



**SERAMİK KAPLARDAN GEÇİŞ YAPAN KURŞUN VE
KADMİNYUMUN SAPTANMASI**

Rüya BULUT



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERAMİK KAPLARDAN GEÇİŞ YAPAN KURŞUN VE KADMİNYUMUN
SAPTANMASI**

Rüya BULUT

0000-0001-9626-1798

Dr. Öğr. Üyesi Perihan YOLCI ÖMEROĞLU

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2020
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Rüya BULUT tarafından hazırlanan "SERAMİK KAPLARDAN GEÇİŞ YAPAN KURŞUN ve KADMİNYUMUN SAPTANMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Perihan YOLCI ÖMERĞLU

Başkan : Doç.Dr.Arzu AKPINAR BAYİZİT
0000-0003-1898-1153
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Ziraat Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Perihan YOLCI ÖMEROĞLU
0000-0001-8254-3401
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Ziraat Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr.Öğretim Üyesi Oya Irmak CEBECİ
0000-0003-2225-7993
Yalova Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.././....

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

06/04/2020



Rüya BULUT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SERAMİK KAPLARDAN GEÇİŞ YAPAN KURŞUN ve KADMİNYUMUN ŞAPTANMASI

Rüya BULUT

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Perihan YOLCI ÖMEROĞLU

Bu çalışmanın amacını; (i) geleneksel seramik pişirme kaplarından gıda benzerine geçiş yapabilecek kurşun ve kadmiyum miktarlarının saptanması, (ii) seramik malzemelerden geçen kurşun ve kadmiyum analizine ait numune alma belirsizliğinin hesaplanması, (iii) seramik malzemelerin tekrarlı kullanımını kapsayan durumlar için analiz koşullarının belirlenmesi ve (iv) yasal limitlerin azaltılması durumunda var olan analiz kapasitesinin değerlendirilmesi oluşturmaktadır. Çalışma kapsamında kullanılan seramik malzemeler Bursa’da bulunan satış noktalarından temin edilmiştir. Geleneksel seramik çömlükler 13 farklı mağazadan ve Çin menşeli kahvaltılık kâseler (mavi, beyaz ve pembe) ise 1 mağazadan (n=6, toplam 96 adet numune) alınmıştır. Seramik kaplar, %4’lük asetik asit ile doldurulup mevzuatta belirtilen migrasyon koşullarına tabi tutulmuştur ve asetik aside geçen kurşun ve kadmiyumun miktarı ICP-MS cihazı ile saptanmıştır. Türk Gıda Kodeksi Seramik Malzemeler Yönetmeliği’nde doldurulabilen malzemelerden geçiş yapabilecek kurşun ve kadmiyum limitleri, sırasıyla 4 mg/L ve 0,3 mg/L olarak belirtilmiştir. Çalışma sırasında kullanılan analiz metodun tespit sınırının her iki metal için 0,02 µg/L’nin altında olduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, Bursa’da satışa sunulan geleneksel çömlüklerden geçiş yapan kurşun ve kadmiyum miktarının mevzuatta yer alan limitlerin çok altında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Çin menşeli kahvaltılık kâselerden geçiş yapan kurşun ve kadmiyum miktarı ise tespit edilememiştir. İncelenen numunelerin iyi üretim tekniklerine uygun olarak üretildiği ve sırlarının uygun sıcaklıkta oluşturulduğu sonucuna varılmıştır. Numune alma belirsizliği %112,2 olarak tahminlenmiştir ve bu sonuca aynı lottan alınan kaplar arasındaki heterojenliğin katkıda bulunulduğu düşünülmüştür. Bu çalışma kapsamında yapılan tekarlı migrasyon denemelerinde migrasyonun ilkinde göre artış gösterdiği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Seramik malzemeler, kurşun, kadmiyum, migrasyon
2020, viii + 79 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

MIGRATION OF LEAD AND CADMIUM FROM SERAMIC KITCHENWARE

Rüya BULUT

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Dr. Perihan YOLCI ÖMEROĞLU

The aims of this study are (i) to determine the amount of lead and cadmium that can migrate from traditional ceramic kitchenware to food-simulant, (ii) to estimate the sampling uncertainty of the analytical method used (iii) to investigate the analysis conditions for cases involving repeated use of ceramic materials, and (iv) to evaluate the existing analysis capacity in case of decreasing legal limits for lead and cadmium. Ceramic materials used in the study were obtained from the sales points in Bursa. Traditional ceramic pots were sampled from 13 different stores and bowls exported from China (blue, white and pink) were taken from 1 store (n = 6, 96 samples in total). Ceramic articles were filled with 4% acetic acid and subjected to the migration conditions specified in the legislation, and the amount of lead and cadmium that migrated into acetic acid was determined with the ICP-MS. In the Turkish Food Codex Ceramic Materials Regulation, the limits of lead and cadmium migrated from ceramic materials that can be filled are specified as 4 mg/L and 0,3 mg /L, respectively. As a result of the study, it was determined that the amount of lead and cadmium that migrated from the traditional ceramic pots sampled from Bursa were far below the limits in the legislation. In addition, the lead and cadmium migrated from the Chinese breakfast bowls in to the simulant was not detected. Sampling uncertainty was estimated as 112,2% and this result was thought to be caused by heterogeneity between the materials sampled from the same lot. It was demonstrated that the amount of the metals migrated into food simulant increased in successive migration compared to the first one, that would lead to include the definition of successive migration conditions for repeated use in to the legislation.

Keywords: Ceramic material, migration, heavy metals
2020, viii+ 79 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansa başladığım süreç boyunca ders aşamasında ve gerekse tez sürecinde bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, destek ve ilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen, atanmam sonrası süreçte her zaman bana yardımcı olan danışman hocam Sn. Dr. Öğr. Üyesi Perihan YOLCI ÖMEROĞLU'na, Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı Sn. Prof. Dr. Ö. Utku ÇOPUR'a ve değerli hocam Sn. Doç. Dr. Arzu AKPINAR BAYİZİT'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan destek ve sevgilerini benden esirgemeyen babam Ali BULUT, annem Canan BULUT ve kardeşim Yağız Arda BULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazım sürecinde yanımda olup benden engin bilgilerini esirgemeyen meslektaşlarımm Gıda Yük. Müh. Büşra ACOĞLU'na, Damla ZORBAZ'a ve nişanlım Alperen ÇELİKSÜMER'e teşekkürlerimi sunarım.

Rüya BULUT
06/04/2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Seramik.....	4
2.2. Migrasyon.....	9
2.3. Toksikoloji.....	13
2.3.1 Ağır metal.....	13
2.3.2 Kurşun ve kadmiyumun gıdaya bulaşma yolları.....	13
2.3.3 Kurşun ve kadmiyumun vücutta emilimi.....	15
2.3.4 Kurşun ve kadmiyumun toksikolojik etkileri.....	15
2.4. Yasal Mevzuat.....	18
2.5. Seramik Malzemelerden Geçiş Yapan Ağır Metal Migrasyonuna Etki Eden Faktörler.....	22
2.6. ICP-MS (İndüktif olarak eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi).....	26
2.7. Numune Alma Belirsizliği.....	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1. Numuneler.....	30
3.2. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	32
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	32
3.4. Analiz.....	33
3.5. Analiz Metodunun Güvenirliği.....	35
3.6. Numune Alma Belirsizliğinin Tahminlenmesi.....	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1. Analiz Metodunun Güvenirliği ve Kapasitesi.....	37
4.2. Seramik Malzemelerden Geçiş Yapan Kurşun ve Kadmiyumun Saptanması.....	45
4.2. Tekrarlı Analiz.....	51
4.3. Numune Alma Belirsizliğinin Hesaplanması.....	54
5. SONUÇ.....	59
KAYNAKLAR.....	62
EKLER.....	72
EK 1. Numunelerdeki Pb ve Cd ortalama bağıl aralık hesabı.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	79

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
µg	Mikrogram
mg	Miligram
Kg	Kilogram
SiO ₂	Silisyum Dioksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
Na	Sodyum
K	Potasyum
Ca	Kalsiyum
CaO	Kalsiyum Oksit
Mg	Magnezyum
O	Oksijen
B ₂ O ₃	Bor Oksit
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cd	Kadmiyum
Pb	Kurşun
PbO	Kurşun Oksit
Se	Selenyum
S	Kükürt
Cu	Bakır
Sb	Antimon
Ti	Titanyum
Mn	Mangan
Ba	Baryum
As	Arsenik
Ni	Nikel
Sr	Stronsiyum
Zr	Zirkonyum
Li	Lityum

Kısaltmalar	Açıklama
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
JECFA	Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi
JRC	Ortak Araştırma Merkezi
PTWI	Geçici Maksimum Tolere Edilebilir Haftalık Alımı
TDI	Tolere Edilebilen Günlük Alım
RASFF	Gıda ve Yem İçin Hızlı Uyarı Sistemi
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EU	Avrupa Birliği
ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

GFAAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AB	Avrupa Birliği
IARC	Ulusular Arası Kanser Araştırma Ajansı
ISO	International Organization for Standardization
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskopu
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
FAAS	Dev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
XRF	X- Işını Floresan Spektrometresi
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluđu
PIXES	Partikül İndüklü X-ışını Emisyon Spektrometresi
Sd	Standart Sapma
LOD	Tespit Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Seramik malzemelerin üretim aşaması	7
Şekil 2.2. Migrasyonun şekillerle ifade edilmesi	10
Şekil 3.1. Seramik kaseler	31
Şekil 3.2. ICP-MS cihazı	34
Şekil 3.3. Paralel numune alma yöntemi-EURACHEM Rehberi	36
Şekil 4.1. Kurşunun kalibrasyon eğrisi	37
Şekil 4.2. Kadmiyum kalibrasyon eğrisi	37
Şekil 4.3. Kurşunun sapma aralığı	38
Şekil 4.4. Kadmiyumun sapma aralığı	38
Şekil 4.5. Metodun doğruluğu	40
Şekil 4.6. Pb'nin geri kazanımına ait kalite kontrol grafiği	43
Şekil 4.7. Cd'nin geri kazanımına ait kalite kontrol grafiği	44
Şekil 4.8. Farklı satış noktalarından alınan geleneksel seramik çömlüklerden geçiş yapan kurşun miktarının karşılaştırılması	46
Şekil 4.9. Farklı satış noktalarından alınan geleneksel seramik çömlüklerden geçiş yapan kadmiyum miktarının karşılaştırılması	47
Şekil 4.10. Migrasyon analizindeki temel aşamalar	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Seramik Malzemeler Tebliği (2012/30) ve diğer ülkelerin kullandığı yönetmelikler	21
Çizelge 3.1. Geleneksel seramik çömleklere ait bilgiler	30
Çizelge 3.2. Çin menşeli seramik kahvaltılık tabaklar.....	31
Çizelge 3.3. Pb ve Cd standart çözelti hazırlanması	32
Çizelge 3.4. Element ve kütlelerini içeren çizelge	34
Çizelge 3.5. ICP-MS programı (Tune Mode: Helyum)	34
Çizelge 4.1. Metodun doğruluğu.....	39
Çizelge 4.2. Metodun Tespit ve Tayin Sınırı	41
Çizelge 4.3. Çin menşeli renkli kahvaltılık kaseler (Kurşun LOD: 0.02 µg/L, Kadmiyum: LOD: 0.01 µg/.).....	50
Çizelge 4.5. Kurşunun tekrarlı kullanımına ait sonuçlar (LOD: 0.02 µg/L).....	53
Çizelge 4.6. Kadmiyumun tekrarlı kullanıma ait sonuçları (LOD: 0.01 µg/.).....	53
Çizelge 4.7. Seramik çömleklerden geçiş yapan kurşun derişimi (LOD: 0.02 µg/L).....	55
Çizelge 4.8. Seramik çömleklerden geçiş yapan kadmiyum derişimi (LOD: 0.01 µg/). 55	

1. GİRİŞ

Tarlardan sofraya gıda güvenliğinin bir bütün yaklaşımla sağlanabilmesi için, gıdaların üretim ve tüketim aşamasında temas ettikleri malzemelerin güvenirliliğinin sağlanması önemlidir. Bu malzemelerden gıdalara geçiş yapabilecek olası kimyasal maddelerin belirlenmesi, bunların tükettiğimiz gıdaların kalitesi ve güvenliği üzerine etkisinin ortaya konulması ve bu geçiş yapan kimyasal maddelerle ilgili sağlık risklerinin tanımlanması tüketici sağlığının ve haklarının korunması açısından zorunludur.

Seramik, insanlık tarihindeki en dönüştürücü ve kalıcı teknolojilerden biridir. İnsanların hammaddeyi seçip hazırladıkları, kalıplarını oluşturdukları ve ateşleme işlemini gerçekleştirdikleri, temel teknolojiyi değiştirdikleri yıllar içinde çok şey değişmiştir. Ateşleme işlemi yaklaşık 20 000 yıl önce en erken seramik üretimine uygulanan aynı teknolojidir (Lavi ve Tu 2017). İlk çağlardan beri insanlar yaşadıkları yerlerde, mutfak ve süs eşyalarında, sağlık gereçlerinde ve çeşitli ürünlerde doğal taş ve seramik kaplama malzemelerini tercih etmektedirler (Sel 2006). Seramik çömlekler geleneksel olarak Türkiye, Akdeniz ve Orta Doğu bölgelerinde yiyeceklerin pişirilmesi ve depolanması için kullanılan malzemelerdir (Çiftçi ve Henden 2016). Endüstriyel anlamda seramik üretimine 1950'li yıllarda başlayan Türk seramik sektörü, 1990'lı yılların başından itibaren hızla büyüyen ve gelişen bir konuma gelmiş, dünyada Çin, Brezilya, Meksika gibi ülkeler ile birlikte en büyük üretici ülkeler arasında yerini almıştır (Anonim 2015).

Dünyada ve ülkemizde seramik sofr ürünleri yerine seramik ürünlerin bir türeği olan porselen sofr malzemeleri tercih edilmektedir. Seramik malzemelerin yerine porselen malzemelerin tercih edilmesinin en önemli nedeni; seramik malzemelerin su geçirgenliklerinin olması, çatlama yapması, kararması gibi özellikler sıralanabilmektedir. Bütün bunların etkisiyle seramik malzemeler, daha çok süs eşyalarında tercih edilmekte olup gelişmemiş ülkelerde hala geleneksel seramik sofr malzemeleri sıklıkla kullanılabilir. Tüketicilerin gelir seviyesinin artması sonucunda, dünya porselen ürünlerinin tüketimi yıllık bazda ortalama %5 olarak büyüdüğü belirtilmektedir (Anonim 2015).

Züccacıyeciler derneğinin yayınladığı raporda, Türkiye’de 2016 yılında sektörde en fazla ithalatı gerçekleştirilen ürünler arasında yer alan porselen/seramik sofr ve mutfak eşyalarının payının %11 olduğu belirtilmiştir. Ülkemizin, porselen-çini-seramik sofr ve mutfak eşya ihracatı 2016 yılında kg olarak son 10 yılda %70, değer olarak da %84 oranında artarak 91 milyon dolar olarak gerçekleştirilmiştir. Bu ürünlerin ithalatı ise 2016 yılında değer olarak %21 oranında artarak 151,2 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. Son 10 yılda porselen-çini-seramik sofr ve mutfak eşyaları ihracat birim fiyatının %8, ithalat birim fiyatının ise %39 arttığı belirtilmiştir. 2016 yılına ait rapor incelendiğinde ihracatın %50’den fazlasının Avrupa Birliği (AB) ülkelerine, %5 oranında ihracatın ise Amerika Birleşik Devletine (ABD) yapıldığı görülmektedir. Sektör dış ticareti ülkeler bazında incelendiğinde; porselen/çini sofr ve mutfak eşyaları ihracatının %17 gibi büyük bir oranının Almanya’ya gerçekleştirildiği görülmektedir. İthalat verileri incelendiğinde ise, 113 milyon dolar’lık ithalat hacmiyle ithalatın %87 oranla Çin’den gerçekleştirildiği gözlenmektedir (Palacıoğlu ve Taşoğlu 2017).

Seramik malzemelerle ilgili olarak en önemli risk, gıdayla teması sonucunda kurşun ve kadmiyumun salınımıdır. Bu nedenle tüketiciyi gıda ile direk bağlantılı yüzeylerde cam, emaye ve süslemelerin kullanılmasından kaynaklanan olası tehlikelere karşı korumak için sıkı bir kontrole ihtiyaç vardır. Kurşun, pigmentler, kaplamalar, stabilizatörler ve seramiğin sırrında kullanılan ağır bir metaldir. Çözünebilir tuzlara sahiptir, bu nedenle asidik çözeltilerde kolayca gıdaya geçebilmektedir. Kadmiyumun tuzları genellikle pigmentler olarak kullanılmaktadır (Zugravu ve ark. 2010). Düşük molekül ağırlığına sahip ve gözenek yapısı fazla olan materyallerden gıdaya geçişin diğer malzemelere göre daha fazla olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla, seramik ve diğer gıdayla temas eden ürünlerden gıdaya geçebilecek olası risklerin, ülkemizde ve AB’de insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde üst limitleri belirlenmiştir (Anonim 2004a, Anonim 2006, Anonim 2012, Anonim 2014).

Bolger ve ark. (1996) tarafından yazılan makalede, Uluslararası Standartlar Organizasyonu düzenlemelerine uygun şartlarda üretilen toprak kapların aksine kötü koşullarda yapılmış olan seramik ürünlerin pek çok potansiyel zehirli elementin kontaminasyonuna neden olabileceğini bildirmiştir. Selden ve ark. (2007) tarafından

yapılan çalışmada, Yunanistan'a özgü seramik kapları kullanan 33 turistten alınan kan örneğinde kurşun miktarında kontrol gruba göre artış görüldüğü raporlanmıştır.

Avrupa Birliği Komisyonunun 2016 yılında yayınladığı RASFF (Gıda ve Yem için Hızlı Uyarı Sistemi) raporuna göre 2016 yılında gıda ile temas eden malzemelerden kaynaklı bildirimlerin %20'sini seramik ve cam malzemeler oluşturmuştur (RASFF 2016). 2018 yılında yayınlanan RASFF raporunda ise bu bildirim düşerek % 8'e inmiştir (RASFF 2018). Yapılan bu uygunsuz bildirimlerde seramik ve dekore edilmiş camlarda kurşun ve kadmiyum miktarı limitlerin üstünde çıkmıştır (RASFF 2016, RASFF 2018).

Bu çalışmanın amacını; (i) geleneksel seramik pişirme kaplarından gıda benzerine geçiş yapabilecek kimyasal risklerden kurşun ve kadmiyum miktarlarının saptanması, (ii) seramik malzemelerden geçen kurşun ve kadmiyum analizine ait numune alma belirsizliğinin hesaplanması, (iii) seramik malzemelerin tekrarlı kullanımını kapsayan durumlar için analiz koşullarının belirlenmesi ve (iv) yasal limitlerin azaltılması durumunda var olan analiz kapasitesinin değerlendirilmesi oluşturmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Seramik

Seramikler, evde, ticari mutfaklarda ve sosyal işlevlerde kullanım için çeşitli avantajlara sahiptir. Bu avantajlar arasında, korozyona dayanıklı olması, yüksek sıcaklığa dayanabilmesi, kolay temizlenebilmesi, sert ve iyi renklere sahip iyi izolatör olması gelmektedir (Aydın-İpekçi ve Aksöz 2010). Seramik malzemeler, camla veya emayeyle kaplanıp ve dekore edilebilirler (Salmen 2017).

1935/2004/EC sayılı Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Tüzüğüne (27 Nisan 2004 yılında yayınlanan) göre, gıda ile temas eden madde ve malzeme, gıda maddeleri ile temasta bulunan veya bulunmak üzere üretilen her türlü madde ve malzemeyi, ifade eder. Seramik ve cam malzemeler de bu tebliğin altında yer almaktadır (Anonim 2004a). 84/500/EEC sayılı Gıda ile Temas Eden Seramik Malzemeler Hakkında Konsey Direktifine göre seramik malzeme; genel olarak yüksek killi veya silikat içerikli inorganik maddelerin karışımlarından üretilen, küçük miktarda organik maddelerin ilave edilebildiği, önce şekillendirilip pişirilerek sabitlenen, sırlanıp cilalanabilen ve/veya dekore edilebilen maddeleri, ifade etmektedir (Anonim 1984).

Seramik doğadan elde edilen kil, kaolin, kuvars ve feldspat maddelerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir. Kil mineralleri esas olarak alüminyum hidrosilikatlarıdır. Hiçbir zaman saf bir şekilde bulunmayan kilin içerisinde alüminyum silikatlarla beraber, demir, magnezyum, potasyum, kalsiyum, sodyum, kuvars gibi mineraller "kil olmayan malzeme"yi yani safsızlıkları oluşturmaktadır. Kaolin, alkali magmatik kayaçların yerinde bozunmaları sonucu oluşan, ağırlıklı olarak kaolinit minerali içeren bir endüstriyel hammaddedir. Kimyasal formülü, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ dir. Killer kaolenlere göre daha plastiktir. Kuvars, genellikle renksiz veya açık beyaz renkli ve ince taneli yapı sergileyen bir mineraldir. Kuvarsın kimyasal formülü SiO_2 olup, saf halde %46.5 Si (silisyum) ve %53.3 O (oksijen) içermektedir. Feldspatlar, silikatlar grubuna dâhildirler ve alümina-silikatlar olarak da tanımlanırlar. Başka bir deyişle feldspat; bir mineral grubunun genel adıdır. Bu açıklanan maddeler hamur haline getirilerek preslenir, arzu edilen şekil verilir ve

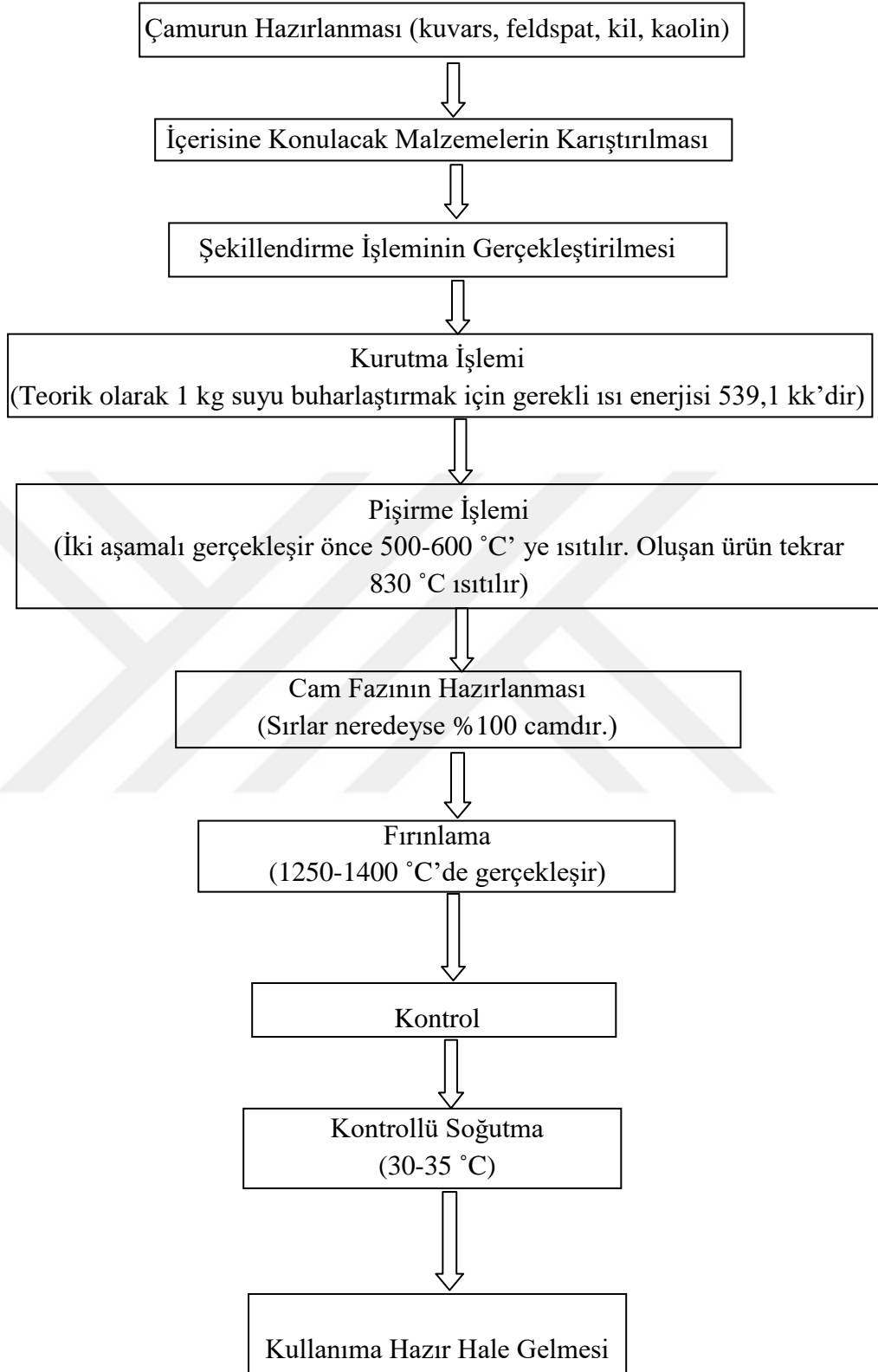
kurutulurlar. Kurutma fiziksel bir süreçtir ve rutubetli bir malzemeden şekillendirme suyunun uzaklaştırılıp kurutulması işlemidir. Kurutma işleminden sonra pişirme işlemi gerçekleştirilir. Pişirme, şekillendirilmiş ve kurutulmuş yarı mamulün, bir program içinde ısıtılması ve oluşan seramiğin yine bir program içerisinde soğutulması işlemidir. İki aşamalı gerçekleşir önce 500-600 °C' ye ısıtılır. Oluşan ürün tekrar 830 °C ısıtılır. Sahra, kamara, kubbeli yuvarlak, kassel, çan vb. fırınlar kullanılmaktadır (Erman 2012).

