T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI KONSERVE GIDALARDA BİSFENOL A (BPA), BİSFENOL A DİGLİSİDİL ETER (BADGE) VE TÜREVLERİNİN BELİRLENMESİ

Orhan TURAN
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **29/05/2015**

Tez Danışmanı:
Yrd. Doç. Dr. Murat ZORBA

ÇANAKKALE

Orhan TURAN tarafından Yrd.Doç.Dr. Murat ZORBA yönetiminde hazırlanan ve **29.05.2015** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan **"Farklı Konserve Gıdalarda Bisfenol A (BPA), Bisfenol A Diglisidil Eter (BADGE) Ve Türevlerinin Belirlenmesi"** başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Yrd. Doç. Dr. Murat ZORBA ……
Başkan

Prof. Dr. Mehmet MENDEŞ ……
Üye

Prof. Dr. Gülden OVA ……
Üye

Sıra No:……

Bu tez çalışması, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığının Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü tarafından TAGEM/HSGYAD/14/05/P01/58 nolu "Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Farklı Gıdalarda Bisfenol A (BPA), Bisfenol A Diglisidil Eter (BADGE) ve Türevlerinin Belirlenmesi" isimli projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak gösterek belirttiğimi beyan ederim.

Orhan TURAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince destek ve yardımlarından dolayı danışmanım Yrd. Doç. Dr. Murat ZORBA'ya,

Çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen Çanakkale Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürü İlyas YILMAZ'a ve Müdür Yardımcısı Mustafa UÇAR'a,

TAGEM tarafından desteklenen projemizde yardımcı analist olarak görev alan Biyolog Ali ÇUKURLU'ya,

Çalışmalarımda destek ve yardımlarıyla yanımda olan Çanakkale Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğünden, Kalite Yönetim Birimi sorumlusu Sinan KOÇ'a, Mikotoksin Laboratuvarı Birimi sorumlusu Veteriner Hekim Cihan MUTLU ve personeline, Katkı ve Mineral Analiz laboratuvarı Birimi sorumlusu Kimyager Arıkan KOCABAŞ ve personeline, Kimyasal Analiz Laboravarı Birimi sorumlusu Kimya Mühendisi Hakan ERKAYACAN ve personeline, Fiziksel Analiz Laboratuvar Birim Sorumlusu Memet DİLER ve personeline, Mikrobiyoloji Laboratuvarı Birimi sorumlusu Ziraat Yüksek Mühendisi Volkan IŞIK ve personeline, Kalıntı Laboratuvarı Birimi sorumlusu Ziraat Yüksek Mühendisi Erhan AKBAĞ ve personeline, Veteriner Hekim Murat BAYRAK'a,

İstatiksel analizlerin yürütülmesinde desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Mehmet MENDEŞ'e,

Çalışmalarım boyunca sabırla destek veren eşim Leyla ERDEM TURAN ve kızım Gülin İzgi TURAN'a ve emeği geçen herkese,

Yardım ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Orhan TURAN

Çanakkale, Mayıs 2015

SİMGELER ve KISALTMALAR

ANSES	Fransa Gıda, Çevre, İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı
BPA	Bisfenol A
BADGE	Bisfenol A Digilisidil Eter
BFDGE	Bisfenol F Digilisidil Eter
BADGE.H_2O	Bisfenol A Digilisidil Eter Hidroksi
BADGE.2H_2O	Bisfenol A Digilisidil Eter Dihidroksi
BADGE.HCl.H_2O	Bisfenol A Digilisidil Eter Hidroksi Hidroklorür
BADGE.HCl	Bisfenol A Digilisidil Eter Hidroklorür
BADGE.2HCl	Bisfenol A Digilisidil Eter Dihidroklorür
CAS	Kimyasal özetler servisi
CRM	Sertifikalı referans materyal
CV	Varyasyon katsayısı
d	Dakika
dm^2	Desimetrekare
EC	Avrupa Komisyonu
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FLD	Floresan dedektör
g	Gram
HCl	Hidroklorik asit
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografi
HNO_3	Nitrik asit
IUPAC	Temel ve Uygulamalı Kimya Uluslararası Birliği
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
IATP	Tarım ve Ticaret Politikaları Enstitüsü
ISO	Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu
Kg	Kilogram
l	Litre
LC	Likit kromatografi
LOD	Tespit sınırı
LOQ	Tayin sınırı
<LOQ	Tayin sınırı altında

Log Koa	Organik karbon–hava dağılım katsayısı
*Log K*aw	Hava–su dağılım katsayısı
*Log K*ow	Oktanol–su dağılım katsayısı
NaOH	Sodyum hidroksit
m	Kütle
M	Molar
MDS	Çok boyutlu ölçeklendirme tekniği (Multidimensional scaling)
mg	Miligram
µg	Mikrogram
MgSO4	Magnezyum sülfat
µl	Mikrolitre
ml	Mililitre
ML	Maksimum limit
MTBE	Metil tert-bütil eter
MS	Kütle spektrometresi
N	Normalite
$Na_2HPO_4.7H_2O$	Di-sodyum hidrojen fosfat heptahidrat
NaCl	Sodyum klorid
NaOAc	Sodyum asetat
ng	Nanogram
nm	Nanometre
nM	Nano molar
NOGE	Novalak glisidil eter
o	orto
p	para
p´	para´
PC	Polikarbonatlar
pH	Bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimi
$pK_{a:}$	Asit ayrılma katsayısı
pM	Piko molar
ppb	Milyarda bir
PVC	Polivinil klorür
r	Kolerasyon katsayısı
RPLC	Terz faz kromatografisi

rpm	Dakikadaki devir sayısı
RSD	Relatif standart sapma
RSDr	Tekrarlanabilirlik relatif standart sapması
RSDR	Tekrarüretilebilirlik relatif standart sapması
SCF	Gıda Bilimsel Komitesi
SD	Standart sapma
SPE	Katı faz ekstraksiyon kartuş
TDI	Günlük tolere edilebilir alım miktarı
TE	Tespit edilemedi
TGK	Türk Gıda Kodeksi
TS	Türk Standartları
UV	Ultraviyole
v	Hacim
va	Vücut ağırlığı
WHO	Dünya Sağlık Organizasyonu
$\bar{x}$	Ortalama
π	pi
ºC	Santigrat
%	Yüzde

ÖZET

FARKLI KONSERVE GIDALARDA BİSFENOL A (BPA), BİSFENOL A DİGLİSİDİL ETER (BADGE) VE TÜREVLERİNİN BELİRLENMESİ

Orhan TURAN
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat ZORBA
29/05/2015, 138

Bu çalışmada farklı konserve gıdalarda BPA, BADGE ve türevlerinin miktarının eş zamanlı belirlenmesine olanak sağlayan bir metot geliştirilmiş ve bu metodun kapsamlı tek laboratuvar validasyonu yapılmıştır. Valide edilen metot ile 111 adet gıda örneğinde BPA, BADGE ve türevlerinin analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda; örneklerin 86 adedinde BPA (en yüksek değer 0.393 mg/kg ile siyah zeytinde), 17 adedinde BADGE (en yüksek değer 0.062 mg/kg ile ton balığında), 91 adedinde BADGE.2H_2O (en yüksek değer 1.182 mg/kg ile ton balığında), 77 adedinde BADGE.HCl.H_2O (en yüksek değer 0.147 mg/kg ile uskumru balığında), sadece bir biber dolma örneğinde 0.028 mg/kg seviyesinde BADGE.H_2O, 48 adedinde BADGE.2HCl (en yüksek değer 0.118 mg/kg ile yaprak sarmada), 6 adedinde BADGE.HCl (en yüksek değer 0.161 mg/kg ile nohutta) tespit edilmiştir. Ayrıca bu örneklerin pH, asitlik, tuz ve toplam yağ analizleri yapılarak bu sonuçlar ile analitlerin sonuçları arasındaki ilişki istatistiksel yöntemlerle incelenmiştir. Bu istatistiksel incelemeler sonucunda, kontrol altında olmayan bir çok değişkenden dolayı istatistiksel açıdan güvenilir sonuçlara ulaşılamamıştır. Yine, örneklerde tespit edilen BADGE değerlerinin doğrulanması amacıyla BADGE'nin degredasyonu simule edilmiştir. BADGE'nin degredasyon simülasyonu, analiz edilen numuneleri temsil etmek üzere; %1 NaCl (pH:4), %1 NaCl (pH:6), %5 NaCl (pH:4), %5 NaCl (pH:6) ve zeytinyağı simulantları kullanılarak, 25ºC ve 120ºC olmak üzere iki farklı grupta yürütülerek gerçekleştirilmiştir.

Anahtar sözcükler : BADGE, BADGE Türevleri, BADGE Degredasyonu, Bisfenol A, Bisfenol A Digilisidil Eter, BPA, Konserve, Migrasyon.

ABSTRACT

DETERMINATION OF BISPHENOL A (BPA), BISPHENOL A DIGLYCIDYL ETHER (BADGE) AND ITS DERIVATES IN DIFFERENT CANNED FOODS

Orhan TURAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chair for Food Engineering Division, Thesis of Master of Science

Advisor: Yrd. Doç. Dr. Murat ZORBA

29/05/2015, 138

In this study, a method to analyze BPA, BADGE and its derivatives in different canned foods on the same time, has been developed and comprehensively internally validated. 111 food samples were analyzed for BPA, BADGE and its derivatives by using this validated method. BPA was found in 86 samples (with the highest value of 0.393 mg/kg in black olive), BADGE was found in 17 samples (with the highest value of 0.062 mg/kg in canned tuna fish), BADGE.H_2O was found in 91 samples (with the highest value of 1.182 mg/kg in canned tuna fish), BADGE.HCl.H_2O was found in 77 samples (with the highest value of 0.147 mg/kg in mackerel), BADGE.H_2O was detected in one stuffed green pepper sample (0.028 mg/kg), BADGE.2HCl was found in 48 samples (with the highest value of 0.118 mg/kg in stuffed grape-leaves) , BADGE.HCl was found in 6 samples (with the highest value of 0.161 mg/kg in chickpea). In addition; pH, acidity, salinity and total fat analysis were also performed and the relation between the results of these analyses and the results of the analytes were statistically investigated. Reliable results could not be achieved because of some uncontrollable variables. And also in order to verify the values of BADGE determined in samples, BADGE degradation has been simulated. To represent the BADGE in analyzed samples, degradation simulation was performed in 1% NaCl (pH:4), 1% NaCl (pH:6), 5% NaCl (pH:4), 5% NaCl (pH:6) and olive oil simulants, through two different groups stored at the temperatures of 25^{o}C and 120^{o}C.

Keywords: BADGE, BADGE derivatives, Bisphenol A, Bisphenol A Diglisidil Ether, BPA, Canned Food, Degradation of BADGE, Migration.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
BÖLÜM 1 – GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 5
2.1. Polikarbonatlar ve Reçineler 5
2.1.1. Polikarbonatlar 5
2.1.2. Reçineler 6
2.2. BPA, BADGE ve Türevlerinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikler 6
2.2.1. BPA 6
2.2.2. BADGE ve türevleri 10
2.3. BPA, BADGE ve Türevlerinin Sağlık Üzerine Etkileri 13
2.4. Migrasyonu Etkileyen Faktörler 19
2.4.1. Polikarbonatlarda migrasyonu etkileyen faktörler 20
2.4.2. Epoksi reçinelerde migrasyonu etkileyen faktörler 23
2.5. Gıdalarda BPA, BADGE ve Türevlerinin Migrasyon Seviyeleri 25
2.6. Mevzuat Durumu 37
2.7. Metot Validasyonu 38
2.7.1. Uygulanabilirlik 40
2.7.2. Tespit ve tayin sınırı 40
2.7.3. Kalibrasyon, doğrusallık ve çalışma aralığı 41
2.7.4. Doğruluk 41
2.7.4.1. Gerçeklik 41
2.7.4.2. Kesinlik 42
2.7.5. Geri Kazanım 43
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM 46

3.1. Materyal 46
3.2. Analiz Yöntemi 52
3.2.1. BPA, BADGE ve türevlerinin belirlenmesi 52
3.2.2. Metot validasyonu 53
3.2.2.1. Uygulanabilirlik 54
3.2.2.2. Tespit ve tayin sınırı 54
3.2.2.3. Kalibrasyon, doğrusallık ve çalışma aralığı 55
3.2.2.4. Doğruluk 55
3.2.2.4.1. Gerçeklik 55
3.2.2.4.2. Kesinlik 55
3.2.2.5. Geri Kazanım 56
3.2.2.6. Shewhart kontrol kartları 57
3.2.3. Teneke kutularda gözenek kontrolü analizi 58
3.2.4. Fiziksel analizler 59
3.2.4.1. pH analizi 59
3.2.5. Kimayasal analizler 59
3.2.5.1. Toplam yağ analizleri 59
3.2.5.1.1. Balık konservesi 59
3.2.5.1.2. Hazır yemek konserveleri, teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçaları, beyaz peynir ve ile sebze ve baklagil konserveleri 61
3.2.5.2 Tuz analizleri 62
3.2.5.2.1. Balık konservesi 62
3.2.5.2.2. Hazır yemek konserveleri, teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçaları, beyaz peynir ve salamura zeytin ile sebze ve baklagil konserveleri 63
3.2.5.3. Asitlik miktarı analizleri 64
3.2.5.3.1. Balık konservesi, hazır yemek konserveleri, teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçaları ile sebze ve baklagil konservesi 64
3.2.5.3.2. Teneke ambalajda muhafaza edilen yağlar 66
3.2.5.3.3. Teneke ambalajda muhafaza edilen beyaz peynir ve salamura zeytin 67
3.2.6. İstatistiki analizler 67

3.2.7. BADGE degredayonunun simulasyonu 68
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 70
4.1. Araştırma Bulguları 70
4.1.1. Validasyon çalışmaları sonuçları 70
4.1.1.1. Uygulanabilirlik 70
4.1.1.2. Tespit ve tayin sınırı çalışması sonuçları 70
4.1.1.3. Kalibrasyon, doğrusallık ve çalışma aralığı çalışması sonuçları 71
4.1.1.4. Doğruluk çalışmaları sonuçları 75
4.1.1.4.1. Gerçeklik çalışmaları sonuçları 75
4.1.1.4.2. Kesinlik çalışmaları sonuçları 75
4.1.1.5. Geri kazanım çalışması sonuçları 79
4.1.2. BPA, BADGE ve türevlerinin belirlenmesi analizi sonuçları 84
4.1.3. Fiziksel ve kimyasal analizlerin sonuçları 96
4.1.4. İstatistiki analizler 100
4.1.5. BADGE degredasyonunun simulasyonu 102
4.2. Tartışma 112
4.2.1. Metot 112
4.2.2. BPA, BADGE ve türevleri 121
4.2.3. İstatistiksel analizler 127
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER 129
KAYNAKLAR 133
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Polikarbonat reçine sentezi 5
Şekil 2.2. BPA Sentezi 7
Şekil 2.3. 4,4_-dihydroxy-2,2-diphenylpropane 7
Şekil 2.4. BPA'nın 3D Yapısı 7
Şekil 2.5. BADGE 11
Şekil 2.6. BADGE ve reaksiyon ürünleri oluşumu 13
Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan cihazlar 46
Şekil 3.2. Analiz edilen numuneler 47
Şekil 3.3. Analit standartları 51
Şekil 3.4. Shewhart kontrol kartı örneği 57
Şekil 3.5. BADGE.H_2O kalibrasyon kontrol kartı 58
Şekil 4.1. Balık konserveleri için MDS tekniği kullanılarak oluşturulan koordinasyon diyagramı 101
Şekil 4.2. Hazır yemek konserveleri için MDS tekniği kullanılarak oluşturulan koordinasyon diyagramı 101
Şekil 4.3. Teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytin için MDS tekniği kullanılarak oluşturulan koordinasyon diyagramı 102
Şekil 4.4. Sebze ve baklagil konserveleri için MDS tekniği kullanılarak oluşturulan koordinasyon diyagramı 102
Şekil 4.5. %1 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen) 103
Şekil 4.6. %1 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen) 105
Şekil 4.7. % 5 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen) 106
Şekil 4.8. % 5 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen) 107
Şekil 4.9. % 1 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen) 108

Şekil 4.10. % 1 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen) 109
Şekil 4.11. %5 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen) 110
Şekil 4.12. %5 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen) 111
Şekil 4.13. Sun ve arkadaşlarının (2006) metodunda verilen gradient akış profili ile yapılan analiz kromatogramı..... 113
Şekil 4.14. Final gradient akış profili ile elde edilen kromatogram..... 115
Şekil 4.15. SPE kartuş kullanılan ve SPE kartuş kullanılmayan 1 mg/kg analit takviye edilmiş zeytinyağı numunesinden elde edilen kromatogramlar.... 116
Şekil 4.16. Final Metot ile Florisil kartuş kullanımı denemesi kromatogramları a) Final metot b) Florisil kartuş kullanılan final metot 120

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. BPA'nın kimlik bilgileri 8
Çizelge 2.2. BPA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri 9
Çizelge 2.3. BADGE ve BADGE'nin türevleri ve bazı özellikleri 11
Çizelge 2.4. Farklı yaş gruplarında toplam diyetle maruz kalınan Bisfenol A için konservatif tahminler 16
Çizelge 2.5. Gıda ve gıda benzeri sıvılara konserve, plastik ve plastik yüzeylerden BPA migrasyonu ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar 19
Çizelge 2.6. Konserve gıdalarda BPA konsantrasyonu 26
Çizelge 2.7. Gıda sınıflarına göre konserve gıdalarda BPA konsantrasyonlarının özeti 27
Çizelge 2.8. Konserve gıdalarda BPA seviyesini raporlayan bazı çalışmalar 27
Çizelge 2.9. FAO/WHO Uzman Toplantısında maruziyet değerlendirmesinde kullanılan, yiyecek ve içeceklerin içerisinde BPA verileri 28
Çizelge 2.10. Analit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak beklenen geri kazanım değerleri 45
Çizelge 3.1. Analize edilen numuneler 47
Çizelge 3.2. Her ürün grubunun geri kazanım değerlerinin belirlenmesinde seçilen matris 56
Çizelge 4.1. Belirlenen LOD ve LOQ değerleri 70
Çizelge 4.2. BADGE.2H_2O kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları 71
Çizelge 4.3. BPA kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları 72
Çizelge 4.4. BADGE.HCl.H_2O kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları 72
Çizelge 4.5. BADGE.H_2O kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları 73
Çizelge 4.6. BADGE.2HCl kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları 73
Çizelge 4.7. BADGE.HCl kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları 74
Çizelge 4.8. BADGE kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları 74
Çizelge 4.9. Analiz metodu için tespit edilen çalışma aralığı 75
Çizelge 4.10. Horwitz denkleminden türetilen kritik % RSD değerleri 76
Çizelge 4.11. BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.H_2O tekrarlanabilirlik çalışması sonuçları 77
Çizelge 4.12. BADGE.2HCl, BADGE.HCl ve BADGE tekrarlanabilirlik çalışması sonuçları 77

Çizelge 4.13. BADGE.2H_2O, BPA. BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.H_2O laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik çalışması sonuçları 78
Çizelge 4.14. BADGE.2HCl, BADGE.HCl ve BADGE laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik çalışması sonuçları 78
Çizelge 4.15. Teneke ambalajda muhafaza edilen yağ numunelerinde BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.H_2O için % geri kazanım değerleri 80
Çizelge 4.16. Teneke ambalajda muhafaza edilen yağ numunelerinde BADGE.2HCl, BADGE.HCl ve BADGE için % geri kazanım değerleri 81
Çizelge 4.17. Balık konservesi numunelerinde % geri kazanım değerleri 82
Çizelge 4.18. Hazır yemek numunelerinde % geri kazanım değerleri 82
Çizelge 4.19. Teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytin numunelerinde % geri kazanım değerleri 83
Çizelge 4.20. Sebze ve baklagil konservesi numunelerinde % geri kazanım değerleri 83
Çizelge 4.21. Teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçası numunelerinde % geri kazanım değerleri 84
Çizelge 4.22. BPA, BADGE ve türevlerinin düzeltme faktörü uygulanmamış analiz sonuçları 84
Çizelge 4.23. BPA, BADGE ve türevlerinin düzeltme faktörü uygulanmış analiz sonuçları 88
Çizelge 4.24. BPA, BADGE ve türevlerinin analiz sonuçlarının özet verileri 91
Çizelge 4.25. Laklı yüzey alanı ve 1 dm^2 yüzey alanına denk gelen migrasyon miktarı 93
Çizelge 4.26. Fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları 96
Çizelge 4.27. %1 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen) 103
Çizelge 4.28. %1 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen) 104
Çizelge 4.29. %5 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen) 105
Çizelge 4.30. %5 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen) 106

Çizelge 4.31. Zeytinyağı simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen) 107
Çizelge 4.32. %1 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen) 108
Çizelge 4.33. %1 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen) 109
Çizelge 4.34. %5 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen) 110
Çizelge 4.35. %5 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen) 111
Çizelge 4.36. Metot denemelerinin geri kazanım değerleri 118
Çizelge 4.37. Final metot ile SepPak florisil kartuş kullanılması ile elde edilen geri kazanım değerleri 119

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Polikarbonatlar ile epoksi, doymamış polyester ve polisülfon reçinelerin üretiminde kullanılan ana maddelerden biri olan Bisfenol A (BPA) 1905 yılında sentezlenmiştir. Bisfenol A Digilisidil Eter (BADGE), epiklorohidrin ve BPA'nın reaksiyonu ile sentezlenmektedir. BADGE ve BFDGE, BPA'nın endüstriyel açıdan önemi olan iki türevidir (Rykowska ve Wasiak, 2006). BADGE gıda ürünleri ambalajlarının iç kaplaması olarak kullanılan epoksi reçinelerin üretiminde ana madde olarak kullanılmaktadır. (Danzl ve ark., 2009).

Epoksi reçine ve PVC organosol reçinelerin gıdalar ile teması halinde gıdalara geçebilecek kalıntı BADGE ve BFDGE monomerler bulunabilmektedir. BADGE ve BFDGE monomerlerinin, sulu ve asidik gıdalar ile teması sonucunda da, Bisfenol A (2,3-dihydroxypropyl) glycidyl ether (BADGE.H_2O), Bisfenol A bis (2,3-dihydroxypropyl) ether (BADGE.$2H_2O$), BADGE.HCl.H_2O, Bisfenol F bis (2,3-dihydroxypropyl) glycidyl ether (BFDGE.H_2O), Bisfenol F bis (2,3-dihydroxypropyl) ether (BFDGE.$2H_2O$) ve BFDGE.HCl.H_2O gibi mono- ve dihidrolize ürünler oluşabilmektedir. Organosol reçinelerde hidroklorik asidi temizlemek için BADGE ve BFDGE kullanılması sonucunda BADGE.HCl, BADGE.2HCl, BFDGE.HCl ve BFDGE.2HCl gibi birçok türev bileşik oluşabilmektedir. Oluşan bu ürünler lipofilik özellikleri nedeniyle yağ içeren gıda maddelerine kaplama üzerinden göç etme eğilimindedirler. Bu bileşikler kararsızlıklarından dolayı kolay hidrolize olabilmektedirler. Hidrokloronizasyon ürünleri hafif asidik koşullar altında sodyum klorür varlığında da meydana gelebilmektedir (Petersen ve ark., 2003; Leepipatpiboon ve ark., 2005; Gallart-Ayala ve ark., 2011; Cabado ve ark., 2008).

Ortamda doğal olarak oluştuğu yönünde veri bulunmayan BPA, 2006 yılı verilerine göre 4 milyar kg'a varan küresel üretime sahiptir (Environment & Health Canada, 2008). BPA'nın 2008 yılı global üretim kapasitesi 5.2 milyon tondur (Dow Chemical, 2012). BPA'nın Amerika Birleşik Devletleri'ndeki, üretim miktarları 1990 yılında 0.521 milyar kg'dan 1995 yılında 0.736 milyar kg'a yükselmiştir. 2007 yılında A.B.D.'nin tahmini üretimi 1 milyar kg'a ulaşmıştır (Environment & Health Canada, 2008).

Tsai (2006)'ye göre; Dünyada üretilen BPA'nın %70'i polikarbonat plastiklerin, %25'i epoksi reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır (Er ve Sarımehmetoğlu, 2011). Ayrıca, BPA geri dönüşümlü ve termal kâğıtlarda bulunmakta (Bailey ve Hoekstra, 2010) ve yapıştırıcılar, plastikler ve mürekkeplerde antioksidan olarak da kullanılmaktadır (Rykowska ve Wasiak, 2006). Yine, BPA reçine esaslı diş dolgu macunlarında ve bağlama ajanlarında kullanılmaktadır (Kang ve ark., 2006).

Gıdalar içerisine gıda paketleme kimyasallarının migrasyonunun çalışılmasının amacı maruz kalınan toksik bileşiklerin sağlık üzerine olumsuz etkilerinin olmasıdır. Wetherill ve ark. (2007)'na göre; BPA'nın primer endokrin bozukluğu yanında, endojen östrojenlerin aktivitesinde değişiklikler, tiroit hormon fonksiyonunda bozukluklar, merkezi sinir sistemi fonksiyonunda farklılıklar, bağışıklık sisteminin baskılanması ve ayrıca androjen sistem üzerine etkileri olabildiği, ayrıca BPA'nın düşük dozlarda alınması sonucunda farklı dokularda çok çeşitli biyolojik etkiler meydana getirdiği ve lipofilik özellikte olmasından dolayı insanda yağlı bölgelerde birikebildiği belirtilmektedir (Er ve Sarımehmetoğlu, 2011).

BPA'nın 1 ng/l altındaki konsantrasyonlarda dahi östrojenik etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Hormonların aktivitesini, sentez ve eliminasyonunu düzenleyen geri bildirim eksikliğinden dolayı BPA'ya maruz kalmanın etkilerinin, özellikle fetüs, bebek ve küçük çocuklar için daha zararlı olabilme ihtimalinin olduğu ifade edilmektedir (Rykowska ve Wasiak, 2006).

Yüksek reaktivite ve epoksi gruplarının alkil edici özellikleri nedeniyle BADGE'nin mutajenik aktivitesi özel bir endişe kaynağı olarak görülmekte ve *In Vitro* genotoksisite çalışmaları, BADGE'nin birçok test sistemlerinde mutajenik olduğunu göstermektedir. BADGE'nin mutajenik kanserojen (IARC, 1989) olarak bilinen bir madde olan glisidaldehit oluşturan bir metabolizmasının olma olasılığından bahsedilmektedir (Hammarling ve ark., 2000). Ayrıca, BADGE, DNA değişimini (mutasyon) tetikleyici bir bileşik olarak sınıflandırılmıştır (Rykowska ve Wasiak, 2006). Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından BADGE'nin insanlar için karsinojenitesi "sınıflandırılamaz" olarak belirlenmiştir (IARC, 1989).

BADGE·$2H_2O$, BADGE·H_2O, BFDGE·$2H_2O$ ve BFDGE·H_2O gibi hidrolize türevlerin mutajenik, genotoksik ve anti-androjenik etkilerinden kuşkulanıldığı bildirilmektedir (Gallart-Ayala ve ark., 2011). Ancak, BADGE ve hidrolize türevlerinin

toksik etkileri ile ilgili belirtilen verilere rağmen, AB Komisyon Tüzüğünde BADGE, BADGE.H_2O ve BADGE.$2H_2O$'nin in vivo karsinijonitesi ve genotoksisitesi hakkında bir endişeye gerek olmadığı sonucuna varıldığı ve bu bileşikler için günlük tolere edilebilir dozun (TDI), 0.15 mg/kg vücut ağırlığı olarak oluşturulabileceği bildirilmiştir (EC, 2005).

Toksisitesi üzerine çok az veri bulunan BADGE.HCl ve BADGE.2HCl bileşiklerinin migrasyon verileri, BADGE.H_2O ve BADGE.$2H_2O$'dan daha büyük bir problem oluşturabileceklerini göstermektedir (Hammarling ve ark. 2000). BADGE·2HCl'nin toksisitesi üzerinde yapılan bir çalışmada, bu bileşiğin kimyasal yapısındaki halojen atomu varlığı nedeniyle, östrojenik aktiviteye sahip olma olasılığı olduğuna işaret edilmektedir (Gallart-Ayala ve ark., 2011). Yine, Avrupa Birliği Gıda Bilimsel Komitesince, klorohidroksi türevleri, genotoksik monokloropropandiol ve diğer kloropanoller ile yapısal benzerlikleri nedeniyle 1996 yılında potansiyel toksik olarak kabul edilmiştir (Leepipatpiboon ve ark., 2005). Ancak, Gıda Bilimsel Komitesi panelinde BADGE ve klorohidrinlerinin (BADGE.2HCl, BADGE.HCl ve BADGE.H2O.HCl) in-vivo kanserojenitesi ve genotoksititesi hakkında endişeye gerek olmadığı sonucuna varılmıştır (EFSA, 2004).

Söz konusu maddelerin migrasyon seviyeleri ile ilgili dünya literatüründe yayınlanmış olan kaynaklar incelendiğinde; aynı ürünler için çeşitli ülkelerde birbirinden oldukça farklı sonuçlara ulaşılması ve Ülkemizde gerçekleştirilen çalışmalarda balık konservelerine ağırlık verilmesi ve bunlarda BPA ve BADGE'nin migrasyon seviyelerinin yüksek olduğu örneklere rastlanılması BPA, BADGE ve türevlerinin farklı konserve gıdalardaki migrasyon seviyeleri konusunu düşündürmektedir. Literatürde verilen çalışmalarda; BPA, BADGE ve türevleri için çok farklı esktraksiyon yöntemleri olduğu gibi bu analizlerde farklı enstrumental cihazların kullanımı söz konusudur. Bu maddelerin direkt gıda matrislerinde analizinin yapılabilmesine yönelik uluslararası kabul görmüş bir metot bulunmamaktadır. Ülkemizde bazı kamu laboratuvarlarında ambalaj materyallerinde, ilgili tebliğler kapsamında gıda benzerleri ile çeşitli modellemeler kullanılarak, yalnızca BPA migrasyonu analizi gerçekleştirilmektedir. Ancak Ülkemiz mevzuatlarında yasal sınırlama olmasına rağmen, BPA, BADGE ve türevlerinin konserve gıdalardaki seviyelerinin belirlenmesi noktasında, konserve gıda içeriklerinde resmi analizler gerçekleştirilmemektedir.

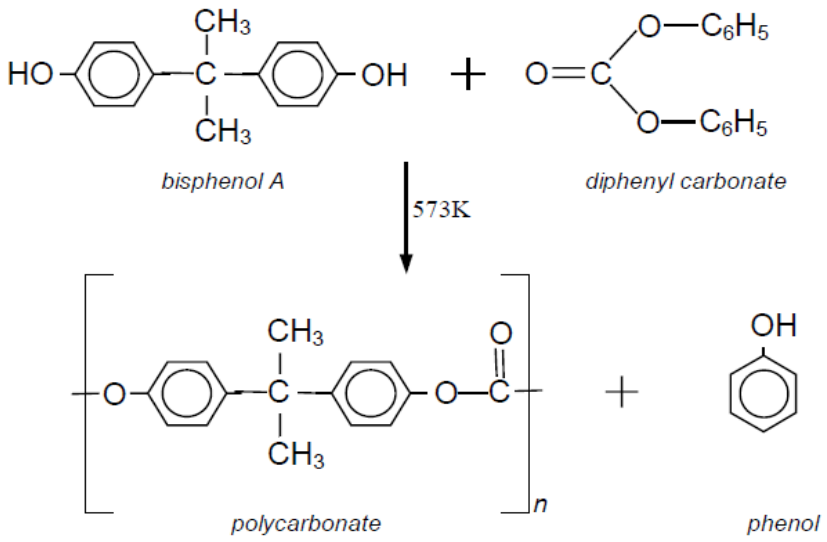
Yapılan bu çalışmada, BPA, BADGE ve türevlerinin sağlık açısından taşıdıkları riskler ve belirsizlikler ve ayrıca Ülkemizde BPA, BADGE ve türevleri için yeterli çalışmanın olmaması göz önüne alınarak, marketlerde satışa sunulan değişik marka ve içerikteki konserve gıdalarda BPA, BADGE ve türevlerinin, migrasyon seviyelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Sun ve arkadaşlarının (2006) geliştirmiş olduğu analiz yöntemi ile örneklerin analizlerinin gerçekleştirilmesi planlanmış ancak bu metot ile çalışıldığında gıda matrislerinde oldukça düşük geri kazanım problemi ile karşılaşılması nedeniyle metotta birçok modifikasyona gidilerek yeni bir ekstraksiyon yöntemi ortaya konulmuştur. Bu analiz yöntemi için kapsamlı tek laboratuar validasyonu çalışmaları yapılarak, yöntemin beyaz peynir dışındaki bir çok farklı gıda matrisinde uygulanabilirliği ispatlanmıştır. Yine bu çalışmada ambalaj materyalinde gözenek kontrolü ve örneklerde pH, asitlik, tuz ve yağ analizleri gerçekleştirilmiş ve bu analizlerin sonuçlarının BPA, BADGE ve türevlerinin migrasyonuna etkisi istatistiksel yöntemlerle incelenmiştir ancak kontrol altında olmayan bir çok değişkenden dolayı istatistiksel açıdan güvenilir sonuçlara ulaşılamamıştır. Çalışmada, BADGE için, dünya ve ülkemizdeki literatür çalışmalarından bazıları ile oldukça farklı sonuçların elde edilmesi nedeniyle BADGE'nin degredasyonu ile ilgili simulasyon çalışması yapılmıştır. Bu simülasyon ile ısıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış farklı pH ve tuz içeriklerine sahip simulantlarda BADGE'nin degredasyonu incelenmiştir.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Polikarbonatlar ve Reçineler

2.1.1. Polikarbonatlar

Polikarbonatlar (PC) yaygın olarak bebek biberonları, yemek kapları (tabak, kupa, bardak, sürahi) depozitolu su ve süt şişeleri, mikrodalga fırın kabı, saklama kapları ve doldurulabilir su kapları gibi eşyalarda kullanılan bir plastiktir (EFSA, 2006). Ayrıca su borularında, tıbbi cihazlarda, film ve cam uygulamaları için kullanıldığını literatür göstermektedir. Yine polikarbonat karışımlarının elektrik ve elektronik sektöründe (lamba armatürleri, güç fişleri, bilgisayar parçaları gibi) ve otomotiv sektöründe (koruyucu kasklar, tampon, farlar gibi) uygulamaları vardır (Environment & Health Canada, 2008). Polikarbonat reçine sentezi Şekil 2.1'de sunulmuştur.



Şekil 2.1. Polikarbonat reçine sentezi (Rykowska ve Wasiak, 2006)

Polikarbonat plastikler, pek çok asit ve yağa dirençli olmaları, yaklaşık -40°C ve +145°C arasındaki sıcaklıklara dirençli olmaları, yüksek camsılaştırma sıcaklığı (24-30°C), yüksek modüllü elastikiyeti, hafiflik, sertlikleri, toklukları ve şeffaflıklarından dolayı yüksek darbe mukavemetine sahip gıda paketlerinin ve su şişelerinin üretiminde, ev aletlerinde, otomotiv lenslerinde, optik disk imalatında kullanılmaktadır (Staples ve ark. 1998; Rykowska ve Wasiak, 2006).

2.1.2. Reçineler

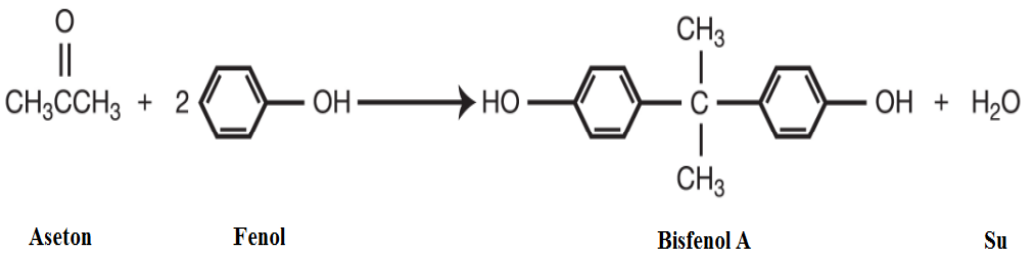
Teneke ambalajda muhafaza edilen gıdalar için kullanılan metal kutuların bir iç kaplama ile kaplanmasının, metal kutuların korozyonunu ve çözünmüş metal iyonları ile gıdaların kirlenmesini önlemek için uygulanan en yaygın yol olduğu ifade edilmekte ve iç kaplamalarda genel olarak epoksi reçine laklar ve polivinilklorür (PVC) organosol reçine laklar kullanılmaktadır (Poustka ve ark., 2007; Hammarling ve ark. 2000; Leepipatpiboon ve ark., 2005; Petersen ve ark., 2003). Garcia (2004); epoksi reçinelerin; deniz ürünleri, sebzeler, bira, alkolsüz içecekler, süt tozu gibi gıda ve içeceklerin ambalajlanmasında kullanılan metal kutuların iç yüzeyinin kaplanmasında, şarap ve su gibi sıvıların bulunduğu depolama kapları ile değişik tiplerdeki gıda taşıma kaplarının yapılmasında kullanıldığını bildirmektedir (Er ve Sarımehmetoğlu, 2011). Bugün yaygın olarak kullanılan epoksi reçinelerin, genellikle Bisfenol A Diglisidil Eter (BADGE) veya Bisfenol F Diglisidil Eter (BFDGE)'in polimerizasyon ürünleri olduğu belirtilmektedir (Theobald ve ark., 2000; Gallart-Ayala ve ark., 2011).

Metal kutuların iç yüzeyi için bir diğer popüler kaplama olan PVC organosol reçineler ise epoksi laklara göre daha esnek olması nedeniyle sık sık kolay açılır kapaklarda ve teneke kutularda kullanılmaktadır (Hammarling ve ark., 2000; Leepipatpiboon ve ark., 2005). BPA türevlerinin PVC için katkı maddesi olarak kullanımı sınırlıdır (Rykowska ve Wasiak, 2006). Ayrıca, organosoller ile kaplama işleminde 200°C'de gerçekleştirilen kurutma işlemi sırasında oluşmuş olan fazla hidroklorik asit tarafından, polimerlerin termal oksidasyona uğramasını önlemek amacıyla BADGE ve BFDGE'nin katkı maddesi olarak kullanıldığı ifade edilmektedir (Uematsu ve ark., 2001; Leepipatpiboon ve ark., 2005; Poustka ve ark., 2007).

2.2. BPA, BADGE ve Türevlerinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikler

2.2.1. BPA

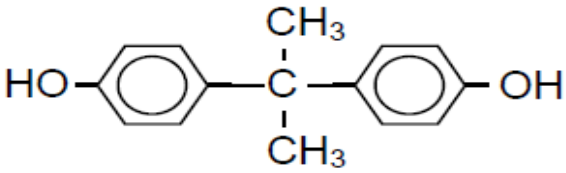
Polikarbonatlar ile epoksi, doymamış polyester ve polisülfon reçinelerin üretiminde kullanılan ana maddelerden biri olan Bisfenol A (BPA) 1905 yılında sentezlenmiştir (Danzl ve ark., 2009). BPA, hafif sıcaklık ve basınç koşulları altında, sürekli ve kapalı bir prosesle bir asit katalizör kullanılarak fenol ve asetonun reaksiyonu (Şekil 2.2) ile üretilmektedir (Dow Chemical, 2012).



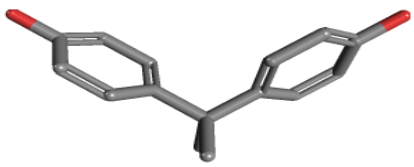
Şekil 2.2. BPA sentezi (Dow Chemical, 2012)

BPA farklı izomerlere sahiptir. Şekil 2.2'de gösterilen para, para´ (p,p´) isomer ticari olarak arzu edilen üründür. Reaksiyon sonucunda aynı zamanda düşük seviyelerde orto, para´-BPA (o,p´-BPA) izomeride oluşmaktadır. o,p´-BPA safsızlığı, yeniden kristalizasyon ile uzaklaştırılmaktadır (Dow Chemical, 2012).

Bisfenol A'nın [IUPAC] Temel ve Uygulamalı Kimya Uluslararası Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry) ortak isimlendirmesi (4,4_-dihydroxy-2,2-diphenylpropane)'dır. BPA'nın kimyasal yapısı Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'de sunulmuştur. BPA'nın kimlik bilgileri Çizelge 2.1'de (Cao, 2010), fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.2'de sunulmuştur (Environment & Health Canada, 2008; Cao, 2010).



Şekil 2.3. 4,4_-dihydroxy-2,2-diphenylpropane (Cao, 2010)



Şekil 2.4. BPA'nın 3D yapısı (Alabi ve ark., 2014)

Çizelge 2.1. BPA'nın kimlik bilgileri (Environment & Health Canada, 2008; Cao, 2010)

Özellik	Değer
Diğer İsimleri	*Bisphenol A, Diphenylolpropane, BPA*
Kimyasal Kurumlar Servisi Sicil Numarası (CAS RN)	80-05-7
Envanter İsimleri *	*Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis- (TSCA, PICCS, ASIA-PAC)* *4,4'-isopropylidenediphenol (EINECS, PICCS)* *2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl) propane (ENCS)* *Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis- (AICS, PICCS)* *4,4'-(1-Methylethylidene)bisphenol (ECL)* *4,4'-Bisphenol A (ECL)* *Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis- (SWISS)* *Bisphenol A (SWISS, PICCS)* *p,p'-isopropylidene diphenol (PICCS)* *Diphenol methylethylidene (PICCS)* *bis[phenol], 4,4'-(1-methylethylidene)- (PICCS)* *Bisphenol-a (PICCS)* *Bisphenol, 4,4'-(1-methylethylidene)- (PICCS)* *4,4-isopropylidene diphenyl (PICCS)* *4,4'-dihydroxyphenyl-2,2-propane (PICCS)* *2,2-di(4-hydroxyphenyl)propane (PICCS)* *2,2-di(4-hydroxyphenyl) propane (PICCS)* *2,2-bis-(4-hydroxy-phenyl)-propane (PICCS)*
Kimyasal Alt Grubu	Fenoller
Formülü	$C_{15}H_{16}O_2$
Molekül Ağırlığı	228.29 g/mol

* National Chemical Inventories (Ulusal Kimya Stokları) (NCI). 2006: AICS (Australian Inventory of Chemical Substances) (Avusturya Kimyasal Maddeler Envanteri) ; ASIA-PAC (Asia-Pacific Substances Lists) (Asya-Pasifik Maddeler Listesi) ; ECL (Korean Existing Chemicals List) (Kore Mevcut Kimyasallar Listesi) ; EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) (Mevcut Ticari Kimyasallar Avrupa Envanteri) ; ENCS (Japanese Existing and New Chemical Substances) (Japonya Mevcut ve Yeni Kimyasal Maddeleri) ; PICCS (Philippine Inventory of Chemicals and Chemical Substances) (Filipinler Kimyasallar ve Kimyasal Maddeler Envanteri) ; SWISS (Inventory of Newly Notified Substances and Giflist 1 - List of Toxic Substances)(İsviçre Toksik Maddeler Listesinde GİF Listesi 1 ve Yeni Onaylanmış Maddeler Listesi) and TSCA (Toxic Substances Control Act Chemical Substance Inventory) (Toksik Maddeler Kontrol Kanunu ve Kimyasal Maddeler Envanteri).

Çizelge 2.2. BPA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Environment & Health Canada, 2008; Cao, 2010)

Özellik	Tip	Değer	Referansı
Erime Noktası (°C)	Deneysel	150-157	Howard 1989; Dow Europe 1993
	Modellenmiş	132	MPBPWIN 2000
Kaynama Noktası (°C)	Deneysel	220-398	Howard 1989; Dow Europe 1993
	Modellenmiş	364	MPBPWIN 2000
Yoğunluk (kg/m^3)	Deneysel	1195 (25°C de)	Sax and Lewis 1996
Buhar Basıncı (Pa)	Deneysel	5.3×10^{-6} (25°C de)	Bayer AG 1988
	Modellenmiş	3.0×10^{-5} (2.27×10^{-7} mm Hg) (25°C de)	MPBPWIN 2000
Log K_{ow} (Oktanol-Su Dağılım Katsayısı) (Birimsiz)	Deneysel	3.32	Howard 1989; Hansch *ve ark.* 1995
	Modellenmiş	3.64	KOWWIN 2000
	Deneysel	2,2	EINECS, 2010
Log K_{oa} (Organik Karbon – Hava Dağılım Katsayısı) (Birimsiz)	Modellenmiş	12.7	KOAWIN 2000
Log *K*aw (Hava-Su dağılım katsayısı)	---	–9.01	Cousins ve ark. (2002)
Suda Çözünürlük (mg/l)	Deneysel	253-257 (22-24°C de)	Lee and Peart 2000b
		301 (oda sıcaklığında)	Bayer AG 1988
		120 (25°C de)	Dorn ve ark. 1987
	Modellenmiş	173 (25°C de)	WSKOWWIN 2000
Diğer Çözünürlükleri (g/l)	Deneysel (Alkol)	Çözünür	Lewis 2000
pK_a (Asit Ayrılma Katsayısı) (Birimsiz)	Deneysel	9.59 - 11.30	Staples *ve ark.* 1998
	Modellenmiş	9.73-10.48	ACD 2005
Hidrojen Verici ve Alıcıların Toplamı	-	4	Alabi ve ark., 2014

BPA ortam koşulları altında hafif fenolik kokulu, beyaz katı bir maddedir (Cao, 2010). Kurutulmuş BPA zerrecikli yapıda, pullu ve kristalli formdadır (Staples ve ark.

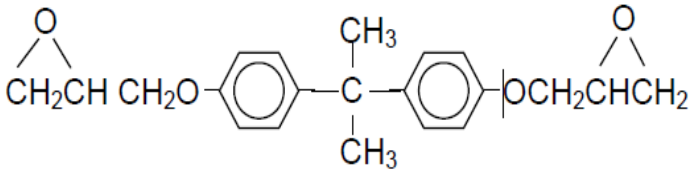
1998). BPA iki hidroksil grubu nedeniyle hafif polariteli olduğundan orta derecede hidrofobik bir bileşik olarak kabul edilir. Etanol, benzen ve dietil eter içerisinde iyi çözünür, asetik asit içerisinde de çözünmektedir. CRC Kimya ve Fizik Elkitabı'nda, suda çözünmez olarak sınıflandırılmış olmasına rağmen suda oldukça iyi çözünür. BPA, nispeten yüksek kaynama noktasına ve buhar basıncına sahiptir ve bu nedenle havadaki konsantrasyonunun düşük olması beklenmektedir. Hava-su dağılım katsayısı (Log *K*aw = -9,01) düşük olduğundan sulu çözeltiden buharlaşması mümkün değildir. Oktanol-hava dağılım katsayısı yüksek olduğundan (Log *K*oa = 12.41) gaz formundaki BPA katı yüzeylere güçlü bir şekilde tutunur. BPA nın p*K*a değeri 9.59-11.30 arasında olduğundan BPA 7'den düşük pH'sı ile sıvı ortamda molekül formda olacaktır. BPA iki benzen halkası içinde konjuge π-elektronlarından dolayı oldukça kuvvetli fluorofora sahiptir ve bu nedenle floresan dedektör tarafından tespit edilebilir. BPA'nın kromoforu nispeten zayıftır ve UV ile tespiti floresan ile tespitinden çok daha düşüktür (Cao, 2010).

