



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**SU ÜRÜNLERİ ANA BİLİM DALI**

**KONSERVE EDİLMİŞ TON BALIKLARININ AĞIR METAL YÖNÜNDEN**  
**KALİTE GÜVENCESİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Derya EVİN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Antakya/HATAY**

**Temmuz-2007**



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KONSERVE EDİLMİŞ TON BALIKLARININ AĞIR METAL  
YÖNÜNDEN KALİTE GÜVENCESİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Derya EVİN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
SU ÜRÜNLERİ ANABİLİM DALI**

Yrd. Doç. Dr. Abdullah ÖKSÜZ danışmanlığında hazırlanan bu tez 20/07/2007 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. Abdullah ÖKSÜZ Yrd. Doç Dr. Veli UYGUR Yrd. Doç Dr Yavuz Mazlum  
Başkan Üye Üye

Bu tez Enstitümüz Su Ürünleri Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Necat AĞCA  
Enstitü Müdürü

**Bu çalışma M.K.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir.**

**Proje No: 06 M 1401**

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

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IV
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	11
3.1. Materyal.....	11
3.2. Yöntem.....	11
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	13
4.1. Mangan.....	13
4.2. Demir.....	14
4.3. Alüminyum.....	17
4.4. Kurşun.....	18
4.5. Bakır.....	22
4.6. Kadmiyum.....	25
4.7. Kalay.....	26
4.8. Arsenik.....	27
4.9. Çinko.....	29
4.10. Krom.....	32
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	33
KAYNAKLAR.....	34
TEŞEKKÜR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	39



## ÖZET

Bu araştırmanın amacı Türkiyede satışı sunulan ton balığı konservelerinde ağır metal varlığını ve bu miktarların ulusal ve uluslararası gıda mevzuatına uyup uymadığını belirlemektir. Toplam 10 element; bunlardan mangan, demir, alüminyum, kurşun, bakır kadmiyum, kalay arsenik, çinko ve krom seviyeleri yaş yakma yöntemi ile ekstrakte edilmiş ve ICP AES cihazı ile belirlenmiştir.

Toplam 115 adet farklı marka ve içerikteki konserve balık numunesi kullanılmış ve bunlardan elde edilen sonuçlar Avrupa Birliği Standardları ve Türk Gıda Mevzuatındaki değerler ile karşılaştırılmıştır.

Konservelerdeki ortalama element konsantrasyonu mangan 0,04 – 0,1 ppm, demir 2,42 to 31,9 ppm, alüminyum 0.084 -0.98 ppm, kurşun 0,02- 0,1 ppm, bakır 0.159 -0.598 ppm, kadmiyum 0,006-0.037 ppm, kalay 24-73 ppm, çinko 2.4-3,7 ppm ve krom seviyesi çoğunlukla ölçülebilen değer in altında olmakla beraber 0,14 ppm olarak tespit edilmiştir. Araştırmadan elde edilen bulgular doğrultusunda Türkiyede konserve için kullanılan ton balıklarının ağır metal yönünden hem Türk Gıda Mevzuatı'nda belirtilen sınırlardan hem de Avrupa Birliği Standardları'nda belirtilen sınır değerlerin altında bulunmuştur. Böylelikle Türkiye'de satışı sunulan ton balığı konservelerinin ağır metal yönünden güvenilir olduğu görülmüş olup yasal sınırların altında ağır metal içerdiği bulunmuştur.

2007, 39 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Ağır Metal, Konserve Ton Balığı

**ABSTRACT**

In this study, it is aimed that to determine the level of some heavy metals and ascertain if their levels fulfill national and EU standards. Total ten elements which are arsenic, aluminium, lead, copper, cadmium, chromium, iron, zinc, manganese, and tin content of canned tuna were analyzed by using ICP AES.

Total 115 canned tuna fish samples were analyzed in different brands that are purchased in Turkish market. The concentrations of ten heavy metals compared among different brands and results matched up to European Commission and Turkish standards.

Average element concentration Manganese level ranged in between 0.04 – 0.1 ppm, Iron level 2.42 to 31.9 ppm, aluminium 0.084 -0.98 ppm, lead content 0.02- 0.1 ppm, copper ranged 0.159 -0.598 ppm, cadmium level 0.006 to 0.037 ppm, tin level changed from 24 to 73 ppm, zinc level 2.4 to 3,7 ppm and chromium level were changed from non detectable level to 0,14 ppm. The findings of this study showed that canned tuna fish that are used for canning have concentrations well below the limit for toxic metals that set by EU and Turkish standards. Canned tuna samples which are marketed in Turkey, found safe for human consumption in terms of heavy metal content. Heavy metal contents of canned tuna fish were below the legal requirements by Turkish standards.

2007, 39 pages

**Key Words:** Heavy Metals, Canned Tuna Fish

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b>Simge</b>	<b>Açıklaması</b>
°C	Santigrat derece
ppm	Miligram/kg
Cu	Bakır
Fe	Demir
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Alüminyum Sülfür
Mn	Mangan
Zn	Çinko
Sn	Kalay
Cd	Kadmiyum
Cr	Krom
Pb	Kurşun
Hg	Civa
As	Arsenik
Co	Kobalt
FeS	Demirsülfür
mg	Miligram
µg g <sup>-1</sup>	Mikrogram / gram
ml	Mililitre
AB	Avrupa Birliği
FAO	Dünya Gıda ve Tarım Örgütü
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
EC	Avrupa Komisyonu
TFS	Kalaysız Teneke Levhalar
n	Numune sayısı



**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b>Sıra no</b>	<b>Adı</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1.	Elementlerin ölçümünde kullanılan dalga boyları	15
Çizelge 4.1.	Ton balığı konservelerinin mangan içeriği	17
Çizelge 4.2.	Ton balığı konservelerinin demir içeriği	18
Çizelge 4.3.	Ton Balığı konservelerinde alüminyum miktarı	21
Çizelge 4.4.	Konservelerde Kurşun miktarı	23
Çizelge 4.5.	Bazı gıdalardaki kurşun değerleri	26
Çizelge 4.6.	Gıdaların kurşun içeriğine konserve işleminin etkisi.	27
Çizelge 4.7.	Konservelerde Bakır miktarı	28
Çizelge 4.8.	Konservelerde Kadmiyum miktarı	31
Çizelge 4.9.	Ton balığı konservelerinin kalay içeriği.	33
Çizelge 4.10.	Ton balığı konservelerinin arsenik içeriği	34
Çizelge 4.11.	Ton balığı konservelerinin çinko içeriği	36

## 1. GİRİŞ

Farklı ekosistemlerde bulunan canlı organizmalar, yaşam ortamlarına yansıyan yüksek yoğunluktaki metal kirliliklerine uyum gösteremezler. Bu nedenle gerek doğal olaylarla ve gerekse insan etkinlikleriyle yaratılan metal kirlilikleri, kaçınılmaz çevresel sorunlara yol açabilir. Çevrede bulunan metal artıklarının büyük bir kısmı kolayca besin zincirine girebilmekte ve canlı türlerini değişik derecelerde olmak üzere olumsuz yönde etkilemektedir. Kullanılabilir nitelikteki metal artıkları çevrede bir kez ortaya çıktıktan sonra, genellikle uzun süre etkin halde çevre ve ekosistemlerde kalırlar. Kaçınılmaz olarak besin zincirine yansıyan metal artıkları, çevre ve besin kirlenmeleri yönünden potansiyel sakınca yarattığı için, biyolojik denge ve toplum sağlığı açısından sürekli izlenmesi gerekmektedir (Böke, 1991).

Endüstriyel ve kentsel artıklarla kirlenmiş iç ve kıyı sularında yaşayan su ürünleri, sakıncalı derecelerde metal artıklarını bünyelerinde biriktirebilmektedirler. Hayvansal ürünler ve su ürünlerinin, işleme, muhafaza, ambalajlama, paketleme ve konserve haline getirilme aşamalarında da değişik düzeylerde, bakır, civa, kurşun, kadmiyum, kalay ve çinko artıklarıyla kirlenebilmektedir (Böke, 1991).

Kutulanmış balık konserveleri; taze balıkların kalite niteliklerine sahip, çeşitli ön işlemler uygulanmış balık veya balık kısımlarına tuz, yemeklik bitkisel yağ ve sos gibi lezzet verici maddeler ilave edilerek hazırlanmış, hermetik kaplarda ısı işlemiyle dayanıklı hale getirilmiş ürünlerdir. Son yıllarda ülkemizde değişen yaşam koşulları ve beslenme alışkanlıklarına paralel olarak, hazır ve yarı hazır gıdalara talep oldukça artmıştır (Ağaoğlu ve ark., 2002).

Raf ömrü 3-4 yıl gibi uzun süreli olan konserveler, teneke kutularda 100 °C üzerinde sterilizasyon uygulaması ile ton, yapılmakta olup onserve için uskumru, alabalık, palamut, hamsi, sardalya gibi su ürünleri kullanılmaktadır (Anonim, 2006).

Balık konserveleri sterilizasyona tabi tutularak, mikrobiyel açıdan güvenilirliği sağlanmaktadır. Konserve kutuları, sterilizasyondan sonra herhangi bir ezilmeye, delinmeye veya kötü muameleye maruz kalmadıkça mikrobiyel açıdan güvenilirliğini devam ettirmektedir. Konserve kullanılan hammaddenin avlanıldığı suyun kalitesine

(temiz-kirli oluğu) bağlı olarak ağır metal miktarı değişmekte ve bu miktar ısıll işlem ile azaltılamamaktadır. Gıda ile alınan ağır metallerin insan sağlığı için tehlike oluşturabilecek miktarlarda olması veya ağır metal içeriği olan gıdaların sürekli alınması bu tür gıdaları tüketen insanlar için toksik etkiye yol açmaktadır.

Geçmiş yıllarda Türkiye su ürünleri ihracatının büyük bir bölümünü, taze-soğutulmuş balıklar oluşturmaktaydı. Ancak, günümüzde bu ağırlık konserve balık ihracatına yönelmiş durumdadır. İhracat, en fazla İtalya, Fransa, Almanya ve İngiltere gibi AB ülkelerine yönelik olarak yapılmaktadır. Ancak, son yıllarda Uzakdoğu lkeleri, özellikle de Japonya, Hong Kong ve in' de bu listenin basamaklarına giderek daha yüksek oranda çıkmaktadır. Zaten dünya ithalatının yüzde 25'ini gerçekleştiren Japonya, uluslararası arenada su ürünlerinin en önemli alıcısı konumundadır (Anonim, 2005).

Çağdaş insanın günlük olarak aldığı bakır, kurşun, civa, çinko gibi elementlerin büyük oranda et, balık, süt, yumurta gibi hayvansal ürünlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu nedenle bütün gelişmiş ülkelerde, belirtilen gıda çeşitlerinde bulunan toksik metal kirlilikleri sıkı bir şekilde izlenmektedir (Böke, 1991). Hızlı bir şekilde endüstrileşen ülkemizde ciddi evre ve besin kirlenmesi sorunları gündeme gelmektedir. Ayrıca son yıllarda halkımızın konserve gıdalara ilgisinin giderek artması, çevreden insanlara yönelik metal yüklemesine değişik bir boyut getirmektedir. Diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye'de de konserve endüstrisinin gelişmesi, beraberinde konserve içeriğinin iz elementlerle kirlenmesi gibi sorunları da getirmektedir (Böke, 1991).

