

**T.C.**  
**BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**SOĞUK PRES YAĞLARDA FİTALAT ESTERLERİNİN**  
**BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MUHAMMED YAVUZ**

**BOLU, EYLÜL - 2019**

**T.C.**  
**BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**SOĞUK PRES YAĞLARDA FİTALAT ESTERLERİNİN**  
**BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MUHAMMED YAVUZ**

**BOLU, EYLÜL - 2019**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Muhammed YAVUZ tarafından hazırlanan “SOĞUK PRES YAĞLARDA FİTALAT ESTERLERİNİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışması Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 5.08.2019 tarihinde savunularak **Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

Danışman  
Doç. Dr. Mustafa KIRALAN  
Balıkesir Üniversitesi

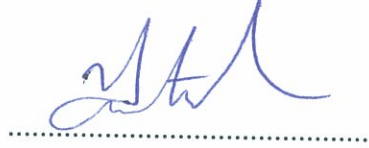
### İmza



Üye  
Doç. Dr. Hande Selen ERGE  
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi



Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Yavuz YÜKSEL  
Balıkesir Üniversitesi



Prof. Dr. Ömer ÖZYURT



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü V.

**Eşime ve çocuğuma,**

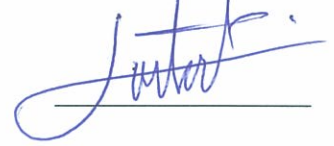
## ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

**Muhammed YAVUZ**



## ÖZET

**SOĞUK PRES YAĞLARDA FİTALAT ESTERLERİNİN BELİRLENMESİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MUHAMMED YAVUZ**  
**BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**  
**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. MUSTAFA KIRALAN)**

**BOLU, EYLÜL - 2019**

Bu tezde, piyasadan temin edilen 30 soğuk pres yağ örneğinde fitalat esterlerinin varlığı detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelere Dair Yönetmelikte 5 adet fitalat esteri için limit değer belirlenmesinden dolayı, DEHP, DBP, BBP, DiNP ve DiDP esterlerinin varlığı araştırılmıştır. Sonuçlarına göre çalışılan örneklerin büyük çoğunluğunda (18:30) DEHP (0.56-92.12 mg/kg) tespit edilmiştir. 15 örnek Kodekste yer alan limit değer üzerinde olduğu bulunmuştur. DBP, 6 örnek için 0.10-51.63 mg/kg seviyesinde tespit edilirken sadece 4 örnek Kodekste yer alan limit değer üzerinde gözlemlenmiştir. BBP 4 örnek için 3.88-6.04 mg/kg miktarında yasal limit değeri altında belirlenmiştir. Ayrıca, en fazla kayısı çekirdek yağında (80.74 mg/kg) tespit edilen DiNP, 5 örnekte belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, DiDP, yalnızca 2 bileşik için belirlenmiştir. DiDP miktarı kayısı çekirdek yağında maksimum değer 85.02 mg/kg olarak ölçülürken, minimum 2.69 mg/kg değeri üzüm çekirdek yağı için belirlenmiştir. Yasal düzenlemede, DiNP ve DiDP birlikte değerlendirilmiş ve toplam miktarı için belirtilen limit değer, kayısı ve üzüm çekirdek yağında diğer örneklerle kıyasla oldukça yüksek bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Soğuk pres yağlar, DEHP, DBP, BBP, DiNP, DiDP

## **ABSTRACT**

### **DETERMINATION OF PHTHALATE ESTERS IN COLD PRESSED OILS MSC THESIS**

**MUHAMMED YAVUZ**

**BOLU ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF  
NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING  
(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. MUSTAFA KIRALAN )**

**BOLU, SEPTEMBER 2019**

In this thesis, the presence of phthalate esters in 30 commercially available cold press oil samples was searched in detail. Since the limit values were determined for 5 phthalate esters In Implementing Regulation on Substances and Materials In Contact with Food, the existence of DEHP, DBP, BBP, DiNP and DiDP esters were investigated. According to the results, The DEHP (0.56-92.12 mg/kg) was detected in the majority of samples studied (18:30). 15 examples were found to be above the limit value in the Codex. When the DBP was recorded in the level of 0.10-51.63 mg/kg for 6 samples, only 4 samples were observed above the limit value in the Codex. the BBP was determined for 4 samples in the amount of 3.88-6.04 mg/kg as below the legal limit value. Moreover, the DiNP, the maximum level of which was detected in apricot kernel oil (80.74 mg/kg) was determined for 5 samples. DiDP is identified for only 2 compounds. The DiDP amount was measured to be about the maximum level of 85.02 mg/kg for the apricot kernel oil whereas the minimum value of 2.69 mg/kg is determined for the grape seed oil. In the legal regulation, the DiNP and DiDP were evaluated together and it was found that the limit value specified for the total amount was quite high for the apricot and grape seed oils as compared to those of other samples.

**KEYWORDS:** Cold pressed oils, DEHP, DBP, BBP, DiNP, DiDP

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ .....	x
TEŞEKKÜR .....	xii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETİ.....</b>	<b>2</b>
2.1 Fitalatların Genel Yapıları ve Özellikleri .....	2
2.2 Fitalatlar ile İlgili Yasal Düzenlemeler .....	6
2.3 Gıda Ürünlerinde Fitalat Esterleri Varlığı.....	10
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>14</b>
3.1 Materyal.....	14
3.2 Yöntem .....	16
3.2.1 Fitalat Çözeltilerinin Hazırlanması .....	16
3.2.2 Örneklerin Hazırlanması.....	19
3.2.3 GC-MS Çalışma Koşulları.....	19
3.2.4 Tayin / Ölçüm Limiti (LOQ) .....	21
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>22</b>
4.1 DEHP.....	22
4.2 DBP .....	25
4.3 BBP .....	28
4.4 DiNP.....	31
4.5 DiDP.....	33
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>36</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>38</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>42</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Fitalatların genel yapısı.....	2
Şekil 2.2. Bazı fitalat esterlerinin kimyasal formülleri .....	5
Şekil 3.1. DEHP için kalibrasyon eğrisi ve denklemi.....	17
Şekil 3.2. DBP için kalibrasyon eğrisi ve denklemi .....	17
Şekil 3.3. BBP için kalibrasyon eğrisi ve denklemi .....	18
Şekil 3.4. DiNP için kalibrasyon eğrisi ve denklemi .....	18
Şekil 3.5. DiDP için kalibrasyon eğrisi ve denklemi .....	19



# ÇİZELGE LİSTESİ

## Sayfa

Çizelge 2.1. Yaygın kullanılan bazı fitalatların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. REACH tüzüğünde Fitalatlar ile ilgili Düzenlemeler.....	7
Çizelge 2.3. Fitalat esterleri için kabul edilen günlük alım miktarı.....	8
Çizelge 2.4. Türk Gıda Kodeksinde Fitalatlar için spesifik migrasyon limitleri (SML), kısıtlamalar ve özellikler .....	9
Çizelge 3.1. Soğuk pres yağların isimleri ve örnek numaraları .....	15
Çizelge 3.2. Fitalat esterleri standartları için kalibrasyon noktaları .....	16
Çizelge 3.3. GC/MS çalışma parametreleri .....	20
Çizelge 3.4. GC/MS alıkonma zamanları .....	21
Çizelge 4.1. Soğuk pres yağların DEHP miktarları (mg/kg) .....	23
Çizelge 4.2. Soğuk pres yağların DBP miktarları (mg/kg) .....	26
Çizelge 4.3. Soğuk pres yağların BBP miktarları (mg/kg) .....	29
Çizelge 4.4. Soğuk pres yağların DiNP miktarları (mg/kg).....	32
Çizelge 4.5. Soğuk pres yağların DiDP miktarları (mg/kg).....	34

## KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

<b>%</b>	: Yüzde
<b>µg</b>	: Mikrogram
<b>µl</b>	: Mikrolitre
<b>°C</b>	: Santigrat Derece
<b>ACSH</b>	: Amerikan Bilim ve Sağlık Konseyi
<b>BBP</b>	: Benzil-Butil Fitalat
<b>BHT</b>	: Bütil Hidroksi Toluen
<b>BzBP</b>	: Benzil-Butil Fitalat
<b>DAP</b>	: Diailil Fitalat
<b>DBP</b>	: Dibutil Fitalat
<b>DCHP</b>	: Disikloheksil Fitalat
<b>DEHA</b>	: Di (2-ethylhexyl) adipate
<b>DEHP</b>	: Di-2-Etil-Hekzil Fitalat
<b>DEP</b>	: Dietil Fitalat
<b>DIBP</b>	: Diisobutil Fitalat
<b>DIDP</b>	: Diisodesil Fitalat
<b>DINP</b>	: Diisononil Fitalat
<b>DMP</b>	: Dimetil Fitalat
<b>DnHP</b>	: Di-n-Hekzil Fitalat
<b>DnOP</b>	: Di-n-Oktil Fitalat
<b>DOP</b>	: Dioktil Fitalat
<b>EC</b>	: Commission Regulation
<b>ECHA</b>	: European Chemical Agency (Avrupa Kimya Ajansı )
<b>EFSA</b>	: European Food Safety Authority ( Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi )
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografisi
<b>kg</b>	: Kilogram
<b>Kos</b>	: Oktanol - Su Dağılım Katsayısı
<b>L</b>	: Litre
<b>mg</b>	: Miligram
<b>ml</b>	: Mililitre

<b>MS</b>	: Ktle Spektrometresi
<b>ppm</b>	: Per Percantage Million
<b>PVC</b>	: Polivinil Klorr
<b>REACH</b>	: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması )
<b>rpm</b>	: Revolutions Per Minute
<b>SML</b>	: Spesifik Migrasyon Limitleri
<b>TDI</b>	: Tolerable Daily Intake ( Toleranslı Günlük Alım )
<b>TED</b>	: Tespit Edilemeyen Düzey
<b>US EPA</b>	: United States Environmental Protection Agency (Birleşik Devletler evre Koruma Ajansı )

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aőamasında destek veren, Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgisi ile nm aydınlatan çok kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Mustafa KIRALAN'a gönülden teşekkür ederim.

Laboratuvar çalıőmalarında yardımlarını esirgemeyen sayın Dr. İsrá TOPTANCI ve İstanbul Gıda Kontrol Laboratuvarına çok teşekkür ederim.

Tez yazım sürecinde yardımlarını ve desteğini esirgemeyen sevgili hocam Doç. Dr. Gürcan YILDIRIM'a ve Dr. Öğretim yesi S. Sezer KIRALAN'a teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, yetiőtiren bana g veren canım Annem Halide YAVUZ'a, Babam Mazhar YAVUZ'a ve Kardeőlerime sonsuz teşekkür ederim.

Ve ailemden biri olan eğitim hayatımda tanımıő olduğum, doğrum ve yanlıőım ile desteğini hiç esirgemeyen Dostum Abim Kimyager zgr FİDAN'a teőekkürü borç bilirim.

# 1. GİRİŞ

Fitalatlar, sentetik maddeler olup, plastikleştirici maddeler, çözücüler ve çeşitli ürünlerde katkı maddesi olarak kullanılabilir. Fitalatlar, özellikle sert yapıda olan polivinil klorür ürünlerin esnekleştirilmesinde kullanılan önemli plastikleştirici maddelerden biridir. Bu plastikleştiriciler kimyasal olarak bağlanamamaları, lipofilik karakterde olmaları ve ayrıca kolayca buharlaşabildiklerinden dolayı kullanıldığı ürünlere göç etmek suretiyle kalıntı olarak ürüne geçmektedir.

Fitalatlara maruz kalınması özellikle endokrin bozucu etkiler oluşturması gibi sağlık problemlerine yol açtığı belirlenmiştir. Sağlık riski taşıyan bu bileşiklerin gıda ile temas eden ambalajlarda kullanımı sınırlandırılmış ve yasal düzenlemelerle sınırlandırılmalar getirilmiştir.

Soğuk pres yağlar son yıllarda tüketiciler açısından daha fazla tercih edilen kıymetli ürünlerdir. Bu ürünlerin tercih edilme nedeni herhangi bir kimyasal maddeye maruz kalmadan fiziksel yöntemler ile üretilmesi ve fonksiyonel açıdan önemli birçok bileşeni ihtiva etmesinden kaynaklanmaktadır.

