrin bozucular içerisinde en yaygın maruz kalınan maddeler plastik malzemelerin yapımında kullanılan bisfenol A ve ftalatlardır. Bu maddeler kullandığımız birçok plastik eşyada bulunmaktadır. Çok sayıda yiyecek ve içecek plastik malzemelerle paketlenmekte ve şişelenmektedir. Oldukça fazla tüketilen PET şişelerdeki su, maden suyu, limonata, gazoz, kola, yemeklik yağlar, süt gibi sıvı gıdalara göç eden ftalatların ve bisfenol A'nın insana geçiş miktarları yeterince bilinmemektedir. Birçok ülke ve uluslararası kuruluş bunlara kısıtlamalar getirmiş ve sınırlar koymuştur.

Cam ambalajlarda satışa sunulan riviera zeytinyağı örneklerinde, dibutil ftalat ($0.102 - 0.133 \text{ mg L}^{-1}$) ve benzilbutilftalat ($0.085 - 0.091 \text{ mg L}^{-1}$) tespit edilmiştir. Sızma zeytinyağı örneklerinde ise, sadece dibutilftalata rastlanmış olup, miktarlarının $0.049 - 0.177 \text{ mg L}^{-1}$ arasında değiştiği belirlenmiştir. İncelenen tüm cam ambalajlı yağ örneklerinin içerdikleri ftalat miktarları Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen sınır değerlerinin altında bulunmuştur.

Teneke ambalajlarda satışa sunulan riviera zeytinyağı örneklerinde incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarı 0.159 mg L^{-1} , dietilftalat miktarları $0.135 - 0.170 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dibutilftalat miktarları $0.244 - 1.320 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $0.323 - 1.031 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.242 - 0.703 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.148 - 0.341 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Sızma zeytinyağı örneklerinde dibutilftalat ($0.102 - 0.339 \text{ mg L}^{-1}$), dipropilftalat (0.104 mg L^{-1}) ve benzilbutilftalat ($0.476 - 0.695 \text{ mg L}^{-1}$) gözlenmiştir. Ayçiçek yağı örneklerinde de incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanmış olup, dimetilftalat miktarları $0.137 - 0.181 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dietilftalat miktarları $0.120 - 0.199 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dibutilftalat miktarları $0.235 - 1.345 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $0.261 - 1.575 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.321 - 0.703 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.331 - 0.768 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Mısır yağı örneklerinde de benzer şekilde incelenen tüm ftalat cinslerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarı 0.149 mg L^{-1} , dietilftalat miktarı 0.180 mg L^{-1} , dibutilftalat miktarları $0.209 - 1.073 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $0.191 - 0.638 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.070 - 1.068 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.215 - 1.542 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Fındık yağı

örneklerinde dimetilftalat (0.256 mg L^{-1}), dibutilftalat ($0.219 - 0.554 \text{ mg L}^{-1}$) ve benzilbutilftalat ($0.296 - 0.310 \text{ mg L}^{-1}$) gözlenmiştir. Kanola yağı örneklerinde ise, sadece dibutilftalata rastlanılmış olup, miktarları $0.354 - 0.552 \text{ mg L}^{-1}$ arasında tespit edilmiştir. İncelenen tüm teneke ambalajlı yağ örneklerinin içerdikleri ftalat miktarlarına bakıldığında, sadece dibutilftalat miktarlarının Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen sınır değerlerin üstünde olduğu görülmektedir. İncelenen riviera zeytinyağı örneklerinin % 60'ının, sızma zeytinyağı örneklerinin % 20'sinin, ayçiçek yağı örneklerinin % 60'ının, mısır yağı örneklerinin % 40'ının, fındık yağı örneklerinin % 60'ının ve kanola örneklerinin tamamının dibutilftalat içeriği ($> 0.3 \text{ mg kg}^{-1}$) tolerans değerlerinin üzerinde bulunmuştur.

Plastik ambalajlarda satışa sunulan riviera zeytinyağı örneklerinde incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarı 2.295 mg L^{-1} , dietilftalat miktarları $1.055 - 2.128 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dibutilftalat miktarları $0.914 - 1.687 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $1.520 - 1.965 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $1.382 - 1.922 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $1.005 - 1.716 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Sızma zeytinyağı örneklerinde dibutilftalat ($0.226 - 1.875 \text{ mg L}^{-1}$), dipropilftalat ($0.220 - 1.776 \text{ mg L}^{-1}$), benzilbutilftalat ($0.212 - 2.055 \text{ mg L}^{-1}$) ve dioktilftalat ($0.878 - 1.618 \text{ mg L}^{-1}$) gözlenmiştir. Ayçiçek yağı örneklerinde de incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanılmış olup, dimetilftalat miktarı 2.295 mg L^{-1} , dietilftalat miktarı 2.221 mg L^{-1} , dibutilftalat miktarları $1.378 - 1.778 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $1.690 - 2.092 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.214 - 2.034 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.328 - 1.814 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Mısır yağı örneklerinde dimetilftalat haricindeki tüm ftalat cinslerine rastlanmıştır. Dietilftalat miktarı 1.357 mg L^{-1} , dibutilftalat miktarları $1.191 - 2.132 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $1.294 - 2.032 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $1.520 - 2.258 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $0.666 - 1.054 \text{ mg L}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Fındık yağı örneklerinde de incelenen tüm ftalat çeşitlerine rastlanmıştır. Dimetilftalat miktarı 0.822 mg L^{-1} , dietilftalat miktarı 1.229 mg L^{-1} , dibutilftalat miktarları $0.919 - 1.455 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dipropilftalat miktarları $0.426 - 0.549 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, benzilbutilftalat miktarları $0.504 - 0.605 \text{ mg L}^{-1}$ arasında, dioktilftalat miktarları $1.233 - 1.807 \text{ mg L}^{-1}$ arasında saptanmıştır. Kanola yağı örneklerinde ise, dibutilftalat ($1.538 - 1.703 \text{ mg L}^{-1}$) ve benzilbutilftalata ($1.115 - 1.946$

mg L⁻¹) rastlanılmıştır. İncelenen tüm plastik ambalajlı yağ örneklerinin içerdikleri ftalat miktarlarına bakıldığında, sadece dibutilftalat miktarlarının Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen sınır değerlerin oldukça üstünde olduğu görülmektedir. İncelenen riviera zeytinyağı, ayçiçek yağı, mısır yağı ve kanola yağı örneklerinin tamamının, sızma zeytinyağı ve fındık yağı örneklerinin ise % 80'inin dibutilftalat içeriği (> 0.3 mg kg⁻¹) tolerans değerlerinin oldukça üzerinde bulunmuştur.

Cam ambalajlarda satışa sunulan gerek riviera zeytinyağı örneklerinde (0.171 mg L⁻¹), gerekse sızma zeytinyağı örneklerinde (0.102 mg L⁻¹) saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması oldukça yakın bulunmuştur.