Metal kalıntıları, hem gıdalara arzu edilmeyen bir yapı ve aroma kazandırdıklarından, hem de insan sağlığı açısından sakıncalar yarattığından, gıdalarda bulunabilecek miktarları sınırlandırılmıştır. Çinko, bakır gibi bazı metallerin düşük miktarları organizma için gerekli olmakla birlikte, fazla miktarda alındıklarında zararlı etkileri ortaya çıkmaktadır. Kurşun ise, çok az miktarları bile çok zararlı etkiler gösteren bir elementtir (Sharma ve Street, 1980, Böke, 1991)

Ambalaj, bir ürünün üreticiden tüketicie kadar uzanan dağıtım zincirinde güvenli ulaşımının sağlanabilmesi için kullanılan koruyucu araçların tümü olarak tanımlanabilir. Ambalaj, ürünü depolama, nakliye, teşhir ve kullanımını içeren tüm yaşam süresi

boyunca, ekonomik ve çevreye duyarlı olarak korur, barındırır, sunar, ürüne uygunluk ve kolaylık sağlar (Mankan, 2004) .

Lak, teneke levha ve kutuya uygulanan, kuruduktan sonra meydana getirdiği ince film tabakası ile kutu ve içine konulan gıda maddesinin karşılıklı etkileşimine engel olan, toksik etkisi bulunmayan, sıvı sıvı maddesidir. Laklama ürünün gıda güvenliğini sağlar. Lak tabakasının olmaması, kalay ve demirin gıda maddesine karışmasına neden olur. Lak kullanılmaz ise konservenin korozyon ile kontaminasyona maruz kalması ve demirin gıda maddesine geçmesi önlenememekte ve mikrobiyal yükte artış meydana gelmektedir. Ayrıca, lak filmi gıdanın kutu içinde temiz ve güvenilir görünümü ve kutu boşaldığında temiz bir kutunun görülebilmesini sağlamaktadır (Mankan, 2004).

Konserve yapımında Kalaysız Teneke Levhalar (TFS) da kullanılmaktadır. Bu levhalar kalaysız sacdan oluşur. Kalaysız teneke levhalar normal tenekeden daha ucuzdur ve lak ile daha iyi yapışma sağlanır. Kesinlikle laksız kullanılmazlar. Renk açılmamakta, sülfite içeren et, balık ve sebze konservelerinde kararma oluşmamaktadır. Genellikle et ve balık konservelerinde en yumuşak, en kolay form kazanabilen tenekeler kullanılmaktadır. Teneke ambalajların dış yüzeyleri de çeşitli koşullarda aşınabilir, paslanabilir. Teneke dış yüzeyinde kalay kaplama ağırlığı düşük seçilmiş olabilir. Depolama koşulları optimumdan uzak ise, (yüksek nem oranı, sıcaklık dalgalanmaları gibi) dış yüzeyde paslanma görülür. Kutu, üretimde veya üretim sonrasında çizilmiş, kalay katmanı zarar görmüş olabilir. Konserve işleminde kutuların kaynar suda pastörize edilmesi, yüzeyin paslanmasına neden olabilir. Soğutma suyunun kimyasal bileşimi paslanmada etkili olabilir. Suda bulunan kalsiyum iyonlarının fazlalığı, suyun klorlanmış olması kutunun ileride paslanmasına neden olabilmektedir (Mankan, 2004) .

Konserve yapılacak gıda maddeleri yüksek oranda protein içeriyorsa paslanma görülebilir. Teneke kutular laklanmaz veya gözenek içeren laklı kutular da konserve yapılırsa, kutu iç yüzeyinde esmer-siyah ve mavi renk oluşur. Bu olaya sülfür kararması denmektedir. Bu kararma et, balık, bezelye, bakla konservelerinde sterilizasyon basamağında ortaya çıkar. Sterilizasyon sırasında lak geçirgenliği 5 kat artmaktadır. Buna bağlı olarak 120° C de sterilize edilen et konservelerinde 1.3 – 3.2 mg/kg düzeylerine ulaşmaktadır. Yüzey kararmasında pH değeri de etkilidir. Menevişlenme

işlemi pH 5'in altında görülmemekte, pH 5.5'in üstünde başlamakta ve yükselen pH larda artmaktadır (Üçüncü, 2000)

Konservelerde genelde kalay anot ve demir ise katot olarak davranır. Buna göre kalay çözünerek ortama geçerken, demir üzerinde yani gözeneklerde hidrojen iyonları hidrojen gazına dönüştürülür. Böylece oluşan gaz önce vakumun azalmasına, sonra basınç oluşturarak kutuda bombaj oluşumuna neden olur. Buna, normal korozyon denmektedir (Üçüncü, 2000).

Kutuda oksijen bulunuyorsa, kalay daima katot, demir ise anot olarak davranmaktadır. Gözeneklerdeki demir çözünerek, gözenekler derinleşmekte, kutunun delinmesine neden olmaktadır. Bu tip korozyona ise delik korozyonu denmektedir. Bu nedenle korozyonu sınırlandırmak konserve sektöründe önemlidir. Bunun için hava çıkarma işlemi uygulanır. Korozyon etkisi yüksek gıdalarda, yeterli bir ekzost uygulanmalı ve bunlar kuvvetli vakum altında kapatılmalıdır (Üçüncü, 2000).

Korozyonun önlenmesi için, gıdaya uygun kalay kaplama ağırlığı ve lak tipi seçilmeli, levha yüzeyinde zedelenme oluşturulmamalı ve dolgu sıvısında fazla miktarda nitrat bulunmamalıdır (Mankan, 2004)

Günümüzde balık konservelerinde daha çok alüminyum kutular ve son zamanlarda ortaya çıkan esnek, otoklanavlanabilen alüminyum poşet torbalar kullanılmaktadır. Alüminyum kutular iki parçalı veya üç parçalı olabilmekte ve balık konservelerinde tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Alüminyum kutuların içerisi laklandıktan sonra konserve için kullanılmaktadır.

Metal kontaminantlar sağlığa zarar verme açısından başlıca çevre kirleticileri arasında yer almaktadır. Bugünkü üretim ve tüketim modelleri karşısında, metallerle kirlenme sakıncası kontrol altına alınmadığı takdirde, gıda kaynaklarının giderek yok olmasına neden olunacak boyutlara gelinebilir (Böke,1991).

Ağır metaller başlıca iki yoldan insan sağlığını tehdit ederler. Bunlar;

- 1) Çevresel Transport (taşıma): İnsan etkinlikleri, hava ve su ile besin zincirine ulaşarak,

- 2) Elementin özelliğinin veya biyokimyasal formunun değişmesi ile olabilir (Böke, 1991).

Üretim ve depolama sırasında gıda maddesiyle temas eden makine ve ekipmanlardan çeşitli nedenlerle metal iyonları gıdalara bulaşabilmektedir. Bunların belirli bir dozajın üzerinde insan vücuduna geçmesi tehlike yaratmaktadır. Ambalajlama koşulları da ağır metallerin gıdalara bulaşmasına neden olabilmektedir (Böke, 1991). Öte yandan yüksek asiditeli yiyecek maddeleri teneke ve benzeri metal kapları etkileyerek korozyona neden olmakta, korozyon sonucu iyonlar haline geçen ağır metaller, gıda maddesine geçerek kirlenme olguları ortaya çıkarmaktadır (Böke, 1991).

Taze besinlere göre, konserve olanlarda, kurşun ve diğer ağır metal konsantrasyonlarının artışı, konserveleme sırasında meydana gelen kontaminasyonun ve konserve kutusundan gıdaya ağır metal geçmesinin sonucu olarak görülmektedir. İmalat, depolama ve ambalajlama esnasında gıda maddesiyle temas eden makine ve ekipmanlardan, çeşitli nedenlere bağlı olarak metalik kirlenmeler olabilmektedir (Böke, 1991). Belirtilen tipten kirlenme olguları genellikle iki yoldan olmaktadır. Bunlar, metal kısmın yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ile, yüzeydeki elektron alışverişi şeklindeki etkileşmelerden kaynaklanmaktadır (Böke, 1991). Soy metallerin dışındaki metaller, oksijen ve rutubet ortamından etkilenirler, daha açık bir ifade ile korozyon meydana gelir. Çünkü bu metaller yeter miktarda kimyasal stabiliteye sahip değildirler. Çeşitli şekillerde gerçekleşen söz konusu reaksiyonlar sonucu metalden yapılmış ekipmanların dış yüzeyleri bozulmakta ve bu sırada temas halinde ki gıdaya metal iyonları bulaşmaktadır. Bu reaksiyonlar çoğu kez gıda maddesinin bileşiminde bulunan bazı maddeler tarafından başlatılmakta veya hızlandırılmaktadır (Metin ve Saldamlı, 1977).

Gıdalarda analitik yöntemlerle ağır metal analizi, normal olarak iki aşamadan oluşur,

- 1) Organik materyalin tahribi ile örneğin analize hazırlanması
- 2) Elementin örnekteki miktarına uygun analitik yöntemle saptanması

Element tayininden önce organik kısmın tahribi gerekmektedir. Organik materyalin gelenlikle oksidasyon yolu ile tahrip edilmektedir. Oksidan asitlerle yapılan

işlem yaş oksidasyon; kuru ortamda atmosferik oksijenle yapılan işlem ise kuru külleştirme yöntemidir (Böke, 1991). Ayrıca çok düşük konsantrasyonlarda, ön işlem olarak örneğe konsantre etme işlemi uygulanır. Yaş oksidasyon yönteminde nitrik asit, sülfürik asit, hidrojen peklorat gibi okside edici ayraçlar kullanılır. Kuru külleştirme yönteminde ise örnek, belli bir sıcaklıkta kül edilir. Külleştirme derecesi ve zamanı önemlidir. Zamanın çok uzun olması fırındaki kontaminasyon olasılığını artırır. En çok tercih edilen sıcaklık limitleri 400-500°C aralığıdır. Yaş oksidasyon ve kuru külleştirme yöntemlerinin seçimi; elementlere, gıdanın tabiatına bağlıdır (Böke, 1991).

Metallerin tayininde 1960'lara kadar, kolorimetrik yöntemler uygulanarak spektrofotometre kullanılırken atomik absorpsiyon spektrofotometrisinin (AAS) gelişmesiyle bu teknik kullanılmaya başlanmıştır. AAS tekniği ile daha basit, hassas, kesin ve hızlı element analizleri yapılabildiğinden, bu yöntem tercih edilmektedir (Böke, 1991).

AAS ile analizde, spektral girişimler, sonucu etkileyebilmektedir. Spektral girişim; alevde buharlaştırılmamış katı parçacıklarının ışığı saptırması ve moleküler absorpsiyonun oluşmasıdır. Bu durum zemin düzeltme ünitesi (BGC) kullanılarak önlenmektedir. BGC ile girişime neden olan elementlerin zemin absorpsiyonu kaydedilerek, analizi yapılan elementin absorbansı net olarak ölçülebilmektedir (Böke, 1991).