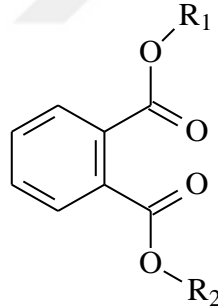
Çalışmada, piyasadan çeşitli firmalardan temin edilen 30 soğuk pres yağda yasal düzenlemelerde bahsi geçen 5 fitalatı içerip içermediği araştırılmıştır.

## 2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETİ

### 2.1 Fitalatların Genel Yapıları ve Özellikleri

Fitalatlar, 1,2-dibenzen dikarboksilik asidin esterleridir. Genel kimyasal yapısı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Esterleşmede kullanılan alkolün kimyasal yapısına bağlı olarak üretilen esterlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de farklılık gösterir. Fitalatlar 2 ana grup altında incelenmektedir (Peijnenburg 2008, Ventrice vd., 2013).

- 1) Yüksek Molekül Ağırlıklı Fitalatlar: Bu grupta yer alan fitalatlar sağlık açısından toksik olarak kabul edilmezler. Bunlardan di-isononil fitalat (DINP), di-isodesil fitalat (DIDP) ve di-2-etil-hekzil fitalat (DEHP) Avrupa’da kullanılan fitalatların % 80’lik kısmını oluşturmaktadır.
- 2) Düşük Molekül Ağırlıklı Fitalatlar: Bu grupta yer alan fitalatlardan dibutil fitalat (DBP), dietil fitalat (DEP) ve diisobutil fitalat (DİBP) sağlık açısından çok tehlikeli olan grupta sınıflandırılmıştır (Ventrice vd., 2013).



**Şekil 2.1.** Fitalatların genel yapısı  $R_1$  ve  $R_2 = C_nH_{2n+1}$ ;  $n = 4 - 15$  (Peijnenburg, 2008)

Fitalat esterleri, endüstride oldukça yaygın kullanılmaktadır. Fitalatların büyük kısmı, özellikle DEHP ve DINP, polivinil klorürü (PVC) plastikleştirme (yumuşatma) amacıyla kullanılmaktadır. Plastikleştirici özelliği sayesinde bu sert plastik esneklik kazanmakta, kolay işlenmekte ve çalışabilirliği artmaktadır. Plastikleştirici olarak kullanılan fitalatların kullanıldığı plastik malzemeler, otomotiv sektöründen çocuk oyuncaklarına kadar birçok üründe kullanılmaktadır (Staples 2003, Ventrice vd., 2013).

Yaygın kullanılan bazı fitalatların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

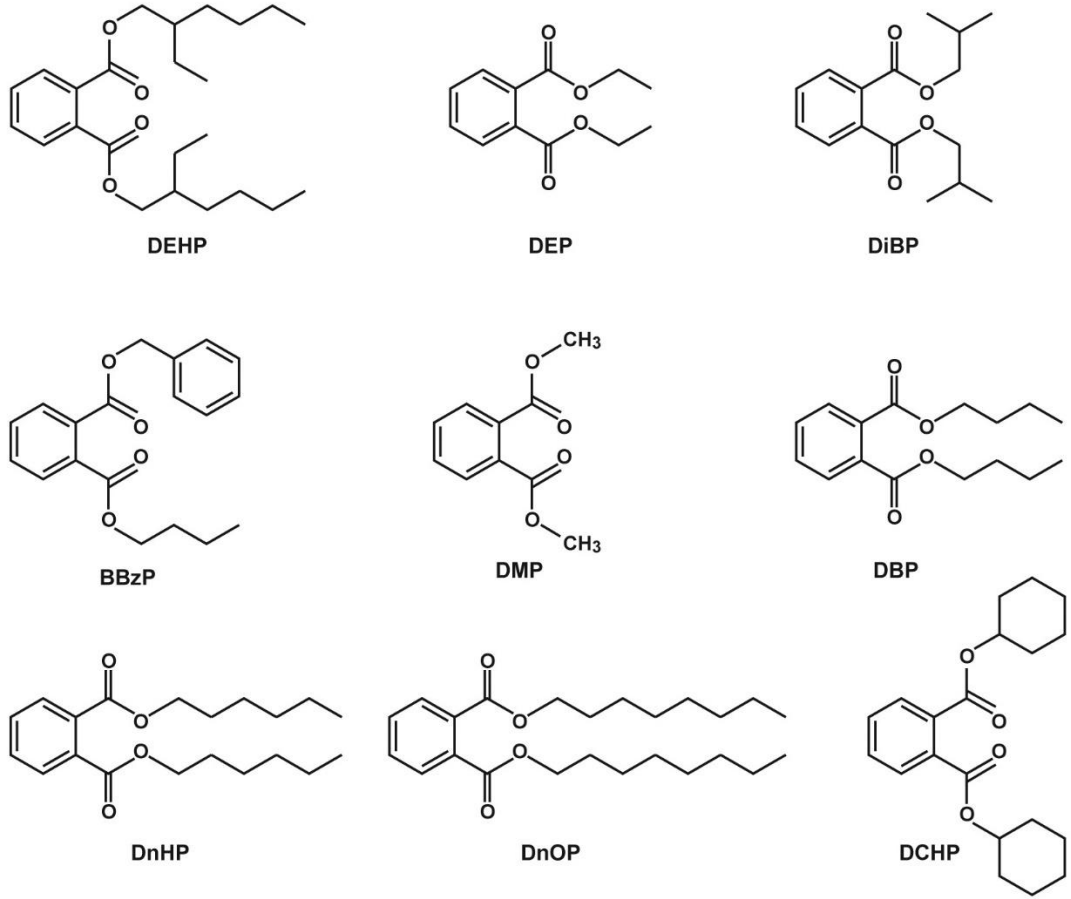




**Çizelge 2.1.** Yaygın kullanılan bazı fitalatların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Gao ve Wen 2016)

<b>Fitalat esterleri</b>	<b>Kısa isimleri</b>	<b>Kimyasal Formülü</b>	<b>Molekül ağırlığı</b>	<b>Alkil zincir uzunluğu</b>	<b>Suda çözünürlüğü (mg/L)</b>	<b>log <math>K_{os}</math>*</b>	<b>Erime noktası (°C)</b>	<b>Özgül ağırlık (20 °C)</b>
<b>Dimetil fitalat</b>	DMP	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	194.19	1	4000	1.47	5.50	1.19
<b>Dietil fitalat</b>	DEP	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222.24	2	1000	2.38	- 40	1.12
<b>Di-n-butil fitalat</b>	DBP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.34	4	11.20	3.74	- 35	1.04
<b>Diisobutil fitalat</b>	DiBP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.34	4	200	4.46	- 58	1.05
<b>Butilbenzil fitalat</b>	BBP	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	312.37	4 ve 6	2.70	4.59	- 35	1.11
<b>Di-n-oktil fitalat</b>	DOP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390.57	8	0.0005	8.06	- 25	0.98
<b>Di (2-etilhekzil) fitalat</b>	DEHP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390.57	8	0.003	7.50	- 40	0.99
<b>Diisononil fitalat</b>	DINP	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	418.6	9	0.0006	9.40	- 48	0.97
<b>Diisodesil fitalat</b>	DIDP	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	446.7	10	< 0.00013	10.30	- 46	0.96

\*  $K_{os}$ : Oktanol-su dağılım katsayısı



**Şekil 2.2.** Bazı fitalat esterlerinin kimyasal formülleri (Birnbaum and Schug 2013)

Dünyada her yıl milyonlarca ton fitalat üretilmektedir. DEHP, ticari olarak üretimi en fazla yapılan fitalatlardan biri olup, her yıl yaklaşık 2 milyon ton üretim gerçekleştirilmektedir (Fischer vd., 2013). Tüm fitalatlar içerisinde DEHP'nin dünyadaki fitalat üretim içerisindeki payının % 50 civarında olduğu belirtilmektedir. Bunu sırası ile DBP, DIDP ve DINP izlemektedir (Yang vd., 2015). DEHP, sinonimi ve diğer bilinen ismi dioktil fitalat (DOP) olup, fitalik anhidrit ile 2-hekzanolün esterifikasyonu sonucu üretilmektedir. PVC ürünlerinde başlıca plastikleştirici olarak görev almaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar çeşitli DEHP'nin toksik etkileri üzerinde durmaktadır. DEHP, diğer fitalatlara kıyasla 10 kat daha fazla toksik etki göstermektedir (Koch vd., 2003, Ventrice vd., 2013). Bunun yanında insan ve hayvan sağlığına potansiyel tehlikelerinden dolayı bazı fitalatlar (DMP, BBP, DBP, DEP, DNOP ve DEHP) öncelikli kirleticiler kategorisinde listelenmiştir ve Avrupa Birliği, Amerika Birleşik Devletleri ve Çin'de gıdalarda ve plastiklerde kullanımına

sınırlandırılmalar getirilmiştir (Llompart vd., 2005, GB/T 21911, 2008, Hoekstra vd., 2011).

## 2.2 Fitalatlar ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Yaklaşık 75 yıl önce sanayiye giren fitalatların toksikolojisi konusunda çalışmalar ve insan sağlığı üzerinde oluşturacağı muhtemel riskler son yıllarda önem kazanmıştır. Fitalatlar üzerine ilk endişeler 25 yıl öncesine dayanmaktadır. Yapılan çalışmalarda özellikle fitalatlardan DEHP'ye uzun süre maruz kalan kemirgenlerde kanser oluşturduğunu göstermiştir (Kluwe vd., 1982, National Toxicology Program 1982).

Amerika Birleşik Devletleri'nde, 20. yüzyılın sonuna doğru bir dizi uzman grubu toplanarak fitalatların toksisitesi ve hangi yaş gruplarında etkili olduğunu değerlendirmeye başlamışlardır. Amerikan Bilim ve Sağlık Konseyi (ACSH) tarafından 1999 yılında düzenledikleri uzman panelinde bebekler ve çocuklarda kullanılan medikal cihazlarda DEHP'nin ve çeşitli ürünlerdeki DINP'nin oluşturacağı potansiyel tehlikeler incelenmiştir (Koop vd., 1999). 1998-2000 arasındaki yıllarda özellikle 7 fitalat esterinin (DEHP, DINP, DBP, BBP, DIDP, DnOP ve DnHP etkileri de uzmanların oluşturduğu panelde ayrıntılı ele alınmıştır (Kamrin, 2009).

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency, US EPA) fitalat esterlerini "endişe yaratan kimyasallar" (chemicals of concern) listesine eklemiştir (US EPA, 2007). Avrupa Kimyasal Ajansı (European Chemical Agency, ECHA) 10 fitalat esterini 1B kapsamında karsinojenik, mutajenik ve üreme için toksik maddeler olarak sınıflandırmaktadır. Bu sınıflandırma, 4 ile 1 arasında yapılmakta olup, 1 en tehlikeli grup olarak değerlendirilmektedir (Cariou vd., 2016).

Avrupa Birliğinde fitalatların kullanımı sağlık üzerine oluşturduğu kuşkulardan dolayı sınırlandırılmıştır. PVC ile stabil ve geri dönüşümsüz bağlar oluşturan fitalatlar lipofilik koşullarda veya gıda ürünleri ile uzun süre temas kurdukları takdirde gıda ürünlerine göç edebilmektedir. Sıcaklık bu göç işlemini

hızlandırmaktadır. Avrupa Birliği Komisyonu 2017/19/EC sayılı direktifinde özellikle 5 fitalatda (DBP, DEHP, BBP, DINP ve DIDP) kısıtlama getirilmiştir. Kısıtlamalar, her bir bileşik için izin verilen ve izin verilen maksimum migrasyon limitlerini (SML) kapsamaktadır. Gıda ile temas eden materyallerde DEHP ile ilgili olarak bazı kısıtlamalar getirilmiştir. DEHP, yağlı gıdalar dışında temas eden materyallerde güvenli şekilde kullanılırken, tek kullanımlık uygulamalarda (kapaklar ve contalar gibi) yasaklanmıştır (Ventrice vd., 2013).