Teneke ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlar içerisinde, en fazla ftalat migrasyonu ayçiçek (2.227 mg L⁻¹), mısır (1.585 mg L⁻¹) ve riviera zeytinyağlarında (1.490 mg L⁻¹) gerçekleşmiştir. Fındık yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 0.500 mg L⁻¹, kanola yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 0.455 mg L⁻¹ ve sızma zeytinyağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 0.390 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Plastik ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlar içerisinde de benzer şekilde, en fazla ftalat migrasyonu ayçiçek (6.673 mg L⁻¹), mısır (6.248 mg L⁻¹) ve riviera zeytinyağlarında (6.486 mg L⁻¹) gerçekleşmiştir. Sızma zeytinyağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 3.863 mg L⁻¹, fındık yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 3.525 mg L⁻¹ ve kanola yağı örneklerinde saptanan toplam ftalat miktarlarının ortalaması 3.533 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Yemeklik yağlar içerisinde en fazla ftalat migrasyonunun ayçiçek yağlarında gerçekleştiği görülmektedir. Bu yüksek kontaminasyon, ayçiçek bitkisinin metabolizmasından kaynaklanabileceği gibi, teknolojik üretim proseslerinden ya da topraktan, havadan veya sudan ftalik asit esterlerini daha fazla absorblamasından da kaynaklanabilir. Ülkemizde en çok tüketilen yemeklik yağın ayçiçek yağı (% 83) olması nedeniyle, yağlara geçen ftalik asit esterlerinin miktarlarını azaltmak ve ulusal yağ üretim kalitesini arttırmak için gerekli çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Ambalaj cinsinin, yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları üzerindeki etkisini net bir şekilde ortaya koyabilmek için; aynı markalı, aynı yıl ve aynı ayda üretilmiş, aynı cins yağlara geçen ftalat miktarları incelenmiştir. Kasım 2013’de üretilmiş aynı markaya ait cam ambalajdaki riviera zeytinyağına geçen toplam ftalat miktarı 0.147 mg L^{-1} iken, teneke ambalajlı olana 1.236 mg L^{-1} , plastik ambalajlı olana ise 6.807 mg L^{-1} olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, Aralık 2013’de üretilmiş aynı markaya ait cam ambalajlı sızma zeytinyağında saptanan toplam ftalat miktarı 0.115 mg L^{-1} iken, teneke ambalajlı olanda 0.206 mg L^{-1} , plastik ambalajlı olanda ise 4.036 mg L^{-1} ’dir. Diğer yemeklik yağlar cam ambalajlarda satışa sunulmadığından, sadece teneke ve plastik ambalajlı ürünler karşılaştırılabilmiştir. Kasım 2013’de üretilmiş aynı markaya ait teneke ambalajlı ayçiçek yağına geçen toplam ftalat miktarı 2.822 mg L^{-1} , plastik ambalajlı olana ise 6.248 mg L^{-1} olarak belirlenmiştir. Aralık 2013’de üretilmiş aynı markaya ait teneke ambalajlı mısır yağında saptanan toplam ftalat miktarı 1.537 mg L^{-1} iken, plastik ambalajlı olanda 7.145 mg L^{-1} ’dir. Aralık 2013’de üretilmiş aynı markaya ait teneke ambalajlı fındık yağına geçen toplam ftalat miktarı 0.349 mg L^{-1} , plastik ambalajlı olana ise 3.506 mg L^{-1} olarak belirlenmiştir. Kasım 2013’de üretilmiş aynı markaya ait teneke ambalajlı kanola yağında saptanan toplam ftalat miktarı 0.448 mg L^{-1} iken, plastik ambalajlı olanda 3.552 mg L^{-1} ’dir. Elde edilen sonuçlardan görüleceği gibi, cam ambalajlarda satışa sunulan yemeklik yağlara son derece az miktarlarda ftalat geçişi söz konusu olurken, teneke ambalajlarda satışa sunulan yağlara daha fazla, plastik ambalajlardaki yağlara ise oldukça fazla miktarlarda ftalat geçişi olmaktadır. Bu da, cam ambalajın sağlık açısından ne denli önemli olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Son kullanma tarihlerinin etkisini net bir şekilde görebilmek için, aynı markalı ürünlerin son kullanma tarihleri farklı olanları seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar, son kullanma tarihi yaklaştıkça, dolayısıyla yağların ambalajlarda bekleme süresi arttıkça, ürünlere geçen ftalat miktarlarının da arttığını göstermiştir.

Depolama süreleri ile cam, teneke ve plastik ambalajlardan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasındaki ilişkiler hem basit doğrusal regresyon analizi, hem de Pearson korelasyon analizi kullanılarak irdelenmiştir. Her iki analiz sonucuna göre de, sadece depolama süresi ile plastik ambalajlardan yemeklik yağlara geçen ftalat miktarları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunduğu saptanmıştır.

Farklı yaşlardaki (34-69), 60 meme kanseri hastasının boy, kilo ve bel çevreleri ölçülmüş, kanlarındaki ftalat miktarları belirlenmiştir. Kan örneklerinde DMF (0.036 – 0.108 mg L⁻¹) arasında, DEF (0.041 – 0.510 mg L⁻¹) arasında, DPF (0.018 – 0.644 mg L⁻¹) arasında, DBF (0.002 – 1.551 mg L⁻¹) arasında, BBF (0.014 – 1.048 mg L⁻¹) arasında, DOF (0.019 – 0.435 mg L⁻¹) arasında bulunmuştur.

Beden Kitle İndeksi 20-24.9 kg/m² arasında olan bireylerin kan örneklerinde en fazla DBF ve en az DOF belirlenmiştir. Beden Kitle İndeksi 25-29.9 kg/m² ve 30-34.9 kg/m² arasında olan bireylerin kan örneklerinde en fazla DBF ve en az BBF saptanmıştır. Beden Kitle İndeksi 35-39.9 kg/m² ve > 40 kg/m² arasında olan bireylerin kan örneklerinde ise, en fazla BBF ve DBF, en az ise DOF saptanmıştır.

Meme kanseri hastalarının kanlarında saptanan her bir ftalat miktarı ile hem beden kitle indeksi, hem de bel çevresi arasındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi kullanılarak irdelenmiştir. Pearson korelasyon analizi sonuçlarına göre, hastaların kanlarında belirlenen ftalat miktarları ile gerek beden kitle indeksi arasında, gerekse de bel çevresi arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunamamıştır.

Sonuç olarak, elde edilen veriler ışığında, satın alınan ürünlerde cam ambalajlı olanların tercih edilmesi ve son kullanım tarihlerinin göz önünde bulundurulması konusunda toplumumuzun bilgilendirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmanın, sağlık istatistiklerine göre dünyada ve ülkemizde hızla arttığı gözlenen obeziteyi tetikleyen ftalatlara yönelik bir bilinç oluşturacağı, plan ve politikaların geliştirilmesine katkılar sağlayacağı ve benzer çalışmaların yapılması için bir örnek teşkil edeceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Anonim, 2015. <http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak6kalibrasyon.pdf>, 21.01.2015
- Anonim, 2011. <http://www.komilizeytinyagi.com.tr/zeytinyagi-akademi/zeytinyagi-cesitleri>, 21.01.2015
- Anonim, 2009-2015. <http://vucut-kitle-endeksi.hesaplama.net/>, 21.01.2015
- Anonim, 2011. <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC68007/Ibna25112enn.pdf>
- Balafas, D., Shaw K.J., Whitfield, F.B. 1999. "Phthalate and adipate esters in Australian Packaging Materials", **Food Chemistry**, 65, 179-287.
- Bigsby, R., Chapin R.E., Daston, G.P., Davis, B.J., Gorski, J., Gray, L.E., Howdeshell, K.L., Zoeller, R.T., Saal, F.S. 1999. "Evaluating the effects of endocrine disruptors on endocrine function during development", **Environmental Health Perspectives**, 107, 613-618.
- Birkett, J.W., Lester J.N. 2003. "Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes". **UK: CRC Press**.
- Biscardi, D., Monarca, S., Fusco, D.R., Senatore, F., Poli, P., Rossi, C., Zani C. 2003. "Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles into mineral water by tradescantia/micronuclei test, comet assay on leukocytes and GC/MS", **The Science of the Total Environment**, 302, 101-108.
- Bosnir, J., Puntaric, D., Galic, A., Skes, I., Dijanic, T., Klaric, M., Grgic, M., Curkovic, M., Smit, Z. 2007. "Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water", **Food Technol Biotechnol**, 45, 91-95.
- Bundesverband Naturkost Naturwaren (BNN) Herstellung und Handel. 2006. "Orientation values for plasticisers (phthalates and adipates) in organic olive oil". Cologne
- Cao, X., Kong, Q., Cai, R., Zhu, K., Ye, X., Chen, J., Mo, W., Wang, J. 2014. "Solid-phase extraction based on chloromethylated polystyrene magnetic nanospheres followed by gas chromatography with mass spectrometry to determine phthalate esters in beverages", **J. Sep. Sci.**, 37, 3677-3683.
- Carrillo, L.L., Ramirez, H.R.U., Calafat, A.M., Sanchez, T.L., Portillo, G.M., Needham, L.L., Ramos, R.R., Cebrian, M.E. 2010. "Exposure to phthalates and breast cancer risk in Northern Mexico", **Environ Health Perspect**, 118, 539-544.
- Carlsen, E., Giwercman, A., Keiding, N., Skakkebaek, N.E. 1992. "Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years", **BMJ**, 305, 609-613.
- Cavaliere, B., Macchione, B., Sindona, G., Tagarelli, A. 2008. "Tandem mass spectrometry in food safety assessment: the determination of phthalates in olive oil", **Journal of Chromatography A**, 1205, 137-143.
- Cebeci, Z. "Zeytinyağı İşleme Teknolojisi". Son erişim tarihi : 15 Aralık 2014.
- Centers for Disease Control and Prevention. 2009. "National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals". <http://www.cdc.gov/exposurereport/> Son erişim tarihi : 03 Haziran 2014.
- Chen, J., Liu, H., Qiu, Z., Shu, W. 2008. "Analysis of di-n-butyl phthalate and other organic pollutants in chongqing women undergoing parturition", **Environmental Pollution**, 156, 849-853.
- Coşkun, B., Hancı, T.Ö., Kabdaşlı, I., Tünay, O. 2011. "Endokrin bozucu dimetilftalatın elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon / fenton prosesleri ile arıtımı", **İTÜ Dergisi**, 21(2), 3-12.