Seramik malzemenin dayanıklılığını arttırmak, sağlamlık ve canlılık vermek, gözeneksiz su geçirmez bir yüzey elde ederek malzemenin dekorasyonunda oluşabilecek deformasyonları engellemek ve işlenebilirliğini kolaylaştırmak için ön yüzleri genellikle sır dediğimiz camsı koruyucu bir tabaka ile kaplanır (Omolaoye ve ark. 2010, Valadez-Vega ve ark. 2011). Sır, öğütülmüş cam, kil, renk veren malzemeler ile suyun karışımından oluşur ve seramik bünye üzerinde pişirme neticesinde cam yapıya benzer bir yapı oluşturabilen karışımlara ve söz konusu tabakaya denir (Akıncı 1968). Sırlama yöntemleri çok çeşitlidir: daldırma, akıtma, püskürtme, fırça, süngerleme ya da bu yöntemlerin birlikteliği ile uygulanır (Erman 2012). Sırlama işleminden sonra tekrar yüksek sıcaklıklarda (1250 -1400 °C) sırrın pişirmesi işlemi gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Akıncı 1968, Erman 2012). Şekil 2.1'de seramik malzemelerin üretim aşamaları özetlenmiştir.

Sır camsı bir yapı olduğundan yüksek basınç gerilmelerine dayanabilmektedir. Bir malzemenin ani sıcaklığa dayanma yeteneği termal şok direnci olarak bilinmektedir. Termal şok direnci, sırlı seramik pişirme kaplarının imalatı sırasında göz önünde bulundurulması gereken önemli bir özelliktir. Termal şok, bir alt tabaka kısa süre içinde aşırı sıcaklık derecelerine maruz kaldığında meydana gelmektedir. Bu koşullar altında, substrat termal dengede değildir ve iç gerilmeler kırılmaya neden olmak için yeterli olabilmektedir. Isıl gerilmeler, geometrik ısıl sınır koşulları ve fiziksel parametreler de dahil olmak üzere farklı faktörlere bağlıdır bunlar arasında, ısıl genişleme katsayısı, elastikiyet modülü, ısıl iletkenlik ve mekanik dayanım vb. yer almaktadır. Termal şok direnci, seramik çömlükler için doğrudan açık bir alevle temas halinde oldukları için önemli bir faktördür. Bu malzemenin özgünlüğü; homojen

çekirdeklenmenin sıkı bir kontrolüne ve faz dönüşümü ile katı çözelti kristallerinin büyümesine dayanmaktadır (Berthier ve ark. 2008, El Fadaly ve ark. 2015).





Şekil 2.1. Seramik malzemelerin üretim aşaması (Arcasoy 1983, Eker 2014).

Açık gözenekliliğin azaltılması; bariyer özelliği, sertlik ve çevresel dayanıklılığı arttırmak ve doku, parlaklık ve renk sağlamak amacıyla; kurşun ve kadmiyum gibi metaller seramik gövdelerini kaplamak için kullanılmaktadır. Kurşun, kolay işlenebilirliği, seramik malzemeye verdiği sağlamlık ve ateşleme aralığı düşünüldüğünde ideal bir sır bileşenidir (Lehman 2002). Camların ateşleme sıcaklığının düşürülmesine yardımcı olur ve pürüzsüz, parlak bir görünüm sağlamaktadır. Kurşun, bileşikleri genellikle silika ve diğer maddelerle birleştirilip ve dondurulmaktadır. Kurşunlu sırlı seramik ürünlerinin üretimi için kullanılan modern uygulama, beyaz kurşun gibi yüksek düzeyde çözünebilir bileşiklerin kullanımını en aza indirir ve kurşun oksit veya kurşun silikatlar gibi daha fazla çözünmeyen bileşiklerin kullanılmasını ise kolaylaştırmaktadır (Lehman 2002). Kadmiyum, parlak sır rengi üretmek için bazı sır bileşimlerinde yeri doldurulamaz bir maddedir ve aynı zamanda sır içinde kullanılan diğer renklerin canlılığını da artırabilmektedir (Türközü ve Şanlıer 2014). Sır formülasyonlarında istenen renk özelliklerini elde etmek için kobalt (Co) (mavi renk), krom (Cr) (yeşil renk), kadmiyum (Cd), selenyum (Se) ve sülfür (S) kırmızı/sarı/yeşil renk kombinasyonu için kullanılmaktadır. Bakır (Cu), magnezyum (Mg), antimony (Sb) ve vanadyum renge derinlik vermek için kullanılırken, kalsiyum (Ca) ve kurşun (Pb) renk tonunu ayarlamak için kullanılmaktadır (Beldi ve ark. 2015, Aderemi ve ark. 2017). Çoğunlukla zenginleştirilmiş mineral malzemeler olan bu malzemeler arasında SiO₂ (Silisyum dioksit) ve Al₂O₃ (Alüminyum oksit) kaynağı olan kil, taş [SiO₂], feldispat [(Na, K) 2O, Al₂O₃, SiO₂], [CaO], dolomit [(Ca, Mg) O], çinko oksit, talk, uleksit/kolemanit [B₂O₃] ve çeşitli fritler bulunmaktadır. Frit, belirli yüzdelerdeki önemli sır oksitlerini içeren ve ince bir toz haline seramik hammaddelerin bir reçeteye göre tartılıp karıştırıldıktan sonra eritilmesi ve eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde ortaya çıkan cam yapılı ara mamül olarak tanımlanır. Fritler çözünmeyen bir cam matrisinde birleştirilecek suda çözünen materyalleri sağladığından tercih edilmektedir. Birçok alkali ve borat oksidi, bu sayede, ağartılarak bir sır bileşeni olarak daha yararlı hale getirilebilmektedir (Akıncı 1968). Lambertson ve ark. (2016) tarafından yapılan güncel bir çalışmada, sırlı yüzeyler üzerinde altın nanoparçacık mürekkepleri kullanarak yüksek sıcaklıkta renk stabilitesi için bir standart oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, sır gövdesinde asılı kalan altın nanopartikül sistemleri

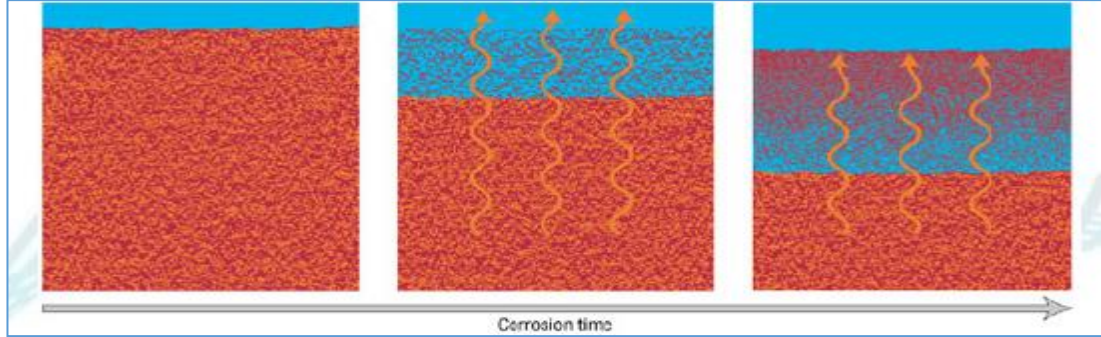
kullanılmıştır. Nanoparçacık sırlar, geleneksel kırmızı sırlarla karşılaştırıldıklarında, önemli ölçüde daha düşük metal gereksinimi (geleneksel sırlarda %5-%10, altın için %0,00) gösterdiği sonucuna varılmıştır. Yenilikçi teknolojilerin seramiklerin sırlanmasında kullanılmasıyla gıdalara ağır metal geçişinin azaltılabileceği sonucuna varılmıştır.

Gıdayla temas eden malzemeler arasında seramik malzemelere benzer yapılarda olan porselen, cam ve kristal cam gibi malzemeler de mevcuttur. Genel olarak mutfak ve süs eşyalarında kullanılan porselenler de seramik malzemeler gibi killerden yapılmıştır. Porselen malzemeleri, seramik malzemedan ayıran en büyük fark seramiğe göre daha yüksek sıcaklıkta sertleşmesidir. Porselenler genelde 1400 ° C derece ve üzeri sıcaklıkta üretilirler. Seramik malzeme, porselen malzemelerden daha gözenekli ve delikli bir yapıya sahiptir (Arcasoy 1983). Cam, ana yapısında silisyum dioksit olan, yüksek sıcaklıkta yüksek viskoziteye sahip bir sıvı olup, normal sıcaklıkta kristalleşmeden katılaşabilen, katı cisimlerin yanında sıvı cisimlerinde özelliklerini gösterebilen bir maddedir. Sırrın seramikte kullanımını dışında tek başına kullanılmasında camsı ürünler elde edilmektedir. Cam üretiminde hammaddeler karıştırılır, 1500-1600 °C'de ergitilir, biçimlendirilip tavlanır, 700 °C'de tavlanır, rodajlanır ve kullanıma hazır hale getirilir. Kristal cam, kristal yapıda olmadığı halde kristal cam diye nitelendirilen cam türünün, dünyanın her köşesinde rahatça bulunabilen kum, kuvars ve sodadan meydana gelmiş son derece basit bir madde olan normal camdan farkı sadece içine katılan kurşundur. Kristal camın normal camdan farkı ona kurşun oksit (PbO) eklenerek yapılmış olmasıdır. Kurşun oksit camın parlamasını ve düz cama nazaran ışığı daha iyi yansıtmasını sağlamaktadır. İlave edilen PbO, cama işleme kolaylığı sağlamaktadır, aynı zamanda işleme sıcaklığını da düşürmektedir (Kantur 2009).

2.2. Migrasyon

Migrasyon, belirli koşullar altında gıdanın konulduğu materyalden, gıdaya doğru gözlemlenen bir kütle transferidir. Kütle aktarımı/transferi, bilim ve mühendisliğin birçok alanında oldukça önemlidir. Bir karışım içindeki bir bileşen, iki nokta

arasındaki derişim farkından dolayı aynı faz içinde veya bir fazdan diğesine göç ettiğinde kütle aktarımı meydana gelebilmektedir (Çengel 2006) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Migrasyonun şekillerle ifade edilmesi (Favoro ve Scarpa 2015)

Kimyasal maddelerin migrasyonu, hem kinetik hem de termodinamik kontrole tabi bir difüzyon sürecidir ve Fick Kanunundan türetilen difüzyon matematiği ile tanımlanabilmektedir. Fick Yayınım Kanuna göre; durgun bir ortamda belirli bir doğrultuda kimyasal bir bileşenin kütle yayılım hızı, o doğrultudaki yerel derişim gradyanıyla orantılıdır A ve B ikili karışımı için genel Fick yasası, difüzyon işlemini zamanın, sıcaklığın, malzemenin kalınlığının, malzemedeki kimyasalın miktarının, bölme katsayısının ve dağılım katsayısının bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır (Çengel 2006). Denklem 2.1 Fick yasasına dayanmaktadır;

$$J_{Az} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (2.1)$$

Burada;

J_{Az} , A'nın z yönünde birim alanda birim zamandaki kütle transfer akısını ($\text{kmolA/m}^2 \cdot \text{s}$),

D_{AB} , A'nın B içindeki yayılım katsayısı/moleküler diffüzivite katsayısını (m^2/s),

dc_A/dz , A'nın z yönünde derişim farkından doğan kütle transferini ($-\text{kmolA/m}^3 \cdot \text{m}$)

(-) işaret kütle transferinin azalan derişime doğru gerçekleştiğini göstermektedir.

Migrasyonun kinetik boyutu, migrasyon sürecinin ne kadar hızlı gerçekleştiğini belirlemektedir. Termodinamik boyut, sistem denge halindeyken migrasyonun ne zaman biteceğini ve bu durumunda, maddelerin transferinin ne kadar kapsamlı olacağını belirlemektedir (Barnes ve ark. 2007). Migrasyon, kullanılan malzemenin

özelliklerine bağlıdır. Gıdanın yağ ve alkol içeriği, asitlik düzeyi ve temas halinde olacağı materyalle temas süresi ve sıcaklığı migrasyonu arttırıcı etki gösterebilmektedir. Migrasyon kinetiği, migrasyon mekanizmasına bağlıdır. Kimyasal migrasyon malzemelerin GMP (İyi Üretim Tekniklerine)'e uygun üretilip üretilmediğine bağlı olarak gıdaya geçiş yapabilmektedir. Bu da tüketici sağlığı açısından olumsuzluklara sebep olabilmektedir. Kimyasal migrasyon, gıda güvenliği ve gıda kalitesi açısından çok önemlidir. Bazı geçiş yapan maddelerin gıdaya migrasyon ettikleri ve mevzuattaki limitlerden fazla vücuda alınırsa insan sağlığını olumsuz etkilediği bilinmektedir. Ayrıca migrasyon sonucunda gıdaya geçen maddeler yiyeceklere koku verebilir ve bu nedenle tüketici çekiciliğini azaltabilmektedir. Bu nedenle, gıdaların üretimi, taşınması, satımı ve tüketimi ile ilgilenen herkesin, kimyasal migrasyon potansiyelini bilmeli ve bunları en aza indirmenin yolunu bulmalıdır (Barnes ve ark. 2007). Bu bağlamda, gıdanın tüketilmesi sırasında temas halinde olduğu ambalaj, saklama kapları, tabaklar ve çatal bıçak takımları, mutfak eşyaları ve fırın kapları malzemelerden olası geçiş yapan kimyasal migrasyonlar tanımlanmalıdır.

Gıda ile temas eden malzemeler arasında seramik malzemeler, son birkaç yılda, çeşitli ağır metallerin son işlemlerinde kullanılmasından dolayı insan sağlığına olumsuz etkileri büyük ilgi odağı olmuştur. Seramik malzemelere, düşük pH'a sahip veya alkali gıdalar konulduğunda silikanın nispeten yüksek erime sıcaklığı nedeniyle, erime noktasını düşürmek için Bölüm 2.1'de açıklandığı üzere sırlanmaktadır ve sırlar metal oksit ile kombine edilmiş bir frit kil süspansiyonundan oluşmaktadır. Bu metal oksitler ürünün işlenebilirliğini kolaylaştırarak seramiklerin dayanıklılığını arttırması, aynı zamanda daha parlak veya kristal bir görüntü sağlayarak estetik özellik kazandırması amacıyla kullanılmaktadır. (Aydın-İpekçi ve Aköz 2010, Dong ve ark. 2015, Turner 2018). Normal veya öngörülebilir kullanım koşullarında seramik ürünlerin, ihtiva ettiği ağır metallerin, insan sağlığına zarar verebilecek miktarda gıdaya bulaşmasını önlemek amacıyla mevzuatta kurşun ve kadminyum için ulusal ve uluslararası mevzuatlarda sınırlar belirlenmiştir (Anonim 1984, Anonim 2004a, Anonim 2006, Anonim 2012, Anonim 2014). Teorik olarak, Pb ve Cd gibi seramik yüzeylerden gıdaya tehlikeli metallerin migrasyonu, sıır yanlış bir şekilde formüle edilmediği,

düşük sıcaklıkta ateşlenmediği veya sırrın zarar görmediği sürece aşırı derecede düşük olduğu gözlenmiştir. Diğer bir deyişle sır, üretim aşamasında uygun bir şekilde hazırlandığı ve mühürlendiği zaman sır istenen sızdırmazlık özelliğini gösterir ve seramik malzemedен özellikle düşük pH'lı gıdalara kurşun veya kadmiyum migrasyonu gözlenmemektedir (Gonzalez-Soto ve ark. 2000, Türközü ve Şanlıer 2012, Dong ve ark. 2014).

Eğer migrasyon sadece seramik malzemelerin yüzeyinde meydana gelirse (sır) geçiş yapan ağır metallerin derişimleri başlangıçta artarken zamanla artışı azalarak sabit bir yapı oluşur. Bunun aksine migrasyon seramik malzemenin çözünmesiyle gerçekleşiyorsa geçiş yapan ağır metallerin miktarı artarak devam etmiş olduğu gözlenmiştir (Li 2020a, Li 2020b). Literatür raporları, bireysel ustalar tarafından geleneksel teknikler kullanılarak üretilen seramik veya cam eşyaların endüstriyel imalattan gelenlerden daha büyük migrasyon olasılığına sahip olduğunu göstermiştir (Szynal ve ark. 2016). Bu, kaynaklara ve hammaddelerin nasıl elde edildiğine ve ısıtma, soğutma sırasında yetersiz sıcaklık kontrolüne bağlı olduğu gözlenmektedir. Yüksek metal migrasyon seviyeleri nedeniyle, bu tür ürünler pazar öncesi ticaret aşamasında yeterli kontrol bulunmadığından tüketicilerin sağlığına ciddi bir tehdit oluşturabilmektedir. Özellikle pazarlama öncesi etkin bir kontrolden geçmedikleri için insan sağlığını olumsuz etkileyebilmektedirler (Szynal ve ark. 2016).

Seramik çömlerlerin yanı sıra geleneksel metal çaydanlıklarda da kurşun migrasyonu gözlenmiştir. Brüksel'de Fas kökenli bir ailenin metal çaydanlıklarda çay tüketmesi sonucu kurşun ve nikelden kaynaklı bir zehirlenmenin ortaya çıktığı gözlenmiştir (Bolle ve ark. 2012a). Diğer bir gıdayla temas eden malzeme olan camsı ürünlerde ise, kurşun oksit içeriği ile karşılık gelen kurşun salımı arasında kesin bir korelasyon bulunmadığı raporlanmıştır. Kurşun migrasyonunun yalnızca camdaki kurşun içeriği ile ilgili olmadığı, ancak esas olarak ağ matrislerinin ağ oluşturucuları ve değıştiricileri arasındaki orana bağlı olduğu kanıtlanmıştır. Özellikle camda kadmiyum migrasyonu çok dikkate alınmadığı belirtilmiştir. Bunun sebebi olarak, hammadde çok az miktarda kadmiyum bulunduğı ve bundan dolayı migrasyonu önemsenmeyecek kadar küçük olduğu sonucuna varılmıştır (Anonim 2004b, Anonim 2004c).

2.3. Toksikoloji

2.3.1 Ağır metal

İnsan sağlığı üzerinde tehdit oluşturan ağır metaller, toprak, kayaç ve yer altı sularında bulunan elementlerdir (Bakar ve Baba 2009). Ağır metal terimi, özgül ağırlığı olan ve suyun özgül ağırlığının en az beş katı olan kimyasal elementler için kullanılmaktadır (Omalaoye ve ark. 2010). Ağır metal grubuna kurşun, kadmiyum, krom, arsenik, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere altmıştan fazla metal dahildir (Bakar ve Baba 2009). Suyun özgül ağırlığından (γ) beş veya daha fazla katı özgül ağırlığına sahip olan ve toksik olan metalik elementler arasında arsenik ($\gamma=5,7$), kadmiyum ($\gamma=8,65$), demir ($\gamma=7,9$), kurşun ($\gamma =11,34$) ve cıva ($\gamma =13,546$) gelmektedir (Omalaoye ve ark. 2010). Kurşun, periyodik cetvelin 4A grubunun en metalik elementidir. Doğada daha çok, kurşun sülfür formunda veya demir, bakır, çinko, antimon ve gümüş metalleriyle birleşik olarak bulunmaktadır (Kitman 2000).

2.3.2 Kurşun ve kadmiyumun gıdaya bulaşma yolları

Ağır metaller küresel kirlilik faktörleri olarak insanların ve tüm canlıların yaşamında tehlike ve risk oluşturmaktadır. Ağır metal iyonları, toprakta meydana gelen ve doğal veya antropojenik kaynaklı olabilecek en zehirli inorganik kirleticilerdir. Bazıları derişimleri çok düşük olsa bile zehirlidir ve toksisiteleri su ve toprakta birikme ile artmaktadır.

Kurşun ve bileşikleri 8000 yılı aşkın bir süredir boru, oluk, tabak, para, boya ve kozmetik gibi birçok ürünün üretilmesinde kullanılmaktadır. Ağır metaller; tarımsal ürünlerden, sulardan veya gıdayla temas eden malzemelerden gıdaya bulaşabilmektedir (Caldas ve ark. 2000, Bradl 2004). Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Endüstriyel atıkların suyla taşınması sonucu, kurşun deniz canlılarına bulaşarak gıda zincirine bu yolla da katılmaktadır. Ayrıca, kurşun sırrın işleme sıcaklığını düşürmesi, kolay işlenebilirliğini artırması, sırta parlak, pürüzsüz bir görüntü vermesi, kabarcıklar ve iğne delikleri gibi üretim kusurlarını iyileştirme yeteneği kazandırması sebebiyle seramiklerin üretilmesinde de tercih edilmektedir. Sırrın iyi üretim tekniklerine uygun yapılmaması sonucunda da

seramiklerin içine konulan gıdalara geçiş yapması söz konusu olmaktadır (Dong ve ark. 2014, Flores ve ark. 2016). İlk Romalılar seramik kapları şarapların depolanmasında kullanmışlardır. Bazı tarihçiler bu durumu Roma İmparatorlarının zihinsel ve duygusal problemlerinin temelini oluşturduğunu düşünmüşlerdir ve Roma İmparatorluğu'nun çöküşündeki en önemli problemlerden biri olarak görmüşlerdir. Bütün bunlar düşünüldüğünde kurşun aynı zamanda insanda fiziksel ve duygusal dengesizliklere de yol açtığı belirtilmektedir (Shibamoto ve Bjeldanes 2009). Yine, yapılan eski çalışmalarda sırlı çömlerle saklanan asidik içeceklerin tüketiminden kaynaklanan kurşun zehirlenmesi vakaları Pakistan, Japonya, Meksika gibi ülkelerde raporlanmıştır (Seth ve ark. 1970). Kurşunun zararlı etkileri düşünüldüğünde bu zarardan kaçınmak amacıyla İkinci Dünya Savaşı döneminde sırta kurşun katılmadan üretim yapılmak istenmiştir. 1980-1990 yıllarında kurşun yerine bizmutu ikame etmeye çalışmışlardır. Bununla birlikte bizmut sıcaklıkta sarımsı bir renk vermesi, temininin zor ve pahalı olması, ayrıca bizmutun toksisitesinin de yüksek olması kullanımını sınırlandırmıştır (Lehman 2002).

Kadmiyumun birçok sanayi dalında kullanılması, toprak, hava ve suyla gıda maddelerine bulaşma riskini arttırdığı ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde kontaminasyona neden olduğu birçok çalışma ile ortaya konulmuştur (Jarup 2003, Pongratz ve Bergander 2012). Kadmiyum parlak sır rengi üretmek için seramik malzemelerin üretiminde kullanılan bazı sır bileşimlerinde yeri doldurulamaz bir maddedir ve aynı zamanda sır içinde kullanılan diğer renklerin canlılığını da artırabilmektedir (Dong ve ark. 2014). Kadmiyum genel olarak turuncu ve kırmızı gibi renkler kullanılacağı zaman tercih edilmektedir (White 2012). Kadmiyumun seramik malzemelerden insanlara bulaşması genel olarak sırlı seramik ürünlerde bekletilen gıdalardan kaynaklı olduğu bilinmektedir. Yeni ve kullanılmış seramik kaplardan yapılan analizlerde bu bulaşmanın mevcut sınırı aşmadığı gözlenmiştir. Ancak bu sınırların aşağı çekilmesi durumunda hasar görmüş ürünlerden belirlenen limitlerin üzerinde bir bulaş gözlenebilir. Belirlenen en büyük tüketici riski kadmiyum pigmentinin içki bardaklarında dekorasyon amaçlı kullanılmasıdır (Turner 2019).

2.3.3 Kurşun ve kadmiyumun vücutta emilimi

Kurşun, vücuda gastrointestinal ve solunum sistemi yoluyla alınmaktadır. Kurşun, kalsiyum, fosfor, demir ve bakır gibi metaller, ince barsak villuslarından kana hızla emilmektedirler. Hatta kalsiyumun ve kurşunun aynı taşınma mekanizması için yarıştığı ve bu yüzden diyetdeki kalsiyum içeriğinin azlığı kurşun absorpsiyonunu arttıran önemli bir faktör olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla, emilim sırasında villuslar bu elementler arasında herhangi bir öncelik tanımadıklarından, yeterince kalsiyum alamayan hamilelerin, genç ve çocukların kurşun zehirlenmesine daha duyarlı olacağı; dengeli mineral alan bireylerin ise, kurşuna karşı nispeten korunmuş olacakları düşünülmektedir (Lewendon ve ark. 2001, Dündar ve Aslan 2005). Organik kurşun bileşiklerinin, deriden emilimi olmakla beraber, inorganik kurşun bileşiklerinin deriden emiliminin gözlenmediği belirtilmiştir. Ancak diğer taraftan, boyalarda kullanılan çeşitli formlarının işçilere geçtiği yapılan araştırmalarda tespit edilmiştir. Vücuda alınan kurşun çok küçük miktarlarda bile olsa sindirilerek kana karışabilmektedir, dolayısıyla bu durum özellikle çocuklar için önem arz ettiği belirtilmektedir. Kurşun vücuda alındıktan sonra %99 oranında hemoglobine bağlanır ve başlıca yumuşak dokularda dağılır. Metallerin vücuttan çok yavaş atıldığı (biyolojik yarılanma ömrü 10-30 yıl arasındadır) ve yaşam boyu yaşla birlikte vücutta birikiminde artış gözlendiği bilinmektedir. Kemik dokunun, kurşunun vücutta depolandığı primer depo organı olduğu ve uzun süreli kümülatif kurşun maruziyetine kaldığı raporlanmıştır (Dündar ve Aslan 2005, Akbal ve ark. 2015).

Kadmiyum, gastrointestinal yoldan Pb metaliyle aynı mekanizma ile emilir ve öncelikle böbrekler ve karaciğerde birikir. En büyük konsantrasyon böbrek korteksinde gözlenebilir (Anonim 2009).