Balık konserveleri, ürünün raf ömrünün uzun olması, saklanması ve taşınmasının kolay olması nedeniyle tüketici tarafından tercih edilmektedir. Bu araştırma ile tüketicinin işlenmiş su ürünleri içerisinde yaygın olarak tüketilen ton konservelerinin ağır metal seviyeleri belirlenmesi ve potansiyel bir risk varlığının bulunup bulunmadığı hususunun ortaya konulması amaçlanmıştır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Son yıllarda balıkçılık kaynaklarında gözlenen kirlenme nedeniyle bu kaynaklarda yaşayan su ürünlerinde ağır metal birikiminin belirlenmesine yönelik çalışmalarda bir artış meydana gelmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmaların bir bölümünde, başta pelajik türler olmak üzere çeşitli doğal ortamlardan avlanan balık, kabuklu ve yumuşakça türlerinin çeşitli dokularında ağır metal birikiminin belirlenmesini amaçlanırken, yapılan diğer çalışmalarda yetiştiriciliği yapılan türlerde ve yetiştirme bölgesi sediment örneklerinde metal birikimi araştırılmıştır. Ayrıca, ton balıklarının da kapsayan ürünlerin konserve edilen/edilmiş belirli türlerinde bulunan ağır metal düzeylerini, insan sağlığı açısından araştıran çalışmalar da bulunmaktadır. Tüm bu çalışmalarda balıklarda ve sucul organizmalarda ağır metallerin varlığı sucul kirliliğin en önemli göstergesi olarak görünmektedir.

Böke (1991) Ankara piyasasında satılan et ve balık konservelerindeki kurşun, bakır ve çinko düzeyleri üzerine yaptığı bir araştırmada Türkiye’de üretilen balık ve et konservelerinde önemli sayılabilecek boyutlarda metal artıklarıyla kirlendiğini saptamıştır.

Hellou ve ark., (1992); Joseph ve Sirivastava (1993); Kowelewska ve Korzeniewski (1991); Sharif ve ark., (1991); (1993); Winchester (1988) nin yaptığı çalışmalarda, balıklarda civa, kurşun ve kadmiyumun varlığı belirlenmiştir (Voegborla ve ark.,1999).

Uchido, Hirakawa ve Inoue’nin yaptıkları çalışmalarda ağır metallerin varlığının (özellikle civanın) insanlar ve çevre üzerinde toksik etki meydana getirdiği saptanmıştır. Voegborla ve ark, 1999’nın Libya sahillerinden yakalanıp konservelenen ton balıklarından alınan örneklerdeki civa, kadmiyum ve kurşun düzeylerinin kabul edilebilir düzeylerde olduğu ve insan sağlığını tehdit eder boyutta olmadığı belirtilmiştir.

Tarley ve ark. (2000), Brezilya’da piyasadadan temin edilen 7 farklı firmaya ait sardalya konservelerinde ağır metal derişimlerini incelemişlerdir. Bu araştırma sonucunda, firmalar arasında farklılık gözleendiği, içerik bakımından bakıldığında ise, domates sosunun kullanıldığı örneklerde Fe ve Zn değerlerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Analiz için örnek alınan 7 firmadan birisine ait ürünlerde,



genelde araştırılan tüm metal içeriği açısından diğer firma örneklerine oranla sonuçların yüksek bulunduğu hatta Pb değerlerinin izin verilen sınırların üstünde olduğu belirtilmiştir.

Ranua ve ark. (2001), Kuzey Denizi, Kuzeydoğu Atlantik ve Baltık Denizi sularından alınan balık türleri, yumuşakça ve çift kabuklu örneklerinin yenilebilir parçaları ve filetolarından yapılan analizlerde alüminyum derişimi, numunelerin yaş ağırlığında Al içeriği 0,2 ppm bulunmuştur. Buna karşın alüminyum fabrikasının yakınından alınan örneklerde bu miktarın 1 mg Al/kg'a çıktığı belirtilmiştir. Bu durum fabrika bölgesinde ki sulardan, bu sulak alanda ki balık filetolarına bir geçiş olduğu şeklinde açıklanmıştır.

Zenitani ve ark. (2003) tarafından hamsi (*Engraulis japonicus*) balıklarının otolitlerinde Cu, Fe, Cr, Zn seviyeleri araştırılmıştır. Bu araştırma sonucunda, otolitteki iz element birikiminin çevredeki tuzluluktaki artışla doğru orantılı bir şekilde bağlantı gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Mora ve ark. (2004) tarafından, Umman Körfezinde bulunan çift kabuklu, balık ve sedimentlerde ki ağır metal dağılımını araştırılmıştır. Sedimentlerde ağır metal yükünün genelde düşük olduğu, buna karşın Güney Umman bölgesinden alınan bazı balıkların karaciğerinde Cd oranının yüksek olduğu belirtilmiştir.

Khansari ve ark. (2004), konserve ton balığında ağır metal içeriği konulu bir araştırma yapmışlardır. Bu çalışmada, İran Körfezinde yakalanan ton balıklarından elde edilen konservelerde As, Cd, Pb değerlerine bakılmış ve bu değerlerin FAO ve WHO tarafından belirlenmiş kabul edilir değerlerin altında olduğu açıklanmıştır.

Burger ve Gochfeld (2004), Ton balığı konservelerindeki civa içeriğini araştırmalar ve yağsız ton balığı konservelerinin tüketimi ile besinden gelen civa alımının diğer ton balığı konservelerinin tüketimi sonucunda vücuda alınan civa oranına göre daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, ton balığı konservelerinin civa içeriği bakımından mezigit konserveleri ile karşılaştırıldığında mezigit konservelerinin daha az oranda civa içerdiği belirtilmiştir.

Skinner ve ark. (2004), Güney Avustralya sularında doğal olarak bulunan ve yetiştiriciliği yapılan Abalone (*Haliotis rubra*) türünde ağır metal derişimlerini

araştırmışlardır. Bu çalışmada, doğal popülasyonlarda yaşayan Abalone türünde bulunan ağır metal değişimlerinin, yetiştiriciliği yapılan Abalone türünde bulunan ağır metal derişimlerine oranla genelde eşit ya da daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Özsoy (2004)'un yaptığı çalışmada, Marmara Bölgesi İzmit Körfezi'nden yakalanan iki farklı balık türünde Cu, Pb, Cd, Hg gibi ağır metallerin metal kalıntı düzeylerin, incelemiştir. İncelenen balık örneklerine ait kas, karaciğer, solungaç dokularında saptanan Cu, Cd, Pb, Hg kalıntı değerlerinin genel ortalama olarak kabul edilen değerleri aşmadığı ancak, bazı örneklerde limit değerlerin üzerinde metal kalıntısı olduğu saptanmıştır. Bu nedenle halk sağlığı açısından balık ve diğer su ürünlerinde kontrol hizmetlerinin önem taşıdığı vurgulanmıştır.

Turhan ve ark. (2004) tarafından, hamsi (*Engraulis encrasicolus*) balığının pişirme yöntemlerini karşılaştırarak, pişirme yöntemleri sonucunda hamsideki toplam ve hem demir içeriğine bakılmıştır. Pişirme yöntemi olarak, elektrikli fırın, ızgara, kaynatma ve mikrodalga fırın kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda toplam hem demir kayıplarının en fazla ızgara edilmiş örneklerde olduğu, buna karşın en az demir kaybının kaynatma yoluyla pişirilen hamsi balıklarında olduğu belirtilmiştir.

Ikem ve Egiebor (2005) tarafından, Georgia ve Alabama (Amerika Birleşik Devletleri) piyasasından alınan 104 adet konserve balık örneğinde 13 iz elemente bakılmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen değerler Amerikan ulusal mevzuatında belirlenen sınırların altında kaldığı belirtilmiş ve bu ürünlerin tüketiminin insan sağlığı açısından bir risk taşımadığı belirtilmiştir.

Dalman ve ark. (2005), Ege Denizi, Güllük Körfezinde 7 ayrı bölgeden alınan sediment örnekleri ile bu bölgede yetiştirilen levrek balıklarından alınan örneklerde, Pb, Cd, Cu ve Zn değerlerini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlarda, Güllük Limanına (Muğla) yakın iki örnekleme alanındaki sediment örneklerinde, limandan açıkta bulunan bölgelerden alınan sediment örneklerine oranla daha fazla Zn, Cd, ve Cu düzeyinin olduğu belirtilmiştir. Ağır metal seviyesi yüksek çıkan sediment örneklerinin bulunduğu bölgelerin limana yakın olmasının ve bu bölgede çok sayıda balık çiftliği bulunmasının elde edilen sonuçlarla bağlantılı olduğu sonucuna varılmıştır. Alınan levrek örneklerinde ise Pb, Cd, Cu ve Zn değerlerinin genelde düşük bulunduğu belirtilmiştir.

Erkan ve Özden (2006), Ülkemiz Ege Denizi'nde yetiştiriciliği yapılan levrek (*Dicentrarchus labrax*) ve çipura (*Sparus aurata*) türleri üzerinde sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, manganez, demir, çinko ve iyot değerleri araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda çipura ve levrek balıklarında ki mineral ve ağır metal değerleri önemli ölçüde farklılık göstermiştir. Demir içeriği bakımından çipura balığından elde edilen değerler levrek balığına oranla yaklaşık 10 kat fazla, çinko değerleri açısından ise levrek balığının çinko değerleri, çipura balığına oranla iki kat fazla bulunmuştur.

Storelli ve ark. (2006) tarafından, İtalya'dan toplanan yılan balığı (*Anguilla anguilla*) örneklerinin kas dokusunda Hg, Cd, Cu, Zn elementleri ve organochlorine kalıntılarının araştırılmıştır. Bu çalışmada yaş ağırlık olarak en yüksek derişimde Zn (20,2 ppm), en düşük derişimde ise Cd ( 0,03 ppm ) bulunmuştur. Bu araştırma bulguları örneklerin alındığı suların ağır metal açısından göreceli olarak temiz olduğunu göstermiştir.

Uluözlü ve ark. (2007)'nın, Karadeniz ve Ege Denizi'nden alınan 9 tür balıkta yapmış olduğu ağır metal analizinde bulunan kurşun ve kadmiyum düzeyi insan tüketimi için belirlenmiş sınırların üzerinde olduğu bildirilmiştir.

Çelik ve Oehlenschläger (2007) tarafından ülkemiz piyasasında satılan çeşitli balık ürünlerinde ağır metal değerleri araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda, dondurulmuş hamsi balığı ürünlerinden elde edilen ortalama değerler; Cd 494.2 µg/kg, Pb 314.2 µg/kg, Zn 566 mg/kg ve Cu 45.7 mg/kg olarak, konserve hamsi filetolarında ise ortalama değerler Cd 25.1 µg/kg, Zn 33.8 mg/kg, Cu 7.1 mg/kg ve Pb 76.1 µg/kg olarak bulunmuştur. Bu araştırma sonucunda elde edilen değerlerin belirtilen yasal limitlerin üzerinde olduğu belirtilmiş ve daha sıkı bir izleme programının yürütülmesi gerektiği belirtilmiştir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

Analize alınan konservelerin seçiminde, farklı marka ve içeriğe sahip olan ürünler Antakya'da farklı süpermaarketlerden satın alınmıştır. İçerik olarak, süzme, tuzlu su ve yağ içeren ton balığı konserveleri kullanılmıştır.

Çeşitli firmalara ait, toplam 115 adet ton balığı konserve numunesi alınmış ve bu konsevelerin her birinden iki tekerrür halinde toplam 230 numune hazırlanmıştır. Örnek seçiminde, pazarda yaygın olarak satışa sunulan ton balığı konserve ürünlerine yer verilmiştir. Söz konusu firmalar "A", "B", "C" harfleriyle simgelenmiştir. Bu firmalara ait konservelerden, 6'şarlı gruplar halinde üretim tarihi ve parti numarası aynı olan numuneler seçilmiş ve bu gruplardan 5 kutu seçilmiş ve her bir kutudan iki tekerrürlü olarak analize tabi tutulmuştur.

#### **3.2. Yöntem**

Konserve balık etinde ağır metallerin belirlenmesinde yağ yakma yöntemi kullanılarak ICP-AES (Varian model Liberty series II ) cihazında analizler yapılmıştır.