- Dugo, G.M., Fotia, V., Turco, V.L., Maisano, R., Potorti, A.G., Salvo, A., Bella, G.D. 2011. "Phthalate, adipate and sebecate residues by HRGC-MS in olive oils from Sicily and Molise (Italy)", **Food Control**, 22, 982-988.
- Er, B., Sarımeahmetoğlu, B. 2011. "Gıdalarda bisfenol a varlığının değeriendirilmesi", **Veteriner Hekim Derneği Dergisi**, 82(1), 69-74.
- Frederiksen, H., Skakkebaek, N.E., Andersson, A.M. 2007. "Metabolism of phthalates in humans", **Molecular Nutrition and Food Research**, 51, 899-911.
- Gray, L.E., Wilson, V.S., Stoker, T.E., et al. 2006. "Adverse effects of environmental antiandrogens and androgens on reproductive development in mammals", **International Journal of Andrology**, 29, 96-104.
- Güngör, M. 2008. "**Klinik Biyokimyaada Ölçüm Belirsizliği**", Uzmanlık Tezi, T.C. Sağlık Bakanlığı Haseki Eğitim ve Araştırma Hastanesi Biyokimya ve Klinik Biyokimya Laboratuvarı, İstanbul.
- Gündüz, T., 1999. Instrumental Analiz. Gezi Kitapevi, Ankara.
- Hao, C., Cheng, X., Xia, H., Ma, X. 2012. "The endocrine disruptor mono-(2-ethylhexyl) phthalate promotes adipocyte differentiation and induces obesity in mice". **Bioscience Reports**, 32, 619-629.
- Hatch, E.E., Nelson, J.W., Stahlhut, R.W., Webster, T.F. 2010. "Association of endocrine disruptors and obesity: perspectives from epimiological studies", **International Journal of Andrology**, 33, 324-332.
- Holadova, K., Prokupkova, G., Hajslova, J., Poustka, J. 2007. "Headspace Solid – phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oil employing solvent based matrix modification", **Analytica Chimica Acta**, 582, 24-33.
- Holmes, A.K., Koller, K.R., Kieszak, S.M., Sjodin, A., Calafat, A.M., Sacco, F.D., Varner, D.W., Lanier, A.P., Rubin, C.H. 2014. "Case-control study of breast cancer and exposure to synthetic environmental chemicals among Alaska native women", **International Journal of Circumpolar Health**, 73.
- Hsieh, T.H., Tsai, C.F., Hsu, C.Y., Kuo, P.L., Lee, J.N., Chai, C.Y., Wang, S.C., Tsai, E.M. 2012. "Phthalates induce proliferation and invasiveness of estrogen receptor-negative breast cancer through the AhR/hdAC6/c- Myc signaling pathway", **Faseb J.**, 26, 778-787.
- Kelce, W.R., Wilson, E.M. 2001. "Antiandrogenic effects of environmental endocrine disruptors. In: Metzler M (ed). "**The Handbook of Enviromental Chemistry**, Endocrine Disruptors Part 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Keresztes, S., Tatar, E., Czgeny, Z., Zaray, G., Mihucz, V.G. 2013. "Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water", **Science of the Total Environment**, 458-460, 451-458.
- Kim, I.Y., Han, S.Y., Moon, A. 2004. "Phthalates inhibit tamoxifen-induced apoptosis in MCF-7 human breast cancer cells", **Journal of Toxicology and Environmental Health**, Part A, 67, 2025-2035.
- Krassas, G.E., Kelestimur, F., Micic, D., Tzotzas, T., Konstandinidis, T., Bougoulia, M. 2003. "Self-reported prevalence of obesity among 20.329 adults from large territories of Greece, Serbia and Turkey", **Hormones**, 2(1), 49-54.
- Lee, M.M. 2007. "Endocrine disrupters", **A Current Review of Pediatric Endocrinology**, 109-18.
- Lerapetritis, J., Liouupis, A., Lampi, E. 2014. "Determination of phthalates into vegetable oils by isotopic dilution gas chromatography mass spectrometry", **Food Anal. Methods**, 7, 1451-1457

- Lind, P.M., Roos, V., Rönn, M., Johansson, L., Ahlström, H., Kullberg, J., Lind, L. 2012. "Serum concentrations of phthalate metabolites are related to abdominal fat distribution two years later in elderly women", **Environmental Health**, 2, 11-21.
- Main, K.M., Mortensen, G.K., Kaleva, M.M., Boisen, K.A., Damgaard, I.N., Chellakooty, M., Schmidt, I.M., Suomi, A.M., Virtanen, H.E., Petersen, J.H., Anderson, A.M., Toppari, J., Skakkebaek, N.E. 2006. "Human breast milk contamination with phthalates and alterations of endogenous reproductive hormones in infants three months of age", **Environmental Health Perspectives**, 114(2), 270-276.
- Massart, F., Parrino, R., Seppia, P., Federico, G., Saggese, G. 2006. "How do environmental estrogen disruptors induce precocious puberty?", **Minerva Pediatrica**, 58, 247-254.
- Metzler, M., Pfeiffer, E. 2001. "Chemistry of natural and anthropogenic endocrine active compounds. In: Metzler M (ed)." **The Handbook of Environmental Chemistry**, Endocrine Disruptors Part 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Montuori, P., Jover, E., Morgantini, M., Bayona, J.M., Triassi, M. 2008. "Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles", **Food Additives and Contaminants**, 25(4), 511-518.
- Nanni, N., Fiselier, K., Grob, K., Pasquale, M.D., Fabrizi, L., Aureli, P., Coni, E. 2011. "Contamination of vegetable oils marketed in Italy by phthalic acid esters", **Food Control**, 22, 209-214.
- Nazarudin, İ., Rozita, O., Azmui, A., Norashikin, S. Basımda. "Determination of phthalate plasticisers in palm oil using online solid phase extraction-liquid chromatography (SPE- LC)", **Journal of Chemistry**.
- Ormancı, F.S.B. 2007. "Süt ürünlerinin ambalajlanmasında PVC malzemenin kullanımı ve migrasyon", **Gıda**, 32(4), 187-193.
- OrhunBilge N., 1996. "Uygulamalı Regresyon ve Korelasyon Analizi", İstanbul Üniversitesi İşletme Fakültesi, İstanbul, 267-276.
- Ostrovský, I., Čabala, R., Kubinec, R., Górová, R., Blaško, J., Kubincová, J., Řimnáčová, L., Lorenz, W. 2011. "Determination of phthalate sum in fatty food by gas chromatography", **Food Chemistry**, 124, 392-395.
- Pan, G., Hanaoka, T., Yoshimura, M., Zhang, S., Wang, P., Tsukino, H., Inoue, K., Nakazawa, H., Tsugane, S., Takahashi, K. 2006. "Decreased serum free testosterone in workers exposed to high levels of di-n-butyl phthalate and di-2-ethylhexyl phthalate: A cross sectional study in China", **Environmental Health Perspectives**, 114(11), 1643-1648.
- Petersen, J.H., Naamansen, E.T., Nielsen, P.A. 1995. "PVC cling film in contact with cheese: Health related to global migration and specific migration of DEHA", **Food Additives and Contaminants**, 2, 245-253.
- Sakhi, A.K., Lillegaard, I.T.L., Voorspoels, S., Carlsen, M.H., Loken, E.B., Brantsaeter, A.L., Haugen, M., Meltzer, H.M., Thomsen, C. 2014. "Concentrations of phthalates and bisphenol A in Norwegian foods and beverages and estimated dietary exposure in adults", **Environment International**, 73, 259-269.
- Sannino, A. 2010. "Development of a gas chromatographic / mass spectrometric method for determination of phthalates in oily foods", **Journal of AOAC International**, 93(1), 315-322.