2.3.4 Kurşun ve kadmiyumun toksikolojik etkileri

Ağır metal zehirlenmesi klinik olarak teşhis edilip tedavi edilebilmesine rağmen, ağır metal kirliliğini önlemek ve ağır metallerin zararlı etkilerinden insanları uzak tutabilmek bilimsel çalışmalarda en önemli hususları oluşturmaktadır (Duruibe ve ark. 2007).

Minerallerin ve eser elementlerin akut veya kronik toksisiteleri sadece mutlak alım seviyesine bağlı değildir. Toksik alım seviyeleri, bireysel koşullara göre önemli ölçüde değişebilmektedir. Kolayca depolanan bir element zaman içinde dokularda birikebilmektedir. Bu nedenle daha düşük derişimlerdeki metalin vücuda alınması bile kişi üzerinde toksisiteye sebep olabilmektedir. Bir mineral veya eser elementin toksisitesini etkileyebilecek diğer durumlar arasında emilim ve atılım faktörleri, toksik elementin immobilizasyonu veya depolanması (kemik depolaması) ve detoksifikasyon mekanizmaları bulunmaktadır (Omaye 2004). Kısacası toksisite; maruz kalınan doz, genetik, kişinin bağışıklık direnci ve genel sağlık hali, yaş, beslenme düzeyi gibi faktörlere bağlı olarak vücudun hayati organlarına zarar vermektedir, üreme organı olumsuz etkileyebilmektedir ve hatta insanlarda kanser olmak üzere çeşitli hastalıklara sebep olabilmektedir (Gupta 2017).

Ağır metaller içerisinde sağlığı en çok olumsuz etkileyen, kurşun ve kadmiyumdur. Kurşun ve kadmiyum yüksek toksikolojik etkileri olan, insanlarda kalıcı hasara neden olan ve vücttan kolay kolay atılamayan ağır metallerdir (Gupta 2017). Kurşun ve kadmiyumun toksik özellikleri birikimli ve sistemiktir; günlük alımına devam eden az miktarda madde bile bağışıklık ve diğer sistemlerin hasar görmesine neden olmaktadır.

Kadmiyum maruziyetinde akut olarak; mide bulantısı, kusma ve kramp şeklinde karın ağrıları oluşmaktadır. Kronik olarak ise karaciğer ve böbreklerde yetmezliğe, hipertansiyona, demir metabolizmasında bozukluk gibi belirtilere neden olmaktadır (Anonim 2009; Türközü ve Şanlıer 2012). Hayvanlar üzerine yapılan çalışmalar bu bulguları destekler nitelikte olup ayrıca, kadmiyumun vücuda alınması sonucunda sinir veya beyin hasarı arasında da bir ilişki olduğu gözlenmiştir (Omaye 2004). Yapılan araştırmalarda; böbrekte biriken kadmiyum konsantrasyonunun (yaş ağırlık üzerinden) 200 mg/kg'a ulaşması durumunda, böbrek fonksiyonlarında bozulma olduğu tespit edilmiştir. ABD'de yetişkinleri temsil eden büyük bir kesitsel çalışmada kandaki hem kadmiyum hem de kurşun konsantrasyonları kronik böbrek hastalığı (idrarla albümin atılımı) ile ilişkili olarak değerlendirilmiştir (Navas-Acien ve ark. 2009).

Bunların yanında, kadmiyumun toksik etkisi ile D vitamini metabolizması bozuklukları da oluşabilmektedir. Kadmiyum proksimal tübülleri etkileyerek D vitaminin aktif forma dönüşümünü azaltmaktadır ve hiperkalsiüriye neden olmaktadır. Ayrıca iskelette kemik metabolizmasını uyaran hormonları etkileyerek indirekt olarak kemik metabolizmasını bozabildiği ve iskelette uzun süreli etkileri olduğu gözlemlenmiştir. Kadmiyum kemikleri çeşitli şekillerde etkileyebildiği belirtilmiştir. Birinci etkisi, oksitatif stres oluşturmasını dolayısıyla hidroksil serbest oksijen radikallerinin oluşumunu indükleyerek kemikte hasar oluşturmasını içermektedir. İkinci etkisi; kadmiyumun osteoklastları direkt olarak etkileyerek matriks yıkımında artışa neden olması olarak belirtilmektedir. Üçüncü etkisinin ise renal toksisite aracılığıyla gerçekleştiği ifade edilmiştir (Anonim 2009, Chen ve ark. 2013, James ve Meliker 2013).

Kurşunun gösterdiği toksikolojik etkiler kadmiyuma benzerlik göstermektedir ve kurşunun sinir, böbrek, endokrin ve üreme sisteminde olumsuz etkileri mevcut olduğu belirtilmektedir (Hrnčirová 2008, Gupta 2017). Düşük dozda kurşuna uzun süreli maruz kalınmasının temel etkileri sinir sistemi üzerindedir. Kurşun ve kadmiyuma düşük düzeyde maruz kalma özellikle 3-5 yaşlarındaki çocuklarda ve fetüslerde önemli nörolojik, bilişsel ve diğer önemli sağlık etkilerine neden olabilmektedir (Mohammed ark. 1995, Anonim 2004d, Valadez-Vega ve ark. 2011, Dong ve ark. 2014). Amerika'da yapılan bir araştırmada, bebeklerin ve küçük çocukların kanındaki ortalama Pb seviyelerinin sürekli olarak yetişkinlerinkinden daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Bu nedenle, Pb'nin genellikle en genç nüfus grubu üzerinde ciddi bir toksik etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Bolle ve ark. 2010).

Ayrıca, kurşun ve kadmiyum gibi ağır metaller vücuda alındığı takdirde kararlı biyotoksik bileşikler oluşturmak için proteinler ve enzimler gibi vücudun biyomolekülleriyle birleştiği, böylece yapılarını parçalayarak işlevlerinin biyoreaksiyonunu engellediği de bilinmektedir (Duruibe ve ark. 2007).

Kurşun ve kadmiyumun toksik etkileri sonucunda vücutta kanser oluşumunun da gerçekleştiği raporlanmıştır. Kadmiyumun, akciğer ve prostat kanserlerinin oluşumunda etkisi olduğu kesin olarak belirlenmiştir (Çağlaırnak ve Hepçimen 2010,

Snedeker 2014). Genotoksik olmayan mekanizmaların kadmiyum türlerinin kanserojen özelliklerini açıkladığı belirtilmiştir (Nersesyan ve ark. 2016). Benzer şekilde çok sayıda çalışma, kurşunun insanlarda ve hayvanlarda kanseri indüklediğini, kültürlenmiş hücrelerle yapılan in vitro deneylerin, reaktif oksijen türlerinin salınmasını ve DNA onarım süreçleri ile etkileşimler dahil olmak üzere farklı moleküler mekanizmalar yoluyla DNA hasarına neden olduklarını göstermiştir (Nersesyan ve ark. 2016).

Kurşunun vücutta toksik etki yaratması için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekmektedir. FAO/WHO (Dünya Tarım Örgütü/Dünya Sağlık Örgütü) Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi (JECFA) tarafından kurşun için “Geçici Maksimum Tolere Edilebilir Haftalık Alım Dozu (PTWI)” 1986 yılında çocuklarda ve fetüs üzerindeki etkilere dayanılarak kg başına 25 µg/kg olarak belirlenmiştir. Ancak 2010 yılında, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) Gıda Zinciri Kirleticileri Bilimsel Paneli, bazı önemli sağlık problemleri için kanıtlanmış eşik değeri olmadığından kurşun için PTWI değerini kaldırmıştır ve gıda zinciriyle maruz kalınacak kurşun seviyesinin azaltılması gerektiğine karar vermişlerdir (Anonim 2004d; EFSA 2012a). 13’üncü Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC), kadmiyum bir insan kanserojeni olarak sınıflandırmıştır. FAO/WHO JECFA tarafından 1998 yılında kadmiyumun için PTWI’yi 7 µg/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir. 2010 yılında bu doz 5,8 µg/kg vücut ağırlığı’na düşürülmüştür. EFSA Gıda Zinciri Kirleticileri Bilimsel Paneli ise 2011 yılında bu seviyeyi 2,5 µg/kg vücut ağırlığı’na düşürmüştü ve kurşunda olduğu gibi gıdalarla alınacak kadmiyum miktarının azaltılması gerektiğini belirtmişlerdir (EFSA 2012b).

2.4. Yasal Mevzuat

Avrupa Birliği Gıdayla Temas eden Malzemeler Tebliğine (1995/2004) (Anonim 2004a) ve buna dayanarak hazırlanan 28157 sayılı Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas eden Malzemeler Yönetmeliğine göre (Anonim 2014) gıda ile temas eden malzemeler aşağıdaki gibi sıralanmıştır;

- ✓ Aktif ve akıllı malzemeler
- ✓ Yapıştırıcılar

- ✓ Mantar Tıplar
- ✓ Kauçuklar
- ✓ İyon Değişim Reçineleri
- ✓ Metaller ve Alaşımlar
- ✓ Kağıt ve Tahta
- ✓ Plastikler (ambalaj malzemeleri ve mutfak araç gereçleri)
- ✓ Baskı Mürekkepleri
- ✓ Rejenere Selüloz
- ✓ Tekstil
- ✓ Vernikler ve Kaplamalar
- ✓ Ahşap
- ✓ Mumlar

Bu Yönetmeliklere göre madde ve malzemeler iyi üretim uygulamalarına uygun olarak üretilir ve normal veya beklenen kullanım koşullarında madde ve malzemeyi oluşturan bileşenlerden gıdaya;

- ✓ İnsan sağlığını tehlikeye sokacak veya
- ✓ Gıdanın bileşiminde istenmeyen değişimlere neden olacak veya
- ✓ Duyusal özelliklerinde değişikliğe neden olacak miktarda geçiş olamaz.

Kullanılan saklama materyallerinden gıdaya insan sağlığını olumsuz etkileyecek ağır metallerin migrasyonu söz konusu olabilmektedir. Ticari süreçte her ülke için standart bir test yöntemine ve limitlere ihtiyacının olması kaçınılmazdır. Ayrıca, birçok ağır metal, düşük dozlarda akut ve kronik toksisiteye yol açabildiğinden ulusal ve uluslararası mevzuatlar ile insanların doğrudan maruz kalması engellenmeye çalışılmaktadır (Çizelge 2.1). Tüketicilerin seramik malzemelerden geçen kurşun veya kadmiyumdan zarar görmelerini önlemek amacıyla 1984 yılında Avrupa Birliği 84/500/EEC sayılı Gıda ile Temas Eden Seramik Malzemeler Hakkında Konsey Direktifi hazırlamıştır (Anonim 1984) ve buna dayanarak hazırlanan Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Seramik Malzemeler Tebliği (Tebliğ No: 2012/30)' de ülkemizde yürürlüğe girmiştir (Anonim 2012). Bu mevzuatların amacı; son haliyle gıda ile temas etmesi beklenen veya gıda ile temas etmekte olan veya bu amaç için

üretmiş olan seramik malzemelerden, gıdaya kurşun ve kadmiyumun muhtemel migrasyonunu belirlemektir. Literatürde camlardan geçiş yapan ağır metaller üzerine çalışmalar mevcut olmakla birlikte (Höland ve Beal 2002; Turner 2018), cam ürünlerin gıdaya migrasyonu sonucu, gıdaya geçecek olan ağır metallerin maksimum limitleri ile ilgili Türk ve Avrupa mevzuatlarında yasal bir düzenleme henüz yapılmamıştır. Porselen ve emaye malzemeler için kullanılacak metot ve limit için Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu (ISO) bir standart yayınlamıştır (Anonim 2018). Bunun yanısıra, Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nin yaptığı yasalar gereğince çocuklara özel üretilen mücevher, yemek takımları vb. ürünlerde kurşunsuz olarak üretilmesi önerilir (Anonim 2007).

Avrupa Birliği'nden uyarlanan Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Seramik Malzemeler Tebliği (2012/30)'de aynı şekilli, boyutlu, dekorasyonlu ve sırlı en az üç seramik malzeme numunesinin, mevzuatta belirtilen şartlar altında analiz edilmesi durumunda; bu malzemelerden ekstrakte edilen kurşun ve/veya kadmiyumun ortalama miktarları; Çizelge 2.1 sunulan limitleri ve ayrı ayrı her bir numune; verilen limitlerin % 50'sinden fazlasını geçmiyorsa, seramik malzemeler bu Tebliğ koşullarını sağlamış kabul edilir (Anonim 1984, Anonim 2012). Tebliğ kapsamında kullanılacak analiz metodunun kapsamı, tayin ve tespit sınırı ve geri kazanım oranına dayanan performans parametreleri belirtilmiştir. Bu metot, gıdalarla temas etmesi düşünülen seramik malzeme yüzeylerinden açığa çıkan kurşun ve kadmiyumun tayinini kapsamaktadır. Test için %4 asetik asit gıda benzeri olarak kullanılmaktadır. Asetik asit, test edilecek malzemenin yüzeyini 1 mm geçmeyecek şekilde doldurulmaktadır. Kurşun ve kadmiyumun belirlenmesi için gıda benzeri ile temas eden malzeme 22 °C civarında 24 saat temas etmesi için bırakılır (Referans yüzey alanı, yani gıda ile temas etmesi düşünülen alan) ve yüzey alan belirlenmektedir. Migrasyon sonunda asetik asite geçiş yapan kurşun ve kadmiyum miktarı uygun koşullarda atomik absorpsiyon spektrofotometresi veya ICP-MS (İndüktif olarak eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi) ile tespit ve tayin edilir.

Çizelge 2.1. Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Seramik Malzemeler Tebliği (2012/30) ve diğer ülkelerin kullandığı yönetmelikler

Ülke	Kategori	Pb	Cd	Referans
Türkiye/AB	İç derinlikleri, en üst köşe boyunca geçen yatay yüzeyin en düşük noktasından ölçülmüş olan ve ölçüleri 25 mm'yi geçmeyen, doldurulamayan ve doldurulabilen malzemeler	0,8 mg/dm ²	0,07 mg/dm ²	Anonim 1984, Anonim 2012
	Doldurulabilen diğer tüm malzemeler	4,0 mg/L	0,3 mg/L	
	Pişirme kapları; 3 litreden daha fazla bir kapasiteye sahip olan paketleme ve saklama kapları	1,5 mg/L	0,1 mg/L	
Kanada	Sofra Takımı	3,0 mg/L	0,50 mg/L	Anonim 2008
	Bardaklar ve kupalar dışında küçük oyuklu eşyalar	2,0 mg/L	0,50 mg/L	
	Sürahiler dışında büyük oyuklu eşyalar	1 mg/L	0,25 mg/L	
	Sürahiler	0,5 mg/L	0,25 mg/L	
	Bardaklar ve kupalar	0,5 mg/L	0,50 mg/L	
ISO 6486	Sofra Takımları	0,8 mg/dm ²	0,07 mg/dm ²	Anonim 1999a, Anonim 1999b
	1 L'den küçük malzemeler	2 mg/L	0,5 mg/L	
	1 L'den büyük malzemeler	1 mg/L	0,25 mg/L	
	3 L'den büyük saklama kapları	0,5 mg/L	0,25 mg/L	
	Bardak ve kupalar	0,5 mg/L	0,25 mg/L	
	Pişirme araçları	0,5 mg/L	0,05 mg/L	
Amerika Birleşik Devletleri	Yemek Takımı	3,0 ppm	0,5 ppm	Anonim 2007
	Küçük İçi Boş Malzemeler	2,0 ppm	0,25 ppm	
	Bardaklar ve Kupalar	0,5 ppm	-	
	Sürahiler	0,5 ppm	-	

Migrasyon analizinde, gıda benzeri, analizi basitleştirmek ve en kötü ihtimalde oluşabilecek migrasyonu temsil etmesi amacıyla kullanılır. Mevzuatta gıda benzeri olarak asetik asit tercih edilmiştir. Migrasyon analizlerinde uluslararası normlarda standart test yöntemleri kullanmak ve ortak bir yaklaşım sergilemek için gıda yerine gıda benzerine olan migrasyon analiz edilir. Bunun nedeni çok çeşitli fizikokimyasal özelliklere sahip gıda gruplarının olması olarak açıklanabilir. Ağır metallerin seramik sırlarından gıda/gıda benzerine salınımını gıdanın asitliğinin etkilediği yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur. Asitliği en yüksek olan gıdanın pH'ı 3.5 olan domates salçası olduğu belirtilmiştir. Buna eşdeğer olabilecek %4'lük asetik asit çözeltisi de standartlarda seramiklerden gıdalara geçiş yapabilecek kurşun ve kadmiyum için gıda benzeri olarak kullanılmaktadır (Beldi ve ark. 2015)

2.5. Seramik Malzemelerden Geçiş Yapan Ağır Metal Migrasyonuna Etki Eden Faktörler

Literatürde yapılan çalışmalar, seramik malzemelerden geçiş yapan ağır metal miktarına test koşullarının etki ettiğini ortaya koymuştur. Bu koşullar migrasyon süresi, sıcaklığı ve kullanılan simulantın (gıda benzeri) asitlik oranıdır (Qin-Bao ve ark. 2007, Dong ve ark. 2015).

Meksika'da yapılan bir araştırmada sırlı seramik kapların 4 sefer ardışık olarak sirke çözeltisiyle yıkanmasının kaplardan geçiş yapan kurşun miktarını azaltmasına rağmen izin verilen yasal limitlere kadar azaltamadığı sonucuna varılmıştır (Torres ve ark. 1999).

Reilly (2007) tarafında yapılan çalışmada, alkollü içeceklerdeki Pb miktarının, sırlı toprak kaplarda uzun süre depolanma sonucunda arttığı gözlenmiştir.

Seramik malzemelerden geçiş yapan kurşunun miktarına sıcaklığın etkisinin incelenmesini konu alan en eski çalışma Hindistan'da Seth ve ark. (1970) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, Hindistan'da sırlanmış çömleklerin artan popülaritesi göz önüne alınarak farklı koşullar altında iki yüz otuz bir adet sırlı seramik çömleklerden asetik asite geçiş yapan kurşunun miktarı incelenmiştir. Kurşunun asetik aside migrasyonunun artan sıcaklıkla (70 - 90 °C) hızlı bir artış

gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışma ile, uzun süreler boyunca sıcak içeceklerin seramikte depolanmasının kronik kurşun toksisitesine maruziyet vereceği ve dolayısıyla sağlık açısından tehlikeli olabileceği sonucuna varılmıştır. Demont ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada ağır metallerin (vanadyum, çinko, zirkonyum alüminyum, bor, baryum, kobalt, krom, bakır, demir, lityum, magnezyum, manganez, nikel, antimon, kalay, stronsiyum ve titanyum) sırlı seramik malzemelerden migrasyonunun sıcaklık ve asitlik konsantrasyonuyla arttığı gözlenmiştir. Güncel bir çalışmada da, yüksek sıcaklık ve sürenin seramik malzeme yüzeyini tahrip etmesinden dolayı ağır metallerin migrasyonunun bu faktörlerle artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, pişirme koşulları altında açığa çıkan metal miktarlarının, mevzuatta belirtilen test koşulları altında (%4 asetik asit, 25 °C/24 h) açığa çıkan metal miktarını önemli ölçüde aştığı gözlenmiştir. Dolayısıyla, mevcut mevzuattın test şartlarının yeterince koruyucu olmadığı ve muhtemelen seramik malzemeler için pişirme koşulları altında bir migrasyon testi gerektiğini sonucuna varılmıştır (Li 2020b).

Literatürde, migrasyon analizlerinde kullanılan gıda benzerlerinin gerçek gıdalarla veya farklı gıda benzerleriyle karşılaştırılmasına dayanan çalışmalarda mevcuttur. Jorhem ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada seramik malzemeden geçiş yapan kurşunun tespit edilmesinden gıda benzeri (simülant) yerine gerçek gıdalar ile test gerçekleştirilmiştir. 230 mL hacme sahip toplam 310 beyaz kupa alınmış ve kupaların içerisi kurşun içerdiği bilinen bir renk ile boyanmıştır. Simülant olarak; portakal suyu, kahve, limonlu çay, kırmızı şarap ve su kullanılmış ve mevzuatlarda yer alan %4 lük standart asetik asit çözeltisiyle karşılaştırılmıştır. Kırmızı şarap ile gerçekleştirilen migrasyon çalışmasında standart yöntemler uygulanarak 24 saat bekletilmiştir. Kahve ve limon için migrasyon koşulları 80 °C'de 30 dakika seçilirken portakal suyu için 8 °C'de 72 saat gibi daha uzun bir süre seçilmiştir. Portakal suyu ve kırmızı şarap standart asetik asit çözeltisine göre daha yüksek migrasyon değeri vermiştir. Limonlu çay, yüksek sıcaklık kısa sürede %4' lük asetik asit ile aynı sonucu göstermiştir. Daha yüksek pH'a sahip kahve ise diğer gıdalara göre daha zayıf etki göstermiştir. Bu çalışmanın sonucunda %4'lük asetik asit gıda benzeri olarak kullanıldığında birçok koşullarda gerçekkoşulları yansıttığı sonucuna varılmıştır (Jorhem ve ark. 2007).

Valadez ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada seramik kaplardan Pb ve Cd 'un migrasyonunun temas ettiği gıdaların pH'ı düşükçe artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. Demont ve ark. (2012) yaptığı çalışmada ise, seramik ürünlerden gıdaya gerçekleşen migrasyonda asitin doğası ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ayrıca, bu çalışmada kurşun ve kadminyumun yanı sıra mevcut diğer elementlerinde insan sağlığı üzerine etkisi incelenmiştir. Seramikler yüksek bir sıcaklığa maruz bırakılmış, sonuç olarak migrasyon ile sıcaklık arasında lineer bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda malik, sitrik ve asetik asitin migrasyon üzerine etkisi de irdelenmiştir. Çalışma sonucunda, bazı elementlerin (bor, kobalt, bakır, potasyum, lityum, manganez, sodyum, nikel, antimon, stronsiyum, titanyum, vanadyum, çinko ve zirkonyum) malik asit ve sitrik asite olan migrasyonunun, gıdaya olan migrasyonundan daha fazla olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak sıcaklık ve asitlik arttıkça seramik malzemeden gıdaya geçebilecek iz metallerde artış gözlenmiştir. Burdan da anlaşılacağı üzere seramik çömler de sadece Pb ve Cd değil diğer elementlerinde migrasyonu söz konusu olabilmektedir.

Bolle ve ark. (2012b) geleneksel yollarla üretilmiş seramik malzemelerden olası ağır metal migrasyonuna farklı gıda ve gıda benzeri ile farklı migrasyon koşullarının (sıcaklık) etkisini incelemiştir. Gıda olarak domates suyu, limon suyu ve sirke, gıda benzeri olarak da asetik asit, sitrik asit ve malik asit tercih edilmiştir. Kullanılan seramik malzemeler temas eden gıda ve gıda benzeri ile (2,37-5 pH aralığında) 20-90 °C sıcaklıkta 30 dk-2 gün bekletilmiştir. Migrasyon sonunda, Pb salınımı domates suyunda en düşük, sitrik asitte ise en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Asetik asitteki Pb salınımının sitrik asite göre %14 daha az olduğu gözlenmiştir. Ortam sıcaklığında pH'ı 3,0-3,5'in üzerinde olan gıda benzeriyle (asetik asit, sitrik asit ve malik asit) temas eden seramik malzemelerden Pb migrasyonunun eşdeğer olduğu sonucuna varılmıştır. pH'ı diğerlerine göre yüksek olan domates suyunun en zayıf özütleyici olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak domates suyu ile yapılan migrasyonun süresinin 24 saatten 48 saatte çıkarıldığında Pb migrasyonunda artış olduğu gözlenmiştir. Burada da görüldüğü gibi sürenin migrasyonu arttırıcı etkisi olabilmektedir. Bu çalışmanın sonunda Pb salınımının sıcaklık, süre ve pH ile artış gösterdiği, aynı zamanda uygulanan sırında Pb salınımına etki ettiği saptanmıştır.

Nsengimana ve ark. (2012) yaptığı çalışmada, seramik çömlekten Pb migrasyonunun kapların temas ettiği gıdaya bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Fasulyenin pişirilmesi sonucu gıdaya geçen Pb ve Cd miktarının, domates-fasulye ve muzdan daha fazla olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde domates-havuç pişirildiğinde geçiş yapan Pb miktarıda muza kıyasen fazla olduğu gözlenmiştir.

AB Ortak Araştırma Merkezi (JRC) yakın zamanda yaptığı çalışmada, %4 asetik asit dışında farklı gıda benzerlerinin (domates salçası ve %0,5'lik sitrik asit) seramik ve cam malzemelerden geçiş yapabilecek ağır metallerin analizinde kullanımı denenmiştir. Seramik kapların gıdalarla yüksek sıcaklıklarda temas etmesi göz önünde alınarak 22 °C 24 saatlik migrasyon koşulu yerine, reaksiyonu hem hızlandırması hem de gerçek koşullarına uygunluğunu oluşturması açısından 70 °C 'de 2 saat denenmiştir. Bunun sonucunda ürünün tahrip olduğu gözlenmiş ve mevcut analiz yöntemine (%4 asetik asit, 22 °C 24 saat) devam edilmesi önerilmiştir.

Ahmad ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, geleneksel seramik kapların, sırlı yüzeylerinden geçiş yapan çeşitli ağır metallerin miktarının kullanılan gıda benzerine göre farklılık yarattığını ve %2 sitrik asit standart çözeltisine geçiş yapan metal miktarının %4 asetik asite geçiş yapan miktara göre daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır.