Analiz için içeriği yağ veya tuzlu su olan numuneleri süzdürüldükten sonra her partiden en az 5 konserve analize tabi tutulmuş ve bunlardan da ikili alt örnekleme yapılmıştır. Aynı seri numarasına ait konservelerden birer kutu şahit numune almak üzere ayrılmıştır.

Yağ yakma yönteminde kullanılan kaplarönceden nitrik asit banyosunda 1 gün tutulduktan sonra ultra saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmışlardır. Numuneler yaklaşık 4 g olacak şekilde önceden nitrik asit solüsyonunda yıkanmış ve ultra saf su ile durulandıktan sonra kurutulan 50 ml falkon tüplere tartılmış ve üzerine 10 ml nitrik asit 3 ml sülfürik asit ilave edilmiştir. 70 °C su banyosunda 10 saat süre ile tutulup, soğutulduktan sonra mavi band filtre kağıdından süzölmüştür.

Elde edilen numunelerin hacmi ultra saf su ile 25 ml ye tamamlanmıştır. Konservelerin element içeriği ICP-AES (Varian Liberty Series II) cihazında belirlenmiştir. Numunlerdeki elementlerin konsantrasyonunu belirlemek için High Purity

multi element standardından uygun konsantrasyonlarda hazırlanarak cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. ICP-AES cihazında elementler için kullanılan dalga boyu Çizelge 3.1. de verilmiştir. Çizelgede belirtilen dalga boyları kullanılarak numunelerdeki ağır metal ölçülmüştür.

Çizelge 3.1. Elementlerin ölçümünde kullanılan dalga boyları

Elementler	$\lambda$ (nanometre)
Sn	189,92
Al	396,152
As	228,812
Cd	267,716
Cr	324,754
Cu	259,94
Fe	257,62
Mn	257,61
Pb	220,353
Zn	213,856

Verilerin değerlendirilmesinde SPSS 11.5 paket programı kullanılarak (General Linerar model, Univariate testi ile verilerin gruplandırılması yapılmış ve gruplar arasındaki farkların istatistiksel fark % 95 önem seviyesinde irdelenmiştir.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Araştırmada toplam konserveelerde on tane elementin konsantrasyonları belirlenmiştir. Her bir elementin konsantrasyonu, toksiditesi ve yasal sınırlamaları alt başlıklar halinde tartışılacaktır.

##### 4.1. Mangan

Bu çalışmada konserve balıklarından elde edilen en düşük ve en yüksek mangan değerleri sırası ile 0,028 ppm C firmasının yağ içeriği olan numunelerinde, en yüksek değer ise B firmasının tuzlu su içeren numunesinde 0,1 ppm olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1.). Genel ortalama firma farkı ve içerik gözetilmeden ele alındığı zaman toplam Mn içeriği konserve balıklarda 0,049 ppm olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Ton balığı konserveelerinin mangan içeriği

Üretici Firma	İçerik	n	Mn (ppm)	
			Ortalama	Standart Sapma
A	Süzme	12	0,057	0,023
	Tuzlusu	26	0,040	0,029
	Yağda	59	0,046	0,023
	Toplam	97	0,046	0,025
B	Tuzlusu	20	0,100	0,032
	Yağda	56	0,041	0,023
	Toplam	76	0,056	0,036
C	Tuzlusu	10	0,051	0,061
	Yağda	10	0,028	0,009
	Toplam	20	0,040	0,044
Toplam	Süzme	12	0,057	0,023
	Tuzlusu	56	0,063	0,046
	Yağda	125	0,043	0,023
	Toplam	193	0,049	0,033

Mangan ette balıkta ve yumurtada bulunur. Miktarı ise 0,1-4,1 ppm arasında değişiklik gösterir. Mangan element olarak düşük bir toksiditeye sahip olmasına rağmen biyolojik

önemi büyüktür. Konserve edilmiş sardalyalarda ortalama olarak 1,53-17,55 ppm arasında değiştiği Tarley ve ark. (2001) tarafından bildirilmiştir

Balıkların çoğu 0,1-0,4 ppm nispetinde mangan içerirler ( Lall,1995). Bu çalışmada elde edilen mangan değerlerinden yalnız B firmasının tuzlu su içeren ürününde 0,1 ppm Mn bulunmuştur. Diğer marla ve içerikteki konserveelerde mangan değeri yukarıda belirtilen değerlerden çok düşüktür. Buna ilaveten, bu çalışmada elde edilen mangan değerleri daha önce yapılmış çalışmalarla karşılaştırıldıklarında, konserve balıklarında 0.9 ve 2.5 ppm'lik (Tuzen ve Soylak, 2006) çok düşük değerler elde edilmiştir. Mangan için belirli bir toksik sınır Ulusal ve AB mevzuatında belirtilmemiştir.

Firmalar arası Mn bakımından ilişki incelendiği zaman B ve C firmasının ürünleri benzerlik göstermekte ( $P>0,05$ ) A firması ise C firması ile de benzerlik göstermektedir. Ancak C firmasının B firmasından Mn bakımından önemli bir şekilde farklı olduğu bulunmuştur ( $P<0,05$ ). İçerik bakımından incelendiği zaman yağda konserve edilen ürünlerin Mn içeriği istatistiksel olarak ( $P<0,05$ ) diğer süzme ve tuzlu sudan daha az bulunmuştur.

Yetişkin bir insanların günlük mangan ihtiyacı 5.6-8 mg (Nabrizyki, 2002), arasında değişiklik göstermektedir. Manganın vücutta çok önemli rolü vardır. Mangan pek çok enzimin aktif hale geçiren co-faktör olarak işlev görür ve metallo enzimdir. Mangan balık ve diğer hayvansal dokularda geniş bir şekilde bulunur. En yüksek konsantrasyonu kemikte bulunmuştur. Bunun dışında karaciğer, gonad dokuları, böbrek ve deride de bulunmaktadır ( Lall, 1995).

#### **4.2. Demir**

Bu çalışmada kullanılan konservelerdeki demir içeriği 2 ppm ile 31,9 ppm arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.2.). Demir için Ulusal ve AB mevzuatında herhangi bir sınırlandırma getirilmemiştir.

Çizelge 4.2. Ton balığı konservelerinin demir içeriği

Firma	İçerik	n	Fe (ppm)	
			Ortalama	Standart Sapma
A	Süzme	12	2,421	0,608
	Tuzlusu	26	3,261	2,076
	Yağda	59	5,267	1,587
	Toplam	97	4,377	1,997
B	Tuzlusu	20	31,936	4,735
	Yağda	56	6,413	5,042
	Toplam	76	13,130	12,342
C	Tuzlusu	10	3,979	4,804
	Yağda	10	3,272	0,747
	Toplam	20	3,626	3,365
Toplam	Süzme	12	2,421	0,608
	Tuzlusu	56	13,630	14,251
	Yağda	125	5,621	3,645
	Toplam	193	7,746	9,033

Yapılan bu çalışmada elde edilen demir değeri Turhan ve ark., 2004'te hamsilerde (38,9 mg/kg), Erkan ve Özden 2006'da levreklerde (24.7 mg/kg) ve Shang-gui ve ark. 2004'te bleeker'da (6.4 mg/kg) bulguları ile paralellik göstermektedir. Diğer taraftan, çipurada 225 mg/kg (Erkan ve Özden 2006), konservelerde 0.01–88.4 mg/kg'lık (Ikem and Egiebor, 2005) değerlerin bu çalışmada elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Demir elementi için yapılan firma değerlendirmesinde, A ve B firması birbiriyle benzerlik gösterirken, C firmasının üretmiş olduğu konservelerin diğer firmalardan önemli derecede farklı olduğu ( $P < 0,05$ ) bulunmuştur. C firmasının üretmiş olduğu konservelerine beklide ton balığının kırmızı kas içeren bölgelerinden de katıldığı düşünülebilir.

Konservelere firma ve içerik bakımından bakıldığında en düşük demir değeri A firmasının süzme (alüminyum poşet) konservelerinde, en yüksek demir değeri ise, B firmasının tuzlu su konservelerinde bulunmuştur (Çizelge 4.2.). İçerik bakımından incelendiğinde süzme, yağda ve tuzlu su içeren konserveler istatistiksel olarak



birbirlerinden önemli derecede farklılık ( $P<0,05$ ) göstermektedir. Demir içeriği en az süzme ürünlerde sonra yağ içeren ürünlerde ve en yüksek ise tuzlu suda konserve edilmiş ürünlerde bulunmaktadır (Çizelge 4.2.).

Kinsella (1988) su ürünlerinde özellikle kırmızı kaslardaki demir oranının yüksek olduğunu belirtmiştir. Gelişme dönemindeki çocuklarda, hamilelikte ve kan kaybı rahatsızlıklarda kaybedilen demirin takviye edilmesi önemlidir (Belitz ve Grosch, 2001; Camara ve ark., 2005). Bu nedenle kırmızı etli balıkların yenilmesi demir açısından tavsiye edilir.

Demir, oksijenin vücut içinde dolaşımı için vazgeçilmez bir mineraldir. Yetişkinlerdeki demir miktarı yaklaşık 3-5 gr arasında değişir. Demir, çok az bir kısmı kan plazmasında, büyük bir kısmı ise (%70) "hem" molekülü şeklinde, hemoglobin olarak değerli bir iz elementtir.

Vücutta demir stoklayan diğer organlar karaciğer, dalak ve kemik iliğidir. Vücudun demir ihtiyacı yaşa ve kişiye göre değişiklik arzeder. Yetişkin erkek ve kadınlarda günlük demir ihtiyacı yaklaşık, 10-15 mg arasında değişmektedir. Hamilelik ve büyüme çağı da fazla demir tüketilen dönemlerdir. Bu zamanlarda şiddetle demir takviyesi gerekir. Demir; ciğer, et, kuru fasulye, yulaf, kakao gibi besinlerde bulunur. Vücut tarafından kolayca absorbe edilen bir madde değildir. Yeşil sebzeler, portakal suyu gibi C vitamini bulunduran yiyecek ve içecekler besinlerdeki demirin emilimini artırmakta, çay ve kahve ise azaltmaktadır. Demir yetersizliğinin en belirgin hali, takatsızlık, nefes darlığı, sarılık, müzmin baş ağrıları, uyku düzensizlikleri, aşırı yorgunluk, çökük tırnak rahatsızlığı, çabuk tırnak kırılmaları ve saç dökülmesidir. Ancak demir eksikliği kadar, aşırı demir yüklenmesi de çok tehlikelidir. Demir fazlası, ender rastlansa da karaciğer (hepatik) yetmezliğine yol açabilir. Bu durumda, vücudun dışarıya atamadığı demir yığını mide kramplarına, baş dönmesine, kusmaya, şoka ve hatta bazı durumlarda komaya bile sebep olabilmektedir(Anonim, 2006).