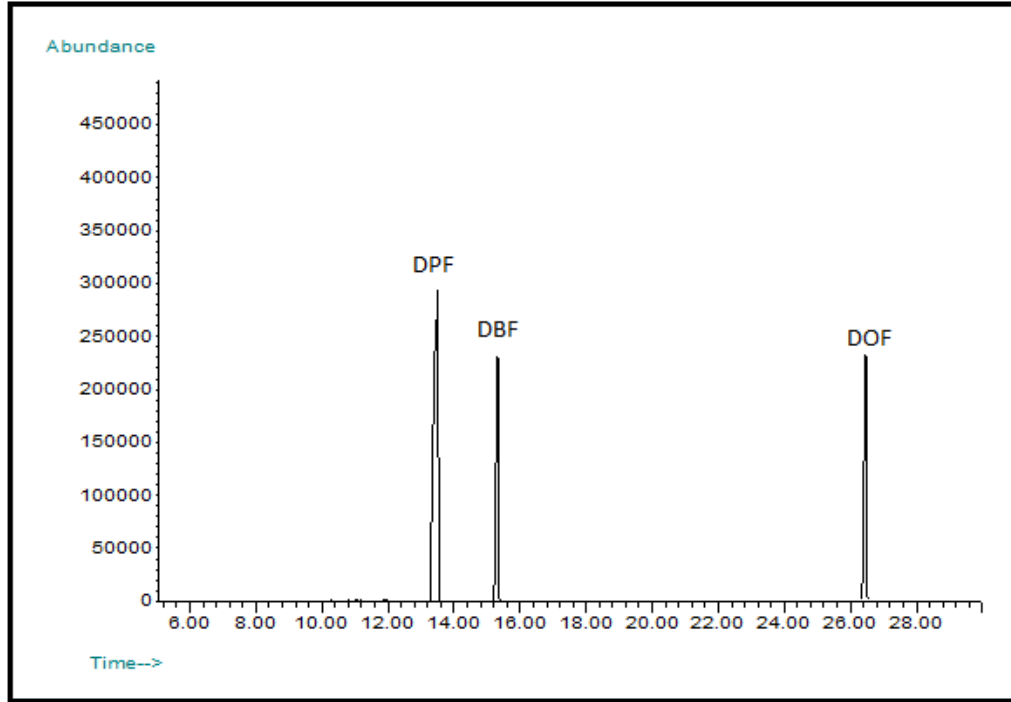
- Solomon, G. M., Schettler T. 2000. "Environment and health. 6. Endocrine disruption and potential human health implications", **CMAJ Canadian Medical Association Journal**, 1116, 1467-1474.
- Stahlhut, R.W., Wijngaarden, E., Dye T.D., Cook, S., Swan, S.H. 2007. "Concentrations of urinary phthalate metabolites are associated with increased waist circumference and insulin resistance in adult US males", **Environmental Health Perspectives**, 115(6), 876-882.
- Sungur, Ş., Gökçe, C., Üstün, İ., Yılmaz, N. 2012. "Plastik ambalajlardan sıvı gıdalara geçen ftalatların belirlenmesi, obezite ve derecesi ile ilişkisinin incelenmesi", 111S307, **TÜBİTAK Hızlı Destek Projesi**.
- Şenoğlu, B. 2003. "Regresyon analizi", Osman Gazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Taşan, M., Geçgel, Ü. 2007. "Bitkisel karışım sıvı yağların yağ asidi bileşimlerinin incelemesi", **Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi**, 4(1), 1-6.
- Teitelbaum, S.L., Mervish, N., Moshier, E.L., Vangeepuram, N., Galvez, M.P., Calafat A.M., Silva, M.J., Brenner, B.L., Wolff, M.S. 2012. "Associations between phthalate metabolite urinary concentrations and body size measures in New York City children". **Environmental Research**, 112, 186-193.
- Uğur, A.E. 2012. "Türkiye’de yağlı tohum bitkileri üretimi ve bitkisel yağ sanayi", **I. Bitkisel Yağ Kongresi**.
- Üçüncü, M. 2000. "Gıdaların Ambalajlanması". İzmir : **Ege Üniversitesi Basımevi**.
- Vaughn, B.C. 2009. "Bisphenol A and phthalates: uses, health effects and environmental risks". New York: **Nova Science Publishers, Inc.**
- Wegelin, M., Canonica, S., Alder, A.C., Marazuela, D., Suter, M.J.F., Bucheli, T.D., Haefliger, O.P., Zenobi, R., Guigan, M.K.G., Kelly, M.T., İbrahim, P., Larroque, M. 2001. "Does sunlight change the material and content of polyethylene terephthalate (PET) bottles?", **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, 50, 125-133.
- Wu, P., Yang, D., Zhang, L., Shen, X., Pan, X., Wang, L., Zhang, J., Tan, Y., Feng, L., Ying, Y. 2012. "Simultaneous determination of 17 phthalate esters in edible vegetable oils by GC-MS with Silica/PSA-mixed solid-phase extraction", **J. Sep. Sci.** , 35, 2932-2939.
- Wu, P.-G., Pan, X.-D., Ma, B.-J., Wang, L.-Y., Zhang, J. 2014. "Determination of phthalate esters in non-alcoholic beverages by GC-MS and optimization of the extraction conditions", **Eur. Food Res. Technol.** , 238, 607-612.
- Yeşilkaya, E., 2008. "Endokrin bozucular", **Güncel Pediatri**, 6, 76-82.
- Yılmaz, P.K., Ertaş, A., Kolak, U. 2014. "Simultaneous determination of seven phthalic acid esters in beverages using ultrasound and vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography", **J. Sep. Sci.** , 37, 2111-2117.