Yüksek molekül ağırlıklı fitalatlar (DINP, DIDP ve DEHP gibi) Avrupa'da kullanılan fitalatların % 80'inden fazlasını oluşturmaktadır. Bu maddeler, Avrupa Birliği Kimyasalların Kayıt Altına Alınması, Değerlendirilmesi, Ruhsatlandırılması ve Sınırlandırılması Tüzüğü (REACH) kapsamında olup, sağlık problemleri oluşturmayan bileşikler olarak değerlendirilmektedir. 1 Temmuz 2007'de yürürlüğe giren REACH, 1907/2006 sayılı yeni bir Avrupa Birliği Mevzuatı olup, kimyasalların kaydı değerlendirilmesi, izni ve kısıtlamasını öngörmektedir. Bunun yanında REACH, insan sağlığını ve çevreyi, kimyasallar tarafından oluşabilecek risklere karşı korumayı hedeflemektedir (Ventrice vd., 2013, REACH 2019).

Avrupalı uzmanlar, yaygın olarak kullanılan fitalatları (DINP, DIDP) sağlık açısından zararlı olarak sınıflandırma yapmaya gerek görmemişlerdir. Önlem ilkesine dayanarak, yalnızca bu fitalatların ağız içine yerleştirilebilecek oyuncak ve çocuk bakım ürünlerinde kullanılmaması gerektiği düşünülmüştür (REACH Tüzüğü-Ek XVII, Article 52). Çizelge 2.2'de Avrupa Birliği REACH regülasyonu gösterilmiştir.

**Çizelge 2.2.** REACH tüzüğünde Fitalatlar ile ilgili Düzenlemeler

<b>Yüksek Molekül Ağırlıklı Fitalatlar</b>	<b>Düşük Molekül Ağırlıklı Fitalatlar</b>
Fitalatların % 80'nini oluşturur.	REACH'in 1B kategorisinde sınıflandırılan toksik maddelerdir.
Ağız içine yerleştirilebilecek oyuncak ve çocuk bakım ürünlerinde kullanılmaz.	Oyuncaklarda, çocuk bakım ürünlerinde ve kozmetikte kullanımına izin verilmez.

DBP, DEP ve DIBP gibi düşük molekül ağırlıklı fitalatlar REACH tüzüğünde çok tehlikeli bileşikler olarak sınıflandırılmaktadır. Hayvanlar üzerinde yapılan denemeler esas alındığında, Avrupalı uzmanlar bu bileşikleri kategori 1B'de sınıflandırmışlardır. Bu tehlike sınıflandırılmasından dolayı bu fitalatların, oyuncak ve çocuk bakım ürünleri ve kozmetik ürünlerde kullanımına izin verilmemektedir. Düşük molekül ağırlıklı fitalatların gıda üretiminde kullanımı ve gıda ambalajlarında kullanımı da kontrollü olarak ve özel izinlere tabidir. Amerika ve Kanada gibi ülkelerde de kısıtlamalara gidilmiştir (Ventrice vd., 2013).

Gıdalar ise yağ içeriğine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır (Yerlikaya, 2017);

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

Bu sınıflandırmada 5 fitalat esterinin kullanımına izin verilmiştir. Bunlar; DEHP, DBP, BBP, DIDP ve DINP'dir. DBP ve DEHP, yağsız gıdalarda kullanımına sınırlı izin verilen fitalatlardan olup, SML değeri sırası ile 0.3 mg/kg ve 1.5 mg/kg'dır (Yerlikaya, 2017).

Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi (European Food Safety Authority, EFSA) 60 kg bir birey için günlük tolere edilebilir fitalat ester miktarlarını belirlemiştir ve bu değerler Çizelge 2.3'de sunulmuştur.

**Çizelge 2.3.** Fitalat esterleri için kabul edilen günlük alım miktarı (EFSA, 2005)

Fitalat esterleri	TDI (Tolerable Daily Intake) Tolere edilen günlük alım miktarı $\mu\text{g}/\text{kg}$ vücut ağırlığı/gün	60 kg birey için günlük tüketim sınırı (mg)
DEHP	50	3
DBP	10	0.6
BBP	500	30
DINP	150	9
DIDP	150	9

Türkiye’de ise Türk Gıda Kodeksinde 17 Temmuz 2013 tarihli Gıda İle Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği’nde fitalatlar ile ilgili yasal limitler belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksinde yer alan limitler Çizelge 2.4’de gösterilmektedir.

**Çizelge 2.4.** Türk Gıda Kodeksinde Fitalatlar için spesifik migrasyon limitleri (SML), kısıtlamalar ve özellikler

<b>Fitalat Esterleri</b>	<b>Kullanım Alanı</b>	<b>SML (mg/kg)</b>
DEHP	a) kullanımı tekrarlanan ve yağsız gıdalarla temas eden madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak, (b) son üründe % 0.1’e kadar teknik yardımcı madde olarak kullanılır.	1.5
DBP	(a) kullanımı tekrarlanan ve yağsız gıdalarla temas eden madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak, (b) son üründe poliolefinlerde % 0.05’e kadar olan derişimlerde teknik yardımcı madde olarak kullanılır.	0.3
BBP	a) kullanımı tekrarlanan madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak,	30
DiNP birincil doymuş dallanmış C8-C10 alkollerle, %60’dan fazla C9’lu	(b) TGK-Bebek Formülleri, TGK-Devam Formülleri ve TGKBebek ve Küçük Çocuk Ek Gıdaları	9 (DiNP ve DiDP toplamı)
DiDP birincil doymuş C9-C11 alkollerle, %90’dan fazla C10’lu	tebliğlerinde tanımlanmış olanlar hariç yağsız gıdalarla temas eden tek kullanımlık madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak, (c) son üründe % 0.1’e kadar teknik yardımcı madde olarak kullanılır.	

### 2.3 Gıda Ürünlerinde Fitalat Esterleri Varlığı

Japonya’da marketlerden satın alınan 10 adet paketlenmiş öğle yemeği numunesinde fitalat esterlerinin varlığı araştırılmıştır. Bu çalışmada, DEHP 45-517 ng/g, DEHA tespit edilemeyen-90 ng/g, BBP ise tespit edilemeyen-10 ng/g aralığında belirlenirken, bir örnekte ise DINP 76 ng/g düzeyinde belirlenmiştir (Tsumura vd., 2001).

Süt ve süt ürünlerinde yapılan çalışmada DBP, BBP, DEHP, DINP ve DIDP fitalat esterlerinin varlığı araştırılmıştır. Çalışmada tüm ürün gruplarında en fazla miktarda belirlenen fitalat esteri DEHP olup, en yüksek miktara (37-138 µg/kg) rekonstitüe bebek mamalarında rastlanmıştır. Tüm ürün gruplarında DBP, BBP, DINP ve DIDP sırası ile 9, 4, 5 ve 5 µg/kg’ın altında belirlenmiştir (Sørensen vd., 2006).

Hırvatistan’dan satın alınan 45 alkolsüz içecek ve mineral sularda yapılan çalışmada DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP ve DnOP varlığı araştırılmıştır. 3000 µg/l ile alkolsüz içecek örneğinde tespit edilen fitalat DMP olmuştur. DEP, DnBP, BBP ve DEHP fitalat esterleri ise sırasıyla tespit edilemeyen düzeyden 200, 133, 27 en 136 µg/l’ye kadar değişim göstermiştir (Bošnjir vd., 2007).

Çin’de 2011 yılında piyasadan temin edilen 78 gıda örneğinde 9 fitalat esterinin varlığı araştırılmıştır. DMP, DEP, DBP, DIBP, BzBP ve DEHP, örneklerin % 60’ından fazlasında tespit edilirken, DNHP, DCHP ve DNOP fitalat esterleri ise gıda örneklerinin % 16’sından daha azında belirlenmiştir. DMP, 97 ng/g konsantrasyonda şarap örneklerinde; DEP ve DEHP, sırasıyla 22.4 ng/g ve 762 ng/g ile hazır noodle örneklerinde en fazla miktarda tespit edilmiştir (Guo vd., 2012).

Belçika’da marketlerde satışa sunulan 400 gıda ürününde 8 fitalat esterinin varlığı araştırılmıştır. Bu çalışmada DEHP, 400 ürünün % 81’inde tespit edilirken, bunu sırası ile % 75 ile DiBP, % 69 ile DnBP ve % 58 ile BBP izlemiştir. Diğer 4 fitalat esteri; DMP, DEP, DCHP ve DnOP ise gıda ürünlerinde daha az (% 33’ünün altında) belirlenmiştir. Çalışmanın genelinde DEHP fitalatlar içerisinde yüksek tespit edilmiştir. Bazı ürün gruplarında ise bazı fitalat esterleri çok yüksek miktarda bulunmuştur. DMP, bir sos örneğinde 4238.0 µg/kg gibi yüksek bir değerde tespit edilmiştir. DEP ve DiBP ise özellikle hububat ve hububat ürünlerinde yüksek miktarda

belirlenmiştir. Bitkisel yağ örneklerinin birinde ise BBP, 1127.0 µg/kg gibi yüksek değer göstermiştir (Fierens vd., 2012).

Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan bir çalışmada marketlerde satışı sunulan 72 adet gıda örneğinde 9 adet fitalatın varlığı araştırılmıştır. Fitalatlardan, DEHP, gıda ürünlerinin % 74'ünde belirlenmiştir. Gıda ürünlerinde diğer fitalatların belirlenme oranları ise şu şekilde olmuştur: DEP, % 57; DiBP % 55; BBzP % 54; DMP % 37; DBP % 31; DnHP % 15; DnOP % 12 ve DCHP % 6 (Birnbaum and Schug 2013).

Munshi vd. (2013), Atlantik Okyanusu kıyılarında yaptıkları çalışmada, balık ve kabuklu su ürünlerinde fitalat esterlerinin varlığı araştırılmıştır. Fitalat esterlerinden DEHP, BBP ve DBP sırasıyla balıklarda ortalama miktar olarak 1.1 (<0.01-1.5), 0.22 (<0.01-1.1) ve 0.14 (<0.01-1.3) µg/g; kabuklu su ürünlerinde ise 1.2 (<0.02-1.3), 0.13 (<0.01-0.27) ve 0.09 (<0.02-0.22) µg/g tespit edilmiştir.

Çin'de yerel marketlerden toplanan 1704 gıda örneğinde DEHP fitalat esteri varlığı araştırılmıştır. DEHP, en fazla et ve bitkisel yağ örneklerinde tespit edilirken, ortalama olarak sırası ile 0.23 mg/kg ve 0.21 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir (Sui vd., 2014).

Fransa'da 56 gıda ürününde DiBP, DnBP, BBzP ve DEHP fitalat esterlerinin varlığı araştırılmıştır. Bu çalışmada en fazla miktarda belirlenen fitalat esteri DEHP olmuştur. DEHP, en fazla 2376 µg/kg konsantrasyon ile çam fıstığında tespit edilmiştir. DEHP'yi sırası ile DiBP, DnBP ve nihayet BBzP izlediği belirtilmiştir. DiBP ve DnBP fitalat esterleri yine en fazla miktarda çam fıstığı örneğinde sırası ile 250 µg/kg ve 74 µg/kg düzeyinde tespit edilmiştir. BBzP ise en fazla miktarda (10.9 µg/kg) bebekler için hazırlanan karışık makarna ve tavuk etinden oluşan gıda örneğinde tespit edilmiştir (Cariou vd., 2016).

Genel gıda örneklerinde yapılan çalışmalar yanında sadece bitkisel yağlar ile yapılan çalışmalarda aşağıda ayrı şekilde özetlenmiştir.



16 ticari zeytinyağı örneğinde (6 tanesi natürel sızma zeytinyağı, 6 tanesi riviera zeytinyağı ve 4 tanesi pirina yağı) sadece 3 tane fitalat esteri (DBP, BBP ve DEHP) belirlenmiştir (Cavaliere vd., 2008).

Bitkisel yağlarda fitalat esterlerinin belirlendiği çalışmada; 34 naturel sızma zeytinyağı, 27 ayçiçek yağı, 27 yer fıstığı yağı, 23 mısırözü yağı, 22 adet karışık tohumlardan oluşan yağlar, 16 soya yağı, 16 naturel birinci zeytinyağı, 7 pirina yağı ile çalışılmıştır. 4 fitalat esteri çalışılan tüm bitkisel yağlarda tespit edilmiştir. DINP, fitalat esterleri içerisinde en fazla miktarda belirleneni olmuştur. Bu fitalat esteri, en az sızma zeytinyağlarında (toplam fitalat esterlerinin % 57'sinde), en fazla ise mısırözü yağlarında (toplam fitalat esterlerinin %95'inde) belirlenmiştir. Miktar olarak DINP'yi DEHP izlemiştir. Bu fitalat esteri ise en az sayıda mısırözü yağlarında (toplam fitalat esterlerinin % 3'ünde), en fazla sayıda ise sızma zeytin yağlarında (toplam fitalat esterlerinin %37'sinde) belirlenmiştir (Nanni vd., 2011).