Zhou ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada kurşun ve kadmiyumun gıdaya migrasyonunu araştırmak için alüminyum alaşımlı tencere, demir tencere ve seramik tenceler kullanılmıştır. Damıtılmış su, %4 asetik asit, %15 etanol, yemeklik bitkisel yağ gibi gıda simülantlarıyla pişirme kaplarıyla temas ettirilmiştir. Sonuçlara göre damıtılmış su, etanol ve asetik asitle temas ettirilen, demir tencereden gıdaya migrasyon diğer pişirme kaplarına göre daha fazla olup sıcaklıkla pozitif kolerasyon göstermiştir. Pişirme kapları %15 etanol ile temas ettiğinde diğer simülantlara göre daha yüksek değerlerde Pb ve Cd migrasyonu gözlenmiştir. Pb ve Cd'un üç pişirme kabından da migrasyonu konsantrasyon arttıkça artış gözlenmiştir. Alüminyum alaşımlı tencereden ve demir tencereden Pb ve Cd pişirme süresi boyunca önce artış gözlenmiş olup daha bir süre sonra azaldığı gözlenmiştir. Ancak seramik tencerede

bitkisel yağ kullanımında Pb ve Cd migrasyonu devamlı bir artış gözlenmiştir. Sonuç olarak sızan Pb ve Cd sıcaklık, süre ve asitlikle artış gösterdiği gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Anderson ve ark. (2017), günlük olarak seramik kupalardan içilen çay ve kahve tüketiminde meydana gelebilecek ağır metal maruziyetini araştırmıştır. Kurşun içerdiği bilinen beş kupa içerisinde bekletilmiş çay ve kahvedeki kurşun miktarı ölçülmüştür. Bu pilot çalışmanın sonucunda seramik kupalardan çay ve kahveye kurşun migrasyonunun olabileceği gözlenmiştir. Ölçülen kurşun konsantrasyonu kahvede 0,2 ile 8,6 µg/L arasında, çayda 0,2 ila 1,6 µg/L arasında olduğu tespit edilmiştir. Kahve ve çayın seramik kupalardan bekleme süreleri farklı olup bu süre zarfında kurşun migrasyonunda gözle görülebilir bir fark tespit edilmemiştir. Bununla birlikte, bardaklar arasında ölçülen kurşun konsantrasyonlarının kullanılan içecek ve bekletme süresinden ziyade, kullanılan materyale bağlı olduğu istatistiksel olarak saptanmıştır. Bu çalışma tipik tüketiciler arasında günlük içecek tüketiminden kaynaklanan potansiyel kurşun maruziyetlerine ilişkin veriler sunan pilot bir çalışma olarak ele alınmıştır.

Chagas ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, Brezilya'dan toplanan geleneksel seramik kaplarda balık ve benzeri yağlı gıdaların bu kaplarda uzun süreli bir pişirmeye tabi tutulduklarında son pişirilmiş gıdalarda kurşun ve kadmiyum miktarında artış gözlemlendiği belirtilmiştir. Dolayısıyla böyle kaplarda uzun süreli yağlı ve asitli gıdaların saklanması risk teşkil edeceği belirtilmiştir.

2.6. ICP-MS (İndüktif olarak eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi)

Seramik malzemelerden geçiş yapan kurşun ve kadmiyumun miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (Ueda ve ark. 2010) analiz edilebileceği gibi son yıllarda indüktif olarak eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi ile ICP-MS (İndüktif olarak eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi)'de tespit ve tayin edilmektedir. İndüktif olarak eşleşmiş plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) şeklinde olup katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, hassas ve doğru biçimde ölçülmesine olanak sağlayan bir analiz tekniğidir.

ICP-MS tekniğinin kökeni, 1960'lı yıllara dayanmaktadır. Bu teknik sayesinde periyodik tabloda yer alan bütün elementlerin tayinini yapmak mümkündür. Ayrıca bu teknik tek seferde çoklu element analizine imkan sunmaktadır. Analiz örneği aerosol formuna dönüştürüldükten sonra bir nebulizer vasıtasıyla plazma içerisine yollanmaktadır. Plazma içerisindeki elementler atomize olur, elementlerin uyarılmış ve iyonize formları oluşmaktadır. Plazma içerisindeki iyon yoğunluğu analitlerin örnek içerisindeki yoğunluğu ile orantılıdır. Plazma içerisinde temsili olarak örneklenen iyonlar plazmadan ayrıştırılır ve kuadropol kütle spektrometresinde ölçümleri yapılmaktadır (Yeşim ve Çam 2012).

Plazma, içerisinde serbest elektronların ve pozitif iyonların bulunduğu elektriksel olarak nötr bir ortamdır. Plazmalarda oluşturulan yüksek sıcaklık sayesinde periyodik tablodaki bütün elementler atomize edilebilir, iyonize edilebilir ve uyarılabilmektedir. ICP-MS cihazlarında bir plazma kaynağı, örnek besleme ünitesi, iyon dedektörlü bir kütle spektrometresi ve bir veri işleme ünitesi bulunmaktadır. Arafaz, ICP kaynağında üretilen iyonları üniform şekilde kütle spektrometresine aktarmaktadır. Arafazı geçen iyon demeti kütle spektrometresine girmektedir. Negatif yüklü bir ekstraksiyon elektrodu pozitif iyonları çekerek elektrostatik lens ünitesine taşır. İyon lensleri arafaz bölgesinden ayrılan pozitif yüklü iyonların taşınmasında rol almaktadır (Yeşim ve Çam 2012).

Her birinin ayrı avantajları bulunan çeşitli tipte kütle spektrometresi bulunmaktadır. Bunlardan kuadropol kütle filtresi adı verilen spektrometre kolay kullanımı, stabil sonuçlar vermesi ve maliyet açısından uygundur (Yeşim ve Çam 2012).

2.7. Numune Alma Belirsizliği

Numunelerin toplanması ve oluşturulmasını sağlayan numune alma yöntemlerini doğru bir şekilde seçmek analizlerin en başlangıç noktasıdır. Analiz sonuçlarının kalitesi analiz edilecek numuneye bağlıdır. Numune alma prosedürü doğru seçilmez ve numunenin ana popülasyonu yeteri derecede temsil etmezse; güvenilir analiz sonuçları raporlanamaz bu da analitik aşamaları için harcanan çabaların ve masrafların boşa gitmesine neden olabilmektedir. Numune alma süreci için belirlenmiş yöntemlerin olması gerekmektedir. Numuneler, kontrol görevlileri tarafından alınmakta olup

usulüne uygun olarak laboratuara gönderilmektedir. Analiz yöntemleri ulusal/uluslararası mevzuatlarda tanımlanırlar. Numune alma ile ilgili 150’ü aşkın genel ve ürüne spesifik ISO standartları mevcuttur (Yolci Ömeroglu 2018). Ancak gıda ile temas eden malzemelerin ve seramik malzemelerin numune alınmasına dair bir mevzuat mevcut değildir.

Genel bir gıda analizi için numune alma aşamasında, numune alan görevli partiyi temsil edecek şekilde rastgele birincil numuneler almaktadır. Birincil numune, partinin bir yerinden alınan bir veya birden fazla birimi içeren numune olarak tanımlanır. Birincil numunelerden paçal numune oluşturulur ve mümkünse iyice karıştırılması gerekmektedir (Yolci-Ömeroglu ve ark. 2012). Ancak seramik malzemeler düşünüldüğünde, ürünlerin parçalanarak homojen hale getirilmesi mümkün olmayacağından paçal numune seçeneği bu tür analizlerde mümkün değildir.

Belirsizliğin ölçümü kimyacılar tarafından yıllardır bilinmesine rağmen Uluslararası Standartlar Organizasyonu, 1993 yılında analitik ölçümlerde belirsizliğin hesaplanması için ilk kez bir yönetmelik yayınlamıştır. 1999 yılında yayınlanan ve 2017 yılında revizyona uğrayan ISO-IEC 17025 “Test ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği için Genel Şartlar” standardı ile laboratuvarlara analizlerdeki belirsizliklerin kaynaklarının saptanması ve hesaplanması için sorumluluklar verilmiştir (Anonim 2017). Belirsizlik, ölçülen büyüklük ile anlamlı olarak ilişkilendirilebilen değerlerin dağılımını ifade eden ölçüm sonucu ile ilişkili bir aralıktır (Ellison ve Williams 2012). Ölçüm belirsizliği, kısaca gerçek değerden olan uzaklık olarak da nitelendirilmektedir. Ölçüm belirsizliği genellikle rastgele hatadan kaynaklanır. Belirsizliğe katkıda bulunan bileşenler ise “belirsizlik bileşenleri” olarak tanımlanır. Bir metodun belirsizliği bir dizi ölçümlerin standart sapması ile ifade edilir. Bir analiz sonucunun rölatif toplam belirsizliğini (CV_R); laboratuvar dışında gerçekleştirilen numune alma (CV_S), ve laboratuvar içinde gerçekleştirilen numune işleme (numune öğütme/parçalama) ve analitik aşamaların (ekstraksiyon, temizleme, yoğunlaştırma, türevlendirme ve enstrümantal tanımlama) (CV_L) belirsizliği oluşturur.

$$CV_R = \sqrt{CV_S^2 + CV_L^2} \quad (2.2)$$

Ölçüm belirsizliği, elde edilen analitik sonuca (X) eklenerek sonuçlar rapor edilir.

$$\text{Sonuç} = X \pm U \text{mg/kg} \quad (2.3)$$

Burada x analitik sonucu, U ise genişletilmiş ölçüm belirsizliğini (k=2 %95 güven aralığı; $U = 2 \times CV_{RX}$) ifade eder.


Numune alma belirsizliğine farklı etkenler katkı sağlamaktadır. Bunlar; numune alma yöntemi, bir partideki analitin dağılımı, birincil numuneler arasındaki heterojenlik, numune alma sırasındaki analit kaybı, bulaşma, numune alma sorumluları arasındaki uygulama farkları, depolama sırasındaki kayıplar, numunenin fiziksel durumu ve numune sıcaklığı ve basıncı şeklinde sıralanabilir (Yolci-Ömeroğlu ve ark. 2012).

3. MATERYAL VE YÖNTEM


3.1. Numuneler

Çalışma kapsamında kullanılan seramik malzemeler, 2018 yılında Bursa’da bulunan satış noktalarından temin edilmiştir. Geleneksel seramik çömlekler, 13 farklı satış noktasından ve Çin menşeli kahvaltılık kâseler (mavi, beyaz ve pembe) ise 1 satış noktasından (n=6, toplam 96 adet numune) alınmıştır. Alınan numuneler laboratuvara balonlu naylonlara sarılarak getirilmiştir. Numuneler, deney gerçekleştirilene kadar rutubetsiz bir ortamda oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir Numunelere ait bilgiler ve görselleri Çizelge 3.1 ve 3.2’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Geleneksel seramik çömleklere ait bilgiler

	Satış noktası	Çap (cm)	Yükseklik (cm)	Alınan numune sayısı	Simulant hacim (L)
	A	9,5	3,0	6	0,200
	B	8,0	2,6	6	0,100
	C	10,0	3,8	6	0,240
	D	8,6	2,9	6	0,180
	E	9,8	3,8	6	0,230
	F	10,8	1,9	6	0,150
	G	9,5	3,5	6	0,250
	H	10,0	3,6	6	0,230
	I	9,0	3,3	6	0,180
	J	9,5	3,1	6	0,200
	K	9,5	3,5	6	0,200
	L	9,6	3,2	6	0,180
M	10,2	3,5	6	0,200	

Çizelge 3.2. Çin menşeli seramik kahvaltılık tabaklar

	Renk	Satış noktası	Menşei	Çap (cm)	Yükseklik (cm)	Alınan numune sayısı
	Pembe	N	Çin	7,0	3,0	6
	Siyah	N	Çin	9,0	5,0	6
	Beyaz	N	Çin	9,0	5,0	6

Bu malzemeler, Çin'den ithal edilen ve ağır metal salınımının yüksek olacağı varsayılan kaplardır. Genel olarak çerez, şeker, lokum gibi atıştırılabilir gıdaların konulduğu küçük kâselerden oluşmaktadır (Şekil 3.1). Aynı satış noktasından üç farklı renkte 6 adet alınan bu kaplar son zamanlarda ülke genelindeki kullanımında artış gözlemlendiği, satış noktası tarafından rapor edilmiştir.



Şekil 3.1. Seramik kaseler

3.2. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Bu çalışma kapsamında, ultra saf su, nitrik asit %65'lik (10044, Suprapur-Merck), glasiyel asetik asit (1.00063.2511, Merck), kurşun standart çözeltisi 1000 mg/L (119776, Merck), kadmiyum standart çözeltisi 1000 mg/L (119777, Merck), tunc solüsyonu (109411, Merck), %99,9 saflıkta argon, %99,9 saflıkta helyum kullanılmıştır.

Analiz sırasında kullanılan cihazları; otomatik pipetler (10 µL,100 µL,1000 µL, 5000 µL), ICP-MS, falkon tüpü (15 mL'lik ve 50 mL'lik), plastik balon joje (25, 50, 100, 1000 mL) ve plastik mezürler (250 mL) oluşturmuştur.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

15,4 mL nitrik asit ve 6,75 mL hidroklorik asit (%2'lik nitrik asit- %0,5'lik hidroklorik asit) çözeltisi balon joje içerisine aktararak ultrasaf su ile 500 mL' ye tamamlanmıştır. 500 ppb internal standart çözeltisi hazırlanırken; 12,5 mL internal standart çözeltisi alınarak 250 mL'ye %2 nitrik asit- %0,5 hidroklorik asit çözeltisi ile hacim çizgisine kadar tamamlanmıştır.

1000 mg/L Pb ve 100 mg/L Cd standart çözeltileri (Merck) satın alınmıştır. 7 noktalı kalibrasyon çözeltileri bu ana stoklardan Çizelge 3.3'te de gösterildiği şekilde alınarak 50 mL'ye %2 nitrik asit- %0,5 hidroklorik asit ile tamamlanmıştır. Son kalibrasyon eğrisine ait çözeltilerin Pb ve Cd ait derişimleri Çizelge 3.3'de sunulmuştur.

Çizelge 3.3. Pb ve Cd standart çözelti hazırlanması

Seviye	Son konsantrasyon mg/L		Ana stok mg/L		Alınacak miktar mL	Son hacim mL
	Pb	Cd	Pb	Cd		
1	0,00	0,000	1000	100	0,000	50
2	0,05	0,005			0,025	50
3	0,10	0,010			0,050	50
4	0,50	0,050			0,250	50
5	1,00	0,100			1,250	50
6	2,50	0,250			2,500	50
7	5,00	0,500			5,000	50

Ayrıca düşük derişimlerde tespit ve tayin yapabilmek için 0,1 µg/L, 0,5 µg/L, 1 µg/L, 5 µg/L seviyelerinde kalibrasyon çözeltileri de yukarıda belirtildiği yöntemlerle seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.4. Analiz

Çalışma kapsamında analiz edilecek seramik kaplardan geçiş yapan kurşun ve kadmiyum (Pb, Cd) miktarı Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Seramik Malzemeler Tebliği (Tebliğ No: 2012/30) (Anonim 1984, Anonim 2012) ve uluslararası standart metot (Anonim 1999a, Anonim 1990b) dikkate alınarak ICP-MS cihazı tespit ve tayin edilmiştir.

Numuneler, yaklaşık 40 °C sıcaklıkta, ev tipi sıvı deterjan içeren bir çözeltide yıkanmıştır. Öncelikle musluk suyunda ve daha sonra da ultura saf suda durulanmıştır. Herhangi bir bulaşmayı engellemek için ortamda bulunan su kurutularak uzaklaştırılmıştır. Test edilecek yüzey temizlendikten sonra, kaplar (doldurulabilen kaplar olarak sınıflandırılır) %4'lük asetik asit çözeltisi ile taşma noktasını 1 mm'den daha fazla aşmayacak düzeyde doldurulmuştur (mesafe numunenin en üst kenarından ölçülmüştür). Seramik kaplar migrasyon koşullarına maruz bırakılmıştır (22±2 °C'de sıcaklıkta ve 24±0,5 saat).

Migrasyon süresinin sonunda kapların içinde bulunan test çözeltisi alınmadan önce, 30 sn karıştırılarak homojenize edilmişlerdir. Bu işlem yapılırken, herhangi bir çözelti kaybı olmamasına veya test edilen yüzeyin aşınmamasına dikkat edilmiştir. Bu çözeltinin miktarı, her bir kap için mezürde hacimsel olarak saptanmıştır (V_1). Çalışma kapsamında kullanılan %4'lük asetik asitin, kapların iç hacmine bağlı olarak 100 ml ila 230 ml arasında değişen hacimde kullanıldığı saptanmıştır.

Migrasyon sonrası, seramik malzeme ile teması sonlandırılan simulant (test çözeltisi-asetik asit) polypropilen Falcon tüpüne alınarak ICP-MS (AGILENT 7800, Amerika) ile analiz edilmesi sağlanmıştır. Kurşun ve kadmiyumun analizinde kullanılan ICP-MS cihazı Autosampler, vakum pompası, chiller, yazılım, monitör, kasa ve yazıcıdan oluşmuştur (Şekil 3.2). Cihaza ait çalışma koşulları Çizelge 3.4 ve 3.5'de sunulmuştur.



Şekil 3.2. ICP-MS cihazı

Çizelge 3.4. Element ve kütlelerini içeren çizelge

Kütle	Element Adı	Kütle	Element Adı
206	Pb-Kurşun	208	Pb-Kurşun
207	Pb-Kurşun	111	Cd-Kadmiyum
İç standart (ISTD)			
Mass	Element adı		Görevi
209	Bi		ISTD

Çizelge 3.5. ICP-MS programı (Tune Mode: Helyum)

Enjeksiyon Programı	Zaman (sn)	Hız(rpa) Nebulizer pump	Vial	Hız(rpa) ALS PeriPump
Pre run				
Sample uptake	40	0,40	Sample	-
Stabilize	40	Tune parameter	Sample	-
Post run				
Probe rinse (sample)	10	0,30	Rinse port	2,50 (default)
Probe rinse (std)	10		Rinse port	2,50 (default)
Rinse 1	30	0,10	1	
Probe Rinse 1	10		Rinse port	2,50 (default)
Rinse 2	10		2	
Probe Rinse 2			Rinse port	

ICP-MS analizinde her bir deney seti için 7 noktalı lineer kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve numuneye ait değer kalibrasyon eğrisinin fonksiyonundan hesaplanmıştır (C_1). Seramik kaptan geçiş yapan kurşun ve kadmiyumun derişimi ise kullanılan %4'lük asetik asit miktarı dikkate alınarak (V_1) Denklem 3.1'de verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$C_2 = \frac{C_1 \times V_1}{V_2} \quad (3.1)$$

C_1 : Kalibrasyon eğrisinden okunan değer (mg/L)

C_2 : Hesaplanan değer (mg/L)

V_1 : Ölçülen doldurma hacmi, L

V_2 : Seyreltme faktörü

3.5. Analiz Metodunun Güvenirliği

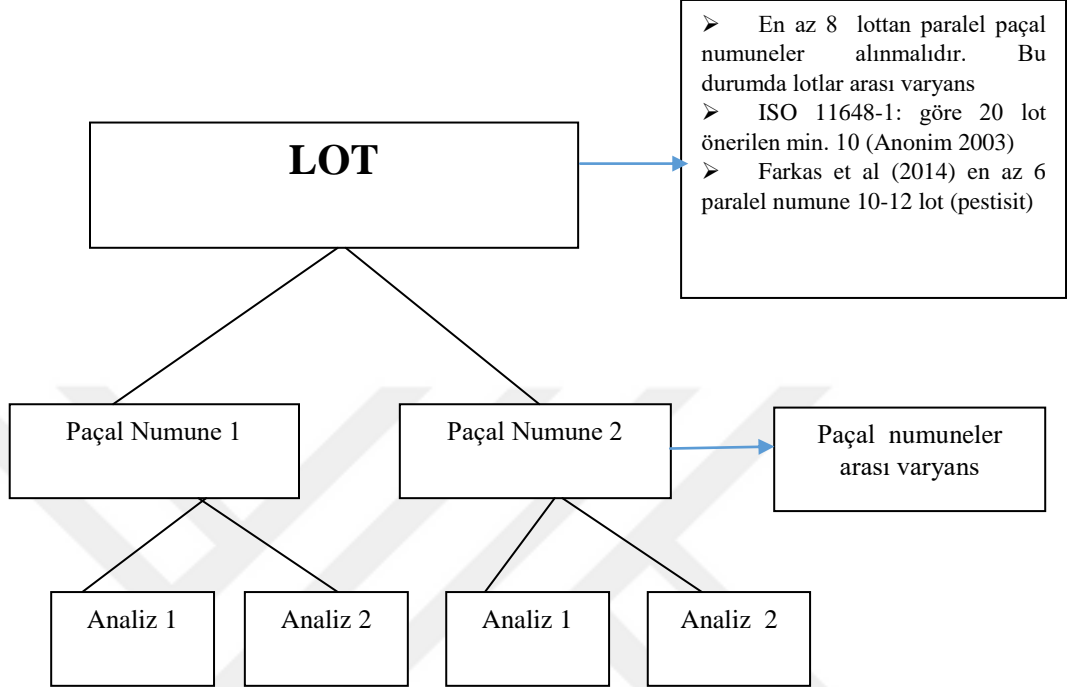
Validasyon, Ulusal/ Uluslararası kabul görmüş standartlara göre, bir metodun veya ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğu ve performansını yazılı olarak ortaya koymak için yapılan test ve ölçme işlemidir. Verifikasyon ise, geçerli kılınmış bir metodun kullanıma alınmadan önce metodu kullanacak laboratuvarın şartlarında çalışılabilirliğinin, uygun performans kriterleri ile ispat edilmesi işlemidir (Anonim 2019). Çalışma kapsamında kullanılan yöntemin performans kriterleri mevzuatta belirtildiği için (Anonim 1984, Anonim 2012), migrasyon analizinde kullanılan metodun ve elde edilen ölçüm sonuçlarının güvenilirliğini sağlamak için uluslararası rehberlere göre verifikasyon çalışması gerçekleştirilmiştir elde edilen sonuçlar seramiklerle ilgili mevzuatta belirtilen kriterlerle karşılaştırılmıştır. Verifikasyon sırasında metodun laboratuvar içi tekrarüretilebilirliği (CV_L , CV_i , Deklem 2.1) hesaplanmıştır. Ayrıca çalışmalar sırasında kalite kontrol grafiği oluşturulmuş ve geri kazanım çalışması ile metodun performansı kontrol altına alınmıştır.

3.6. Numune Alma Belirsizliğinin Tahminlenmesi

Numune alma belirsizliğinin tahminlenmesi için uluslararası rehberlerde yöntemler ortaya konulmuştur (Ramsey ve Ellison 2019). Bunlardan en basit ve çok kullanılan bir yöntem paralel numune alma yöntemidir. (Şekil 3.3). Bu protokole göre, paralel numuneler aynı protokol ve aynı operatörler ile alınmaktadır. Numuneler arasında olan analit heterojenliği ortaya konulmuş olunur. Bu eşleştirilmiş deney tasarımı ile analize ait belirsizlikte ortaya konulabilmektedir. Bu hesaplama yöntemine numune sorumlusu en az 8 partinin (veya numune alınacak toplam partilerin en az %10'u kadar sayıdaki partiden) her birinden aynı numune alma planıyla iki paçalı numune almalıdır. Eğer paralel numunelerin tamamı aynı partiden alınırsa numune alma belirsizliği sadece o

partiyi temsil eder. Numune alma belirsizliğini hesaplamak için aralık istatistiği veya ANOVA kullanılır.

•



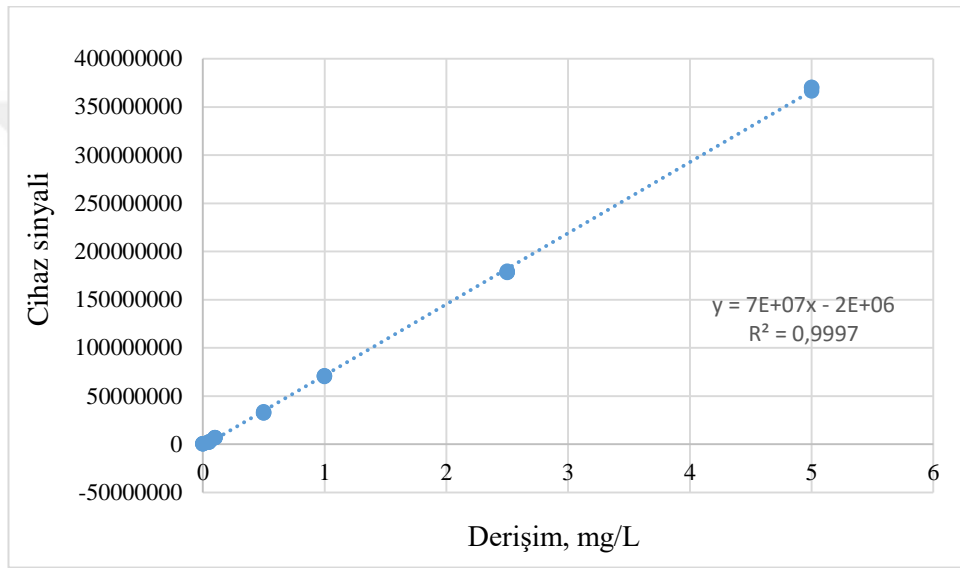
Şekil 3.3. Paralel numune alma yöntemi-EURACHEM Rehberi (Ramsey ve Ellison 2019)

Bu çalışma kapsamında da paralel numune alma yöntemine göre numune alma belirsizliği aralık istatistiği kullanılarak hesaplanmıştır.