ÖZGEÇMİŞ

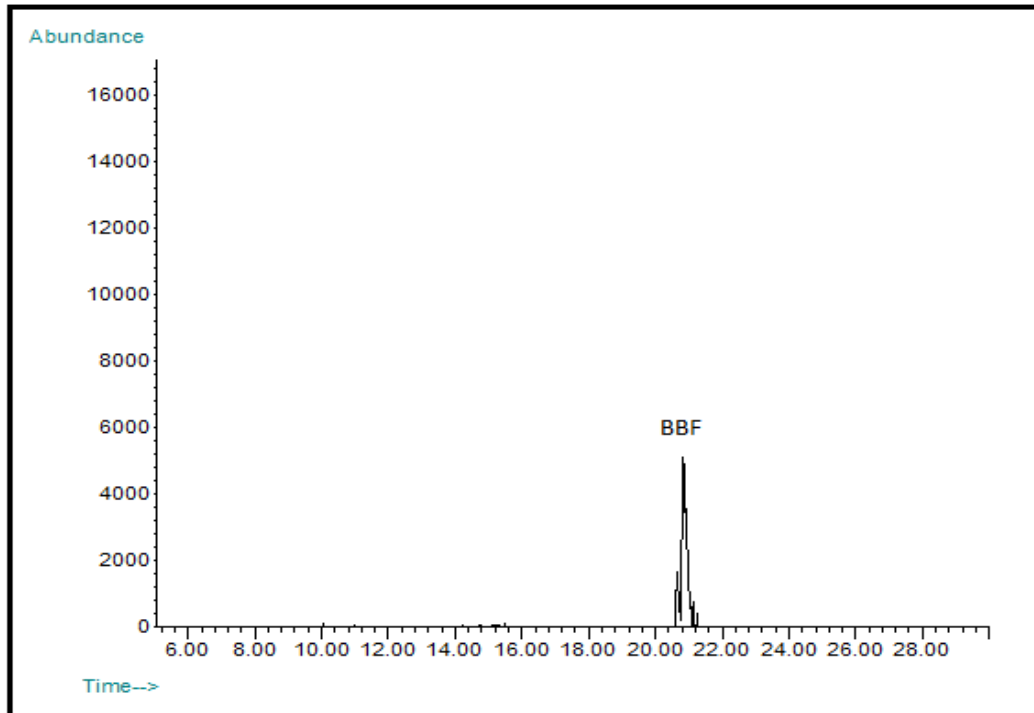
Yazar, 1981 yılında Hatay'ın Kırıkhan ilçesinde doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Liseyi Kırıkhan'da tamamladı. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2001 yılında kazandı. Üniversiteden 2005 yılında Kimyager ünvanıyla mezun oldu. Aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 2008 yılı Şubat ayında Yüksek Kimyager ünvanıyla mezun oldu. 2011 yılı Eylül ayında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora başladı. 2015 yılı Mart ayında doktora eğitimini Doktor ünvanıyla tamamladı.