### 4.3. Alüminyum

Bu çalışmada alüminyum değeri 0,08-0,98 ppm olarak hesaplanmıştır. Ulusal ve AB mevzuatında alüminyum elementi için tolere değeri belirtilmemiştir. Alüminyum elementi, mezgit filetolarında 0.14- 0.35 mg/kg, cod filetolarında ise 0.06- 0.19 mg/kg ve yassı balık filetolarında ise 0,1 -0,15 mg/kg aralığında tesbit edildiği bildirilmiştir (Ranau ve ark., 2001). Diğer taraftan Tüzen ve Soylak 2006'da konservelede yaptıkları çalışmada alüminyum miktarını 0,45-1,5 ppm aralığında tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen alüminyum değerleri daha önce yapılan bu çalışmalarda elde edilen bulgulardan daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. Ton Balığı konservelede alüminyum miktarı

Firma	İçerik	n	Al (ppm)	
			Ortalama	Standart Sapma
A	Süzme	12	0,084	0,040
	Tuzlusu	26	0,195	0,101
	Yağda	59	0,127	0,087
	Toplam	97	0,140	0,093
B	Tuzlusu	20	0,980	0,760
	Yağda	56	0,282	0,291
	Toplam	76	0,466	0,551
C	Tuzlusu	10	0,198	0,250
	Yağda	10	0,153	0,125
	Toplam	20	0,176	0,194
Toplam	Süzme	12	0,084	0,040
	Tuzlusu	56	0,476	0,599
	Yağda	125	0,199	0,219
	Toplam	193	0,272	0,389

Alüminyum elementi için yapılan firma değerlendirmesi incelendiğinde, A ve C firması birbiriyle benzerlik gösterirken, B firması her iki firmadan da önemli derecede farklı, yüksek değerler bulunmuştur. Konservelede firma ve içerik bakımından

bakıldığında en düşük alüminyum değeri A firmasının süzme konservelerinde, en yüksek alüminyum değeri ise, B firmasının tuzlu su konservelerinde bulunmuştur (Çizelge 4.3.).

Alüminyumun günümüzde pek çok paketlenme malzemesinin yapısında bulunmaktadır. Örneğin konserve kutuları, gıda paketlenmesinde alüminyum yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle alüminyumun gıdaya geçip geçmediği dikkatli bir şekilde araştırılmalıdır. Çünkü alüminyum Alzheimer hastalığı (Ganrot, 1986) ve sinirsel bazı hastalıklarla (Alfrey, 1976; Zapatero, 1995) ile ilişkili olduğu rapor edilmiştir.

#### 4.4. Kurşun

Araştırmada elde edilen kurşun miktarı 0,02-0,1 ppm değerleri arasında bulunmuştur (Çizelge 4.4.). Ulusal ve AB mevzuatında belirtilen ve konserve gıdalarda maksimum olarak bulunmasına izin verilen maksimum kurşun değeri 0,4 mg/kg olarak verilmiştir. Voegborla ve ark.(1997) konserve edilmiş ton balıklarında kurşun ortalama  $0,28 \mu\text{g g}^{-1}$  olarak bildirmişlerdir. Voegborla ve ark.(1997) tarafından elde edilen bu değer bu çalışmada elde edilen değerden daha yüksektir.

Kurşun elementi için yapılan firma değerlendirmesinde, üç firmanında birbirinden farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Konservelere, firma ve içerik bakımından bakıldığında en düşük kurşun değeri, B firmasının tuzlu su konservelerinde, en yüksek kurşun değeri ise, A firmasının tuzlu su konservelerinde bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan konserve balıklarının içerdiği kurşun miktarının tolere değerinin çok altında olduğu görülmektedir. Dolayısı ile konservelerin tüketilmesi sağlık açısından zararlı bir etken olmayacağı düşünülmektedir.

Sağlıklı bir kişinin günlük kurşun alımı 0.4 mg kadardır. Bunun 0.22 mg'ı gıdadan, 0.1 mg'ı sudan ve 0.08 mg'ı solunumla alınan tozlardan geçmektedir (Böke,1991). FAO/WHO Kodeks Alimentarius Komisyonu'nun gıdalarda bulunmasına izin verdiği maksimum değer ise 0.3 ppm ve haftalık tolere edilebilir kurşun alımı kişi başına 3 mg olarak belirlenmiştir

Çizelge 4.4. Konservelerde Kurşun miktarı

Firma	İçerik	n	Pb ppm	
			Ortalama	Standart Sapma
A	Süzme	12	0,055	0,027
	Tuzlusu	26	0,102	0,026
	Yağda	59	0,066	0,041
	Toplam	97	0,074	0,039
B	Tuzlusu	20	0,002	0,005
	Yağda	56	0,041	0,039
	Total	76	0,031	0,038
C	Tuzlusu	10	0,052	0,055
	Yağda	10	0,063	0,008
	Toplam	20	0,057	0,039
Toplam	Süzme	12	0,055	0,027
	Tuzlusu	56	0,057	0,053
	Yağda	125	0,055	0,040
	Toplam	193	0,056	0,043

Her çeşit doğal çevrede ve canlı organizmada iz halinde kurşuna rastlanır (Goyer,1986). Esas olarak derin maden yatakları halinde bulunur. Ancak binlerce yıldır insanlar maden cevherlerini işleyerek kurşunu yeryüzüne yaymaktadırlar. Bu element çok eski çağlardan beri bazı kapların ve boruların parlatılması amacı ile kullanılmaktadır. (Crosby,1977). Ayrıca içme suyunda, konservelerde, yol kenarında yetişen bitkilerde, havada, plastikler vb. bir çok maddede kurşun varlığı göz önüne alınırsa, kurşunun çevrede ne kadar yaygın olduğu anlaşılabilir (Böke,1991).

Toksik açıdan önemli olan kurşun elementi çevreye daha çok insanlar tarafından taşınır. Kurşunun jeolojik olarak hareketi çok zayıftır. Bu nedenle kurşun kirliliği daha çok endüstriyel atıklardan ve pek çok malzemenin yapısında olması nedeni ile insan kaynaklı olmaktadır. Kurşunun kullanımı yaklaşık 9000 yıl öncesine dayanmaktadır. Yer kabuğundan kurşunun maden olarak çıkartılması 1750 yıllarına dayanmaktadır. En yaygın bir şekilde kullanımı ise 1940 yıllarında benzinin içerisine kurşun katılması ile olmuştur (Oehlenschläger, 2002).

Sudaki kirlenme, atmosferdeki kirliliklerin ve endüstriyel atıkların suya yansması nedeniyle oluşur. Suda kurşun, çözülmüş ve partikül halinde bulunur. Gıdalarda ki kurşun konsantrasyonu, bunları hazırlamada kullanılan sudaki kurşun konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterebilir (Smart, Warrington, Evans,1981).

Kurşun, endüstriyel proseslerin büyük bir kısmında kullanılmaktadır. Bundan ötürü kurşunca zengin atıklar çevreye bol miktarda yayılmaktadır. Toprağa, suya, atmosfere, dolayısıyla gıdaya geçerek risk yaratmaktadır (Yiğit, 1984).

Gıdalarla kurşun alımında konserve gıdalar ve sırlanmış kaplarda saklanan asitli gıdalar özellikle önem taşımaktadırlar. Gıdalara çeşitli kaynak ve nedenlerle ağır metal iyonlarının, özellikle kurşunun karışması, konserveciliğin gelişmesi ile büyük ölçüde artmıştır (Böke, 1991).

Kurşun artıklarının insanlara yansması bakımından kirlenmiş besinler birinci derecede öneme sahiptir. Gıdada ki kurşun bir çok kaynaktan orjinlenir. Bu kaynaklar; gıdaların işlenmesi sırasında gerçekleşen işlemler, gıda saklanmasında kullanılan iyi sırlanmamış kaplar, içme suları, pestisit kullanımı, torak ve endüstriyel kurşunun insanlar ve hayvanlar tarafından tüketilen bitkilerin yüzeylerinde birikimi olarak sayılabilir (Böke, 1991).

Yaygın endüstriyel kirlenme sonucu gıdalarda kurşun miktarı da artmıştır. Çevresel bir kontaminant olarak aquatik gıda zincirinde de görülür. En belirgin örnek olarak, en az kurşun bulunduran dokuya sahip tuna balığı ele alındığında; bu balığın lehimli kutularda konservelemesi sonucunda kurşun konsantrasyonunun yaklaşık 1000 katı arttığı belirtilmiştir. Bazı gıdalarda ki kurşun miktarları Çizelge 4.5.'te verilmiştir (Cappon, 1987,;Concon, 1988). Yapılan çalışmalar, gıdaların konservelememiş tabii

halindeki kurşun konsantrasyonlarının, konserveleşmiş halinden daha düşük olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.6.'da gıdaların kurşun içeriğine, konserveleşmenin etkisi görülmektedir. Bu çizelgeden de görüleceği gibi artışlar çok yüksek boyutlardadır (Concon,1988, Dabeka, McKenzie,1987).

Konserve gıdaların kurşun alımına katkısını görebilmek açısından, bu gıdalardaki kurşun miktarını saptamak önemlidir. Ayrıca bu gıdalardaki kurşun miktarı; depolama sıcaklığı ve süresi, konserve kutu içindeki lehim miktarına bağlı olmaktadır. Modern kutular konserve kutusunun dışından lehimlenmektedir. Fakat, lehim sıcaklığı, laklama, kenar kalınlığı gibi çeşitli faktörler sızıntıyı etkiler (Böke, 1991).

Jelinek ve ark. diyetle günlük kurşun alımına katkıların şu şekilde belirlendiğini vurgulamışlardır: Tahıl ve tahıl ürünleri %12.6, et, balık ve tavuk %10.5, süt ve süt ürünleri%20.3, patates %6.3, sebzeler %13.8, yağlar %1.8, su ve içecekler %17.9 (Jelinek, 1985).

Çizelge 4.5. Bazı gıdalardaki kurşun değerleri

Gıda	Kurşun (ppm)	
	Sınır değerler	Ortalama değerler
Tahıl	0-0,62	0,020
Tahıl ürünleri	0-0,749	0,010
Deniz ürünleri	0,017-0,25	0,062
Konserve deniz ürünleri	0,6-3,0	0,760
Etler	0,01-0,37	0,019
Yumurta	0-0,15	0,070
Yapraklı sebzeler	0-1,26	0,037
Kurutulmuş sebzeler	0-0,16	0,070

Çizelge 4.6. Gıdaların kurşun içeriğine konserve işleminin etkisi

Ortalama Kurşun Miktarları (ppm)			
Gıda	İşlenmemiş	Konservelenmiş	% artış
Bebek maması	0,04	0,24	500
Et	0,23	1,20	422
Havuç	0,02	0,22	1000
Kiraz	0,05	0,17	240
Mısır	0,01	1,22	12000
Süt	0,03	0,05	67
Fasülye	0,02	0,21	950
Ispanak	0,02	0,95	4650

İspanya’da halk arasında yaygın olarak tüketilen gıdalar içerisinde vücuda gıda yolu ile kurşun alımının en çok su ürünleri ile olduğu bildirilmiştir (Llobet ve ark., 2003). Bu nedenle su ürünleri tüketiminde dikkat edilmesi gereken su ürünlerinin avladığı çevrenin kurşun kirlenmesine maruz kalmadığından emin olunması ve su ürünlerinin kurşun içeriği yönünden kontrolünün sık yapılmasıdır.

#### 4.5. Bakır

Bu çalışmada elde edilen bakır değerleri Çizelge 4.7. de verilmiştir. Ortalama bakır miktarı 0,159- 0,598 ppm arasında değişim göstermiştir. Bakır değeri İkem ve Egiebor 2005’ te konservelede yaptıkları çalışmada 0.01- 5.33 ppm, Dalman ve ark. 2005’te balıklarda 0,1 ppm den daha az oluşu ile değerleri ile paralellik gösterirken, Böke (1991)’de konservelede 1,38-4,77 ppm ve Tuzen ve Soylak 2006 konservelede 1,1-2,50 ppm elde ettikleri değerler oranla çok düşük değerler elde ettiğimiz görülmektedir.