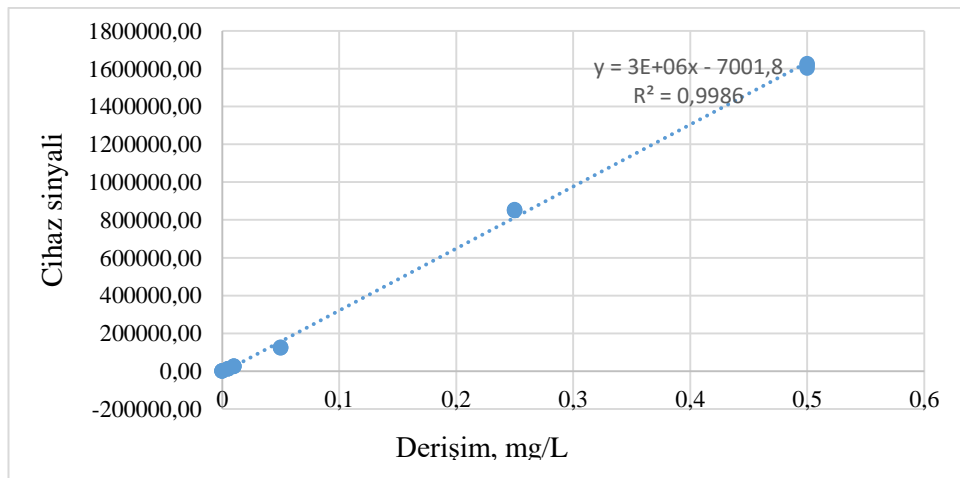
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Analiz Metodunun Güvenirliği ve Kapasitesi

Metodun doğrusallığını değerlendirmek amacıyla; kurşun için 0 mg/L-5,00 mg/L ve kadmiyum için 0 mg/L – 0,50 mg/L aralığındaki derişimlere sahip standart çözeltiler ile 7 noktalı (n=3) doğrusal kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Her iki metal için kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı (R^2) 0,998'dan büyük olduğu gözlenmiştir.

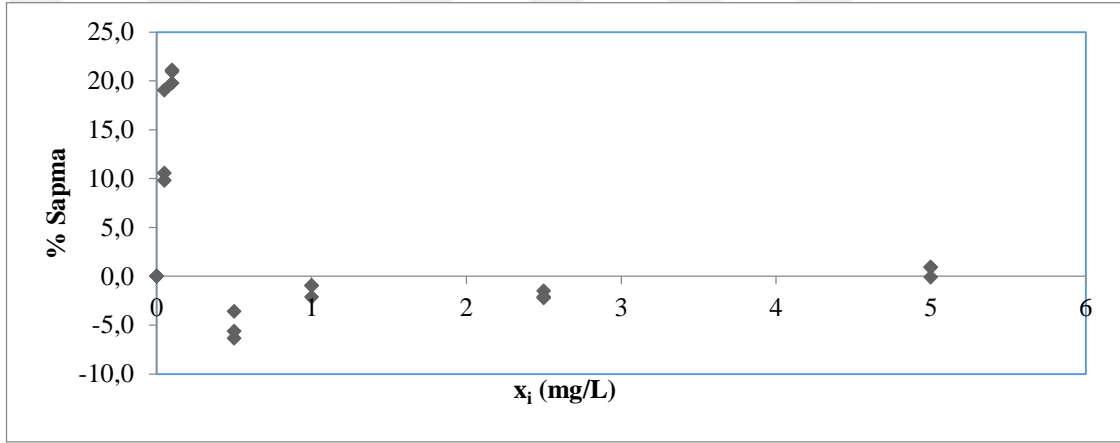


Şekil 4.1. Kurşunun kalibrasyon eğrisi

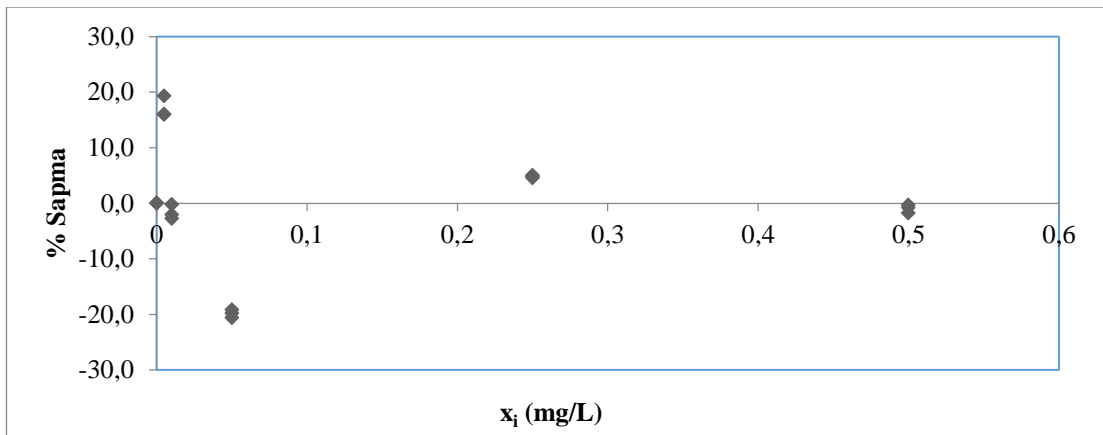


Şekil 4.2. Kadmiyum kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon fonksiyonu kullanılarak standart çözeltileri için cihazın verdiği sinyalden derişimler hesaplanmış olup bunun gerçek derişimlerinden farkı % sapma olarak hesaplanmıştır. Mevzuatta seramik malzemeler için herhangi bir sapma değeri belirtilmediğinden elde edilen sapma değeri pestisit analizleri için kriter olan \pm % 20 ile kıyaslanmıştır (SANTE 2017). Şekil 4.3 ve 4.4'deki grafikte sapma aralığı gösterilmiştir. Kurşuna ve kadmiyuma ait kalibrasyon eğrisinden elde edilen sapma değerleri sırasıyla %-6.3-%21.9 ve %-20.1-%20.3 aralığında değıştığı gözlenmiştir. En yüksek sapma değeri düşük konsantrasyonlarda gözlenmekle beraber limit değeri çok az aştığı için çizilen kalibrasyon eğirlerinin fonksiyonları kabul edilebilir olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.3. Kurşunun sapma aralığı

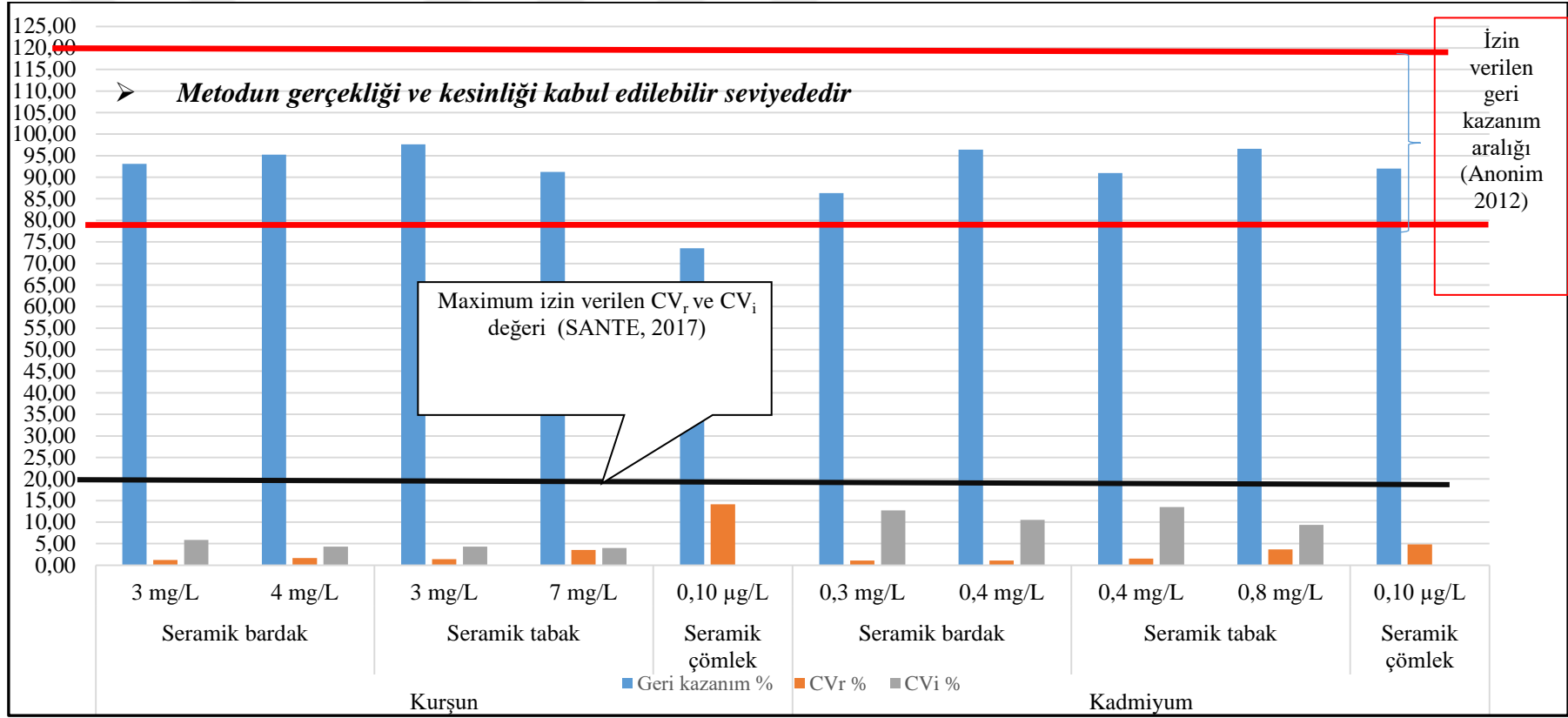


Şekil 4.4. Kadmiyumun sapma aralığı

Doğruluk (Gerçeklik ve Kesinlik-Tekrarlanabilirlik ve Tekrar üretilebilirlik) çalışması için, %4'lük asetik asit farklı derişimlerde kirletilerek seramik bardak, tabak ve çömlekle temas ettirilmiş ve migrasyon koşullarına tabi tutulmuştur. 2 analist tarafından toplamda 30 tekrarlı deney yapılarak tekrarlanabilirlik (%CV_r) ve laboratuvariçi tekararüretilebilirlik (%CV_i) koşullarında bu parametreler hesaplanmıştır. Çizelge 4.1'de elde edilen sonuçlar özetlenmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda geri kazanım değeri seramik malzemelere ait mevzuatta belirtilen %80-120 aralığına uygun olduğu için kabul edilebilir bulunmuştur (Anonim 1984, Anonim 2012). Söz konusu mevzuatta %CV_r ve %CV_i değerlerine ait kabul edilebilir değerler olmadığından pestisit analizlerine ait uluslararası rehberde verilen limit değerleri (%20) ile karşılaştırılmıştır (SANTE 2017) ve metodun doğruluğunun kabul edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.5).

Çizelge 4.1. Metodun doğruluğu

Metal	Malzeme	Seviye	Geri kazanım %	CV _r %	CV _i %
Kurşun	Seramik bardak	3 mg/kg	93,11	1,22	5,84
		4 mg/kg	95,25	1,63	4,29
	Seramik tabak	3 mg/kg	97,66	1,41	4,32
		7 mg/kg	91,21	3,55	3,98
	Seramik çömlek	0,10 µg/kg	73,50	14,15	n/a
Kadmiyum	Seramik bardak	0,3 mg/kg	86,33	1,05	12,70
		0,4 mg/kg	96,42	1,07	10,54
	Seramik tabak	0,4 mg/kg	91,00	1,51	13,51
		0,8 mg/kg	96,62	3,66	9,33
	Seramik çömlek	0,10 µg/kg	91,99	4,83	n/a



Şekil 4.5. Metodun doğruluğu

Metodun tespit sınırı (LOD-Limit of Detection) ve tayin sınırı (LOQ-Limit of Quantification), %4'lük asetik asidin 0,1 µg/L seviyesinde kirletilerek seramik çömler (n=10) içinde migrasyon analizine tabi tutulmasıyla Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{LOD} = \text{sd} \times 3 \text{ ve } \text{LOQ} = \text{sd} \times 10 \quad (4.1)$$

Burada sd, 10 tekrarlı analiz sonucunda elde edilen verilerin standart sapmasını (µg/L) ifade etmektedir.

Çizelge 4.3'de sunulduğu gibi metodun kurşun ve kadmiyum için LOD ve LOQ seviyesi sırasıyla 0,01-0,02 µg/L ve 0,02-0,03 µg/L aralığında değişmektedir. Metodun tespit ve tayin limiti mevzuatta belirtilen seviyelerin çok aşağısındadır ve limitlerin kurşun için 400 kat ve kadmiyum için 60 kat aşağı çekilmesi durumunda (Beldi ve ark. 2015) var olan analitik metod ihtiyaca karşılık verecek durumda olduğu sonucuna varılmıştır.

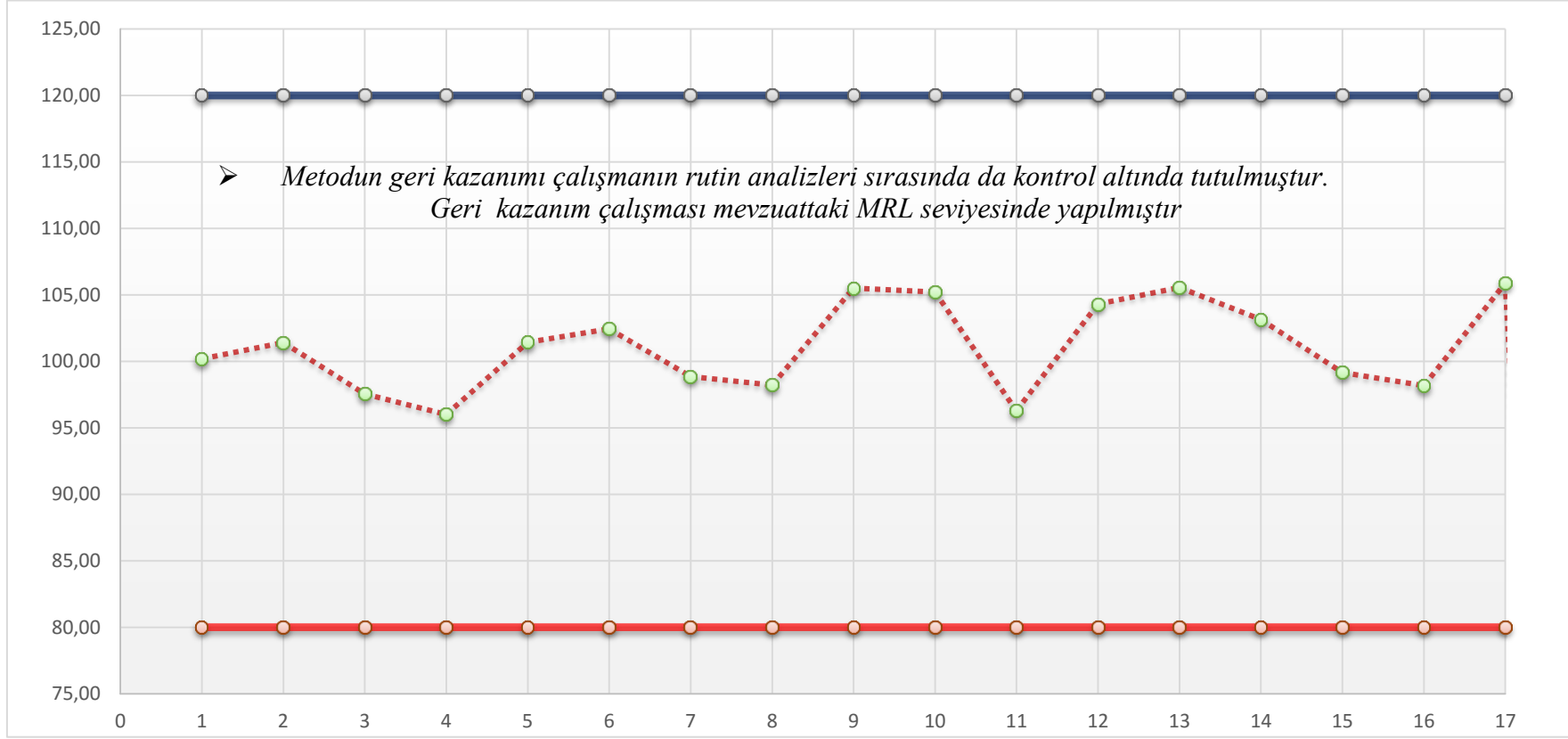
Çizelge 4.2. Metodun Tespit ve Tayin Sınırı

Ağır Metal	Parametre	Mevzuat hedef değeri (Anonim 1984, Anonim 2012)	Metot
Kurşun	Tespit Sınırı	0,1 mg/L	0,02 µg/L
	Tayin Sınırı	0,2 mg/L	0,03 µg/L
Kadmiyum	Tespit Sınırı	0,01 mg/L	0,01 µg/L
	Tayin Sınırı	0,02 mg/L	0,02 µg/L

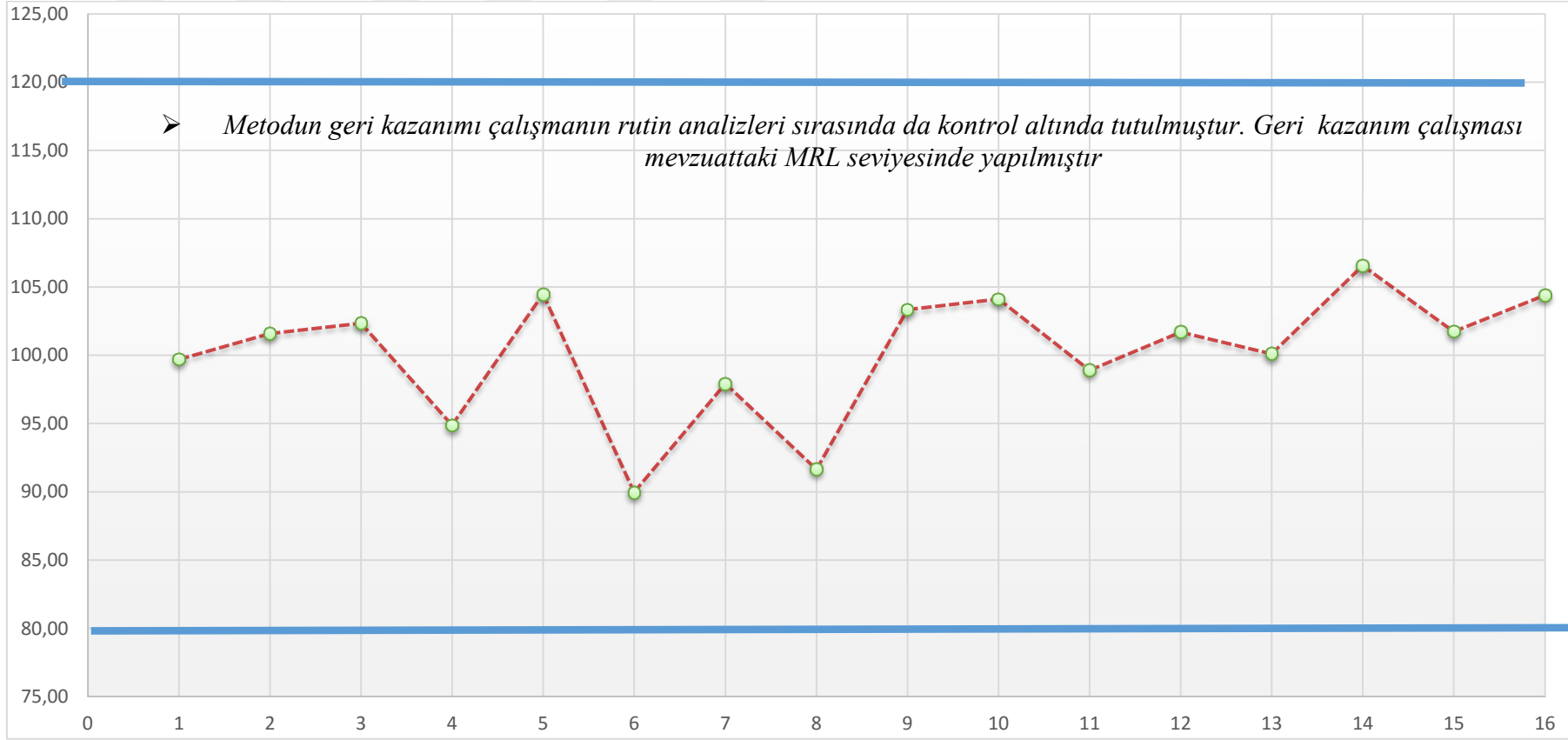
Metodun güvenilirliği için her bir analiz setinin yanında %4'lük asetik asidin mevzuatta kurşun ve kadmiyuma ait maksimum limiti seviyesinde kirletilmesiyle kalite kontrol amaçlı geri kazanım çalışmaları da yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'da sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar mevzuatta izin verilen limitler aralığında

(Anonim 1984, Anonim 2012) olduğundan, metodun performansının rutin kullanımlar sırasında kontrol altına alındığı sonucuna varılmıştır.





Şekil 4.6. Pb'nin geri kazanımına ait kalite kontrol grafiği

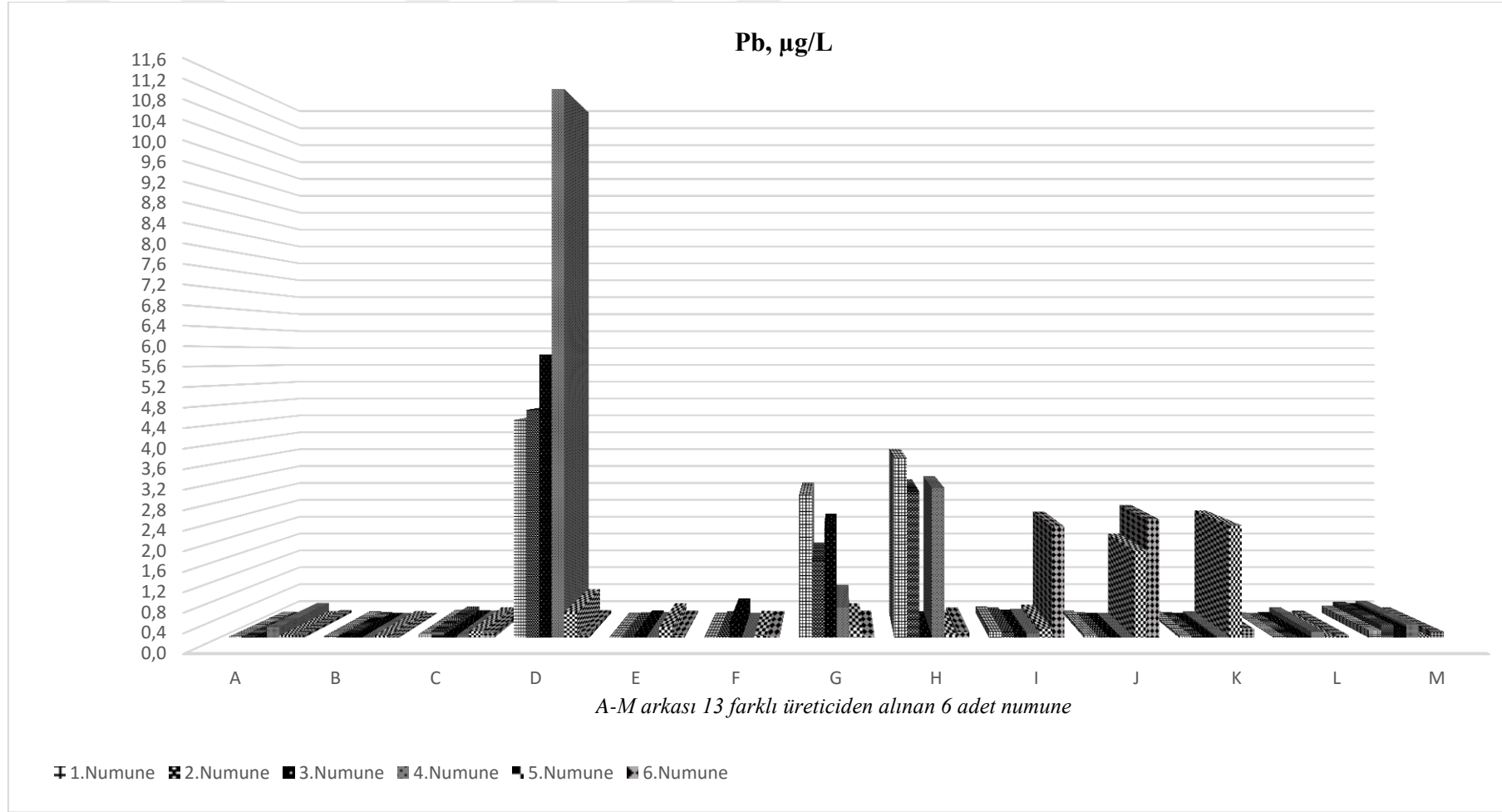


Şekil 4.7. Cd'nin geri kazanımına ait kalite kontrol grafiği

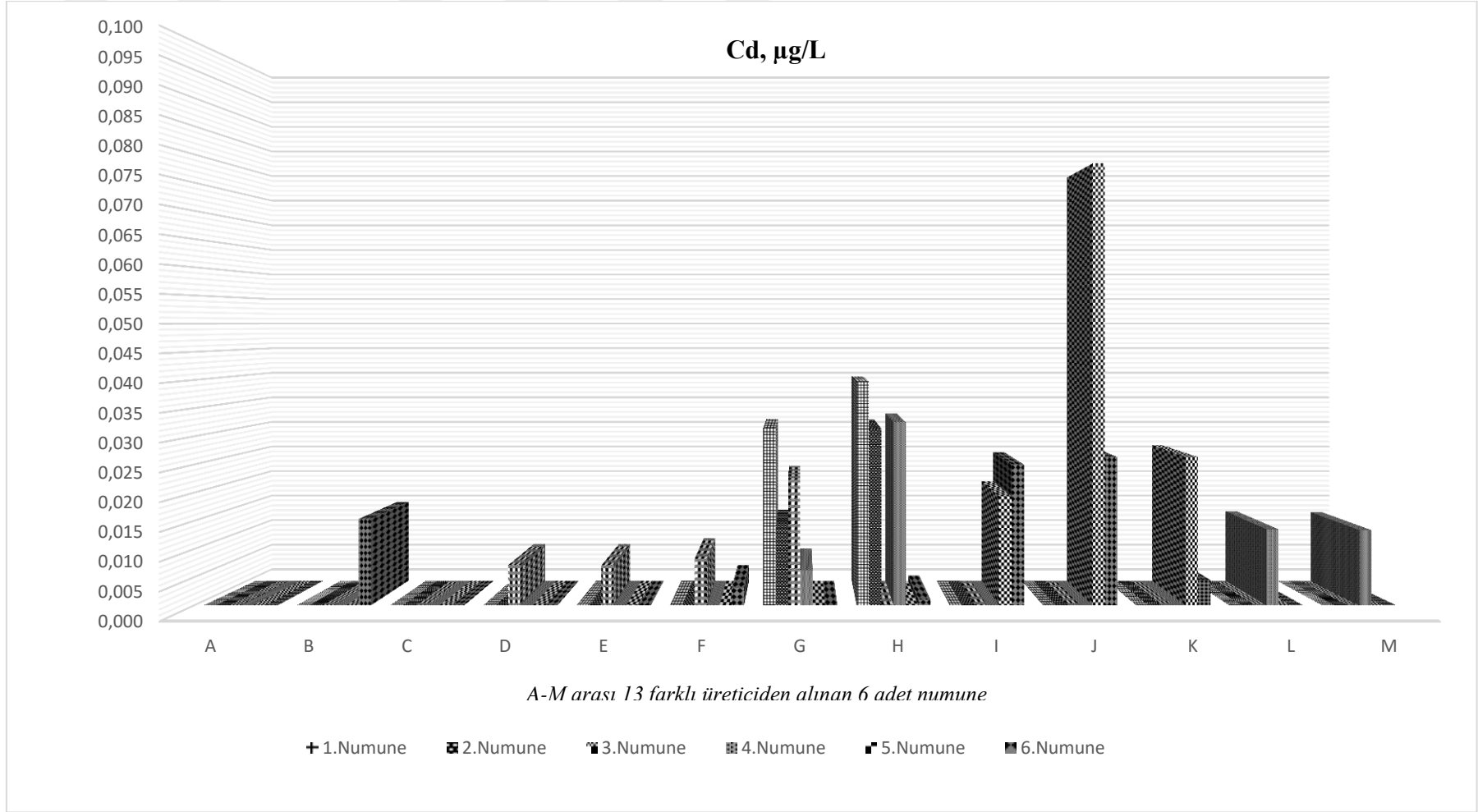
4.2. Seramik Malzemelerden Geçiş Yapan Kurşun ve Kadmiyumun Saptanması

Geleneksel seramik çömler, Türk toplumunun geleneksel mutfağında önemli bir yer tutmaktadır. Fırın sütlaç ve çeşitli yöresel yemeklerin yapımında tercih edilmektedir. Söz konusu seramik kaplar (numuneler), Bursa'nın tarihi bir çarşısı olan Kapalı Çarşı'dan 13 farklı satış yerinden temin edilmiştir.