EK 1

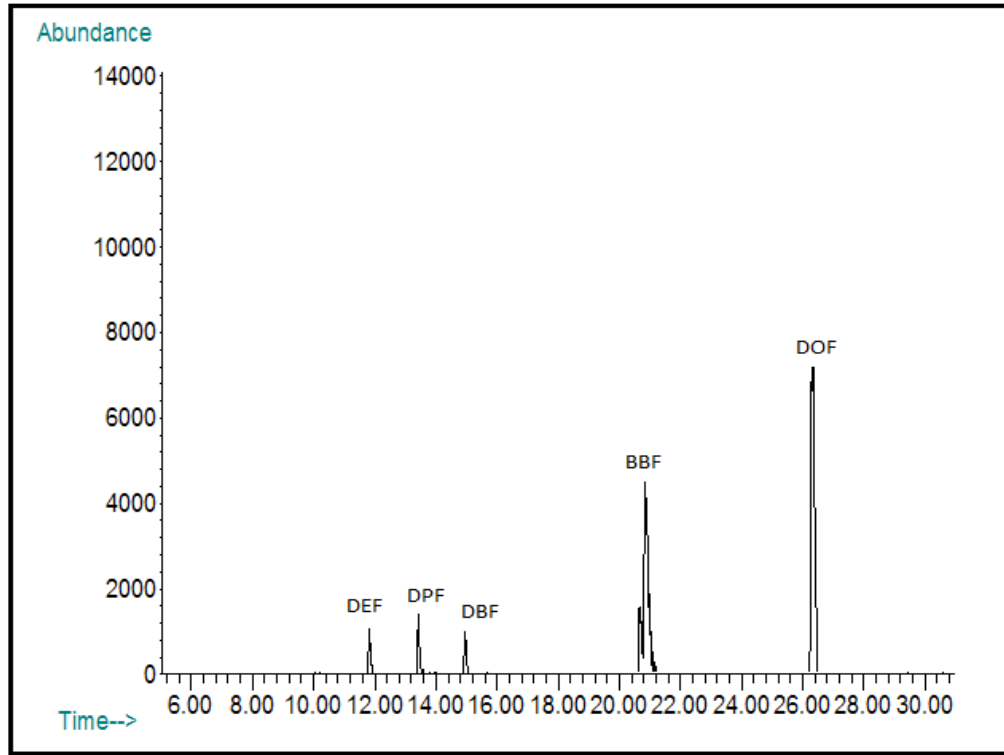


Teneke Riviera Zeytinyağı

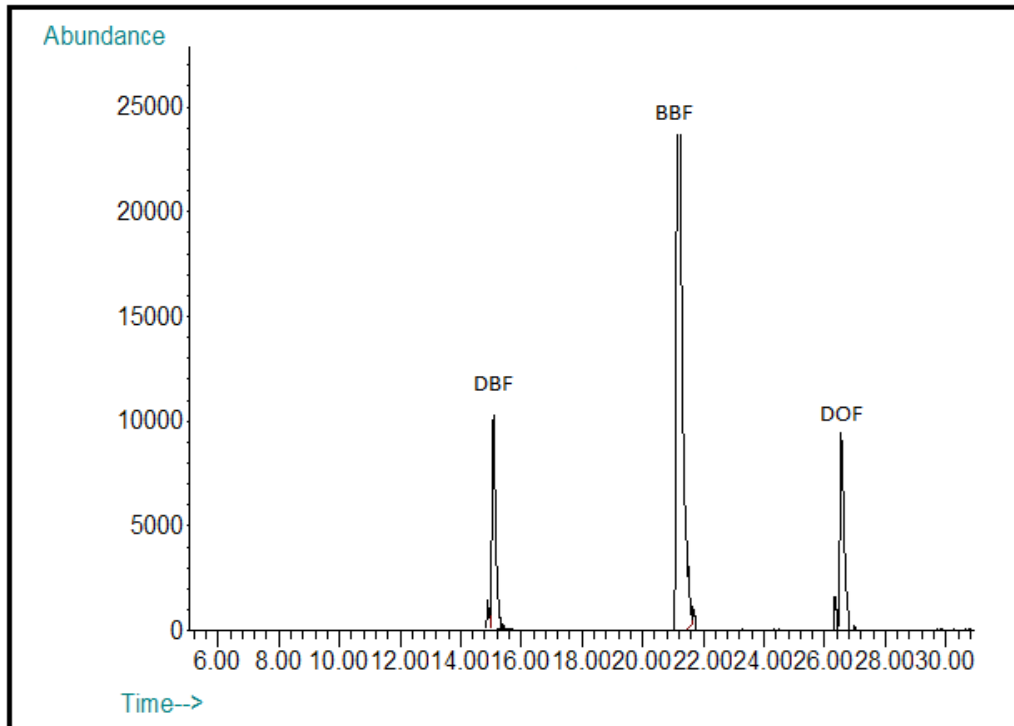


Teneke Sızma Zeytinyağı

EK 2

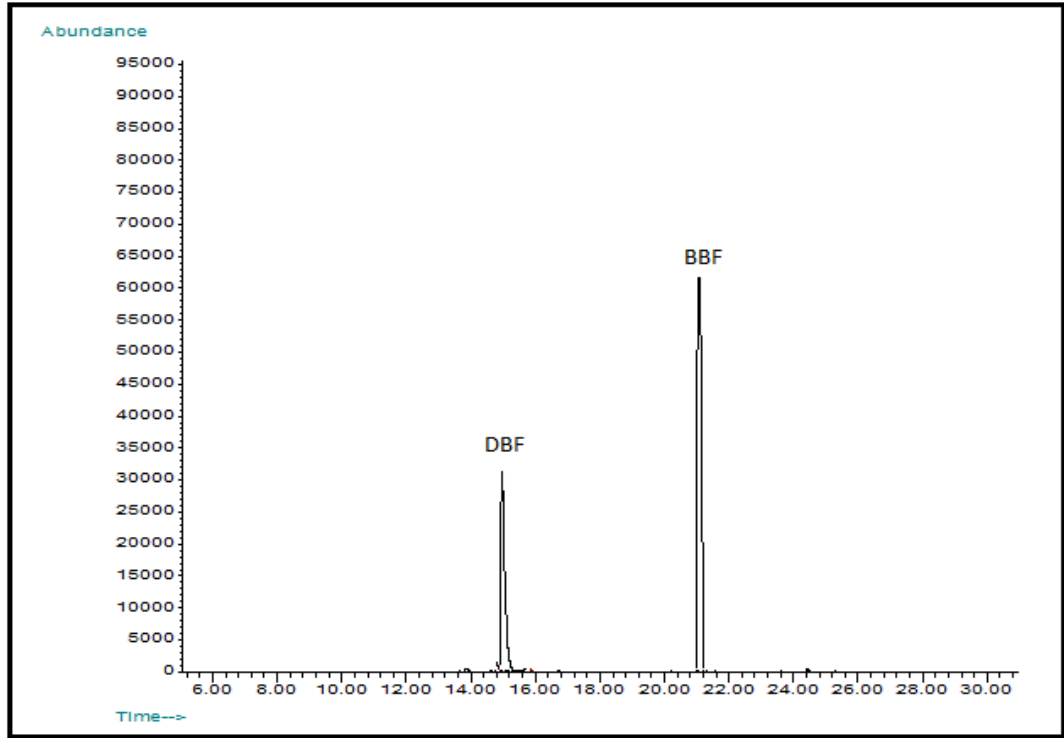


Teneke Ayçiçek Yağı

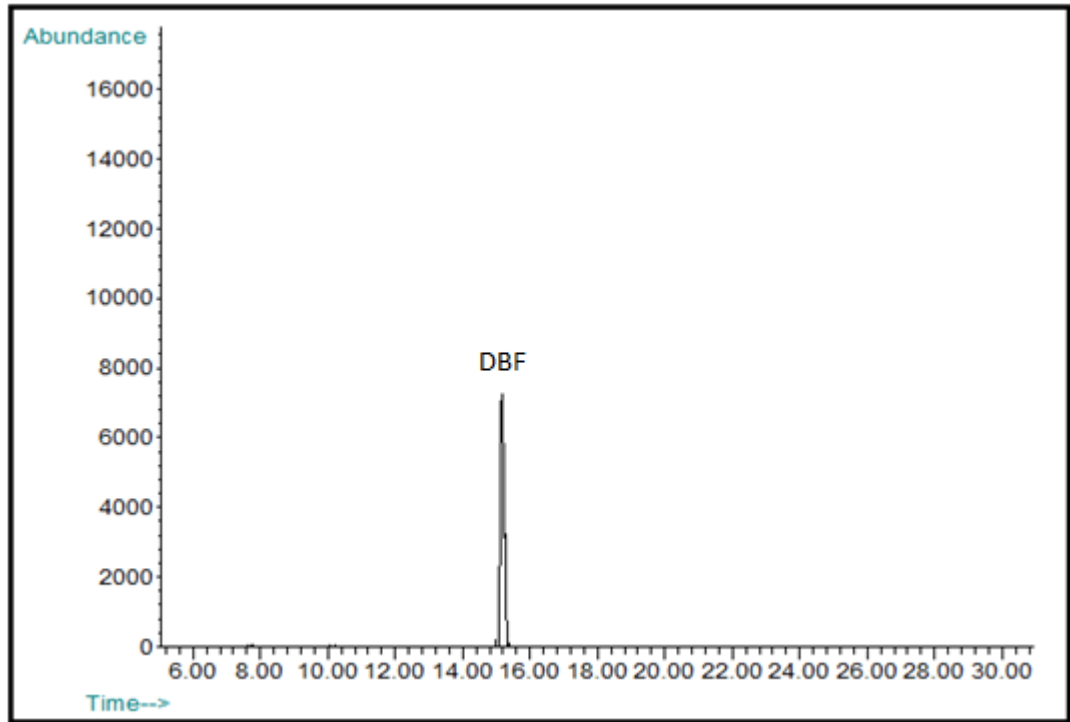


Teneke Mısır Yağı

EK 3