Çin'de marketlerde satılan 30 adet bitkisel yağ örneğinde fitalat esterlerinin varlığı araştırılmıştır. DEHP, tüm örneklerde tespit edilirken, DIBP, örneklerin % 86.7'sinde, DBP, % 70'inde ve DEP ise % 10'unda belirlenmiştir (Wu vd., 2012).

Bi vd. (2013), tarafından 21 bitkisel yağda yapılan çalışmada 15 fitalat esterinin varlığı araştırılmıştır. DEHP ve DiBP fitalat esterleri tüm yağ örneklerinde tespit edilmiştir. BzBP, DBP ve DEP, sırasıyla %95.2, % 90.5 ve % 90.5 düzeyinde tespit edilmiştir. DPnP % 57.1, DAP % 52.4 ve DEHA % 47.6 dedeksiyon oranlarında belirlenmiştir. Diğer fitalat esterlerinin dedeksiyon oranları ise % 15'in altında tespit edilmiştir.

12 bitkisel yağ örneğinde fitalat esterlerinden DBP ve DEHP varlığının araştırıldığı çalışmada, DEHP en fazla miktarda tespit edilen fitalat esteri olmuştur. En fazla DEHP, 806 µg/kg miktar ile üzüm çekirdeği yağında belirlenmiştir. DBP ise en fazla natürel sızma zeytinyağında 40.6 µg/kg miktar ile tespit edilmiştir (Oh vd., 2014).

Mısırdaki 27 ayçiçek yağı ile yapılan çalışmada 8 fitalat esterinden 3 fitalat esterinin varlığı tespit edilmiştir. Örneklerin % 25.9'luk kısmında fitalatlara rastlanmamıştır. DEHP, ortalama 0.614 mg/kg düzey ile en fazla tespit edilen fitalat esteri olmuştur. Örneklerin % 70.4'ünde bu fitalat esteri tespit edilmiştir. DIBP ve

DBP ise diğerk tespit edilen fitalat esterleri olup, sırası ile örneklerin % 51.9 ve % 7.4'ünde belirlenmiştir (Khalil vd., 2014).

Çeşitli bitkisel yağlarda yapılan çalışmada 10 fitalat esterinin varlığı araştırılmıştır. En yüksek fitalat esterleri zeytinyağı örneklerinde belirlenirken (en fazla belirlenen örnekte toplam fitalat miktarı 7.917 mg/kg), DiNP ve DiDP fitalat esterleri birlikte değerlendirilmiş ve miktar olarak en fazla belirlenen fitalat esterleri olmuştur. En fazla miktarda şişede ambalajlanan natürel sızma zeytinyağında 7.207 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir. Aynı çalışmada tohum yağlarında en fazla toplam fitalat esteri 8.331 mg/kg ile karışım yağ örneğinde belirlenirken bunu 4.711 mg/kg ile soya yağı takip etmiştir. DiBP fitalat esteri, toplam fitalatlar içerisinde bu yağ örneklerinde sırası ile % 47 ve % 68 oranı ile en fazla tespit edilen fitalat esteri olmuştur (Barp vd., 2015).

Türkiye'de marketlerde satışa sunulan çeşitli bitkisel yağlarda (Natürel sızma zeytinyağı, natürel birinci zeytinyağı, kanola yağı, fındık yağı, ayçiçek yağı ve mısırözü yağı) fitalat esterlerinin varlığı araştırılmıştır. Toplam fitalat miktarı ortalama olarak natürel sızma zeytinyağlarında 0.102-3.863 mg/L, natürel birinci zeytinyağlarında 0.172-6.486 mg/L, fındık yağlarında 0.501-3.651 mg/L, kanola yağlarında 0.457-3.415 mg/L, ayçiçek yağlarında 2.227-6.673, mısırözü yağlarında ise 1.585-6.248 mg/L aralığında belirlenmiştir (Sungur vd., 2015).

Çin'de 34 bitkisel yağ ile yapılan çalışmada toplam fitalat konsantrasyonu 0.04-22.49 mg/kg aralığında değişim sergilemiştir. DBP, tespit edilemeyen düzeyden 21.29 mg/kg aralığında değişim göstermiştir. Bu fitalat esteri en fazla buğday özü yağında belirlenmiştir. DEHP, tüm yağ örneklerinde bulunmakla beraber 0.01-4.75 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. DEP ve BBP fitalat esterleri ise sırası ile 1 ve 2 örnekte belirlenebilmiştir. DEHP, 5 yağ örneğinde (1 pirinç kepeği yağı, 1 yer fıstığı yağı, 2 çay tohumu yağı ve 1 ceviz yağı) Çin'de bu fitalat esteri için belirlenen 1.5 mg/kg değerinin üzerinde belirlenirken, DBP ise 13 yağ örneğinde (2 pirinç kepeği yağı, 1 ayçiçek yağı, 2 yer fıstığı yağı, 1 pamuk yağı, 2 çay tohumu yağı, 1 buğday özü yağı, 1 üzüm çekirdeği yağı ve 1 ceviz yağı) limit değer olan 0.3 µg/kg'ın üzerine çıktığı belirlenmiştir (Shi vd., 2016).

## 3. MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1 Materyal

Araştırmada, kullanılan soğuk pres yağları çeşitli firmalardan tedarik edilmiştir. Firma isimleri gizlilik esaslarına göre verilmemiştir. 30 örnekle çalışılmış ve bu örnekler isimleri ve numaraları ile izelge 3.1’de sunulmuştur. Örnekler cam şişelerde satın alınmıştır. Analizler yapılıncaya kadar buzdolabı sıcaklığında (yaklaşık +4 C) saklanmıştır.



**Çizelge 3.1.** Soğuk pres yağların isimleri ve örnek numaraları

<b>Örnek numaraları</b>	<b>Yağ örnekleri isimleri</b>
1	Kabak çekirdeği yağı
2	Hindistan cevizi yağı
3	Çörekotu yağı
4	Kayısı çekirdeği yağı
5	Kuşburnu yağı
6	Nar çekirdeği yağı
7	Üzüm çekirdeği yağı
8	Keten tohumu yağı
9	Aspir yağı
10	Susam yağı
11	Haşhaş yağı
12	Kayısı çekirdeği yağı
13	Kürbiskernöl yağı
14	İncir çekirdeği yağı
15	Çörekotu yağı
16	Ayçiçek yağı
17	Erik çekirdeği yağı
18	Badem yağı
19	Susam yağı
20	Defne yağı
21	Çörekotu yağı
22	Çörekotu yağı
23	Hardal yağı
24	Aspir tohumu yağı
25	Keten tohumu yağı
26	Hindistan cevizi yağı
27	Üzüm çekirdeği yağı
28	Aspir tohumu yağı
29	Karpuz çekirdeği yağı
30	Susam yağı

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Fitalat Çözeltilerinin Hazırlanması

**Ana Stok Standart Çözelti Hazırlama:** Her bir standarttan 100 mg alınarak amber renkli 100 mL'lik ölçü balonuna alındı ve hekzan ile çizgisine tamamlandı. Ana stok konsantrasyonları standartları 1000 mg/L'dir.

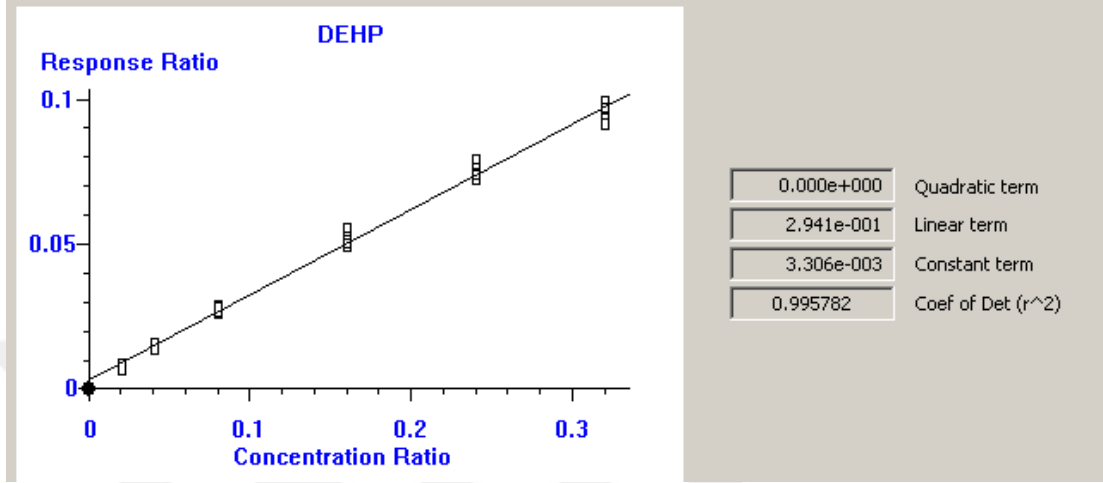
**Ara Stok Miks Standart Çözelti Hazırlama:** 1000 mg/L ana stoklardan DBP için 50 µl, DEHP için 250 µl, DIDP ve DINP için 1500 µl ile BBP için 2500 µl, alınarak amber renkli 50 ml'lik ölçü balonuna alındı ve hekzan ile çizgisine tamamlandı.

**Kalibrasyon Noktaları ve Hazırlanışı:** İçerisinde 1 g bitkisel yağ ve 10 µL BHT (1000 ppm'lik) bulunan 6 adet test tüplerine, ara stok miks standart çözeltisinden sırasıyla 40-80-160-320-480-640 µl ilave edildi. 2 dakika vortekslenip 10-15°C'de 2500 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi. Yağdan ayrılan şeffaf kısım pastör pipetiyle temiz test tüplerine alındı. 40°C'de azot altında tüpün ucundaki koni hacmi kalana kadar (yaklaşık 1 mL) numuneye uçurma işlemi yapıldı. Kalan hacim 1 saat bekletildikten sonra üst faz viallere alındı ve GC-MS cihazına verildi. Fitalat esterleri standartları için kalibrasyon noktaları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

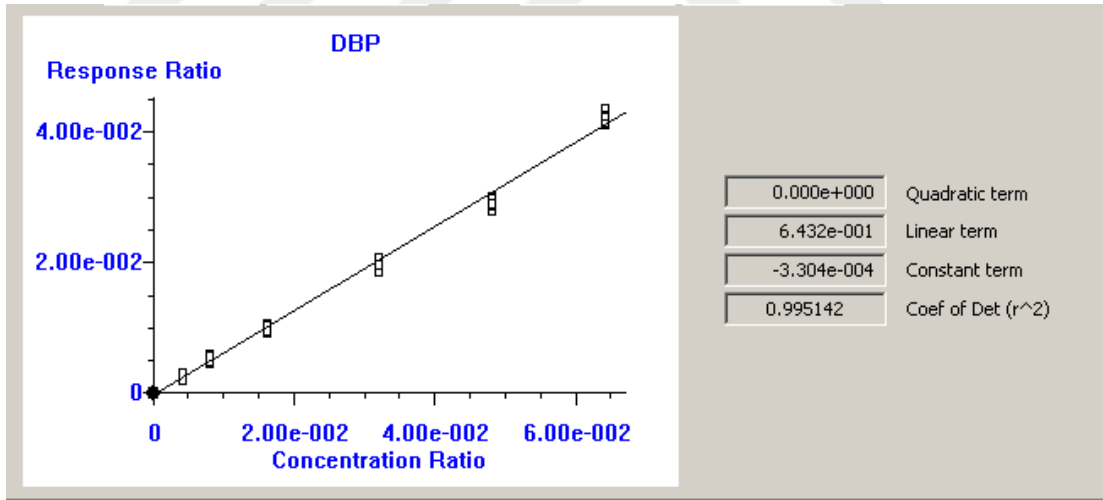
**Çizelge 3.2.** Fitalat esterleri standartları için kalibrasyon noktaları