BPA katı halde oldukça stabil olmasına rağmen çevre şartlarında bu devam etmez ve bozulma yarı ömrü yaklaşık 4.5 gündür. Nehir, su ve toprak içerisinde başlıca kayıp nedeni aerobik biyolojik bozulmadır. Atmosferdeki kayıp süreci hidroksil radikalleri ile hızlı tepkimeye girmesinden kaynaklanmaktadır ve foto-oksidasyon yarılanma ömrü hava içerisinde yaklaşık 4 saattir (Cao, 2010).

BPA, fenol reçineleri, poliakrilatlar ve poliesterlerin üretiminde bir materyal olarak kullanılmaktadır ancak esas kullanım alanı polikarbonat ve epoksi reçinelerin üretimidir (Kang ve ark., 2006). Ayrıca, BPA'nın kâğıt fabrikalarında beyazlatma ajanı ve kanalizasyon arıtmada dezenfeksiyon maddesi olan sodium hipoklorid ile kolaylıkla klorlanabileceğinden, klorlanmış BPA atık su ve içme sularında bulunabilir (Cao, 2010). Yine, BPA'nın termal kaplama işlemi sırasında da klorlanmış türevleri oluşabilmektedir (Gallart-Ayala ve ark., 2011).

2.2.2. BADGE ve türevleri

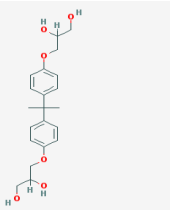
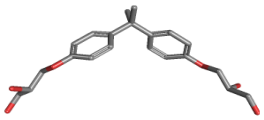
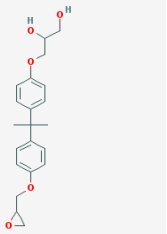
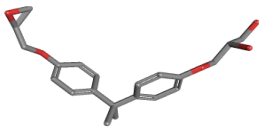
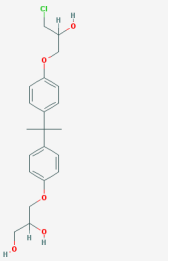
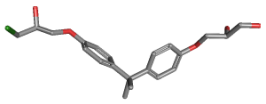
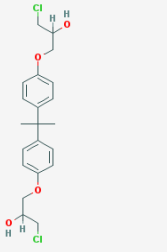
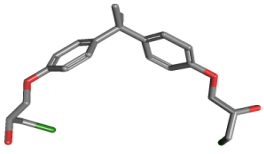
BPA'nın endüstriyel açıdan da önemi olan iki türevi Bisfenol A diglycidyl ether (BADGE) ve Bisfenol F diglycidyl ether (BFDGE) dir (Rykowska ve Wasiak, 2006). Bisfenol A Digilisidil Eter (BADGE), epiklorohidrin ve BPA'nın reaksiyonu ile sentezlenmektedir (Danzl ve ark., 2009). Şekil 2.5'de BADGE'nin "2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane-bis-(2,3-epoxypropyl) ether" kimyasal yapısı sunulmuştur (Rykowska ve Wasiak, 2006).



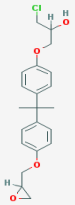
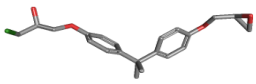
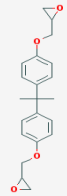
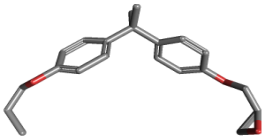
Şekil 2.5. BADGE (Rykowska ve Wasiak, 2006)

BADGE ve BADGE 'nin türevlernin 2 boyutlu (2D), üç boyutlu (3D) modeli ve bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.3'de sunulmuştur.

Çizelge 2.3. BADGE ve BADGE'nin türevleri ve bazı özellikleri (Alabi ve ark., 2014; NCBI, 2014)

Adı	Formül	2D Yapısı**	3D Yapısı**	*p*Ka$_1$*	*p*Ka$_2$*	Log K$_{ow}$*	Hidrojen Verici ve Alıcıların Toplamı*
BADGE.2H$_2$O	$C_{21}H_{28}O_6$			14.72	15.32	2.05	10
BADGE.H$_2$O	$C_{21}H_{26}O_5$			13.53	15.02	2.47	7
BADGE.HCl.H$_2$O	$C_{21}H_{27}ClO_5$			13.53	15.02	2.89	8
BADGE.2HCl	$C_{21}H_{26}Cl_2O_4$			12.83	13.48	4.34	6

Çizelge 2.3.'ün devamı

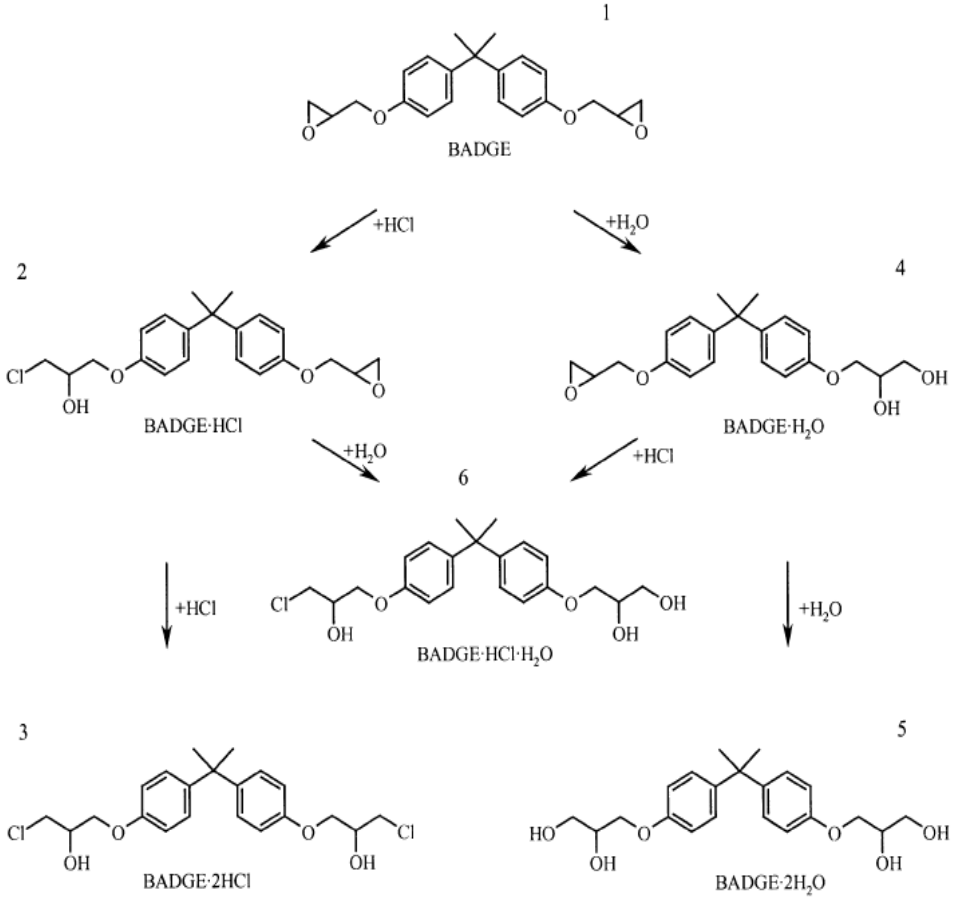
Adı	Formül	2D Yapısı**	3D Yapısı**	pKa_1*	pKa_2*	Log K_{ow}..*	Hidrojen Verici ve Alıcıların Toplamı*
BADGE.HCl	$C_{21}H_{25}ClO_4$			13.13	-	4.27	5
BADGE	$C_{21}H_{24}O_4$			-	-	3.59 ve 3.84**	4

* Alabi ve arkadaşları (2014).
** NCBI (2014).

BADGE gıda ürünleri ambalajlarının iç kaplaması olarak kullanılan epoksi reçinelerin üretiminde ana madde olarak kullanılmaktadır. Başka bir türevi BFDGE de epoxy reçinelerin üretiminde ve gıda maddeleri ambalajlarının iç duvarlarını bir cila gibi kaplamada kullanılmaktadır (Rykowska ve Wasiak, 2006). Ancak 2005 yılında Avrupa Birliği gıda ambalaj materyali olarak Bispheno F diglisidil eter üretimini yasaklamıştır (Danzl ve ark., 2009).

Epoksi reçine ve PVC organosol reçinelerin gıdalar ile teması halinde gıdalara geçebilecek kalıntı BADGE ve BFDGE monomerler bulunabilmektedir. Organosol reçinelerde hidroklorik asidi temizlemek için BADGE ve BFDGE kullanılması sonucunda BADGE.HCl, BADGE.2HCl, BFDGE.HCl ve BFDGE.2HCl gibi birçok türev bileşik oluşabilmektedir. Oluşan bu ürünler lipofilik özellikleri nedeniyle yağ içeren gıda maddelerine kaplama üzerinden göç etme eğilimindedirler. Ayrıca, BADGE ve BFDGE monomerlerinin, sulu ve asidik gıdalar ile teması sonucunda da, Bisfenol A (2,3-dihydroxypropyl) glisidil eter (BADGE.H_2O), Bisfenol A bis (2,3-dihydroxypropyl) ether (BADGE.$2H_2O$), BADGE.HCl.H_2O, Bisfenol F bis (2,3-dihydroxypropyl) glisidil eter (BFDGE.H_2O), Bisfenol F bis(2,3-dihydroxypropyl) eter (BFDGE.$2H_2O$) ve BFDGE.HCl.H_2O gibi mono- ve dihidrolize ürünler oluşabilmektedir. Bu bileşikler kararsızlıklarından dolayı kolay hidrolize olabilmektedirler. Hidrokloronizasyon ürünleri hafif asidik koşullar altında sodyum klorür varlığında da meydana gelebilmektedir

(Petersen ve ark., 2003; Leepipatpiboon ve ark., 2005; Gallart-Ayala ve ark., 2011; Cabado ve ark., 2008).



Şekil 2.6. BADGE ve reaksiyon ürünleri oluşumu (Petersen ve ark., 2003)

2.3. BPA, BADGE ve Türevlerinin Sağlık Üzerine Etkileri

İnsanların Bisfenol A'ya maruz kalması, diyet ile alımı sonucunda (örneğin; gıda ambalajlarından migrasyon ve tekrar kullanılan kaplardan migrasyon), çevresel ortamlardan (yani, hava ortamından, kapalı hava ortamından, içme sularından, toprak ve tozdan) ve tüketici ürünleri ile diğer kaynakların kullanımından oluşabilmektedir ancak diyet alımı birincil kaynaktır (Environment & Health Canada, 2008). Gıdalar içerisine gıda paketleme kimyasallarının migrasyonunun çalışılmasının amacı maruz kalınan toksik bileşiklerin sağlık üzerine olumsuz etkilerinin olmasıdır. Wetherill ve ark. (2007)'na göre; BPA'nın primer endokrin bozukluğu yanında, endojen östrojenlerin aktivitesinde değişiklikler, tiroit hormon fonksiyonunda bozukluklar, merkezi sinir sistemi fonksiyonunda farklılıklar, bağışıklık sisteminin baskılanması ve ayrıca androjen sistem

üzerine etkileri olabildiği, ayrıca BPA'nın düşük dozlarda alınması sonucunda farklı dokularda çok çeşitli biyolojik etkiler meydana getirdiği ve lipofilik özellikte olmasından dolayı insanda yağlı bölgelerde birikebildiği belirtilmektedir (Er ve Sarımehmetoğlu, 2011). Kang ve arkadaşları tarafından (2006) BPA'nın östrojenik akiviteye sahip bir endokrin engelleyici olduğu ve östrojenik etkisinin Krishnan grubu (Krishnan ve ark., 1993) tarafından tesadüfen keşfedildiği bildirilmiştir. Rykowska ve Wasiak (2006) ise BPA'nın östrojenik özelliklerinin 1936 yılında rapor edilidiğini belirmektedirler. Kang ve arakadaşları (2006), Krishnan grubunun BPA'nın polikarbonat şişelerden sızdığını ve MCF-7 göğüs kanseri hücrelerinin proliferasyon oranını arttırmış olduğunu tespit ettiklerini bildirmişlerdir.

İçme suyu, gıda ve doğal ortamlar da BPA nın tespiti birçok araştırmacının ilgisini uyandırmıştır. Hemen hemen aynı zamanda insan sağlığı üzerinde bu bileşiğin olumsuz etkileri belirlenmiştir. Sonuç olarak da 1996 yılında BPA, Avrupa Komisyonu tarafından insan sağlığı üzerinde zararlı etkisi olan dış kaynaklı bir madde olarak sınıflandırılmıştır. BPA'nın 1 ng/l altındaki konsantrasyonlarda dahi östrojenik etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Hormonların aktivitesini, sentez ve eliminasyonunu düzenleyen geri bildirim eksikliğinden dolayı BPA'ya maruz kalmanın etkilerinin, özellikle fetüs, bebek ve küçük çocuklar için daha zararlı olabilme ihtimalinin olduğu ifade edilmektedir (Rykowska ve Wasiak, 2006).

Alabi ve aradaşları (2014) tarafından BPA'nın östrojenik aktivitesi ile ilgili bu kaynaklara rağmen; ilk olarak, östrojen reseptörlerine göre BPA'nın affinitesinin estradiolden 10.000–100.000 kat daha düşük olması, ikincisi, BPA'nın insan diyetinden maruziyetinin belirlenen tolere edilebilir günlük alım miktarından az olması ve üçüncüsü BPA'nın zararsız BPA-Glukuronit şeklinde karaciğerde biyo-dönüşüme uğramasından dolayı bu riskin düşük olduğunun düşünüldüğü belirtilmektedir. Buna rağmen insanların gelişimden hassas oldukları dönemlerde çok düşük seviyelerde şüpheli etkiler (üreme, metabolizma ve kardiyovasküler hastalıklar üzerine) ve hayvanlar üzerinde olduğu kabul edilen etkiler üzerine (beyin ve davranışlar, metabolizma, meme bezi, üreme üzerinde) çeşitli raporlar mevcuttur.

Çeşitli çalışmalarda, 0.2 µg/kg/gün dozunda erkeklerde günlük sperm üretimi ve fertilitede bir azalma olduğu ve 0.025-0.2 µg/kg/gün düzeyinde BPA tarafından olumsuz bir endokrin bozucu etkinin oluştuğu (vom Saal ve ark., 1998; Chitra ve ark., 2003), 0.025

µg/kg/gün düzeyinde süt bezi gelişiminin uyarıldığı (Markey ve ark.,2001), 0.2 µg/kg/günde antioksidan enzimlerde bir azalma olduğu (Chitra ve ark., 2003), 0.025-0.25 µg/kg/günde peribubertal meme bezi gelişiminde kalıcı değişiklikler olduğunu (Munoz-deToro ve ark., 2005) ileri sürmüşlerdir (Kang ve ark., 2006).

Wozniak ve ark. (2005), BPA'nın 0.23-230 ng/kg (1pM ile 1 nM) konsantrasyonlarında hücreler üzerine olumsuz endokrin bozucu etkilerinin olduğu bildirilmiştir ve bu örneklerde 0.23 ng/kg (1pM) konsantrasyonunda hücre işlevinde bozulmalar görüldüğünü belirtmişlerdir (Kang ve ark., 2006). Miyakado ve ark., (1999) ve Takahashi ve Oishi (2000), çeşitli çalışmalarda maternal organlar ve fetusta BPA'nın emilim ve dağılımının son derece hızlı olduğunu ve BPA'nın hamile farelere oral uygulanmasından sonra kolayca plesantaya geçebildiğini ileri sürmüşlerdir (Kang ve ark., 2006). BPA'nın bir takım tatlı su ve deniz canlılarında 1-10 µg/ml akut toksisiteye sahip olduğu Alexander ve ark., (1988) tarafından bildirilmiştir (Kang ve ark., 2006).

BPA için kabul edilebilir maksimum doz ve tolere edilebilir günlük alım miktarı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı ve Avrupa Gıda Güvenliği otoritesince 50 µg/kg vücut ağırlığı/gün olarak belirlenmiştir (Sungur ve ark., 2014; Kang ve ark., 2006). Avrupa Komisyonu Bilimsel Komitesi bebekler için günlük alım miktarını 1.6 µg/kg va/gün (va:vücut ağırlığı), 4-6 yaş çocuklar için 1.2 µg/kg va/gün ve yetişkinler için 0.4 µg/kg va/gün olarak hesaplamıştır (EC, 2002). Karwin (2004), çocuklarda dahil olmak üzere insanların maruziyetinin gıda ve içeceklerdeki BPA migrasyonu seviyeleri esas alındığında 0.001 ile 0.1 µg/kg va/gün aralığında olduğunu ileri sürmüştür (Kang ve ark., 2006). Bisfenol A'nın idrar yolu ile atılımının biyoizlenmesi ile yolu ile insanların maruziyetinin değerlendirilmesi, 10 µg BPA/yetişkin/gün kadar üst seviyede ABD'de ve 0.04 ile 0.08 µg BPA/yetişkin/gün aralığında Japonyada olmak üzere, genel popülasyonda tahmini ortalama günlük toplam maruziyetin de 7 µg BPA/yetişkin/gün seviyesinde olduğunu vermektedir (%95 güven aralığında). Maruz kalma düzeylerinde bu farklılığında nedeninin, idrar biyomarkerları kullanılmış olması ve diyetlerdeki BPA konsantrasyonları ile gıda tüketim verilerinin birleştirilerek maruziyet düzeylerinin konservatif varsayımlarla elde edilmesi nedeniyle olması muhtemeldir (EFSA, 2006).

Yine EFSA 2006 yılında yayınlamış olduğu raporda belirtilen, farklı yaş guruplarında toplam diyet maruz kalınan Bisfenol A için konservatif tahminler Çizelge 2.4'de sunulmuştur.

Çizelge 2.4. Farklı yaş gruplarında toplam diyetle maruz kalınan Bisfenol A için konservatif tahminler (EFSA, 2006)

Tüketicinin Yaşı	Tüketilen Yiyecek İçecek	Konservatif Migrasyon Değerlerine Göre BPA Diyet Maruziyeti (µg/kg va/gün)* (Parantez içindeki değerler tipik migrasyon değerine bağlı maruziyeti temsil etmektedir)
3 Aylık Bebek	Yalnızca Anne Sütü	0.2
3 Aylık Bebek	Cam ya da PC Olmayan Şişelerdeki Bebek Mamaları İle Beslenen	2.3
3 Aylık Bebek	Polikarbonat Şişedeki Bebek Mamaları İle Beslenen	11[a] (4[b])
6 Aylık Bebek	Polikarbonat Şişedeki Bebek Mamaları ve Ticari Yiyecek/İçecekler	13[a] (8.3[b])
1.5 Yaşındaki Çocuk	2 kg Ticari Yiyecekler/İçecekler	5.3
Yetişkin	3 kg Ticari Yiyecekler/İçecekler	1.5

a (50 µg / Bebek Mamasının Litresi) üzerindeki değer esas alınarak
b (10 µg / Bebek Mamasının Litresi) tipik değeri esas alınarak
*va: Vücut ağırlığı

İngiltere Gıda Standartları Ajansı, İngilteredeki konserve gıdalardaki BPA konsantrasyonları temelinde BPA alımını, bebekler için 0.83-0.85 µg/kg ve yetişkinler için 0.36-0.38 ng/mg olarak raporlamıştır (Kang ve ark., 2006). Tohmson ve Grounds (2005), Yeni Zelanda'daki yetişkinlerin konserve ve şişelenmiş gıdaların tüketilmesiyle ortalama ve maksimum BPA maruziyetinin sırasıyla 0.008 ve 0.29 µg/kg va/gün olduğunu raporlamışlardır.

FAO/WHO Uzman toplantısı (2010), BPA'ya uluslararası maruziyeti tahmin etmek için, konsantrasyon verileriyle (ortalama ve maksimum komsantrasyon) en iyi senaryo ile (ambalajlı gıda tüketimi %25) ile en kötü senaryo (ambalajlı gıda tüketimi %100) için günlük tüketim birleştirilerek, model diyetlerle çeşitli senaryoların varyasyonlarını dikkate almış ve anne sütü ile beslenen bebeklerin (0-6 ay) , ortalama olarak maruz kalmaları vücut ağırlığı başına günde 0.3 µg/kg olduğu belirtilmiştir. En yüksek maruziyet, ortalama olarak günlük vücut ağırlığı başına 4.5 µg/kg ile polikarbonat şişede sıvı formülle beslenen 0-6

aylık bebeklerde oluşmaktadır. 3 yaşından büyük çocuklar için maruziyet tahminleri en yüksek ortalama olarak günde vücut ağırlığı birim başına 0.7 µg/kg'ı geçmemiştir. Yetişkinler için en yüksek maruziyet tahminleri ortalama olarak günde vücut ağırlığı birim başına günde 1.4 µg/kg geçmemiştir (Reuss ve Leblanc, 2010). AB üye devletlerinde yapılan survey çalışmalarına dayanarak, BADGE ve türevlerine maksimum maruziyetin 0.05-2.3 mg/kg va/güne eşdeğer olarak ortalama 0.0028-0.14 mg/gün arasında değiştiği bildirilmiştir (EFSA, 2004).

Fransa Gıda, Çevre, İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı (ANSES), özellikle en hassas nüfus popülasyonu için, BPA'nın gıda ile temas eden malzemelerde farklı bir malzeme ile ikame edilerek, maruziyetin azaltılmasını tavsiye etmiştir (Alabi ve ark., 2014).

BADGE, saf ya da teknik formda düşük akut toksisiteye sahiptir. BADGE, oral subkronik uygulamalarda, 250 mg/kg v.a. üzerindeki dozlarda, özellikle erkeklerde, hematoloji, klinik kimya, idrar tahlili ve organ ağırlık parametrelerinde değişiklikler oluşturmuştur. Bazı klinik kimya ve idrar değişiklikleri böbrek toksisitesini göstermiştir. Sıçan ve farelerde oral ve deri çalışmalarında histopatolojik değişiklikler gözlenmemiştir. Sıçanlar ve tavşanlar üzerinde oral gelişimsel toksisite çalışmalarında embriyonal ve fetal gelişim üzerine teratojenik etki ya da yan etkileri gözlemlenmemiştir. Genotoksisite çalışmaları göstermektedir ki, farklı genetik uç noktaları kapsayan in vitro test sistemleri BADGE'nin doğrudan etkili mutajen olduğunu göstermektedir. İn-vivo çalışmalar sonucunda BADGE'nin in-vivo genotoksik olmadığı sonucuna varılmıştır (EFSA, 2004).

Yüksek reaktivite ve epoksi gruplarının alkil edici özellikleri nedeniyle BADGE'nin mutajenik aktivitesi özel bir endişe kaynağı olarak görülmekte ve *In Vitro* genotoksisite çalışmaları, BADGE'nin birçok test sistemlerinde mutajenik olduğunu göstermektedir. BADGE'nin mutajenik kanserojen (IARC, 1989) olarak bilinen bir madde olan glisidaldehit oluşturan bir metabolizmasının olma olasılığından bahsedilmektedir (Hammarling ve ark., 2000). Ayrıca, BADGE, DNA değişimini (mutasyon) tetikleyici bir bileşik olarak sınıflandırılmıştır (Rykowska ve Wasiak, 2006). Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından BADGE'nin insanlar için karsinojenitesi "sınıflandırılamaz" olarak belirlenmiştir (IARC,1989).

2004 yılında Gıda Bilimsel Komitesi panelinde, BADGE ile ilgili farelerdeki son toksisite ve karsinojenite çalışmalarının sonuçlarının, oral uygulamayı takiben BADGE'nin gastrointestinal ya da başka dokularda herhangi bir onkojenik etkiye sahip olmayacağını

gösterdiği belirtilmiştir. Panelde, BADGE.2HCl için maksimumum tolere edilebilir dozda oral yolla alım sonucunda fare kemik iliği mikronükleus testinde olumsuz sonuçlar elde edilmiş olmasına rağmen, daha önceki in-vitro değişim testlerinin sonuçlarını göz önünde bulundurarak BADGE.2HCl'nın genotoksisitesinde endişeye gerek olmadığı sonucuna varmıştır. (EFSA, 2004). Özetle, panelde, BADGE ve klorohidrinlerinin in-vivo karsinijonitesi ve genotoksisitesi ile ilgili endişeye gerek olmadığı sonucuna varılmıştır. BADGE'nin diğer reaksiyon ürünleri yani BADGE klorohidrinleri BADGE.2HCl, BADGE.HCl, BADGE.HCl.H2O ile ilgili, genotoksisite çalışmalarında eksiklik göz önüne alındığında 1 mg/kg olarak kısıtlama getirilmesinin uygun görmüştür (EFSA, 2004).

BADGE·$2H_2O$, BADGE·H_2O, BFDGE·$2H_2O$ ve BFDGE·H_2O gibi hidrolize türevlerin mutajenik, genotoksik ve anti-androjenik etkilerinden kuşkulanıldığı bildirilmektedir (Gallart-Ayala ve ark., 2011). Ancak, BADGE ve hidrolize türevlerinin toksik etkileri ile ilgili belirtilen verilere rağmen, AB Komisyon Tüzüğünde (EC, 2005) BADGE, BADGE.H_2O ve BADGE.$2H_2O$'nin in vivo karsinijonitesi ve genotoksisitesi hakkında bir endişeye gerek olmadığı sonucuna varıldığı ve bu bileşikler için günlük tolere edilebilir dozun (TDI), 0.15 mg/kg vücut ağırlığı olarak oluşturulabileceği bildirilmiştir (EC, 2005).

BADGE'nin deri yolu ile emilimi yavaştır ancak yutulduğunda emilimi hızlıdır. Özellikle dışkı ve idrar yolu ile az bir oranda atılmaktadır (EFSA, 2004). Alınan BADGE'nin majör metabolitik yolu, bis-diol BADGE.$2H_2O$ ve konjügatlarını oluşmasını sağlayan, yan zincirlerinde bulunan epoksit halkalarının epoksit hidrolazı yolu ile hidrolitik olarak ayrılmasıdır. Simule edilmiş mide suyunda BADGE inkübasyonunu takiben hidroklorinizasyon ürünleri olan BADGE.HCl ile BADGE.2HCl oluştuğu bildirilmiştir. Ancak, klorihidrinlerin dönüşüm oranı ve onların daha sonra BADGE.$2H_2O$ hidrolizi ile ilgili çelişkili bilgiler mevcuttur (EFSA, 2004).

BPA insan ve diğer primatlarda, ağız yolu verildiğinde, bağırsak duvarı ve karaciğerde ilk geçiş metabolizması sırasında, BPA-Glukuronide hızla dönüşmektedir. Oluşan BPA-Glukuronide, endokrin aktivite göstermediğinde, 6 saatten az bir eliminasyon yarılanma ömrü ile hızla idrardan atılır. Bu nedenle insanlarda ve diğer primatlarda BPA'nın çok düşük biyoyararlanımı vardır. Sıçanlarda ağızdan verildğinde BPA ağırlıklı olarak glukuronidasyona uğramaktadır ancak oluşan BPA-Glukuronid safrada oluşmakta ve karaciğerden bağırsaklara atılmaktadır. Burada BPA-Glukuronid daha sonra BPA ve

glukoronik asite dönüşmektedir ve BPA bu şekilde yeninden kan dolaşımına emilmektedir. Ratlarda BPA bio-transformasyonunun majör yolu BPA'nın glukoronidazasyonudur, farelerde düşük doz uygulamadan sonra BPA'nın oksidasyon ürünleri tanımlanmıştır (Daha yüksek östrojenik güce sahip metabolitler oluşumu muhtemeledir). Fare ve insan vücutları arasında, hem gebelik fizyolojisi hemde östrojene toksikodinamik duyarlılık açısından, çok büyük tür farklılıkları bulunmaktadır ki fareler de östrojene duyarlı olduğundan BPA gibi zayıf östrojenlere hassasiyete yatkındırlar (EFSA, 2006).

Toksisitesi üzerine çok az veri bulunan BADGE.HCl ve BADGE.2HCl bileşiklerinin migrasyon verileri, BADGE.H_2O ve BADGE.$2H_2O$'dan daha büyük bir problem oluşturabileceklerini göstermektedir (Hammarling ve ark. 2000). Bisfenol A bis (3-chloro-2-hydroxypropyl) ether (BADGE·2HCl) toksisitesi üzerinde yapılan bir çalışmada, bu bileşiğin kimyasal yapısındaki halojen atomu varlığı nedeniyle, östrojenik aktiviteye sahip olma olasılığı olduğuna işaret edilmektedir (Gallart-Ayala ve ark., 2011). Yine, Avrupa Birliği Gıda Bilimsel Komitesince, klorohidroksi türevleri, genotoksik monokloropropandiol ve diğer kloropanoller ile yapısal benzerlikleri nedeniyle 1996 yılında potansiyel toksik olarak kabul edilmiştir (Leepipatpiboon ve ark., 2005).

2.4. Migrasyonu Etkileyen Faktörler

Kang (2006) tarafından bildirilen ve gıda ve gıda benzeri sıvılara, konserve, plastik ve plastik yüzeylerden BPA migrasyonu ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar Çizelge 2.5'de sunulmuştur.

Çizelge 2.5. Gıda ve gıda benzeri sıvılara konserve, plastik ve plastik yüzeylerden BPA migrasyonu ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar (Kang 2006)

Kap	Gıda ve Gıda Benzeri Sıvı	Test Koşulları	BPA Seviyesi (ppb)	Referans
Konserve Kutu	Su	121°C / 90 d.	82	Munguía-López ve Soto-Valdez (2001)
		100°C / 9 d.	2	
		95°C / 30 d.	TE ile 6[b]	Horie ve ark. (1999)
		121°C / 15 d.	TE ile 20[b]	
		121°C / 30 d.	7-31[b]	Kang ve Kondo (2002[c])
		105°C / 30 d.	1[c]	Kang ve ark. (2003)
		121°C / 15 d.	5[c]	
		121°C / 30 d.	5[c]	
		121°C / 60 d.	6[c]	

Çizelge 2.5.'in devamı

Kap	Gıda ve Gıda Benzeri Sıvı	Test Koşulları	BPA Seviyesi (ppb)	Referans
Konserve Kutu	10% Etanol	150°F / 30 d. 120°F / 10 gün	TE	Howe ve Borodinsky (1998)
		212°F / 30 d. 120°F / 10 gün	86	
		250°F / 120 d. 120°F / 10 gün	8-121	
	90% Etanol	250°F / 120 dak. 120°F / 10 gün	TE ve 81	
	20% Etanol	60°C / 30 d	TE	Kawamura ve ark. (2001)
	n-heptan	25°C / 60 d	TE	
	%1-10 NaCI	121°C / 30 d.	7-13	Kang ve ark. (2003)
	%5-20 Glukoz	121°C / 30 d.	7-8	
	Bitkisel Yağ	121°C / 30 d.	16-18	
	Ayçiçek Yağı	121°C / 90 d. 111°C / 135 d. 100°C / 9 d.	403-646 11-73 < 5- 18	Munguía-López ve ark. (2005)
	Coffee	121°C / 30 d.	33-134	Kang ve Kondo (2002[d])
	Caffeine Solutions (0,05-1.0 mg/ml)	121°C / 30 d.	9-124	
Plastikler	Su	100°C / 60 d.	0.2/8.4/6.7[e]	Brede ve ark. (2003)
		60°C / 30 d. 95°C / 30 d.	TE ile 12 0.5-26	Kawamura ve ark. (1998)
		65°C / 10 gün	1(Y)/0.2(N)[c,f,g]	Biles ve ark. (1997[b])
		100°C / 6 saat 49°C / 10 gün	TE TE	Howe ve Borodinsky (1998)
	10% Etanol	65°C / 10 gün	0.9[c]	Biles ve ark. (1997[b])
		100°C / 6 saat 49°C / 10 gün	TE TE	Howe ve Borodinsky (1998)
	50% Etanol	65°C / 10 gün	6[c]	Biles ve ark. (1997[b])
	20% Etanol	60°C / 30 d.	TE ile 29	Kawamura ve ark. (1998)
	n-heptan	60°C / 60 d.	TE ile 4	
	3% asetik asit	100°C / 6 saat	TE	Howe ve Borodinsky (1998)
	4% asetik asit	60°C / 30 d. 95°C / 60 d.	TE ile 10 TE ile 21	Kawamura ve ark. (1998)
	Miglyol	65°C / 10 gün	2(Y)/0.03(N)[c,f,g]	Biles ve ark. (1997[b])
		100°C / 6 saat 49°C / 10 gün	TE TE	Howe ve Borodinsky (1998)
PVC Streç Film	Su	40°C / 10 gün	TE ve 12[h]	López-Cervantes ve Paseiro-Losada (2003)
	3% asetik asit	40°C / 10 gün	TE ve 12[g]	
	Zeytinyağı	40°C / 10 gün	TE ve 31[h]	

[a] TE = Tespit Edilemedi [b] Her bir teneke kutu içeriği boşaltılıp yıkandıktan sonra su eklenmiştir ve konserve kutu ısıtılmıştır. [c] Seviyelerin ortalaması [d] Numuneler 10 gün boyunca 120ºF'da muhafaza edilmiştir. [e] İlki yeni şişeler, ikincisi 51 gündür kullanılan şişeler ve üçüncüsü 169 gündür kullanılan şişelerdeki Bpa seviyesinin ortalaması. [f] Birim: µg/cm^{2}[g] Y : Test Sırasında Çalkalama N: Çalkalamasız [h] Birim: µg/dm^{2}

2.4.1. Polikarbonatlarda migrasyonu etkileyen faktörler

Bisfenol A'nın, polikarbonatlardan sıvı gıdalar içerisine geçişi; i) üretim süreci sonrasında PC içerisindeki mevcut BPA kalıntısının difüzyonu ve ii) sulu gıda ve

benzerleri ile temas halinde hidroksit ile katalize olan polimerlerin hidrolizi ile olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Katı gıdalar için ise difüzyon tek ilgili süreçtir. Gıdaların içerisine PC kaplardan BPA yayını, gıdanın türüne, sıcaklığına ve temas süresine bağlıdır (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Rykowska ve Wasiak (2006) yaptıkları çalışmada polimer ambalajdan gıda içerisine geçen Bisfenol A ve türevlerinin, özellikle yüksek sıcaklıkta (örneğin mikrodalga ısıtma ve diğer ısıl işlemler) ve yanlış kullanımı neticesinde geçişini çeşitli araştırmacının incelediğini ifade etmişlerdir (Rykowska ve Wasiak, 2006). Gıda simulantları da, farklı yiyecekleri temsil için sık sık yayın çalışmalarında kullanılmıştır; örneğin, su içerisindeki %50 ethanol süt için bir simulant olarak ve su içerisinde %3 asetik asit meyve suları için bir simulant olarak kullanılabilmektedir. Biles ve Ark., (1997) %8-50 ethanol aralığında (65°C de 10 gün sonra) 0.87 ile 5.9 mg/l arasında BPA salınımının artışını göstermişlerdir (Bailey ve Hoekstra, 2010). Howe ve Borodinsky, (1998); Kawamura ve ark., (1998); Wong, Leo ve Seah, (2005); Kubwabo ve Ark., (2009) yaptıkları çalışmalarda daha az ekstrem zaman-sıcaklık koşullarında daha az salınım olduğunu göstermişlerdir (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Çoğu literatür çalışmasında, %3 asetik asit içerisine PC'dan BPA salınımı tespit limiti altında (Howe ve Borodinsky, 1998; Maragou ve Ark., 2008; Sim ve Jianhua, 2008) rapor edilmiş iken tespit limitinin biraz üzerinde (D'Antuono ve ark., 2001) salınım olduğuna dair raporlar da mevcuttur (Bailey ve Hoekstra, 2010). Maia ev ark., (2010); Sajiki ve Yonekubo (2004)'nun, zamanın bir fonksiyonu olarak, 37°C de ve 121°C de 1 saat bazı aminlerle PC'ların aminolizini rapor ettiklerini belirtmişlerdir ve bu çalışmada aminoliz 5 günde 25°C'de belirlenememiştir (Bailey ve Hoekstra, 2010). Sajiki ve Yonekubo (2004), tarafından bildirildiği üzere, 1,4-diaminobütan, 1,3-cyclohexanebis (metilamin), trimetilamin ve 1,3-xylylenediaminler, 121°C de 1 saatte BPA'nın çok daha yüksek oranda salınmasına neden olmuştur. Birkaç aminle PC'ların aminolize olduğu açıktır ancak süt içerisindeki aminlerin seviyeleri BPA'nın serbest bırakılması için yeterli olmayabilmektedir (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Munguia-Lopez ve Soto-Valde (2001) tarafından, BPA migrasyonunun depolama süresinden de etkilediği ve depolama sırasında gıdada BPA birikebildiği bildirilmiştir (Er ve Sarımehmetoğlu, 2011). Ayrıca gıdanın içeriğinin de migrasyonda etkili olduğu ile ilgili bilgiler mevcuttur ve örneğin Kang ve ark., (2003) yaptıkları çalışmada konserve

kutularına %5-10 sodyum klorid veya bitkisel yağ varlığında 121°C'de sıcaklık uygulandığında BPA migrasyonunun arttığını belirtmişlerdir (>10 ng/ml) (Er ve Sarımehmetoğlu, 2011). Jordáková I ve ark., (2003) tarafından verilen bilgiye göre;

Deiyonize su ve musluk suyu içerisine PC biberonlardan BPA salınımı çeşitli araştırma gruplarınca ayrıntılı olarak incelenmiştir ve raporlanan en yüksek BPA konsantrasyonu 10 gün için 65°C de 1mg/l dir (Bailey ve Hoekstra, 2010). Ehlert ve ark. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada bebek biberonlarının mikrodalga ısıtmaya maruz kalması süresince, polikarbonat bebek biberonlarından suya geçen BPA için kapsamlı bir göç veri tabanı oluşturulmuştur. Avrupa'da satılan 18 farklı bebek biberonu üzerinde yürütülen bu çalışmada BPA geçişinin 1.4 ile 35.3 µg/l arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda suya geçen BPA miktarı ile şişenin yapısındaki BPA miktarı arasında, kalıntı miktarı açısından anlamlı bir ilişki bulunamamıştır.

Biedermann-Brem ve Grob (2009) tarafından 5 dakika mikrodalgada da ısıtılan su içerisine PC bebek biberonlarından BPA salınımı üzerine pH'nın ve sıcaklığın etkisi sistematik olarak çalışılmıştır. Kaynatılmış musluk suyunda 50°C'de 0.0001 mg/l'den daha az iken kaynama sıcaklığında 0.0006 mg/l olarak artmıştır. Oysa pH'sı yaklaşık 9.5 olan musluk suyunda BPA konsantrasyonu 50°C'de 0.002 mg/l den az iken kaynama sıcaklığında 0.033 mg/l olmak üzere artmıştır. Yine, Biedermann-Brem, Grob ve Fjeldal (2008) BPA'nın salınımının yüksek pH ile net bir şekilde arttığını ve sıcaklık modu (mikrodalga/termal fırın), sıcaklık ve maruz kalma süresi gibi diğer fiziksel hususlardan bağımsız olduğunu bildirmişlerdir (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Brede ve ark., (2003) tarafından bebek biberonlarının kaynar suda fırçalanması ve yıkanması örneklemesi ile geçişlerdeki değişimler araştırılmış ve yeni şişeler ile kullanılmış şişeler arasında migrasyon açısından önemli farklılık olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada sırasıyla 169 defa yıkanan şişelerde 6.7±4 µg/l, 51 defa yıkanan şişelerde 8.4±4 µg/l simule edilmiş şişerde ortalama değerler iken, yeni şişelerde ortalama BPA seviyesi 0.23±0.12 µg/l olarak bulunmuştur (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Sonuç olarak, PC'lardan BPA salınımını etkileyen koşullar aşağıda belirtilmektedir (Bailey ve Hoekstra, 2010):

- Sulu sıvı içine PC'lardan BPA salınımına, hidroksit tarafından katalizlenmiş, PC'ların hidroliz ve difüzyonu neden olmaktadır.

- BPA'nın salınımını etkileyen başlıca faktörler; anlamlı pozitif ilişkiye sahip olan tüm simulantları için temas süresi, sıcaklık ve pH'dır.

- Şişe fırçalanması BPA salınımını artırıyor gibi görünmemektedir.

- Bu etkininin varlığı ile ilgili çalışmalar aynı üretim yeri ve kullanılmış şişeler ile yapılan deneylere dayalı olmadığından, yaşlanmanın etkisini tahmin etmek güçtür.

- Yıkama sonrasında bebek biberonları üzerinde kalan alkali deterjan kalıntıları BPA salınımını artırabilir.

- Bazı yiyeceklerin hazırlanması aşamasında gıdayı normal pH'sı üzerinde bir pH'ya yükseltmek, BPA salınımında artışa neden olabilir.

- BPA salınımı üzerine sulu gıda benzerlerinin mineral içeriğinin olası etkileri bu güne kadar netleşmemiştir.

Muncke (2009), tüm toksik maddelerin migrasyonu için, ambalaj veya gıda kabından kimyasalların gıdaya geçişinin; plastiğin ve gıdanın kimyasal özelliklerine, ürünün paketlenmesi, ısıl muamelesi ve depolanması esnasındaki sıcaklığa, UV ışınına maruz kalışına ve saklama süresine göre değişebildiğini bildirmiştir (Durusoy ve Karababa, 2011). Yine tüm toksik maddelerin migrasyonu için, Tarım ve Ticaret Politikaları Enstitüsü (IATP) Gıda ve Sağlık Programı'nda (2008), yağlı ve asitli gıdalarla temas, gıdanın plastik kapta ısıtılması ya da plastik bardağa sıcak içecek konması, eski, çizilmiş plastiklerin kullanımı ve bazı deterjanların, geçiş riskini arttırdığı bildirilmiştir (Durusoy ve Karababa, 2011).

2.4.2. Epoksi reçinelerde migrasyonu etkileyen faktörler

İşlem süresi ve sıcaklığı ile depolama süresi ve sıcaklığının konserve kutusu içeriğine etkilerini aydınlatmak için yapılan çalışmalara ek olarak diğer gıdalar ve simulantlar içine epoksi kaplamalardan gelen BPA göçü ile ilgili çalışmalarda mevcuttur. EFSA (2006) en yüksek göç değerlerinin bozulmuş reçinelerde göründüğünü kaydetmiştir ve reçinelerin zamanla bozulmasının yüksek göç değerlerinin nedenleri olarak gösterilebileceği sonucuna varılmıştır (Bailey ve Hoekstra, 2010). Ayrıca, BPA içeren kaplara mikrodalga ile pişirme gibi yüksek sıcaklık uygulamaları yapıldığında reçineler dekompozisyona uğramaktadırlar ve bunun sonucunda ambalajdan gıdaya bisfenollerin migrasyonu daha yoğun ve hızlı olmaktadır (Er ve Sarımehmetoğlu, 2011).

Larroque ve arkadaşları (1989), epoksi reçineler ile kaplanan şarap fıçılarından BPA göçünü değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada cama uygulanan reçinelerden 4 yıl sonra şarap simulantlarına 160 mg/kg reçine kadar BPA migrasyonu rapor edilmiştir. Söz konusu araştırmacıların yaptıkları bir başka çalışmada şarap simulantları içerisine, aluminyum desteğe uygulanan reçinelerden, 3 yıl sonra şarap simulantları içerisine 0.7-1.8 mg/kg BPA migrasyonu rapor edilmiş iken cam desteğe uygulanan reçinelerde, 1 yıl sonra 113 mg/kg BPA migrasyonu olduğunu ifade etmişlerdir (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Goodson et al. (2004) arkadaşları gıdaların içerisine BPA migrasyonu üzerine hasarlı konserve kutularının ve farklı depolama koşullarının etkilerini araştırmışlardır. Boş olan kaplanmış tenekeler, 4 tür gıda ile (çorba, kıyma, evapore süt ve havuç) ve 1 simulant (%10 etanol) ile doldurulmuş ve mühürlenmiş, termal olarak işlenmiş ve 9 ay kadar 3 farklı sıcaklıkta muhafaza edilmiştir ve kutuların yarısında hasar oluşturulmuştur. Yazarlar tarafından;

1) BPA migrasyonunun büyük çoğunluğunun konserve kutular işlenirken oluştuğu,

2) Uzun süreli ya da hasarlı konserve kutularla depolamalarda BPA düzeyinde artış olduğu,

3) Gıdalarda ve simulantlarda BPA migrasyonu açısından hissedilir bir fark olmadığı rapor edilmiştir (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Kang ve arkadaşları (2003), konserve kapları muhteviyatının (su, glukoz, sodyum klorid ve bitkisel yağ) ısıtılma zamanı ve/veya sıcaklığının bir fonksiyonu olarak, benzer kaplamalı konserve kutularda BPA migrasyonunu çalışmışlardır. Bitkisel yağları (mısır, zeytin, soya fasulyesi yağı), %1-10 sodyum klorid çözeltisi ve %5-20 glukoz çözeltisi içeren konserve kutuları 30 dakika boyunca 120°C'ye ısıtılmışlardır. Sadece su içeren konserve kutuları (kontrol için), 15, 30 ve 60 dakika boyunca 120°C'de ve 30 dakika boyunca 105°C'de ısıtmışlardır. Su kontrolleri ile karşılaştırıldığında, 121°C'ye ısıtılmış olan, %1-10 sodyum klorid çözeltisi, %5-20 glukoz çözeltisi ve bitkisel yağlar BPA migrasyonunda büyük bir artış göstermişlerdir. Yazarlar;

1) Sıcaklık açısından, BPA migrasyonunda ısıtma süresinin daha önemli olduğu,

2) Konserve kutularda BPA migrasyonun bitkisel yağlar ve sodyum klorid varlığında büyük oranda arttığı sonucuna varmışlardır (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Sungur ve arkadaşlarının (2014) Hatay marketlerinde satışa sunulan yiyecek ve içeceklerde yapmış oldukları analizler sonucunda, glukoz, sodyum klorür ve son kullanma tarihi yaklaşan ürünlerde BPA artış gözlemlediklerini belirtmişlerdir. Eskandari ve arkadaşları (2014), BADGE ve türevlerinin, 10 gün boyunca farklı sıcaklıklarda (-6, 5, 25 ve 40ºC) depolanmış olan iki farklı gıda simulantı (%3 asetik asit ve %15 etanol) içerisine migrasyonunu incelemişlerdir. Konserve gıdalardaki gıda simulantlarında yapılan analizler sonucunda, en yüksek düzeyde migrasyonu %15 etanol içerisinde bulmuşlardır ve -6ºC'deki %15 etanol içerisinde BADGE.H_2O'yu en yüksek düzeyde (0.9 mg/kg kadar) bulmuşlardır. % 15 etanolün yanı sıra BADGE. H_2O -6ºC'deki %3 asetik asit içerisinde 0.45 mg/kg civarında saptanmıştır. Sıcaklığın azalması ile migrasyon düzeyi yükselmiştir ve genel olarak hidrolize türevler gıda benzerlerinde tespit edilmiştir. BADGE -6ºC'deki %15 etanol içerisinde 0.6 mg/kg kadar tespit edilirken diğer hiçbir sıcaklıkta tespit edilememiştir. BADGE.2HCl ve BADGE.HCl düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir ancak BADGE.2HCl -6ºC'deki %15 etanol içerisinde 0.2 mg/kg kadar tespit etmişlerdir. Yüksek migrasyon seviyelerinin %3 asetik aside göre %15 etanol içerisinde tespit etmişlerdir. Bunun nedeninin BADGE'nin yarılanma ömrünün asetik aside göre etanolde daha uzun olmasından dolayı olduğunu belirtmişlerdir. Aktif hidrojen nedeniyle asetik asit içerisinde halkalarda açıklık meydana geldiğini belirtmişlerdir. Düşük sıcaklıklarda migrasyonun artmasının, düşük sıcaklıklarda epoksi reçinelerin kırılganlığının artması, çapraz bağlanmış ağların parçalanması ve böylece BADGE'nin matris dışına çıkması ile açıklanabileceği belirmişlerdir.