Yapılan migrasyon analizi sonucunda seramik çömlerden geçiş yapan kurşuna ve kadmiyuma ait sonuçlar Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da sunulmuştur. D satış noktasından alınan numunelerden geçiş yapan kurşun miktarı diğer satış noktalarına göre daha fazla iken J satış noktasından alınan malzemelerin geçiş yapan kadmiyum miktarı diğerlerine göre daha fazladır. A, B, C, E, F, L ve M noktalarından alınan numunelerden kurşun çok düşük düzeyde geçiş yapmıştır. Kadmiyuma ait sonuçlar irdelendiğinde en düşük geçiş yapan ürünlerin A ve C satış noktasından alındığı sonucuna varılmıştır. Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında, elde edilen sonuçlara göre tüm seramik çömlerden geçiş yapan kurşun miktarı LOD (0.02 µg/L) ile 11,305 µg/L aralığında, kadmiyum miktarı ise LOD (0.01 µg/L) ile 0,078 µg/L aralığında değiştiği gözlenmiştir. Bu değerler mevcut mevzuattaki kurşunun 4 mg/L ve kadmiyumun 0,3 mg/L seviyelerinin çok altında olduğu sonucuna varılmıştır (Anonim 1984, Anonim 2012). Cd seramik ürünlerin yapımında kullanılan renklendiricilerin içerisine konulmaktadır (White 2012). Pb sırra dayanıklılık gibi özellikler vermesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu yüzden sırrın ateşleme sıcaklığından veya zedelenmesinden kaynaklı olarak simülanta migrasyonu gerçekleşebilir. Dolayısıyla kurşun ve kadmiyumun seramik malzemelerden migrasyonu arasında farklılıklar oluşması beklenmektedir.



Şekil 4.8. Farklı satış noktalarından alınan geleneksel seramik çömleklerden geçiş yapan kurşun miktarının karşılaştırılması



Şekil 4.9. Farklı satış noktalarından alınan geleneksel seramik çömleklerden geçiş yapan kadmiyum miktarının karşılaştırılması

Literatürde yapılan çalışmalarda, seramik malzemelerden gıdaya veya gıda benzerine kurşun migrasyonunun, sırrın düzgün bir şekilde formüle edilmediği, uygun ateşleme uygulamaları takip edilmediği ve kurşun oksit silikat sır matrisi ile tamamlanmadığı ya da süslemeler ve renklendirici maddeler ile uygunsuz şekilde kullanıldığı durumlarda olduğu belirtilmiştir (Lehman 2002, Tunstall ve ark. 2002). Belgaied 'in (2002) yaptığı çalışmada, kurşun ve diğer ağır metallerin, Tunusta bulunan sırlı seramik kaplardan ciddi bir sağlık tehlikesi oluşturacak kadar yüksek konsantrasyonlarda geçiş yaptığı gözlenmiştir. Tunus piyasasında bulunan sarı, beyaz ve yeşil renkli kupalar asetik asit çözeltisiyle doldurulduğunda, 24 h'lik migrasyon koşulu sonunda ortalama olarak bir ml'lik sızıntı suyuna 51 mg/ml seviyesine kadar kurşunun geçiş yaptığı ve bunun da yasal limitlerinin üstünde olduğu raporlanmıştır. 2003'te Oslo'da Norveç Gıda Kontrol Otoritesi tarafından yapılan bir araştırma, test edilen birçok seramik eşyanın limit sınırı üzerinde kurşun migrasyon düzeylerini belirttiği için risk değerlendirmesi başlatılmıştır. Yapılan risk değerlendirilmesi ile el yapımı seramik çömlüklerden geçiş yapan ağır metallerin endüstriyel olarak üretilen seramik malzemelere kıyasla daha riskli olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla çalışmanın yapıldığı zamana kadar İsveç'te bildirilen kurşun zehirlenmesi vakalarının, o dönem ithal edilen Yunan seramik ürünlerinden geçiş yapan yüksek miktardaki kurşun migrasyonuna bağlı olduğu düşünülmüştür (Anonim 2004d). Lynch ve ark. (2008) Amerika'da yaptığı bir çalışmada piyasadaki seramik kapların %52'sinin yasal mevzuatta izin verilen limitleri aştığı tespit edilmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre kurşun içeren sırlı seramik kapların yerel toplulukta kullanıldığını ve bunu önemli bir halk sağlığı sorununu temsil etmiştir. ABD'de yapılan bir diğer çalışmada da, satış mağazalarından yeni sofraya takımları alınmış ve 24 saat asit testine tabi tutulmuştur. İthal edilen bu sofraya takımlarından 30 tanesinden yasal mevzuatlarda belirtilen limitlerden daha fazla kadmiyumun geçtiği gözlenmiştir (Omolaoye ve ark. 2010). 2009 yılında, asidik çözeltilerdeki ağır metal salınımını değerlendirmek için Romanya'da 160 seramik örneği analiz edilmiştir. Bunun sonucunda, gıda ile temas eden ve Romanya pazarında bulunan seramik nesnelere, toksik ağır metallerin (kurşun ve kadmiyum) migrasyonu gözlenmemiştir. Romanya'dan alınan 160 örneğin, yürürlükteki yasalara uyduğu ve tüketiciler için sağlığın tehdit eden bir tehlike taşımadığı tespit edilmiştir (Zugravu ve ark. 2010). Meksika'da yapılan bir çalışmada

uygun sıcaklıkta ateşlenmemiş kuşun sırlı seramikte pişirilen gıdaların önemli risk faktörü olduğu gözlenmiştir (Villalobos ve ark. 2009). Rebeniak ve ark. (2014) Polonya’da yaptıkları çalışmada, Polonya pazarında üretilen ve gıda ile temas edecek olan seramik malzemelerden gıdaya olan Pb ve Cd migrasyonunu genellikle analitik tespit limitlerinin altında olduğunu raporlamışlardır. Ahmad ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, Doha (Katar), Kahire (Mısır) ve Gharyan (Libya) yerel pazarlarından rastgele seçilen seramik malzemelerden geçiş yapabilecek kurşun içeriğinin, insan sağlığı tehlikesi oluşturacak kadar yüksek olduğunu gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak ağır metal tehlikelerinin, yeni üretilen sırlı seramik ürünlerle kıyaslandığında, 1970’den önce üretilen yemek takımlarından daha az olduğu gözlenmiştir. Türkiye’de ise bu konuda literatürde sınırlı sayıda çalışma raporlanmıştır. Halefoğlu ve ark. (2006) yaptığı bir çalışmada, Gaziantep’te 40 yıldır üreticilik yapan bir dükkandan 6 adet seramik kap üstünde yaptıkları çalışmada, Türkiye’de yöresel olarak kullanılan seramik kapların özellikle düşük pH’ ya sahip domates salçalarına kolayca kurşun migrasyonu gerçekleşebileceği sonucuna varmışlardır. Bu tür sırlı seramik eşyaların gıdaların saklanması düzenli kullanımının sağlık açısından tehlike oluşturabileceği ve sırlı seramik ürünlerin asitli yiyeceklerin saklanması için kullanıldığında potansiyel bir Pb kaynağı olabileceği, dolayısıyla kurşun sırlı seramik ürünlerden olası ağır metal gıdalar salınımının yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Literatürde raporlandığı üzere, geleneksel seramik malzemelerden geçiş yapacak kurşun ve kadmiyum miktarı malzemelerin üretimi sırasında gerçekleşen sırrın oluşma aşamasına bağlıdır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara göre her ne kadar geleneksel seramik çömlek olarak satış noktalarında ifade edilse de iyi üretim tekniklerine uygun şartlarda üretim yapıldığı ve iyi üretim tekniklerine uygun olarak fabrikasyon bir üretim yapıldığı sonucuna varılmıştır.

Yapılan bu çalışmada geleneksel seramik çömlerinde Pb ve Cd geçişleri gözlenirken, Çin menşeli renkli kahvaltılık kaplardan olan kuşun ve kadmiyum miktarı metodun tespit sınırının altında çıkmıştır (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Çin menşeli renkli kahvaltılık kaseler (Kurşun LOD: 0.02 µg/L, Kadmiyum: LOD: 0.01 µg/).

Renk	Numune No (Pb, µg/L)					
	1	2	3	4	5	6
Pembe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Siyah	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Beyaz	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Renk	Numune No (Cd, µg/L)					
	1	2	3	4	5	6
Pembe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Siyah	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Beyaz	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Zugravu ve ark. (2010) çalışmalarında Çin malı olduğu bilinen malzemelerden yapılan deneyler sonucunda mevzuatta belirtilen yasal limitlerin aşılmadığı gözlenmiştir. Gilmore ve ark. (2012) çalışmalarında Çin mahallesi ve dışındaki satış mağazalarından toplanan seramik çömlerlerde düşünülenin aksine bir fark gözlememiştir. Diğer taraftan 2012 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nin Philadelphia Eyaletinde farklı mahallelerden alınan Çin'den ithal edilen 132 adet seramik malzemeden geçiş yapan ağır metallerin, Fedarel yasalarında belirlenen limitleri aştığı gözlenmiştir (Gilmore ve ark. 2012).

Bu çalışma kapsamında sınırlı sayıda Çin menşeli kahvaltılık tabak numunesi alındığından pazarda bulunan diğer malzemeleri gerçek anlamda temsil etmemektedir. Ancak, elde edilen sonuçlar geleneksel seramik çömlerler gibi bu malzemelerinde iyi üretim koşullarında üretildiğininve hem renklendirme hem de sırrın oluşum sürecinde kullanılan kurşun ve kadmiyumun uygun miktarda ve koşullarda kullanıldığını ortaya koymaktadır.

AB Ortak Araştırma Merkezi (JRC) yakın zamanda yaptığı çalışmada, seramik ve kristal malzemelerden gıda benzeri olan % 4'lük asetik aside olası migrasyonuyla gerçekleşen ağır metallerin tespit edilmesini ve limitlerin düşürülmesiyle var olan analiz kapasitesinin değerlendirmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmada AB genelinde üretilen 73 farklı seramik ve kristal malzeme toplanmış ve bu malzemelerden geçebilecek Li, Al, Mn, Cu, Ti, Cr, V, Fe, Zn, Ba, Ni, Mo, As, Co, Cu, Zr, Sr, Sn, Cd and Pb kalıntıları için analizler gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda piyasadan toplanan seramik kaplardan gıda benzerine kurşun kadmiyum dışında da ağır metal kalıntısı geçebileceği ortaya konulmuştur (Beldi ve ark. 2015). Nijerya'da yapılan güncel bir çalışmada, yaygın olarak kullanılan bazı seramik malzemelerden %4 asetik aside sırasıyla, Pb, Cd, Zn, As, Cu, Cr, Mn ve Fe 0,11-0,97 0,01-0,28 0,00-4,19 1,93-15,00 0,01-0,41 0,09-0,60 0,01-2,14 ve 0,01-11,53 mg/l aralığında geçiş yaptığı gözlenmiştir. Seramik ürünlerden ayrılan metallerin seramikteki metal oksitlerin oranı ile kıyaslandığında, seramik örneklerinde tespit edilen tüm metallerin sırdan kaynaklandığı seramiklerde kullanılan kil malzemelerden kaynaklı migrasyonun bulunmadığı dikkat çekmektedir (Aderemi ve ark. 2017). Ayrıca, Çiftçi ve Henden (2016) tarafından yapılan güncel bir çalışmada ise sırlanmış ve sırlanmamış seramik kaplardan arsenik geçişi incelenmiştir. İyi sırlanmış seramik kaplardan geçişin az olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla mevzuatta limiti bulunmayan arseniğinde dikkate alınması gerektiğini ortaya koymuşlardır. Bu çalışma kapsamında yasal mevzuatta limiti bulunan kurşun ve kadmiyum geçişi incelenmiştir. Ancak literatürde raporlanan bu bulgular ışığında bir sonraki çalışmalarda diğer ağır metallerin geçişinde tespiti ve tayini gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

Sonuç olarak, yapılan bu çalışmada Bursa ilinden toplanan seramik kaplardan gıda benzerine kurşun ve kadmiyum geçiş yapmadığı veya az miktarda geçiş yaptığı ve dolayısıyla bir risk teşkil etmediği sonucuna varılmıştır.

4.2. Tekrarlı Analiz

Ürünlerin tekrarlı kullanımda gıdaya geçebilecek olan ağır metal miktarları değişim gösterebilmektedir. Bu amaçla her 13 farklı satış noktasından alınan geleneksel seramik kaplardan 4 tanesinde Bölüm 3.4'de anlatıldığı gibi migrasyon analizine tabi

tutulmuştur ve 1.Migrasyon sonucu elde edilmiştir. Bu analizden sonra seramik kaplar aynı bölümde anlatıldığı gibi tekrar deterjanlı su ile yıkanmıştır ve %4'lük asetik asit ile doldurulup aynı koşullarda tekrar migrasyona maruz bırakılmışlardır ve bu migrasyon sonucunda gerçekleştirilen ICP-MS analizi ile 2. Migrasyon sonucu elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar metodun tayin limitine çok yakın olması sebebiyle 3. Migrasyon testine tabi tutulmamışlardır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5.'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar ışığında; geleneksel seramik kapların tekrarlı kullanımları durumunda bir sefer asite maruz kalan seramik kapların ikinci sefer aside maruz kalmasıyla başlangıçta geçiş yapan metal oranından daha fazla metalin geçiş yaptığı gözlenmiştir

Bu artışın, sırrın asitle aşınmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Plastik malzemelere ait mevzuata (EU 10/2011, Anonim 2011) birden fazla kullanıma maruz kalan malzemelerin 3 kez migrasyon testine tabi tutulması gerektiği, her migrasyon analizinde gıda benzerinin atılıp yerine yenisiyle devam edilmesi gerektiği ve uygunluk değerlendirilmesinin son 3. test sonucuna göre karar verilmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu mevzuatta eğer geçiş yapan kimyasalın miktarı 2. ve 3. migrasyonda artış göstermiyorsa veya ilk teste limit değerinin altında kalıyorsa tekrarlı analize gerek olmadığı belirtilmiştir. Yaptığımız bu çalışma sonucunda eğer seramik kaplardan limit değerlerinin üstünde gıda benzerine geçiş yapan ağır metal söz konusu ise en az 3 tekrarlı migrasyon analizi yapılması önerilmektedir.

Çizelge 4.5. Kurşunun tekrarlı kullanımına ait sonuçlar (LOD: 0.02 µg/L).

Üretici No	Numune No (Pb, µg/L)							
	1. Kap		2. Kap		3. Kap		4. Kap	
	Migrasyon		Migrasyon		Migrasyon		Migrasyon	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
A	0,022	<LOD	0,010	<LOD	<LOD	<LOD	0,221	<LOD
B	0,031	<LOD	0,012	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C	0,075	<LOD	0,145	<LOD	0,058	<LOD	0,044	<LOD
D	4,489	6,030	4,699	5,989	5,834	6,492	11,305	10,962
E	<LOD	<LOD	0,006	<LOD	0,054	<LOD	0,019	0,172
F	<LOD	<LOD	0,029	<LOD	0,323	<LOD	<LOD	0,374
G	2,939	3,165	1,581	2,746	2,245	3,498	0,628	1,024
H	3,710	3,329	3,019	4,020	0,039	<LOD	3,089	2,887
I	0,138	0,190	0,116	0,088	0,063	0,051	0,093	0,127
J	0,054	<LOD	0,007	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
K	0,040	<LOD	0,015	<LOD	<LOD	<LOD	0,031	<LOD
L	0,005	<LOD	<LOD	<LOD	0,012	<LOD	0,120	<LOD
M	0,152	<LOD	0,256	0,280	0,222	<LOD	0,266	<LOD

Çizelge 4.6. Kadmiyumun tekrarlı kullanıma ait sonuçları (LOD: 0.01 µg/).

Üretici No	Numune No (Cd, µg/L)							
	1. Kap		2. Kap		3. Kap		4. Kap	
	Migrasyon		Migrasyon		Migrasyon		Migrasyon	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
D	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
E	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
F	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
G	0,031	0,040	0,014	0,034	0,022	0,043	<LOD	<LOD
H	0,040	0,043	0,031	0,052	<LOD	<LOD	0,032	0,036
I	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
J	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
K	0,010	0,015	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
L	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,013	<LOD
M	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,013	<LOD

Flores ve ark. (2016) mutfak gereçleri olarak kullanılan sırlı seramik malzemelerden kurşun ve kadmiyum migrasyonunu için kullanılan test yönteminin tek kademeli olmasının sofrta malzemelerinde bulunan kurşun ve kadmiyumun tamamını

içermediğini ortaya koymuştur. Avrupa Birliği Ortak Araştırma Merkezi tarafından yapılan çalışma sonucunda da tekrarlı kullanılan kapların üçer defa daha gıda benzeri ile temas ettirilmesi önerilmiştir (Beldi ve ark. 2015) ki bu da yasal uygunluk analizlerinde üreticilerin analiz maliyetini artıracığına dair önemli bir husustur.

4.3. Numune Alma Belirsizliğinin Hesaplanması

Migrasyon analizinde alınan seramik kapların bireysel olarak analiz edilmeleri paçal numune yapılmasını ve her bir kaptan iki analiz gerçekleştirilmesini olanaksız kılmıştır. Çalışma kapsamında 13 farklı satış noktasından alınan 6 farklı geleneksel seramik kaplardan kurşun ve kadmiyum için toplamda 78 adet veri elde edilmiştir (Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8). ISO 11648-1 standardına göre ana popülasyondaki değişkenlik hakkında daha kapsamlı ve doğru veri alınabilmesi için yaklaşık 20 partiden numune alınması önerilmiş, minimum sayı ise 10 ile sınırlandırılmıştır (Anonim 2003). Lyn ve ark. (2007) paralel numune alınacak parti sayısını 8'den 16'ya çıkarmanın numune alma belirsizliğinin güven aralığında çok fazla değişiklik oluşturmadığı sonucuna varmıştır. Farkas ve ark. (2014) ise rölatif bileşke belirsizliğin 50%'den fazla olduğu ölçümlerde numune alma belirsizliğinin istatistiki olarak anlamlı olarak hesaplanabilmesi için az 6 paralel numune 10-12 partiden alınması gerektiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma kapsamında seçilen deney deseni (13 farklı satış noktasının herbirinden alınan 6 numune) bu bilgiler ışığında tatmin edici olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.7. Seramik çömlerlerden geçiş yapan kurşun derişimi (LOD: 0.02 µg/L).

Üretici No	Numune No (Pb, µg/L)						Max	Min	Ortalama (µg/L)	sd	CV%
	1	2	3	4	5	6					
A	0,022	0,010	0,007	0,221	0,040	0,059	0,221	0,007	0,060	0,081	135,6
B	0,031	0,012	<LOD	<LOD	0,040	<LOD	0,040	<LOD	0,014	0,018	127,7
C	0,075	0,145	0,058	0,044	0,127	0,102	0,145	0,044	0,092	0,040	43,2
D	4,489	4,699	5,834	11,305	0,531	0,060	11,305	0,060	4,486	4,089	91,1
E	<LOD	0,006	0,054	0,019	0,212	0,047	0,212	<LOD	0,056	0,079	140,9
F	<LOD	0,029	0,323	<LOD	0,042	0,041	0,323	0,029	0,073	0,124	170,0
G	2,939	1,581	2,245	0,628	0,209	0,044	2,939	0,044	1,274	1,173	92,0
H	3,710	3,019	0,039	3,089	0,062	0,122	3,710	0,039	1,674	1,768	105,7
I	0,138	0,116	0,063	0,093	0,185	2,288	2,288	0,063	0,480	0,887	184,5
J	0,054	0,007	<LOD	<LOD	1,789	2,437	2,437	<LOD	0,714	1,103	154,4
K	0,040	0,015	0,002	0,031	2,315	0,179	2,315	0,002	0,430	0,926	215,1
L	0,005	<LOD	0,012	0,120	0,022	0,050	0,120	<LOD	0,035	0,045	130,3
M	0,152	0,256	0,222	0,266	0,016	0,123	0,266	0,016	0,173	0,095	55,2

Çizelge 4.8. Seramik çömlerlerden geçiş yapan kadmiyum derişimi (LOD: 0.01 µg/).

Üretici No	Numune No (Cd, µg/L)						Max	Min	Ortalama (µg/L)	sd	CV%
	1	2	3	4	5	6					
A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	n/a	n/a
B	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,015	0,015	<LOD	0,003	0,006	172,7
C	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	n/a	n/a
D	<LOD	<LOD	0,007	<LOD	<LOD	<LOD	0,007	<LOD	0,007	0,002	35,1
E	<LOD	<LOD	0,007	<LOD	<LOD	<LOD	0,007	<LOD	0,007	0,002	35,1
F	<LOD	<LOD	0,008	<LOD	<LOD	0,003	0,008	<LOD	0,003	0,003	114,2
G	0,031	0,014	0,022	0,006	<LOD	<LOD	0,031	<LOD	0,013	0,012	97,7
H	0,040	0,031	<LOD	0,032	<LOD	<LOD	0,040	<LOD	0,018	0,019	104,6
I	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,019	0,025	0,025	<LOD	0,008	0,011	137,5
J	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,078	0,026	0,078	<LOD	0,018	0,031	172,3
K	0,010	<LOD	<LOD	<LOD	0,026	0,005	0,026	<LOD	0,020	0,011	57,6
L	<LOD	<LOD	<LOD	0,013	<LOD	<LOD	0,013	<LOD	0,003	0,005	165,5
M	<LOD	<LOD	<LOD	0,013	<LOD	<LOD	0,013	<LOD	0,003	0,005	164,9

Çizelge 4.4’de ve 4.8’de görüldüğü üzere Çin menşeli seramik kahvaltılık tabaklardan ve geleneksel seramik malzemelerden geçiş yapan kadmiyuma ait veri setindeki değerlerin tamamına yakını metodun LOD değerinden küçük olması sebebiyle numune alma belirsizliğinin tahminlenmesinde, Çizelge 4.7’de sunulan geleneksel seramik malzemelerden geçiş yapan kurşuna ait veri seti kullanılmıştır.

Bu deneysel veri setinden daha fazla paralel numune oluşturularak, hesaplanan numune alma belirsizliğinin fazla veri setine dayanması için her bir satış noktasından alınan 6 adet seramik kabın farklı ikili kombinasyonu oluşturularak 195 adet paralel numune (veri) seti yaratılmıştır (Ek 1). Her bir paralel set içindeki migrasyon sonucundan (X_1 ve X_2) fark (d_i) hesaplanmıştır ve toplam farklara dayanan analiz sonucuna ait standart rölatif belirsizlik hesaplanmıştır (CV_R) (Denklem 4.2, 4.3).