Fitalat Esterleri ve İç Standart*	Kalibrasyon Noktaları (mg/kg)
DBP	0.04-0.08-0.16-0.32-0.48-0.64
DEHP	0.2-0.4-0.8-1.6-2.4-3.2
DIDP	1.2-2.4-4.8-9.6-14.4-19.2
DINP	
BBP	2-4-8-16-24-32
BHT*	10-10-10-10-10-10

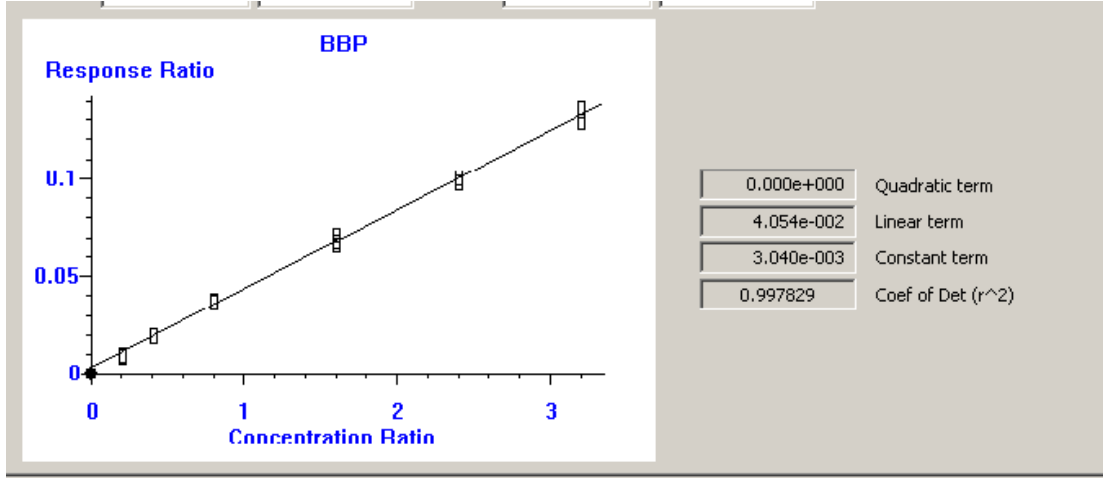
Kalibrasyon eğrileri GC-MS cihazında hazırlanmıştır ve görüntü olarak alındığından aşağıdaki şekillerde (Şekil 3.1-3.5) sunulmuştur. DEHP, DBP, BBP, DiNP ve DiDP fitalat esterlerinin determinasyon katsayıları sırası ile 0.995782, 0.995142, 0.997829, 0.996144 ve 0.997849'dur.



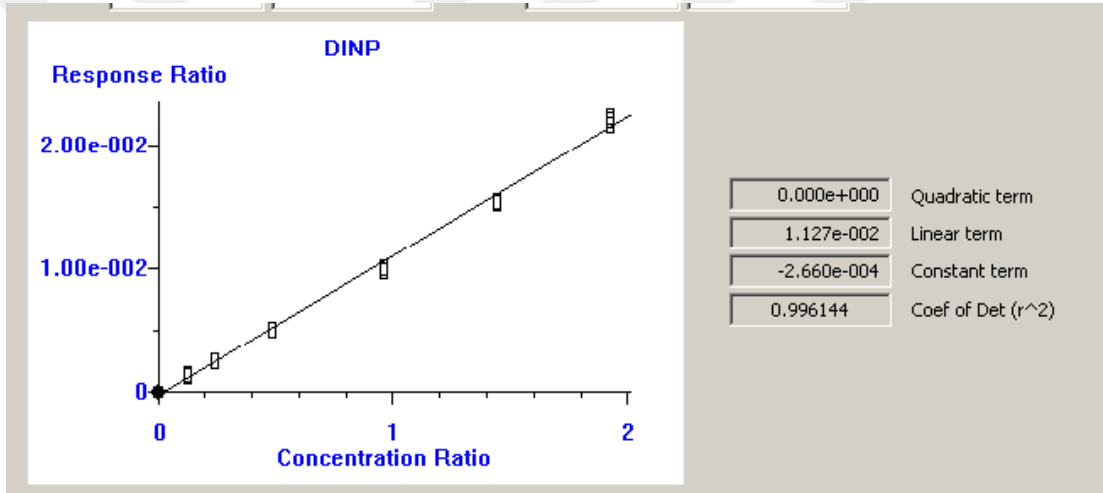
Şekil 3.1. DEHP için kalibrasyon eğrisi ve denkleminin



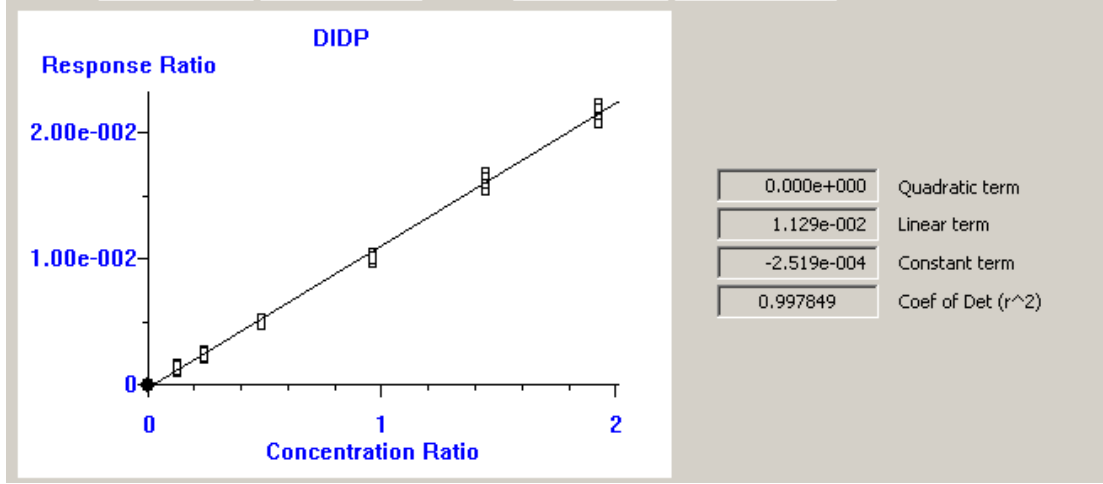
Şekil 3.2. DBP için kalibrasyon eğrisi ve denkleminin



Şekil 3.3. BBP için kalibrasyon eğrisi ve denklemi



Şekil 3.4. DiNP için kalibrasyon eğrisi ve denklemi



Şekil 3.5. DiDP için kalibrasyon eğrisi ve denklemi

### 3.2.2 Örneklerin Hazırlanması

Örneklerden cam pastör pipeti ile cam test tüplerine 1'er gram tartıldı, üzerine 10 µL BHT (1000 ppm) iç standart ilave edilerek, asetonitril ile yaklaşık 10 mL'ye tamamlandı. 2 dakika yüksek devirde vortekslenip 10-15 °C'de 2500 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi. Yağdan ayrılan üsteki şeffaf kısım pastör pipetiyle temiz test tüplerine alınır. 40°C'da azot altında tüpün ucundaki koni hacmi kalana kadar (yaklaşık 1 ml) numuneye uçurma işlemi yapıldı. Kalan hacim 1 saat bekletildikten sonra üst faz amber renkli viallere alınarak GC-MS cihazına verildi (Ierapetritis vd., 2014).

### 3.2.3 GC-MS Çalışma Koşulları

Aşağıdaki cihaz ve okuma parametrelerine göre kantitatif olarak fitalat esterleri ve miktarları GC-MS cihazında kalibrasyon eğrisine karşı okunarak belirlendi. Cihaz çalıştırma parametreleri tablo halinde Çizelge 3.3'de ve alıkonma zaman tablosu ise Çizelge 3.4'te verilmiştir.



**Çizelge 3.3.** GC/MS çalışma parametreleri

Parametreler			
	Rate (°C/dak)	Value (°C)	Hold Time (dak)
Fırın	---	80	1
	15	280	15
Kolon	Marka-Model	HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25µm) (5% phenyl-95% polymethylsiloxane)	
	Taşıyıcı Gaz	Helyum	
	Akış Hızı	1.3 ml/dak	
Enjeksiyon	Mod	Splitless,	
	Heater	280 °C	
	Purge Flow	50 ml/dak at 2 dak.	
	Enjeksiyon Hacmi	1 µl	
Dedektör (MSD)	Tarama mod kullanımı (SCAN)	Evet	
	SCAN Time	4	
	SCAN Start Mass	50	
	SCAN End Mass	500	
	SCAN Threshold	150	
	SCAN Speed (N:2)	1.562	
	Hesaplama modu	SIM	
	MSD Setpoint	280 °C	

**Çizelge 3.4.** GC/MS alıkonma zamanları

Fitalat Esterleri ve İç Standart*	Alıkonma zamanı (dakika)	Target Ion	Qualifier Ions
BHT*	8.099 ± 0,5	205	145, 177, 220
DBP	11.354 ± 0,5	149	150, 205, 223
BBP	13.748 ± 0,5	149	91, 150, 206, 238
DEHP	14.750 ± 0,5	149	150, 167, 279
DIDP	17.909±2	307	149, 150, 167
DINP	16.074±2	293	149, 150, 167

### 3.2.4 Tayin / Ölçüm Limiti (LOQ)

Tayin limiti (LOQ) miktarsal olarak tespit edilebilen en düşük analit konsantrasyonu olarak tanımlanabilir. Çalışmamızda tayin limitleri DEHP, DBP, BBP, DiNP ve DiDP için sırasıyla 0,23 – 0,09 – 2,28 – 1,75 – 1,39 olarak tespit edilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 DEHP

Soğuk pres yağlarda DEHP, örneklerin 18 tanesinde tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). En fazla DEHP, 92.12 mg/kg ile aspir yağında belirlenirken bunu 91.10 mg/kg ile susam yağı izlemiştir. En az tespit edilen DEHP ise 0.56 mg/kg miktar ile kuşburnu yağında belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinde ilgili kodekse belirtilen limit değeri olan 1.5 mg/kg'ın üzerinde 15 örnek belirlenmiştir.



**Çizelge 4.1.** Soğuk pres yağların DEHP miktarları (mg/kg)

Örnek numaraları	Yağ örnekleri isimleri	Miktar (Ortalama±Standart sapma)
1	Kabak çekirdeği yağı	4.21±0.03
2	Hindistan cevizi yağı	0.75±0.13
3	Çörekotu yağı	12.09±0.11
4	Kayısı çekirdeği yağı	9.95±0.08
5	Kuşburnu yağı	0.56±0.03
6	Nar çekirdeği yağı	1.40±0.08
7	Üzüm çekirdeği yağı	3.06±0.05
8	Keten tohumu yağı	TED
9	Aspir yağı	92.12±0.00
10	Susam yağı	91.10±0.00
11	Haşhaş yağı	TED
12	Kayısı çekirdeği yağı	60.26±1.09
13	Kürbiskernöl yağı	TED
14	İncir çekirdeği yağı	46.88±1.03
15	Çörekotu yağı	TED
16	Ayçiçek yağı	TED
17	Erik çekirdeği yağı	TED
18	Badem yağı	36.37±0.39
19	Susam yağı	TED
20	Defne yağı	51.95±0.06
21	Çörekotu yağı	30.72±0.09
22	Çörekotu yağı	52.11±0.22
23	Hardal yağı	87.00±0.09
24	Aspir tohumu yağı	TED
25	Keten tohumu yağı	TED
26	Hindistan cevizi yağı	TED
27	Üzüm çekirdeği yağı	45.93±0.51
28	Aspir tohumu yağı	43.98±1.66
29	Karpuz çekirdeği yağı	TED
30	Susam yağı	TED

\*TED: Tespit edilemeyen düzey (< LOQ = 0,23)

Cavaliere vd. (2008) yaptıkları çalışmada DEHP miktarını, natürel sızma zeytinyağlarında 0.439-1.66 mg/kg, natürel birinci zeytinyağlarında tespit edilemeyen-2.66 mg/kg ve pirina yağında 1.62-4.70 mg/kg aralığında belirlemişlerdir.