Çizelge 4.7. Konservelerde Bakır miktarı

Firma	İçerik	n	Cu ppm	
			Ortalama	Standart Sapma
A	Süzme	12	0,251	0,113
	Tuzlusu	26	0,159	0,085
	Yağda	59	0,492	0,357
	Toplam	97	0,373	0,322
B	Tuzlusu	20	0,408	0,505
	Yağda	56	0,511	0,302
	Total	76	0,484	0,365
C	Tuzlusu	10	0,598	0,556
	Yağda	10	0,364	0,194
	Toplam	20	0,481	0,423
Toplam	Süzme	12	0,251	0,113
	Tuzlusu	56	0,326	0,413
	Yağda	125	0,490	0,323
	Toplam	193	0,428	0,353

Bakır elementi için yapılan firma değerlendirmesinde, üç firmada birbiriyle benzerlik göstererek aynı grupta yer almıştır. Konservelere firma ve içerik bakımından bakıldığında en düşük bakır değeri, A firmasının tuzlu su konservelerinde, en yüksek bakır değeri ise, C firmasının tuzlu su konservelerinde bulunmuştur. Bu değerler Ulusal ve AB mevzuatı gereğince, konserve su ürünlerinde bulunması gereken tolere değerle (20,0 mg/kg) karşılaştırıldığında alınan numunelerde hiç birisinin bu değer üzerinde olmadığı görülmektedir.



FAO/ WHO Ortak komitesinin önerisine göre; günlük tolere edilebilir bakır alımı, kişi başına 3 ppm. olarak belirlenmiştir. FAO/WHO Kodeks Alimentarius Komisyonu'nun gıdalarda bulunmasına izin verdiği maksimum bakır limiti 5 ppm. olarak belirlenmiştir (Böke, 1991). Günlük gıdalarla birlikte 10 ppm'den daha yüksek yoğunluklarda sürekli alınan bakırın bütün gelişmiş canlılar için kronik toksisite riski yaratabileceği belirlenmiştir (Menzer ve Nelson,1986).

Bakır, bir çok su canlısı için regüle edici bir metal olarak gözlenmiştir (Bagatto ve Alikhan,1987). Protein sentezlerinde önemli bir biyokimyasal olarak rol oynar. Bir çok kabuklu deniz hayvanı, oksijen taşınmasında Cu-protein komplekslerini kullandıkları için bu tip canlılarda bakır düzeyi oldukça yüksektir (Aremu,1988; Bagatto ve Alikhan, 1987;). Bakır sülfatın, su bitkilerinin büyümesinin kontrolünde geniş çaplı kullanımı, sudaki bakır konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. Su sistemlerine giren bakırın büyük bir kısmı, sedimentlerde birikmektedir (Bagatto ve Alikhan, 1987; Kosalwat ve Knight, 1987).

Normal bir erişkin insanda 100-150 mg kadar bakır bulunur. Bunun yüzde 90 kadarı kas, kemik ve karaciğerde depolanmış haldedir. İleri derecede beslenme ve bağırsakta emilme bozukluğu olanlarda bakır eksikliği görülebilir. Bu durumda kansızlık, cilt ve kemik kusurları ve zeka gelişme bozuklukları görülür.(Anonim, 2007)

Bakır, gerekli bir element olmasına rağmen, yüksek dozlarda emetik etkisi görülür. Bakırın gıdalarda ki eser miktarlarının tayini, yasal veya tavsiye edilir limit değerlere uygunluğun araştırılması ve gıdadaki istenmeyen etkilerin azaltılması açısından önemlidir. Bakırın gıdalar için arzu edilmeyen etkileri, yağlarda ve yağlı gıdalarda oksidatif acımayı hızlandırması, meyve, sebze ve diğer ürünlerde vitamin C'nin hızla tahribine yol açmasıdır (Aremu,1988; Kosalwat ve Knight,1987).

Ekosistemlere geçen bakırın besin zinciri boyunca birikme etkinliğine ilişkin kullanılabilir bilgileri çok sınırlıdır. Ancak yaşam ortamında bulunan yüksek yoğunluklardaki bakırın, kolaylıkla gıda aracılığıyla insan ve bütün gelişmiş canlılara ulaşip birikebileceği bilinmektedir (Capar ve Lodges, 1982, Menzer ve Nelson,1986). Ülkemizde konserve endüstrisinde, teneke kutuların terkinde bakırda bulunduğu için bu tip gıdalarda bakır tayini yapılması önem kazanmaktadır (Yenice, 1984).

#### 4.6. Kadmiyum

Bu çalışmada konserve balıklarından elde edilen kadmiyum değerleri Çizelge 4.8 de verilmiştir. Kadmiyum değerleri konserve ton balıklarında ortalama olarak 0,006 ile 0,037 ppm arasında değişim göstermektedir. Ulusal ve AB mevzuatında belirtilen ve konserve gıdalarda maksimum olarak bulunmasına izin verilen kadmiyum değeri 0,1 mg/kg olarak verilmiştir.

Çizelge 4.8. Konservelerde Kadmiyum miktarı

Firma	İçerik	n	Cd ppm	
			Ortalama	Standart Sapma
A	Süzme	12	0,037	0,037
	Tuzlusu	26	0,008	0,012
	Yağda	59	0,018	0,017
	Toplam	97	0,018	0,021
B	Tuzlusu	20	0,027	0,098
	Yağda	56	0,012	0,015
	Total	76	0,016	0,051
C	Tuzlusu	10	0,006	0,007
	Yağda	10	0,008	0,013
	Toplam	20	0,007	0,010
Toplam	Süzme	12	0,037	0,037
	Tuzlusu	56	0,014	0,059
	Yağda	125	0,015	0,016
	Toplam	193	0,016	0,036

Bu çalışmada elde edilen maximum kadmiyum değeri tölere değerinin altındadır. Voegborla ve ark.(1997) konserve edilmiş ton balıklarında kadmiyum ortalama 0,18

$\mu\text{gg}^{-1}$  olarak tesbit etmiştir. Bu değer de bu çalışmada elde edilen kadmiyum değerinden yüksektir.

Kadmiyum elementi için yapılan firma değerlendirmesinde, üç firmada birbiriyle benzerlik göstererek aynı grupta yer almıştır. Konservelere firma ve içerik bakımından bakıldığında en düşük kadmiyum değeri C firmasının tuzlu su konservelerinde, en yüksek kadmiyum değeri ise, A firmasının süzme konservelerinde bulunmuştur.

Llobet ve arkadaşlarının (2003) yaptığı bir çalışmada İspanya'da tüketilen gıdalar arasında kadmiyum açısından en yüksek değer birinci sırada su ürünlerinde ikinci sırada ise tahıl gelmektedir. Kadmiyumun yetişkinler için günlük kabul edilebilir değeri İngiltere'de 12 mikrogram olarak bildirilmiştir (Ysart ve ark.2000)

#### **4.7. Kalay**

Bu çalışmada, konserve balıklardan elde edilen kalay değeri ortalama 24-73 ppm olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.9'de görüldüğü üzere en yüksek kalay değeri B firmasının tuzlu su içeren numunesinde tesbit edilirken en düşük kalay değeri A firmasının tuzlu su içeren numunesinde bulunmuştur.

Ulusal ve AB mevzuatında belirtilen ve konserve gıdalarda maksimum olarak bulunmasına izin verilen maksimum kalay değeri 200 mg/kg olarak verilmiştir. Dolayısı ile tüketiminde sakınca görülmemektedir. Diğer taraftan, Ikem ve Egiebor, 2005'un konserve balıklardan elde ettiği kalay değeri 0.04-28.7 ppm'dir. Bu değerler bu çalışmada elde edilen kalay değerinden oldukça azdır.

Kalay elementi için yapılan firma değerlendirmede, A ve B firması birbirleriyle benzerlik gösterdiği, C firmasının ise her iki firmadan da farklılık gösterdiği görülmüştür.

Konservelere firma ve içerik bakımından bakıldığında en düşük kalay değeri A firmasının süzme konservelerinde, en yüksek kalay değeri ise, B firmasının tuzlu su konservelerinde bulunmuştur.

Kalay özellikle bakır kapların toksik etkisinin ve gıda ile etkileşimini azaltmak için kalay ile kaplanırlar. Belki de kalayın toksik etkisinin olmayışından dolayı asırlardan beridir kalay ile kaplama devam etmektedir.

Çizelge 4.9. Ton balığı konservelerinin kalay içeriği

Firma	İçerik	n	Sn	
			Ortalama	Standart Sapma
A	Süzme	12	25,430	3,801
	Tuzlusu	26	23,968	8,054
	Yağda	59	31,837	12,950
	Toplam	97	28,935	11,544
B	Tuzlusu	20	73,135	25,114
	Yağda	56	53,470	23,946
	Total	76	58,645	25,618
C	Tuzlusu	10	30,605	4,821
	Yağda	10	30,940	3,058
	Toplam	20	30,773	3,933
Toplam	Süzme	12	25,430	3,801
	Tuzlusu	56	42,713	27,937
	Yağda	125	41,457	21,251
	Toplam	193	40,825	23,069

#### 4.8. Arsenik

Bu araştırmada elde edilen arsenik değerleri ortalama 0,01-0,05 ppm olarak tesbit edilmiştir (Çizelge 4.10). Ulusal ve AB mevzuatında belirtilen ve konserve gıdalarda maksimum olarak bulunmasına izin verilen maksimum arsenik değeri 1.0 mg/kg olarak verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen arsenik değerine bakıldığında kabul edilebilir değerlerin altında bir değer olduğu görülmektedir. Dolayısı ile tüketilmesi arsenik açısından tehlikeli boyutta değildir. Ikem ve Egiebor'un 2005 yılında konserve balıkları üzerinde yaptıkları çalışmada arsenik miktarını 0.0-1.72 ppm olarak hesaplamışlardır. Bu değerlerin hem

bu çalışmada elde edilen arsenik değerinden ve hem de Ulusal ve AB mevzuatında belirtilen ve konserve gıdalarda maksimum olarak bulunmasına izin verilen maksimum arsenik değerinden daha yüksek olduğunu görülmektedir.

Çizelge 4.10. Ton balığı konservelerinin arsenik içeriği

Firma	İçerik	n	As ppm	
			Ortalama	Standart Sapma
A	Süzme	12	0,053	0,042
	Tuzlusu	26	0,011	0,015
	Yağda	59	0,028	0,023
	Toplam	97	0,027	0,027
B	Tuzlusu	20	0,038	0,123
	Yağda	56	0,021	0,018
	Total	76	0,026	0,065
C	Tuzlusu	10	0,014	0,013
	Yağda	10	0,017	0,019
	Toplam	20	0,015	0,016
Toplam	Süzme	12	0,053	0,042
	Tuzlusu	56	0,021	0,074
	Yağda	125	0,024	0,021
	Toplam	193	0,025	0,045

Firma ve içeriklerine göre numunelerden elde edilen arsenik değeri çizelge 4.8’de verilmiştir. Arsenik elementi için yapılan firma değerlendirmesinde, üç firmada birbiriyle benzerlik göstererek aynı grupta yer almıştır. Konservelere firma ve içerik bakımından bakıldığında en düşük arsenik değeri C firmasının tuzlu su konservelerinde, en yüksek arsenik değeri ise, A firmasının süzme konservelerinde bulunmuştur.