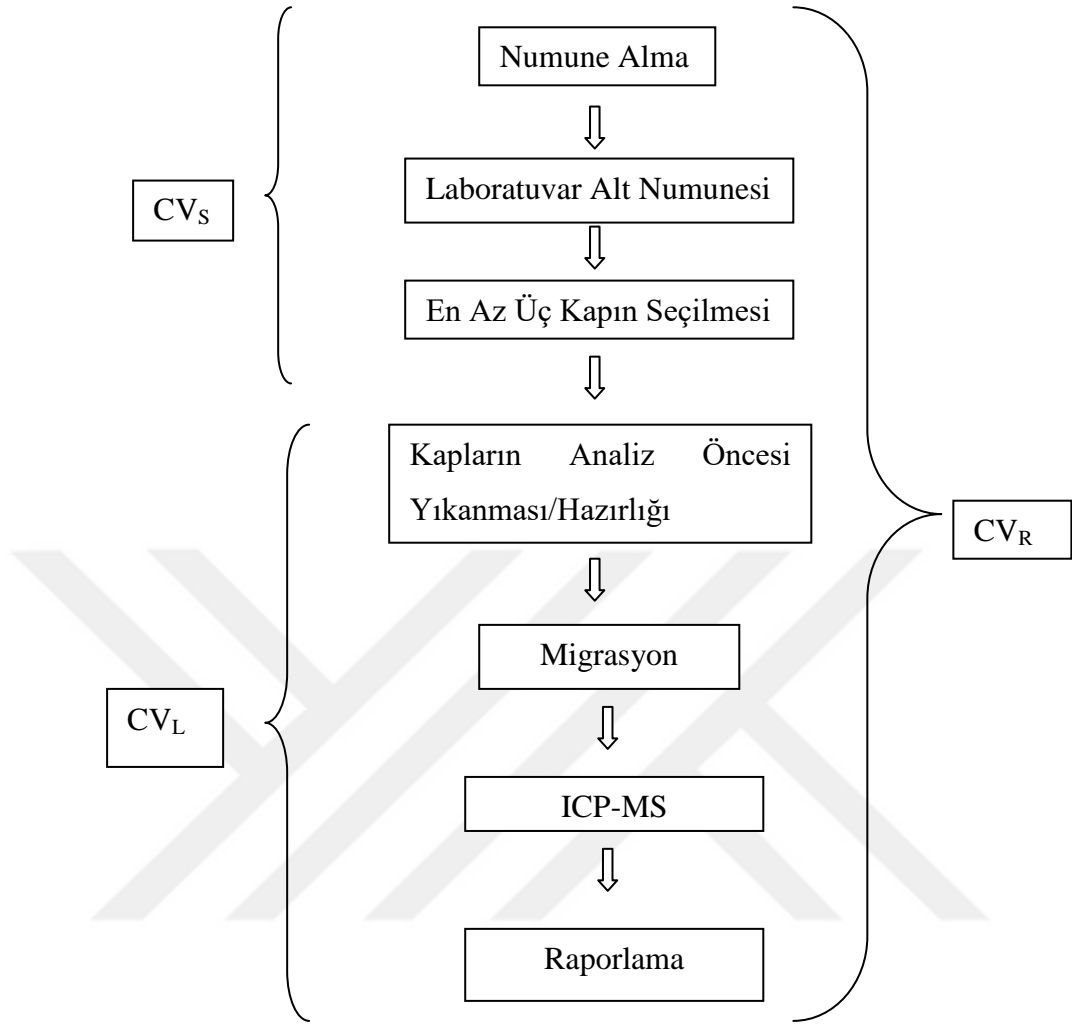
$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n} \quad (4.2)$$

$$CV_R = \frac{\bar{d} * 100}{1.128} \% \quad (4.3)$$

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere migrasyon analizinde iki temel aşama mevcuttur; numune alma ve laboratuvar aşaması. Bu nedenle Denklem 4.2'den elde edilen rölatif standart belirsizlik (tüm analiz aşamalarına ait belirsizlik- CV_R) hesaplandıktan sonra, laboratuvar aşamasına ait belirsizlik (CV_L) hesaba katılarak, numune alma belirsizliği (CV_S) Denklem 2.1'den hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar neticesinde (Denklem 4.2) CV_R %112,7 olarak bulunmuştur. CV_L 'nin ise metodun verifikasyon çalışmaları sonucu elde edilen ortalama laboratuvariçi tekrarüretilebilirlik (CV_i) değerine eşdeğer olduğu kabul edilmiştir. Bunların sonucunda, Denklem 2.1 kullanılarak CV_S değeri kurşun için %112,2 olarak saptanmıştır. Diğer bir ifade ile, her bir seramik çömlükten geçiş yapan kurşun miktarı aynı lottaki diğer çömlükten geçiş yapanlar ile %68 güven aralığında %112,2 oranında varyasyon gösterir. Literatürde seramik malzemelerin numune alma belirsizliğine ait başka bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak aflatoksin analizlerinde numune alma belirsizliğinin heterojenlikten kaynaklı en büyük ölçüm belirsizliğine katkıda bulunan aşama olduğu yapılan birçok çalışma ile ortaya konulmuştur (Whitaker 2006, Whitaker ve ark. 2006, Whitaker ve ark. 2007a, Whitaker ve ark. 2007b, Whitaker ve ark. 2007c). Topraktaki ağır metal bulaşmasını ortaya koyan analizlerde de numune alma belirsizliğinin çok yüksek olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur (%50'den fazla). (Ramsey ve ark.1992, Ramsey ve ark. 1995, Ramsey 1997, Ramsey 2002). Ambrus ve Soboleva (2004), pestisit kalıntı

analizinde orta ve büyük çaplı gıdalar için ortalama numune alma belirsizliğini (CV_s) %81 olarak saptamıştır. Numune alma büyüklüğü 5, 10 ve 25 olan durumlarda ise belirsizliğin sırasıyla % 37, % 25 ve % 16 olacağını belirtmiştir.

Elde edilen bu sonucun, aynı parti içindeki numunelerin heterojenliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla böyle bir heterojen yapıya sahip analizlerde tüm partiyi temsil etmesi için alınan mevzuatta belirtildiği gibi 3 numunenin alınmasının doğru bir yaklaşım olmadığı sonucuna varılmıştır. Uygun değerlendirilmesinde ortalama sonucun yanında bireysel malzemelerden elde edilen mışgrasyon sonucu da önemli olduğu için laboratuvara gelen numune sayısı artırılmalı önerilmektedir. Avrupa Ortak Araştırma Merkezi'nin raporuna göre de laboratuvara gelmesi gereken numune sayısının minimum 4 olması gerektiği belirtilmiştir, mevzuatta her bir seramik kap ayrı ayrı analiz edileceğinden bu analiz maliyetinin artmasına neden olacak bir husus olduğu belirtilmelidir (Beldi ve ark. 2015).



Şekil 4.10. Migrasyon analizindeki temel aşamalar

5. SONUÇ

Seramik malzemelerin, özellikle Türk toplumunda önemli bir yeri olduğu bilinmektedir. Genel olarak gıdaların pişirilmesi, sunulması ve depolanması alanlarında kullanılmaktadırlar. Eskiden beri sofralarda kullanılan çömlekler, özellikle yöresel yemeklerin yapımında önemli bir yere sahiptir. Ayrıca, güveç, fırında sütlaç vb. birçok Türk yemeğinin yapımında özel bir tat ve doku kazandırdığı düşünülmektedir. Gelişen dünya düzeniyle beraber seramik çömleklerin yanı sıra sofralarda kullanılan yurt dışından ithal edilen veya ülkemizde üretilen birçok camsı seramik malzemeler toplumda yerini almıştır. Bu dekoratif sofrta takımları, servis yapımında ve sunumlarda tercih edilmektedir. Ancak bunun sağlık üzerine etkileri de düşünülmesi gereken bir durumdur.

Bilindiği üzere bu seramik malzemelerden gıdaya Pb ve Cd migrasyonu söz konusu olabilmektedir. Bu ağır metallerin insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri mevcut olduğu bilinmektedir. Bu sebepten ötürü ulusal ve uluslararası mevzuatlarda bu ağır metal mşgrasyonlarına bazı sınırlamalar getirilmiştir. Ancak, Türkiye’de seramik malzemelerden kaynaklı Pb ve Cd migrasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlıdır.

Yapılan bu çalışma sonucunda, Bursa’dan toplanan seramik çömleklerdeki kurşun ve kadminyum miktarlarının EU ve Türk mevzuatında belirlenen limitlerin aşağısında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ışığında, yöresel olarak üretilen bu çömleklerde sırrın uygun sıcaklıklarda işlendiği, seramik çömleklerin dışarıdan herhangi bir darbeye maruz kalmadığı, sırrın çömlek içerisinde hiçbir boşluk bırakılmadan uygulandığı ve seramik çömleklerin yapımında kullanılan toprağında uygun şekilde seçildiği sonucuna varılabilir. Aynı şekilde Çin menşeli seramik kâselerde de kurşun ve kadminyuma rastlanmamıştır. Aynı şekilde, bu kâselerinde iyi üretim teknikleri kapsamında iyi bir şekilde işlendiği ve bu metallerin sızmasına olanak verilmediği sonucuna varılabilir.

Literatürde yapılan çalışmalarda da gözlemediği gibi kurşun, kadminyumun düşük değerleri bile halk sağlığını olumsuz etkileyebilmektedir. Bu yüzden mevcut standartta belirlenen limitlerin aşağı çekilmesi söz konusu olabilir. Çalışma kapsamında kullanılan ICP-MS metodu çok düşük seviyedeki kurşun ve kadminyumun

saptanmasına olanak verdiğinden şu an EU standartlarında planlanan bu limitlerin aşağıya çekilmesi hususu analitik açıdan bir sorun yaratmayacağı sonucuna varılmıştır. Ayrıca limitlerin aşağı çekilmesi durumunda da piyasada bulunan seramik kaplar iyi üretim teknikleri kapsamında üretilmesinde mevzuatla uyumlu olacağı sonucuna da varılmıştır.

Türk ve EU standartlarında camla ilgili henüz bir düzenleme mevcut değildir. Bilindiği üzere kristal cam yapımında da PbO kullanılmakta ve camlardaki renkli süslemelerde Cd ve diğer metalleri ihtiva edebilmektedir. Bu da insan sağlığını olumsuz etkileyebilir. Tüketicilerin ilgisini çekmek amaçlı camlarda kullanılan renklendiricilerde ağır metal bulaşımını etkilemektedir. Bununla ilgili de Avrupa'da gelecekte bir düzenleme yapılacağı bilinmektedir. Bunların yanı sıra dekoratif seramik malzemelerden farklı ağır metallerin migrasyonu da söz konusu olabilir. Son zamanlarda gıdaların sunumunda kullanılan malzemelerin farklı dekoratif renkler ve şekiller söz konusu olabilmektedir. Bunun sonucunda diğer ağır metallerin gıdaya migrasyonu olabileceği üzerinde de durulabilir. Çalışma kapsamında kullanılan ICP-MS metodu çok düşük seviyedeki kurşun ve kadminyumun saptanmasına olanak verdiğinden şu an EU standartlarında planlanan bu limitlerin aşağıya çekilmesi hususu analitik açıdan bir sorun yaratmayacağı sonucuna varılmıştır. Ayrıca limitlerin aşağı çekilmesi durumunda da piyasada bulunan seramik kaplar iyi üretim teknikleri kapsamında üretilmesi halinde mevzuatla uyumlu olacağı sonucuna da varılmıştır. Çok kullanımlı malzemeler için plastiklerde migrasyon analizinde tekrarlı migrasyon ölçümleri yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında yapılan tekrarlı migrasyon denemelerinde migrasyonun ilkine göre artış gösterdiği ortaya konulmuştur. Seramik malzemelerin numune alınmasına dair yasal bir mevzuat söz konusu değildir. Farklı ülkelerin uyguladığı standart yöntemlerde laboratuvara gelmesi gereken numune sayısı belirtilmiştir. AB ve Türk Mevzuatında laboratuvar 3 kap gelmelidir ve hepsi ayrı ayrı analiz edilmelidir. Ancak bu çalışma kapsamında hesaplanan numune alma belirsizliğinin %112,2 olduğu bulunmuştur; bu da aynı lot içindeki kapların heterojen yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla maliyet aratacak gibi düşünülse de laboratuvara gelen numune sayısının artırılması gerektiği sonucuna

varılmıştır veya sonuçlara numune alma belirsizliğinin katkısı eklenmesi gerekmektedir.

Yaptıđımız alıřma sınırlı olup yalnızca Pb ve Cd gibi toksik etkili iki ađır metal temelli olmuřtur. Ancak dűřünüldűđünde, yapılan çalıřmalarda da gűzlendiđi gibi diđer ađır metallerde migrasyonu sűz konusu olabilir. Bununla ilgili mevzuatta eksiklikler mevcut olup ileriki dűnemlerde çalıřmalar bu yűnde geliřim gűsterebilir.



KAYNAKLAR

Aderemi, T.A., Adenuga, A.A., Oyekunle, J.A.O., A. Ogunfowokan, A.O., 2017. High level leaching of heavy metals from colorful ceramic foodwares: a potential risk to human. *Springer*, (24) :17116–17126.

Ahmad, M.I. Abdelfatah, S. Al-Meer S. 2017. Health and safety concerns: Quantitative studies of leaching of metals from glazed surfaces of traditional ceramic potteries. *International Journal of Public Health Research*, 5(1):13-19.

Akbal, A., Reşorlu, H., Savaş, Y. 2015. Ağır metallerin kemik doku üzerine toksik etkileri. *Toxic Effects of Heavy Metals on Bone Tissue*, 21: 30-33.

Akıncı, Ö. 1968. Seramik ve killer jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 71: 63-72.

Ambrus, A. and Soboleva, E. 2004.Contribution of sampling to the variability of pesticide residue data, *Journal of AOAC International*, 87, (6), 1368-1379.

Anderson, G.C., Garnick, L., Fung, M.S., Gaffney, S.H. 2017. A pilot study to assess lead exposure from routine consumption of coffee and tea from ceramic mugs: comparison to. *International Journal of Food Contamination*, (4): 2-11.

Anonim. 1984. On the approximation of the laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs, (84/500/EEC). The Council Of The European Communities, Publication number: 277, Lüksemburg.

Anonim, 1999a. Ceramic ware, glass-ceramic ware and glass dinnerware in contact with food - Release of lead and cadmium. İnternational Standard, publication number: ISO 6486-1, Geneva.

Anonim, 1999b. Ceramic ware, glass-ceramic ware and glass dinnerware in contact with food - Release of lead and cadmium. İnternational Standard, publication number: ISO 6486-2, Geneva.

Anonim. 2003. Statistical aspects of sampling from bulk materials-Part 1: General principles. International Standard Organization, publication number: ISO 11648-1, Geneva.

Anonim. 2004a. On Materials and Articles Intended to Come Into Contact with Food and Repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Paliament and of the Council, England.

Anonim, 2004b. Lead Leachhing from Glass Tableware into Foodstuffs. Public Health Committe, publication number: 1, Fransa.

Anonim, 2004c. Lead and Cadmium from Ceramics. Bfr, publication number: 023/2005, Almanya.

Anonim, 2004d. Risk assessment of health hazards from lead and other heavy metals migrated from ceramic articles. Norwegian Scientific Committee for Food Safety, publication number: 04/403-10, Norveç.

Anonim, 2006. The Ceramic Articles in Contact with Food Regulations. UK Statutory Instruments, publication number. 1179, England.

Anonim, 2006. The Ceramic Articles in Contact with Food Regulations. UK Statutory Instruments, <http://www.legislation.gov.uk/uksi/2006/1179/made>- 06.04.2020.

Anonim, 2007. The Safe use of Lead in Ceramicware. The Coalition for Safe Ceramicware, Washington.

Anonim, 2008. Glazed Ceramics and Glassware Regulations. Health Canada, <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/industry-professionals/glazed-ceramics-glassware-regulations-dealer-information-brochure.html>- 06.04.2020.

Anonim, 2009. Mercury, Lead, Cadmium, Tin and Arsenic in Food. Food Safety Authority of Ireland, publication number:1, Ireland.

Anonim. 2011. European Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food.

Anonim.2012. Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Seramik Malzemeler. Tarım ve Orman Bakanlığı, Tebliğ No: 2012/30, Ankara.

Anonim.2012. Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Seramik Malzemeler. Tarım ve Orman Bakanlığı, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/04/20120419-11.htm>- 06.04.2020.

Anonim. 2014. Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Madde Ve Malzemeler Yönetmeliği. Tarım ve Orman Bakanlığı, Sayı:30382, Ankara.

Anonim. 2014. Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Madde Ve Malzemeler Yönetmeliği. Tarım ve Orman Bakanlığı, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2014/08/20140816-7.htm>-06.04.2020.

Anonim, 2016. The Rapid Alert System for Food and Feed. RASFF,2016, http://ec.europa.eu/food/safety/rasff/index_en.htm-06.04.2020.

Anonim. 2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, International Standard Organization and International Electrochemical Community. publication number: ISO/IEC 17025:2017, Geneva.

Anonim, 2018. Vitreous and porcelain enamels, migration from enamelled ware in contact with food, method of test and permissible limits. International Standard

Organization and International Electrochemical Community, publication number: ISO/DIS 4531, Geneva.

Anonim, 2018. The Rapid Alert System for Food and Feed. RASFF, http://ec.europa.eu/food/safety/rasff/index_en.htm-06.04.2020.

Anonim, 2019. Metodun Geçerli Kılınması ve Doğrulanması için Bilgilendirme Klavuzu. Türk Akreditasyon Kurumu, Ankara.

Anonim, 2019. Metodun Geçerli Kılınması ve Doğrulanması için Bilgilendirme Klavuzu. Türk Akreditasyon Kurumu, <https://www.turkak.org.tr/>- 06.04.2020.

Arcasoy, A. 1983. Seramik Teknolojisi. Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları, İstanbul.

Aydın-İpekçi, C., Aköz, F. 2010. Ceramic and mould gypsum properties used for forming ceramics. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 28: 249-258.

Bakar, Ç., Baba, A. 2009. Metaller ve insan sağlığı: yirminci yüzyıldan bugüne ve geleceğe miras kalan çevre sağlığı sorunu. 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 30 Ekim–1 Kasım 2009, Ürgüp Belediyesi Kültür Merkezi, Nevşehir.

Barnes, K.A., Sinclair, R.C., Watson, D.H. 2007. Chemical migration and food contact materials. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 448pp.

Beldi, G., Jakubowska, N., Peltzer, M. A., Simoneau, C. 2015. Scoping investigations on the release of metals from the rim area of decorated articles. European Commission, Luxembourg.

Beldi, G., Jakubowska, N., Peltzer, M. A., Simoneau, C. 2015. Scoping investigations on the release of metals from the rim area of decorated articles. European Commission, <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/scoping-investigations-release-metals-rim-area-decorated-articles-support-revision-ceramic>-06.04.2020.

Belgaied, J. 2002. Release of heavy metals from Tunisian traditional earthenware. *Food and Chemical Toxicology*, (41): 95-98.

Berthier, T., Fokin, V., Zanutto, E. 2008. New large grain, highly crystalline, transparent glass–ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (354) :1721–1730.

Bolger, P. M., Yess, N. J., Gunderson, E. L., Troxell, T. C., Carrington, C. D. 1996. Identification and reduction of sources of dietary lead in the United States. *Food Additives and Contaminants*, 13(1):53-60.

Bolle, F., Parmentier, K., Baeyens, W., De Beer, J., Goeyens, L. 2010. Cadmium and lead concentrations in acid food simulants: the values of validation parameters are

predominantly affected by interspecific differences of utensils. *Food Additives and Contaminants*, 17(9):755-762.

Bolle, F., Brian, W., Petit, D., Boutakhrit, K., Feraille, G., Loco, J.V. 2012a. Tea brewed in traditional metallic teapots as a significant source of lead, nickel and other chemical elements. *Food Additives and Contaminants*, (1): 1-15.

Bolle, F., Fekete, V., Demont, M., Boutakhrit, K., Petit, D., Brian, W., Feraille, G., Loco, J.V. 2012b. Lead migration from ceramicware in contact with foodstuff: Effect of glaze, temperature, pH and food simulant. *Journal of Food Science and Engineering*, (2): 301-313.

Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, (277): 1-18.

Caldas, M.N., Jorge L. Raposo, J.L., Neto, J.A.G., Barbosa, F. 2009. Effect of modifiers for As, Cu and Pb determinations in sugar-cane spirits by GF AAS. *Food Chemistry*, (113): 1266-1271.

Çengel, Y.A. 2006. Heat and Mass Transfer A Practical Approach. McGraw Hill, USA, 874 pp.

Chagas, M.P., Teixeira, L.S.G., Santana, R.C., Trindade, A.S.N., Barbosa, I.d.S., Dantas, A.F., Korn, M.G.A., Almeida, J.S. 2020. Determination and evaluation of lead migration for foods prepared in clay pots. *Food Analytical Methods*. 13:268–274.

Chen, X., Wang, G., Li, X., Gan, C., Zhu, G., Jin, T., Wang, Z. 2013. Environmental level of cadmium exposure stimulates osteoclasts formation in male rats. *Food and Chemical Toxicol*, 60: 530-5.

Çağlıarmak, N., Hepçimen, Z.A. 2010. Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve İnsan Sağlığına Etkisi. *Akademik Gıda*, 8(2):31-35.

Çiftçi, T. D., Henden, E. 2016. Leaching of arsenic from glazed and nonglazed potteries into foods. *Science of the Total Environment*, 569-570(2016): 1530-1535.

Demont, M., Boutakhrit K., Fekete, V., Bolle, F., Van Loco J. 2012. Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: Influence of pigment, pH, nature of acid and temperature. *Food and Chemical Toxicology*, (50):734–743.

Dong, Z., Lu, L., Liu, Z., Tang, Y., Wang, J. 2014. Migration of toxic metals from ceramic food packaging materials into acid food simulants. *Hindawi*, (759018): 1-7.

Dong, Z., Lu, L., Liu, Z., Tang, Y., Wang J. 2015. Migration of toxic metals from ceramic food packaging materials into acid food simulants. *Packaging Technology and Science*, (28): 545–556.

Duruibe, J., Ogwuegbu, M., Egwurugwu, J., 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2 (5): 112-118.

Dünder, Y., Aslan, R. 2005. Yaşamı kuşatan ağır metal kurşunun etkileri. *Kocatepe Tıp Dergisi*, 6: 1-5.

Ellison, S.L.R., Williams, A. (eds.). 2012. Quantifying uncertainty in analytical measurement. Eurachem/CITAC Guide CG4: Eurachem/CITAC, www.eurachem.org-01.03.2020.

European Food Safety Authority (EFSA). 2012a. Lead dietary exposure in the European population. EFSA Journal, www.efsa.europa.eu/efsajournal-06.04.2020.

European Food Safety Authority (EFSA). 2012b. Cadmium dietary exposure in the European population. EFSA Journal, www.efsa.europa.eu/efsajournal-06.04.2020.

Eker A. 2014. Seramik Malzemeler. *YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.*

El Fadaly, E., A., El- Enany, S., A. 2015. Lead free ceramic cooking ware from Egyptian raw materials. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 4(2015): 474-487.

Erman, D., O. 2012. Türk seramik sanatının gelişimi: Toprağın ateşle dansı. *Çevrimiçi Tematik Türkoloji Dergisi*, 4(1): 18-33.

Farkas, Z., Horva Z., Kerekesi K., Ambrus A., Hamos H., Szabo, M. 2014. Estimation of sampling uncertainty for pesticide residues in root vegetables *J Envir Sci Health B* 49: 1-14.

Favaro, N., Scarpa, M. 2015. Food Contact in glass articles. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(4): 474-487.

Flores, E.M., Idrovo, M.M, Flores, V.D. 2016. Evaluación de la extracción de plomo y cadmio de vajilla cerámica vidriada. *Maskana*, 7(1): 97-106.

Gilmore, T., O'Malley, F.G., Lau, W.B., Vann, D.R., Bromberg, A., Martin, A., Gibbons, A., Rimmer, E. 2012. A Comparison of the prevalence of lead-contaminated imported chinese ceramic dinnerware purchased inside versus outside Philadelphia's Chinatown. *Journal of Medical Toxicology*, (9):16-20.

Gonzalez-Soto, E., Gonza'lez-Rodri'guez, V., Lo'pez-Sua'rez, C., Castro-Romero, J., Pe'rez-Iglesias, J., Ferna'ndez-Soli's, M. 2000. Migration of lead and cadmium from ceramic materials used in food preparation. *Environmental Contamination and Toxicology*, (65):598-603.

Gupta, R., 2017. Chapter 31 - Arsenic, Cadmium, and Lead: Reproductive and Developmental Toxicology (Second Edition), Ed: Flora, S.J.S., Agrawal, S., Academic Press, İngiltere, pp: 537-566.

Halefoğlu, Y.Z., Evliya, H., Kılınc, N. 2006. Heavy metals meaching from, low temperature traditional ceramic wares. *Ç.Ü. Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 15(1):165-170.

Höland, W., Beal, G. 2002. Glass ceramic technology. The American Ceramic Society, America, 361 pp.

Hrnčířová, D., Batářiová, A., Āerná, M., Procházka, B., Dlouhý, P., Anděl, M. 2008. Exposure of Prague's homeless population to lead and cadmium, compared to Prague's general population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, (211): 580-586.

James, K.A., Meliker, J.R. 2013. Environmental cadmium exposure and osteoporosis: a review. *Swiss School of Public Health*, 58:737-745.

Jarup, L. 2003. Hazards of Heavy Metal Contamination. *British Medical Bulletin*, (68): 167-182.

Jorhem, L., Fjeldal, P., Sundström, B., Svensson, K. 2007. Lead Extracted from Ceramics under Household Conditions. The Swedish National Food Administration and the Norwegian Food Safety Authority, Uppsala.

Kantur, U. 2009. Kurşun geçirmez cam üretim sürecinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, TÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Edirne.

Kitman J. L. 2000. The secret history of lead. *The Nation, Institute*, 1-39.

Lambertson, R.H., Lacy, C.A., Gillespie, S.D., Leopold, M.C., Coppage, R.H. 2016. Gold nanoparticle colorants as traditional ceramic glaze alternatives. *American Ceramic Society Journal*, (100): 3943-3951.