2.5. Gıdalarda BPA, BADGE ve Türevlerinin Migrasyon Seviyeleri

FAO/WHO uzmanlar toplantısında, çeşitli yayınlarla farklı ülkelerdeki içeçecek ve gıda konsevelerinde tespit edilen BPA konsantrasyonları ile ilgili özet tablo Çizelge 2.6'de sunulmuştur. FAO/WHO uzman toplantısında, dünya literatüründe yayınlanmış çalışmaların sonuçlarının özeti; meyve, sebze, et, tahıl, içki ve tatlı gibi gıda türleri de dahil olmak üzere, gıda sınıfların göre kategorize edilerek çizelge (Çizelge 2.7) haline getirilmiştir (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Kang (2006) literatürde BPA ile ilgili yapılan çalışmaların sonuçlarını özetleyen ve Bailey ve Hoekstra (2010) tarafından Çizelge 2.7'de sunulan sonuçlardan daha farklı BPA konsantrasyonlarını işaret eden Çizelge 2.8'daki sonuçları bildirmiştir.

Çizelge 2.6. Konserve gıdalarda BPA konsantrasyonu (Bailey ve Hoekstra, 2010)

Referansı	Ortalama±SD (µg/kg)	LOD/LOQ (µg/kg)	Aralık (µg/kg)	% Tespit	Numune Sayısı
Bendito et al.(2009)	73.5±54.8	7.1	<7.1-129	55	18
Braunrath et al. (2005)	15.1±12.9	0.1-9.3	TE*-43	97	30
Brotons et al. (1995)	22.3±23.5	-	TE-76.3	60	30
Cao, Corriveau & Popovic (2009a)	0.5±0.8	0.045	<0.045-4.5	96	72
Cao, Corriveau & Popovic (2010b)	0.1±0.1	0.045	0.019-0.54	100	18
Cao, Corriveau & Popovic (2010a)	11.4±8.6	0.6	5.2-32	100	40
Consumers Union (2009)	90±56.3	0.5	35.9-191	100	7
EWG (2007)	48.7±81.8	2	<2-385	58	91
Garcia-Prieto et al. (2008)	48.8±35.8	9.3	7.8-103	100	21
Goodson,Summerfield & Cooper (2002)	27.9±66.6	7	<7-422	68	95
Grumetto et al. (2008)	20.5±23.9	1.1	<1.1-115.3	52	42
Horie et al. (1999)	30.5±56.7	0.5-2	TE-212.1	53	47
Imanaka et al. (2001)	52±116.5	0.5-1	TE-602	95	28
Kang & Kondo (2003)	95.0±101.5	1-3	30-212	100	3
Kataoka, Ise & Narimatsu (2002)	<0.1	0.1	-	0	5
Kawamura,Sano & Yamada (1999)	17.4±40.5	2	<2-213	45	47
Maragou et al. (2006)	5.4±5.1	5.1	<5.1-15.2	33	6
Munguia-Lopez et al. (2005)	31.2±33.5	7.1	<7.1-102.7	78	9
Podlipna & Cichna-Markl (2007)	20.2±19.2	0.2-0.4	2-67	100	19
Poustka et al. (2007)	36.1±37.2	3-10	TE-124.5	73	77
Rastkari et al. (2010)	1.3±1.5	0.10	<0.1-5.16	67	24
Sajiki et al. (2007)	61.7±154.7	0.2	<0.2-842	92	48
Shao et al. (2007)	<0.04	0.04	-	0	12
Sun et al. (2006)	72.5±44.1	4.5	30-160	100	24
Thomson & Grounds (2005)	14.5±26.3	10-20	TE-192	31	77
Vinas et al. (2010)	22.9±28.3	0.01	<0.01-77.73	56	27
Yonekubo, Hayakawa & Sajiki (2008)	14±39	0.3	<0.3-235.4	92	38
Yoshida et al. (2001)	15.8±23.7	5-10	TE-95.3	29	28

*TE=Tespit edilemedi

Çizelge 2.7. Gıda sınıflarına göre konserve gıdalarda BPA konsantrasyonlarının özeti (Bailey ve Hoekstra, 2010)

Gıda Sınıfı	Ortalama ± SD* (µg/kg)	Numune Sayısı
Meyveler	9.8±21.8	70
Sebzeler	32.4±81.1	305
Tahıllar	42.7±71.3	22
Et (Çorba ve Deniz Ürünleri Haricinde)	69.6±125.1	70
Çorbalar	49.1±67.0	66
Deniz Ürünleri	26.6±33.6	166
Tatlılar	26.7±55.3	11
Gazlı içecekler (Soda, bira, kola, tonik)	1.0±1.5	128
Gazsız İçecekler (Çay, kahve ve diğerleri)	23.2±50.3	131
Tümü	26.8±63.7	983

* Standart sapma

Çizelge 2.8. Konserve gıdalarda BPA seviyesini raporlayan bazı çalışmalar (Kang, 2006)

Konserve Gıda	Numune Sayısı	BPA Seviyesi (ortalama[a] ve aralık) (µg/kg)	Referans
Etler	8	130 (17-602)	Imanaka et al. (2001)
	5	110 (17-380)	Goodson et al. (2002)
	6	21 (<20–98)	Thomson and Grounds (2005)
Balıklar	10	22 (TE ile 43)	Goodson et al. (2002)
	8	23 (<20–109)	Thomson and Grounds (2005)
	9	30 (<5–102)	Mungu´ıa-L´ opez et al. (2005)
Sebze ve meyveler	14	25 (2–75)	Imanaka et al. (2001)
	9	42 (TE to 95[b])	Yoshida et al. (2001)
	10	25 (9–48)	Goodson et al. (2002)
	10	20 (TE ile76)	Brotons et al. (1995)
	33	6 (<10–24)	Thomson and Grounds (2005)
İçecekler	11	<1 (TE ile <7[c])	Goodson et al. (2002)
	80	18 (TE ile 212)	Horie et al. (1999)
	4	<10	Thomson and Grounds (2005)
Süt ürünleri	3	31 (21-43)	Kang and Kondo (2003)
Bebek maması	14	5 (0.1-13)	Biles et al. (1997a)

[a] TE, tespit edilemedi. Tespit edilemeyen seviyeler sıfır olarak hesaplanmıştır.
[b] Katı kısımdaki BPA seviyeleridir, sıvı kısımlardaki BPA seviyeleri tespit limitinin altında kalmştır (5 ng/g)
[c] Tespit edildi ancak ölçülebilir değil.

FAO/WHO Uzman Toplantısınca (2010) maruz kalma değerlendirmesinde kullanılmak üzere geçerli olarak kabul edilen ve yapılmış olan Uluslararası çalışmalarda BPA'nın ortaya çıkması ile ilgili verilerin özeti Çizelge 2.9'da sunulmuştur (Bailey ve Hoekstra, 2010).

Çizelge 2.9. FAO/WHO Uzman Toplantısında maruziyet değerlendirmesinde kullanılan, **y**iyecek ve içeceklerin içerisinde BPA verileri (Bailey ve Hoekstra, 2010)

Matrix ve Referans	**Konsantrasyon (µg/l ya da µg/kg)**		**Numune Sayısı**
	Ortalama	**Maksimum**	
Anne Sütü (Ye ve ark., 2006)	1.9	7.3	20
Sıvı süt formülü, Kullanıma hazır *			
Cao ve ark. (2008)	5.1	10.2	3
Ackerman ve ark. (2010)	5.05	10	39
Goodson, Summerfield & Cooper (2002)	<2	<2	4
Tümü	4	10	46
Sıvı Süt Formülü, Konsantre *			
Ackerman ve ark. (2010)	5.71	11	38
Biles, McNeal & Begley (1997)	2.6	6.1	14
EWG (2007)	1.2	8.5	6
Cao ve ark. (2008)	2.1	5.6	18
Tümü	3	11	74
Sıvı Süt Formülü, Kapsamlı *	3.5	11	120
Süt tozu förmülü (Ackerman ve ark.2010)	0.04	0.9	26
Bebek maması, cam kavanoz (Cao ve ark. 2009)			
Tatlılar	0.38	0.83	9
Meyveler	0.6	3.7	26
Etler	1.1	7.2	25
Sebzeler	1.2	7.2	39
Tümü	0.82	7.2	99

Çizelge 2.9.'un devamı

Matrix ve Referans	Konsantrasyon (µg/l ya da µg/kg)		Numune Sayısı
	Ortalama	Maksimum	
Konserve gıdalar, katı **			
Meyveler	9.8	-	70
Sebzeler	32.4	-	305
Tahıllar	42.7	-	22
Etler	69.6	-	70
Çorbalar	49.1	-	66
Deniz Ürünleri	26.6	-	166
Tatlılar	26.7	-	11
Tümü	36.7	-	710
Konserve gıdalar, sıvı **			
Gazlı içecekler (kola, bira, soda, tonik)	1.0	-	128
Gazsız İçecekler (çay, kahve, diğerleri)	23.2	-	131
PC lardan Migrasyon			
Bebek biberonları (Maragou ve ark. 2008)	-	15	6
Sofra takımları (Kawamura ve ark. 1998)	-	2	3
Musluk suyu ve şişe suyu ***	-	1	>100

* Tüketilebilir olduğu ifade edilen

** Brotons et al. (1995); Horie ve ark. (1999); Kawamura, Sano & Yamada (1999); Imanaka et al. (2001); Yoshida ve ark. (2001); Goodson, Summerfield & Cooper (2002); Kataoka, Ise & Narimatsu (2002); Kang & Kondo (2003); Braunrath ve ark. (2005); Munguia-Lopez ve ark. (2005); Thomson & Grounds (2005); Maragou ve ark. (2006); Sun ve ark. (2006); EWG (2007); Podlipna & Cichna-Markl (2007); Poustka ve ark. (2007); Sajiki ve ark. (2007); Shao ve ark. 2007); Garcia-Prieto ve ark. (2008); Grumetto ve ark. (2008); Yonekubo, Hayakawa & Sajiki (2008); Bendito ve ark. (2009); Cao, Corriveau & Popovic (2009a, 2010a,b); Consumers Union (2009); Rastkari ve ark. (2010); Vinas ve ark.(2010).

*** Biles ve ark. (1997); Ghijsen & Hoogenboezem (2000); Kuch & Ballschmiter (2001); Inoue ve ark. (2002); Boyd ve ark. (2003); Casajuana & Lacorte (2003); Rodriguez-Mozaz, López De Alda & Barceló (2004); Stackelberg ve ark. (2004); Szymanski & Wasiak (2004); Rykowska, Shao ve ark. (2005); Jiang ve ark. (2006); Szymanski, Rykowska & Wasiak (2006); Loos ve ark. (2007); Cao & Corriveau (2008c); L. Li ve ark. (2008); X. Li ve ark. (2010); Sodré, Locatelli & Jardim (2010); Wang & Schnute (2010); Amiridou & Voutsa (2011).

Yoshida ve ark. (2001), BPA'yı meyve konservelerinde tespit edememiş (<10 µg/kg) ancak sebze konservelerinde tespit etmişlerdir. BPA'yı sebze konservelerinin katı kısımlarında <10 µg/kg ile 95 µg/kg aralığında olduğunu ve katı kısımların sıvı kısımlara nazaran daha yüksek BPA içerdiğini tespit etmişlerdir. Tohmson ve Grounds (2005), Yeni Zelanda'daki yetişkinlerin konserve ve şişelenmiş gıdaların tüketilmesiyle ortalama ve maksimum BPA maruziyeti ile ilgili yapılan araştırmada, BPA'yı alkolsüz içecekler dışında analiz edilen tüm gıdalarda tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmada BPA seviyesi en yüksek tespit edilen numuneler, 192 µg/kg ile Hindistan cevizi kreması, 92 µg/kg ile ton balığı, 92 µg/kg ile et numunesidir. Diğer örnekler <10 ile 29 µg/kg aralığında değişen konsantrasyonlarda tespit edilmişlerdir.

Kanada Sağlık Bakanlığı tarafından yayımlanan raporda, Ottawa'da satışa sunulan 4 adet çay ürünü hariç tamamı gazlı olan 72 konserve içecek ürününde yapılan BPA analizleri sonucunda, ürünlerin çoğunda düşük seviyelerde BPA tespit edilmiştir. Ürünlerin %75'inde BPA seviyesi 0.45 µg/l altında, %85'inde 1 µg/l altında tespit edilmiştir. Tüm ürünlerin BPA seviyesi ortalaması 0.57 µg/l olarak bildirilmiştir (Health Canada, 2009). Kanada Sağlık Bakanlığı tarafından yayımlanan raporda, Kanada'da çeşitli markalarda pazarlanan 38 meşrubat ve biradaki BPA içeriği incelenmiştir. BPA, cam şişelerdeki meşrubatlarda tespit edilememiştir. Polietilen tereftalat (PET) ambalajdaki bir meşrubatta 0.018 µg/l seviyesinde tespit edilmiştir. Tüm konserve kutularda satılan meşrubatlarda 0.019 µg/l ile 0.210 µg/l aralığında ve tüm konserve bira örneklerinde 0.081 µg/l ile 0.54 µg/l aralığında BPA tespit edilmiştir. Cam şişedeki bira numunelerinin yalnızca bir adedinde 0.054 µg/l seviyesinde BPA tespit edilmiştir (Health Canada, 2010).

Hadjmohammadi ve Saeidi (2010), İranda satışa sunulan 3 farklı marka ambalajlı sütte BPA seviyesini 0.472 ve 1.014 mg/l aralığında tespit etmişlerdir. Yoshida ve arkadaşları (2001), sebze ve meyve konservelerinde BPA analizini katı kısımlarında ve sulu kısımlarında ayrı ayrı gerçekleştirmiş ve mısır, mantar ve kuşkonmaz konservelerinde BPA seviyesi sulu kısımlarında limit değerin altında kalırken, katı kısımlarında 18.4–95.3 ng/g aralığındaki seviyelerde tespit edilmiştir.

Biedermann ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmada; teneke ambalajda muhafaza edilen gıdalar içerisine BADGE göçü bildirilmiştir. Araştırmacılar, yağ içerisinde bulunan 142 numunenin yağ fazını analiz etmişler ve analiz örneklerinin %22 sinde BADGE'yi 1 mg/kg'dan daha yüksek seviyelerde bulmuşlardır. Daha sonrasında aynı araştırmacılar

BADGE düzeyinde önemli bir azalma gösteren başka bir çalışma yapmışlar ve 242 örnekten sadece 1 tanesinde BADGE seviyesinin 1 mg/kg'dan yüksek olduğunu göstermişlerdir (Hammarling ve ark., 2000). Nielsen ve ark. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, 66 numunenin 34'ünde yağ içerisindeki konserve balığın yağ fazında BADGE'nin tespit edildiğini ve bu örneklerden 10 tanesinin konsantrasyonun ise 1 mg/kg üst limitin üzerinde bulunduğunu ifade etmişlerdir (Hammarling ve ark. 2000). Birleşik Krallık Tarım Balıkçılık ve Gıda Bakanlığı (1997) tarafından 163 farklı teneke ambalajda muhafaza edilen gıdada yapılan bir çalışmada; 1 mg/kg'dan yüksek seviyede BADGE ihtiva eden örnek sayısının 17 (%10) olduğu belirtilmektedir (Hammarling ve ark. 2000). Summerfield ve ark. (1998), 182 teneke ambalajda muhafaza edilen et, süt ve yağ içerisindeki balık test numunesinde 1 mg/kg'ı aşan düzeyde BADGE rapor etmişlerdir (Hammarling ve ark. 2000).

Biedermann ve ark. (1997), İsviçre marketlerinde, teneke ambalajda muhafaza edilen besinlerde BADGE.HCl ve BADGE.2HCl migrasyon miktarları sırasıyla 0.7 mg/kg ve 2.7 mg/kg seviyelerinde rapor etmişlerdir ki bu seviyeler BADGE düzeyinin %15-20 seviyesine karşılık gelmektedir (Hammarling ve ark. 2000). Rauter ve ark. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada gıda örnekleri içerisinde BADGE.H_2O bulunamazken BADGE.$2H_2O$ 0.5 mg/kg kadar konsantrasyonlarda bulunduğu belirtmişlerdir (Hammarling ve ark. 2000).

Hammarling ve ark. (2000), BADGE'yi yağlı gıda maddelerinde daha yüksek konsantrasyonda olmak üzere hem domates soslu balıklarda hem de yağ içerisindeki balıklarda tespit etmişlerdir. Çalışmada farklı markalara ait 30 teneke ambalajda muhafaza edilen gıda örneği incelenmiştir. BADGE en yüksek düzeyde (5.1 mg/kg kadar) yağlı balık numunesinde belirlenirken, domates soslu balıklarda 1.1 mg/kg seviyesinde bulunmuştur. Örneklerde BADGE.HCl ve BADGE.2HCl 2.4 mg/kg ve 8.3 mg/kg arasında değişen konsantrasyonlarda bulunmuştur. BADGE'nin aksine, BADGE.2HCl domates soslu balıklarda ve yağ içerisindeki balıklarda benzer konsantrasyonlarda bulunmuştur. Uematsu ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, Japonya marketlerinden alınan 10 adet mısır, 5 adet domates ve 3 adette diğerlerinden olmak üzere toplam 18 adet teneke ambalajda muhafaza edilen sebzede ve 28 adet içmeye hazır teneke ambalajda muhafaza edilen kahvede BADGE.2HCl ve BFDGE.2HCl miktarları araştırılmış ve 5 adet mısır ve bir kahve konservesi örneğinde BADGE.2HCl, dört adet domates konservesi ve bir adet mısır konservesi örneğinde ise BFDGE.2HCl tespit edilmiştir. Analiz edilen hiçbir örnekte

AB tarafından belirlenmiş olan 1 mg/kg sınırının aşılmadığı ifade edilmiştir.

Poustka ve ark. (2007), yapmış oldukları çalışmada Çek perakende marketlerinde, BADGE.H_2O ve BADGE.HCl gruplarını, konserve gıdalarda, spesifik migrasyon limitlerinin (sırasıyla, 9 mg/kg ve 1mg/kg) oldukça altında bulmuşlardır. BFDGE bileşiklerini ise çok nadir tespit etmişlerdir. Cabado ve ark. (2008) konserve deniz ürünlerinde BADGE ve BFDGE migrasyonu ile ilgili yürütmüş oldukları çalışma sonucunda, BADGE ve BFDGE'nin migrasyonunun balık türüne göre farklılık gösterdiğini tespit etmişlerdir. Uskumru konservesinde en yüksek migrasyon değeri (BADGE: 0.248 mg/kg) tespit edilirken ton balığı, morina balığı, midye ve sardalyede daha düşük seviyelerde migrasyon değeri (sırasıyla BADGE: 0.068-0.040-0.115-0.108 mg/kg) tespit etmişlerdir. Yine söz konusu bu çalışmada araştırıcılar, konserve gıdaların sterilizasyon süre ve sıcaklığının BADGE ve BFDGE migrasyonunu etkilemediğini belirtmektedirler. Farklı soslandırılmış balıklar için, kazuela, ravigot, zeytinyağı+ayçiçeği yağı kırmızıbiber soslu konserve balıklarda, BADGE ve BFDGE migrasyonunun, domates, turşu, galiçya ve biskayne soslu balıklardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Depolama süresi ve sıcaklığının BADGE ve BFDGE migrasyonu üzerine etkili olduğu ve depolama süresinin BADGE migrasyonununa göre BFDGE migrasyonunu daha belirgin şekilde arttırdığını bildirmişlerdir.

Gallart Ayala ve ark. (2011), sıvı kromatografisi ve sıralı kütle spektrometresi kullanarak teneke ambalajda muhafaza edilen gıda ve alkolsüz içeceklerde BADGE ve BFDGE ile türevlerinin eş zamanlı analizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada BADGE.$2H_2O$ tüm alkolsüz içeceklerde 2.1 ile 5.1. µg/kg aralığındaki seviyelerde bulunmuş, teneke ambalajda muhafaza edilen gıda örneklerinde (kuşkonmaz örneğinde) ise bu madde 675 µg/kg seviyesinde bulunmuştur. Ayrıca diğer bileşikler BADGE.H_2O, BADGE.HCl.H_2O, BADGE.HCl ve BADGE.2HCl daha düşük konsantrasyonlarda teneke ambalajda muhafaza edilen gıdalarda tespit edilmiştir.

Poustkova ve arkadaşları (2004) BADGE ve BFDGE'nin su bazlı gıda simulantlarında stabilitesi üzerine bir araştırma gerçekleştirmişlerdir. Asetonitril içerisindeki BADGE konsantrasyonunun, 25ºC'de bekletildiğinde yaklaşık 14. günde %15 oranında azaldığını, 40ºC'de bekletildiğinde 14. günde yaklaşık %7.5 azaldığını, 15 dakika 120ºC'de tutulduktan sonra 25ºC'de bekletildiğinde 14. günde %12 civarında azaldığını belirtmişlerdir. Farklı gıda simulantlarında BADGE'yi 25ºC ve 40ºC sıcaklıklarda

bekletmişlerdir ve 48 saat sonunda, 25ºC'de destile su içerisinde bekletilen BADGE'nin konsantrasyonunda yaklaşık %55, %3 asetik asit içerisinde bekletildiğinde yaklaşık %60, %10 etanol içersinde bekletildiğinde yaklaşık %40 civarında bir azalma olduğunu belirlemişlerdir. 40ºC'de ise 48 saat sonunda, distile su içerisinde bekletildiğinde ise yaklaşık %72 civarında, %3 asetik asit içerisinde bekletildiğinde yaklaşık %72 civarında, %10 ethanol içerisinde bekletildiğinde yaklaşık %60 civarında BADGE konsantrasyonunda azalma olduğunu tespit etmişlerdir. 120ºC'de 15 dakika tutulduktan sonra 25ºC'de 48 saat bekletilen BADGE'nin konsantrasyonunun destile su içerisinde yaklaşık %32 civarında, %3 asetik içerisinde yaklaşık %70 civarında ve %10 etanol içerisinde yaklaşık %5 civarında konsantrasyonunda azalma olduğunu belirlemişlerdir.

Yonekubo ve arkadaşları (2008) LC-MS ve LC-MS/MS cihazları kullanılarak 38 farklı gıdada gerçekleştirdikleri analizler sonucunda, BADGE seviyesini balıklarda 0-3 ng/g, sebzelerde 0-1 ng/g, soslarda 0-3 ng/g ve diğerlerinde 0-1 ng/g aralıklarında bulmuşlardır. BADGE.2H_2O seviyesi ise balıklarda 0-142 ng/g, sebzelerde 1-106 ng/g, soslarda 5-247 ng/g ve diğerlerinde 22-220 ng/g bulunmuştur. BADGE.H_2O hiçbir gıdada tespit edilememiştir. BADGE.HCl.H_2O balıklarda 0-66 ng/g, sebzelerde 1-27 ng/g, soslarda 3-196 ng/g ve diğerlerinde 27-125 ng/g seviyelerinde bulunmuştur. BADGE.HCl balıklarda 0-3 ng/g, sebzelerde 0-1 ng/g, soslarda 0-2 ng/g, ve diğerlerinde 0-1 ng/g seviyelerinde bulunmuştur. BADGE.2HCl balıklarda 0-25 ng/g, sebzelerde 0-14 ng/g, soslarda 0-26 ng/g ve diğerlerinde 0-9 ng/g seviyelerinde bulunmuştur. Yonekubo ve arkadaşları (2008) aynı çalışmada konserve sterilizasyon simulasyonunda BADGE'nin degredasyonunu incelenmişlerdir. Su (pH 7.2), 0.01 N HCl (pH 2), 0.01 N NaCI (pH 6.8) ve 0.1% asetik asitli 0.01 N NaCI (pH 2.5) her birinden 3.6 ml cam tüplere alınarak üzerine methanol içerisindeki 10 µg/ml konsantrasyondaki BADGE'den 400 µl eklemişlerdir. Bu tüpleri 120ºC'de 30 dakika kuru blok ısıtıcıda ve sonrasında 20ºC oda sıcaklığına soğutarak 180 dakika bekletmişlerdir. 20ºC sıcaklığa soğuttukları süre 0. dakika kabul edilmek üzere her 30 dakika da bir 0.1 ml direkt LC-MS/MS'e enjeksiyon yaparak BPA, BADGE ve türevlerinin analizini gerçekleştirimişlerdir. Yapılan simulasyon sonucunda;

- 120ºC de 30 dakika bekletilen ve 20ºC de 180 dakika bekletilen solüsyonlarda BPA tespit edilmemiştir.

- Su solüsyonunda, 120ºC deki inkübasyon sonrasında BADGE seviyesi yarı yarıya

kadar azalmış, 30 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra BADGE seviyesi %3'e düşmüştür. 120ºC deki inkübasyon sonrasında BADGE.2H_2O seviyesi, 313 ng/ml ve BADGE.H_2O seviyesi, 62 ng/ml tespit edilmiş ve bu konsantrasyonlar 180 dakika boyunca değişmemiştir. BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.2HCl'ye rastlanmamıştır.

- HCl solüsyonunda, BADGE seviyesi 120ºC ısıtma sonrasında hızla sıfıra düşmüştür. Bu esnada BADGE.2H_2O, 328 ng/ml, BADGE.HCl.H_2O'da, 178 ng/ml oluşmuştur. BADGE.H_2O, 0. dakikada (120ºC 30 dakika ısıtma sonrası alınan ilk ölçüm) ve 30 dakikada 15 ng/ml tespit edilmiş devam eden dakikalarda tespit edilmemiştir. BADGE.2HCl, 0 ve 30. dakikalarda 40 ve 39 ng/ml tespit edilmiş ilerleyen dakikalarda tespit edilememiştir.

- NaCI solüsyonunda, BADGE seviyesi su simulantında olduğu gibi yarı yarıya azalmış, oda sıcaklığında 30 dakika tutulduktan sonra 25 ng/ml'ye düşmüştür. 120ºC de 30 dakika tutulduktan sonra BADGE.2H_2O ve BADGE.H_2O sırasıyla 200 ve 100 ng/ml oluşmuş ve bunlar 180 dakika boyunca stabil kalmışlardır. BADGE.HCl.H_2O inkübasyon esnasında düşük düzeyde oluşmuş ancak 180 dakika sonunda 30 ng/ml seviyesinde bulunmuştur. BADGE.2HCl ise 0 ve 30 dakikada 13 ve 12 ng/ml seviyesinde bulunmuştur.

-%0.1 asetik asitli NaCI solüyonunda, BADGE seviyesi inkübasyon ile 420 ng/ml seviyesine düşmüştür. 30 dakika oda sıcaklığında bekletme sonunda 25 ng/ml seviyesine düşmüştür. Bu esnada BADGE.2H_2O ve ve BADGE.HCl.H_2O sırasıyla 306 ve 73 ng/ml seviyesinde oluşmuştur. BADGE.H_2O tespit edilmemiştir. HCl solüsyonunda olduğu gibi BADGE.2HCl 0 ve 30. dakikalarda 29 ve 25 ng/ml tespit edilmişlerdir. Ayrıca hiçbir solüsyonda BADGE.HCl tespit edilmemiştir.

Yunekubo ve arkadaşları (2008) yapmış oldukları bu çalışma ile sonuç olarak; konserve gıdaların sterilizasyonu için kullanılan yüksek sıcaklıklarda hatta nötr pH da bile, BADGE su solüsyonlarında BADGE.2H_2O ve BADGE.H_2O'ya klorin içeren solüsyonlarda BADGE.2H_2O ve BADGE.HCl.H_2O'ya degrede olduğunu ki bu nedenle çok düşük veya sıfır seviyesinde BADGE tespit edilmesi makul bir durum olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürde, ülkemizde satışa sunulan teneke ambalajda muhafaza edilen gıda ürünlerinde, BPA, BADGE ve türevlerininin aranması ile ilgili sınırlı sayıda çalışmaya

rastlanılmıştır. Er ve Sarımehmetoğlu, (2011) yapmış oldukları çalışmada, Ankara yöresinden toplanan 4 farklı marka (A,B,C,D) ton balığı konservelerinden, toplamda 160 adet ton balığı konservesi örneğinde Bisfenol A ‘nın varlığını ve seviyesini incelemişlerdir. Analiz edilen konserve balık numunelerinde BPA seviyelerini, 4 farklı marka konservede (A,B,C,D), sırasıyla ortalama olarak, 0.45±0.09, 0.31±0.09, 0.45±0.09 ve 2.33±0.09 mg/kg olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada 160 numunenin 39 adedi BPA seviyesi, BPA için belirlenmiş yasal limit olan 0.6 mg/kg‘ın üzerinde bulunmuştur. Erkan ve ark. (2005); Türkiye marketlerindeki 39 adet yağ içerisindeki balık numunesini (sardalye, ton balığı, hamsi, uskumru, alabalık ve palamut), BADGE konsantrasyonu açısından incelemişlerdir. Bu çalışmada, BADGE konsantrasyonu sardalye ve hamsi konservesi yağında >1 mg/kg ve sardalye konservesi etinde 0.33 mg/kg olarak saptanmıştır. Diğer konserve balık ürünlerinde daha düşük seviyede tespit edilmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada, Sungur ve ark. (2014); Hatay marketlerinde satılan yiyecek ve içeceklerde BPA seviyesini HPLC ile analiz etmişlerdir. Bu çalışmada 6 farklı markaya ait olan 36 adet teneke konserve gıda (fasulye, mısır, garnitür, bezelye, salça ve ton balığı), 24 farklı karton ambalaj gıda (krema, meyve suyu, süt ve puding) ve 18 cam kavanozdaki gıda (mantar, biber salçası ve turşu) analiz edilmiştir. BPA konsantrasyonları; 21.86±0.80 ile 1858.71±8.24 µg/kg aralığında teneke konserve gıdalarda, 36.48±0.95 ile 554.69±3.18 µg/kg aralığında kağıt ambalaj gıdalarda, TE ile 399.21±3.26 µg/kg aralığında cam kavanoz gıdalarda bulunmuştur. En yüksek BPA konsantrasyonları ortalama olarak, teneke konserve gıdalar için fasulye (650.15±10.42 µg/kg) ve ton balığında (287.97±5.22 µg/kg), kağıt ambalaj gıdalar için pudingde (205.29±4.58 µg/kg), cam kavanoz gıdalar için turşuda (142.34±3.79 µg/kg) tespit edilmiştir.

Literatürde; BPA, BADGE ve türevlerinin belirlenmesi ile ilgili birçok metot geliştirme çalışması bulunmaktadır. Leepipatpiboon ve arkadaşları (2005), yaptıkları çalışmalarında ters faz sıvı kromatografisi (RPLC) kullanarak su içerisinde yağlı gıda ve su bazlı gıdalarda BADGE, BFDGE ve bunların türevlerinin eş zamanlı olarak saptanması için bir HPLC yöntemi geliştirmiş ve validasyon prosedürü tanımlamışlardır. Araştırmacılar, su bazlı yiyecekleri temsilen liç şurubuna analit takviye edilen numunelerde anlaşılmadık şekilde, BADGE,H_2O, BADGE ve BADGE.HCl için geri kazanımda düşüş olduğunu gözlemlemişler ve bunun nedeninin asitli ortamda analitlerin gıda bileşenleriyle reaksiyona girmesi ve epoksit halkalarının kolayca açılması olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar, 1.0 M Na_2HPO_4 kullanarak

numunelerin pH'sının 7.0 ayarlanması ile epoksit halkaların aktivitesinin düşürüldüğünü ve geri kazanım değelerlerinin iyileştirildiğini bildirmişlerdir.

Sun ve arkadaşları (2006) Leepipatpiboon ve arkadaşlarının metodunda modifikasyona giderek BADGE ve türevlerinin analizini geliştirmişlerdir. Söz konusu araştırmacılar ekstraksiyon için asetonitril ve n-hekzan kullanmışlar ve OASIS HLB kartuş ile katı faz ekstraksiyonu yöntemini uygulamışlardır. Mobil faz olarak methanol ve su ile oluşturdukları gradient akış profilini kullanmışlardır. Yoshida ve arkadaşları (2001) teneke ambalaj içeriğinin sulu kısımları için OASİS HLB, Ph ve C18 kartuşların etkilerini incelemişler ve OASIS HLB de en iyi geri kazanım elde etmişlerdir. Bazı numunelerde safsızlıklar yeterince uzaklaştırılamadığı için OASIS HLB kartuş ile beraber Sep-Pak Plus Florisil kartuş kullanmışlardır. Ekstraksiyonda asetonitril ile beraber sodyum sülfat kullanmışlardır. Cao (2010) solvent ekstraksiyonunda gıda ve biyolojik örneklerde BPA ekstraksiyonu için en yaygın olarak kullanılan solventin asetonitril olduğu ve n-hekzan, n-heptan ve trimetilpentan gibi polar olmayan çözücülerin de asetonitril ile beraber kullanıldığını ayrıca aseotinitril dışında kloroform, diklorometan, MTBE, dietil eter, diklorometan-methanol ve 2-propanolünde kullanıldığını bildirmişlerdir.

Lapviboonsuk ve Leepipatpiboon (2014) BADGE ve türevlerinin analizinde, eş-ekstrakt matris bileşenlerini azaltmak ve faz ayrımını geliştirmek için farklı solvent (petrol eteri, hekzan, MTBE ve asetonitril) ve tuzlar (NaCI, Na_2HPO_4, NaOAc ve $MgSO_4$) kullanarak numune hazırlama yöntemini optimize etmeye çalışmışlarıdır. Ekstraksiyonda asetonitril yerine petrol eteri ve hekzan kullanımında bu solventlerin düşük polariteleri nedeniyle, BADGE türevlerinin tümünü ekstrakte edememişlerdir. MTBE ve asetonitril ile BADGE.$2H_2O$ haricindeki tüm bileşikler için iyi geri kazanım değerleri elde etmişlerdir. Polar olmayan solventler ile yalnızca BADGE'de yüksek geri kazanım değeri elde etmişlerdir. Bu nedenle orta polariteye sahip olan asetonitril ekstraksiyon solventi olarak seçilmiştir. Asetonitril ile tüm analitler ekstrakte edilebilmiş ve daha iyi bir geri kazanım sağlanmıştır. Daha düşük buharlaşma seviyesinin olması ve likit kromatografisi için daha uygun olması, asetonitrilin MTBE'ye göre diğer avantajları arasında sayılmıştır. Yine asetonitrilin MTBE'ye göre yağ ve yağlı matrisleri yüksek miktarlarda ekstrakte etmediğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada fazların ayırımını geliştirmek, fazla suyu uzaklaştırmak ve duyarlılığı artırmak amacıyla asetonitril ile ekstraksiyon işleminden sonra tuzlar ilave edilmiştir. Tuz miktarının 1 ile 3 g arasındaki değişimi $MgSO_4$ haricinde bütün maddeleride geri kazanımda büyük değişimlere neden olmamıştır. 1 ile 5 g arasında

$MgSO_4$ miktarının artırılması ile %82-91aralığındaki geri kazanımı %47-64 aralığına kadar düşürerek geri kazanıma büyük zarar vermiştir. Tuz miktarının fazla eklenmesi halinde tüm bileşiklerde geri kazanım da büyük hatalar oluşmuştur. Asetonitrilin tuzsuz kullanımına göre, tuzlarla kullanımında eş-ekstrakta azalma olduğu görülmüştür. Nihayetinde 1 g NaCI kullanımına karar verilmiştir. Elde edilen final metot ile Quechers metodu karşılaştırılmış, final metotta Quechers metotuna göre daha fazla eş-ekstrakt matrisi elde edilmesine rağmen, geri kazanım değerlerinde final metot ile daha iyi geri kazanım değerleri elde etmişlerdir. Final metotta, %88-104 aralığında geri kazanım değerleri elde etmişlerdir. Bu nedenle 10 ml Asetonitril ve 1 g NaCI kullanımı ile oluşturulan final metodu tavsiye etmişlerdir.

2.6. Mevzuat Durumu

Avrupa Komisyonun bir danışma organı olan Gıda Bilimsel Komitesi (SCF), tüm yönleriyle Bisfenol A toksisitesinin kapsamlı analizi sonrasında BPA'nın tolere edilebilir günlük alım miktarını (TDI) vücut ağırlığı başına 0.01 mg/kg olarak belirlemiştir (Rykowska ve Wasiak, 2006). Gıda maddeleri ile temasta bulunan madde ve malzemeler ile ilgili 2004/19/EC sayılı komisyon direktifinde BPA'nın spesifik migrasyon limiti 0.6 mg/kg olarak belirlenmiştir (EC, 2004). Benzer şekilde Ülkemizde de, Gıda ile Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemeler Tebliğinde, BPA'nın spesifik migrasyon limiti 0.6 mg/kg olarak belirlenmiştir. Ayrıca, TGK-Bebek Formülleri ve TGK-Devam Formülleri Tebliğlerinde bebek olarak tanımlanan tüketici grubu için kullanılan, polikarbonat madde ve malzemelerin üretiminde kullanılamayacağı belirtilmiştir (Anonim, 2013).

BADGE gruplarının spesifik migrasyon limitlerinin tanımlanması, gıda ve gıda ile temas eden madde ve malzemelerde bazı epoksi türevlerinin kullanımının yasaklanması amaçlarıyla oluşturulmuş Avrupa Birliğinin Komisyon Tüzüğünde (EC, 2005) belirlenenler, Avrupa Birliği Mevzuatına (1 Ocak 2006 tarihinden itibaren geçerli) yansıtılmıştır. Buna göre;

a) Hidroksi türevleri de dahil olmak üzere BADGE'nin migrasyon toplamı; gıda ve benzerlerinde 9 mg/kg.

b) BADGE nin klorohidroksi türevlerinin toplamı gıda ve benzerlerinde 1 mg/kg.

c) BFDGE ve novalak glisidil eter (NOGE) kullanımına izin verilmemektedir.

Ancak mevcut stoklar tükeninceye kadar izin verilmiştir (Poustka ve ark., 2007). BFDGE'nin varlığına izin verilmemesinin nedeni olarak toksikolojik veri eksikliği gösterilmektedir (Cabado ve ark., 2008).

Ülkemiz mevzuatında; Belirli Epoksi Türevlerinin Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelerde Kullanımının Kısıtlanması Hakkında Tebliğde 2,2-bis (4-hidroksifenil) propan bis (2,3-epoksipropil) eter (BADGE), BADGE.H_2O ve BADGE.$2H_2O$ nun migrasyon toplamlarının gıda maddelerinde ve gıda benzerlerinde 9 mg/kg'ı geçemeyeceği ve BADGE.HCl, BADGE.2HCl ve BADGE.H_2O.HCl'nin migrasyon toplamlarının gıda maddelerinde ve gıda benzerlerinde 1 mg/kg'ı geçemeyeceği belirtilmiştir. Aynı tebliğde BFDGE'nin gıda ile temas eden madde ve malzemelerin üretiminde kullanılamayacağı ve/veya bulunamayacağı belirtilmektedir (Anonim, 2012).

2.7. Metot Validasyonu

Geçerli kılma yani validasyon, metodun ilgili performans kriterlerine uygunluğunun saptanması için metot parametrelerinin belirlenip incelendiği bir geçerlilik çalışmasıdır. Tek bir laboratuvar (internal validasyon) veya pek çok laboratuvarın katıldığı laboratuarlar arası çalışma ile gerçekleştirilebilir. Kapsamlı geçerli kılma, rutin kullanım öncesi metot performans kriterlerinden tümünün veya belirli bir kısmının incelenip, dökümante edilmesi anlamına gelirken; tam iç geçerli kılma metodun tüm performans kriterlerinin değerlendirilmesidir. Doğrulama yani verifikasyon, laboratuvarlararası çalışmalarla performans kriterleri belirlenmiş olan bir metodun laboratuvar şartlarında teyidi olarak ifade edilmektedir (Yılmaz, 2013). Analitik metotlar için tipik performans parametreleri aşağıda belirtilmektedir (Thompson ve ark., 2002):

* Uygulanabilirlik

* Sağlamlık

* Seçicilik

* Kalibrasyon

* Doğruluk

* Kesinlik

* Geri Kazanım

* Çalışma Aralığı

* Tespit Sınırı (LOD)

* Tayin Sınırı (LOQ)

Araştırmacılar, bunlara fitness-of-purpose ve belirsizlik parametrelerinin de eklenebileceğini ifade etmektedirler. Belirlenen parametreler analitik sistem, analitik sistem ise protokol olarak kabul edilmekte ve protokol ile metot validasyonu sağlanmaktadır (Konsantrasyon aralığı, analit çeşiti gibi) (Thompson ve ark. 2002).

Metotların validasyon seviyesi, aşağıda belirtilen durumlara göre değişiklik göstermektedir (Yılmaz, 2013).

1- Bir metot laboratuvarlar arası bir çalışma ile geçerli kılınmış ise verifikasyon yeterlidir.

2- Bir metot laboratuvarlar arası bir çalışma ile geçerli kılınmış ancak farklı yapıda bir örnek ile çalışılacaksa doğruluk, kesinlik, tespit limiti ve tayin limiti verifikasyona yeni matriks de ilave edilerek teyit edilmelidir.

3- Bir metot laboratuvarlar arası bir çalışma ile değil laboratuvar içi çalışma ile valide edilmiş ise, verifikasyon parametrelerine mümkün olduğu kadar validasyon parametreleri de eklenmelidir.

4- Bir metot bilimsel bir dergide yayınlanmış ve belirli performans parametreleri incelenmiş ise, verifikasyon parametrelerine mümkün olduğu kadar validasyon parametreleri de eklenmelidir.

5- Bir metot bilimsel bir dergide yayınlanmış ancak hiç bir performans parametresi incelenmemiş ise tam iç validasyon yapılmalıdır.

6- Bir metoda ait herhangi bir performans kriteri bulunmadığı veya laboratuvar içi geliştirilmişise tam iç validasyon yapılmalıdır.

Çeşitli performans özellikleri benzer şekilde tespit edilmektedir. Bu nedenle iş yükünü en aza indirmek için mümkün olduğu kadar deneyler birleştirilmesi tavsiye edilmektedir (örneğin, tekrarlanabilirlik ve laboratuar içi tekrarüretilebilirlik ile seçicilik, seçilik testi ve tespit limiti için boş numunelerin analiz edilmesi) (EC, 2002).

2.7.1. Uygulanabilirlik

Thompson ve arkadaşları (2002) tarafından validasyon sonrasında performans özelliklerine ek olarak aşağıdaki bilgi ve belgelerin sağlanması gerektiği bildirilmiştir.

* Uygun olan durumlarda gruplarda dahil olmak üzere analitin kimliği (örneğin toplam arsenik),

* Validasyon kapsamındaki konsantrasyon aralığı,

* Validasyon ile kapsanan test materyali matrisinin aralık özelliği (Örneğin deniz ürünleri),

* Ekipmanlar reaktifler hakkında bilgi verecek potokoller (İzin verilen değişimleri içermelidir, örneğin 30±5 dakikada 100±5ºC sıcaklıkta), kalibrasyon ve kalite prosedürleri ve gerekli özel güvenlik önlemleri,

* Amaçlanan uygulama ve kritik belirsizlik şartları.

2.7.2. Tespit ve tayin sınırı

Tespit sınırı (LOD) (Limit of Detection), geniş anlamda, test numunesinde analitin güvenli şekilde sıfırdan ayırt edilebilir olan, en küçük miktarı ya da konsantrasyonudur. Tayin sınırı (LOQ) (Limit of Quantification), belirli bir matris içerisindeki analitin kantitatif olarak raporlanabilir minimum konsantrasyonu veya kütlesidir (AOAC, 2012; Thompson ve ark. 2002). AOAC (2012) tarafından maksimum limiti (ML) 100 ppb (0,1 mg/kg)'den büyük ve eşit olan analitler için LOD = ML x 1/5 ve maksimum limiti 100 ppb (0,1 mg/kg) den küçük olan analitler için LOD = ML x 2/5 olarak önerilmiştir.

LOD için birbirinden bağımsız 10 kör örneğin her biri ya da kabul edilebilir en düşük konsantrasyonda analit takviye edilmiş birbirinden bağımsız 10 kör örneğin her biri analiz edilir. Burada kabul edilebilir en düşük konsantrasyon seviyesi, kabul edilebilir belirsizliğin elde edilebildiği seviye anlamına gelmektedir. Kör örnek değerlerinden ya da takviye edilmiş kör örnek değerlerinden standart sapma hesaplanır. Standart sapma (SD) hesaplandıktan sonra LOD, "3SD" ya da "Ortalama + 3SD" şeklinde LOD hesaplanır. Boş örnekle çalışma yaklaşımı sıfır olmayan standart sapma varlığında anlamlıdır. En düşük konsantrasyonda takviye edilmiş 10 örneğin analizi sonucunda elde edilen verilerle hipotez tezinden türetilmiş "kör numuneden gelen ortalama değer + 4.65SD" formülüyle de LOD hesaplanabilir. LOQ ise Tayin sınırı=Ortalama (Kör Numune)+(10xSD) formülü ile

hesaplanır. LOQ, 5SD ve 6SD ya da 10SD şeklinde de hesaplanabilir. Uygulamada örnek ve kör örnek ayrı ayrı değerlendirilir ve örnekten gelen sinyalden kör örneğe ait sinyaller çıkartılarak düzeltilir (Eurachem, 1998).