Norveç Gıda Güvenliği Otoritesinden sağlanan bilgilerde, Arseniğin organik ve inorganik olmak üzere iki formunun bulunduğu ve bu formlardan sadece inorganik formun insan vücudu için tehlike yarattığı, organik formun ise zarar vermediği anlaşılmıştır. Deniz ürünlerinde ki arseniğin organik formda olduğu ve hiçbir şekilde toksik olmadığı belirtilmiştir. Arseniğe yönelik olarak Avrupa Birliği'nde de bir limit değeri bulunmadığı, ancak yeni bir çalışma yürütüldüğü ve bu çalışma neticesinde Arseniğin inorganik formuna ilişkin bir sınır limit belirleneceği belirtilmiştir (Julshamn, 2007).

#### 4.9. Çinko

Ton balığı konserveleeri çinko içerikleri çizelge 4.11. de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Ton balığı konserveleerinin çinko içeriği

Firma	İçerik	n	Zn ppm	
			Ortalama	Standart Sapma
A	Süzme	12	3,374	1,112
	Tuzlusu	26	3,251	0,837
	Yağda	59	3,717	0,842
	Toplam	97	3,549	0,893
B	Tuzlusu	20	2,910	0,778
	Yağda	56	3,551	0,850
	Total	76	3,382	0,874
C	Tuzlusu	10	2,417	0,256
	Yağda	10	3,196	0,630
	Toplam	20	2,807	0,615
Toplam	Süzme	12	3,374	1,112
	Tuzlusu	56	2,980	0,795
	Yağda	125	3,601	0,838
	Toplam	193	3,407	0,885

Konservelerden elde edilen çinko miktarı ortalama olarak 2,4- 3,7 ppm arasında değişiklik göstermiştir. Ulusal ve AB mevzuatında belirtilen ve konserve gıdalarda maksimum olarak bulunmasına izin verilen maksimum çinko değeri 50 mg/kg olarak verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen çinko değeri belirtilen değerin çok altında bir değerdir.

Bu çalışmada elde edilen çinko değeri daha önce yapılmış çalışmalarla mukayese edildiğinde konserve edilmemiş balıktan (<0.5-7.2 ppm) (Dalman ve ark., 2005) daha düşük, konserve balıklardan (3,75-20,29 ppm) (Böke, 1991); 0.14-97.8 ppm (Ikem ve Egiebor, 2005) sınırları arasında çıkmıştır.

Çinko elementi için yapılan firma değerlendirmesinde, B ve C firması birbirleriyle benzerlik gösterirken, A firması her iki firmadan da farklılık göstermektedir. Konservelere firma ve içerik bakımından bakıldığında en düşük çinko değeri ile C firmasının tuzlu su konservelerinde, en yüksek çinko değeri ise, A firmasının süzme konservelerinde bulunmuştur.

Konservelerde ve çeşitli balık örneklerinde bulunan ağır metal değerlerine ilişkin olarak yapılan çalışma bulguları ile bu çalışma sonucunda elde edilen bulgular tablo 4.4. de karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda analiz yöntemi, materyal (farklı balık örneklerinin kullanılması), analizde kullanılan örneklerin farklı olması gibi nedenlerden dolayı birbirinden farklı sonuçların elde edildiği gözlemlenmiştir. Örneğin, pelajik bir balıktan alınan kas örneğinde ki ağır metal sonuçlarının, orta su ve dip bölgelerde yaşayan balıklardan alınan kas örneklerinde ki ağır metal değerlerinden daha fazla bulunduğu gözlemlenmiştir. Bakır ve çinkonun biyolojik birikiminin en çok karaciğerde sonra solungaçlarda en az ise kaslarda meydana geldiği belirtilmiştir (Farnondes ve ark, 2007) Zenitani ve ark. (2003) te otolitte ağır metal seviyelerini belirlemek için yapmış oldukları çalışmada elde edilen değerler, bu çalışma sonucunda elde edilen değerlerin çok üstünde çıkmıştır.

Çinko tabiatta birçok mineralle kombine halde bulunmaktadır. Bölgelere göre değişiklik göstermekle birlikte, çinko toprakta 100 ppm'e kadar bulunmaktadır. Suda doğal olarak bulunmakta, ancak suyun galvenize veya plastik borudan akması çinko miktarını arttırmaktadır. Deniz ürünleri, et, tahıl, süt ürünleri, fındık ve baklada çinko

düzeyi yüksektir. Endüstride yaygın bir şekilde çinko kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları,

- 1) Galvenize demir üretiminde,
- 2) Tabaka halinde inşaat sektöründe,
- 3) Bronz yapımında,
- 4) Toz halinde boya endüstrisinde,
- 5) Lastik, sır, mine, cam ve kağıt endüstrileri şeklinde sıralanabilir.

Endüstrinin gelişmiş olduğu bölgelerde atmosferde çinko miktarı artar (Browning, 1961). Çinkonun bitki, hayvan ve insan için gerekli olduğu uzun yıllardan beri bilinmektedir. Bu nedenle günlük besinlerde alınan çinko varlığı için geniş bir güvenlik eşiği söz konusudur. Genellikle besinlerde bulunan çinko miktarı 15-20 ppm i geçmediği sürece ciddi bir toksidite etkisi yaratmaz (Böke, 1991).

Uzun süre galvanizli kaplarda tutulan asit reaksiyonlu yiyecek çeşitleri, konservelenmiş veya metal kaplamalı ambalaj malzemeleri ile ambalajlanmış hazır besin çeşitlerinde sakıncalı düzeylerde çinko ile bulaşabilir. Konservleme esnasında kullanılan paketleme materyallerinin, konserve edilen gıda maddelerinde ki çinko içeriğini değiştirebildiği yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir (Böke, 1991).

Gıdaların içerdiği çinko miktarları birçok araştırmaya konu olmakla beraber yapılan araştırmalarda, çeşitli beslenme şekilleriyle alınan çinko miktarları belirlenmiş ve normal bir beslenme şekli ile günde ortalama 14,6 mg çinko alındığı tespit edilmiştir. Bulunan bu miktarın bir kişi için günde alınması gereken 15 mg lık miktara çok yakın olduğu belirtilmiştir (Böke,1991).

İnsan vücudunda toplam olarak 1-2.5 gram çinko bulunur (Anonim, 2007). Çinko kanda, alyuvarlarda, prostatta, karaciğerde, pankreasta, dişlerde, saçta, deride, bazı kaslarda ve kemiklerde bulunur. Çinkonun vücutta çok çeşitli fonksiyonları vardır. Vücudun genel gelişimini düzene sokar, protein ve RNA sentezlerine müdahale eder. Beyinde de çeşitli fonksiyonları vardır. Eksikliği unutkanlığa ve hareket gücünün düşmesine, koku ve tad alma duyusunun zayıflamasına sebebiyet verir.

Çinko, iç ve dış yaraların iyileşme süresi hızlanır. Tırnaklar üzerindeki beyaz lekeleri yok eder. Tatma duyusu kaybını geri getirmeye yardımcı olur. Kısırlığın



tedavisinde desteklidir. Prostat sorunlarının önlenmesine yardımcı olur. Büyüme ve zihinsel uyanıklığı destekler. Zihinsel rahatsızlıkların tedavisine destek olur. Soğuk algınlığının uzunluğunu ve şiddetini azaltmaya destek olur (Anonim, 2007).

Çinko pancar, yulaf ezmesi, mercimek, bezelye, et, tuzsuz beyaz peynir ve deniz ürünlerinde bulunur. Çinko eksikliği cinsî gelişmede bozukluklara, bağışıklık sisteminin zayıflamasına, deride doku bozukluklarına sebep olur. Daha ileriki safhalarda ise enfeksiyonlara, kansızlığa, kalp yetmezliğine, tümör oluşumuna, böbrek rahatsızlıklarına ve sarılığa yol açabilir. Hamilelikte ve östrojen kullanımında, vücutta çinko oranında bir düşüş olur. Bu sebeple doktorlar hamile kadınlara çinko açısından zengin bir beslenme cetveli önerirler. Çinko fazlalığı da oldukça tehlikelidir. Damar rahatsızlıkları ve iştahsızlığa sebebiyet verebilir (Anonim, 2006).

#### **4.10. Krom**

Araştırmada konserve balıklardan elde edilen krom 0,0000-0,1400 ppm aralığında tespit edilmiştir. Krom konserve balıklarda 34,4 ppm (Tüzen ve Soylak, 1991), hamsi otolitlerde 136 ppm, konserve balıklarda 0,30 ppm (Ikem ve Egiebor, 2005) üst değerleri ile bu çalışmada konserve balıklardan elde edilen 0,14 ppm krom değerininin daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen krom değerinden oldukça az olduğunu görmekteyiz.

Krom, Bakır, Çinko, kurşun, Hg, Arsenik, ve kadmiyum deniz ortamının doğal bir parçası olup iz miktarda deniz canlılarında bulunur. Bu çalışmada kullanılan konserve balıkların çoğunda krom miktarı ölçülebilir seviyenin altında bulunmuştur. Dolayısı ile krom elementini değerlendirme dışı tutulabilir. Krom elementine rastlanmamıştır denilebilir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, elde edilen bulgular AB'nin 1881/2006 EC sayılı Komisyon Yönetmeliği'ni Ulusal Mevzuatımıza uyumlaştırma çalışmaları kapsamında ulusal mevzuatımız ile 1881/2001 EC sayılı AB yönetmeliğinde yer alan ağır metal tolere edilebilir değerlerinden daha düşük dozlarda olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular doğrultusunda ton balığı konservelerinin ağır metal yönünden hem Ulusal mevzuata hemde Avrupa Birliği mevzuatına uyduğu belirlenmiştir. Dolayısı ile, Türkiye' de üretilen konservelerin ağır metal yönünden güvenceli olduğu sonucuna varılmıştır. Ton balığı konservesinde kullanılan hammaddenin ithal olduğu ilgili firmalarla yapılan görüşmelerde bildirilmiş ve Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, "Su Ürünleri Yönetmeliği" ve "Canlı, Taze, Soğutulmuş Ve Dondurulmuş Su Ürünleri İthalatına İlişkin Uygulama Talimatı (SÜH / 2003/19)" kapsamında ürünün Ülkemize girişinde ağır metal analizlerinin yapılmasının zorunlu olması ve yasal sınırlara uymaması durumunda ithalatın gerçekleştirilememesi, işleme sektörünün güvenilir hammadde temin etmesini zorunlu kıldığı gözlemlenmiştir.

Ayrıca konserve ürünlerin bar kod numarası ile geriye dönük yapılan araştırmada ilgili firmaların kayıt sisteminde olduğu ve ürünün nereden temin edildiğinin dair bilginin elde edilmesi konserve ürünlerde izlenebilirliğin olduğunun bir göstergesidir.

Ağır metaller genellikle balıklar çevreden yaşamış olduğu ortamdan doğrudan veya besin zinciri yolu ile geçmektedir. Su ürünleri ağır metal biriktirmesi açısından bir potansiyel olduğundan su ürünlerinin ağır metal içeriğinin denetiminin sürekli yapılması gerekir.