İtalya'da satışa sunulan çeşitli bitkisel yağlarda (natürel birinci zeytinyağı, natürel sızma zeytinyağı, ayçiçek yağı, mısırözü yağı, yerfıstığı yağı ve üzüm çekirdeği yağı) DEHP, yalnızca 2 örnek dışında tüm örneklerde tespit edilmiş ve tespit edilen örneklerde 0.39-2.67 mg/kg aralığında değişim sergilemiştir (Fusari ve Rovellini, 2009).

İtalya'nın Sicilya ve Molise bölgelerinde natürel sızma zeytinyağlarında yapılan çalışmada, DEHP, Sicilya bölgesinden dört hasat dönemi çalışılan yağlarda ortalama 0.248-1.935 mg/kg aralığında değişim belirlenirken, Molise bölgesinden tek hasat dönemi elde edilen yağ örneklerinde ise ortalama 0.662 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir (Mo Dugo vd., 2011).

Çin'de satışa sunulan bitkisel yağlarda, DEHP tüm örneklerde tespit edilmiş ve miktarı <0.2-~1.8 mg/kg aralığında değişim sergilemiştir (Wu vd., 2012).

Çin'de yerel marketlerde satışa sunulan 31 adet bitkisel yağ örneğinin 6'sında DEHP tespit edilmiştir. Miktarları ise 0.25-1.1 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Liu vd., 2013).

Çin'de 140 bitkisel yağ ile yapılan çalışmada DEHP, tespit edilemeyen düzeyden 1.32 mg/kg'a aralığında değişim sergilemiştir (Sui vd., 2014).

İtalya'da 8 farklı yağ örneği ile yapılan çalışmada DEHP, 5 örnekte tespit edilmekle birlikte 2.506 mg/kg miktar ile en fazla karışım tohum yağı örneğinde belirlenmiştir. Bunu 2.341 mg/kg ile natürel birinci zeytinyağı izlemiştir (Barp vd., 2015).

Amerika'da satışa sunulan 21 bitkisel yağ örneğinde DEHP, tüm örneklerde belirlenirken, miktar olarak 50.3-6166 µg/kg aralığında değişim göstermiştir. En fazla miktarda DEHP belirlenen örnek PET ambalaj ile satışa sunulan natürel birinci zeytinyağı olmuştur (Bi vd., 2013).

Çin’de satışı sunulan 34 adet bitkisel yağ örneğinde DEHP tüm örneklerde belirlenmiş ve miktarı 0.01-4.75 mg/kg aralığında değişim sergilemiştir (Shi vd., 2016).

Pekin’de satışı sunulan soya, yer fıstığı, natürel birinci zeytinyağı ve mısırözü yağlarında tespit edilen örneklerde DEHP miktarı 5.65-107.20 µg/kg aralığında değişim sergilemiştir (Zhou vd., 2016).

Çekya’da yerel marketlerde satışı sunulan 25 adet bitkisel yağ örneğinin 15’inde DEHP tespit edilmiş ve tespit edilen örneklerde en az DEHP 0.18 mg/kg ile kanola yağ örneğinde, en fazla ise 4.7 mg/kg ile zeytinyağı örneğinde belirlenmiştir (Vavrouš vd., 2016).

Araştırılan örneklerde DEHP miktarı, Cavaliere vd. (2008), Fusari ve Rovellini (2009), Mo Dugo vd. (2011), Wu vd. (2012), Liu vd. (2013), Sui vd. (2014), Barp vd. (2015), Bi vd. (2013), Shi vd. (2016), Zhou vd. (2016) ve Vavrouš vd. (2016)’un bildirdiği değerlerin oldukça üzerinde tespit edilmiştir.

Nanni vd. (2011), zeytinyağı örneklerinde fitalat esterlerinin yüksek çıkmasının nedeninin üretim sırasında kullanılan polimerik yapıda olan çeşitli araçlardan kaynaklanabileceğini bildirmiştir. Bunun yanında rafinasyon işleminin fitatları azalttığını bildirmiştir. Çalışmada belirlenen yüksek miktarda DEHP’nin özellikle işleme koşullarına bağlı olarak bu değerlere ulaştığı düşünülmektedir. Bunun yanında bu örneklerin rafine edilmemiş olmaları da bu değerlerin yüksek bulunmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

## 4.2 DBP

Soğuk pres yağ örneklerinde DBP, sadece 6 örnekte tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Tespit edilen örneklerde en fazla miktarda DBP, 51.63 mg/kg ile çörekotu yağında belirlenmiştir. Tespit edilen en düşük miktar ise Hindistan cevizi yağında 0.10 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksinde ilgili yönetmelikte DBP için bildirilen limit değer 0.3 mg/kg olup, 4 örnek bu limit değerlerin üzerinde DBP içerdiği belirlenmiştir. Bu örnekler miktar açısından büyükten küçüğe sıralanırsa; 3 nolu örnek

olan çörekotu yağı (51.63 mg/kg), 7 nolu örnek üzüm çekirdeği yağı (1.39 mg/kg), 4 nolu örnek kayısı çekirdeği yağı (0.70 mg/kg) ve 5 nolu örnek kuşburnu yağı şeklinde ifade edilmektedir.

**Çizelge 4.2.** Soğuk pres yağların DBP miktarları (mg/kg)

Örnek numaraları	Yağ örnekleri isimleri	Miktar (Ortalama±Standart sapma)
1	Kabak çekirdeği yağı	TED*
2	Hindistan cevizi yağı	0.10±0.01
3	Çörekotu yağı	51.63±2.08
4	Kayısı çekirdeği yağı	0.70±0.02
5	Kuşburnu yağı	0.33±0.03
6	Nar çekirdeği yağı	0.23±0.04
7	Üzüm çekirdeği yağı	1.39±0.01
8	Keten tohumu yağı	TED
9	Aspir yağı	TED
10	Susam yağı	TED
11	Haşhaş yağı	TED
12	Kayısı çekirdeği yağı	TED
13	Kürbiskernöl yağı	TED
14	İncir çekirdeği yağı	TED
15	Çörekotu yağı	TED
16	Ayçiçek yağı	TED
17	Erik çekirdeği yağı	TED
18	Badem yağı	TED
19	Susam yağı	TED
20	Defne yağı	TED
21	Çörekotu yağı	TED
22	Çörekotu yağı	TED
23	Hardal yağı	TED
24	Aspir tohumu yağı	TED
25	Keten tohumu yağı	TED
26	Hindistan cevizi yağı	TED
27	Üzüm çekirdeği yağı	TED
28	Aspir tohumu yağı	TED
29	Karpuz çekirdeği yağı	TED
30	Susam yağı	TED

\*TED: Tespit Edilemeyen Düzey (< LOQ = 0,09)

DBP, 6 adet natürel sızma zeytinyağından sadece iki örnekte 0.368 ve 0.153 mg/kg olarak belirlenirken, natürel birinci zeytinyağı örneklerinde tespit edilemeyen-0.394 mg/kg aralığında ve pirina yağı örneklerinde ise tespit edilemeyen-0.490 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Cavaliere vd., 2008).

İtalya'da satışa sunulan çeşitli bitkisel yağlarda (natürel birinci zeytinyağı, natürel sızma zeytinyağı, ayçiçek yağı, mısırözü yağı, yerfıstığı yağı ve üzüm çekirdeği yağı) DBP, 6 örnekte tespit edilmiş ve tespit edilen örneklerde en fazla DBP, üzüm çekirdek yağında 11.06 mg/kg ile en düşük ise natürel birinci zeytinyağında 0.20 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir (Fusari ve Rovellini 2009).

DBP, İtalya'nın Sicilya bölgesinden dört hasat döneminde elde edilen natürel sızma zeytinyağlarında ortalama 0.169-0.241 mg/kg aralığında, Molise bölgesinden tek hasat dönemi elde edilen yağ örneklerinde ise ortalama 0.662 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir (Mo Dugo vd., 2011).

DBP, Çin'de satışa sunulan 30 bitkisel yağ örneğinin 5'inde tespit edilmiş ve miktar olarak <0.1-~1.3 mg/kg arasında değişim göstermiştir (Wu vd., 2012).

Amerika'da satışa sunulan 21 bitkisel yağ örneğinde DBP, iki örnek dışında diğer örneklerde tespit edilmiştir. Tespit edilen örneklerde DBP miktar olarak 16.7-95.8 µg/kg aralığında değişim göstermiştir (Bi vd., 2013).

Çin'de yerel marketlerde satışa sunulan 31 adet bitkisel yağ örneğinde DBP, tespit edilemeyen düzeyden 0.30 mg/kg'a kadar değişim göstermiştir (Liu vd., 2013).

DBP, İtalya'da 8 farklı yağ örneğinden 4'ünde tespit edilmekle birlikte 0.616 mg/kg miktar ile en fazla karışım bitkisel yağ örneğinde belirlenmiştir. (Barp vd., 2015).

Çin'de satışa sunulan 34 adet bitkisel yağ örneğinde DBP, belirlendiği örneklerde ceviz yağında en fazla miktarda (21.29 mg/kg) tespit edilmiştir (Shi vd., 2016).

Çekya'da yerel marketlerde satışa sunulan 25 adet bitkisel yağ örneğinin 6'sında DBP tespit edilmiş ve tespit edilen örneklerde en az DEHP 0.034 mg/kg ile



zeytinyağı örneğinde, en fazla ise 0.11 mg/kg ile ayçiçek yağı örneğinde belirlenmiştir (Vavrouš vd., 2016).

Pekin’de satışa sunulan soya, yer fıstığı, natürel birinci zeytinyağı ve mısırözü yağlarında tespit edilen örneklerde DBP miktarı 0.91-35.43 µg/kg aralığında değişim sergilemiştir (Zhou vd., 2016).

Çalışmada çörekotu yağı, Cavaliere vd. (2008), Mo Dugo vd. (2011), Wu vd. (2012), Bi vd. (2013), Liu vd. (2013), Barp vd. (2015), Shi vd. (2016), Vavrouš vd. (2016) ve Zhou vd. (2016)’un bildirmiş olduğu değerlerin üzerindedir. Çörekotu yağı dışındaki örneklerde belirlenen değerler, yukarıda bahsi geçen değerlere yakın veya biraz üzerindedir.

DBP için bazı örneklerde yüksek belirlenmesinin nedeninin üretim koşullarına bağlı olduğu düşünülmektedir. Özellikle yağ üretimi sırasında kullanılan plastik parçalar, ekipmanlar ve konteynırların bu plastikleştiricilerin göçünde etkili olduğu düşünülmektedir (Bi vd., 2013).

### **4.3 BBP**

BBP, 4 soğuk pres yağ örneğinde tespit edilmiştir (Çizelge 4.3). Kabak çekirdeği ve çörekotu yağı sırası 6.04 ve 6.00 mg/kg miktar ile en fazla BBP’nin belirlendiği örnekler olmuşlardır. Tespit edilen en düşük BBP ise 3.88 mg/kg ile Kayısı çekirdeği yağında belirlenmiştir. BBP için, Türk Gıda Kodeksinde belirtilen limit değer 30 mg/kg olup, hiçbir örnek bu limit değerinin üzerine çıkmamıştır.

**Çizelge 4.3.** Soğuk pres yağların BBP miktarları (mg/kg)

Örnek numaraları	Yağ örnekleri isimleri	Miktar (Ortalama±Standart sapma)
1	Kabak çekirdeği yağı	6.04±0.16
2	Hindistan cevizi yağı	TED*
3	Çörekotu yağı	6.00±0.01
4	Kayısı çekirdeği yağı	3.88±0.03
5	Kuşburnu yağı	TED
6	Nar çekirdeği yağı	5.38±0.27
7	Üzüm çekirdeği yağı	TED
8	Keten tohumu yağı	TED
9	Aspir yağı	TED
10	Susam yağı	TED
11	Haşhaş yağı	TED
12	Kayısı çekirdeği yağı	TED
13	Kürbiskernöl yağı	TED
14	İncir çekirdeği yağı	TED
15	Çörekotu yağı	TED
16	Ayçiçek yağı	TED
17	Erik çekirdeği yağı	TED
18	Badem yağı	TED
19	Susam yağı	TED
20	Defne yağı	TED
21	Çörekotu yağı	TED
22	Çörekotu yağı	TED
23	Hardal yağı	TED
24	Aspir tohumu yağı	TED
25	Keten tohumu yağı	TED
26	Hindistan cevizi yağı	TED
27	Üzüm çekirdeği yağı	TED
28	Aspir tohumu yağı	TED
29	Karpuz çekirdeği yağı	TED
30	Susam yağı	TED

\*TED: Tespit Edilemeyen Düzey (< LOQ = 2,28)

İtalya’da marketlerden satın alınan natürel sızma zeytinyağlarında BBP, tespit edilemeyen-1.75 mg/kg, natürel birinci zeytinyağlarında tespit edilemeyen-1.01 mg/kg ve pirina yağında 0.171-0.649 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Cavaliere vd., 2008).