2.7.3. Kalibrasyon, doğrusallık ve çalışma aralığı

Kalibrasyon makul olup olmadığına yönelik sorular a) lineer olması b) orjinden geçmesi c) test materyalinin matrisinden etkilenmemesidir (Thompson ve ark. 2002).

Özel bir rehber olmaması halinde aşağıdakiler geçerlidir (Tek değişkenli lineer kalibrasyon için).

- Altı ya da daha fazla kalibrasyon standardı olmalıdır,

- Kalibrasyon standartları, ilgili konsantrasyon aralığında eşit aralıklarda olmalıdır,

- Karşılaşılması muhtemel konsantrasyonun %0-150 veya %50-150 aralığını içermelidir,

- Kalibrasyon standartları rastgele sırayla tercihen üç tekrarlı veya daha fazla ve en az iki defa enstrümental cihazda yürütülmüş olmalıdır (Thompson ve ark. 2002).

Çalışma aralığı metodun uygulama aralığının belirlenmesi için yapılır. Çalışma aralığı kalibrasyon eğrisinde ölçülen analitin miktarı (konsantrasyonu) ve dedektör yanıtının (response) doğru orantılı olarak görüldüğü aralıktır. Kalibrasyon çalışması ile elde edilen sonuçlar grafiksel olarak verilir ve "linear regresyon formülü" ile "korelasyon katsayısı" belirtilir. Bu şekilde çalışma aralığının doğrusal olup olmadığı tespit edilir. Korelasyon katsayısı >0,99 olmalıdır (Yılmaz, 2013).

2.7.4. Doğruluk

Doğruluk; gerçeklik ve kesinliğin saptanmasıyla belirlenir (EC, 2002).

2.7.4.1. Gerçeklik

Gerçeklik, bir seri test sonucundan elde edilen ortalama değer ile kabul edilen referans değer arasındaki uyumun yakınlığıdır (Thompson ve Wood, 1995; EC, 2002). Gerçeklik "bias" açısından kantitatif olarak belirtilir ve küçük bias büyük doğruluğa işaret etmektedir. Analitik bir sistemde organizasyonun çeşitli seviyelerinde "bias" ortaya çıkabilir. Örneğin; yürütme biası, laboratuvar biası, metot biası gibi. Önemli olan hangi

çeşit bias ile uğraşılması gerektiğinin farkında olmaktır (Thompson ve ark. 2002). Bias, test sonuçları ve kabul edilen referans değer arasındaki beklenen farktır (AOAC, 2012; EC, 2002). Rastgele hatadan farklı olarak bias, toplam sistematik hatadır (AOAC, 2012).

Gerçeklik kapsamında biasın araştırılması, sertifikalı referans materyal kullanımı, referans materyal kullanımı, referans yöntem kullanımı ya da analit takviye edilmesi yolu ile geri kazanım kullanımı aracılığıyla gerçekleştirilebilir (Thompson ve ark. 2002). Bias, en az 5 tekrarlı analiz ile test edilmelidir (AOAC, 2012). Sertifikalı ilave analit gerçek matrise kimyasal olarak bağlanmadığı için sertifikalı referans materyale (CRM) göre daha düşük bir doğrulama elde edilir (EC, 2002). Tipik test materyalinin analiz edilecek kısmına analitin bilinen bir miktarının eklenmesi sonrası ve de orijinal hâli, validasyona konu metot ile analiz edilir. İki sonuç arasında ki farka vekil geri kazanım veya bazen de marjinal geri kazanım denir. Analiz edilen kısımdaki geri kazanımdaki önemli ölçüdeki farklılıklar biasın yöntemi etkilediğini göstermektedir. Kesinlikle, geri kazanım çalışmalarında, burada tarif edildiği gibi yapılan bir işlemde yalnızca bias değerlendirilir. İlave analit üzerinde ki etki doğal analit için aynı ölçüde geçerli değildir ve ek etkiler doğal analit için geçerli olabilir. Analit takviye edilmesi yolu ile geri kazanım çalışmalarında iyi geri kazanım doğruluğun bir garantisi değil iken, zayıf geri kazanım kesinlikle doğruluğun eksikliğinin bir göstergesidir (Thompson ve ark. 2002).

2.7.4.2. Kesinlik

Kesinlik, belirli şartlar altında elde edilen test sonuçları arasındaki uyumun yakınlığıdır (EC, 2002; AOAC, 2012). Bağımsız analiz sonuçları arasındaki tutarlılığı gösterir. Kesinlik doğruluğun gerçeklik dışındaki diğer bir bileşeni olup rastgele hataların dağılımını gösterir (Yılmaz, 2013). Tekrarlanabilirlik, tekrarlanabilirlik koşulları altındaki kesinliktir. Tekrarlanabilirlik koşulları; kısa zaman aralıkları içerisinde, aynı ekipmanlar kullanılarak, aynı laboratuarda, aynı operatör tarafından eşit test malzemelerinin aynı yöntemle bağımsız test sonuçlarının elde edildiği koşullardır (EC, 2002; AOAC, 2012).

Tekrarlanabilirlik çalışmasında;

- Gerekli minimum performans sınırının 1, 1.5 ya da 2 katına ya da izin verilen limitin 0.5, 1 ve 1.5 katına eşdeğer konsantrasyonu elde etmek için analit ile takviye edilmiş aynı matris numunelerinden bir dizi hazırlanır,

- Her seviyede en az altı tekrarlı analiz yapılmalıdır,

- Numuneler analiz edilir,

- Her bir numune için tespit edilen konsantrasyon hesaplanır,

- Takviye edilmiş numunelerin ortalama konsantrasyonu, standart sapması ve varyasyon katsayısı (%) bulunur (EC, 2002).

Laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik, aynı laboratuvarda öngörülen (önceden belirlenmiş) koşullarda (örn., ilgili metot, deney malzemeleri, operatör, çevre) geçerli bir süre boyunca elde edilen kesinlik anlamına gelmektedir (EC, 2002).

Laboratuar içi tekrarüretilebilirlik çalışmasında;

- Gerekli minimum performans sınırının 1, 1.5 ya da 2 katına ya da izin verilen limitin 0.5, 1 ve 1.5 katına eşdeğer konsantrasyonu elde etmek için analit ile takviye edilmiş belirlenen matrisler (eşit veya farklı matrisler) numunelerinden bir dizi hazırlanır,

- Her seviyede en az altı tekrarlı analiz yapılmalıdır,

- Takviye edilmiş numunelerin ortalama konsantrasyonu, standart sapması ve varyasyon katsayısı (%) bulunur (EC, 2002).

Standart sapmanın hesaplanmasında eşitlik 2.1'den yararlanılır.

Standart Sapma (*SD*) (AOAC, 2012);

$$SD = [\sum(x_i - \overline{x})^2 / n]^{0.5} \quad \textbf{(2.1)}$$

Varyasyon katsayısı (CV) ya da relatif standart sapma (RSD) eşitlik 2.2'deki formül ile elde edilmektedir (EC 2002)(AOAC, 2012).

Varyasyon katsayısı (CV) ya da relatif standart sapma (RSD);

$$RSD = S_i \; x \; 100 \; / \; \overline{x} \quad \textbf{(2.2)}$$

2.7.5. Geri kazanım

Sertifikalı referans materyal olmadığında, geri kazanım tahmininde bileşiğin ilavesi ya da doğal analiti temsil edecek bir elementin ilavesi ile geri kazanım çalışılabilir. Bu prosedür prensip olarak matris içerisindeki orijinal doğal analitin konsantrasyonunun tahmin edilmesini ve analitin kaybının düzeltilmesini sağlar. Bu şekilde analitin ilave

edilmesi farklı bir geri kazanım tahmin etme yöntemi olarak çok daha az maliyetli ve çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Analit içermeyen numune (kör numune) mevcut ise analit bunun içerisine takviye edilebilir ve analitik prosedürün uygulanmasından sonra geri kazanım tespit edilir. Boş bir matris mevcut değil ise analit içermeyen test numunesine analit takviye edilmesi yolu ile analit eklenir. Analit takviye edilmemiş matris ile bu matrisin analit takviye edilmiş sonuçlarının arasındaki fark analitin geri kazanılmış parçasıdır. Analit takviye etme yolu ile elde edilen geri kazanım "vekil geri kazanım" ya da "marjinal geri kazanım" olarak adlandırılır. Matristeki doğal analit ile ilave edilen analit sıkı bir şekilde bağlı değil ise vekil geri kazanım doğal analite göre yüksek olma eğilimindedir (Thompson ve ark. 1999).

Eksikliklerden arınmış geri kazanım tahmini için genel olarak kullanılabilecek bir prosedür yoktur. Teknik ve mali açıdan mümkün olduğunda analit konsantrasyonları ile uygun bir aralık araştırılmalıdır, çünkü, analitin geri kazanımı konsantrasyona bağlı olabilir. Birkaç farklı seviyede matrise analit ilave edilmesi düşünülebilir (Thompson ve ark. 1999). EC (2002)'de, sertifikalı referans materyal (CRM) olmadığı durumlarda geri kazanımın takviye edilen boş matrisler kullanılarak aşağıdaki şekilde tespit edilebileceği belirtilmiştir;

- Boş bir materyalden 18 numune hazırlanır ve gerekli minimum performans sınırının 1, 1.5 ya da 2 katının her biri için ya da izin verilen limitin 0.5, 1 ve 1.5 katının her biri için 6'şar numune analit takviye edilerek güçlendirilir,

- Numuneler analiz edilir ve mevcut her bir numunedeki konsantrasyon hesaplanır,

- Eşitlik 2.3 kullanılarak her bir numune için geri kazanım hesaplanır,

- Her bir düzeydeki 6 sonuçtan ortalama geri kazanım ve varyasyon katsayısı (CV) hesaplanır,

Geri kazanım çalışmalarından elde edilen verilerden geri kazanım değerinin hesaplanması AOAC (2012) aşağıdaki şekilde tarif edilmektedir.

$$\text{Marjinal \% Geri Kazanım} = (C_f - C_u) \times 100/C_a \quad \textbf{(2.3)}$$

$$\text{Toplam \% Geri Kazanım} = 100\,(C_f) / (C_u + C_a) \quad \textbf{(2.4)}$$

$C_f \rightarrow$ Takviye edilmiş numune konsantrasyonu

C_u → Takviye edilmemiş numune konsantrasyonu

C_a → Test numunesine eklenmiş numune konsantrasyonu

AOAC (2012) döükmanında analit konsantrasyonuna bağlı olarak beklenen geri kazanım değerlerinin ne olacağı bildirilmiştir (Çizelge 2.10).

Çizelge 2.10. Analit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak beklenen geri kazanım değerleri (AOAC, 2012)

Analit, %	**Analit Oranı**	**Birim**	**Ortalama Geri Kazanım, %**
100	1	100%	98-102
10	10^{-1}	10%	98-102
1	10^{-2}	1%	97-103
0.01	10^{-3}	0.1%	95-105
0.001	10^{-4}	100 ppm (mg/kg)	90-107
0.0001	10^{-5}	10 ppm (mg/kg)	80-110
0.00001	10^{-6}	1 ppm (mg/kg)	80-110
0.000001	10^{-7}	100 ppb (mg/kg)	80-110
0.0000001	10^{-8}	10 ppb (mg/kg)	60-115
0.00000001	10^{-9}	1 ppb (mg/kg)	40-120

BÖLÜM 3
MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

BPA, BADGE ve türevlerinin belirlenmesi analizlerinde Shimadzu marka ve Prominence model yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC) ve Shimadzu marka ve RF-20A model floresan dedektör (FLD) kullanılmıştır. Kolon olarak ise, Macherey-Nagel marka EC 250/4 Nucleosil 100-5 C18 kolon kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında kullanılan cihazlar (Heidolph marka Hei-VAP Advantage model vakumlu evaporatör, Sigma marka 3-16L model santrifüj, ELGA marka PF3XXXXM model ultra püre saf su cihazı, AND marka ve GR-200 model elektronik terazi ve Waring marka 8010ES model blender) Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



a) HPLC, b) Vakumlu evaporatör, c) Santrifüj, d) Ultrapure saf su cihazı e) Terazi f) Blender

Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan cihazlar

Çalışmada kimyasal olarak; Sigma-Aldrich marka asetonitril (Chromasolv® gradient grade, for HPLC), Merck marka n-hekzan (for gas choromatography, SpraSolv®), Merck marka di-sodyum hidrojen fosfat heptahidrat ($Na_2HPO_4.7H_2O$) (emprove® exp), Merck marka sodyum klorid (NaCl) kullanılmıştır.

Analizi gerçekleştirilen gıda örnekleri (Şekil 3.2) Çanakkale marketlerinden temin edilmiş olup ürünlere ait özellikler ve çalışma için verilen kodlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Çeşitlerin seçiminde Türkiye marketlerinde raflarda en çok rastlanan ve marka çeşitliliği olan ürünler seçilmeye çalışılmıştır. Ayrıca örneklerin seçiminde yağ içeriği yüksek olan ürünlere ağırlık verilmiştir.



Şekil 3.2. Analiz edilen numuneler

Çizelge 3.1. Analize edilen numuneler

Tip	Çeşit	Numune Kodu	Net Ağırlık	Süzme Ağırlık	Ambalaj Firması	Üretim Tarihi	SKT	Analiz Tarihi	Adet
Balık Konservesi	Ton Balığı (Yağlı)	TB-1	2x160 g	---	A	09.01.2014	01.2019		22
		TB-2	2x160 g	2x104 g	A	23.12.2013	12.2018		
		TB-3	2x160 g	2x104 g	A	04.11.2013	04.11.2018		
		TB-4	2x160 g	2x104 g	---	06.2012	06.2017		
		TB-5	2x160 g	2x104 g	---	---	30.11.2018	25.11.2014	
		TB-6	2x160 g	2x104 g	A	09.11.2013	09.11.2018		
		TB-7	2x160 g	2x104 g	B	09.09.2013	09.09.2018		
		TB-8	2x160 g	2x104 g	---	---	07.0.2018		
		TB-9	2x160 g	2x104 g	A	06.2012	06.2017		
		TB-10	2x160 g	2x104 g	---	01.2013	01.2018		
		TB-11	2x160 g	2x104 g	A	12.02.2014	02.2019	27.11.2014	
		TB-12	2x160 g	2x104 g	---	---	18.12.2017		
	Ton Balığı (Yağsız)	TB-13	2x160 g	2x104 g	A	04.09.2013	09.2018		
		TB-14	2x160 g	2x104 g	---	---	13.09.2016	27.11.2014	
		TB-15	2x160 g	2x104 g	B	06.2012	06.2017		

Çizelge 3.1.'in devamı

Tip	Çeşit	Numune Kodu	Net Ağırlık	Süzme Ağırlık	Ambalaj Firması	Üretim Tarihi	SKT	Analiz Tarihi	Adet
Balık Konservesi	Uskumru	UK-1	160 g	110 g	---	01.03.2012	01.03.2015	27.11.2014	
		UK-2	160 g	96 g	---	29.01.2014	29.01.2017		
		UK-3	160 g	104 g	---	07.02.2013	07.02.2016		
		UK-4	100 g	---	---	08.11.2013	08.11.2017		
	Sardalye	SK-1	225 g	---	---	12.2012	12.2014	27.11.2014	
		SK-2	150 g	110 g	---	02.2013	05.2016		
		SK-3	100 g	---	---	15.04.2013	15.04.2017		
Hazır Yemek Konserveleri	Etli Kuru Fasulye	EK-1	400 g	300 g	B	04.02.2013	04.02.2016	10.11.2014	26
	Patlıcan Kızartma	PK-1	380 g	266 g	B	---	20.08.2016	10.11.2014	
		PK-2	400 g	---	B	02.10.2013	02.10.2015		
		PK-3	300 g	---	B	---	13.10.2017		
	Zeytinyağlı Fasulye	ZFK-1	380 g	300 g	B	30.01.2014	30.01.2017	10.11.2014	
	Fasulye Pilaki	FP-1	400 g	300 g	B	---	31.12.2016	24.11.2014	
		FP-2	430 g	---	A	---	16.05.2016		
		FP-3	400 g	---	A	---	04.2016		
	Barbunya Pilaki	BP-1	400 g	300 g	A	12.12.2014	12.02.2017	20.11.2014	
		BP-2	400 g	300 g	A	---	26.03.2017		
		BP-3	420 g	315 g	B	---	26.10.2016		
		BP-4	400 g	300 g	B	09.01.2014	09.01.2017		
		BP-5	400 g	300 g	A	---	22.10.2017		
		BP-6	400 g	---	A	---	21.04.2017		
		BP-7	320 g	---	B	---	01.02.2018		
	Yaprak Sarma	YS-1	420 g	375 g	B	---	20.12.2016	24.11.2014	
		YS-2	400 g	---	A	03.08.2013	26.07.2015		
		YS-3	400 g	350 g	B	10.02.2014	10.02.2016		
		YS-4	400 g	---	A	---	30.05.2016		
		YS-5	400 g	340 g	A	---	25.03.2016		
		YS-6	300 g	---	B	---	02.10.2017		
	Lahana Sarma	LS-1	420 g	357 g	D	---	21.11.2015	21.11.2014	
		LS-2	300 g	---	B	---	07.01.2018		
	Patlıcan Dolma	PD-1	400 g	320 g	A	---	14.02.2016	21.11.2014	
		PD-2	300 g	---	B	---	28.10.2016		
	Biber Dolma	BD-1	400 g	320 g	A	---	09.2014	21.11.2014	

Çizelge 3.1.'in devamı

Tip	Çeşit	Numune Kodu	Net Ağırlık	Süzme Ağırlık	Ambalaj Firması	Üretim Tarihi	SKT	Analiz Tarihi	Adet
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Yağlar	Naturel Sızma Zeytinyağı	NZY-1	3 Litre	---	C	---	03.03.2016	15.11.2014	5
		NZY-2	3 Litre	---	D	24.12.2013	24.12.2015		
	Naturel Riviera Zeytinyağı	RZY-1	3 Litre	---	D	01.03.2014	01.03.2016		
	Ayçiçek Yağı	AY-1	5 Litre	---	A	08.09.2013	08.09.2014		
		AY-2	5 Litre	---	A	27.03.2014	26.03.2016		
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Beyaz Peynir	Beyaz Peynir	KBP-1	2000 g	---	E	---	09.08.2014	28.11.2014	3
		KBP-2	2000 g	---	İ	02.04.2014	02.04.2015		
		KBP-3	2000 g	---	K	03.03.2014	03.08.2014		
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Salamura Zeytin	Siyah Zeytin	SZ-1	1235 g	720 g	B	---	26.05.2016	04.09.2014	9
		SZ-2	1260 g	800 g	---	---	04.06.2015		
		SZ-3	1260 g	800 g	D	---	19.06.2015		
		SZ-4	---	800 g	A	---	07.01.2015		
		SZ-5	800 g	800 g	---	---	---		
	Yeşil Zeytin	YZ-1	1235 g	720 g	---	---	05.08.2015	05.09.2014	
		YZ-2	1260 g	800 g	A	---	29.08.2014		
		YZ-3	1260 g	800 g	A	---	10.10.2014		
		YZ-4	1260 g	800 g	A	---	16.10.2014		
Sebze ve Baklagil Konservesi	Bezelye	BK-1	830 g	510 g	A	06.2013	06.2016	01.10.2015	38
		BK-2	820 g	500 g	---	---	03.2016		
		BK-3	830 g	500 g	B	28.05.2013	05.2016		
		BK-4	800 g	480 g	A	---	25.03.2017	22.11.2014	
		BK-5	830 g	500 g	A	---	19.12.2015		
		BK-6	830 g	500 g	A	---	07.2016		
	Taze Fasulye	TFK-1	810 g	450 g	A	10.07.2013	24.06.2016	05.09.2014	
		TFK-2	820 g	450 g	---	---	06.2015		
		TFK-3	830 g	460 g	A	---	04.07.2016		
		TFK-4	815 g	450 g	A	---	26.04.2017		
	Türlü	TK-1	825 g	500 g	A	---	18.07.2016	24.09.2014	
		TK-2	820 g	490 g	A	25.07.2012	25.07.2015		
	Mısır	MK-1	325 g	210 g	---	21.05.2012	21.05.2015	01.10.2014	
		MK-2	340 g	285 g	---	17.07.2013	31.08.2017	23.11.2014	
		MK-3	300 g	285 g	---	17.07.2013	31.08.2017		
		MK-4	340 g	285 g	---	17.07.2013	31.08.2017		
		MK-5	340 g	280 g	---	---	31.12.2016		

Çizelge 3.1.'in devamı

Tip	Çeşit	Numune Kodu	Net Ağırlık	Süzme Ağırlık	Ambalaj Firması	Üretim Tarihi	SKT	Analiz Tarihi	Adet
Sebze ve Baklagil Konservesi	Mısır	MK-6	340 g	280 g	---	---	01.08.2017		
		MK-7	340 g	210 g	---	---	01.2017		
		MK-8	600 g	370 g	---	---	12.04.2016	23.11.2014	
		MK-9	300 g	285 g	---	---	31.07.2016		
		MK-10	300 g	285 g	---	---	31.08.2016		
	Haşlanmış Kuru Fasulye	KF-1	800 g	400 g	A	---	22.02.2017	01.10.2014	
		KF-2	800 g	400 g	---	---	07.2016	22.11.2014	
		KF-3	800 g	400 g	B	21.02.2014	21.02.2017		
		KF-4	830 g	425 g	A	---	25.09.2016		
		KF-5	800 g	400 g	A	---	08.11.2016		
	Haşlanmış Barbunya	HB-1	830 g	425 g	A	---	26.09.2016	22.09.2014	
		HB-2	800 g	400 g	B	13.01.2014	13.01.2017		
		HB-3	800 g	400 g	A	06.03.2014	06.03.2017		
		HB-4	800 g	400 g	A	---	17.02.2017		
	Haşlanmış Nohut	NK-1	800 g	400 g	---	---	03.2017	23.09.2014	
		NK-2	800 g	400 g	B	11.03.2014	11.03.2017		
		NK-3	830 g	415 g	A	---	30.07.2016		
		NK-4	800 g	400 g	A	---	06.01.2017		
		NK-5	830 g	425 g	A	---	29.09.2016		
	Bamya	BAMK-1	800 g	440 g	A	31.07.2013	15.07.2016	24.09.2014	
		BAMK-2	825 g	455 g	A	---	02.08.2016		
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Domates ve Biber Salçaları	Domates Salçası	DS-1	830 g	---	A	27.08.2013	11.08.2016	17.11.2014	8
		DS-2	830 g	---	A	08.09.2013	08.09.2013		
		DS-3	830 g	---	A	---	07.09.2016		
		DS-4	830 g	---	A	---	05.04.2016		
		DS-5	830 g	---	L	---	10.01.2017		
		DS-6	830 g	---	A	10.2013	10.2016		
		DS-7	830 g	---	B	---	21.03.2017		
	Biber Salçası	BS-1	820 g	---	A	---	29.09.2015		
TOPLAM									**111**

Çalışmada kulanılan analit standartlarının (Şekil 3.3.) özellikleri aşağıda verilmiştir.

BPA; Bisphenol A. CAS-No : 80-05-7. Aldrich Chemistry. Lot No: MKBH2096V. Amerika Birleşik Devletleri üretimi. Saflık ≥ %99.

BADGE; Bisphenol A diglycidyl ether. 4,4′-Isopropylidenediphenol diglycidyl ether. CAS-No.: 1675-54-3. Fluka Analytical. Lot No: 1448914V. İsviçre üretimi. Saflığı ≥ %95.

BADGE-HCl; Bisphenol A (3-chloro-2-hydroxypropyl) glycidyl ether. 2-[4-(3-Chloro-2-hydroxypropyloxy)pheny]-2-[4-(glycidyloxy)phenyl]propane. CAS-No.: 13836-48-1. Fluka Analytical. Lot No: BCBG25860V. İsviçre üretimi.

BADGE-2HCl; Bisphenol A bis(3-chloro-2-hydroxypropyl) ether). 2,2-Bis[4-(3-chloro-2-hydroxypropoxy)phenyl]propane. CAS-No.: 4809-35-2. Fluka Analytical. Lot No: 1151653V. İsviçre üretimi. Saflık ≥ %97.

BADGE-H_2O; Bisphenol A (2,3-dihydroxypropyl) glycidyl ether. 2-[4-(2,3-Dihydroxypropyloxy)phenyl]-2-[4-(glycidyloxy)phenyl]propane. CAS-No.: 76002-91-0. Fluka Analytical. Lot No: BCBK4672V. İsviçre üretimi. Saflık ≥ %95.

BADGE·2H_2O; Bisphenol A bis (2,3-dihydroxypropyl) ether. 2,2-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl]propane. CAS-No.: 5581-32-8. Fluka Analytical. Lot No: BCBH6002V. İsviçre üretimi. Saflık ≥ %97.

BADGE-HCl-H_2O; Bisphenol A (3-chloro-2-hydroxypropyl) (2,3-dihydroxypropyl) ether. (2-[4-(3-Chloro-2-hydroxypropyloxy)phenyl]-2-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy) phenyl] propane). CAS-No.: 227947-06-0. Fluka Analytical. Lot No: BCBL9898V. İsviçre üretimi. Saflık ≥ %95.



Şekil 3.3. Analit standartları

3.2. Analiz Yöntemi

3.2.1. BPA, BADGE ve türevlerinin belirlenmesi

Analiz metodunda ve cihaz parametrelerinde gerçekleştirilen modifikasyonlar sonrasında oluşturulan yeni metotta; örnek homojenize edildikten sonra örnekten 10 g santrifüj tüpe tartım alınmış ve üzerine 1g $Na_2HPO_4.7H_2O$ ilave edilerek kısa süreli vortekslenmiştir. Örnek üzerine 30 ml asetonitril ilave edilerek 1 dakika çalkanlanmış ve üzerine 1 g NaCI ilave edilerek 5 dakika daha çalkalanmıştır. Santrifüj tüpleri 5 dakika 3000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Üstteki asetonitril faz ayırma hunisine alınmıştır. Santrifüj tüpündeki kalıntı üzerine 10 ml asetonitril ilave edildikten sonra santrifüj tüpü 1 dakika çalkalanmış ve ardından 5 dakika 3000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Üstteki asetonitril faz ayırma hunisine ilave edilmiştir. Ayırma hunisinde toplanan asetonitril faz üzerine 75 ml n-hekzan eklenerek 2 dakika çalkanmış ve 25 dakika beklenmiştir. Bekleme sonrası asetonitril faz 100 ml'lik evaporatör balonuna aktarılmıştır. Ayırma hunisinde kalan hekzan 20 ml asetonitril ile yıkanmış ve asetonitril fazlar birleştirilerek rotary evaporatörde asetonitril faz uzaklaştırılmıştır (40ºC–90 rpm). Kalıntı, 1 ml asetonitril ile yeniden çözündürülmüş ve 0.20 µm şırınga filtreden geçirilerek HPLC viallere alınmıştır.

Analizin cihaz parametreleri aşağıda verilmiştir;

Akış: 0.4 ml/dakika

Eksitasyon Dalga Boyu: 225 nm

Emisyon Dalga Boyu: 305 nm

Enjeksiyon Hacmi: 10 µl

Kolon Sıcaklığı: 25ºC

Analiz Süresi: 75 dakika

Mobil Faz: Asetonitril (A) ve Su (B)

Gradient Akış Profili;

0 - 35 dakika–40:60 A:B (v/v)

40 - 60 dakika–58:42 A:B (v/v)

65. dakika–40:60 A:B (v/v)'dır.

Belirlenen final metot ile örnekler iki paralel analiz edilmiştir. Ayrıca, her bir gıda çeşidi analizinde, her seride, o çeşide ait ilk numunede, üçüncü bir paralel daha çalışılmış ve bu paralele BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.H_2O ve BADGE için 0.12 mg/kg konsantrasyonlarında, BADGE.HCl.H_2O, BADGE.2HCl ve BADGE.HCl için 0.06 mg/kg konsantrasyonlarında analit takviyesi yapılarak, sonuçların değerlendirilmesinde seçiciliğin arttırılması sağlanmıştır. Her seri analiz öncesi 0.4 ml/dakika akış hızında, kolondan asetonitril (A) ve su (B) olmak üzere 40:60 A:B (v/v) 45 dakika kolondan geçirilerek kolon şartlandırılmıştır.

Çalışmada kullanılan örneklerin tüketilen kısımları analize alınmıştır. Bu amaçla, BPA, BADGE ve türevlerinin analizleri balık konservesi, hazır yemek konserveleri ve teneke ambalajda muhafaza edilen biber ve domates salçalarında konserve içeriği tamamen homojenize edildikten sonra tartım alınarak gerçekleştirilmiştir. Teneke ambalajda muhafaza edilen beyaz peynir ve salamura zeytin ile sebze ve baklagil konservelerinde konserve içeriğinin sulu kısmı süzüldükten sonra kalan tüketilen katı kısım homojenize edilmiş ve bu homojenattan tartım alınarak BPA, BADGE ve türevlerinin analizi gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan cam ve metal malzemeler deterjanla yıkama ve su ile durulama sonrasında teknik asetondan geçirildikten sonra yeniden kullanılmıştır.

3.2.2. Metot validasyonu

Bu çalışmada analizlerin yürütülmesinde Sun ve arkadaşlarının (2006) metodu ile analizlerin yürütülmesi planlanmıştır. Ancak, söz konusu metotta yer almayan farklı matrislerle çalışılması ve deneme çalışmalarında bu farklı matrislerde geri kazanım ile ilgili sorunlar yaşanmasından dolayı metotta modifikasyonlara gidilmiştir. Oluşturulan yeni metotta Yılmaz (2013) ve Thompson ve ark. (2002) tarafından aktarılan bilgiler doğrultusunda, kapsamlı validasyon yapılmasına karar verilmiştir. Yine, Adams ve arkadaşları (1998) tarafından belirtilen, "Ar-Ge sırasında kullanılan ya da geliştirilen yöntemler için validasyonunun rutin analizlerin validasyonu kadar önemli ancak daha basit ve validasyon parametrelerinin seçimi göreceli olduğu" literatür bilgisi de göz önüne alınarak, kapsamlı tek laboratuvar validasyon için aşağıdaki parametreler seçilmiştir.

* Uygulanabilirlik

* Tespit Sınırı (Limit of Detection) (LOD)

* Tayin Sınırı (Limit of Quantification) (LOQ)

* Kalibrasyon

* Çalışma Aralığı

* Doğruluk

* Kesinlik

* Geri Kazanım

Validasyon çalışmalarında matris olarak zeytinyağı matrisi seçilmiştir. Ayrıca, zeytinyağı yanında her gıda türü için bir matris geri kazanımın çalışmalarında kullanılmıştır.

3.2.2.1. Uygulanabilirlik

Final metodun uygulanabilirliği ile ilgili bilgiler, araştırma bulguları ve tartışma bölümünde verilmiştir.

3.2.2.2. Tespit ve tayin sınırı

Literatür bilgileri çerçevesinde, LOD ve LOQ belirlenmesi için seçilen yağ matrisinden 2 paralel boş örnek ve 7 analitin takviye edilmesiyle hazırlanan 10 bağımsız paralel örnek çalışılmıştır. Her bağımsız paralel cihazda 2 tekrarlı çalışılmıştır. Analit takviye edilen numune sonuçlarından boş örnek sonuçları çıkartılarak değerler düzeltilmiştir. Analitin takviye edileceği kabul edilebilir en düşük konsantrasyonun seçiminde literatürdeki çalışmalarda verilen LOD değerlerinin yanı sıra laboratuvarda yapılan deneme çalışmalarında tüm analitler için cihazdan alınan absorbans değerleri göz önüne alınmıştır ve absorbans değerleri ile orantılı olarak takviye edilecek konsantrasyon seviyeleri belirlenmiştir. LOD ve LOQ değerlerinin belirlenmesinde, zeytinyağı matrisinde analitlerin konsantrasyonu BADGE.2H_2O ve BPA için 0.020 mg/kg ve diğer analitler için 0.012 mg/kg olacak şekilde analit takviyesi işlemi gerçekleştirilmiştir.

BADGE.HCl haricinde ki analit standartları, standartların saflık seviyeleri de hesaba katılmak suretiyle 25 mg civarında tartımları alınmış ve 50 ml'lik balonjojelere 500 mg/kg konsantrasyonunda olacak şekilde, asetonitril ile standart ana stok çözeltileri hazırlanmıştır. BADGE.HCl'nin yoğun kıvamlı sıvı formda olması nedeniyle tamamı (100 mg) asetonitril ile çözündürülerek 2000 mg/kg konsantrasyonunda olacak şekilde standart ana stok çözeltisi hazırlanmıştır. Tüm standart çözeltileri -20ºC'de muhafaza edilmişlerdir.

3.2.2.3. Kalibrasyon, doğrusallık ve çalışma aralığı

Doğrusallık çalışmasında, ana stok çözeltilerinden çalışma stok çözeltileri ve çalışma stok çözeltilerinden kalibrasyon standartları asetonitril ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Her bir analit için 8 kalibrasyon noktası belirlenmiştir. Her bir kalibrasyon noktası cihazda 2 paralel analiz edilmiştir. Kalibrasyon noktaları; BADGE.2H_2O ve BADGE.H_2O için 0.4-0.6-0.8-1.2-1.5-3-6-12 mg/kg, BPA ve BADGE.HCl.H_2O için 0.2-0.4-0.8-1.2-1.5-3-6-12 mg/kg, BADGE.2HCl, BADGE.HCl ve BADGE için 0.1-0.2-0.4-0.8-1.2-3-6-12 mg/kg olarak belirlenmiştir. Her bir kalibrasyon noktasından elde edilen kromatogramdaki pik alanlarından kalibrasyon eğrileri elde edilmiş ve regresyon denklemi oluşturulmuştur. Elde edilen kolerasyon katsayısı tüm analitler için 0.999 değerinin üzerinde elde edilmiştir ($r>0.999$).

3.2.2.4. Doğruluk

Doğruluk; gerçeklik ve kesinliğin saptanmasıyla belirlenmiştir.

3.2.2.4.1. Gerçeklik

Verifikasyon çalışmasında gerçeklik için CRM mevcut olmadığından analit takviyesi yolu ile geri kazanım çalışması yapılmıştır. Yapılan geri kazanım çalışmasının detayları geri kazanım başlığı altında verilmiştir.

3.2.2.4.2. Kesinlik

Belirlenen final metodun kesinliğinin kontrolü için, zeytinyağı numuneleri, BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.H_2O ve BADGE için 0.3 mg/kg ve 0.6 mg/kg ve 1.2 mg/kg olmak üzere üç farklı konsantrasyonda, BADGE.HCl.H_2O, BADGE.2HCl ve BADGE.HCl için 0.15 mg/kg ve 0.3 mg/kg ve 0.6 mg/kg olmak üzere üç farklı konsantrasyonda analit takviye edilerek analiz edilmiştir. Her seri analizde kör numune çalışılmış ve kör numune değerleri analit takviye edilmiş numune değerlerinden çıkarılarak sonuçlar belirlenmiştir.

Kesinlik çalışmalarında tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmaları yapılmıştır. Tekrarlanabilirlik çalışmalarında her bir analit için 3 farklı konsantrasyonda analit takviye edilen 6'şar adet zeytinyağı numunesi aynı gün analiz edilmiştir. Tekrarüretilebilirlik çalışmalarında, tekrarlanabilirlik çalışmalarından elde edilen ilk iki tekrar sonucu tekrarüretilebilirlik çalışmalarının 1. gün çalışması olarak kabul edilmiştir. Ayrıca tekrarüretilebilirlik çalışmaları için, üç farklı konsantrasyonda analit takviye edilen

zeytinyağı numuneleri, 4 farklı günde ve her gün 2 tekrar analiz edilmiştir ve bu şekilde tekrarüretilebilirlik için her bir konsantrasyon için toplamda 10 tekrar analiz yapılmıştır.

3.2.2.5. Geri kazanım

Oluşturulan final metodun, doğruluğun bir parametresi olan gerçekliğinin belirlenmesi amacıyla kesinlik parametresi için gerçekleştirilen tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışması verileri geri kazanım değerlerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

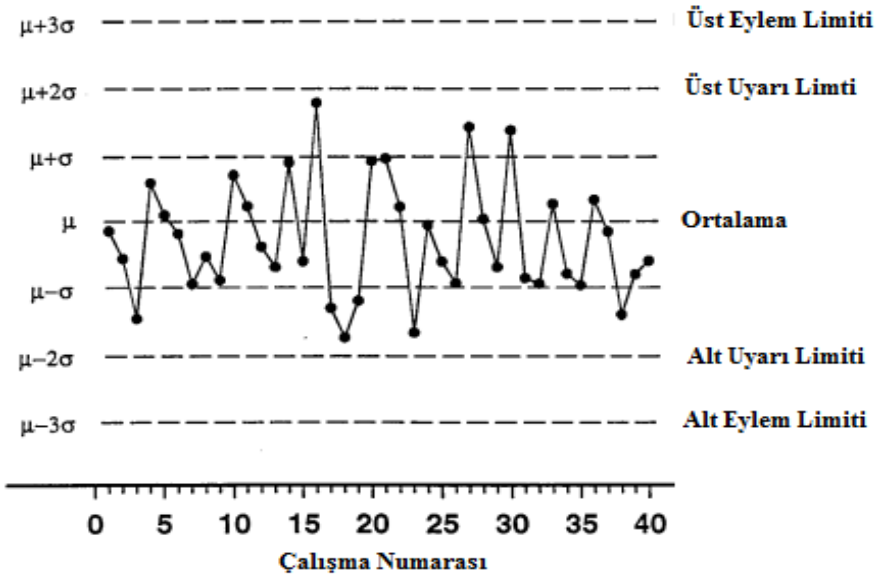
Metot modifikasyonu çalışmalarında, üç deneme metodunun uygulandığı zeytinyağı, zeytin ve taze fasulye numunelerinde geri kazanımda farklılıklar tespit edilmesi nedeniyle, BPA, BADGE ve türevlerinin analizlerinde, analiz edilecek gıdaları tam temsil edecek matrisler ile uygulanacak metodun verifikasyonunun yapılmasının, yapılamıyorsa imkan dahilinde en azından geri kazanım çalışmalarının yapılmasının sonuçların doğruluğu açısından elzem olduğu görülmüştür. Bu nedenle; verifikasyon çalışmaları için seçilen matris (zeytinyağı) ile gerçekleştirilen çalışmalar (LOD, LOQ, Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik gibi) haricinde, çalışılacak tüm gıda grupları için ayrıca geri kazanım çalışmasının yapılmasına karar verilmiştir. Eurachem (1998)'de geri kazanım çalışmasının, boş matris veya analitin konsantrasyon aralığında takviye edilmiş örneklerin 6 tekrarlı analizi ile yapılabileceğinin belirtilmesinden dolayı her ürün grubunda iki analit takviye edilmemiş örnek ve 6 adet BADGE.$2H_2O$, BPA, BADGE.H_2O ve BADGE için 0.6 mg/kg konsantrasyonda, BADGE.HCl.H_2O, BADGE.2HCl ve BADGE.HCl için 0.3 mg/kg konsantrasyonda takviye edilmiş örnek analiz edilmiştir. Bu çalışmada her ürün grubu için bir matris seçilmiştir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Her ürün grubunun geri kazanım değerlerinin belirlenmesinde seçilen matris

Temsil Ettiği Ürün Grubu	**Seçilen Matris**
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Yağlar	Zeytinyağı
Balık Konservesi	Ton Balığı
Hazır Yemek Konserveleri	Etli Kuru Fasulye
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Beyaz Peynir	Beyaz Peynir
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Salamura Zeytin	Siyah Zeytin
Sebze ve Baklagil Konservesi	Türlü
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Domates ve Biber Salçaları	Domates Salçası

3.2.2.6. Shewhart kontrol kartları

Rutin analizlerde her seri analiz öncesi kalibrasyon orta noktasında ki konsantrasyon kullanılarak, kalibrasyonun doğruluğunun kontrolü amacıyla ve de belli aralıklarla analize dahil edilen bir referans materyal kullanılarak analiz metodunun doğruluğunun kontrolü amacıyla shewhart kontrol kartlarından yararlanılmaktadır. Shewhart kontrol kartları, ardışık olarak çalışılan bir kontrol malzemesi üzerinde ölçülen konsantrasyon değerlerinden kontrol grafiği elde edilmesiyle oluşturulur (Şekil 3.4). Kontrol materyalinde birden fazla analiz yürütüldüğünde x'in her bir değeri ya da x'in ortalama değeri kontrol grafiğinde kullanılabilir. Tablo, normal dağılımdan türetilen N (μ,σ^2) yatay çizgilerle tamamlanır. Kontrol amacıyla tanımlanan çizgiler μ, $\mu+2\sigma$ ve $\mu+3\sigma$ dir. Pratikte kartın oluşturulmasında μ ve σ parametrelerinin yerine ortalama ($\overline{x}$) ve standart sapma (SD) değerlerinin tahminleri kullanılır (Thompson ve Wood, 1995).



Şekil 3.4. Shewhart kontrol kartı örneği (Thompson ve Wood, 1995)

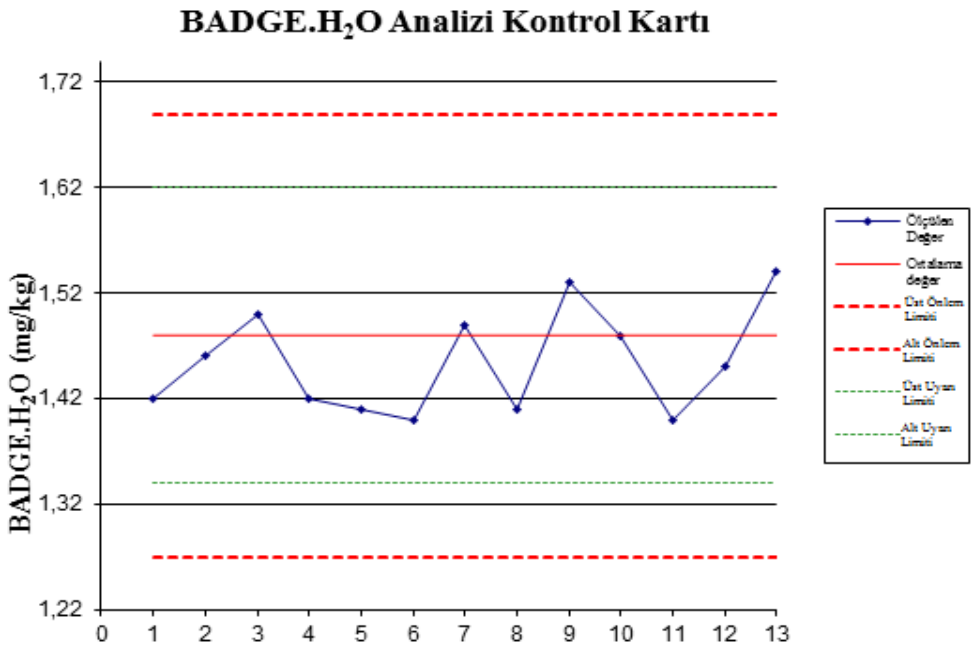
Kontrol kartlarında aşağıda belirtilen durumlardan herhangi biri görüldüğünde, sistemde kontrol dışı bir durum oluştuğu şeklinde yorumlanır (Thompson ve Wood, 1995):

- Geçerli değer eylem limiti dışına çıkarsa,

- Mevcut değer ve bir önceki değer uyarı limiti dışında ve eylem limiti içerisinde kalırsa,

- 9 adet değer ortalamanın aynı tarafına düşmüş ise.

Yapılan bu çalışmada BPA, BADGE ve türevlerinin analizlerinde kalibrasyonun doğruluğunun kontrolü amacıyla Shewhart kontrol kartlarından faydalanılmıştır. Kalibrasyonun orta noktası her gün 3 tekrarlı olmak üzere 5 gün analiz edilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen her bir analit için 15 adet verinin ortalaması ($\overline{x}$) ve standart sapması (SD) hesaplanmış ve her bir analit için Shewhart kontrol kartları oluşturulmuştur. Her seri analiz öncesi kalibrasyonun orta noktası analiz edilmiş ve oluşturulan shewhart kontrol kartlarına işlenmiştir. Kontrol dışında bir durum olduğunun göstergesi olan bir durumla karşılaşıldığında kalibrasyon yenilenmesi, kolonun değiştirilmesi, kalibrasyon standartlarının ana stoktan yeniden hazırlanması gibi düzeltici faaliyetler yürütülmüştür. BADGE.H_2O için oluşturulan Shewhart kontrol kartı örnek olarak Şekil 3.5'de sunulmuştur.



Şekil 3.5. BADGE.H_2O kalibrasyon kontrol kartı

3.2.3. Teneke kutularda gözenek kontrolü

Teneke kutuların gözenek kontrolü Milli Eğitim Bakanlığının yayınlamış olduğu Gıda Teknolojisi kitabındaki analiz yöntemine göre gerçekleştirilmiştir (M.E.B., 2010). Gözenek kontrolü, kalay üzerine yapılan lak kaplamanın düzgün olup olmadığının kontrolü ve tenekenin korozyona dayanıklılığını saptamak için yapılan testtir. Laklı teneke levhanın birim yüzeyindeki gözenek sayısı fazla ise lak düzgün kaplanmamış demektir ve tenekenin korozyona dayanıklılığı da o oranda az olmaktadır. Gözenek kontrolünde

kullanılan test çözeltisi, 70 ml saf su üzerine 10 ml %35'lik HCl yavaş yavaş eklenmesi ve karıştırılarak çözündürülmesinin ardından HCl çözeltisine 20 gr $CuSO_4$ katılıp çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Test çözeltisi konulan behere, 4x6 cm boyutunda 3 parça halinde kesilen teneke kutu parçaları dikey, birbirine değmeyecek ve tamamen test çözeltisi içerisinde kalacak şekilde yerleştirilmiş ve 2 dakika beklenmiştir. Test çözeltisinden çıkarılan teneke parçaları yıkandıktan sonra kurutulmuş ve gözenek varlığı halinde oluşan kırmızı renkli noktalar sayılmıştır.

3.2.4. Fiziksel analizler

3.2.4.1. pH analizi

Balık konserveleri ve hazır yemek konserveleri ile teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçaları TS 3136-ISO 2917 (TSE, 2012), teneke ambalajda muhafaza edilen peynirde, salamura zeytinde ve sebze ve baklagil konservelerinde TS EN 1132 (TSE, 1996) standartları referans alınarak pH analizleri gerçekleştirilmiştir. Teneke ambalajda muhafaza edilen yağlarda pH analizi yapılmamıştır.