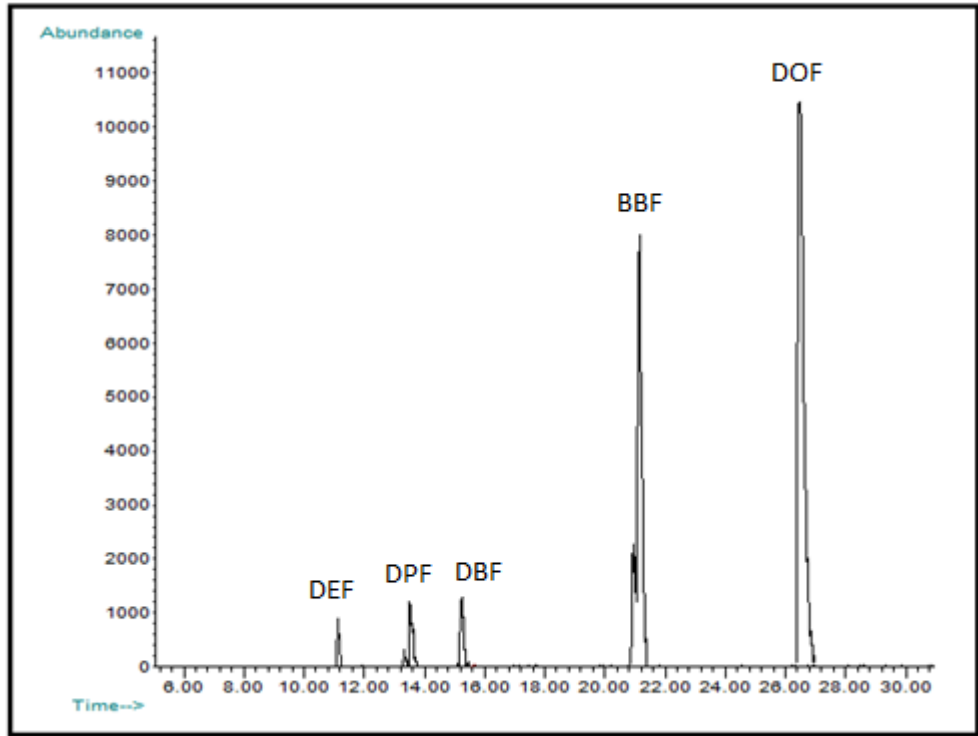


Teneke Fındık Yağı

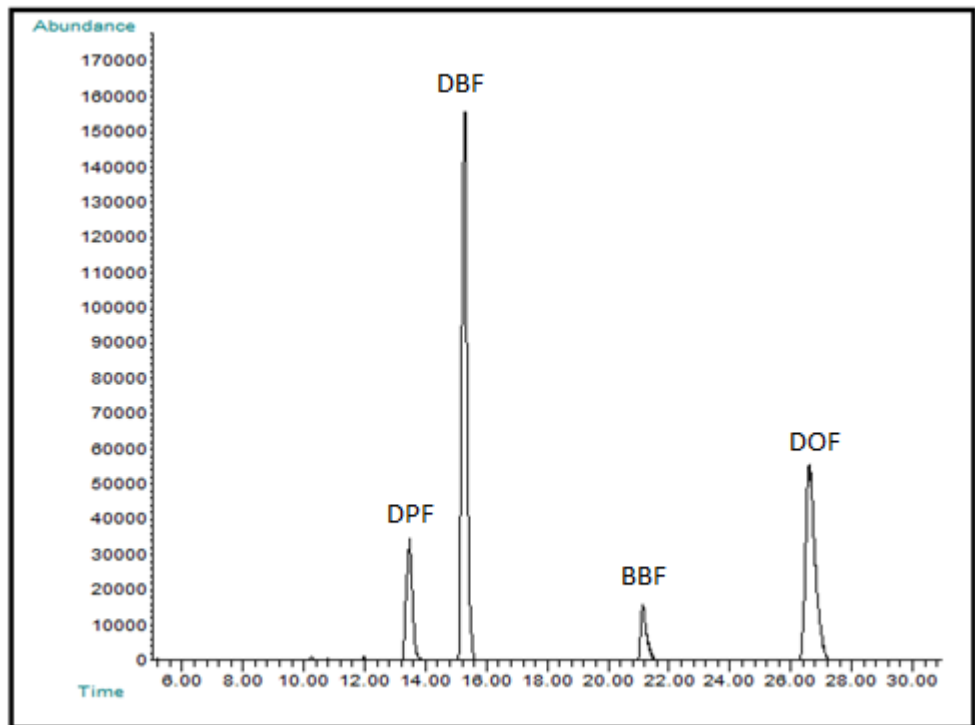


Teneke Kanola Yağı

EK 4

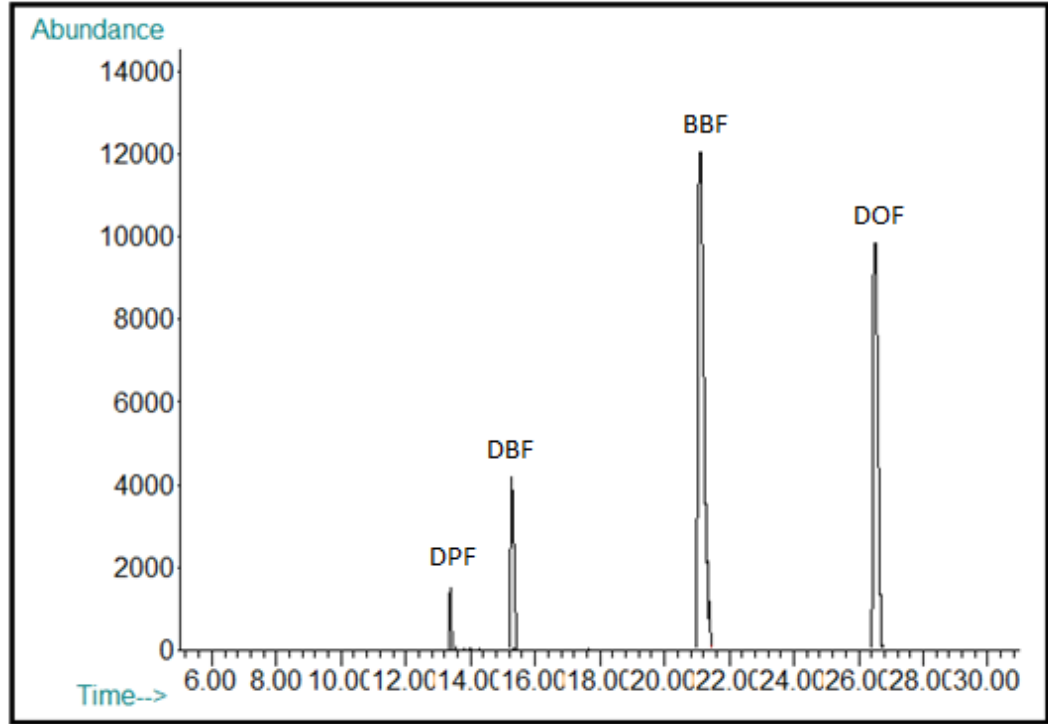


Plastik Riviera Zeytinyağı

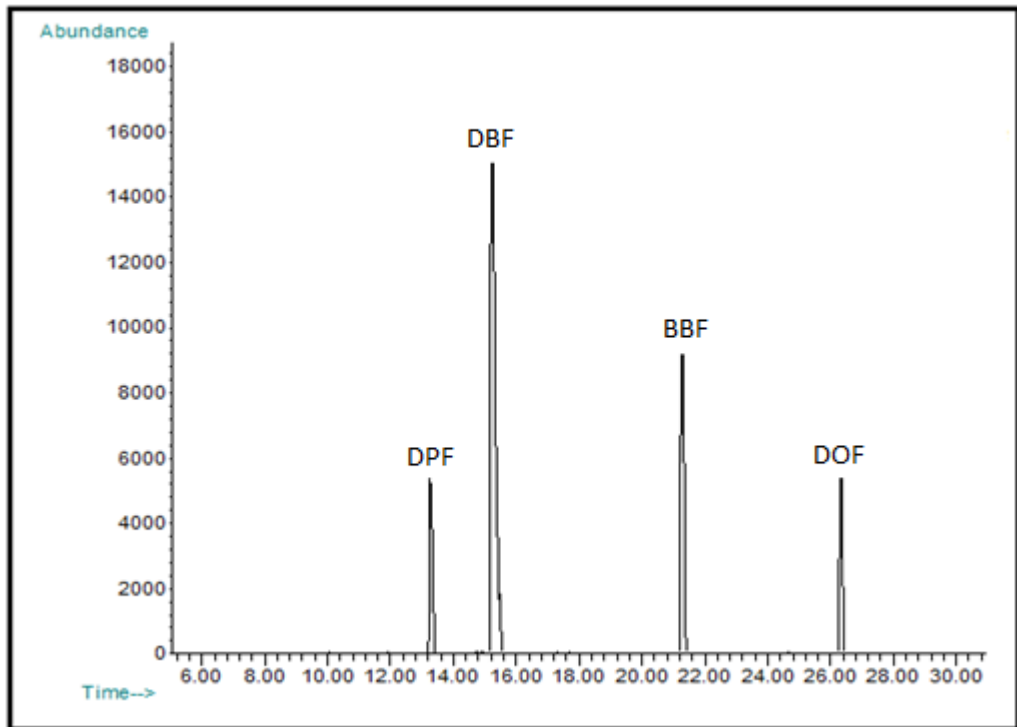


Plastik Sızma Zeytinyağı

EK 5

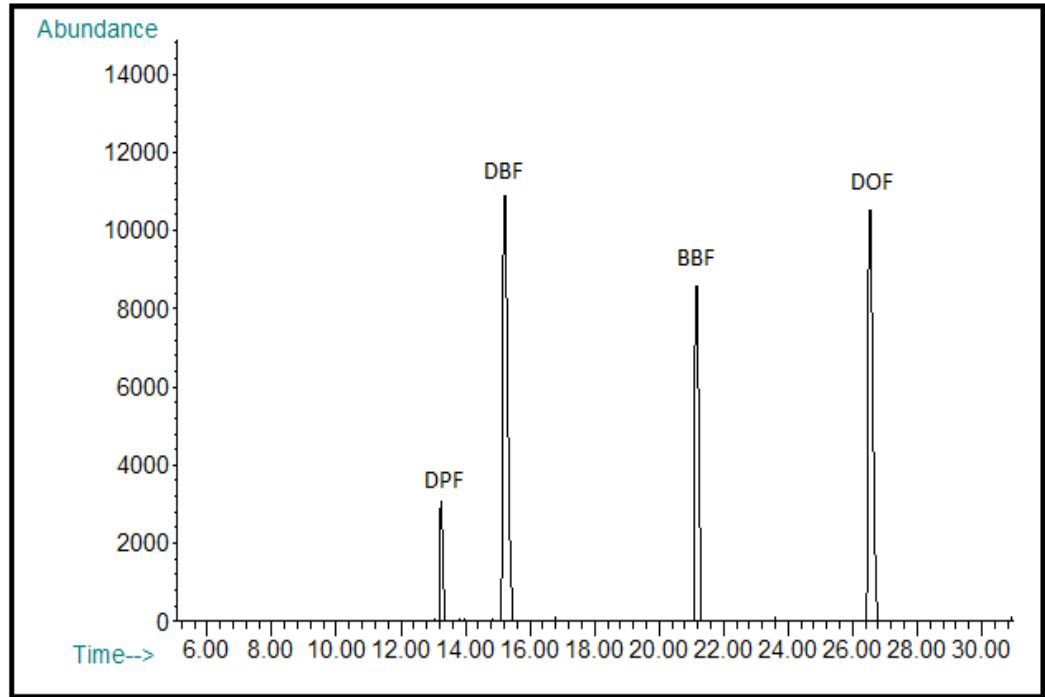