## KAYNAKLAR

- Ağaoğlu, S., Alemdar, S., Kahraman, T., 2002. Ton Balık Konservelerinde Nitrat ve Nitrit Düzeyleri. **YYÜ. Vet. Fak. Derg.** 2002,13(1-2):95-97
- Alfrey A.C., Legendre G.R., Kaehny W.D., 1976. **The new England Journal of Medicine**, 294, 184-188
- Anonim, 2005. <http://www.perakende.org/ozelhaber.aspx?id=14>
- Anonim, 2007 (a). <http://www.erkurum112.org/readarticle>.
- Anonim, 2007 (b). Bitkisel Şifa Merkezi. <http://www.biosifa.com>
- Anonymous, 1978. Nitrite in Meat Curing. Risks and Benefits. **Council for Agricultural Science and Technology Report No: 74**, March 6, USDA, USA.
- Anonymous, 1996. **Carcinogens and Anticarcinogens in the Human Diet**. A Comparison of Naturally Occuring and Synthetic Subtancens. Commitee on Comparative Toxicity of Naturally Occuring Carcinogens. 436p, National Research Council, National Academy Press, U.S.A.
- Aremu, C. Y., 1998. "Chemical Estimation of Iron, Zinc, Copper and Phytic Acid in Selected Foodstuffs." **Food Chemistry**., 27 (1988): 77-82.
- Bagatto, G. ve Alikhan, M.A. (1987). Copper, cadmium and nickel in crayfish populations near copper-nickel smelters at Sudsbury, Ontario, Canada, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 38:38:540-545
- Böke, F. 1991. **Ankara Piyasasında Satılan Et ve Balık Konservelerinde ki Kurşun, Bakır ve Çinko Düzeylerinin Araştırılması**. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış), Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- Browning E., 1961. **Toxicity of industrial metals**. London, England: Butterworths,
- Burger J., ve Gochfeld M., (2004). Mercury in canned tuna: white versus light and temporal variation. **Environmental Research** 96: 239–249.
- Capar, S.G., Lodges, M., 1982. Levels of lead, copper, cadmium, zinc in. selected canned foods. **Journal of Food Safety**. (4) : 207-222.
- Concon, J.M., 1988. **Food Toxicology Part B: Contaminants and Additives**, (Marcel Dekker inc., New York and Basel)
- Crosby, N.T., 1977. **Determination of metals in foods**. A review. The. Analyst, 102:223-268.
- Çakmakçı S, Çelik İ., 1995. **Gıda Katkı Maddeleri**. Atatürk Üniv Zir Fak Ofset Tesisi, 2. Baskı, Erzurum.
- Çelik, U., Oehlenschläger, J., 2007. High contents of cadmium, lead, zinc and copper in popular fishery products sold in Turkish supermarkets. **Food Control**. 18 (3): 258-261.
- Dabeka R. W., McKenzie A. D., 1987. Lead, cadmium, and fluoride levels in market milk and infant formulas in Canada. **J. Assoc Anal Chem.** , 70:754–757.
- Dalman Ö., Demirak, A., Balcı, A., 2005. Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by atomic absorption spectrometry **Food Chemistry** 95 (2006) 157–162
- Duffus J. H., 1983. **Toxicología ambiental**. Omega. Barcelona.

- Erkan N., Özden Ö., 2006. Proximate composition and mineral contents in aqua cultured sea bass (*Dicentrarchus labrax*), sea bream (*Sparus aurata*) analyzed by ICP-MS, **Food Chemistry**, 102 (3): 721-725,
- Farnondes, C., Fontainhas-Fernandes, A., Peixoto, F., Salgada, M.A., 2007. Bioaccumulation of heavy metals in *Liza salines* from the Esmoriz-Paramos coastal lagoon, Portugal, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 66(2007), 426-431
- Goyer, A. R., 1986. Toxic effects of metals (Ed. J.Doull, L.J. Casarett,). In: **Toxicology Basic Science of Poisons**. McMillan Publishing company, New York, : 582-610
- Ikem A., and Egiebor N. O. 2005. Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (U.S.A.) **Journal of Food Composition and Analysis** 18,771-787
- Jelinek, C.F., 1985. Focus chemical contaminants in foods. **J.Assoc. Off. Anal. Chem.**, (68) : 1063-1068
- Julshamn, K., 2007. **National Institute of Nutrition and Seafood Research (NIFES) “Monitoring Seafood Safety in Norwegian Fisheries” Presentation.**
- Khansari, F.E., Ghazi-Khansari, M., Abdollahi, M., 2004. Heavy metals content of canned tuna fish, **Food Chemistry** 93 (2005) 293–296
- Kinsella, J.E., 1988. Fish and sea foods: Nutritional implications and quality issues. **Food Technology**, 146-149.
- Kinsella, J.E., 1988. Fish and sea foods: Nutritional implications and quality issues. **Food Technology**, 146-149.
- Kosalwat, P., Knight, A., 1987. Chronic toxicity of copper to a partial. life cycle of the midge, *Chironomus decorus*. **Arch Environ. Contam Toxicol** 16:283–290.
- Lall, S. P., 1995. Macro and Trace Elements in Fish and Shellfish. (Ed.A. Ruitter ) In: **Fish and Fishery Products.**, CAB International: 187-215
- Llobet, J.M., Falcoä, G., Casas, C., Teixidoä, A., Domingo, J. L. 2003. Concentrations of Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead in Common Foods and Estimated Daily Intake by Children, Adolescents, Adults, and Seniors of Catalonia, Spain, **J. Agric. Food Chem.** 51, 838-842
- Mahmood, S. N., Naeem, S., Khan, F. A., & Qadri, R. B. (1995). Heavy metals in 15 species of Pakistani commercial fish. **Tropical Science**, 35(4), 389–394.
- Mankan, E., 2004. **Gıda Sanayiinde Teneke Ambalajın Kullanımı.** İstanbul Teknik Üniversitesi Gıda Müh. Bölümü Bitirme Ödevi
- Metin, M ve Saldamlı, İ.(1977) Gıdalarda bulunan yabancı maddeler. **Gıda Dergisi**, 2,(1):36
- Mora S., Scott W. F., Wyse E., Azemard, S., 2004. Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Gulf and Gulf of Oman, **Marine Pollution Bulletin** 49 (2004) 410-424
- Nabrzyski, M., 2002. Mineral Components (Ed. Z. E. Sikorski) **Chemical and Functional Properties of Food Components**. CRC Press: 51-80.
- Oehlenschläger, J. (2002). Identifying heavy metals in fish. In H. A. Bremmer (Ed.), In: **Safety and quality issues in fish processing** (pp. 95–113). Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.

- Özsoy, M. M. 2004. **İki Farklı Balık Türünde Civa, Kurşun, Kadmiyum ve Bakır Kalıntılarının ICP-Hidrür Tekniği ile Saptanması**, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı Doktora Tezi
- Pamukçu T., 1984. Ankara piyasasında tüketime arz edilen sucuk, salam ve pastırmalarda bulunan nitrit, nitrozaminlerin miktarı ve mutajenik etkileri üzerinde araştırmalar. AÜ Vet Fak Besin Hij. ve Tek. A.D., Doktora Tezi.
- Ranau, R., Oehlenschläger, J., Steinhart H., 2001. Aluminium content in edible parts of seafood, **European Food Research and Technology**, 212 :431–438
- Saldamli I. 1998. **Gıda Kimyası**. 527s, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Shang-gui, D., Zhi-ying, P., Fang, C., Ping, Y., and Tie, W. 2004. Amino acid composition and anti-anamia action of hydrolzed offal protein from Harengula Zunasi Bleeker. **Food Chemistry**, 87(1), 97–102.
- Sharma R. P., Street J. C., Shupe J. L., 1982. Translocation Of Lead And Cadmium From Feed To Edible Tissues of Swine, **Journal of Food Safety** 4 (3): 151–163.
- Skinner,C., Turoczy, N. J., Jones, P. L., Barnett, D., Hodges, R., 2004. Heavy metal concentrations in wild and cultured Blacklip Abalone (*Haliotis rubra* Leach) from southern Australian waters, **Food Chemistry** 85 (2004) 351-356
- Smart G. A., Warrington M. & Evans W. H., 1981. The contribution of lead in water to dietary lead intakes. **Journal of the Science Food and Agriculture**, 32, (2):129–133
- Somers E., 1974.The toxic potential of trace metals in foods. **A review. Journal of Food Science** 39: 215-217
- Storelli, M.M., Barone G., Garofalo R., Marcotrigiano G. O., 2006. Metals and organochlorine compounds in eel (*Anguilla anguilla*) from the Lesina lagoon, Adriatic Sea (Italy), **Food Chemistry**, 100 (4):1337-1341
- Tarley, C.R.T., Coltro, W.K.T., Matsushita, M., de Souza, N.E., 2001. Characteristic levels of some heavy metals from brazilian canned sardines (*Sardinella brasiliensis*). **Journal of Food Composition and Analysis** 14: 611–617
- Turhan, S., Ustun N. S., Altunkaynak T. B.,2004. Effect of cooking methods on total and heme iron contents of anchovy (*Engraulis encrasicolus*), **Food Chemistry** 88: 169–172
- Tuzen M, Soylak M., 2007, Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey, **Food Chemistry** 101: 1378-1382
- Türel İ., Aksoy A, Sağun E., Dağoğlu G. 1998. Taze ve salamura olarak tüketime sunulan İnci Kefali (*Chalcalburnus tarichi*, Pallas 1811) örneklerinde nitrat ve nitrit düzeyleri. **YYÜ Vet Fak Dergisi** 9(1-2): 69-72.
- Uluözlü, O. D., Tüzen, M., Mendil, D., Soylak, M., 2007, Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean Seas, Turkey. **Food Chemistry** Volume 104, (2): 835-840
- Üçüncü M., 2000. **Gıdaların Ambalajlanması**, Ege Üniversitesi Basımevi, 167-217
- Voegborlo, R. B., EL-Methnani A.M., Abedin R.B. 1999. Mercury, Cadmium And Lead Content Of Canned Tuna Fish. **Food Chemistry**, 67,4,5, 341-345
- Ysart, G.; Miller, P.; Croasdale, M.; Crews, H.; Robb, P.; Baxter,M.; de l'Argy, C.; Harrison, N.(2000) 1997 UK total diet study dietary exposures to aluminium,

- arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, tin and zinc. **Food Addit. Contam.**, 17, 775-786.
- Yücel A, Çağış N., 1987. Et teknolojisinde nitrat ve nitritin rolü ve halk sağlığı yönünden önemi. **Et ve Balık Endüstrisi Dergisi** 7(40): 27-34.
- Zapatero M.D, Garcia de Jalon A, Pascual, F., Calvo M.L, Escanero, J., Marro, A., 1995. **Biological Trace Element Research**, 47,235-240
- Zenitani H., Kono N ve Arai N., 2003. Preliminary report on PIXE analysis for trace elements of *Engraulis japonicus* otoliths. **Fisheries Science** 2003; 69: 210–212

## TEŞEKKÜR

Tez alısmamın her asamasında büyük bir titizlik, sabır ve özveriyle bana destek olan, yol gösteren ve iyi bir bilimsel çalışma ortamı sağlayan danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Abdullah ÖKSÜZ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.çalışmalarım sırasında değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen hocalarım Sayın Doç. Dr. M. Fatih CAN' a, Sayın Doç. Dr. Suat ŐAHİNLER'e ve Dr. Özkan GÖRGÜLÜ'ye teşekkürlerimi sunarım. Numunelerin ICP cihazında okunmasında yardımcı olan M.K.Ü. Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğü personeline ve özellikle Mühendis Mehmet BAYRAKIOğLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin yazımı aşamasında bilgilerini esirgemeyen mesai arkadaşlarım Sayın Uzman Biyolog Haydar FERİSOY'a ve Ziraat Mühendisi Sayın Nuri ÇELİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1982 yılında Kırşehir’de doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi başarıyla tamamladıktan sonra, 1999 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi’nde eğitimime başladım. Yüksek öğrenimimi 2003 yılında başarıyla tamamladım. 2004 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitime başladım. 2005 yılından bu yana Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü’nde Su Ürünleri Mühendisi olarak görev yapmaktayım.