WTW marka pH 7110 model pH metre ile analizlerde kullanılmıştır. pH metre her seri analiz öncesi pH=4.0, pH=7.0 ve pH=10.0 ile kalibre edilmiştir. Beyaz peynir, salamura zeytin ve sebze ve baklagil konservelerinde konservenin sulu kısmına, diğer numunelerde homojenize edilen konserve içeriğine pH elektrotu daldırılarak ölçüm yapılmıştır. Değişik noktalara daldırılarak 3 farklı okuma gerçekleştirilmiş ve bu 3 değerin ortalaması alınarak örneklerin pH değerleri elde edilmiştir.

3.2.5. Kimyasal analizler

Yapılan çalışma kapsamında örneklerde, toplam yağ, asitlik ve tuz tayini kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.1. Toplam yağ analizleri

Teneke ambalajda muhafaza edilen yağlar dışındaki örneklerde toplam yağ analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.1.1. Balık konservesi

Balık konserve örneklerinde toplam yağ analizleri TS 1744 standardı referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler, yapılan işlemler ve sonucun

değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

Reaktifler; *Hidroklorik asit çözeltisi,* yaklaşık 4 N, 100 ml derişik hidroklorik asit (d20 = 1.19) 200 ml su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

İşlem; Konserve kutu içeriği tamamen homojenize edilerek analize alınmıştır. Tahmini yağ miktarına göre 3-5 g kıyılmış numune, 0.001 g duyarlıkla 250 ml lık erlen içine tartılmıştır. İçinde kaynama taşları bulunan ekstraksiyon cihazının balonu etüvde bir saat süre ile 103±2°C de kurutulmuştur. Balon desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve 0.001 g duyarlıkla tartılmıştır. Deney numunesine 50 ml hidroklorik asit katılmış ve erlenin ağzı küçük bir saat camı ile kapatılmıştır. Erlen ve içindekiler, kaynamaya başlayıncaya kadar bir asbestli tel levha üzerinde ısıtılmıştır. Kaynama hafif bir alev üzerinde ara sıra çalkanarak l saat sürdürülmüş ve sonra 150 ml sıcak su katılmıştır. Kırmalı süzgeç kâğıdı ıslak olarak cam huniye yerleştirilmiş ve cam balondakiler sıcak olarak süzgeç kağıdı üzerine boşaltılmıştır. Erlen ve saat camı sıcak su ile üç kez iyice yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Süzgeç sıcak su ile yıkanmış, yıkama işlemi mavi turnusol kâğıdının rengi değişinceye kadar sürdürülmüştür. Süzgeç kağıdı, saat camı veya petri kutusundaki yağ tanecikleri ekstraksiyon çözücüsü ile ıslatılmış ham pamuk kullanılarak alınmış ve bu pamukla kartuşa konulmuştur. Kartuş ekstraksiyon cihazı içine yerleştirilmiş. Kurutulmuş ekstraksiyon cihazı balonuna ekstraksiyon çözücüsü konulmuştur. Yaklaşık 4 saat ekstraksiyon işlemi sürdürülmüştür. Ekstraksiyondan sonra, içinde sıvı bulunan balon ekstraksiyon cihazından alınmış ve su banyosu ile çözücü buharlaştırılarak uçurulmuştur . Ekstraksiyon balonu 103±2° C a ayarlı etüvde 2 saat tutulur ve desikatorde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, 0.0001 g duyarlıkla tartılmıştır. Bu işlemler, birbiri ardından yapılan iki tartı arasındaki fark, deney numunesinin ağırlığının %0.1 inden çok olmayıncaya kadar sürdürülmüştür. Aynı numunede iki paralel yağ tayini yapılmıştır (TSE, 1974).

Değerlendirme; Numunedeki toplam yağ miktan (Y), ağırlık yüzdeki olarak Eşitlik 3.1. kullanılarak hesaplanmıştır :

$$Y = (m_2 - m_1)\, x\, \frac{100}{m0} \qquad \textbf{(3.1)}$$

Burada,

m_0 - Deney numunesinin ağırlığı, g

m_1 - Ekstraksiyon cihazı balonunun ağırlığı, g

m_2 - Kurutmadan sonra ekstraksiyon cihazı balonu ve yağın ağırlığı, g'dır (TSE, 1974).

3.2.5.1.2. Hazır yemek konserveleri, teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçaları, beyaz peynir ve zeytin ile sebze ve baklagil konserveleri

Bu örneklerin toplam yağ analizleri TS 2664 standardı referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler, yapılan işlemler ve sonucun değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

Reaktifler; *-n-hekzan*

İşlem; Hazır yemek konserveleri ile teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçalası örneklerinde konserve kutu içeriği tamamen homojenize edilerek, teneke ambalajda muhafaza edilen beyaz peynir ve zeytin ile sebze ve baklagil konservelerinde sulu kısımda analiz gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon cihazının balonu, kurutma dolabında 103±2°C'de kurutulmuştur. Balon desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve tartılarak boş halde iken ağırlığı tespit edilmiştir. Kartuş içerisine 5-10 g numune tartılmış ve kartuş ekstraksiyon cihazının tüpünün içine yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon tüpü hacminin 1.5 katı n-hekzan ilave edilmiştir. Cam balon cihaza takılmış ve en az 6 saat süreyle ekstraksiyon işlemine devam edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra içinde çözücü bulunan balon cihazdan çıkarılıp, çözücü su banyosunda çeker ocak içinde buharlaştırılmıştır. Ekstraksiyon balonu 103±2 °C 'daki kurutma dolabında 2 saat tutulmuş ve desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tartılmıştır (TSE, 2007).

Değerlendirme; Yağ miktarı (Y), yüzde (m/m) olarak Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Y = \frac{m_2 - m_1}{m} \, x \, 100 \qquad \textbf{(3.2)}$$

Burada;

m = Deney numunesinin kütlesi, g

m1 =Ekstraksiyon cihazı balonunun kütlesi, g

m2 =Kurutulduktan sonra, ekstraksiyon cihazı balonu ve yağın ağırlığı (TSE, 2007).

3.2.5.2. Tuz analizleri

Teneke ambalajda muhafaza edilen yağlar dışındaki örneklerde tuz analizleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler, yapılan işlemler ve sonucun değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

3.2.5.2.1. Balık konservesi

Balık konservelerinde tuz analizi TS 1747-1 / ISO 1841-1 standardı referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler, yapılan işlemler ve sonucun değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

Reaktifler; *Nitrik Asit Çözeltisi,* c(HNO_3) ≈ 4 mol/l; Bu derişimde nitrik asit elde etmek için, 1 hacim derişik nitrik asit ile 3 hacim su karıştırılarak elde edilmiştir. *Reaktif A,* 106 g potasyum heksasiyanoferrat (II) trihidrat [K4Fe(CN)6.3H_2O] suda çözündürülmüştür. 1000 ml'lik tek işaretli ölçülü balon içerisine çözelti kantitatif olarak aktarılmış ve işaret çizgisine kadar su ile seyreltilmiştir. *Reaktif B,* 220 g çinko asetat dihidrat [Zn(CH3COO)2.2H_2O] su içerisinde çözündürülmüş ve üzerine buzlu asetik asitten 30 ml ilave edilmiştir. Karışım, 1000 ml.lik tek işaretli ölçülü balon içerisine kantitatif olarak aktarılmış ve işaret çizgisine kadar su ile seyreltilmiştir. *Gümüş Nitrat Çözeltisi,* c(AgNO3) = 0.1 mol/l.lik. *Potasyum Tiyosiyanat Çözeltisi,* c (KSCN) = 0.1 mol/l.lik; Yaklaşık 9.7 g potasyum tiyosiyanat suda çözündürülmüştür. Çözelti, 1000 ml'lik tek işaretli ölçülü balona kantitatif olarak aktarılmış ve işaret çizgisine kadar suyla seyreltilmiştir. Çözelti, indikatör olarak amonyum-demir (III) sülfat çözeltisi kullanılmak suretiyle, gümüş nitrat çözeltisine karşı 0.0001 mol/l yaklaşımla ayarlanmıştır. *Amonyum-Demir (III) Sülfat Çözeltisi,* Amonyum demir III sülfat dodekahidratın [NH4Fe(SO4)2.12H_2O] oda sıcaklığında doygun sulu çözeltisi hazırlanmıştır. *Nitrobenzen.* (TSE, 1999).

İşlem; Konserve kutu içeriği tamamen homojenize edilerek analize alınmıştır. Yaklaşık 10 g analiz numunesi tartılmış ve bir erlen içerisine kantitatif olarak aktarılmıştır. 100 ml sıcak su deney numunesine ilave edilir. Erlen muhtevası periyodik olarak çalkalanmıştır. Erlen ve muhtevası oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletilmiş ve önce 2 mL reaktif A ve daha sonra 2 ml reaktif B ilave edilmiştir. Her bir ilaveye takiben, erlen muhtevası iyice karıştırılmıştır. Erlen muhtevası, 30 dakika süreyle oda sıcaklığında bekletilmiş, daha sonra erlen muhtevası, 200 ml kapasiteli ölçülü balon içerisine kantitatif olarak aktarılmış ve işaret çizgisine kadar su ile seyreltilmiştir. Muhteva iyice karıştırılmış

ve oluklu süzgeç kâğıdından süzülmüştür. Bir pipet ile 20 ml süzüntü erlene aktarılmış ve üzerine bir ölçülü silindirle 5ml seyreltik nitrik asit ve indikatör olarak 1 ml amonyum-demir (III) sülfat çözeltisi ilâve edilmiştir. Bir pipet ile 20 ml gümüş nitrat çözeltisi erlene aktarılmıştır. Nitrobenzenden 3 ml ölçülü silindir ile ilâve edilmiştir ve iyice karıştırılmıştır. Çökelekleri bir araya toplamak için erlen kuvvetle sallanmıştır. Erlen muhtevası, potasyum tiyosiyanat ile kalıcı pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Titrasyonda kullanılan potasyum tiyosiyanat çözeltisinin hacmi kaydedilmiştir (TSE, 1999).

Tanık Deney;20 ml gümüş nitrat çözeltisi alınarak ve 5 ml seyreltik nitrik asit ve indikatör olarak 1 ml amonyum-demir (III) sülfat çözeltisi ilâve edilmiştir. Nitrobenzenden 3 ml, ölçülü silindir ile ilâve edilerek ve iyice karıştırılmıştır. Çökelekleri bir araya toplamak için erlen kuvvetle sallanmıştır. Erlen muhtevası, potasyum tiyosiyanat ile kalıcı pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Titrasyonda kullanılan potasyum tiyosiyanat çözeltisinin hacmi kaydedilmiştir (TSE, 1999).

Değerlendirme; Numunenin klorür muhtevası Eşitlik 3.3. ile hesaplanmıştır :

$$\mathrm{Wcı} = 0.05844\ (\mathrm{V2} - \mathrm{V1}) x\ \frac{200}{20} x \frac{100}{\mathrm{m}} x\ \mathrm{c} = 58.44\ x \frac{(\mathrm{V2}-\mathrm{V1})}{\mathrm{m}} x\ \mathrm{c} \qquad \textbf{(3.3)}$$

Burada;

W_{Cl} : Numunenin kütlece yüzde olarak sodyum klorür cinsinden ifade edilen, klorür muhtevası,

V_1 : Tayinde kullanılan potasyum tiyosiyanat çözeltisi hacmi, mL,

V_2 : Tanık deneyde kullanılan potasyum tiyosiyanat çözeltisi hacmi, mL,

c : Potasyum tiyosiyanat çözeltisinin konsantrasyonu, mol/l,

m : Deney numunesinin kütlesi, g,dır (TSE, 1999).

3.2.5.2.2. Hazır yemek konserveleri, teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçaları, beyaz peynir ve salamura zeytin ile sebze ve baklagil konserveleri

Bu ürünlerin tuz analizi TS 2664 standardı referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler, yapılan işlemler ve sonucun değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

Reaktifler; *Gümüş nitrat çözeltisi,* 0.1 M. *Potasyum kromat belirteç çözeltisi*, %5'lik. *Damıtık su*.

İşlem; Hazır yemek konserveleri ve teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçaları konserve kutu içeriği tamamen homojenize edilerek analiz edilmiştir. Teneke ambalajda muhafaza edilen beyaz peynir ve zeytin ile sebze ve baklagil konservelerinde ise sulu kısımda analiz gerçekleştirilmiştir. Analiz numunesinden yaklaşık 5 g bir erlene tartılmıştır. Üzerine bir miktar sıcak damıtık su katılarak karıştırılmıştır. Bu karışım 500 ml' lik ölçülü balona aktarılıp, erlendeki kalıntılarda iyice yıkanıp ölçülü balona alındıktan sonra oda sıcaklığına düşürülmüş ve damıtık su ile 500 ml'ye tamamlanmıştır. Bir süzgeç kağıdından süzülmüştür. Soğuk süzüntüden bir erlene 25 ml alınmış ve üzerine 1 ml %5'lik potasyum kromat belirteç çözeltisi katılmıştır. Sürekli karıştırılarak 0.1 M gümüş nitrat çözeltisi ile 30 saniye süreyle, değişmeden kalan tuğla kırmızısı renk oluşana kadar titre edilmiştir. Sarf olunan gümüş nitrat çözeltisinin hacmi kaydedilmiştir.İki paralel deney yapılmış ve ayrıca şahit deneyde yapılmıştır (TSE, 2007).

Değerlendirme; Numunedeki tuz miktarı (T) yüzde olarak (m/m) Eşitlik 3.3. ile bulunmuştur:

$$\%\text{Tuz} = 0.00585\ (\text{V1} - \text{V})\ x \frac{100}{\text{m}} x\ \frac{500}{25} \qquad \textbf{(3.4)}$$

Burada;

V = Şahit deneyde sarf olunan gümüş nitratın hacmi, ml

V1= Deneyde harcanan gümüş nitrat, çözeltisi hacmi, ml

m = Deney numunesi miktarı, g'dır (TSE, 2007).

3.2.5.3. Asitlik miktarı analizleri

Tüm örneklerde asitlik miktarı analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.3.1. Balık konservesi, hazır yemek konserveleri, teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçaları ile sebze ve baklagil konserveleri

Bu ürünlerin asitlik miktarı analizi TS 1125-ISO 750 standardı referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler, yapılan işlemler ve sonucun değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

Reaktifler; *Fenolftalein,* %95(v/v)'lik etanol içerisinde, *Sodyum hidroksit çözeltisi,* c(NaOH) = 0.1 mol/l ayarlı.

İşlem; Balık konservesi, hazır yemek konserveleri, teneke ambalajda muhafaza ediken domates ve biber saçlarında konserve kutu içeriği tamamen homojenize edilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Katı örneklerde; Sebze ve baklagil konservelerinde ise sulu kısımda analiz yapılmıştır. Homojen hale getirilen numuneden, en az 25 g.lık lâboratuvar numunesi, 0.01 g yaklaşımla tartılmış ve içerisinde 50 ml sıcak su bulunan erlene aktarılmıştır. Homojen hale gelinceye kadar iyice karıştırılmıştır.Erlen üzerine geri soğutucu takılarak ve muhteva kaynar vaziyetteki su banyosu üzerinde 30 dakika süreyle ısıtılmıştır. Daha sonra soğutulmuş ve erlen içeriği 250 ml balona nicel olarak aktarılarak işaret çizgisine kadar suyla seyreltilmiştir. İyice karıştırıldıktan sonra süzülmüştür. Seyreltilmiş deney numunesinden 25 ml karıştırıcısı bulunan bir behere aktarılmıştır. 0.25 mL-0.5 mL fenolfitalein çözeltisi ilâve edilmiştir. Sodyum hidroksit çözeltisi ile 30 s süreyle kalıcı pembe renk elde edilinceye kadar beher çalkalanarak titre edilmiştir. Sulu örneklerde ise; konserve suyu filtre kâğıdından süzülmüştür. Süzüntüden 25 ml 250 ml'lik balona aktarılmıştır ve saf su ile 250 ml'ye hacme tamamlanmıştır. 25 ml'lik numune bir pipetle 250 ml'lik behere aktarılmıştır. 0.25-0.5 ml fenolfitalein çözeltisi ilâve edilmiştir. Sodyum hidroksit kullanılarak, 30 saniye süreyle kalıcı pembe renk elde edilinceye kadar beher çalkalanarak titre edilmiştir (TSE, 2002).

Değerlendirme; Numunenin hazırlığındaki seyreltme hesaba katılmak suretiyle, 100 g üründe H^+ iyonunun milimol değeri olarak ifade edilen titre edilebilir asitlik (A) eşitlik 3.5. ile elde edilmiştir:

$$A = \frac{250}{m} \mathrm{V}_1 \; x \; C \; \frac{100}{\mathrm{V0}} \qquad \textbf{(3.5)}$$

Burada;

V : Deney numunesinin hacmi (25 ml),

V_0 : Analiz numunesinin hacmi, ml,

V1 : Tayinde kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi, ml

C : Sodyum hidroksit çözeltisinin derişimi, (mol/l),

m : Deney numunesinin kütlesi, g'dır (TSE, 2002).

Belirlenen titre edilebilir asitlik, her örnekte belirlenen asitlik değerine, uygun faktör ile çarpılılarak çevrilmiştir. Bu faktör malik asit için 0.067, okzalik asit için 0.045, sitrik asit için 0.070, tartarik asit için 0.075, sülfirik asit için 0.049, asetik asit için 0.060, laktik asit için 0.090 ve sitrik asit için 0.064'dür (TSE 2002).

3.2.5.3.2. Teneke ambalajda muhafaza edilen yağlar

Teneke ambalajda muhafaza edilen yağlarda asitlik miktarı analizi TS 894 standardı referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler, yapılan işlemler ve sonucun değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

Reaktifler; *Potasyum hidroksit çözeltisi;* 1000 ml etanol içine 4 ml aluminyum tri-sec butoksit ilave edildikten sonra ve karışım birkaç gün bekletilmiştir. Üstteki berrak kısım temiz bir behere aktarılarak yeterli miktarda sodyum hidroksit çözündürülmüştür. *Etanollü fenaolfitalein çözeltis*i; %95 lik (hacim/hacim) etanol ile hazırlanmış, %1 lik (ağırlık/hacim). *Dietil eter:etanol çözücü karışımı (1:1);* en az %95 lik etanolün hacimce aynı miktarda detil eter ile karıştırılmasıyla hazırlanır. Dietileter-etanol karışımından, kullanılmadan hemen önce 100 ml alınır 0.3 ml fenol fitalein indikatör çözeltisi ilave edilerek potasyum hidroksit çözeltisi dönüm noktasına kadar nötrleştirilir (TSE, 1970).

İşlem; Yağlarda bulunan yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtildiği gibi bir gram yağın nötrleştirilmesi için gerekli olan potasyum hidroksitin mg olarak ağırlığı şeklinde de belirtilir. 5 g numune 0.01 g duyarlıkla 250 ml.lik bir erlene tartılmış, 50 1/1 (hacim/hacim) oranındaki etanol-dietil eter karışımı ile çözülmüştür. Çalkalanarak fenolftalein renk verinceye kadar 0.1 N etanollü potasyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir (TSE, 1970).

Değerlendirme; Yüzde oleik asit cinsinden asitlik Eşitlik 3.6 ile hesaplanmıştır;

$$Serbest\ Yağ\ Asitleri = \frac{V}{m}\ x\ 2.8 \qquad \textbf{(3.6)}$$

Burada:

V = Harcanan 0.1 N etanollü potasyum hidroksit çözeltisi, ml

m = Numunenin ağırlığı, g (TSE, 1970).

3.2.5.3.3. Teneke amabalajda muhafaza edilen beyaz peynir ve salamura zeytin

Bu örneklerde asitlik miktarı analizi TS 774 standardı referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler, yapılan işlemler ve sonucun değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

Reaktifler; *Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi,* 0.1 M. *Fenolftalein çözeltisi,* %1'lik (m/v), etanolde hazırlanmış.

İşlem; Bu örneklerde analiz salmura suyunda gerçekleştirilmiştir. Salamura suyundan yaklaşık 10 ml bir pipetle alınıp 250 ml'lik erlene konulmuştur. Bir iki damla fenolftalein damlatılıp çalkalanmıştır. Üzerine 20 ml damıtık su ilâve edilmiş ve kalıcı pembe renk meydana gelinceye kadar sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir (TSE, 2003).

Hesaplama; Salamura suyunun asitliği (A), kütle-hacim yüzdesi [%, (m/v)] lâktik asit cinsinden, Eşitlik 3.7. ile hesaplanmıştır.

$$A = \frac{V_1 \, x \, M \, x \, 9}{V} \qquad \textbf{(3.7)}$$

Burada:

M : Sodyum hidroksit çözeltisinin molaritesi (0.1 M),

V1 : Harcanan sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi, ml,

V : Salamura hacmi, ml'dir (TSE, 2003).

3.2.6. İstatistiksel analizler

Numunelerdeki BPA, BADGE ve türevlerinin analiz sonuçları ile pH, asitlik, tuz ve yağ değerleri arasında ki ilişkinin değerlendirilmesinde çok boyutlu ölçeklendirme tekniği (Multidimensional Scaling - MDS) kullanılmış ve koordinasyon diyagramları oluşturulmuştur. Burada konserve gıdaların ambalaj büyüklüklerinin farklı olması nedeniyle her bir örnekte 1 dm^2 alana denk gelen her bir analit konsantrasyonu (Çizelge 4.25) ile pH, asitlik, tuz ve toplam yağ değerleri arasındaki ilişki incelenmiştir.

Yapılan çalışmada çok sayıda nesne ve çok sayıda değişken olduğundan dolayı, çok değişkenli istatistiksel yöntemlerden uygun olan birisinin kullanılması gerekli olmuştur ve nesneler (BPA, BADGE ve türevleri, pH, asit, yağ, tuz) arasındaki ilişkilerin görsel olarak

ortaya konulması amacı ile de çok değişkenli istatistiksel yöntemlerinden biri olan çok boyutlu ölçeklendirme tekniğinin (MDS) kullanılmasına karar verilmiştir (Özdamar, 2004). Bu analiz yöntemi temel olarak, çok sayıda değişkeni olan nesneler arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacı ile nesnelerin sahip olduğu değişkenler kullanılarak, nesneler arasındaki benzerliklerin ya da farklılıkların uzaklık olarak hesaplanmasına dayanmaktadır (Kalaycı, 2005). Elde edilen uzaklıklar ise iki boyutlu veya üç boyutlu uzayda, nesneleri temsil eden noktaların konumlandırılması için kullanılmaktadır. Sonuç olarak, nesneleri temsil eden noktalar arasındaki yakınlık ya da uzaklıklardan nesnelerin benzerliklerini ya da farklılıklarını gösteren, iki boyutlu ya da üç boyutlu bir grafik elde edilmektedir (Wickelmaier, 2003).

Gözenek kontrolü analizi ile elde değerler istatistiki değerlendirme için uygun olmadığından, BPA, BADGE ve türevleri ile gözenek kontrolü analiz sonuçları arasında istatistiki değerlendirme yapılamamıştır. Yine beyaz peynir ve salça numunelerinde BPA, BADGE ve türevleri için değer elde edilememiş olması ve yağ numunelerinde de yalnızca BADGE.$2H_2O$ için iki değer elde edilmiş olmasından dolayı bu numunelerde istatistiki değerlendirme yapılamamıştır.

BPA, BADGE ve türevlerinin laklardan gıdalara migrasyonunda etkili olan ve analiz edilen numunelerin piyasadan toplanmış olması nedeniyle kontrol altında olmayan teneke ambalajların ve benzer gıdaların farklı firmalarca üretilmiş olması ve üretim tarihlerinin farklı olması gibi önemli değişkenler söz konusudur. Ancak, her gıda türünde pH, asitlik, tuz ve yağın etkisinin araştırılmasına yönelik çalışmalar için fikir oluşturması adına, BPA, BADGE ve türevleri ile pH, asitlik, tuz ve yağ değerleri arasında ki ilişki ortaya konulmaya çalışılmıştır.

3.2.7. BADGE degredasyonunun simulasyonu

Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, analiz edilen numunelerin birçoğunda BADGE tespit edilememiş ve bazı numunelerde de düşük düzeyde tespit edilmiştir. Yonekubo ve arkadaşları (2008) bu durumun BADGE'nin türevlerine degredasyonu nedeniyle makul bir durum olduğunu gösteren bir sterilizasyon simülasyonu gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar simulant olarak; su (pH 7.2), 0.01 N HCl (pH 2), 0.01 N NaCI (pH 6.8) ve 0.1% asetik asitli 0.01 N NaCI (pH 2.5) kullanmışlardır. Yapılan bu çalışmamızda; analiz edilen numunelerin pH ve tuz oranı değerleri göz önüne alınmış ve Yonekubo ve arkadaşları (2008)'nın çalışmasından farklı olarak analiz ettiğimiz

numuneleri tam temsil edebilecek simulantlarla BADGE'nin degredasyonu simülasyonu yapılmıştır. Ayrıca BADGE'nin degredasyonu simülasyonu, BADGE degredasyonuna sıcaklığın etkisinin görebilmek amacıyla, sterilize edilen ve edilmeyen simulantlar şeklinde iki farklı grupta yapılmıştır.

%1 NaCl (m/v) ve %5 NaCl (m/v) çözeltileri hazırlanmış ve %1 asetik asit (v:v) ve 0.01 N NaOH kullanılarak %1 NaCl (pH:4), %1 NaCl (pH:6), %5 NaCl (pH:4) ve %5 NaCl (pH:6) simulantları oluşturulmuştur. %1 NaCl (pH:4), %1 NaCl (pH:6), %5 NaCl (pH:4), % 5 NaCl (pH:6) ve zeytinyağı simulantlarının son konsantrasyonları 1 mg/kg BADGE içerecek şekilde, 50 ml lik balonjojelere 500 mg/kg BADGE ana stok çözeltisinden 100 µl takviye yapılarak hazırlanmıştır.

Bu simulantlar hazırlanmalarının hemen ardından (0. dakika), 12 saat sonra ve sonrasında da her 24 saatte bir olmak üzere analizler gerçekleştirilmiştir. Simulantların analizleri BADGE ve türevlerinin konsantrasyonlarında değişimin gözlemlenmediği ana kadar devam ettirilmiştir. Analizler boyunca simulantlar 25ºC sıcaklığındaki etüvde muhafaza edilmişlerdir.

Zeytinyağı haricindeki simulantlar, BADGE'nin sterilizasyonunun simülasyonu amacıyla, otoklavda 120ºC'de 15 dakika tutulduktan hemen sonra 25ºC sıcaklığa soğutularak (0.dakika) ve 6 saat sonra analiz edilmişlerdir ve ardından 24 saatte bir analiz tekrarlanmıştır. Simulantların analizleri BADGE ve türevlerinin konsantrasyonlarında değişimin gözlemlenmediği ana kadar devam ettirilmiştir. Analizler boyunca simulantlar 25ºC sıcaklığındaki etüvde muhafaza edilmişlerdir.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Araştırma Bulguları

Validasyon çalışmalarının sonuçları, BPA, BADGE ve türevlerinin belirlenmesi sonuçları, fiziksel ve kimyasal analizlerin sonuçları, istatiksel analizlerin sonuçları ve BADGE degredasyon simulasyonun sonuçları başlıklar halinde aşağıda sunulmuştur.

4.1.1. Validasyon çalışmaları sonuçları

4.1.1.1. Uygulanabilirlik

Yapılan validasyon, oluşturulan final metot ile gıdalarda, eş zamanlı olarak, BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.HCl.H_2O, BADGE.H_2O, BADGE.2HCl, BADGE.HCl ve BADGE'nin ekstraksiyonu ve HPLC cihazında tespit edilmesini kapsamaktadır. Beyaz peynir örnekleri bu validasyonun kapsamı dışındadır.

4.1.1.2. Tespit ve tayin sınırı çalışması sonuçları

Tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) çalışması sonuçları Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Belirlenen LOD ve LOQ değerleri

	1*	**2***	**3***	**4***	**5***	**6***	**7***
n	mg/kg						
1	0.0244	0.0191	0.0016	0.0028	0.0069	0.0067	0.0064
2	0.0259	0.0206	0.0016	0.0041	0.0067	0.0067	0.0059
3	0.0262	0.0205	0.0012	0.0043	0.0068	0.0067	0.0061
4	0.0271	0.0204	0.0017	0.0068	0.0069	0.0070	0.0062
5	0.0288	0.0214	0.0045	0.0159	0.0071	0.0071	0.0051
6	0.0291	0.0216	0.0045	0.0190	0.0070	0.0073	0.0048
7	0.0274	0.0215	0.0046	0.0219	0.0070	0.0074	0.0049
8	0.0278	0.0216	0.0024	0.0121	0.0072	0.0072	0.0053
9	0.0272	0.0211	0.0016	0.0124	0.0072	0.0070	0.0060

Çizelge 4.1.'in devamı

	1*	**2***	**3***	**4***	**5***	**6***	**7***
n	mg/kg						
10	0.0284	0.0209	0.0012	0.0131	0.0071	0.0070	0.0056
$\bar{x}$	0.0272	0.0209	0.0025	0.0112	0.0070	0.0070	0.0056
SD	0.0014	0.0008	0.0015	0.0066	0.0002	0.0002	0.0006
LOD ($\bar{x}$+3SD)	**0.032**	**0.023**	**0.007**	**0.031**	**0.007**	**0.008**	**0.007**
LOQ ($\bar{x}$+10SD)	**0.042**	**0.029**	**0.017**	**0.077**	**0.009**	**0.009**	**0.011**

* **1**-BADGE.2H_2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H_2O, **4**-BADGE.H_2O,
* **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl,**7**-BADGE
$\bar{x}$: Verilerin ortalaması
SD: Standart sapma

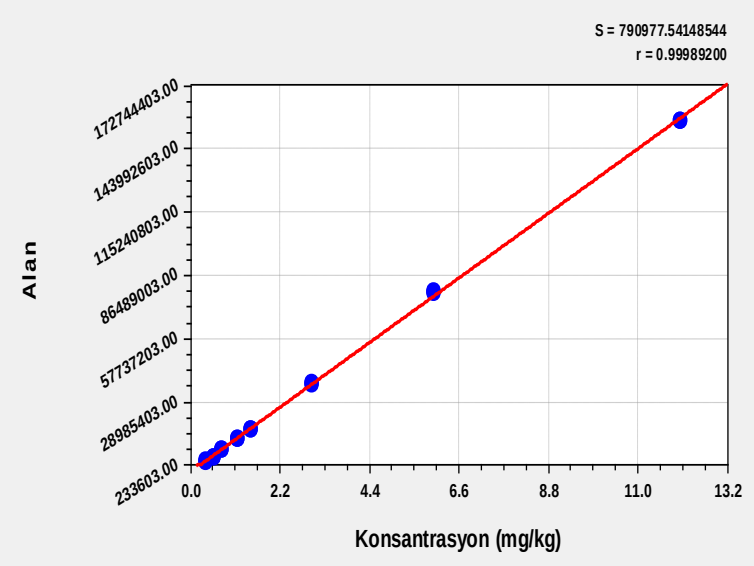
4.1.1.3. Kalibrasyon, doğrusallık ve çalışma aralığı çalışması sonuçları

Her bir analit için ayrı ayrı bulunan değerler ve bu değerlerden yapılan hesaplamalar aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 4.2-4.8) sunulmuştur.

Çizelge 4.2. BADGE.2H_2O kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları

Kalibrasyon Noktası mg/kg	Alan
0.4	2380537
0.4	2336029
0.6	4231730
0.6	4194542
0.8	7531965
0.8	7476716
1.2	12258722
1.2	12446730
1.5	17108204
1.5	16738466
3	37269358
3	37651411
6	79346660
6	78509008
12	157252933
12	156880008

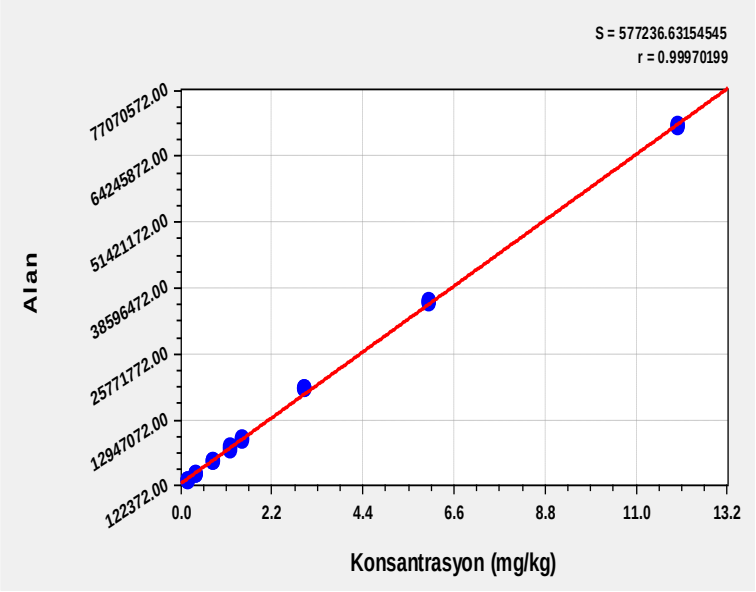
Regresyon denklemi: y=a+bx
Katsayılar:
Regresyon Sabiti (a) = -3173606
Regresyon katsayısı (b) = 1341942



Çizelge 4.3. BPA kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları

Kalibrasyon Noktası mg/kg	Alan
0.2	1223724
0.2	1224594
0.4	2430976
0.4	2431860
0.8	4854957
0.8	4842052
1.2	7341139
1.2	7689854
1.5	9364018
1.5	9089446
3	19266862
3	19172468
6	36033704
6	35725834
12	70175572
12	70018974

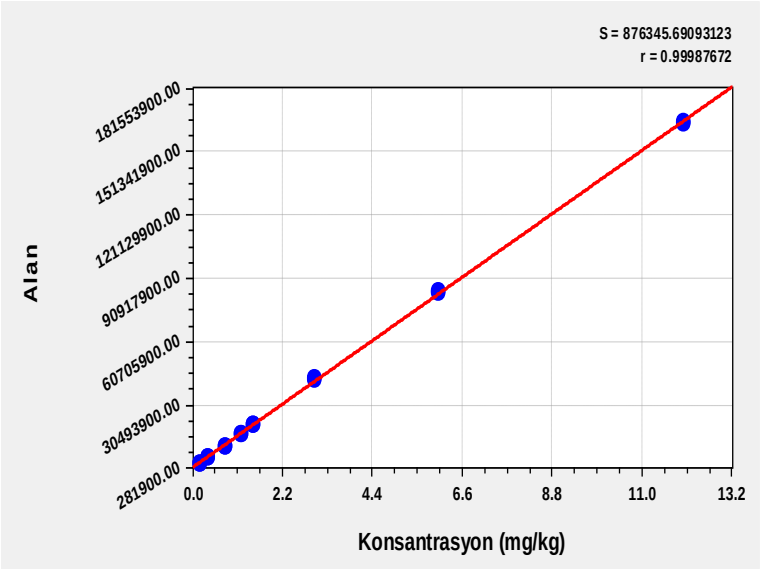
Regresyon denklemi: y=a+bx
Katsayılar:
Regresyon sabiti (a) = 4895685
Regresyon katsayısı (b) = 5837708



Çizelge 4.4. BADGE.HCl.H_2O kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları

Kalibrasyon Noktası mg/kg	Alan
0.2	2832898
0.2	2819001
0.4	5567766
0.4	5573823
0.8	11240192
0.8	11182278
1.2	16891180
1.2	17108894
1.5	21427805
1.5	21190897
3	43186273
3	43316954
6	84927407
6	84437515
12	165305212
12	164840395

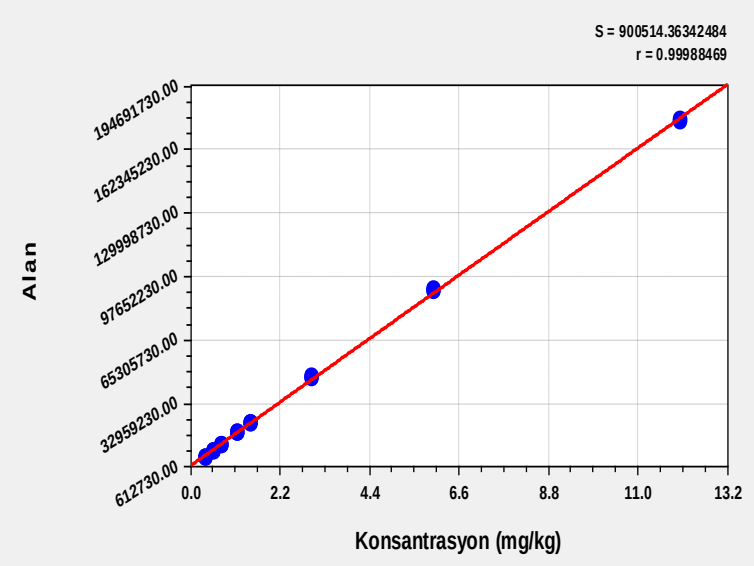
Regresyon denklemi: y=a+bx
Katsayılar:
Regresyon sabiti (a) = 6260349
Regresyon katsayısı (b) = 1378151



Çizelge 4.5. BADGE.H_2O kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları

Kalibrasyon Noktası mg/kg	Alan
0.4	6127296
0.4	6128021
0.6	9183705
0.6	9209208
0.8	12291545
0.8	12259268
1.2	18327750
1.2	18623381
1.5	23166323
1.5	22908987
3	46522756
3	46713570
6	91159203
6	90723117
12	177549526
12	177204405

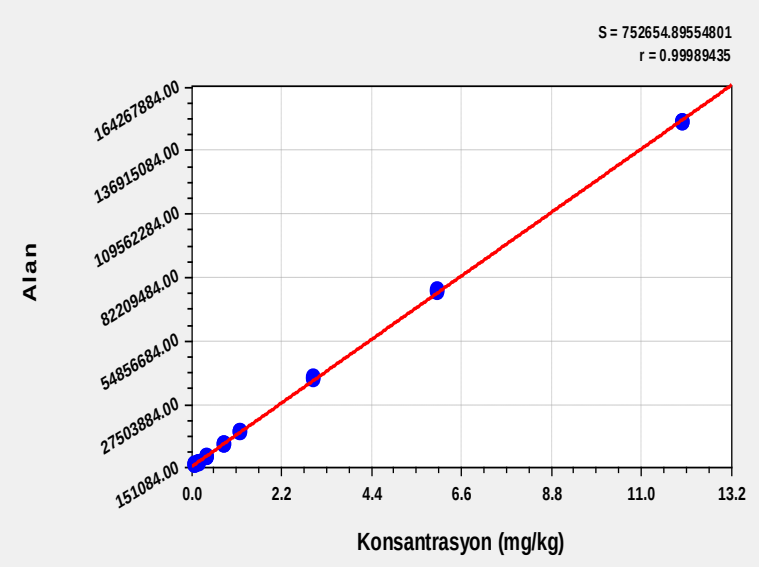
Regresyon denklemi: y=a+bx
Katsayılar:
Regresyon sabiti (a) = 8773498
Regresyon katsayısı (b) = 1478550



Çizelge 4.6. BADGE.2HCl kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları

Kalibrasyon Noktası mg/kg	Alan
0.1	1519031
0.1	1510837
0.2	2764266
0.2	2774185
0.4	5335442
0.4	5310208
0.8	10580017
0.8	10797555
1.2	15805220
1.2	15723457
3	39302861
3	38962928
6	76925589
6	76386863
12	149471666
12	149174200

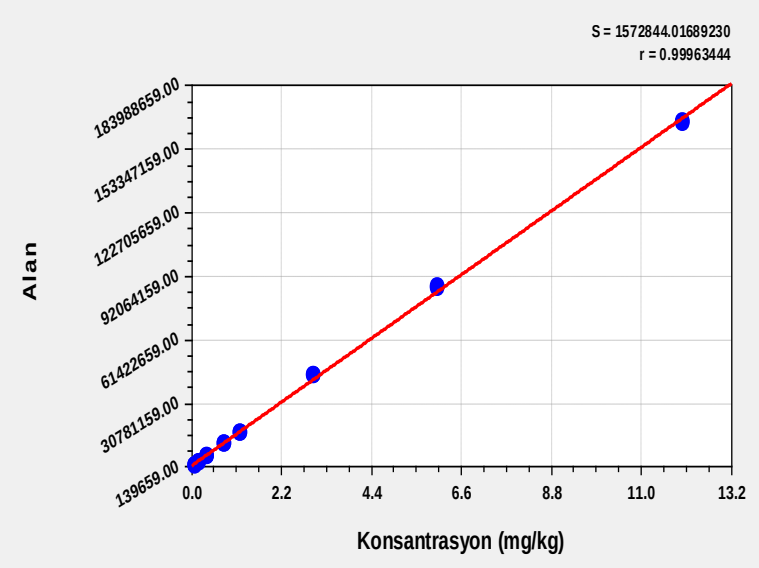
Regresyon denklemi: y=a+bx
Katsayılar:
Regresyon sabiti (a) = 7667970
Regresyon katsayısı (b) = 1244885



Çizelge 4.7. BADGE.HCl kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları

Kalibrasyon Noktası mg/kg	Alan
0.1	1396590
0.1	1403034
0.2	2795840
0.2	2781375
0.4	5619863
0.4	5604970
0.8	11415005
0.8	11594187
1.2	17110165
1.2	16989245
3	45162562
3	44739912
6	87775681
6	86574661
12	167389232
12	166227617

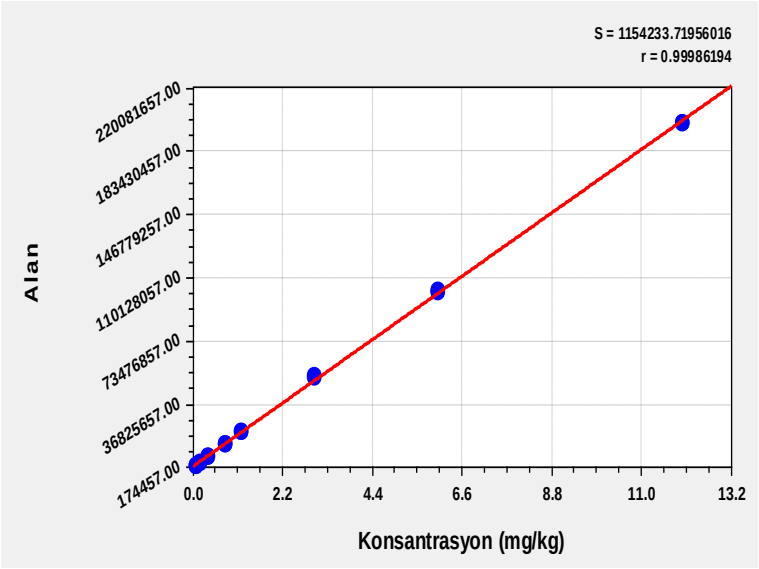
Regresyon denklemi: y=a+bx
Katsayılar:
Regresyon sabiti (a) = 7379268
Regresyon katsayısı (b) = 1398256



Çizelge 4.8. BADGE kalibrasyon ve doğrusallık çalışması sonuçları

Kalibrasyon Noktası mg/kg	Alan
0.1	1745690
0.1	1744569
0.2	3452978
0.2	3464813
0.4	6956557
0.4	6921721
0.8	14037850
0.8	14285569
1.2	21060952
1.2	20907482
3	53199256
3	52729723
6	102835491
6	102299089
12	200232738
12	199970939

Regresyon Denklemi: y=a+bx
Katsayılar:
Regresyon sabiti (a) = 8916376
Regresyon katsayısı (b) = 1669998



Çalışma aralıklarının tespiti, ekstraksiyon metodu ile numune 10 kat yoğunlaştırıldığından dolayı kalibrasyon alt ve üst noktalarının 10'a bölünmesiyle elde edilmiştir. Her bir analit için çalışma aralığı Çizelge 4.9'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Analiz metodu için tespit edilen çalışma aralığı

Analitler	Çalışma Aralığı (mg/kg)
BADGE.2H_2O	0.040–1.200
BPA	0.020–1.200
BADGE.HCl.H_2O	0.020–1.200
BADGE.H_2O	0.040–1.200
BADGE.2HCl	0.010–1.200
BADGE.HCl	0.010–1.200
BADGE	0.010–1.200

4.1.1.4. Doğruluk çalışmaları sonuçları

4.1.1.4.1. Gerçeklik çalışmaları sonuçları

Verifikasyon çalışmasında gerçeklik için CRM mevcut olmadığından analit takviyesi yolu ile geri kazanım çalışması yapılmıştır. Yapılan geri kazanım çalışmasının detayları geri kazanım başlığı altında verilmiştir.

4.1.1.4.2. Kesinlik çalışmaları sonuçları

EC (2002) dokümanında, tekrarüretilebilirlik koşulları altında, bir referans ya da analit takviye edilmiş materyal ile tekrarlanan analizler ile belirlenen laboratuarlar arası varyasyon katsayısının (CV) ya da % relatif standart sapmanın (%RSD) Eşitlik 4.1'deki Horwitz denkleminden hesaplanan kritik seviyeyi geçemeyeceği bildirilmiştir. (EC, 2002).

$$CV_{kritik} \text{ ya da } \% RSD_{kritik} = 2^{(1 - 0.5 \log C)} \quad \textbf{(4.1)}$$

Burada C, 10'nun gücü (üssü) olarak ifade edilen kütle fraksiyonudur (örneğin, 1mg/g için $10^{-3)}$ (EC, 2002) .

EC (2002) dokümanında, tekrarlanabilirlik şartları altında gerçekleştirilen analizler için laboratuar içi varyasyon katsayısının, laboratuarlar arası tekrarüretilebilirlik kritik varyasyon katsayısının yarısı ve üçte ikisi arasında bir değer olması gerektiği bildirilmiştir. Yine laboratuar içi tekrarüretilebilirlik koşulları altında gerçekleştirilen analizler için ise laboratuar içi tekrar üretilebilirlik varyasyon katsayısının, yukarıdaki formülle hesaplanan laboratuarlar arası varyasyon katsayısından daha büyük olmaması gerektiği bildirilmiştir.

Ayrıca, maksimum limiti olan maddeler söz konusu olduğunda, uygulanan yöntemin, laboratuar içi tekrar üretilebilirlik varyasyon katsayısının, izin verilen sınırın 0.5 katı konsantrasyona denk gelen konsantrasyondaki laboratuarlar arası tekrarüretilebilirlik varyasyon katsayısından (CV) daha büyük olmamasını sağlaması gerektiği belirtilmiştir.