Plastik Ayçiçek Yağı

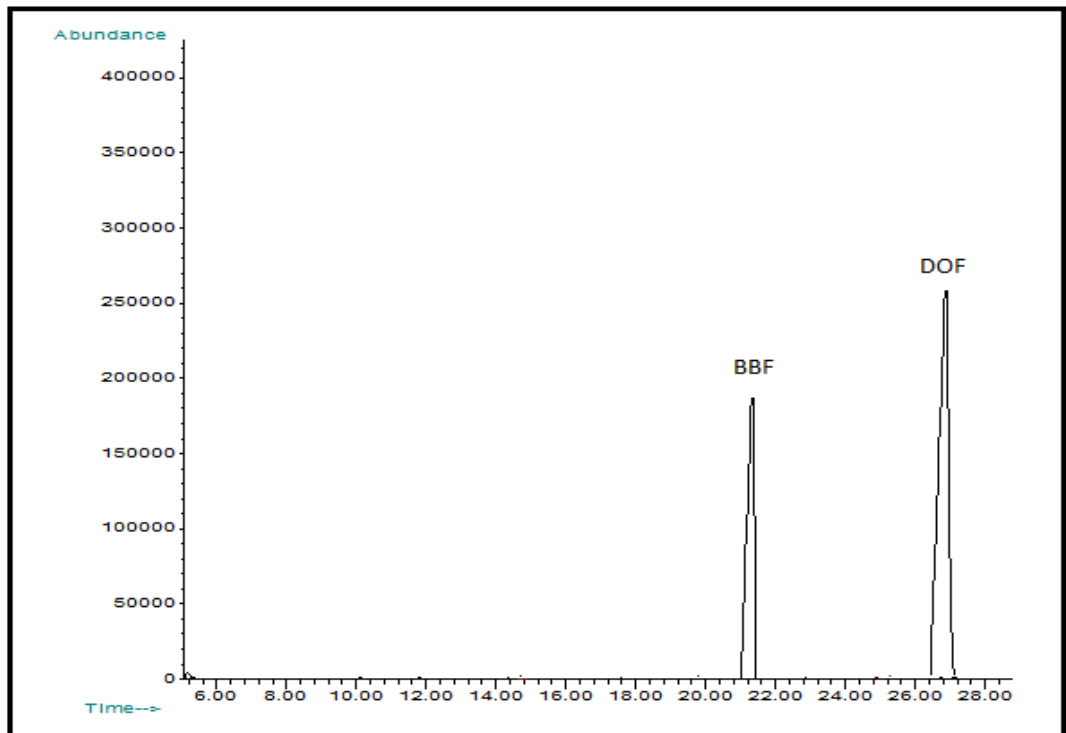


Plastik Mısır Yağı

EK 6

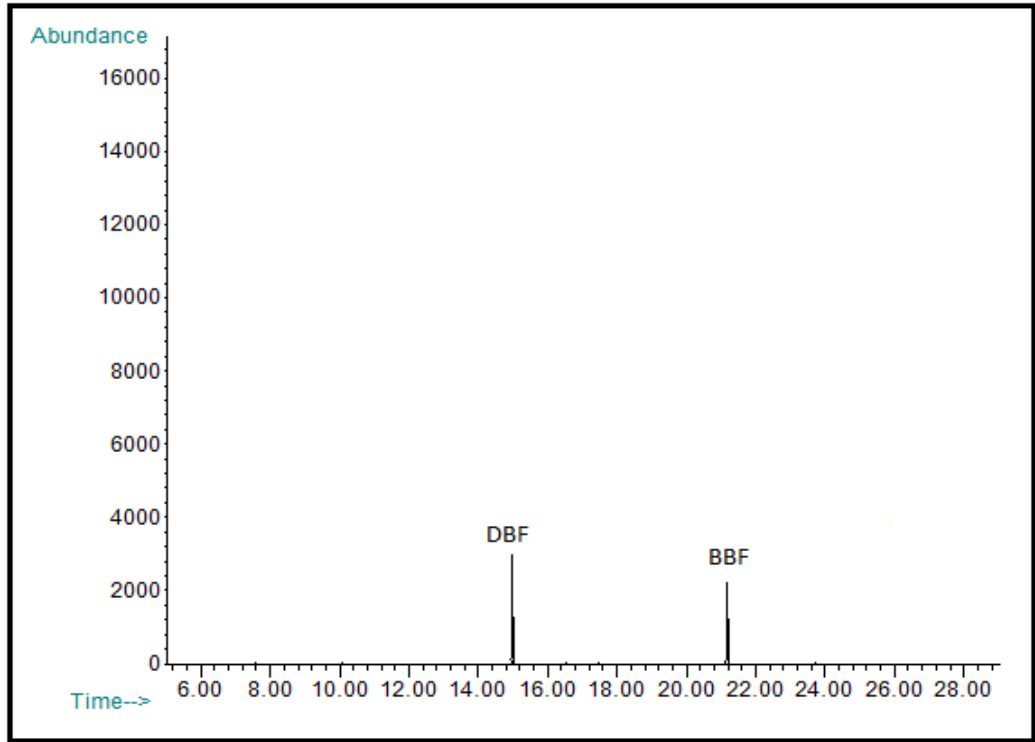


Plastik Fındık Yağı

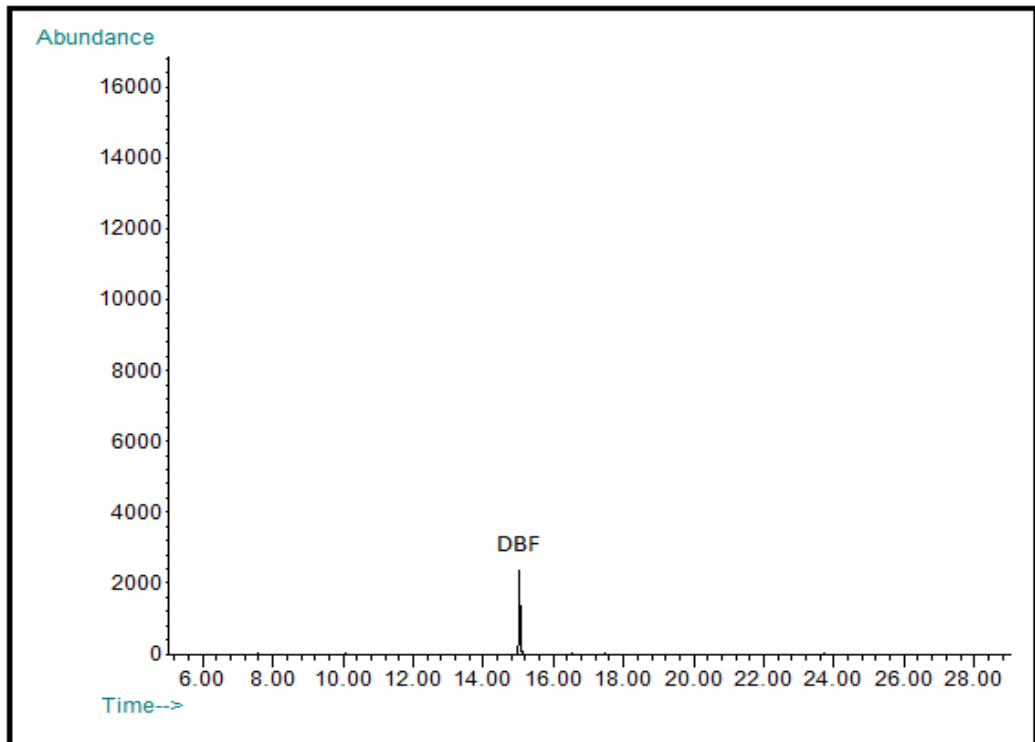


Plastik Kanola Yağı

EK 7



Cam Riviera Zeytinyağı



Cam Sızma Zeytinyağı