BBP, İtalya’da satışa sunulan natürel birinci zeytinyağı, natürel sızma zeytinyağı, ayçiçek yağı, mısırözü yağı, yerfıstığı yağı ve üzüm çekirdeği yağı örneklerinin 8’inde belirlenmiş, belirlenen örneklerde miktarı 0.11-9.93 mg/kg aralığında tespit edilmiştir (Fusari ve Rovellini 2009).

BBP, İtalya’nın Sicilya bölgesinden üç hasat döneminde elde edilen natürel sızma zeytinyağlarında ortalama 0.121-0.381 mg/kg aralığında belirlenirken 1 hasat dönemindeki yağ örneklerinde ise tespit edilmemiştir. Yine aynı çalışmada, BBP, İtalya’nın Molise bölgesinden tek hasat döneminde üretilen yağ örneklerinde ise ortalama 0.158 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir (Mo Dugo vd., 2011).

Amerika’da satışa sunulan 21 bitkisel yağ örneğinde BBP, sadece bir örnek dışında diğer örneklerde tespit edilmiştir. Tespit edilen örneklerde BBP 21.8-252 µg/kg miktar aralığında değişim göstermiştir (Bi vd., 2013).

BBP, İtalya’da satışa sunulan 8 farklı yağ örneğinden 2’sinde tespit edilmekle birlikte 0.305 mg/kg miktar ile en fazla plastik şişe ambalajlı ayçiçek yağı örneğinde belirlenmiştir. (Barp vd., 2015).

Çin’de 34 adet bitkisel yağ örneği ile yapılan çalışmada BBP, sadece natürel birinci zeytinyağı örneklerinde 0.05 mg/kg ve 0.21 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir (Shi vd., 2016).

Çekya’da yerel marketlerde satışa sunulan 25 adet bitkisel yağ örneğinin 6’sında BBP tespit edilmiş ve tespit edilen örneklerde en az DEHP 0.014 mg/kg ile zeytinyağı örneğinde, en fazla ise 0.72 mg/kg ile yine zeytinyağı yağı örneğinde belirlenmiştir (Vavrouš vd., 2016).

BBP’nin tespit edildiği soğuk pres yağ örneklerinde tespit edilen miktarlar; Cavaliere vd. (2008), Mo Dugo vd. (2011), Bi vd. (2013), Barp vd. (2015), Shi vd.

(2016) ve Vavrouš vd. (2016)'un bildirdiđi deđerlerin üzerinde, Fusari ve Rovellini (2009)'un bildirdiđi deđerlere yakın ve altında bulunmuştur.

#### **4.4 DiNP**

Çizelge 4.4'de soğuk prese yağlarında DiNP tespit edilen örneklerdeki miktarları sunulmuştur. 5 örnekte DiNP belirlenmiştir. En yüksek DiNP, 80.74 mg/kg ile kayısı çekirdek yağında tespit edilmiştir. Bunu 29.76 mg/kg ile üzüm çekirdeği yağı izlemektedir. Tespit edilen DiNP, en az 4.26 mg/kg ile Hindistan cevizi yağında tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksinde DiNP ve DiDP için toplam olarak bir limit belirlenmiştir. Bu limit 9 mg/kg olup, iki soğuk pres yağ örneğinde bu limit değerlerin oldukça üzerine çıkmıştır. Bu örnekler; kayısı çekirdek yağı ve üzüm çekirdek yağıdır.

**Çizelge 4.4.** Soğuk pres yağların DiNP miktarları (mg/kg)

Örnek numaraları	Yağ örnekleri isimleri	Miktar (Ortalama±Standart sapma)
1	Kabak çekirdeği yağı	5.77±0.10
2	Hindistan cevizi yağı	4.26±0.04
3	Çörekotu yağı	6.33±0.21
4	Kayısı çekirdeği yağı	80.74±1.49
5	Kuşburnu yağı	TED*
6	Nar çekirdeği yağı	TED
7	Üzüm çekirdeği yağı	29.76±0.90
8	Keten tohumu yağı	TED
9	Aspir yağı	TED
10	Susam yağı	TED
11	Haşhaş yağı	TED
12	Kayısı çekirdeği yağı	TED
13	Kürbiskernöl yağı	TED
14	İncir çekirdeği yağı	TED
15	Çörekotu yağı	TED
16	Ayçiçek yağı	TED
17	Erik çekirdeği yağı	TED
18	Badem yağı	TED
19	Susam yağı	TED
20	Defne yağı	TED
21	Çörekotu yağı	TED
22	Çörekotu yağı	TED
23	Hardal yağı	TED
24	Aspir tohumu yağı	TED
25	Keten tohumu yağı	TED
26	Hindistan cevizi yağı	TED
27	Üzüm çekirdeği yağı	TED
28	Aspir tohumu yağı	TED
29	Karpuz çekirdeği yağı	TED
30	Susam yağı	TED

\*TED: Tespit Edilemeyen Düzey (< LOQ = 1,75)

DiNP, İtalya'da satışı sunulan natürel birinci zeytinyağı, natürel sızma zeytinyağı, ayçiçek yağı, mısırözü yağı, yerfıstığı yağı ve üzüm çekirdeği yağı örneklerinin 1'i dışında tüm örneklerde tespit edilmiştir. Tespit edilen örneklerde DiNP miktarı 0.46-13.98 mg/kg aralığında belirlenmiştir (Fusari ve Rovellini 2009).

DiNP, İtalya'nın Sicilya bölgesinde üretilen natürel zeytinyağlarında iki hasat döneminde elde edilen örneklerde belirlenemezken, iki hasat döneminde elde edilen yağlarda ise ortalama 0.257 ve 0.381 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir. Yine aynı çalışmada, DiNP, İtalya'nın Molise bölgesinden tek hasat döneminde üretilen yağ örneklerinde ise ortalama 4.745 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir (Mo Dugo vd., 2011).

Çin'de satışı sunulan bitkisel yağ örneklerinde DiNP, tespit edilemeyen düzeyden 1.40 mg/kg'a kadar değişim göstermiştir (Liu vd., 2013).

Pekin'de satışı sunulan çeşitli bitkisel yağların 4'ünde tespit edilen DiNP, 2.64-7.53 µg/kg aralığında değişim sergilemiştir (Zhou vd., 2016).

DiNP, Çekya'da yerel marketlerde satışı sunulan 25 adet bitkisel yağ örneğinin 8'i dışında tüm örneklerde tespit edilmiş ve tespit edilen örneklerde 0.11-33 mg/kg gibi geniş bir aralıkta değişim göstermiştir (Vavrouš vd., 2016).

Kayısı ve üzüm çekirdek yağları dışında diğer yağlar için belirlenen DiNP miktarları, Fusari ve Rovellini (2009), Mo Dugo vd. (2011), Vavrouš vd. (2016)'un bildirmediği değerlere yakın olarak tespit edilirken, Liu vd. (2013) ve Zhou vd. (2016)'un bildirdiği değerlerden yüksek bulunmuştur. Kayısı ve üzüm çekirdek yağları ise yukarıda bahsi geçen literatür verilerinin üzerinde belirlenmiştir.

#### **4.5 DiDP**

Soğuk pres yağ örneklerinde DiDP, yalnızca 2 örnekte tespit edilmiştir (Çizelge 4.5). 4 nolu kayısı çekirdek yağında 85.02 mg/kg düzeyinde belirlenirken, 7 nolu örnek olan üzüm çekirdek yağında ise 2.69 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksinde DiNP ve DiDP toplam olarak verilmekte olup, limit değer

olarak 9 mg/kg kullanılmaktadır. Kayısı çekirdek yağı tek başına bu limit değerini oldukça üzerine çıkmıştır. 7 nolu üzüm çekirdek yağı, DiNP ve DiDP toplamı ele alındığında 9 mg/kg'ın üzerine çıkmıştır.

**Çizelge 4.5.** Soğuk pres yağların DiDP miktarları (mg/kg)

Örnek numaraları	Yağ örnekleri isimleri	Miktar (Ortalama±Standart sapma)
1	Kabak çekirdeği yağı	TED*
2	Hindistan cevizi yağı	TED
3	Çörekotu yağı	TED
4	Kayısı çekirdeği yağı	85.02±2.77
5	Kuşburnu yağı	TED
6	Nar çekirdeği yağı	TED
7	Üzüm çekirdeği yağı	2.69±0.06
8	Keten tohumu yağı	TED
9	Aspir yağı	TED
10	Susam yağı	TED
11	Haşhaş yağı	TED
12	Kayısı çekirdeği yağı	TED
13	Kürbiskernöl yağı	TED
14	İncir çekirdeği yağı	TED
15	Çörekotu yağı	TED
16	Ayçiçek yağı	TED
17	Erik çekirdeği yağı	TED
18	Badem yağı	TED
19	Susam yağı	TED
20	Defne yağı	TED
21	Çörekotu yağı	TED
22	Çörekotu yağı	TED
23	Hardal yağı	TED
24	Aspir tohumu yağı	TED
25	Keten tohumu yağı	TED
26	Hindistan cevizi yağı	TED
27	Üzüm çekirdeği yağı	TED
28	Aspir tohumu yağı	TED
29	Karpuz çekirdeği yağı	TED
30	Susam yağı	TED

\*TED: Tespit Edilemeyen Düzey (< LOQ = 1,39)

DiDP, İtalya'da satışı sunulan natürel birinci zeytinyağı, natürel sızma zeytinyağı, ayçiçek yağı, mısırözü yağı, yerfıstığı yağı ve üzüm çekirdeği yağı örneklerinin 2'si dışında tüm örneklerde tespit edilmiştir. Tespit edilen örneklerde DiDP miktarı 0.37-20.86 mg/kg aralığında değişim sergilemiştir (Fusari ve Rovellini 2009).

İtalya'nın Sicilya ve Molise bölgelerinde natürel sızma zeytinyağlarında yapılan çalışmada, DiDP, Sicilya bölgesinden dört hasat dönemi çalışılan yağlarda tespit edilemezken, Molise bölgesinden tek hasat dönemi elde edilen yağ örneklerinde ise ortalama 4.063 mg/kg düzeyinde tespit edilmiştir (Mo Dugo vd., 2011).

DiNP ve DiDP toplamı, İtalya'da satışı sunulan 8 farklı yağ örneğinde en fazla 7.207 mg/kg miktar ile cam ambalajlı natürel sızma zeytinyağında tespit edilmiştir. Bunu 5.991 mg/kg ile alüminyum ambalajlı natürel sızma yağında belirlenmiştir (Barp vd., 2015).

DiDP, Çekya'da yerel marketlerde satışı sunulan 25 adet bitkisel yağ örneğinin 6'sı dışında tüm örneklerde tespit edilmiş ve tespit edilen örneklerde 0.036-1.4 mg/kg aralığında değişim sergilemiştir (Vavrouš vd., 2016).

Kayısı çekirdek yağı için belirlenen DiDP değeri; Fusari ve Rovellini (2009), Mo Dugo vd. (2011), Barp vd. (2015) ve Vavrouš vd. (2016)'un bildirdiği değerlerin üzerindedir. Üzüm çekirdek yağı için tespit edilen DiDP değeri; Fusari ve Rovellini (2009), Mo Dugo vd. (2011) ve Barp vd. (2015)'un bildirdiği değerlerin bazılarına benzer, Vavrouš vd. (2016)'un bildirdiği değerlerin üzerindedir.

Bi vd. (2013), son kullanıcı ambalajından ziyade, yağların üretim ve depolama sürecinde kirlenmenin daha fazla olduğunu bildirmiştir. DiNP ve DiDP için de bu durumun geçerli olduğu düşünülmektedir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

DEHP, 30 örneğin 18'inde tespit edilen önemli fitalat esterlerinden biri olmuştur. Aspir ve susam yağlarında miktarı (92.12 mg/kg ve 91.10 mg/kg) en fazla tespit edilen fitalat esteri olmuştur. 15 örnekte ise Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelere Dair Yönetmelikte belirtilen 1.5 mg/kg limit değerinin üzerine çıkmıştır.