EC (2002) de belirtilen kurallar doğrultusunda, tekrarüretilebilirlik çalışmaları için Horwitz denklemi ile kritik varyasyon katsayısı değerleri türetilmiştir. Tekrarlanabilirlik için kritik varyasyon katsayısı aralığı tekrarüretilebilirlik kritik varyasyon katsayısının 0.67 (üçde ikisi) ile çarpılması ile elde edilmiştir. Belirlenen değerler Çizelge 4.10'da sunulmuştur.

Uygulamada genel olarak varyasyon katsayısı yerine % RSD (yüzde relatif standart sapma değeri) değeri kullanılmıştır ve tekrarlanabilirlik için kritik yüzde relatif standart sapma değeri % RSDr ile, tekrarüretilebilirlik için kritik yüzde relatif standart sapma değeri % RSDR ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. Horwitz denkleminden türetilen kritik % RSD değerleri

Konsantrasyon	**% $RSDR_{kritik}$**	**% $RSDr_{kritik}$**
0.150 mg/kg	21.29	14.19
300 µg/kg	19.18	12.79
600 µg/kg	17.28	11.52
1200 µg/kg	15.57	10.38

Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmalarının sonucundan, verilerin ortalaması, standart sapması (SD) ve relatif standart sapma değeri (RSD), yüzde relatif standart sapma değerleri (% RSD) hesaplanmıştır.

Bulunan % RSD değerleri, horwitz denkleminden türetilen kritik % RSD değerlerini (% $RSDR_{kritik}$, % $RSDr_{kritik}$) aşmamıştır. Tekkrarlanabilirlik çalışması sonuçları Çizelge 4.11 ve 4.12'de, tekrarüretilebilirlik çalışması sonuçları Çizelge 4.13 ve 4.14'de sunulmuştur.

Çizelge 4.11. BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.H_2O tekrarlanabilirlik çalışması sonuçları

	BADGE.2H_2O			**BPA**			**BADGE.HCl.H_2O**			**BADGE.H_2O**		
n	0.3	0.6	1.2	0.3	0.6	1.2	0.15	0.3	0.6	0.3	0.6	1.2
	mg/kg			mg/kg			mg/kg			mg/kg		
1	0.294	0.622	1.133	0.312	0.664	1.203	0.170	0.322	0.608	0.270	0.589	1.131
2	0.297	0.608	1.131	0.322	0.655	1.171	0.174	0.321	0.605	0.272	0.586	1.113
3	0.297	0.600	1.117	0.318	0.656	1.164	0.168	0.325	0.604	0.272	0.589	1.093
4	0.308	0.600	1.110	0.317	0.667	1.157	0.173	0.324	0.599	0.267	0.592	1.087
5	0.302	0.598	1.126	0.312	0.668	1.162	0.166	0.323	0.607	0.268	0.593	1.103
6	0.310	0.597	1.123	0.322	0.669	1.152	0.161	0.320	0.603	0.285	0.591	1.098
$\overline{x}$	0.301	0.604	1.123	0.317	0.663	1.168	0.169	0.322	0.604	0.272	0.590	1.104
SD	0.007	0.009	0.009	0.004	0.006	0.018	0.005	0.002	0.003	0.007	0.003	0.016
% RSD	2.16	1.54	0.77	1.42	0.95	1.57	2.86	0.64	0.53	2.39	0.43	1.44
%RSDr_{kritik}	12.79	11.52	10.38	12.79	11.52	10.38	12.79	11.52	10.38	12.79	11.52	10.38
SONUÇ	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√

Çizelge 4.12. BADGE.2HCl, BADGE.HCl ve BADGE tekrarlanabilirlik çalışması sonuçları

	BADGE.2HCl			**BADGE.HCl**			**BADGE**		
n	0.15	0.3	0.6	0.15	0.3	0.6	0.3	0.6	1.2
	mg/kg			mg/kg			mg/kg		
1	0.132	0.283	0.556	0.138	0.286	0.548	0.265	0.552	1.065
2	0.133	0.283	0.551	0.137	0.283	0.544	0.257	0.551	1.057
3	0.136	0.284	0.535	0.139	0.283	0.537	0.264	0.547	1.040
4	0.133	0.283	0.530	0.136	0.284	0.536	0.261	0.548	1.031
5	0.128	0.281	0.528	0.133	0.286	0.531	0.257	0.542	1.046
6	0.129	0.278	0.525	0.131	0.282	0.532	0.268	0.539	1.039
$\overline{x}$	0.132	0.282	0.538	0.136	0.284	0.538	0.262	0.547	1.046
SD	0.003	0.002	0.013	0.003	0.002	0.007	0.004	0.005	0.013
% RSD	2.23	0.85	2.40	2.29	0.59	1.23	1.66	0.94	1.21
%RSDr_{kritik}	12.79	11.52	10.38	12.79	11.52	10.38	12.79	11.52	10.38
SONUÇ	√	√	√	√	√	√	√	√	√

Çizelge 4.13. BADGE.2H_2O, BPA. BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.H_2O laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik çalışması sonuçları

		BADGE.2H_2O			**BPA**			**BADGE.HCl.H_2O**			**BADGE.H_2O**		
Günler	n	0.3	0.6	1.2	0.3	0.6	1.2	0.15	0.3	0.6	0.3	0.6	1.2
		mg/kg			mg/kg			mg/kg			mg/kg		
1	1	0.296	0.610	1.127	0.317	0.658	1.179	0.171	0.323	0.606	0.271	0.588	1.112
	2	0.307	0.599	1.120	0.317	0.668	1.157	0.167	0.322	0.603	0.273	0.592	1.096
2	1	0.308	0.592	1.109	0.299	0.601	1.150	0.177	0.325	0.587	0.262	0.555	1.080
	2	0.304	0.592	1.103	0.302	0.598	1.155	0.174	0.326	0.590	0.265	0.555	1.077
3	1	0.295	0.594	1.125	0.326	0.692	1.409	0.155	0.350	0.687	0.292	0.604	1.211
	2	0.297	0.592	1.119	0.353	0.710	1.395	0.161	0.356	0.675	0.302	0.613	1.203
4	1	0.307	0.575	1.129	0.301	0.566	1.138	0.168	0.304	0.584	0.260	0.519	1.078
	2	0.308	0.569	1.136	0.299	0.569	1.235	0.170	0.306	0.598	0.255	0.520	1.120
5	1	0.325	0.624	1.124	0.319	0.637	1.158	0.165	0.327	0.582	0.283	0.577	1.079
	2	0.311	0.598	1.151	0.304	0.603	1.188	0.158	0.305	0.595	0.263	0.543	1.088
$\overline{x}$		0.306	0.594	1.124	0.314	0.630	1.216	0.167	0.324	0.611	0.273	0.567	1.114
SD		0.009	0.015	0.013	0.017	0.050	0.102	0.007	0.017	0.038	0.015	0.033	0.051
%RSDR		2.89	2.60	1.18	5.43	8.00	8.35	4.22	5.39	6.24	5.53	5.89	4.59
$\%RSDR_{kritik}$		19.18	17.28	15.57	19.18	17.28	15.57	21.29	19.18	17.28	19.18	17.28	15.57
SONUÇ		√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√

Çizelge 4.14. BADGE.2HCl, BADGE.HCl ve BADGE laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik çalışması sonuçları

		BADGE.2HCl			**BADGE.HCl**			**BADGE**		
Günler	n	0.15	0.3	0.6	0.15	0.3	0.6	0.3	0.6	1.2
		mg/kg			mg/kg			mg/kg		
1	1	0.134	0.283	0.548	0.138	0.284	0.543	0.262	0.550	1.054
	2	0.130	0.281	0.528	0.133	0.284	0.533	0.262	0.543	1.039
2	1	0.139	0.282	0.544	0.140	0.285	0.540	0.275	0.545	1.048
	2	0.138	0.283	0.545	0.138	0.283	0.541	0.267	0.542	1.048
3	1	0.128	0.290	0.586	0.129	0.300	0.601	0.285	0.578	1.165
	2	0.153	0.333	0.582	0.131	0.302	0.594	0.288	0.592	1.152
4	1	0.132	0.264	0.535	0.135	0.265	0.540	0.269	0.516	1.058
	2	0.131	0.262	0.547	0.134	0.263	0.552	0.263	0.511	1.081
5	1	0.149	0.300	0.524	0.145	0.297	0.545	0.277	0.575	1.052
	2	0.134	0.283	0.566	0.129	0.277	0.556	0.258	0.536	1.069
$\overline{x}$		0.137	0.286	0.550	0.135	0.284	0.554	0.271	0.549	1.077
SD		0.008	0.020	0.021	0.005	0.013	0.024	0.010	0.026	0.045
%RSDR		5.89	6.92	3.84	3.79	4.72	4.26	3.87	4.80	4.18
$\%RSDR_{kritik}$		21.29	19.18	17.28	21.29	19.18	17.28	19.18	17.28	15.57
SONUÇ		√	√	√	√	√	√	√	√	√

4.1.1.5. Geri kazanım çalışması sonuçları

Analit takviye edilmiş zeytinyağı numunesinde analizler gerçekleştirildiğinden AOAC (2012)'de belirtilen marjinal % geri kazanım değerinin hesaplanması ile ilgili eşitlik 4.2.'deki formül kullanılarak % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Geri kazanım değerlerinin yüzde relatif standart sapma değerleri (% RSD) ile her bir takviye seviyesinden elde edilen % geri kazanım değerinin ortalaması alınarak ortalama % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Marjinal \% Geri Kazanım} = (C_f - C_u) \times 100/C_a \quad \textbf{(4.2)}$$

$C_f \rightarrow$ Takviye edilmiş numune konsantrasyonu

$C_u \rightarrow$ Takviye edilmemiş numune konsantrasyonu

$C_a \rightarrow$ Test numunesine eklenmiş numune konsantrasyonu

Gerçeklik parametresi kapsamında elde edilen ve sistematik hatayı gösteren geri kazanım değerleri için bir düzeltme faktörü uygulanıp uygulanmayacağının belirlenmesi amacıyla t testi uygulanmıştır. Bu amaçla bulunan % geri kazanım değerleri için Eşitlik 4.3.'deki formül kullanılarak t değeri hesaplanmıştır.

$$t = \frac{(\overline{x} - x)}{SD/\sqrt{n}} \quad \textbf{(4.3)}$$

Formülde geçen;

$\overline{x}$ = Elde edilen geri kazanım değerlerinin ortalaması,

x = Olması gereken geri kazanım değeri,

SD = Elde edilen geri kazanım değerlerinin standart sapması,

n = Geri kazanım değerlerinin sayısıdır.

Elde edilen t değerinin mutlak değeri, t-testi tablosunda n-1 serbestlik derecesine karşılık gelen t_{kritik} değeri (çift yönlü, α=0.05) ile karşılaştırılmıştır. $t \geq t_{kritik}$ olması durumunda düzeltme faktörü eşitlik 4.4 kullanılarak ile hesaplanmıştır.

$$\text{Düzeltme Faktörü} = \frac{\text{Referans Değer}}{\text{Ölçümlerin Ortalaması}} \quad \textbf{(4.4)}$$

Belirlenen düzeltme faktörü örneklerin analizi sonrasında elde edilen değerler ile çarpılarak gerçek değerin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Belirlenen % geri kazanım değerleri ve düzeltme faktörleri Çizelge 4.15-4.21'de sunulmuştur. Bu geri kazanım değerleri, AOAC (2012) de belirtilen ve Çizelge 2.10'da analit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak beklenen geri kazanım değerlerinde sunulan beklenen geri kazanım değerlerini, balık konservelerinde ve hazır yemek konservelerinde BADGE.2H_2O haricindekilerde karşılamaktadır. Ayrıca teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçası numunelerinde BPA ve BADGE.HCl haricindeki analitlerde de beklenen geri kazanım değerleri elde edilememiştir.

Teneke ambalajda muhafaza edilen beyaz peynir numunelerinde geri kazanım çalışması yapılmış ancak, analitlerin çok hızlı bir şekilde birbirlerine degrede olduğu görülmüştür. Bu çalışmada % geri kazanım değerleri: BADGE.2H_2O için %84, BPA için %94, BADGE.HCl.H_2O için %206, BADGE.H_2O %40, BADGE.2HCl için %183, BADGE.HCl %147 ve BADGE için %23 olarak tespit edilmiştir. Tüm maddelerin takviye edilen konsantrasyon toplamı 3,300 mg/kg iken, tüm maddelerin geri kazanılan konsantrasyon toplamı 3,046 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Analitlerin tek tek geri kazanımları %23 ile %206 arasında değişmekte iken tüm analitlerin toplamı için geri kazanım değeri %92 olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle, teneke ambalajda muhafaza edilen beyaz peynir numunelerinde geri kazanım çalışması yapılamayacağına ve bu matrisin validasyon kapsamı dışında bırakılması gerektiğine karar verilmiştir.

Çizelge 4.15. Teneke ambalajda muhafaza edilen yağ numunelerinde BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.H_2O için % geri kazanım değerleri

Analit	**BADGE.2H_2O**			**BPA**			**BADGE.HCl.H_2O**			**BADGE.H_2O**		
(mg/kg)	0.3	0.6	1.2	0.3	0.6	1.2	0.15	0.3	0.6	0.3	0.6	1.2
n	%			%			%			%		
1	98	104	94	104	111	100	114	107	101	90	98	94
2	99	101	94	107	109	98	116	107	101	91	98	93
3	99	100	93	106	109	97	112	108	101	91	98	91
4	103	100	93	106	111	96	115	108	100	89	99	91
5	101	100	94	104	111	97	111	108	101	89	99	92
6	103	100	94	107	111	96	107	107	100	95	98	92
7	103	99	92	100	100	96	118	108	98	87	92	90
8	101	99	92	101	100	96	116	109	98	88	93	90
9	98	99	94	109	115	117	103	117	115	97	101	101
10	99	99	93	118	118	116	107	119	112	101	102	100

Çizelge 4.15.'in devamı

11	102	96	94	100	94	95	112	101	97	87	87	90
12	103	95	95	100	95	103	114	102	100	85	87	93
13	108	104	94	106	106	97	110	109	97	94	96	90
14	104	100	96	101	100	99	105	102	99	88	90	91
% RSD	2.75	2.46	1.09	4.62	7.01	7.33	3.95	4.52	5.24	4.83	5.22	3.94
% Geri Kazanım	102	100	94	105	107	100	111	108	101	91	96	93
Ort. % Geri Kazanım		**98**			**104**			**107**			**93**	
t		2.859			3.598			7.110			9.646	
t_{kritik}		2.021			2.021			2.021			2.021	
Düzeltme Faktörü		**1.018**			**0.962**			**0.935**			**1.075**	

Çizelge 4.16. Teneke ambalajda muhafaza edilen yağ numunelerinde BADGE.2HCl, BADGE.HCl ve BADGE için % geri kazanım değerleri

Analit (mg/kg)	**BADGE.2HCl**			**BADGE.HCl**			**BADGE**		
	0.15	0.3	0.6	0.15	0.3	0.6	0.15	0.3	0.6
n	%			%			%		
1	88	94	93	92	95	91	88	92	89
2	89	94	92	91	94	91	86	92	88
3	91	95	89	93	94	90	88	91	87
4	89	94	88	91	95	89	87	91	86
5	85	94	88	89	95	89	86	90	87
6	86	93	88	87	94	89	89	90	87
7	92	94	91	93	95	90	92	91	87
8	92	94	91	92	94	90	89	90	87
9	85	97	98	86	100	100	95	96	97
10	102	111	97	87	101	99	96	99	96
11	88	88	89	90	88	90	90	86	88
12	88	87	91	90	88	92	88	85	90
13	99	100	87	97	99	91	92	96	88
14	89	94	94	86	92	93	86	89	89
% RSD	5.38	5.84	3.63	3.39	3.94	3.89	3.75	4.03	3.81
% Geri Kazanım	90	95	91	90	95	92	89	91	89
Ort. % Geri Kazanım		**92**			**92**			**90**	
t		10.203			13.158			18.420	
t_{kritik}		2.021			2.021			2.021	
Düzeltme Faktörü		**1.085**			**1.085**			**1.112**	

Çizelge 4.17. Balık konservesi numunelerinde % geri kazanım değerleri

Analit (mg/kg)	**1***	**2***	**3***	**4***	**5***	**6***	**7***
	0.6	0.6	0.3	0.6	0.3	0.3	0.6
n				%			
1	71	97	99	71	101	106	78
2	71	96	99	79	101	106	81
3	77	98	98	85	100	102	87
4	77	98	100	85	102	102	86
5	83	101	102	90	101	100	90
6	82	100	102	89	105	100	86
% RSD	6.76	1.87	1.84	8.38	1.64	2.90	5.33
% Geri Kazanım	**77**	**98**	**100**	**83**	**102**	**103**	**85**
t	10.990	2.329	0.519	5.967	2.609	2.191	8.429
t_{kritik}	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571
Düzeltme Faktörü	**1.303**	**1**	**1**	**1.204**	**1**	**1**	**1.183**

*** 1**-BADGE.2H_2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H_2O, **4**-BADGE.H_2O, **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl, **7**-BADGE

Çizelge 4.18. Hazır yemek numunelerinde % geri kazanım değerleri

Analit (mg/kg)	**1***	**2***	**3***	**4***	**5***	**6***	**7***
	0.6	0.6	0.3	0.6	0.3	0.3	0.6
n				%			
1	70	93	101	91	95	104	87
2	71	92	102	91	96	105	87
3	69	99	102	91	95	104	88
4	67	93	99	91	93	101	89
5	71	94	98	90	94	103	88
6	69	92	98	90	93	102	88
% RSD	1.89	2.75	1.86	0.55	1.15	1.56	0.65
% Geri Kazanım	**70**	**94**	**100**	**91**	**94**	**103**	**88**
t	56.773	6.005	0.146	45.827	12.936	4.888	51.671
t_{kritik}	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571
Düzeltme Faktörü	**1.437**	**1.067**	**1**	**1.104**	**1.061**	**0.969**	**1.138**

***** **1**-BADGE.2H_2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H_2O, **4**-BADGE.H_2O, **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl, **7**-BADGE

Çizelge 4.19. Teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytin numunelerinde % geri kazanım değerleri

Analit (mg/kg)	**1***	**2***	**3***	**4***	**5***	**6***	**7***
	0.6	0.6	0.3	0.6	0.3	0.3	0.6
n				%			
1	95	98	88	90	102	88	87
2	91	96	88	90	99	88	89
3	85	98	86	90	99	88	87
4	85	96	89	90	97	88	87
5	85	97	87	91	98	88	86
6	85	95	86	89	97	89	86
% RSD	4.87	1.35	1.10	0.45	1.72	0.46	1.06
% Geri Kazanım	**88**	**97**	**87**	**90**	**99**	**88**	**87**
t	7.171	6.327	32.090	62.363	1.922	72.139	34.649
t_{kritik}	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571
Düzeltme Faktörü	**1.142**	**1.035**	**1.144**	**1.115**	**1**	**1.135**	**1.150**

*** 1**-BADGE.2H_2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H_2O, **4**-BADGE.H_2O, **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl, **7**-BADGE

Çizelge 4.20. Sebze ve baklagil konservesi numunelerinde % geri kazanım değerleri

Analit (mg/kg)	**1***	**2***	**3***	**4***	**5***	**6***	**7***
	0.6	0.6	0.3	0.6	0.3	0.3	0.6
n				%			
1	82	94	97	90	97	101	94
2	82	94	97	90	97	102	93
3	86	94	99	89	98	103	90
4	86	96	99	89	98	103	90
5	86	92	98	88	96	101	91
6	85	92	98	89	96	101	91
% RSD	2.43	1.49	0.91	0.69	0.72	0.71	1.78
% Geri Kazanım	**84**	**94**	**98**	**89**	**97**	**102**	**92**
t	18.742	11.356	5.934	44.499	10.510	6.047	12.750
t_{kritik}	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571
Düzeltme Faktörü	**1.186**	**1.069**	**1.022**	**1.125**	**1.031**	**0.983**	**1.093**

*** 1**-BADGE.2H_2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H_2O, **4**-BADGE.H_2O, **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl, **7**-BADGE

Çizelge 4.21. Teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçası numunelerinde % geri kazanım değerleri

Analit (mg/kg)	**1***	**2***	**3***	**4***	**5***	**6***	**7***
	0.6	0.6	0.3	0.6	0.3	0.3	0.6
n				%			
1	60	81	74	69	72	75	74
2	59	80	73	70	71	75	74
3	61	84	78	70	84	86	77
4	61	84	78	70	84	86	77
5	61	76	67	70	74	79	75
6	62	78	70	70	75	79	76
% RSD	1.75	3.94	6.06	0.62	7.33	6.15	1.91
% Geri Kazanım	**61**	**81**	**73**	**70**	**77**	**80**	**76**
t	91.334	14.919	14.745	171.757	10.203	10.022	41.523
t_{kritik}	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571	2.571
Düzeltme Faktörü	**1.653**	**1.240**	**1.365**	**1.434**	**1.305**	**1.252**	**1.325**

* **1**-BADGE.2H_2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H_2O, **4**-BADGE.H_2O, **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl, **7**-BADGE

4.1.2. BPA, BADGE ve türevlerinin belirlenmesi analizi sonuçları

BPA, BADGE ve türevlerinin analizleri sonucunda elde edilen düzeltme faktörü uygulanmamış değerler Çizelge 4.22'de sunulmuştur.

Çizelge 4.22. BPA, BADGE ve türevlerinin düzeltme faktörü uygulanmamış analiz sonuçları

Tip	**Çeşit**	**Kodu**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
			(mg/kg)						
Balık Konservesi *	Ton Balığı (Yağlı)	TB-1	0.261	0.092	0.058	TE	<LOQ	TE	<LOQ
		TB-2	0.303	0.106	0.101	TE	0.027	TE	0.027
		TB-3	0.257	0.099	0.105	TE	0.017	TE	0.024
		TB-4	0.275	0.105	0.080	<LOQ	0.020	TE	0.012
		TB-5	0.318	0.167	0.121	<LOQ	<LOQ	TE	<LOQ
		TB-6	0.324	0.135	0.102	<LOQ	<LOQ	0.014	<LOQ
		TB-7	0.560	0.220	0.094	<LOQ	0.033	<LOQ	0.015
		TB-8	0.464	0.107	0.093	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.053
		TB-9	0.405	0.203	0.094	<LOQ	TE	0.013	0.021
		TB-10	<LOQ	<LOQ	0.027	TE	TE	TE	0.013
		TB-11	0.242	0.087	0.082	TE	TE	TE	TE
		TB-12	0.517	0.122	0.094	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.023

Çizelge 4.22.'nin devamı

Tip	Çeşit	Tip	1	2	3	4	5	6	7
			(mg/kg)						
Balık Konservesi *	Ton Balığı (Yağsız)	TB-13	0.290	0.086	0.078	<LOQ	TE	TE	TE
		TB-14	0.270	0.093	0.064	TE	TE	TE	TE
		TB-15	0.908	0.128	0.021	TE	TE	TE	TE
	Uskumru	UK-1	<LOQ	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
		UK-2	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		UK-3	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		UK-4	0.170	TE	0.147	TE	TE	TE	<LOQ
	Sardalye	SK-1	0.070	0.088	0.036	TE	TE	TE	TE
		SK-2	<LOQ	0.085	TE	TE	TE	TE	TE
		SK-3	<LOQ	0.090	TE	TE	TE	TE	TE
Hazır Yemek Konserveleri *	Etli Kuru Fasulye	EK-1	0.507	0.100	0.024	TE	TE	TE	TE
	Patlıcan Kızartma	PK-1	0.073	<LOQ	0.026	TE	TE	<LOQ	TE
		PK-2	0.079	0.026	0.055	TE	TE	TE	<LOQ
		PK-3	0.065	0.011	0.023	TE	TE	<LOQ	<LOQ
	Zeytinyağlı Fasulye	ZFK-1	0.217	0.067	0.025	TE	0.015	TE	TE
	Fasulye Pilaki	FP-1	0.187	0.057	0.052	TE	0.040	TE	0.023
		FP-2	0.319	0.097	0.077	TE	0.033	<LOQ	<LOQ
		FP-3	0.210	0.034	0.046	<LOQ	0.057	0.049	0.049
	Barbunya Pilaki	BP-1	0.159	0.032	0.029	TE	0.013	<LOQ	<LOQ
		BP-2	0.191	0.062	0.083	TE	0.030	<LOQ	0.014
		BP-3	0.198	0.042	0.053	TE	0.011	<LOQ	0.013
		BP-4	0.145	0.065	<LOQ	TE	0.016	<LOQ	<LOQ
		BP-5	0.148	0.043	0.026	TE	0.018	<LOQ	<LOQ
		BP-6	0.684	0.050	0.074	<LOQ	0.012	TE	TE
		BP-7	0.207	0.067	0.075	TE	0.027	TE	<LOQ
	Yaprak Sarma	YS-1	0.517	0.066	0.102	<LOQ	0.043	TE	TE
		YS-2	0.285	0.075	0.106	<LOQ	0.049	TE	TE
		YS-3	0.293	0.034	<LOQ	<LOQ	0.112	TE	TE
		YS-4	0.301	0.070	0.077	<LOQ	0.039	TE	<LOQ
		YS-5	0.186	0.056	0.090	<LOQ	0.048	TE	TE
		YS-6	0.598	0.045	0.094	<LOQ	0.029	<LOQ	<LOQ
	Lahana Sarma	LS-1	0.211	0.034	0.089	TE	0.028	TE	<LOQ
		LS-2	0.319	0.027	0.068	TE	0.031	TE	TE
	Patlıcan Dolma	PD-1	0.197	0.070	0.143	<LOQ	0.060	0.015	0.046
		PD-2	0.102	0.031	<LOQ	TE	0.054	TE	TE
	Biber Dolma	BD-1	0.118	0.054	0.035	0.025	TE	TE	<LOQ

Çizelge 4.22.'nin devamı

Tip	Çeşit	Tip	1	2	3	4	5	6	7
			(mg/kg)						
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Yağlar	Naturel Sızma Zeytinyağı	NZY-1	0.114	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
		NZY-2	0.074	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
	Naturel Riviera Zeytinyağı	RZY-1	<LOQ	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
	Ayçiçek Yağı	AY-1	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		AY-2	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Beyaz Peynir**	Beyaz Peynir	KBP-1	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		KBP-2	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		KBP-3	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Salamura Zeytin **	Siyah Zeytin	SZ-1	1.012	0.064	TE	TE	0.020	TE	TE
		SZ-2	0.192	0.075	TE	TE	TE	TE	TE
		SZ-3	0.572	0.101	TE	TE	TE	TE	TE
		SZ-4	0.165	0.084	TE	TE	TE	TE	TE
		SZ-5	0.339	0.380	TE	TE	TE	TE	TE
	Yeşil Zeytin	YZ-1	0.128	0.063	0.023	TE	<LOQ	TE	TE
		YZ-2	0.124	<LOQ	<LOQ	TE	<LOQ	TE	TE
		YZ-3	0.169	0.086	<LOQ	TE	<LOQ	TE	TE
		YZ-4	0.219	0.170	<LOQ	TE	<LOQ	TE	TE
Sebze ve Baklagil Konservesi **	Bezelye	BK-1	0.130	0.035	0.019	<LOQ	TE	TE	TE
		BK-2	0.210	0.071	0.056	TE	0.028	TE	TE
		BK-3	0.177	0.059	0.031	TE	0.026	TE	TE
		BK-4	0.173	0.048	0.046	TE	0.021	TE	TE
		BK-5	0.196	0.051	0.023	TE	0.039	TE	TE
		BK-6	0.320	0.101	0.056	TE	0.026	TE	TE
	Taze Fasulye	TFK-1	0.123	0.044	0.050	TE	<LOQ	TE	<LOQ
		TFK-2	0.145	0.077	0.058	TE	<LOQ	TE	TE
		TFK-3	0.143	0.042	0.048	TE	<LOQ	TE	TE
		TFK-4	0.324	0.103	0.134	TE	0.023	<LOQ	TE
	Türlü	TK-1	0.115	0.030	0.037	TE	TE	TE	TE
		TK-2	0.110	0.034	0.041	TE	TE	TE	TE
	Mısır	MK-1	0.499	0.121	0.036	TE	0.044	TE	TE
		MK-2	0.279	0.059	0.024	TE	0.025	TE	TE
		MK-3	0.289	0.045	0.022	TE	0.023	TE	TE
		MK-4	0.346	0.049	0.026	TE	0.021	TE	TE
		MK-5	0.326	0.071	0.031	TE	0.039	TE	TE
		MK-6	0.334	0.089	0.019	TE	0.028	TE	TE

Çizelge 4.22.'nin devamı

Tip	Çeşit	Tip	1	2	3	4	5	6	7
			(mg/kg)						
Sebze ve Baklagil Konservesi **	Mısır	MK-7	0.255	0.074	0.095	<LOQ	0.025	TE	TE
		MK-8	0.458	0.086	0.033	TE	0.056	TE	TE
		MK-9	0.512	0.125	<LOQ	<LOQ	0.030	TE	TE
		MK-10	0.483	0.097	<LOQ	TE	0.040	TE	TE
	Haşlanmış Kuru Fasulye	KF-1	0.138	0.042	0.041	TE	0.020	TE	TE
		KF-2	0.107	0.049	0.035	TE	0.020	TE	TE
		KF-3	0.176	0.059	0.030	TE	0.019	<LOQ	TE
		KF-4	0.129	0.044	0.038	TE	0.021	0.013	TE
		KF-5	0.164	0.061	0.034	TE	0.022	<LOQ	TE
	Haşlanmış Barbunya	HB-1	0.121	0.040	0.037	TE	<LOQ	TE	TE
		HB-2	0.315	0.125	0.059	TE	TE	TE	TE
		HB-3	0.216	0.050	0.052	TE	<LOQ	<LOQ	TE
		HB-4	0.169	0.051	0.054	TE	TE	<LOQ	TE
	Haşlanmış Nohut	NK-1	0.151	0.057	0.041	TE	TE	TE	0.018
		NK-2	0.161	0.062	0.038	TE	TE	TE	<LOQ
		NK-3	0.242	0.054	0.046	TE	0.009	0.164	0.016
		NK-4	0.155	0.041	0.038	TE	TE	TE	0.012
		NK-5	0.182	0.047	0.047	TE	TE	TE	0.011
	Bamya	BAMK-1	0.059	<LOQ	0.017	TE	TE	TE	TE
		BAMK-2	0.060	<LOQ	0.018	TE	<LOQ	TE	TE
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Domates ve Biber Salçaları *	Domates Salçası	DS-1	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-2	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-3	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-4	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-5	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-6	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-7	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Biber Salçası	BS-1	<LOQ	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE

* Homojenize edilen numunede analizler gerçekleştirilmiştir.

** Konservenin homojenize edilen katı kısmında analizler gerçekleştirilmiştir

1-BADGE.2H_2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H_2O, **4**-BADGE.H_2O, **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl, **7**-BADGE

TE = Tespit edilemedi

<LOQ = Teşhis limitinin altında

BPA, BADGE ve türevlerinin analizleri sonucunda tespit edilen değerlerin, Çizelge 4.15-4.21'de verilen düzeltme faktörü ile çarpılması ile elde edilen değerler Çizelge 4.23'de sunulmuştur.

Çizelge 4.23. BPA, BADGE ve türevlerinin düzeltme faktörü uygulanmış analiz sonuçları

Tip	Çeşit	Kodu	1	2	3	4	5	6	7
			(mg/kg)						
Balık Konservesi *	Ton Balığı (Yağlı)	TB-1	0.340	0.092	0.058	TE	<LOQ	TE	<LOQ
		TB-2	0.394	0.106	0.101	TE	0.027	TE	0.032
		TB-3	0.334	0.099	0.105	TE	0.017	TE	0.028
		TB-4	0.358	0.105	0.080	<LOQ	0.020	TE	0.014
		TB-5	0.414	0.167	0.121	<LOQ	<LOQ	TE	<LOQ
		TB-6	0.422	0.135	0.102	<LOQ	<LOQ	0.014	<LOQ
		TB-7	0.729	0.220	0.094	<LOQ	0.033	<LOQ	0.017
		TB-8	0.604	0.107	0.093	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.062
		TB-9	0.527	0.203	0.094	<LOQ	TE	0.013	0.025
		TB-10	<LOQ	<LOQ	0.027	TE	TE	TE	0.015
		TB-11	0.315	0.087	0.082	TE	TE	TE	TE
		TB-12	0.673	0.122	0.094	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.027
	Ton Balığı (Yağsız)	TB-13	0.377	0.086	0.078	<LOQ	TE	TE	TE
		TB-14	0.352	0.093	0.064	TE	TE	TE	TE
		TB-15	1.182	0.128	0.021	TE	TE	TE	TE
	Uskumru	UK-1	<LOQ	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
		UK-2	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		UK-3	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		UK-4	0.221	TE	0.147	TE	TE	TE	<LOQ
	Sardalye	SK-1	0.091	0.088	0.036	TE	TE	TE	TE
		SK-2	<LOQ	0.085	TE	TE	TE	TE	TE
		SK-3	<LOQ	0.090	TE	TE	TE	TE	TE
Hazır Yemek Konserveleri *	Etli Kuru Fasulye	EK-1	0.728	0.107	0.024	TE	TE	TE	TE
	Patlıcan Kızartma	PK-1	0.105	<LOQ	0.026	TE	TE	<LOQ	TE
		PK-2	0.114	0.028	0.055	TE	TE	TE	<LOQ
		PK-3	0.093	0.011	0.023	TE	TE	<LOQ	<LOQ
	Zeytinyağlı Fasulye	ZFK-1	0.311	0.071	0.025	TE	0.015	TE	TE
	Fasulye Pilaki	FP-1	0.268	0.061	0.052	TE	0.042	TE	0.026
		FP-2	0.458	0.103	0.077	TE	0.035	<LOQ	<LOQ
		FP-3	0.302	0.036	0.046	<LOQ	0.060	0.047	0.056
	Barbunya Pilaki	BP-1	0.228	0.034	0.029	TE	0.013	<LOQ	<LOQ
		BP-2	0.274	0.066	0.083	TE	0.032	<LOQ	0.016
		BP-3	0.284	0.044	0.053	TE	0.012	<LOQ	0.014
		BP-4	0.208	0.069	<LOQ	TE	0.016	<LOQ	<LOQ
		BP-5	0.213	0.046	0.026	TE	0.019	<LOQ	<LOQ
		BP-6	0.982	0.053	0.074	<LOQ	0.013	TE	TE
		BP-7	0.297	0.071	0.075	TE	0.028	TE	<LOQ

Çizelge 4.23.'ün devamı

Tip	Çeşit	Kodu	1	2	3	4	5	6	7
			(mg/kg)						
Hazır Yemek Konserveleri *	Yaprak Sarma	YS-1	0.742	0.070	0.102	<LOQ	0.045	TE	TE
		YS-2	0.410	0.080	0.106	<LOQ	0.052	TE	TE
		YS-3	0.421	0.036	<LOQ	<LOQ	0.118	TE	TE
		YS-4	0.432	0.074	0.077	<LOQ	0.041	TE	<LOQ
		YS-5	0.267	0.060	0.090	<LOQ	0.051	TE	TE
		YS-6	0.859	0.047	0.094	<LOQ	0.030	<LOQ	<LOQ
	Lahana Sarma	LS-1	0.302	0.036	0.089	TE	0.029	TE	<LOQ
		LS-2	0.458	0.029	0.068	TE	0.033	TE	TE
	Patlıcan Dolma	PD-1	0.283	0.074	0.143	<LOQ	0.063	0.014	0.052
		PD-2	0.147	0.033	<LOQ	TE	0.057	TE	TE
	Biber Dolma	BD-1	0.170	0.057	0.035	0.028	TE	TE	<LOQ
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Yağlar	Naturel Sızma Zeytinyağı	NZY-1	0.116	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
		NZY-2	0.075	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
	Naturel Riviera Zeytinyağı	RZY-1	<LOQ	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
	Ayçiçek Yağı	AY-1	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		AY-2	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Beyaz Peynir **	Beyaz Peynir	KBP-1	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		KBP-2	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		KBP-3	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Salamura Zeytin **	Siyah Zeytin	SZ-1	1.155	0.066	TE	TE	0.020	TE	TE
		SZ-2	0.219	0.077	TE	TE	TE	TE	TE
		SZ-3	0.653	0.105	TE	TE	TE	TE	TE
		SZ-4	0.188	0.087	TE	TE	TE	TE	TE
		SZ-5	0.387	0.393	TE	TE	TE	TE	TE
	Yeşil Zeytin	YZ-1	0.146	0.065	0.026	TE	<LOQ	TE	TE
		YZ-2	0.141	<LOQ	<LOQ	TE	<LOQ	TE	TE
		YZ-3	0.192	0.089	<LOQ	TE	<LOQ	TE	TE
		YZ-4	0.250	0.176	<LOQ	TE	<LOQ	TE	TE
Sebze ve Baklagil Konservesi **	Bezelye	BK-1	0.154	0.037	0.019	<LOQ	TE	TE	TE
		BK-2	0.248	0.075	0.057	TE	0.028	TE	TE
		BK-3	0.209	0.063	0.031	TE	0.026	TE	TE

Çizelge 4.23.'ün devamı

Tip	Çeşit	Kodu	1	2	3	4	5	6	7
			(mg/kg)						
Sebze ve Baklagil Konservesi **	Bezelye	BK-4	0.205	0.051	0.047	TE	0.021	TE	TE
		BK-5	0.232	0.054	0.024	TE	0.040	TE	TE
		BK-6	0.379	0.108	0.057	TE	0.026	TE	TE
	Taze Fasulye	TFK-1	0.145	0.047	0.051	TE	<LOQ	TE	<LOQ
		TFK-2	0.172	0.082	0.059	TE	<LOQ	TE	TE
		TFK-3	0.170	0.045	0.049	TE	<LOQ	TE	TE
		TFK-4	0.384	0.110	0.137	TE	0.023	<LOQ	TE
	Türlü	TK-1	0.136	0.032	0.037	TE	TE	TE	TE
		TK-2	0.130	0.036	0.041	TE	TE	TE	TE
	Mısır	MK-1	0.592	0.129	0.037	TE	0.045	TE	TE
		MK-2	0.331	0.063	0.025	TE	0.026	TE	TE
		MK-3	0.342	0.048	0.022	TE	0.023	TE	TE
		MK-4	0.410	0.052	0.026	TE	0.021	TE	TE
		MK-5	0.387	0.075	0.031	TE	0.040	TE	TE
		MK-6	0.396	0.095	0.019	TE	0.028	TE	TE
		MK-7	0.302	0.079	0.097	<LOQ	0.025	TE	TE
		MK-8	0.543	0.091	0.033	TE	0.057	TE	TE
		MK-9	0.607	0.134	<LOQ	<LOQ	0.030	TE	TE
		MK-10	0.572	0.104	<LOQ	TE	0.041	TE	TE
	Haşlanmış Kuru Fasulye	KF-1	0.163	0.044	0.041	TE	0.021	TE	TE
		KF-2	0.127	0.052	0.035	TE	0.021	TE	TE
		KF-3	0.209	0.063	0.031	TE	0.019	<LOQ	TE
		KF-4	0.152	0.047	0.038	TE	0.021	0.013	TE
		KF-5	0.195	0.065	0.035	TE	0.023	<LOQ	TE
	Haşlanmış Barbunya	HB-1	0.143	0.043	0.037	TE	<LOQ	TE	TE
		HB-2	0.374	0.134	0.060	TE	TE	TE	TE
		HB-3	0.256	0.053	0.053	TE	<LOQ	<LOQ	TE
		HB-4	0.200	0.054	0.055	TE	TE	<LOQ	TE
	Haşlanmış Nohut	NK-1	0.178	0.060	0.042	TE	TE	TE	0.020
		NK-2	0.190	0.066	0.039	TE	TE	TE	<LOQ
		NK-3	0.286	0.057	0.047	TE	0.009	0.161	0.017
		NK-4	0.184	0.043	0.039	TE	TE	TE	0.013
		NK-5	0.216	0.050	0.048	TE	TE	TE	0.011
	Bamya	BAMK-1	0.069	<LOQ	0.017	TE	TE	TE	TE
		BAMK-2	0.071	<LOQ	0.018	TE	<LOQ	TE	TE
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Domates ve Biber Salçaları *	Domates Salçası	DS-1	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-2	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-3	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-4	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE

Çizelge 4.23.'ün devamı

Tip	Çeşit	Kodu	1	2	3	4	5	6	7
			(mg/kg)						
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Domates ve Biber Salçaları *	Domates Salçası	DS-5	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-6	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-7	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Biber Salçası	BS-1	<LOQ	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE

* Homojenize edilen numunede analizler gerçekleştirilmiştir.

** Konservenin homojenize edilen katı kısmında analizler gerçekleştirilmiştir

1-BADGE.2H2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H2O, **4**-BADGE.H2O, **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl, **7**-BADGE

TE = Tespit edilemedi

<LOQ = Teşhis limitinin altında

BPA, BADGE ve türevlerinin analizleri sonucunda tespit edilen ve düzeltme faktörü uygulanmış değerlerin özet verileri Çizelge 4.24'de sunulmuştur.

Çizelge 4.24. BPA, BADGE ve türevlerinin analiz sonuçlarının özet verileri

Tip	Numune Sayısı		1[6]	2	3	4	5	6	7
			(mg/kg)						
Balık Konservesi [1]	22	$\bar{x} \pm SD$[3]	0.458±0.243	0.118±0.040	0.082±0.032	TE	0.024±0.006	0.014±0.001	0.028±0.014
		Aralık[4]	TE-1.182	TE-0.220	TE-0.147	TE	TE-0.033	TE-0.014	TE-0.062
		P.N. Sayı	16	17	17	0	4	2	8
Hazır Yemek Konserveleri [1]	26	$\bar{x} \pm SD$	0.360±0.227	0.056±0.023	0.064±0.032	0.028	0.038±0.024	0.031±0.017	0.033±0.018
		Aralık	0.09-0.982	TE-0.107	TE-0.143	TE-0.028	TE-0.118	TE-0.047	TE-0.056
		P.N. Sayı	26	25	23	1	21	2	5
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Yağlar	5	$\bar{x} \pm SD$	0.095±0.021	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		Aralık	TE-0.116	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		P.N. Sayı	2	0	0	0	0	0	0

Çizelge 4.24.'ün devamı

Tip	Numune Sayısı		1[6]	2	3	4	5	6	7
			(mg/kg)						
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Beyaz Peynir[2]	3	$\bar{x}$ ± SD	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		Aralık	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		P.N. Sayı	0	0	0	0	0	0	0
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Salamura Zeytin [2]	9	$\bar{x}$ ± SD	0.370±0.316	0.132±0.104	0.026	TE	0.020	TE	TE
		Aralık	0.141-1.155	TE-0.393	TE-0.026	TE	TE-0.020	TE	TE
		P.N. Sayı	9	8	1	0	1	0	0
Sebze ve Baklagil Konservesi [2]	38	$\bar{x}$ ± SD	0.265±0.141	0.068±0.028	0.043±0.022	TE	0.028±0.010	0.087±0.074	0.015±0.003
		Aralık	0.069-0.607	TE-0.134	TE-0.137	TE	TE-0.057	TE-0.161	TE-0.020
		P.N. Sayı	38	36	36	0	22	2	4
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Domates ve Biber Salçaları [1]	8	$\bar{x}$ ± SD	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		Aralık	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		P.N. Sayı	0	0	0	0	0	0	0

[1] Homojenize edilen numunede analizler gerçekleştirilmiştir.

[2] Konservenin homojenize edilen katı kısmında analizler gerçekleştirilmiştir

[3] Pozitif çıkan numunelerin ortalaması ve standart sapması

[4] Toplam numune sayısındaki en küçük ve en büyük değer

[5] Pozitif bulunan numune sayısı

[6] **1**-BADGE.2H_2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H_2O, **4**-BADGE.H_2O, **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl, **7**-BADGE

TE = Tespit edilemedi

Teneke ambalaj içeriğindeki gıdanın temas ettiği toplam laklı yüzey alanı ölçülmüş ve analitlerin analiz sonuçlarının 1 dm^2 yüzey alanına denk gelen migrasyon miktarları hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.25'de sunulmuştur.