Lavi, G. S., Tu, D. 2017. Food, pots and socio-economic transformation: The beginning and intensification of pottery production in North China. *Archaeological Research in Asia*, 12: 1-10.

Lehman, R.L., 2002. Lead glazes for ceramic foodware. The International Lead Management Center, Rutgers University, USA, 183 pp.

Lewendon, G., Kinra, S., Nelder, R., Cronin, T. 2001. Should children with developmental and behavioural problems be routinely screened for lead. *Arch Dis Child*, 2001(85):286-288.

Li, Y., 2020a. Migration of metals from ceramic food contact materials. 1: Effects of pH, temperature, food simulant, contact duration and repeated-use, *Food Packaging and Shelf Life*, 24(2020):100493.

Li, Y., 2020b. Migration of metals from ceramic food contact materials. 2: Migration kinetics under various conditions and the influence of conventional thermal heating and microwave heating on migration. *Food Packaging and Shelf Life*, 24(2020):100494.

Lyn, J. A., Ramsey, M. H., Coad, D. S., Damant, A. P., Wood, R., Boon, K. A. 2007. The duplicate method of uncertainty estimation: are eight targets enough. *Analyst* 132 (11): 1147-1152.

Lynch, R., Elledge, B., Peters, C. 2018. An assessment of lead leachability from lead-glazed ceramic cooking vessels. *Journal of Environmental Health*. 70(9): 36-41.

Mohammed, N., Chin, Y.M., Pok, F.W. 1995. Leaching of lead from local ceramic tableware. *School of Chemical Sciences*, 54: 245-249.

Navas Acien A., Tellez Plaza M., Guallar E., Muntner P., Silbergeld E., Jaar B., Weaver V. (2009). Blood cadmium and lead and chronic kidney disease in US adults: a joint analysis. *American Journal of Epidemiology*, 170:1156–1164.

Nersesyan, A., Kundi, M., Waldherr, M., Setayesh, T., Mišik, M., Wultscha, G., Filipic, M., Barcelos, G.R.M., Knasmueller S. 2016. Results of micronucleus assays with individuals who are occupationally and environmentally exposed to mercury, lead and cadmium. *Mutation Research*, 770: 119–139.

Nsengimana, H., Munyentwali, A., Muhayimana, P., Muhizi, T. 2012. Assessment of heavy metals leachability from traditional clay pots “inkono” and “ibibindi” used as food contact materials. *Rwanda Journal*, (25):52-65.

Omolaoye, J.A., Uzairu, A., Gimba, C.E. 2010. Heavy metal assessment of some ceramic products imported into Nigeria from China. *Scholars Research Library*, 2(5):120- 125.

Omaye, T., S. 2004. Food and nutritional toxicology. CRC Press, New York, USA, 308 pp.

Qin-Bao, L., Yue, C., Huan, S., Hai-Jun, W. Xiao-Yun, W., 2012. Kinetic migration of chemical elements from ceramic packaging into simulated foods and mature vinegar. *Packaging Technology and Science*, (27): 59-67.

Palacioğlu, S., Taşoğlu, M. 2017. Sofra ve Mutfak Eşyaları Dış Ticaret Raporu. Züccaciyeciler Derneği. İstanbul.

Palacioğlu, S., Taşoğlu, M. 2017. Sofra ve Mutfak Eşyaları Dış Ticaret Raporu. Züccaciyeciler Derneği, <http://www.zucder.org.tr/>- 06.04.2020.

Pongratz, I., Bergander, L.V. 2012. Homone, Disruptive chemical contaminants in food. Royal Society of Chemistry, İngiltere, 235 pp.

Ramsey, M. H., Thompson, M., and Hale, M. 1992. Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance, *Journal of Geochemical Exploration*, 44, (1-3), 23-36.

Ramsey, M. H., Argyraki, A., and Thompson, M. 1995. Estimation of sampling bias between different sampling protocols on contaminated land, *Analyst*, 120(5):1353-1356.

Ramsey, M. H., 1997. Measurement uncertainty arising from sampling implications for the objectives of geoanalysis, *Analyst*, 122(11):1255-1260.

Ramsey, M. H., and Argyraki, A. 1997. Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land, *The Science of the Total Environment*, 198(3): 243-257.

Ramsey, M. H., Squire, S., and Gardner, M. J. 1999. Synthetic reference sampling target for the estimation of measurement uncertainty, *Analyst*, 124 (11):1701-1706.

Ramsey, M.H. 2002. Appropriate rather than representative sampling based on acceptable levels of uncertainty, *Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement*, 7(7):274-280.

Ramsey, M. H., Ellison, S. L. R. 2007. Measurement uncertainty arising from sampling a guide to methods and approaches. EURACHEM / CITAC Guide, https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/UfS_2007.pdf-06.04.2020.

Rebeniak, M., Wojciechowska-Mazurek, M., Mania, M., Szynal, T., Strzelecka, A., Starska, K. 2014. Exposure to lead and cadmium released from ceramics and glassware intended to come into contact with food. *National Institute of Public Health*, 65(4): 301-309.

Reilly, C. 2007. Pollutants in Food Metals and Metalloids. *Heavy Metals*. 364-367.

Salmen, K., 2017. A guideline for evaluation and documentation of food contact materials according to the Normpack Norm. Normpack Norm Swedish and European FCM laws and regulation, İsveç.

SANTE. 2017. European Commission (EC) Director General for Food and Health Safety. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, Document No: SANTE 11813/2017.

Seth, T.D. Sircar, S. Hasan, M.Z. 1970. Studies on lead extraction from glazed pottery under different conditions. *Industrial Toxicology Research Centre*, 80:1-6.

Sel, E. 2006. Dünya ve Türkiye ölçeğinde doğal taş ve seramik kaplama malzemelerinin sektörel analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fiziksel Çevre Kontrolü ve Yapı Teknolojileri, İstanbul.

Seldén, A.I., Bergström, B.E.O, Gunnarsson, L.G. 2007. Lead exposure from tourist earthenware: A pilot survey. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 211: 587-590.

Shibamoto, T., Bjeldanes, L. 2009. Food Contaminants from Industrial Wastes: Introduction to Food Toxicology, Ed.: Taylor, S.L., Board, A., Buckle, K., Camire, M. E., Clemens, R., Heymann, H., Hutkins, R., Jackson, R. S., Lelieveld, H., Lund, D. B., Weaver, C., Wrolstad, R., pp: 181-206.

Snedeker S.M. 2014. Toxicant in Food Packaging and Household Plastics. Humana Press, 301 pp.

Szynal, T., Rebeniak, M., Mania, M. 2016. Migration studies of nickel and chromium from ceramic and glass tableware into food simulants. *Department of Food Safety National Institute of Public Health– National Institute of Hygiene*, 67(3): 247-257.

Torres-Sánchez, L., López-Carrillo, L., Ríos, C. 1999. Eliminación del plomo por curado casero. *Salud Publica Mex*, (2): 106-108.

Tunstall, S., Amarasiriwardenav, D. 2002. Characterization of lead and lead leaching properties of lead glazed ceramics from the Solis Valley, Mexico, using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and diffuserelectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). *Microchemical Journal*. 73: 335-347.

Turner, A. 2018. High levels of migratable lead and cadmium on decorated drinking glassware. *Science of the Total Environment*, 616–617:1498–1504.

Turner, A. 2019. Cadmium pigments in consumer products and their health risks. *Science of the Total Environment*, (657): 1409-1418.

Türküzü, D., Şanlıer, N. 2012. Gıdalardaki ağır metal kontaminasyonları: Güncel bakış. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 26(4): 73-80.

Ueda, M., Teshima, N., Sakai, T., Joichi, Y., Moyomizu, S. 2010. Highly sensitive determination of cadmium and lead in leached solutions from ceramic ware by graphite furnace atomic absorption spectrometry coupled with sequential injection-based solid phase extraction method. *Analytical Sciences*, (26): 597-602.

Valadez-Vega, C., Zúñiga-Pérez, C., Quintanar-Gómez, S., Morales-González, J.A., Madrigal-Santillán, A., Villagómez-Ibarra, J.R., Sumaya-Martínez, M.T., García-Paredes, J.D. 2011. Lead, cadmium and cobalt (Pb, Cd, and Co) leaching of glass-clay containers by pH effect of food. *International Journal of Molecular Sciences*, (12): 2336-2350.

Villalobos, M., Merino-Sánchez, C., Hall, C., Grieshop, J., Gutiérrez-Ruiz, M.E., Handley, M.A. 2009. Lead (II) detection and contamination routes in environmental sources, cookware and home-prepared foods from Zimatlán, Oaxaca, Mexico. *Science of the Environment*, 407(8): 2836-2844.

Yeşim, H., Çam, M. 2012. Enstrümantal Gıda Analizleri. Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye, 276.

Yolci Ömeroğlu, P., Boyacıoğlu, D., Ambrus, A., Karaali, A., Samim Saner, S. (2012). An overview on steps of pesticideresidue analysis and contribution of the individual steps to the measurement uncertainty. *Food Analytical Methods*, 5(6):1469-1480.

Yolci Omeroglu, P. 2018. Numune alma belirsizliği. 4. Ulusal Laboratuvar Akreditasyonu ve Güvenliği Sempozyumu ve Sergisi, 25-27Nisan 2018, Istanbul. Abstrakt Kitabı, pp.18.

White, R., 2012. Release of Lead and Cadmium into Foodstuffs from Production Tableware. Tableware Comitte, İngiltere.

Whitaker, T.B. 2006. Sampling foods for mycotoxins, *Food Additives and Contaminants*, 23, (1), 50-61.

Whitaker, T. B., Slate, A. B., Jacobs, M., Hurley, J. M., Adams, J. G., and Giesbrecht, F. 2006. Sampling almonds for aflatoxin, part I: estimating of uncertainty associated with sampling, sample preparation and analysis, *Journal of AOAC International*, 89, (4), 1027-1034.

Whitaker, T. B., Doko, M. B., Maestroni, B. M., Slate, A., and Ogunbanwo, B. F. 2007a. Evaluating the performance of sampling plans to detect fumonisin B₁ in maize lots marketed in Nigeria, *Journal of AOAC International*, 90, (4), 1050–1059.

Whitaker, T. B., Saltsman, J. J., Ware, G. M., and Slate, A. B. 2007b. Evaluating the performance of sampling plans to detect hypoglycin A in ackee fruit shipments imported into the United States, *Journal of AOAC International*, 90, (4), 1060-1072.

Whitaker, T. B., Slate, A. B., Hurley, J. M., and Giesbrecht, F. 2007c. Sampling almonds for aflatoxin, part II: Estimating risks associated with various sampling plan designs, *Journal of AOAC International*, 90, (3), 778–785.

Zhou, L., Rui, H., Wang, Z., Wu, F., Fang, J., Li, K., Liu, X. 2018. Migration law of lead and cadmium from Chinese pots during the cooking process. *International Journal of Food Properties*, 20 (53): 53301-53310.

Zugravu C., Cilinca, G., Parvu, M., Patrascu, D., Stoian, A. 2010. Safety of ceramic objects in contact with foodstuffs. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 16 (3): 299-302.

EKLER

EK 1 Numunelerdeki Pb ve Cd ortalama bağıl aralık hesabı



EK 1. Numunelerdeki Pb ve Cd ortalama bağıl aralık hesabı

Üretici No	Numune No (Pb, µg/L)		$D_i = X_{i1} - X_{i2} $	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2})/2$	$d_i = D_i/\bar{x}_i$
	X_{i1}	X_{i2}			
A	0,022	0,010	0,012	0,016	0,719
B	0,031	0,012	0,019	0,021	0,888
C	0,075	0,145	0,070	0,110	0,632
D	4,489	4,699	0,211	4,594	0,046
E	0,000	0,006	0,006	0,003	2,000
F	0,000	0,029	0,029	0,015	2,000
G	2,939	1,581	1,358	2,260	0,601
H	3,710	3,019	0,691	3,364	0,205
I	0,138	0,116	0,022	0,127	0,172
J	0,054	0,007	0,047	0,030	1,553
K	0,040	0,015	0,025	0,028	0,916
L	0,005	0,000	0,005	0,003	2,000
M	0,152	0,256	0,104	0,204	0,509
A	0,022	0,007	0,015	0,015	1,001
B	0,031	0,002	0,029	0,016	1,791
C	0,075	0,058	0,017	0,067	0,259
D	4,489	5,834	1,346	5,161	0,261
E	0,000	0,054	0,054	0,027	2,000
F	0,000	0,323	0,323	0,161	2,000
G	2,939	2,245	0,694	2,592	0,268
H	3,710	0,039	3,671	1,874	1,958
I	0,138	0,063	0,074	0,100	0,742
J	0,054	0,000	0,054	0,027	2,000
K	0,040	0,000	0,040	0,020	2,000
L	0,005	0,012	0,006	0,009	0,719
M	0,152	0,222	0,070	0,187	0,372
A	0,022	0,221	0,199	0,122	1,638
B	0,031	0,002	0,029	0,016	1,791
C	0,075	0,044	0,031	0,060	0,528
D	4,489	11,305	6,816	7,897	0,863
E	0,000	0,019	0,019	0,010	2,000
F	0,000	0,002	0,002	0,001	2,000
G	2,939	0,628	2,311	1,784	1,296
H	3,710	3,089	0,620	3,400	0,182
I	0,138	0,093	0,044	0,115	0,385

EK 1. Numunelerdeki Pb ve Cd ortalama bağıl aralık hesabı (devam)

Üretici No	Numune No (Pb, µg/L)		$D_i = X_{i1} - X_{i2} $	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2})/2$	$d_i = D_i/\bar{x}_i$
	X_{i1}	X_{i2}			
J	0,054	0,000	0,054	0,027	2,000
K	0,040	0,031	0,010	0,036	0,272
L	0,005	0,120	0,114	0,063	1,825
M	0,152	0,266	0,114	0,209	0,545
A	0,022	0,040	0,018	0,031	0,574
B	0,031	0,040	0,009	0,035	0,254
C	0,075	0,127	0,052	0,101	0,511
D	4,489	0,531	3,958	2,510	1,577
E	0,000	0,212	0,212	0,106	2,000
F	0,000	0,042	0,042	0,021	2,000
G	2,939	0,209	2,731	1,574	1,735
H	3,710	0,062	3,648	1,886	1,934
I	0,138	0,185	0,047	0,161	0,293
J	0,054	1,789	1,736	0,921	1,884
K	0,040	2,315	2,275	1,178	1,931
L	0,005	0,022	0,016	0,014	1,192
M	0,152	0,016	0,136	0,084	1,612
A	0,022	0,059	0,037	0,041	0,920
B	0,031	0,002	0,029	0,016	1,791
C	0,075	0,102	0,026	0,089	0,298
D	4,489	0,060	4,428	2,274	1,947
E	0,000	0,047	0,047	0,024	2,000
F	0,000	0,041	0,041	0,020	2,000
G	2,939	0,044	2,895	1,492	1,941
H	3,710	0,122	3,588	1,916	1,872
I	0,138	2,288	2,150	1,213	1,773
J	0,054	2,437	2,384	1,245	1,914
K	0,040	0,179	0,139	0,110	1,264
L	0,005	0,050	0,044	0,028	1,605
M	0,152	0,123	0,029	0,138	0,210
A	0,010	0,007	0,003	0,009	0,343
B	0,012	0,000	0,012	0,006	2,000
C	0,145	0,058	0,087	0,101	0,855
D	4,699	5,834	1,135	5,267	0,215
E	0,006	0,054	0,048	0,030	1,607
F	0,029	0,323	0,293	0,176	1,665

EK 1.Numunelerdeki Pb ve Cd ortalama bağıl aralık hesabı (devam)

Üretici No	Numune No (Pb, µg/L)		$D_i = X_{i1} - X_{i2} $	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2})/2$	$d_i = D_i/\bar{x}_i$
	X_{i1}	X_{i2}			
G	1,581	2,245	0,664	1,913	0,347
H	3,019	0,039	2,980	1,529	1,949
I	0,116	0,063	0,053	0,089	0,588
J	0,007	0,000	0,007	0,003	2,000
K	0,015	0,000	0,015	0,008	2,000
L	0,000	0,012	0,012	0,006	2,000
M	0,256	0,222	0,034	0,239	0,144
A	0,010	0,221	0,211	0,116	1,821
B	0,012	0,000	0,012	0,006	2,000
C	0,145	0,044	0,101	0,094	1,071
D	4,699	11,305	6,606	8,002	0,826
E	0,006	0,019	0,013	0,012	1,061
F	0,029	0,000	0,029	0,015	2,000
G	1,581	0,628	0,953	1,105	0,863
H	3,019	3,089	0,071	3,054	0,023
I	0,116	0,093	0,023	0,104	0,216
J	0,007	0,000	0,007	0,003	2,000
K	0,015	0,031	0,016	0,023	0,687
L	0,000	0,120	0,120	0,060	2,000
M	0,256	0,266	0,010	0,261	0,039
A	0,010	0,040	0,029	0,025	1,172
B	0,012	0,040	0,028	0,026	1,081
C	0,145	0,127	0,018	0,136	0,131
D	4,699	0,531	4,169	2,615	1,594
E	0,006	0,212	0,206	0,109	1,893
F	0,029	0,042	0,013	0,036	0,356
G	1,581	0,209	1,373	0,895	1,534
H	3,019	0,062	2,957	1,540	1,920
I	0,116	0,185	0,069	0,150	0,459
J	0,007	1,789	1,782	0,898	1,985
K	0,015	2,315	2,300	1,165	1,974
L	0,000	0,022	0,022	0,011	2,000
M	0,256	0,016	0,240	0,136	1,760
A	0,010	0,059	0,049	0,035	1,407
B	0,012	0,002	0,010	0,007	1,500
C	0,145	0,102	0,043	0,123	0,350

EK1. Numunelerdeki Pb ve Cd ortalama bağıl aralık hesabı (devam)

Üretici No	Numune No (Pb, µg/L)		$D_i = X_{i1} - X_{i2} $	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2})/2$	$d_i = D_i/\bar{x}_i$
	X_{i1}	X_{i2}			
D	4,699	0,060	4,639	2,380	1,949
E	0,006	0,047	0,041	0,027	1,560
F	0,029	0,041	0,011	0,035	0,325
G	1,581	0,044	1,537	0,813	1,891
H	3,019	0,122	2,897	1,571	1,844
I	0,116	2,288	2,172	1,202	1,807
J	0,007	2,437	2,431	1,222	1,989
K	0,015	0,179	0,164	0,097	1,690
L	0,000	0,050	0,050	0,025	2,000
M	0,256	0,123	0,133	0,190	0,700
A	0,007	0,221	0,214	0,114	1,872
B	0,000	0,000	0,000	0,000	-
C	0,058	0,044	0,014	0,051	0,279
D	5,834	11,305	5,471	8,570	0,638
E	0,054	0,019	0,034	0,036	0,951
F	0,323	0,000	0,323	0,161	2,000
G	2,245	0,628	1,617	1,437	1,126
H	0,039	3,089	3,050	1,564	1,950
I	0,063	0,093	0,030	0,078	0,384
J	0,000	0,000	0,000	0,000	-
K	0,000	0,031	0,031	0,015	2,000
L	0,012	0,120	0,108	0,066	1,646
M	0,222	0,266	0,045	0,244	0,183
A	0,007	0,040	0,032	0,023	1,377
B	0,000	0,040	0,040	0,020	2,000
C	0,058	0,127	0,069	0,093	0,746
D	5,834	0,531	5,304	3,182	1,667
E	0,054	0,212	0,158	0,133	1,193
F	0,323	0,042	0,281	0,183	1,537
G	2,245	0,209	2,036	1,227	1,660
H	0,039	0,062	0,023	0,050	0,451
I	0,063	0,185	0,122	0,124	0,981
J	0,000	1,789	1,789	0,895	2,000
K	0,000	2,315	2,315	1,158	2,000
L	0,012	0,022	0,010	0,017	0,602
M	0,222	0,016	0,205	0,119	1,725

EK 1. Numunelerdeki Pb ve Cd ortalama bağıl aralık hesabı (devam)

Üretici No	Numune No (Pb, µg/L)		$D_i = X_{i1} - X_{i2} $	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2})/2$	$d_i = D_i/\bar{x}_i$
	X_{i1}	X_{i2}			
A	0,007	0,059	0,052	0,033	1,561
B	0,000	0,002	0,002	0,001	2,000
C	0,058	0,102	0,044	0,080	0,546
D	5,834	0,060	5,774	2,947	1,959
E	0,054	0,047	0,006	0,050	0,125
F	0,323	0,041	0,282	0,182	1,550
G	2,245	0,044	2,201	1,145	1,923
H	0,039	0,122	0,083	0,081	1,031
I	0,063	2,288	2,225	1,176	1,893
J	0,000	2,437	2,437	1,219	2,000
K	0,000	0,179	0,179	0,089	2,000
L	0,012	0,050	0,038	0,031	1,244
M	0,222	0,123	0,099	0,173	0,571
A	0,221	0,040	0,181	0,130	1,391
B	0,002	0,040	0,038	0,021	1,837
C	0,044	0,127	0,083	0,085	0,974
D	11,305	0,531	10,774	5,918	1,821
E	0,019	0,212	0,193	0,115	1,670
F	0,000	0,042	0,042	0,021	2,000
G	0,628	0,209	0,420	0,418	1,003
H	3,089	0,062	3,028	1,576	1,922
I	0,093	0,185	0,092	0,139	0,659
J	0,000	1,789	1,789	0,895	2,000
K	0,031	2,315	2,284	1,173	1,948
L	0,120	0,022	0,098	0,071	1,389
M	0,266	0,016	0,250	0,141	1,769
A	0,221	0,059	0,162	0,140	1,153
B	0,002	0,002	0,000	0,002	0,000
C	0,044	0,102	0,058	0,073	0,795
D	11,305	0,060	11,245	5,683	1,979
E	0,019	0,047	0,028	0,033	0,851
F	0,000	0,041	0,041	0,020	2,000
G	0,628	0,044	0,584	0,336	1,737
H	3,089	0,122	2,967	1,606	1,848
I	0,093	2,288	2,195	1,191	1,844
J	0,000	2,437	2,437	1,219	2,000

EK 1. Numunelerdeki Pb ve Cd ortalama bağıl aralık hesabı (devam)

Üretici No	Numune No (Pb, µg/L)		$D_i = X_{i1} - X_{i2} $	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2})/2$	$d_i = D_i/\bar{x}_i$
	X_{i1}	X_{i2}			
K	0,031	0,179	0,148	0,105	1,414
L	0,120	0,050	0,070	0,085	0,824
M	0,266	0,123	0,143	0,195	0,734
A	0,040	0,059	0,020	0,050	0,399
B	0,040	0,002	0,038	0,021	1,837
C	0,127	0,102	0,025	0,114	0,222
D	0,531	0,060	0,470	0,295	1,592
E	0,212	0,047	0,165	0,129	1,271
F	0,042	0,041	0,001	0,042	0,031
G	0,209	0,044	0,164	0,126	1,300
H	0,062	0,122	0,060	0,092	0,656
I	0,185	2,288	2,103	1,236	1,701
J	1,789	2,437	0,648	2,113	0,307
K	2,315	0,179	2,136	1,247	1,713
L	0,022	0,050	0,028	0,036	0,791
M	0,016	0,123	0,107	0,070	1,532

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Rüya BULUT
Doğum Yeri ve Tarihi : Diyarbakır/Ergani – 22.04.1993
Yabancı Dil : İngilizce
Eğitim Durumu
Lise : Ergani Lisesi
Lisans : İnönü Üniversitesi
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi
Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Şırnak Tarım ve Orman İl Müdürlüğü
İletişim (e-posta) : ruya2107@gmail.com

Yayınları :

Bulut, R., Yolci-Omeroglu, P., Ozdal, T. 2017. Chemical migration from plastic types of food contact materials. *Eurasian Journal of Food and Technology*, 1(1): 24-34.

Bulut, R., Yolci-Omeroglu, P., Kasap, S., Ozdal, T. 2017. Seramik ve Cam Malzemelerden Gıdaya Geçebilecek Kimyasal Riskler 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress (*IMSEC 2017*), 25-27 October 2017, Adana. Proceeding Book, pp 2131.e-ISBN 978-605-67067-1-4.(Sözlü).

Bulut, R., Yolci-Omeroglu, P., Özcan, S., Ozdal, T. 2017. Gıda güvenliği yönetim sistemleri ve karşılaştırılması. 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress (*IMSEC 2017*), 25-27 October 2017, Adana. Proceeding Book, pp2133.e-ISBN 978-605-67067-1-4. (Poster).

Bulut, R., Yolci-Omeroglu, P., Acoğlu, B., Koç, E., Ozdal, T. 2017. Doğal antioksidanların mikroenkapsülasyonu. 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress (*IMSEC 2017*), 25-27 October 2017, Adana. Proceeding Book.pp 2132.e-ISBN 978-605-67067-1-4. (Poster).

Bulut, R., Yolci-Omeroglu, P., Ozdal, T., Yıldar, Ö. 2017. Chemical migration from plastic types of food contact materials. International Conference on Agriculture, Forest, *Food Sciences and Technologies*. 15-17 May 2017. Abstract Book.pp.746.(Sözlü).

Bulut, R., Yolci-Omeroglu, P. 2019. Seramik ve Cam Malzemelerden Gıdaya Geçebilecek Kimyasal Riskler. 3. Anadolu Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, *Euroasian Journal of Mathematics-Engineering Natural&Medical Sciences*, 28-29 Aralık, Diyarbakır. Bildiri Kitabı, syf 929.(Sözlü).

Bulut, R., Yolci-Omeroglu, P. 2019. Gıda Güvenliği Standartları. 3. Anadolu Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, *Euroasian Journal of Mathematics-Engineering Natural&Medical Sciences*, 28-29 Aralık, Diyarbakır. Bildiri Kitabı, syf 938.(Sözlü).