DBP, 30 örnekten 6'sinde tespit edilmiştir. En fazla DBP, 51.63 mg/kg gibi çok yüksek değer ile çörekotu yağında belirlenmiştir. Bu örnek dışında 3 örnek (kuşburnu yağı, kayısı çekirdeği yağı, üzüm çekirdeği yağı) Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelere Dair Yönetmelikte belirtilen 0.3 mg/kg olan limit değerinin üzerinde belirlenmiştir.

BBP, 30 örneğin sadece 4'ünde tespit edilmiştir. En fazla BBP, kabak çekirdeği yağı ve çörekotu yağında sırası ile 6.04 ve 6.00 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelere Dair Yönetmelikte BBP için belirtilen limit değer olan 30 mg/kg'ı geçen örnek olmamıştır.

DiNP, 30 örneğin sadece 5'inde tespit edilmiştir. DiNP, en fazla kayısı çekirdek yağında (80.74 mg/kg) belirlenmiştir. Bunu 29.76 mg/kg ile üzüm çekirdeği yağı izlemektedir.

DiDP, 30 örneğin yalnızca 2 tanesinde belirlenmiştir. Bu örneklerden kayısı çekirdek yağında DiDP, 85.02 mg/kg gibi çok fazla miktarda tespit edilmiştir. Diğer tespit edildiği yağ örneği ise üzüm çekirdek yağı olup 2.69 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelere Dair Yönetmelikte DiNP ve DiDP birlikte değerlendirilmiş ve toplam miktarı için belirtilen limit değeri 9 mg/kg olarak verilmiştir. Çalışmada yer alan kayısı ve üzüm çekirdek yağı bu limitin çok üzerine çıkmıştır.

Soğuk pres yağlar, oldukça kıymetli yağlardır ve yağ sanayi içinde önemli kazanç getiren yağlardandır. Bu yağlar, sadece fiziksel yöntemler ile üretildiğinden ve

rafine edilmediğinden dolayı sağlık açısından da birçok bileşeni içerisinde ihtiva etmektedir. Bu kadar kıymetli yağların, fitalat esterleri açısından piyasa araştırması bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Bazı örneklerde fitalat esterleri, Kodekste yer alan limitlerin çok üzerinde çıkmıştır. Bu örneklerde bu bulaşanların çok yüksek çıkmasının nedenin üretim ve depolama koşullarından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Özellikle, soğuk pres yağların plastik materyallerden yapılmış plastik konteynirlarda uzun süre saklanması ve üretim sırasında plastik materyallerin kullanılması bu rakamların bu denli yüksek çıkabileceğini düşündürmektedir. İleride yapılacak ayrıntılı çalışmalar ile bu yüksek rakamların nereden geldiği aydınlatılabilecektir.



## 6. KAYNAKLAR

- Avrupa Birliği Türkiye Delegasyonu, AB'nin kimyasallarla ilgili yeni mevzuatı (REACH) Türk ihracatçıları da etkileyecek, <https://www.avrupa.info.tr/tr/news/abnin-kimyasallarla-ilgili-yeni-mevzuati-reach-turk-ihracatcilarida-etkileyecek-5558>, 20 Haziran 2019.
- Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European parliament and the council of December 18, 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No.793/93 and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC, Off. J. Eur. Commun. 396 (2006) 1.
- GB/T 21911 (2008) Determination of Phthalate Esters in Food, National Standard of the People's Republic of China, Beijing, China.
- Barp L, Purcaro G, Franchina FA, Zoccali M, Sciarrone D, Tranchida PQ, & Mondello L (2015) "Determination of phthalate esters in vegetable oils using direct immersion solid-phase microextraction and fast gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry", *Analytica chimica acta*, 887: 237-244.
- Bi X, Pan X, Yuan S, & Wang Q (2013) "Plasticizer contamination in edible vegetable oil in a US retail market", *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(39): 9502-9509.
- Birnbaum LS, & Schug TT (2013) "Phthalates in our food. Endocrine disruptors", 1(1): e25078.
- Bošnjir J, Puntarić D, Galić A, Škes I, Dijanić T, Klarić M, Grgić M, Čurković M & Šmit Z (2007) "Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water", *Food Technology and Biotechnology*, 45(1): 91-95.
- Cariou R, Larvor F, Monteau F, Marchand P, Bichon E, Dervilly-Pinel G, Antignac J-P & Le Bizec B (2016) "Measurement of phthalates diesters in food using gas chromatography-tandem mass spectrometry", *Food chemistry*, 196: 211-219.
- Cavaliere B, Macchione B, Sindona G & Tagarelli A (2008) "Tandem mass spectrometry in food safety assessment: the determination of phthalates in olive oil", *Journal of Chromatography A*, 1205(1-2): 137-143.
- EFSA (2005) Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the Commission related to bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) for use in food contact materials, 243, pp.1-20.

- Fierens T, Servaes K, Van Holderbeke M, Geerts L, De Henauw S, Sioen I & Vanermen G (2012) "Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market", *Food and Chemical Toxicology*, 50(7): 2575-2583.
- Fischer CJ, Bickle Graz M, Muehlethaler V, Palmero D & Tolsa JF (2013) "Phthalates in the NICU: is it safe?", *Journal of paediatrics and child health*, 49(9): E413-E419.
- Fusari P & Rovellini P (2009) "Liquid chromatography-Ion Trap-ESI-mass spectrometry in food safety assessment: phthalates in vegetable oils", *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 86: 25-30.
- Gao DW & Wen ZD (2016) "Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes", *Science of the Total Environment*, 541: 986-1001.
- Guo Y, Zhang Z, Liu L, Li Y, Ren N & Kannan K (2012) "Occurrence and profiles of phthalates in foodstuffs from China and their implications for human exposure" *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(27): 6913-6919.
- Hoekstra EJ, Petersen JH & Bustos J (2011) Guidance document on fat reduction factor, functional barrier concept, phthalates and primary aromatic amines, Publications Office of the European Union, Luxembourg.
- Ierapetritis I, Lioupis A & Lampi E (2014) "Determination of phthalates into vegetable oils by isotopic dilution gas chromatography mass spectrometry", *Food analytical methods*, 7(7): 1451-1457.
- Kamrin MA (2009) "Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review", *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 12(2): 157-174.
- Khalil MM, Gomaa AM, Sebaei AS & Moustapha NM (2014) "Distribution of phthalate esters in Egyptian edible oil", *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 17(6): 1343-1351.
- Kluwe WM, Haseman JK, Douglas JF & Huff JE (1982) "The carcinogenicity of dietary di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in Fischer 344 rats and B6C3F1 mice" *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 10(4-5): 797-815.
- Koch HM, Drexler H & Angerer J (2003) "An estimation of the daily intake of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and other phthalates in the general population", *International journal of hygiene and environmental health*, 206(2): 77-83.
- Koop CE, Juberg DR, Benedek EP, Brecher RW, Brent RL, Cole P, Corn M, Covello VV, Downes TW, Gad SC, Guengerich FP, Higginson J, Konemann WH, Lamb IV JC, Liyo PJ, Lundberg GD, Thompson KM & Gold LS (1999) "A scientific evaluation of health effects of two plasticizers used in medical

devices and toys: A report from the American Council on Science and Health”, MedGenMed, 1(1).

Liu Y, Wang S & Wang L (2013) “Development of rapid determination of 18 phthalate esters in edible vegetable oils by gas chromatography tandem mass spectrometry”, Journal of agricultural and food chemistry, 61(6): 1160-1164.

Llompart M, García-Jares C & Landín P (2005) Phthalate Esters In Chromatographic Analysis of the Environment (pp. 1107-1157), CRC Press.

Mo Dugo G, Fotia V, Turco VL, Maisano R, Potorti AG, Salvo A & Di Bella G (2011) “Phthalate, adipate and sebacate residues by HRGC-MS in olive oils from Sicily and Molise (Italy)”, Food Control, 22(6): 982-988.

Munshi AB, Karim N, Shaukat S, Hashmi D, Boardman GD & Flick GJ (2013) “Toxicity of phthalate esters in fish and shellfish from Virginia Beach using matrix solid phase dispersion (MSPD) and GC-MS”, J. Chem. Soc. Pak, 35(6): 1463-1471.

Nanni N, Fiselier K, Grob K, Di Pasquale M, Fabrizi L, Aureli P & Coni E (2011) “Contamination of vegetable oils marketed in Italy by phthalic acid esters”, Food Control, 22(2): 209-214.

National Toxicology Program (1982) NTP technical report on carcinogenesis bioassay of di (2-ethylhexyl) phthalate in F344 rats and B6C3F1 mice (feed study), NTP, NIH pub, (82-1773).

Oh MS, Lee SH, Moon MH, Lee DS & Park HM (2014) “Simultaneous analysis of phthalates, adipate and polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils using isotope dilution-gas chromatography–mass spectrometry”, Food Additives & Contaminants: Part B, 7(3): 168-175.

Peijnenburg WJGM (2008) Phthalates. Reference module in earth systems and environmental sciences, Encyclopedia of ecology, p. 2733–38.

Shi LK, Zhang MM & Liu YL (2016) “Concentration and survey of phthalic acid esters in edible vegetable oils and oilseeds by gas chromatography-mass spectrometry in China”, Food control, 68: 118-123.

Sørensen LK (2006) “Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry”, Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up-to-the-Minute Research in Mass Spectrometry, 20(7): 1135-1143.

Staples CA, Peterson DR, Parkerton TF & Adams WJ (1997) “The environmental fate of phthalate esters: a literature review”, Chemosphere, 35(4): 667-749.

Staples CA (2003) Phthalate esters: the handbook of environmental chemistry, Springer, Berlin.

- Sui HX, Zhang L, Wu PG, Song Y, Yong L, Yang DJ, Jiang DG & Liu ZP (2014) "Concentration of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in foods and its dietary exposure in China", *International journal of hygiene and environmental health*, 217(6): 695-701.
- Sungur S, Okur R, Turgut FH, Ustun I & Gokce C (2015) "Migrated phthalate levels into edible oils", *Food Additives & Contaminants: Part B*, 8(3): 190-194.
- Tsumura Y, Ishimitsu S, Nakamura Y, Yoshii K, Kaihara A & Tonogai Y (2001) "Contents of eleven phthalates and di (2-ethylhexyl) adipate in retail packed lunches after prohibition of DEHP-containing PVC gloves for cooking purposes. *Shokuhin eiseigaku zasshi*", *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 42(2): 128-132.
- US EPA (2007) Phthalates TEACH Chemical Summary, Environmental Protection Agency, Vol. 2015, Washington DC.
- Wu P, Yang D & Zhang L (2012) "Simultaneous determination of 17 phthalate esters in edible vegetable oils by GC-MS with silica/PSA-mixed solid-phase extraction", *Journal of Separation Science*, 35(21):2932-2939.
- Vavrouš A, Pavloušková J, Ševčík V, Vrbík K & Čabala R (2016) "Solution for blank and matrix difficulties encountered during phthalate analysis of edible oils by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1456: 196-204.
- Ventrice P, Ventrice D, Russo E & De Sarro G (2013) "Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity", *Environmental toxicology and pharmacology*, 36(1): 88-96.
- Yang J, Li Y, Wang Y, Ruan J, Zhang J & Sun C (2015) "Recent advances in analysis of phthalate esters in foods", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 72: 10-26.
- Yerlikaya P (2017) "Fitalat esterleri ve su ürünleri tüketimindeki yeri", *Journal of Food and Health Science*, 3(2):59-66.
- Zhou RZ, Jiang J, Mao T, Zhao YS & Lu Y (2016) "Multiresidue analysis of environmental pollutants in edible vegetable oils by gas chromatography–tandem mass spectrometry", *Food chemistry*, 207: 43-50.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Muhammed YAVUZ

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Muş – 04.09.1991

**Lisans Üniversite** : Abant İzzet Baysal Üniversitesi

**Elektronik posta** : muhammedyavuz49@gmail.com

**İletişim Adresi** : Beşkavaklar Mah. İdil Sok. Ceylan Apt.  
No:3/5 BOLU