Çizelge 4.25. Laklı yüzey alanı ve 1 dm^2 yüzey alanına denk gelen migrasyon miktarı

Tip	Çeşit	Kodu	Laklı Yüzey Alanı (dm^2)	1	2	3	4	5	6	7
				(mg/kg)						
Balık Konservesi *	Ton Balığı (Yağlı)	TB-1	1.99	0.171	0.046	0.029	TE	<LOQ	TE	<LOQ
		TB-2	1.99	0.198	0.053	0.051	TE	0.013	TE	0.016
		TB-3	1.99	0.168	0.050	0.053	TE	0.009	TE	0.014
		TB-4	1.99	0.180	0.053	0.040	<LOQ	0.010	TE	0.007
		TB-5	1.99	0.208	0.084	0.061	<LOQ	<LOQ	TE	<LOQ
		TB-6	1.99	0.212	0.068	0.051	<LOQ	<LOQ	0.007	<LOQ
		TB-7	1.99	0.367	0.111	0.047	<LOQ	0.017	<LOQ	0.009
		TB-8	1.99	0.304	0.054	0.047	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.031
		TB-9	1.99	0.265	0.102	0.047	<LOQ	TE	0.007	0.012
		TB-10	1.99	<LOQ	<LOQ	0.013	TE	TE	TE	0.008
		TB-11	1.99	0.159	0.044	0.041	TE	TE	TE	TE
		TB-12	1.99	0.339	0.061	0.047	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.014
	Ton Balığı (Yağsız)	TB-13	1.99	0.190	0.043	0.039	<LOQ	TE	TE	TE
		TB-14	1.99	0.177	0.047	0.032	TE	TE	TE	TE
		TB-15	1.99	0.595	0.064	0.011	TE	TE	TE	TE
	Uskumru	UK-1	2.84	<LOQ	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
		UK-2	2.84	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		UK-3	2.84	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		UK-4	2.24	0.098	TE	0.065	TE	TE	TE	<LOQ
	Sardalye	SK-1	2.51	0.036	0.035	0.014	TE	TE	TE	TE
		SK-2	2.36	<LOQ	0.036	TE	TE	TE	TE	TE
		SK-3	2.24	<LOQ	0.040	TE	TE	TE	TE	TE
Hazır Yemek Konserveleri *	Etli Kuru Fasulye	EK-1	3.17	0.230	0.034	0.008	TE	TE	TE	TE
	Patlıcan Kızartma	PK-1	3.17	0.033	<LOQ	0.008	TE	TE	<LOQ	TE
		PK-2	2.17	0.052	0.013	0.025	TE	TE	TE	<LOQ
		PK-3	2.69	0.034	0.004	0.008	TE	TE	<LOQ	<LOQ
	Zeytinyağlı Fasulye	ZFK-1	3.17	0.098	0.023	0.008	TE	0.005	TE	TE
	Fasulye Pilaki	FP-1	3.36	0.080	0.018	0.015	TE	0.013	TE	0.008
		FP-2	3.36	0.136	0.031	0.023	TE	0.010	<LOQ	<LOQ
		FP-3	3.33	0.091	0.011	0.014	<LOQ	0.018	0.014	0.017
	Barbunya Pilaki	BP-1	3.36	0.068	0.010	0.009	TE	0.004	<LOQ	<LOQ
		BP-2	3.33	0.082	0.020	0.025	TE	0.010	<LOQ	0.005
		BP-3	3.36	0.084	0.013	0.016	TE	0.003	<LOQ	0.004
		BP-4	3.33	0.062	0.021	<LOQ	TE	0.005	<LOQ	<LOQ
		BP-5	3.33	0.064	0.014	0.008	TE	0.006	<LOQ	<LOQ
		BP-6	3.36	0.292	0.016	0.022	<LOQ	0.004	TE	TE
		BP-7	2.75	0.108	0.026	0.027	TE	0.010	TE	<LOQ

Çizelge 4.25.'in devamı

Tip	Çeşit	Kodu	Laklı Yüzey Alanı (dm^2)	1	2	3	4	5	6	7
				(mg/kg)						
Hazır Yemek Konserveleri *	Yaprak Sarma	YS-1	3.36	0.221	0.021	0.030	<LOQ	0.013	TE	TE
		YS-2	3.36	0.122	0.024	0.032	<LOQ	0.015	TE	TE
		YS-3	3.36	0.125	0.011	<LOQ	<LOQ	0.035	TE	TE
		YS-4	3.36	0.129	0.022	0.023	<LOQ	0.012	TE	<LOQ
		YS-5	3.36	0.080	0.018	0.027	<LOQ	0.015	TE	TE
		YS-6	2.75	0.312	0.017	0.034	<LOQ	0.011	<LOQ	<LOQ
	Lahana Sarma	LS-1	3.36	0.090	0.011	0.026	TE	0.009	TE	<LOQ
		LS-2	2.75	0.167	0.010	0.025	TE	0.012	TE	TE
	Patlıcan Dolma	PD-1	3.31	0.086	0.022	0.043	<LOQ	0.019	0.004	0.016
		PD-2	2.75	0.053	0.012	<LOQ	TE	0.021	TE	TE
	Biber Dolma	BD-1	3.33	0.051	0.017	0.011	0.008	TE	TE	<LOQ
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Yağlar	Naturel Sızma Zeytinyağı	NZY-1	14.23	0.008	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
		NZY-2	14.23	0.005	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
	Naturel Riviera Zeytinyağı	RZY-1	14.23	<LOQ	TE	TE	<LOQ	TE	TE	TE
	Ayçiçek Yağı	AY-1	19.90	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		AY-2	19.90	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Beyaz Peynir **	Beyaz Peynir	KBP-1	10.64	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		KBP-2	10.21	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		KBP-3	10.21	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Salamura Zeytin **	Siyah Zeytin	SZ-1	6.75	0.171	0.010	TE	TE	0.003	TE	TE
		SZ-2	6.75	0.032	0.011	TE	TE	TE	TE	TE
		SZ-3	6.75	0.097	0.015	TE	TE	TE	TE	TE
		SZ-4	6.75	0.028	0.013	TE	TE	TE	TE	TE
		SZ-5	6.75	0.057	0.058	TE	TE	TE	TE	TE
	Yeşil Zeytin	YZ-1	6.75	0.022	0.010	0.004	TE	<LOQ	TE	TE
		YZ-2	6.75	0.021	<LOQ	<LOQ	TE	<LOQ	TE	TE
		YZ-3	6.75	0.029	0.013	<LOQ	TE	<LOQ	TE	TE
		YZ-4	6.75	0.037	0.026	<LOQ	TE	<LOQ	TE	TE
Sebze ve Baklagil Konservesi **	Bezelye	BK-1	5.06	0.031	0.007	0.004	<LOQ	TE	TE	TE
		BK-2	5.06	0.049	0.015	0.011	TE	0.006	TE	TE

Çizelge 4.25.'in devamı

Tip	Çeşit	Kodu	Laklı Yüzey Alanı (dm^2)	1	2	3	4	5	6	7
				(mg/kg)						
Sebze ve Baklagil Konservesi **	Bezelye	BK-3	5.06	0.041	0.012	0.006	TE	0.005	TE	TE
		BK-4	5.06	0.041	0.010	0.009	TE	0.004	TE	TE
		BK-5	5.06	0.046	0.011	0.005	TE	0.008	TE	TE
		BK-6	5.06	0.075	0.021	0.011	TE	0.005	TE	TE
	Taze Fasulye	TFK-1	5.06	0.029	0.009	0.010	TE	<LOQ	TE	<LOQ
		TFK-2	5.06	0.034	0.016	0.012	TE	<LOQ	TE	TE
		TFK-3	5.06	0.034	0.009	0.010	TE	<LOQ	TE	TE
		TFK-4	5.06	0.076	0.022	0.027	TE	0.005	<LOQ	TE
	Türlü	TK-1	5.06	0.027	0.006	0.007	TE	TE	TE	TE
		TK-2	5.06	0.026	0.007	0.008	TE	TE	TE	TE
	Mısır	MK-1	2.65	0.224	0.049	0.014	TE	0.017	TE	TE
		MK-2	3.17	0.105	0.020	0.008	TE	0.008	TE	TE
		MK-3	3.17	0.108	0.015	0.007	TE	0.007	TE	TE
		MK-4	3.17	0.130	0.017	0.008	TE	0.007	TE	TE
		MK-5	3.17	0.122	0.024	0.010	TE	0.013	TE	TE
		MK-6	3.17	0.125	0.030	0.006	TE	0.009	TE	TE
		MK-7	2.79	0.108	0.028	0.035	<LOQ	0.009	TE	TE
		MK-8	3.93	0.138	0.023	0.008	TE	0.015	TE	TE
		MK-9	3.17	0.192	0.042	<LOQ	<LOQ	0.010	TE	TE
		MK-10	3.17	0.181	0.033	<LOQ	TE	0.013	TE	TE
	Haşlanmış Kuru Fasulye	KF-1	5.02	0.032	0.009	0.008	TE	0.004	TE	TE
		KF-2	5.06	0.025	0.010	0.007	TE	0.004	TE	TE
		KF-3	5.06	0.041	0.012	0.006	TE	0.004	<LOQ	TE
		KF-4	5.06	0.030	0.009	0.008	TE	0.004	0.003	TE
		KF-5	5.06	0.038	0.013	0.007	TE	0.004	<LOQ	TE
	Haşlanmış Barbunya	HB-1	5.06	0.028	0.008	0.007	TE	<LOQ	TE	TE
		HB-2	5.06	0.074	0.026	0.012	TE	TE	TE	TE
		HB-3	5.06	0.051	0.011	0.011	TE	<LOQ	<LOQ	TE
		HB-4	5.06	0.040	0.011	0.011	TE	TE	<LOQ	TE
	Haşlanmış Nohut	NK-1	5.06	0.035	0.012	0.008	TE	TE	TE	0.004
		NK-2	5.06	0.038	0.013	0.008	TE	TE	TE	<LOQ
		NK-3	5.06	0.057	0.011	0.009	TE	0.002	0.032	0.003
		NK-4	5.06	0.036	0.009	0.008	TE	TE	TE	0.002
		NK-5	5.06	0.043	0.010	0.009	TE	TE	TE	0.002
	Bamya	BAMK-1	5.06	0.014	<LOQ	0.003	TE	TE	TE	TE
		BAMK-2	5.06	0.014	<LOQ	0.004	TE	<LOQ	TE	TE

Çizelge 4.25.'in devamı

Tip	Çeşit	Kodu	Laklı Yüzey Alanı (dm^2)	1	2	3	4	5	6	7
				(mg/kg)						
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Domates ve Biber Salçaları *	Domates Salçası	DS-1	5.06	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-2	5.06	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-3	5.06	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-4	5.06	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-5	5.06	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-6	5.06	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
		DS-7	5.06	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE	TE
	Biber Salçası	BS-1	5.06	<LOQ	<LOQ	TE	TE	TE	TE	TE

* Homojenize edilen numunede analizler gerçekleştirilmiştir.

** Konservenin homojenize edilen katı kısmında analizler gerçekleştirilmiştir

1-BADGE.2H_2O, **2**-BPA, **3**-BADGE.HCl.H_2O, **4**-BADGE.H_2O, **5**-BADGE.2HCl, **6**-BADGE.HCl, **7**-BADGE

TE = Tespit edilemedi

<LOQ = Teşhis limitinin altında

4.1.3. Fiziksel ve kimyasal analizlerin sonuçları

Teneke kutularda gerçekleştirilen gözenek kontrolü ve tekene kutularda muhafaza edilen gıdalarda gerçekleştirilenn fiziksel ve kimyasal analizlerin sonuçları Çizelge 4.26'da sunulmuştur.

Çizelge 4.26. Fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Tip	Çeşit	Kodu	Toplam Gözenek Sayısı (Adet)	pH	Asitlik	Tuz (%)	Yağ (%)
Balık Konservesi *1	Ton Balığı (Yağlı)	TB-1	2	5.98	8.78	1.30	27.39
		TB-2	0	5.86	8.62	1.80	32.21
		TB-3	0	5.97	9.26	1.74	34.77
		TB-4	0	5.99	7.98	1.49	34.74
		TB-5	0	5.86	10.37	1.46	32.17
		TB-6	1	6.01	8.30	1.49	38.96
		TB-7	0	6.01	9.42	2.54	19.53
		TB-8	1	5.89	8.46	2.33	23.64
		TB-9	0	5.96	8.46	1.66	31.23
		TB-10	0	5.83	10.69	2.48	22.70
		TB-11	0	6.02	8.30	1.43	35.28
		TB-12	1	5.89	8.38	1.81	32.92

Çizelge 4.26.'nın devamı

Tip	Çeşit	Kodu	Toplam Gözenek Sayısı (Adet)	pH	Asitlik	Tuz (%)	Yağ (%)
Balık Konservesi *1	Ton Balığı (Yağsız)	TB-13	0	6.03	7.66	1.51	0.26
		TB-14	0	6.12	7.02	0.98	0.40
		TB-15	0	6.10	7.34	1.63	1.36
	Uskumru	UK-1	1	5.73	4.95	1.05	29.58
		UK-2	3	5.93	5.43	1.65	11.03
		UK-3	0	6.50	3.83	1.15	33.51
		UK-4	0	5.28	7.34	2.29	14.86
	Sardalye	SK-1	6	6.49	4.47	1.40	24.62
		SK-2	0	5.95	9.26	12.25	34.15
		SK-3	0	6.50	5.43	1.83	16.15
Hazır Yemek Konserveleri *2	Etli Kuru Fasulye	EK-1	1	5.66	0.18	1.04	2.66
	Patlıcan Kızartma	PK-1	6	4.36	0.35	1.04	9.00
		PK-2	3	4.29	0.35	0.92	14.44
		PK-3	2	4.37	0.38	1.50	8.99
	Zeytinyağlı Fasulye	ZFK-1	3	4.57	0.15	0.59	5.13
	Fasulye Pilaki	FP-1	0	5.58	0.15	1.23	4.85
		FP-2	1	5.39	0.18	1.03	6.79
		FP-3	0	5.44	0.16	1.06	2.85
	Barbunya Pilaki	BP-1	2	5.55	0.23	1.10	2.37
		BP-2	1	5.52	0.23	0.96	1.06
		BP-3	2	5.52	0.22	0.95	2.51
		BP-4	0	5.50	0.20	1.04	3.86
		BP-5	0	5.57	0.20	1.09	3.00
		BP-6	0	5.53	0.23	0.97	4.64
		BP-7	0	5.31	0.26	1.29	2.65
	Yaprak Sarma	YS-1	0	4.18	0.25	1.40	5.15
		YS-2	1	3.63	0.32	1.31	1.39
		YS-3	0	4.35	0.16	1.38	8.43
		YS-4	1	3.69	0.36	1.60	3.75
		YS-5	0	3.67	0.35	1.82	5.06
		YS-6	0	3.77	0.26	1.70	5.07

Çizelge 4.26.'nın devamı

Tip	Çeşit	Kodu	Toplam Gözenek Sayısı (Adet)	pH	Asitlik	Tuz (%)	Yağ (%)
Hazır Yemek Konserveleri [*2]	Lahana Sarma	LS-1	1	4.68	0.10	0.77	6.99
		LS-2	1	4.28	0.13	1.62	3.66
	Patlıcan Dolma	PD-1	2	4.47	0.17	0.90	4.06
		PD-2	0	4.12	0.15	1.37	2.86
	Biber Dolma	BD-1	2	4.18	0.20	1.92	8.68
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Yağlar [3]	Naturel Sızma Zeytinyağı	NZY-1	0	---	0.87	---	---
		NZY-2	0	---	0.70	---	---
	Naturel Riviera Zeytinyağı	RZY-1	0	---	0.25	---	---
	Ayçiçek Yağı	AY-1	0	---	0.17	---	---
		AY-2	0	---	0.11	---	---
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Beyaz Peynir [**4]	Beyaz Peynir	KBP-1	0	4.34	2.31	2.81	1.20
		KBP-2	0	4.04	2.62	3.95	1.93
		KBP-3	2	4.06	2.12	4.26	1.77
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Salamura Zeytin [**4]	Siyah Zeytin	SZ-1	4	6.88	0.05	1.40	0.19
		SZ-2	2	4.73	0.38	2.63	0.18
		SZ-3	5	4.14	0.69	4.27	0.03
		SZ-4	3	4.62	0.48	1.99	0.03
		SZ-5	1	4.35	0.53	3.33	0.04
	Yeşil Zeytin	YZ-1	1	3.09	0.70	3.86	0.16
		YZ-2	3	3.37	1.07	5.32	0.14
		YZ-3	3	3.29	0.99	6.26	0.05
		YZ-4	4	3.23	1.18	5.73	0.05
Sebze ve Baklagil Konservesi [**2]	Bezelye	BK-1	1	5.88	0.10	1.12	0.38
		BK-2	2	5.90	0.10	1.39	0.55
		BK-3	1	6.08	0.09	1.32	0.45
		BK-4	0	6.02	0.09	1.01	0.56
		BK-5	1	5.93	0.11	1.18	0.44
		BK-6	0	6.09	0.10	1.16	0.56
	Taze Fasulye	TFK-1	1	4.75	0.33	1.17	0.12
		TFK-2	1	4.55	0.45	1.17	0.13
		TFK-3	1	4.96	0.37	1.05	0.04
		TFK-4	2	4.66	0.44	1.29	0.05
	Türlü	TK-1	1	4.09	0.25	0.92	0.29
		TK-2	1	4.73	0.13	1.13	0.41

Çizelge 4.26.'nın devamı

Tip	Çeşit	Kodu	Toplam Gözenek Sayısı (Adet)	pH	Asitlik	Tuz (%)	Yağ (%)
Sebze ve Baklagil Konservesi **2	Mısır	MK-1	0	6.04	0.02	0.66	0.58
		MK-2	0	6.33	0.08	1.01	0.45
		MK-3	0	6.29	0.10	0.90	0.40
		MK-4	1	6.36	0.10	1.02	0.35
		MK-5	1	6.18	0.10	0.53	0.38
		MK-6	0	6.33	0.07	0.61	0.47
		MK-7	0	6.34	0.08	1.01	0.35
		MK-8	0	6.20	0.04	0.68	0.35
		MK-9	0	6.30	0.12	0.90	0.49
		MK-10	0	6.28	0.09	0.92	0.47
	Haşlanmış Kuru Fasulye	KF-1	1	6.01	0.09	2.25	0.39
		KF-2	0	5.96	0.10	1.54	0.16
		KF-3	1	5.87	0.11	1.54	0.29
		KF-4	0	5.60	0.10	1.70	0.20
		KF-5	0	2.94	0.10	1.46	0.26
	Haşlanmış Barbunya	HB-1	0	5.74	0.15	1.46	0.01
		HB-2	0	5.69	0.11	1.58	0.04
		HB-3	1	5.91	0.10	1.76	0.01
		HB-4	1	5.94	0.13	1.58	0.01
	Haşlanmış Nohut	NK-1	0	6.04	0.06	1.46	0.01
		NK-2	1	6.06	0.08	1.40	0.08
		NK-3	2	6.02	0.11	1.52	0.01
		NK-4	2	6.05	0.08	1.46	0.13
		NK-5	2	5.82	0.11	1.58	0.13
	Bamya	BAMK-1	1	4.28	0.23	1.10	0.39
		BAMK-2	1	4.08	0.26	1.13	0.44
Teneke Ambalajda Muhafaza Edilen Domates ve Biber Salçaları *2	Domates Salçası	DS-1	0	4.19	2.09	1.30	0.84
		DS-2	0	4.20	1.82	1.44	1.01
		DS-3	1	4.25	2.26	2.01	0.89
		DS-4	0	4.19	2.11	1.91	0.97
		DS-5	1	4.23	1.89	1.59	0.88
		DS-6	0	4.21	2.06	1.39	0.89
		DS-7	1	4.24	1.92	0.96	0.47
	Biber Salçası	BS-1	1	4.03	1.12	1.84	0.86

* Homojenize edilen numunede analizler gerçekleştirilmiştir.

** Konservenin sulu kısmında analizler gerçekleştirilmiştir

1 Asitlik, meq cinsinden hesaplanmıştır

2 % Asitlik, sitrik asit cinsinden hesaplanmıştır

3 % Asitlik, oleik asit cinsinden hesaplanmıştır

4 % Asitlik, laktik asit cinsinden hesaplanmıştır

4.1.4. İstatistiki analizler

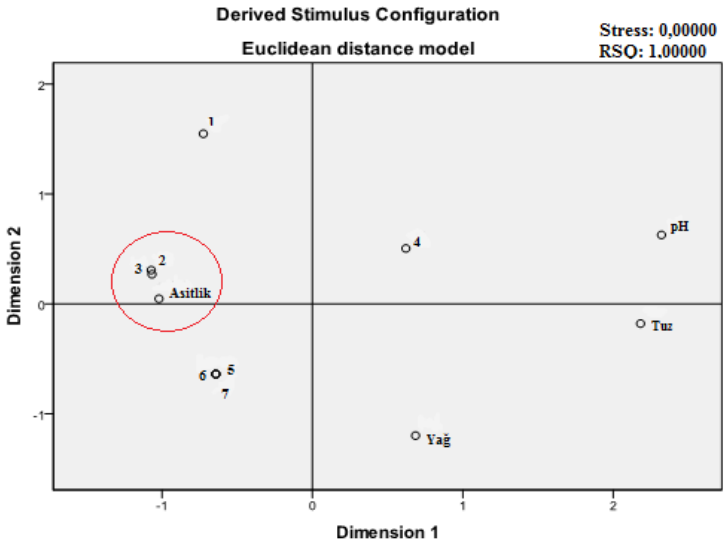
Balık konserveleri, hazır yemek konserveleri, teneke ambalajda muhafaza edilen zeytin ve sebze-baklagil konservelerinin BPA, BADGE ve türevlerinin analiz sonuçları ile fiziksel ve kimyasal analizlerin sonuçları arasındaki ilişki incelenmiş ve çok boyutlu ölçeklendirme tekniği (MDS) tekniği kullanılarak oluşturulan koordinasyon diyagramları Şekil 4.1-4.4'de sunulmuştur. Diğer örneklerde ve gözenek kontrolü analizinde istatistiksel değerlendirmeye uygun veri elde edilemediğinden bunlar istatiksel değerlendirmeye dahil edilmemiştir.

Şekil 4.1'de verilen diyagramda görüldüğü üzere; balık konservelerinde, BPA ve BADGE.HCl.H_2O ile asitlik arasında istatistiksel anlamda önemli bir ilişki bulunduğu görülmektedir. Tuz, pH ve yağ ile analitler arasında ise istatiksel anlamda önemli bir ilişki bulunmadığı görülmüştür.

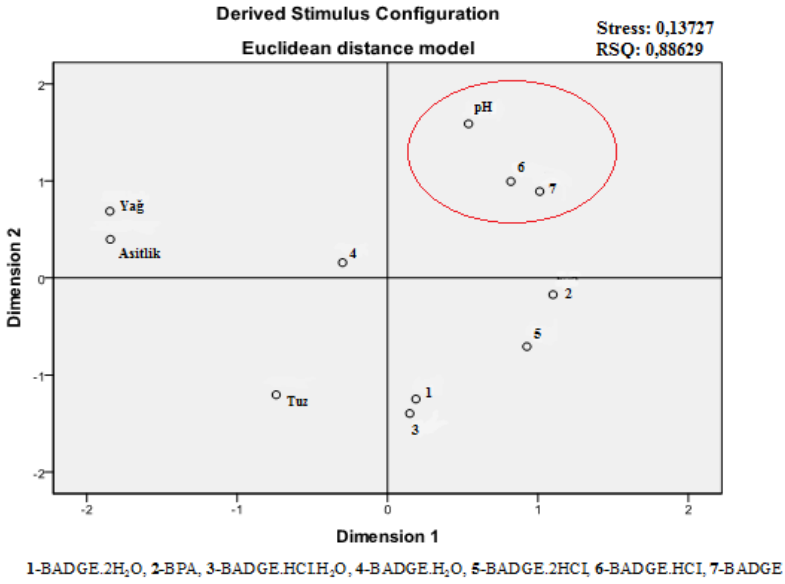
Şekil 4.2'de verilen diyagramda görüldüğü üzere; hazır yemek konservelerinde, BADGE ve BADGE.HCl ile pH arasında istatistiksel anlamda önemli bir ilişki bulunduğu görülmektedir. Tuz, asitlik ve yağ ile analitler arasında ise istatiksel anlamda önemli bir ilişki bulunmadığı görülmüştür.

Şekil 4.3'de verilen diyagramda görüldüğü üzere; teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytinlerde, zeytinlerde tespit edilen BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.HCl.H_2O ile salamuranın yağ oranı arasında istatistiksel anlamda önemli bir ilişki bulunduğu görülmektedir. Zeytinlerdeki BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.HCl.H_2O konsantrasyonu ile salamuranın astilik değeri arasında istatistiksel anlamda zayıf bir ilişkiden bahsetmek mümkündür. Salamuranın tuz ve pH değeri ile zeytinlerdeki analitler arasında ise istatiksel anlamda önemli bir ilişki bulunmadığı görülmüştür.

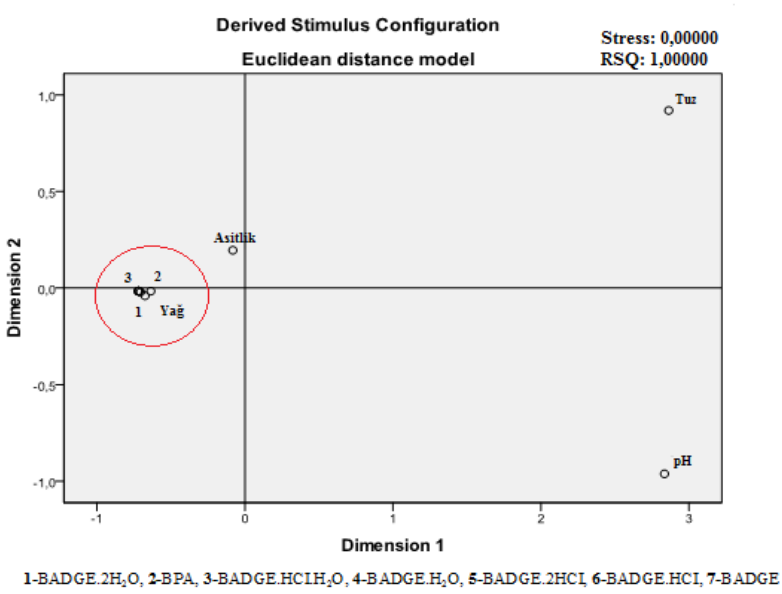
Şekil 4.4'de verilen diyagramda görüldüğü üzere; sebze ve baklagil konservelerinde, konservenin katı fazındaki BADGE.2H_2O, BPA ve BADGE.HCl.H_2O konsantrasyonu ile sıvı fazındaki asitlik ve yağ oranı arasında istatistiksel anlamda önemli bir ilişki bulunduğu görülmektedir. Sıvı fazın tuz ve pH değeri ile katı fazdaki analitler arasında ise istatiksel anlamda önemli bir ilişki bulunmadığı görülmüştür.



Şekil 4.1. Balık konserveleri için MDS tekniği kullanılarak oluşturulan koordinasyon diyagramı

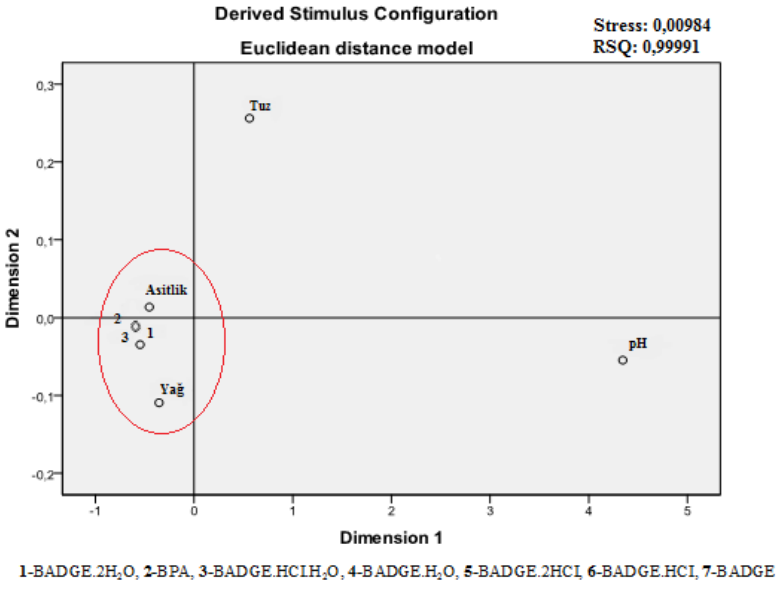


Şekil 4.2. Hazır yemek konserveleri için MDS tekniği kullanılarak oluşturulan koordinasyon diyagramı



Şekil 4.3. Teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytin için MDS tekniği kullanılarak oluşturulan koordinasyon diyagramı

.



Şekil 4.4. Sebze ve baklagil konserveleri için MDS tekniği kullanılarak oluşturulan koordinasyon diyagramı.

4.1.5. BADGE degredasyonunun simulasyonu

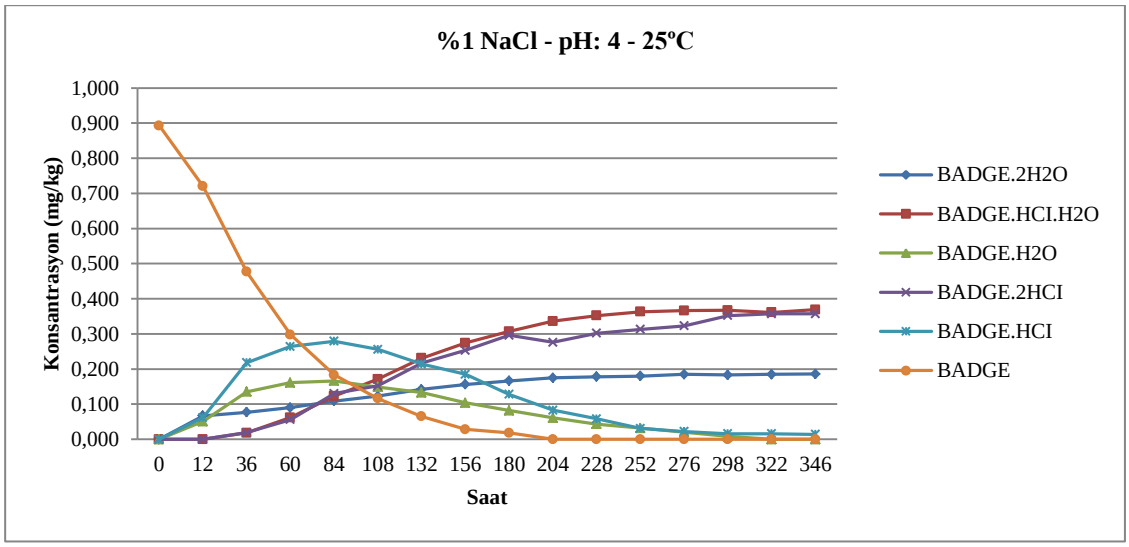
Sterilize edilen ve edilmeyen simulantların hiçbirinde BPA tespit edilememiştir. Ayrıca, bu simulantların her birinde, analizler süresince, BADGE ve türevlerinin toplam değerinde belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Sterilizasyona tabi tutulmadan 25ºC'de muhafaza edilen %1 NaCl içeren ve pH: 4 değerindeki simulantta BADGE 204. saatte tamamen sıfırlanmıştır. 346. saat sonunda BADGE.2H_2O 0.186 mg/kg, BADGE.HCl.H_2O 0.369 mg/kg, BADGE.2HCl 0.357 mg/kg ve BADGE.HCl 0.014 mg/kg seviyelerinde oluşmuştur. BADGE.H_2O 84. saatte 0.166 mg/kg seviyesinde oluşmuş, ancak konsantrasyonu giderek azalmış ve 322. saatte tamamen sıfırlanmıştır. Yine, BADGE.HCl 84. saatte 0.279 mg/kg seviyesinde oluşmuş, ancak giderek konsantrasyonu azalmış ve 346. saatte 0.014 mg/kg seviyesine kadar düşmüştür. Bu simulantta BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi Çizelge 4.27'de ve çizelgenin grafik halinde gösterimi Şekil 4.5'de sunulmuştur.

Çizelge 4.27. %1 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen)

	Bekleme Süresi (Saat)															
	0.	**12.**	**36.**	**60.**	**84.**	**108.**	**132.**	**156.**	**180.**	**204.**	**228.**	**252.**	**276.**	**298.**	**322.**	**346.**
1*	0.000	0.067	0.077	0.090	0.109	0.123	0.142	0.156	0.166	0.175	0.178	0.180	0.185	0.183	0.185	0.186
2	0.000	0.000	0.018	0.062	0.123	0.171	0.231	0.274	0.307	0.336	0.352	0.363	0.366	0.367	0.361	0.369
3	0.000	0.051	0.135	0.161	0.166	0.149	0.133	0.104	0.082	0.061	0.043	0.032	0.020	0.008	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.019	0.056	0.130	0.152	0.217	0.253	0.296	0.276	0.302	0.313	0.323	0.352	0.357	0.357
5	0.000	0.062	0.218	0.264	0.279	0.256	0.214	0.185	0.128	0.083	0.058	0.031	0.022	0.016	0.016	0.014
6	0.893	0.720	0.477	0.298	0.183	0.116	0.065	0.028	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
T**	0.893	0.900	0.944	0.931	0.990	0.967	1.002	1.000	0.997	0.931	0.933	0.919	0.916	0.926	0.919	0.926

* **1**-BADGE.2H_2O, **2**-BADGE.HCl.H_2O, **3**-BADGE.H_2O, **4**-BADGE.2HCl, **5**-BADGE.HCl, **6**-BADGE
** Toplam
NOT: Sonuçlar mg/kg olarak verilmiştir.



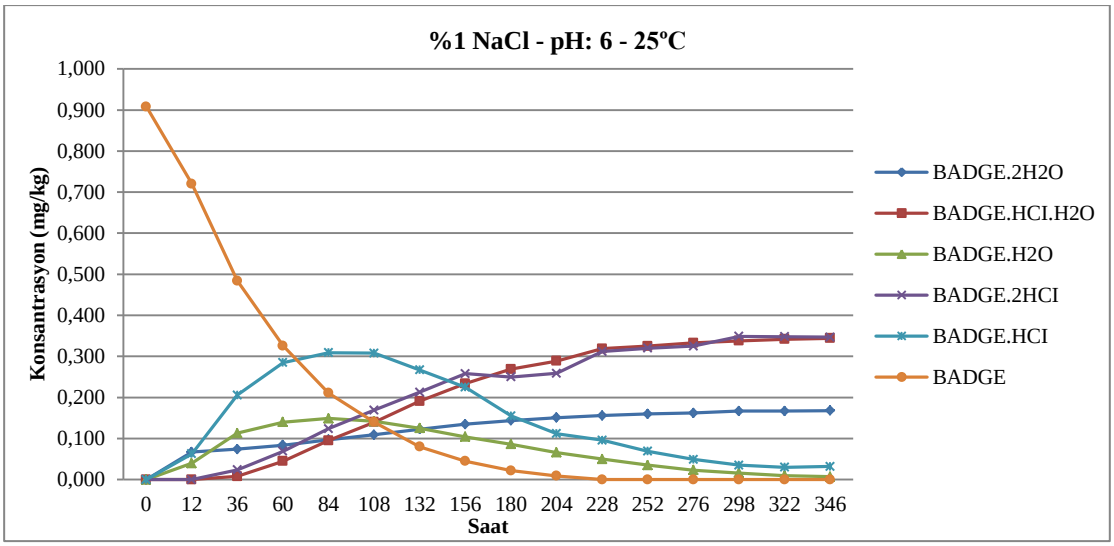
Şekil 4.5. %1 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen).

Sterilizasyona tabi tutulmayan %1 NaCl içeren simulantlarda pH değişiminin belirgin bir farklılığa neden olmadığı görülmüştür. Sterilizasyona tabi tutulmadan 25ºC'de muhafaza edilen %1 NaCl içeren ve pH: 6 değerindeki simulantta BADGE 228. saatte tamamen sıfırlanmıştır. 346. saat sonunda BADGE.2H_2O 0.168 mg/kg, BADGE.HCl.H_2O 0.344 mg/kg, BADGE.2HCl 0.347 mg/kg ve BADGE.HCl 0.032 mg/kg seviyelerinde oluşmuştur. BADGE.H_2O 84. saatte 0.149 mg/kg seviyesinde oluşmuş ancak konsantrasyonu giderek azalmış ve 346. saatte 0.007 mg/kg seviyesine düşmüştür. Yine, BADGE.HCl 84.saatte 0.309 mg/kg seviyesinde oluşmuş ancak giderek konsantrasyonu azalmış ve 346. saatte 0.032 mg/kg seviyesine kadar düşmüştür. Bu simulantta BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi Çizelge 4.28'de ve çizelgenin grafik halinde gösterimi Şekil 4.6'da sunulmuştur.

Çizelge 4.28. %1 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen)

	Bekleme Süresi (Saat)															
	0.	**12.**	**36.**	**60.**	**84.**	**108.**	**132.**	**156.**	**180.**	**204.**	**228.**	**252.**	**276.**	**298.**	**322.**	**346.**
1[*]	0.000	0.067	0.074	0.084	0.097	0.109	0.123	0.135	0.144	0.151	0.156	0.160	0.162	0.167	0.167	0.168
2	0.000	0.000	0.008	0.045	0.095	0.140	0.191	0.234	0.269	0.289	0.319	0.325	0.333	0.338	0.342	0.344
3	0.000	0.040	0.113	0.140	0.149	0.142	0.125	0.104	0.086	0.066	0.050	0.035	0.023	0.016	0.010	0.007
4	0.000	0.000	0.024	0.069	0.124	0.169	0.213	0.258	0.250	0.259	0.312	0.320	0.325	0.349	0.348	0.347
5	0.000	0.063	0.206	0.285	0.309	0.308	0.267	0.225	0.155	0.112	0.096	0.069	0.049	0.035	0.030	0.032
6	0.908	0.720	0.484	0.326	0.211	0.140	0.080	0.045	0.022	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
T[**]	0.908	0.890	0.909	0.949	0.985	1.008	0.999	1.001	0.926	0.886	0.933	0.909	0.892	0.905	0.897	0.898

[*] **1**-BADGE.2H_2O, **2**-BADGE.HCl.H_2O, **3**-BADGE.H_2O, **4**-BADGE.2HCl, **5**-BADGE.HCl, **6**-BADGE
[**] Toplam
Not: Sonuçlar mg/kg olarak verilmiştir

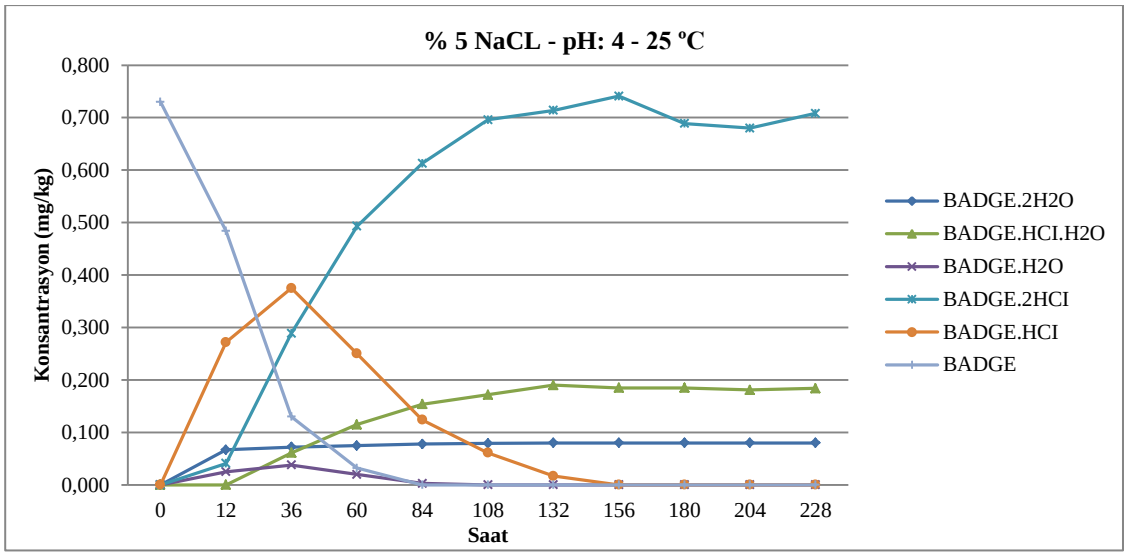


Şekil 4.6. %1 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen)

Sterilizasyona tabi tutulmadan 25ºC'de muhafaza edilen %5 NaCl içeren ve pH: 4 değerindeki simulantta BADGE 84. saatte tamamen sıfırlanmıştır. 228. saat sonunda BADGE.2H_2O 0.080 mg/kg, BADGE.HCl.H_2O 0.184 mg/kg ve BADGE.2HCl 0.708 mg/kg seviyelerinde oluşmuştur. BADGE.H_2O 36. saatte 0.038 mg/kg seviyesinde oluşmuş, ancak konsantrasyonu giderek azalmış ve 108. saatte tamamen sıfırlanmıştır. Yine, BADGE.HCl 36.saatte 0.375 mg/kg seviyesinde oluşmuş, ancak giderek konsantrasyonu azalmış ve 156. saatte tamamen sıfırlanmıştır. Bu simulantta BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi Çizelge 4.29'da ve çizelgenin grafik halinde gösterimi Şekil 4.7'de sunulmuştur.

Çizelge 4.29. %5 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen)

Analit		Bekleme Süresi (Saat)										
		0.	**12.**	**36.**	**60.**	**84.**	**108.**	**132.**	**156.**	**180.**	**204.**	**228.**
BADGE.2H_2O	mg/kg	0.000	0.067	0.072	0.075	0.078	0.079	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080
BPA		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.HCl.H_2O		0.000	0.000	0.061	0.115	0.154	0.172	0.190	0.185	0.185	0.181	0.184
BADGE.H_2O		0.000	0.025	0.038	0.020	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.2HCl		0.000	0.041	0.289	0.493	0.613	0.696	0.714	0.741	0.689	0.680	0.708
BADGE.HCl		0.000	0.272	0.375	0.250	0.124	0.061	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE		0.730	0.484	0.130	0.032	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOPLAM		0.730	0.889	0.965	0.985	0.972	1.008	1.001	1.006	0.954	0.941	0.972

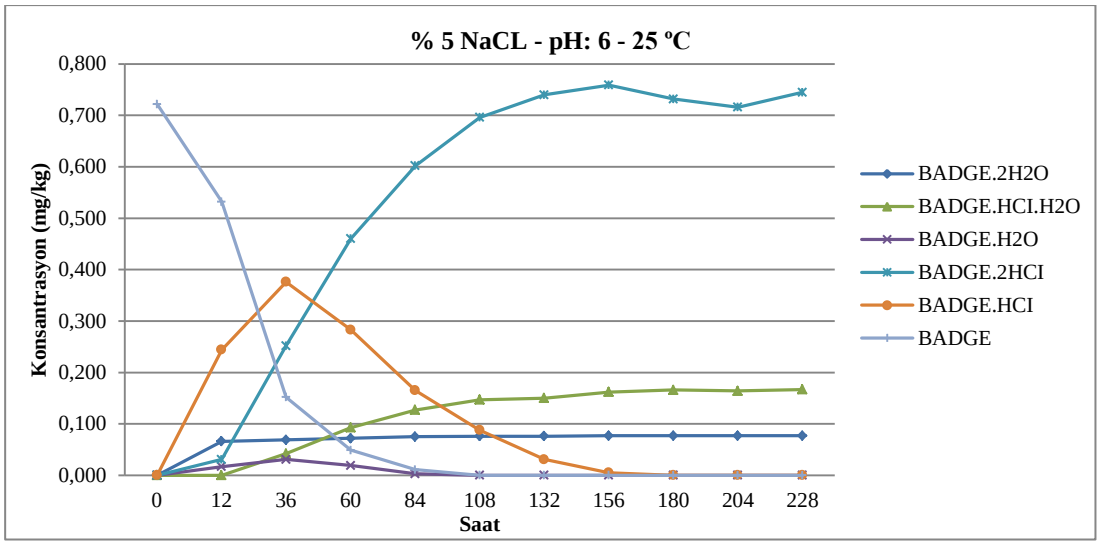


Şekil 4.7. % 5 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen)

Sterilizasyona tabi tutulmadan 25ºC'de muhafaza edilen %5 NaCl içeren ve pH: 6 değerindeki simulantta BADGE 108. saatte tamamen sıfırlanmıştır. 228. saat sonunda BADGE.2H_2O 0.077 mg/kg, BADGE.HCl.H_2O 0.167 mg/kg ve BADGE.2HCl 0.745 mg/kg seviyelerinde oluşmuştur. BADGE.H_2O 36. saatte 0.031 mg/kg seviyesinde oluşmuş ancak 108. saatte tamamen sıfırlanmıştır. Yine, BADGE.HCl 36.saatte 0.376 mg/kg seviyesinde oluşmuş ancak giderek konsantrasyonu azalmış ve 108. saatte tamamen sıfırlanmıştır. Bu simulantta BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi Çizelge 4.30'da ve çizelgenin grafik halinde gösterimi Şekil 4.8'de sunulmuştur.

Çizelge 4.30. %5 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen)

Analit		Bekleme Süresi (Saat)										
		0.	**12.**	**36.**	**60.**	**84.**	**108.**	**132.**	**156.**	**180.**	**204.**	**228.**
BADGE.2H_2O	mg/kg	0.000	0.066	0.069	0.072	0.075	0.076	0.076	0.077	0.077	0.077	0.077
BPA		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.HCl.H_2O		0.000	0.000	0.042	0.093	0.127	0.147	0.150	0.162	0.166	0.164	0.167
BADGE.H_2O		0.000	0.017	0.031	0.019	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.2HCl		0.000	0.031	0.252	0.460	0.602	0.696	0.740	0.759	0.732	0.716	0.745
BADGE.HCl		0.000	0.244	0.376	0.283	0.165	0.088	0.031	0.005	0.000	0.000	0.000
BADGE		0.722	0.532	0.152	0.049	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOPLAM		0.722	0.890	0.922	0.976	0.983	1.007	0.997	1.003	0.975	0.957	0.989



Şekil 4.8. % 5 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen)

Sterilizasyona tabi tutulmadan 25ºC'de muhafaza edilen zeytinyağı simulantında analizlerin gerçekleştirildiği süre içerisinde BADGE nin konsantrasyonunda belirgin bir değişim olmadığı yani BADGE'nin degredasyona uğramadığı görülmüştür (Çizelge 4.31).

Çizelge 4.31. Zeytinyağı simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (25ºC'de muhafaza edilen)

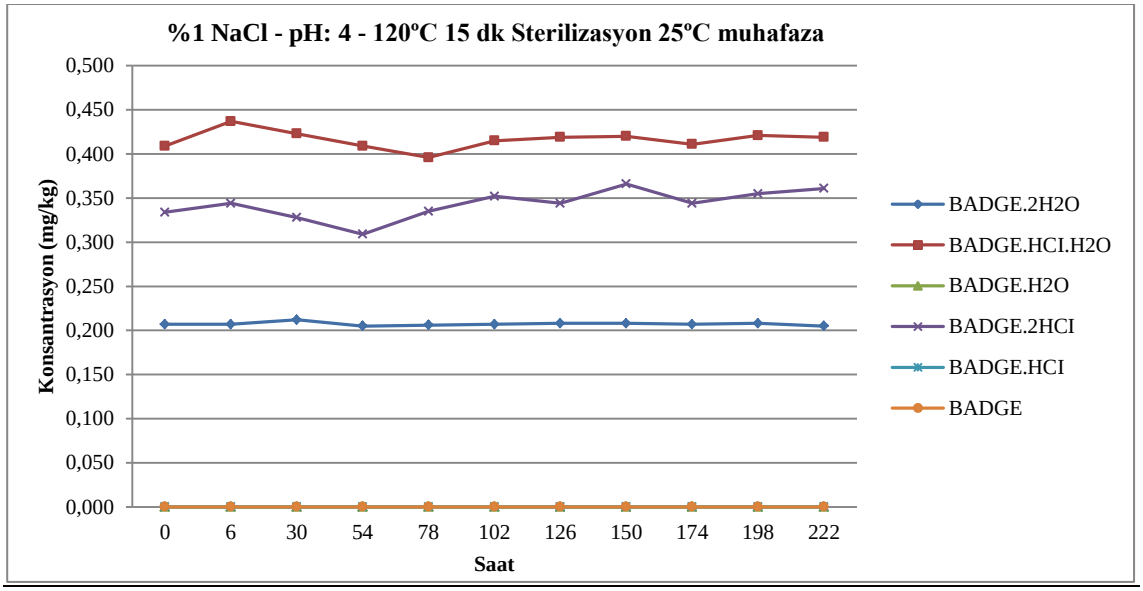
Analit		Bekleme Süresi (Saat)								
		0.	**12.**	**36.**	**60.**	**84.**	**108.**	**132.**	**156.**	**180.**
BADGE.2H_2O	mg/kg	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BPA		0	0	0	0	0	0	0	0	0
BADGE.HCl.H_2O		0	0	0	0	0	0	0	0	0
BADGE.H_2O		0	0	0	0	0	0	0	0	0
BADGE.2HCl		0	0	0	0	0	0	0	0	0
BADGE.HCl		0	0	0	0	0	0	0	0	0
BADGE		1.034	0.985	0.955	0.948	0.980	0.961	0.960	0.957	0.960
TOPLAM		1.034	0.985	0.955	0.948	0.980	0.961	0.960	0.957	0.960

120ºC'de 15 dakika sterilizasyona tabi tutulan ve 25ºC'de muhafaza edilen simulantların tamamında sterilizasyondan hemen sonra gerçekleştirilen analizde (0. dakika) BADGE tespit edilememiştir. Yine bu simulantlarda 0. dakikadan son analize kadar BPA tespit edilememiş ve BADGE.HCl oluşmamıştır. 120ºC'de 15 dakika sterilizasyona tabi tutulan ve 25 ºC'de muhafaza edilen %1 NaCl içeren ve pH: 4 değerindeki simulantta BADGE'nin, sterilizasyondan sonraki ilk analizde yaklaşık %43

oranında BADGE.HCl.H_2O'ya yaklaşık %35 oranında BADGE.H_2O'ya ve yaklaşık %22 oranında BADGE.2HCl'ye degrede olduğu görülmüştür. 222. saat sonunda 0.205 mg/kg BADGE.$2H_2O$, 0.419 mg/kg BADGE.HCl.H_2O ve 0.361 mg/kg BADGE.2HCl oluşmuştur. Bu simulantta BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi Çizelge 4.32'de ve çizelgenin grafik halinde gösterimi Şekil 4.9'da sunulmuştur.

Çizelge 4.32. %1 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen)

Analit		Bekleme Süresi (Saat)										
		0.	**6.**	**30.**	**54.**	**78.**	**102.**	**126.**	**150.**	**174.**	**198.**	**222.**
BADGE.$2H_2O$	mg/kg	0.207	0.207	0.212	0.205	0.206	0.207	0.208	0.208	0.207	0.208	0.205
BPA		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.HCl.H_2O		0.409	0.437	0.423	0.409	0.396	0.415	0.419	0.420	0.411	0.421	0.419
BADGE.H_2O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.2HCl		0.334	0.344	0.328	0.309	0.335	0.352	0.344	0.366	0.344	0.355	0.361
BADGE.HCl		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOPLAM		0.950	0.988	0.963	0.923	0.937	0.974	0.971	0.994	0.962	0.984	0.985



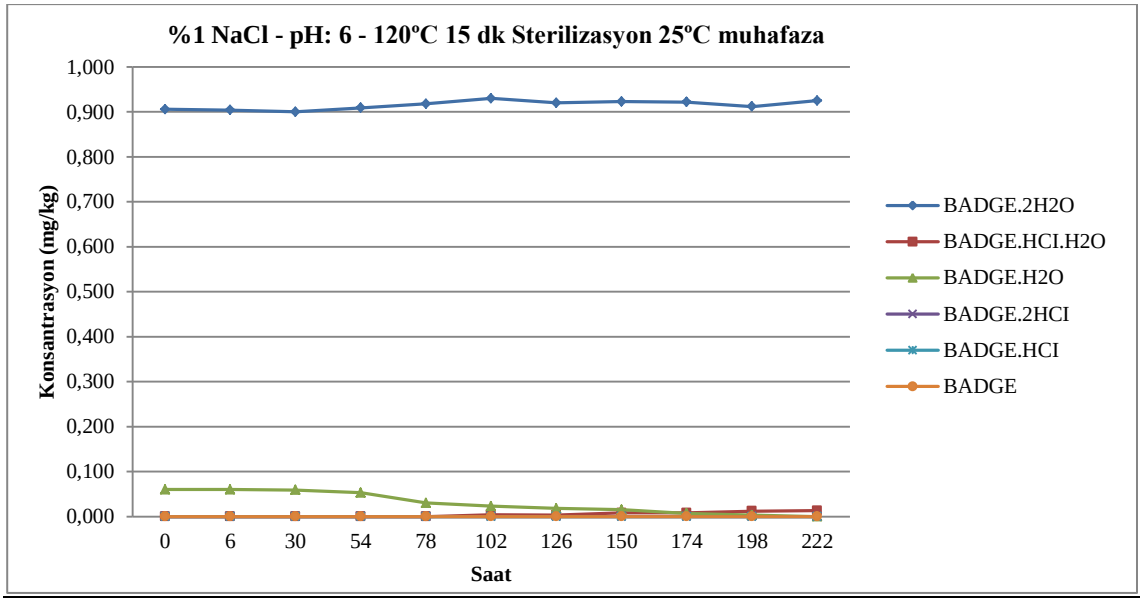
Şekil 4.9. % 1 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen)

120ºC'de 15 dakika sterilizasyona tabi tutulan ve 25ºC'de muhafaza edilen %1 NaCl içeren ve pH: 6 değerindeki simulantta BADGE'nin, sterilizasyondan sonraki ilk analizde

yaklaşık %94 oranında BADGE.2H_2O'ya ve yaklaşık %6 oranında BADGE.H_2O'ya degrede olduğu görülmüştür. 222. saat sonunda BADGE.2H_2O 0.925 mg/kg oluşmuştur. 0. saatte oluşmamış olan BADGE.HCl.H_2O 222. saat sonunda 0.013 mg/kg seviyesinde oluşmuştur. BADGE.H_2O ise 0. saatte 0.060 mg/kg oluşmuş ancak konsantrasyonu giderek azalmış ve 222. saatte tamamen sıfırlanmıştır. Bu simulantta BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi Çizelge 4.33'de ve çizelgenin grafik halinde gösterimi Şekil 4.10'da sunulmuştur.

Çizelge 4.33. %1 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen)

Analit		Bekleme Süresi (Saat)										
		0.	**6.**	**30.**	**54.**	**78.**	**102.**	**126.**	**150.**	**174.**	**198.**	**222.**
BADGE.2H_2O	mg/kg	0.906	0.904	0.900	0.909	0.918	0.930	0.920	0.923	0.922	0.912	0.925
BPA		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.HCl.H_2O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.003	0.008	0.008	0.012	0.013
BADGE.H_2O		0.060	0.060	0.059	0.053	0.030	0.023	0.018	0.015	0.007	0.003	0.000
BADGE.2HCl		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.HCl		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOPLAM		0.966	0.964	0.959	0.962	0.948	0.957	0.941	0.946	0.937	0.927	0.938

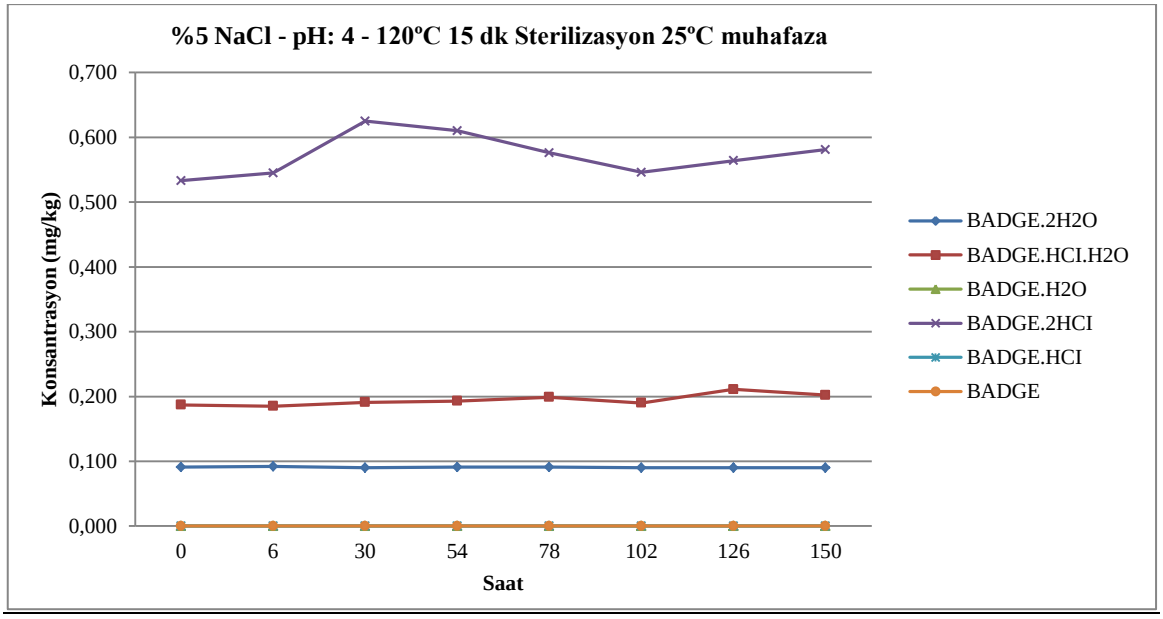


Şekil 4.10. % 1 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen)

120ºC'de 15 dakika sterilizasyona tabi tutulan ve 25ºC'de muhafaza edilen %5 NaCl içeren ve pH: 4 değerindeki simulantta BADGE'nin, sterilizasyondan sonraki ilk analizde %66 oranında BADGE.2HCl'ye, yaklaşık %22 oranında BADGE.HCl.H_2O'ya ve yaklaşık %12 ornaında BADGE.2H_2O'ya degrede olduğu görülmüştür. 150. saat sonunda 0.533 mg/kg BADGE.2HCl, 0.203 mg/kg BADGE.HCl.H2O ve 0.90 mg/kg BADGE.2H_2O oluşmuştur. BADGE.H_2O hiç oluşmamıştır. Bu simulantta BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi Çizelge 4.34'de ve çizelgenin grafik halinde gösterimi Şekil 4.11'de sunulmuştur.

Çizelge 4.34. %5 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen)

Analit		Bekleme Süresi (Saat)							
		0.	6.	30.	54.	78.	102.	126.	150.
BADGE.2H_2O	mg/kg	0.091	0.092	0.090	0.091	0.091	0.090	0.090	0.090
BPA		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.HCl.H_2O		0.187	0.185	0.191	0.193	0.199	0.190	0.211	0.202
BADGE.H_2O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.2HCl		0.533	0.545	0.625	0.610	0.576	0.546	0.564	0.581
BADGE.HCl		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOPLAM		0.811	0.822	0.906	0.894	0.866	0.826	0.865	0.873

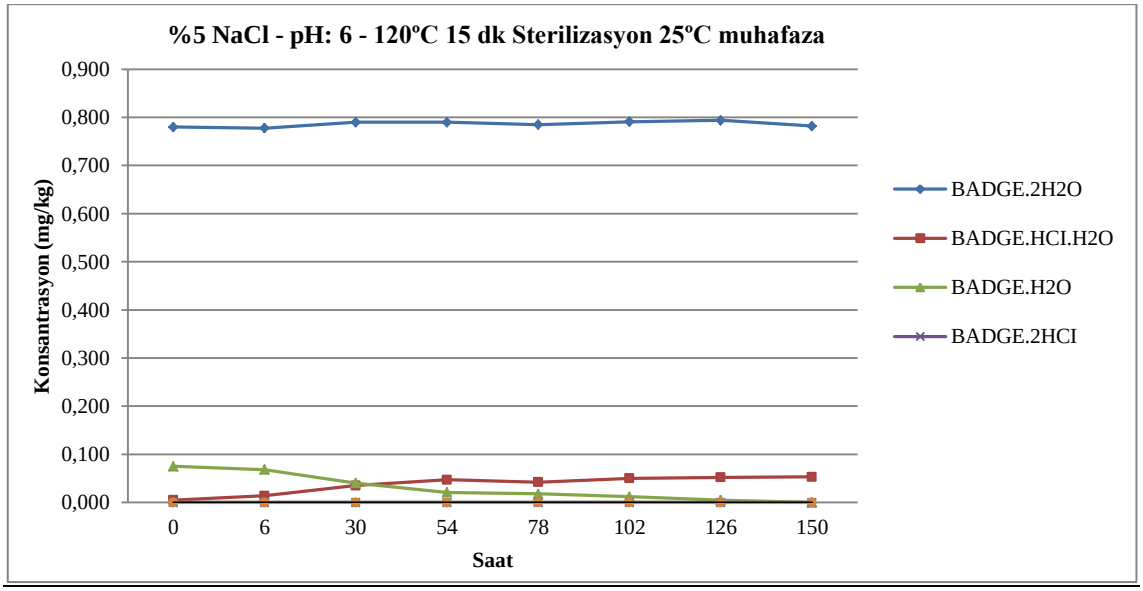


Şekil 4.11. %5 NaCl ve pH: 4 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen)

120ºC'de 15 dakika sterilizasyona tabi tutulan ve 25ºC'de muhafaza edilen %5 NaCl içeren ve pH: 6 değerindeki simulantta BADGE'nin, sterilizasyondan sonraki ilk analizde yaklaşık %90.5 oranında BADGE.2H_2O'ya, yaklaşık %9 oranında BADGE.H_2O'ya ve yaklaşık %0.5 oranında BADGE.HCl.H_2O'ya degrede olduğu görülmüştür. 150. saat sonunda BADGE.2.H_2O 0.782 mg/kg oluşmuştur. Başlangıçta 0.05 mg/kg oluşan BADGE.HCl.H_2O 150. saatte 0.053 mg/kg oluşmuştur. 0. saatte 0.075 mg/kg ölçülen BADGE.H_2O konsantrasyonu giderek azalmış ve 150. saat sonunda sıfırlanmıştır. Bu simulantta BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi Çizelge 4.35'de ve çizelgenin grafik halinde gösterimi Şekil 4.12'de sunulmuştur.

Çizelge 4.35. %5 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen)

Analit		Bekleme Süresi (Saat)							
		0.	6.	30.	54.	78.	102.	126.	150.
BADGE.2H_2O	mg/kg	0.780	0.778	0.790	0.790	0.785	0.791	0.794	0.782
BPA		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.HCl.H_2O		0.005	0.014	0.035	0.047	0.042	0.050	0.052	0.053
BADGE.H_2O		0.075	0.068	0.040	0.021	0.018	0.012	0.005	0.000
BADGE.2HCl		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE.HCl		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BADGE		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOPLAM		0.860	0.860	0.865	0.858	0.845	0.853	0.851	0.835



Şekil 4.12. %5 NaCl ve pH: 6 simulantında BADGE ve türevlerinin zamanla değişimi (120ºC 15 dakika sterilizasyon sonrasında 25ºC'de muhafaza edilen)

4.2. Tartışma

Metot geliştirilmesine yönelik yürütülen çalışmaların değerlendirilmesi "Metot" başlığı altında, BPA BADGE ve türevlerinin analiz sonuçları ve BADGE degredasyonunun simulasyonun sonuçlarının değerlendirilmesi "BPA, BADGE ve Türevleri" başlığı altında, BPA, BADGE ve türevlerinin migrasyonuna gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal analizlerin sonuçlarının etkisinin incelenmesi ile ilgili değerlendirmeler ise "İstatistiksel Analizler" başlığı altında verilmiştir.

4.2.1. Metot

Shimadzu marka HPLC cihazında floresan dedektör (FLD) kullanılarak tüm analitlerin 0.2 mg/kg standart çözeltileri öncelikle ayrı ayrı daha sonra 0.2 mg/kg mix halinde analiz edilmiş ve maddelerin geliş zamanları belirlenmiştir. Sun ve arkadaşlarının (2006) yönteminde belirtilen cihaz metodunun oluşturulmasının ardından, ideal eksitasyon ve emisyon dalga boyunun belirlenmesi amacıyla, literatürde BPA, BADGE ve türevleri için FLD dedektörde kullanılan eksitasyon ve emisyon dalga boylarında analizler yapılmıştır. Literatürde birbirinden çok farklı dalga boylarında analizler gerçekleştirilmiş olmasından dolayı en uygun dalga boyunun belirlenmesi amacıyla bu çalışmaya ihtiyaç duyulmuştur. Karşılaştırma amacıyla analizlerde kullanılan eksitasyon ve emisyon dalga boyları, sırasıyla, 225-295, 225-305, 227-313, 230-315, 235-317, 2755-300, 375-305, 276-306, 275-295, 275-313 nm'dir. Yapılan analizler sonucunda en yüksek alan elde edilen eksitasyon ve emisyon dalga boylarının, sırasıyla, 225 nm–305 nm olduğu görülmüştür. Bu denemede Sun ve arkadaşlarının (2006) yönteminde belirtilen Nucleosil-100 (5 µm, C18, 250 mm x 4 mm) kolon kullanılmış olup kromatografik Şartlar:

Akış: 0,4 ml/dakika

Enjeksiyon Hacmi: 10 µl

Kolon Sıcaklığı: 25ºC

Analiz Süresi: 42 dakika

Post Time: 10 dakika

Mobil Faz: Asetonitril (A) ve Su (B)

Gradient Profil:

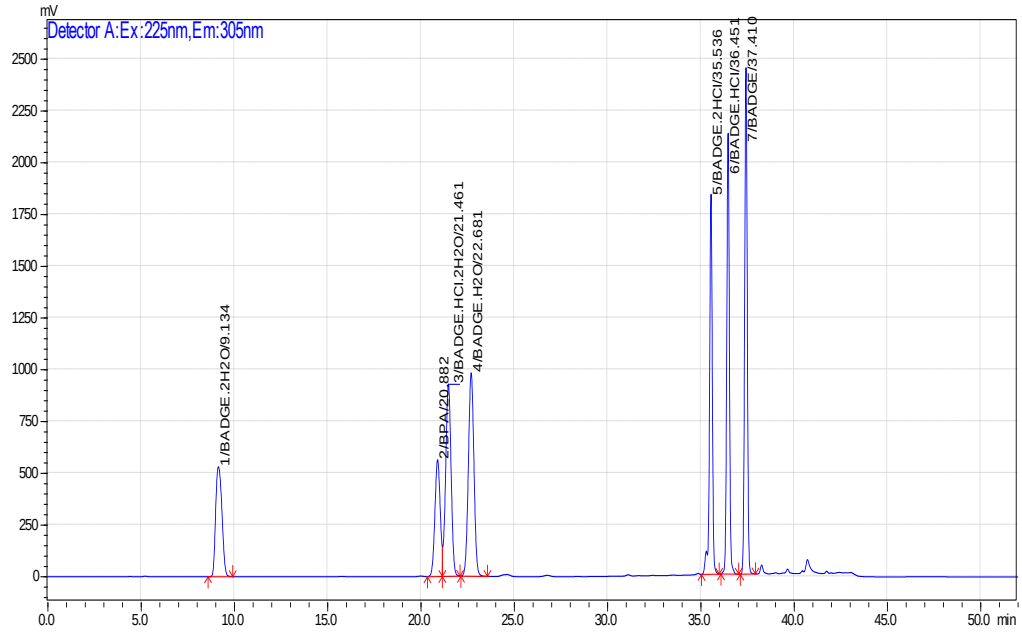
0-1 dakika–40:60 A:B (v/v)

22 dakika–50:50 A:B (v/v)

35,5-36 dakika–95:5 A:B (v/v)

38.5-42 dakika–40:60 A:B (v/v)'dır.

Sun ve arkadaşlarının (2006) bildirmiş olduğu gradient akış profili ile 225nm - 305 nm eksitasyon-emisyon dalga boylarında, tüm analitleri içeren 0.2 mg/kg standart çalışma çözeltisi yürütülmüştür. BPA, BADGE.H_2O ve BADGE.HCl. H_2O üçlüsü ve BADGE.HCl, BADGE.2HCl ve BADGE üçlüsünün (Şekil 4.13) geliş zamanlarının birbirine çok yakın olması dolayısıyla bu durumun yüksek konsantrasyonların yürütülmesinde pik ayırımını engelleyeceği düşüncesiyle ideal gradient akış profilinin oluşturulmak için denemeler yapılmıştır.



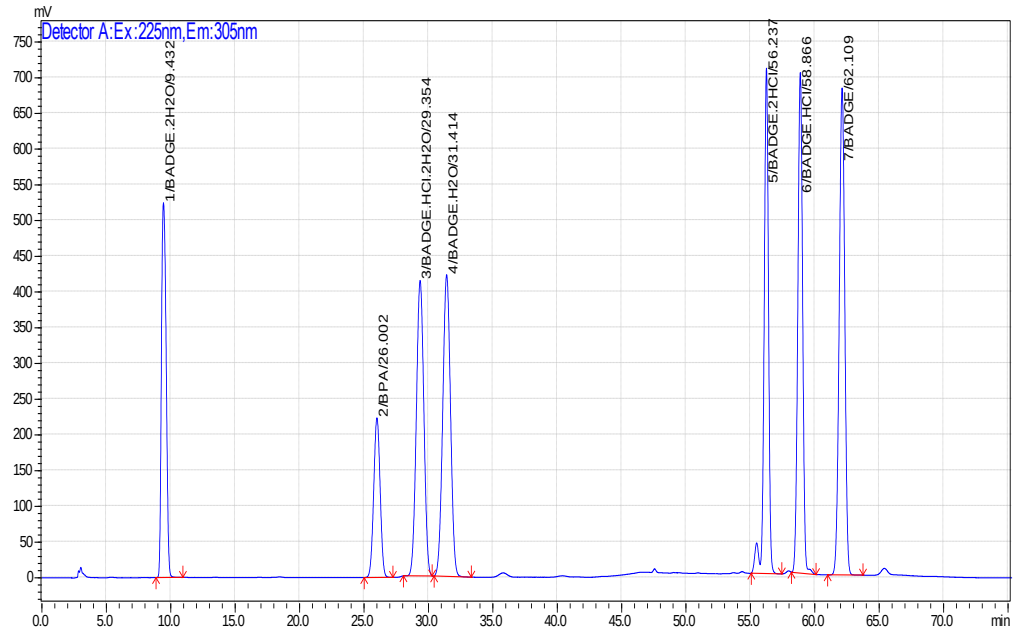
Şekil 4.13. Sun ve arkadaşlarının (2006) metodunda verilen gradient akış profili ile yapılan analiz kromatogramı

Gradient akış profilinde asetonitrile göre su oranı arttırıldığında analitlerin kolonu daha geç terkettiği ve piklerin yayvanlaştığı ve suya göre asetonitril oranı arttırıldığında maddelerin kolonu daha erken terk ettiği ancak piklerin birleştiği görülmüştür. Asetonitrile göre su oranı artırıldığında BPA, BADGE.H_2O ve BADGE.HCl. H_2O ilk üçlüsünün ayırımı sağlanmış ancak BADGE.HCl, BADGE.2HCl ve BADGE ikinci üçlüsünün

piklerinin birleştiği görülmüştür. Bu nedenle ikinci üçlünün ayırımı için asetonitrile göre su oranı düşürülmüştür.

Asetonitril oranının artırılması ile analitlerin kolonu daha erken terk etmeleri, ters faz kromatografisinde hareketli fazdaki organik çözücü (asetonitril) oranının arttırıldığında bileşiklerin kolondan daha hızlı elüte olmalarından kaynaklanmaktadır. Yine asetonitrile göre su oranınının artırılmasıyla analitlerin kolonu daha geç terk etmeleri ise hareketli fazın polaritesinin artması ile madde moleküllerinin kolonda daha yavaş ilerlemesinden kaynaklanmaktadır (Hışıl, 2011).

Ayrıca; kullanılan kolon dolgu maddesi olan C_{18} oktadesil ($-(CH)_{17}-CH_3$) grubu, apolar doymuş hidrokarbon olduğundan, örnekteki apolar kompenentlerle ilgiye (affinity) sahiptir. Bu yüzden onları selektif olarak kolonda alıkoymaktadır. Kompenetler ne kadar az polar ise kolon tarafından o kadar çok tutulmaktadır. Apolar maddelerde log Kow değeri büyük, yüksek polar bileşiklerde ise log Kow değeri küçüktür (Hışıl, 2011). Yukarıda kimyasal ve fiziksel özellik bölümünde verilen analitlerin log Kow değerleri ile orantılı olarak kolonu terk ettikleri görülmektedir. 0.2 mg/kg tüm analitleri içeren standart çalışma çözeltisinin yürütülmesi ile yapılan denemeler sonucunda, oluşturulan final gradient akış profili ile analiz süresi uzamasına rağmen, ilk yürütmede BPA, BADGE.H_2O ve BADGE.HCl.H_2O üçlüsü yaklaşık 2.5 dakika içerisinde kolonu terk ederken 7.5 dakika içerisinde terk etmeleri ve yine yaklaşık BADGE.HCl, BADGE.2HCl ve BADGE üçlüsünğn 2.5 dakika içerisinde kolonu terk ederken 7.5 dakika içerisinde kolonu terk etmeleri sağlanmıştır. Dolayısıyla pik çözünürlüğü iyileştirilmiştir. Oluşturulan gradient akış profili ile yüksek konsantrasyonda piklerin ayırımındaki sorun giderilmiştir. Oluşturulan gradient akış profili, Asetonitril için A ve su için B olmak üzere; 0-35 dakika 40:60 A:B (v/v), 40-60 dakika 58:42 A:B (v/v), 65. dakika 40:60 A:B (v/v)'dır. Final gradient akış profili elde edilen kromatogram Şekil 4.14'de verilmiştir.

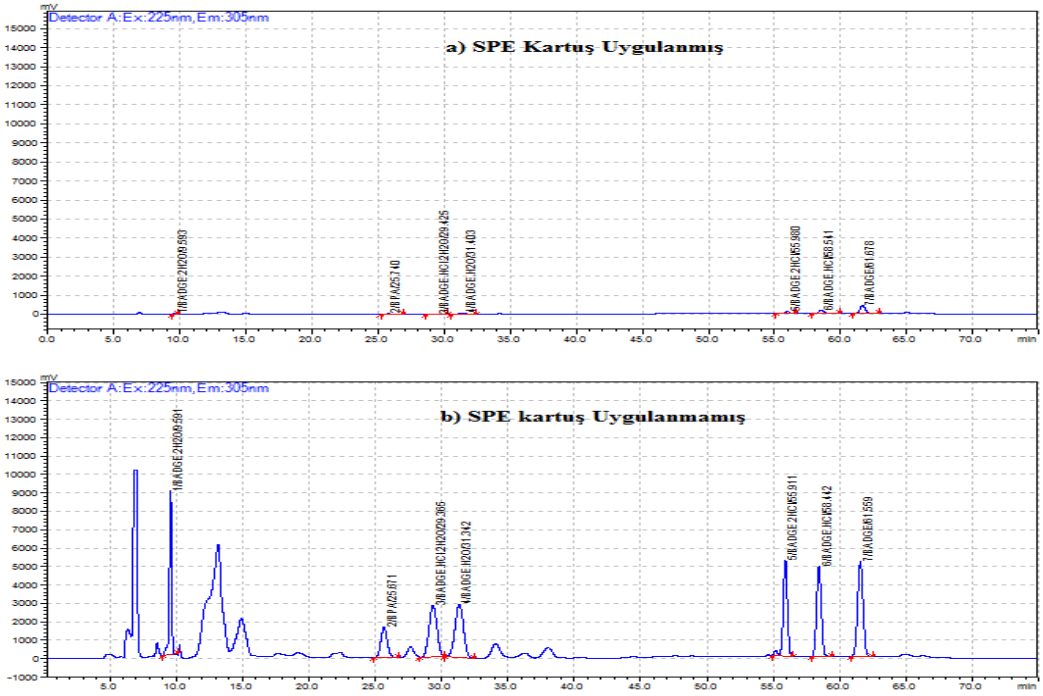


Şekil 4.14. Final gradient akış profili ile elde edilen kromatogram

Sonrasında Sun ve arkadaşlarının (2006) vermiş olduğu analiz yöntemi kullanılarak, katı faz ekstraksiyon (SPE) kartuş kullanılmış ve SPE kartuş kullanılmamış olmak üzere analit takviyesi yapılmamış zeytinyağı numuneleri ve her bir analit için 1 mg/kg analit takviyesi yapılmış olan zeytinyağı numuneleri ile deneme çalışması yapılmıştır. Söz konusu deneme çalışmasında, Sun ve arkadaşlarının yöntemine uygun olarak; 5 gr örnek alınarak ve 40 ml asetonitril ile 25 dakika çalkalandıktan sonra filtre kağıdından süzülmüştür. Filtre kağıdı 10 ml asetonitril ile yıkandıktan sonra 75 ml n-hekzan ilave edilmiştir. Karışım çalkalanarak 25 dakika beklemeye bırakılmıştır. Fazların ayrılmasının ardından asetonitril faz alınmıştır. Hekzan, iki defa daha (30 ml / 20 ml) asetonitril ile yıkanmıştır. Asetonitril fazlar birleştirilecek ve asetonitril rotary evaporatörde uzaklaştırılmıştır. Kalıntı 3 ml methanol:su (5/95; v/v) ile çözündürülmüştür. Ardından, öncesinde 5 ml methanol ile şartlandırılmış ve 4 ml methanol:su (5/95; v/v) ile dengelenmiş SPE kartuşa (OASIS® HLB Kartuş - 200 mg, 6 cc – Lot No: 118A33042A) yüklenmiştir. Kartuş 4 ml methanol:su (20/80; v/v) ile yıkandıktan sonra analit her seferinde 2 ml methanol ile iki defa yıkanmış, bunun ardından 2 ml methanol:etil asetat (50:50; v/v) ve 2 ml etil asetat ile vidalı kapaklı cam viallere alınmıştır. Azot gazı ile solventler uçurulmuştur. 1 ml (90:10; v/v) asetonitril/su ile kalıntı yeniden çözündürülmüş ve 0.20 µm şırınga filtreden geçirilerek HPLC viallere alınmıştır. SPE kartuşsuz analiz edilen normal ve analit takviye edilmiş zeytinyağı numunelerinde evaporasyondan sonra

kalıntı 4 ml etil asetat:methanol (75:25) ile çözündürülmüş, 1 ml etil asetat:methanol (75:25) ile evaporatör balonu yıkanmıştır. Rotary evaporatörde solventler uzaklaştırılmış ve 1 ml (90:10; v/v) asetonitril su ile kalıntı yeniden çözündürülerek ve 0.20 µm şırınga filtreden geçirildikten sonra HPLC viallere alınmıştır.

Deneme çalışması sonucunda SPE kartuş kullanımı ile SPE kartuşsuz çalışmaya göre eş-ekstrakt matris bileşenlerinde azalma olmasına rağmen geri kazanımda oldukça yüksek oranda düşüş olduğu görülmüştür (Şekil 4.15). Bu nedenle, analiz maliyet ve süresini yükseltmesi de göz önüne alınarak, SPE kartuş kullanılmadan analizlerin yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.15. SPE kartuş kullanılan ve SPE kartuş kullanılmayan 1 mg/kg analit takviye edilmiş zeytinyağı numunesinden elde edilen kromatogramlar

SPE kartuş kullanılmadan Sun ve arkadaşlarının (2006) vermiş olduğu analiz yöntemi ile çalışılması halinde, farklı matrislerde geri kazanım durumunu görmek amacıyla, siyah zeytin, zeytinyağı ve taze fasulye konserveleri analit takviye edilmeden ve analit takviye edilerek çalışılmıştır. Belirtilen analit takviyesi işlemi, analit takviye edilen örnekte BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.H_2O ve BADGE 0.6 mg/kg ve BADGE.HCl.H_2O, BADGE.2HCl ve BADGE.HCl konsantrasyonu 0.3 mg/kg olacak şekilde standart çalışma çözeltisi eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Her seri analit takviye edilmiş numune

analizinde mutlaka analit takviye edilmemiş kör numunede çalışılmıştır. Siyah zeytin ve taze fasulye konservelerinde analitlerin geri kazanım değerlerinin oldukça düşük seviyelerde olduğu görülmüştür. Bu nedenle öncelikle Leepipatpiboon ve ark. (2005) tarafından bildirilen numunelerin pH'sının 7.0 düzeyine ayarlanması ile geri kazanım değerinin yükseltilmesi denenmiştir. SPE kartuş kullanılmadan Sun ve arkadaşlarının (2006) vermiş olduğu analiz yöntemi ile çalışılan taze fasulye konservesinde geri kazanım değerleri %16–44 iken, 1.0 M Na_2HPO_4 ile pH'sı 7.0 ayarlanarak çalışılan taze fasulye konservelerinde geri kazanım değerleri 26-73 % değerlerine ulaşılmıştır. Ancak bu geri kazanım değerleri yeterli görülmemiştir.

Geri kazanımda yaşanan problem gidermek amacıyla, Yoshida ve arkadaşları (2001), Leepipatpiboon ve arkadaşları (2005), Sun ve arkadaşları (2006) ve Lapviboonsuk ile Leepipatpiboon (2014) tarafından uygulanan metotlar ve bu aşamaya kadar karşılaşılan yukarıdaki kısmi olarak belirtilen tecrübeler göz önüne alınarak farklı deneme metotları oluşturulmuştur.

Deneme metotların oluşturulmasında Leepipatpiboon ve arkadaşları (2005) tarafından bildirilen, "asitli ortamda analitlerin matris bileşenleri ile tepkimeye girmesi ve epoksit halkalarının açılması" yönündeki bilgiye istinaden Na_2HPO_4 kullanılarak numunenin asitliğinin stabilize edilmesi amaçlanmıştır. Na_2HPO_4'ın asit stabilizörlüğü ile ilgili olarak, Çakmakçı (1994) tarafından da, fosfatların metal iyonları ile kompleks oluşturarak kelat görevi üstlendiklerini, pH stabilizasyonu için kullanıldıklarını, bazı fosfatların su bağlama özelliğinden dolayı birçok gıda ürününde su tutma amacıyla kullanılabildiği bildirmiştir (Çakmakçı, 1994). Diğer tuzlar Na_2SO_4 ve NaCI nin kullanımına, Yoshida ve arkadaşları (2001) ile Lapviboonsuk ve Leepipatpiboon (2014) tarafından bildirilen "tuzların ortamdaki fazla suyu uzaklaştırması ve fazların ayırımını kolaylaştırması" bilgisi ve bu araştırmacıların literatür özetinde verilen çalışma detaylarına istinaden karar verilmiştir.

Hekzan ile muamele işlemi ile asetonitrilin, yağlı numunelerinde kısmen de olsa yağı çözecek olmasından dolayı asetonitril içerisindeki yağın uzaklaştırılması ve ayrıca 10 kat yoğunlaştırma işlemi yapılmasını sağlayarak tespit sınırının 1:1 oranında çalışmaya nazaran 10 kat düşürülmesi amaçlanmıştır.

Yukarıda açıklanan bilgiler doğrultusunda hazırlanan 3 deneme metodu aşağıda detaylı sunulmuştur. Deneme metot 1'de, örnek homojenize edilmiş ve 10 g santrifüj

tüpüne alınmıştır. Analit takviyesi işlemi numune tartımından sonra yapılmıştır. Belirtilen analit takviyesi işlemi, takviye edilen örnekte BADGE.2H_2O, BPA, BADGE.H_2O ve BADGE 0.6 mg/kg olacak şekilde, BADGE.HCl.H_2O, BADGE.2HCl ve BADGE.HCl konsantrasyonu 0.3 mg/kg olacak şekilde standart çalışma çözeltisi eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. 30 ml asetonitril ile 1 dakika çalkalandıktan sonra 4 g Na_2SO_4 ve 1 g NaCl ilave edilmiş ve 5 dakika çalkalanmıştır. 5 dakika 3000 rpm santrifüj edildikten sonra üstteki asetonitril faz ayırma hunisine alınmıştır. Santrifüj tüpünde kalan kalıntı üzerine 10 ml asetonitril ilave edilerek 1 dakika çalkalanmıştır. 5 dakika 3000 rpm santrifüj edildikten sonra üstteki asetonitril faz da ayırma hunisine alınmıştır. Ayrıma hunisine 75 ml hekzan ilave edilmiş ve 1 dakika çalkalanmıştır. Asetonitril faz 100 ml'lik balonjojeye alınmıştır. Ayırma hunisindeki hekzan 20 ml asetonitril ile yıkanmıştır ve asetonitril fazlar birleştirilmiştir. Asetonitril fazlar evaporatörde uzaklaştırılmıştır (40°C'de 90 rpm). Kalıntı 1 ml asetonitril ile çözündürüldükten sonra 0,20 µm şırınga filtreden geçirilerek HPLC viallere alınmıştır. Deneme Metot 2'de, Deneme metot 1'den farklı olarak numune tartımından hemen sonra 1g $Na_2HPO_4.7H_2O$ ilave edilmiş ve analit takviyesi işlemi bu aşamadan sonra yapılmıştır. Analit takviyesi işleminden sonra asetonitril ilavesi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 4 g Na_2SO_4 ve 1 g NaCI ilavesi ile devam edilmiştir. Deneme metot 3'de, deneme metot 2'den farklı olarak 1g $Na_2HPO_4.7H_2O$ kullanılmamıştır ve 4 g Na_2SO_4 ile 1 g NaCI ilavesi aşamasında yalnızca 1 g NaCI kullanılmıştır.

Yukarıda tarif edilen 3 deneme metodu ile, zeytinyağı, siyah zeytin ve taze fasulye örmekleri 2 paralel analit takviyesi yapılmamış kör numune ve 6 paralel analit takviyesi yapılmış numune ile çalışılmıştır. Elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 4.36'da sunulmuştur.

Çizelge 4.36. Metot denemelerinin geri kazanım değerleri

Analit	Siyah Zeytin			Zeytinyağı			Taze Fasulye Konservesi		
	Metot 1	Metot 2	Metot 3	Metot 1	Metot 2	Metot 3	Metot 1	Metot 2	Metot 3
BADGE.2H_2O	0.94	0.92	0.88	0.92	0.76	0.92	0.87	0.92	0.81
BPA	0.94	0.91	0.97	0.92	0.87	0.98	0.93	1.02	0.94
BADGE.HCl.H_2O	0.93	0.84	0.87	0.96	0.84	0.92	1.04	0.93	0.96
BADGE.H_2O	0.90	0.83	0.90	0.89	0.78	0.92	0.75	0.86	0.90
BADGE.HCl	0.95	0.92	0.99	0.88	0.78	0.91	1.01	0.93	1.04
BADGE.2HCl	0.93	0.81	0.88	0.85	0.75	0.93	1.16	1.00	1.00
BADGE	0.90	0.81	0.87	0.88	0.79	0.87	0.73	0.88	0.92

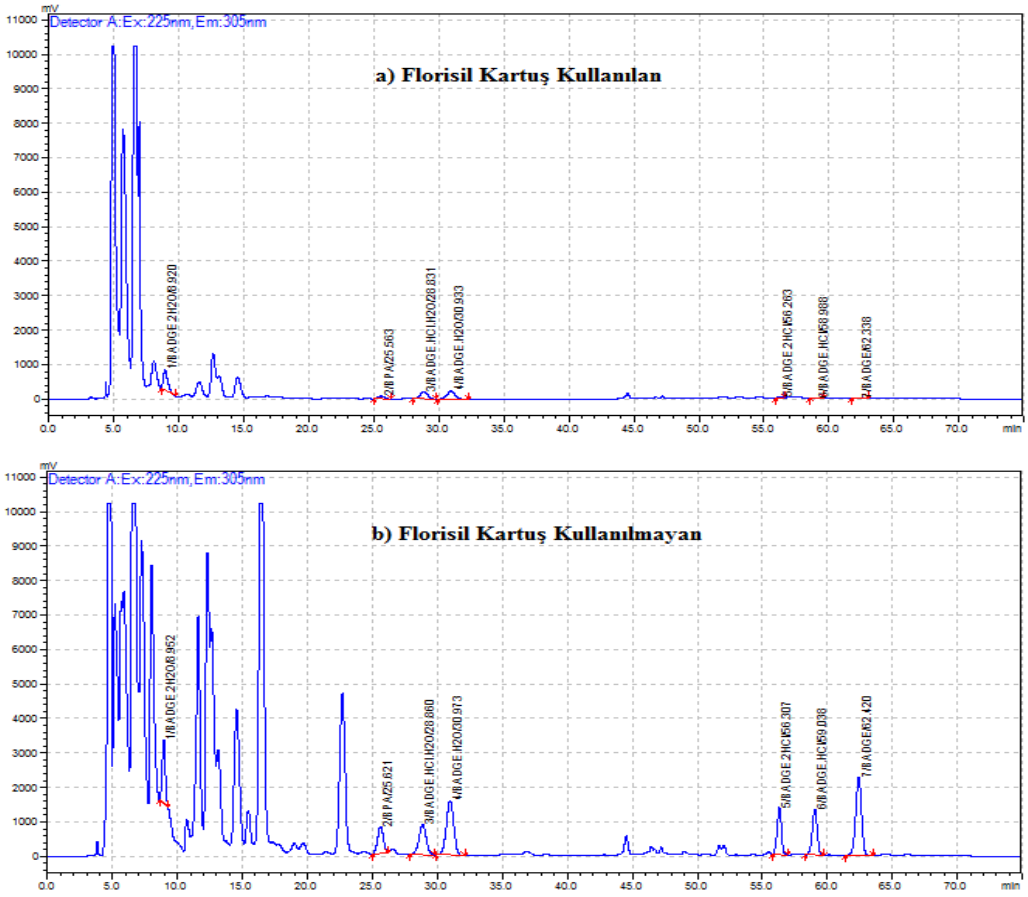
Siyah zeytin örneklerinde, deneme metot 2 ile yapılan analizler sonucunda, ilk cihaz yürütmesi ile altıncı cihaz yürütmesi arasında tüm analitler için % 15 civarında bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Deneme metot 1 ve 3'de ise süreye bağlı bu düşüş analitlerde gözlemlenmemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, üç matris için de düşünüldüğünde, deneme metot 3'ün final metot olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Deneme metot 3 ile projede ağırlıklı olarak çalışılması planlanan yağlı numunelerde en iyi geri kazanım değerlerinin elde edilmiş olması bu metodun seçiminde diğer bir etkendir.

Final metot ile elde edilen kromatogramlardaki girişimlerin giderilmesi amacıyla SepPak Florisil kartuş (Sep-Pak® Classic C18 Cartridges – Lot No: 036533070A) kullanımı denenmiştir. Florisil kartuş kullanımında Er ve Sarımehmetoğlu (2011)'nun uygulamış olduğu metodundaki florisil kartuş kullanım yöntemi seçilmiştir. Çalışmamızda belirlenen final metotta, hekzanın asetonitril ile yıkanması aşamasından sonra birleştirilen asetonitril fazların evapore edilmesinin ardından, kalıntı 20 ml aseton:n-heptane (v/v; 3/97) ile elute edilmiştir. Bu elüsyon, öncesinde 5 ml aseton:n-heptane (v/v; 3/97) ile şartlandırılmış SepPak Florisil kartuşa yüklenmiştir. Sonrasında 10 ml aseton:n-heptane (v/v; 5/95) ile kartuş yıkanmış ve ardından kurutulmuştur. Kartuş 10 ml aseton:n-heptane (v/v; 20/80) ile elute edildikten sonra evaporatörde solventler uçurulmuş ve kalıntı 1 ml asetonitril ile çözündürüldükten sonra 0.20 μm şırınga filtreden geçirilerek viallere alınmıştır. Siyah zeytin numunesinde yapılan deneme ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.37'da sunulmuştur.

Çizelge 4.37. Final metot ile SepPak florisil kartuş kullanılması ile elde edilen geri kazanım değerleri

Analitler	Final Metot	Florisil Kartuşlu Metot
BADGE.2H_2O	0.72	0.35
BPA	0.74	0.13
BADGE.HCl.H_2O	0.87	0.28
BADGE.H_2O	0.73	0.17
BADGE.2HCl	0.96	0.11
BADGE.HCl	0.95	0.10
BADGE	0.77	0.06

Aşağıdaki şekilde gösterildiği üzere florisil kartuş kullanımı ile girişimler yüksek oranda giderilmiştir. Ancak Çizelge 4.37'de görüldüğü gibi florisil kartuş kullanımında analitlerin geri kazanımında final metoda göre oldukça yüksek düşüşler elde edilmiştir. Geri kazanım değerleri AOAC (2012) tarafından verilen referans değerlerin oldukça dışında kaldıklarından florisil kartuş kullanımı tercih edilmemiştir. Yapılan denemede elde edilen kromatogramlar Şekil 4.16'de sunulmuştur.



Şekil 4.16. Final Metot ile Florisil kartuş kullanımı denemesi kromatogramları a) Final metot b) Florisil kartuş kullanılan final metot

Yapılan çalışamalar sonucunda, farklı gıdalarda BPA, BADGE ve türevlerinin miktarının HPLC'de eş zamanlı belirlenmesine olanak sağlayan bir metot geliştirilmiş ve bu metodun kapsamlı tek laboratuvar validasyonu yapılarak metot doğrulanmıştır. Valide edilen bu metot ile 7 faklı tip içerisinde 30 farklı çeşit olmak üzere toplam 111 gıda numunesinde analizler gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. BPA, BADGE ve türevleri

Analizler sonucunda, balık konservelerinde (TE-0.220 mg/kg aralığında), hazır yemek konservelerinde (TE-107 mg/kg aralığında), teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytinlerde (TE-0.393 mg/kg aralığında) ve sebze ve baklagil konservelerinde (TE-0.134 mg/kg aralığında) BPA tespit edilmiştir. Teneke ambalajlarda muhafaza edilen yağ, teneke ambalajda muhafaza edilen peynir ve teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçası numunelerinde BPA tespit edilmemiştir. Analiz edilen 111 numunenin 86 adedinde BPA tespit edilmiş ve bu numunelerde BPA için yasal limit olan 0,6 mg/kg üzerinde değer elde edilememiştir.

Analizler sonucunda BPA için elde edilen değerler, literatür özetinde Bailey (2010) tarafından verilen konserve gıdalarda BPA konsantrasyonu ile ilgili çizelge ile gıda sınıflarına göre konserve gıdalarda BPA konsantrasyonlarının özeti ile ilgili çizelge ve Kang (2006) tarafından verilen konserve gıdalarda BPA seviyesini raporlayan bazı çalışmalar çizelgesinde verilen değerlerle genel olarak benzerdir.

Ancak, ülkemizde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, bizim bu çalışmamızda 22 balık konservesinin 17 tanesinde BPA tespit edilmiş ve en yüksek tespit edilen değer 0.220 mg/kg iken, Er ve Sarımehmetoğlu (2011) tarafından yapılan çalışmada 160 numunenin 39 adedi BPA seviyesi, BPA için belirlenmiş yasal limit olan 0.6 mg/kg'ın üzerinde bulunmuştur.

Bir diğer çalışma olan Sungur ve ark. (2014) çalışması ile karşılaştırıldığında, bizim bu çalışmamızda 4 adet taze fasulye konservesinde BPA seviyesi 0.045 ile 0.110 mg/kg arasında ve 5 adet haşlanmış kuru fasulye konservesinde 0.044 ile 0.065 mg/kg arasında bulunmuş iken Sungur ve ark. (2014) çalışmasında 6 adet fasulye konservesinde 0.085 ile 1.858 mg/kg arasında değerler elde edilmiştir. Çalışmamızda 10 adet mısır konservesinde 0.048 ile 0.134 mg/kg arasında değerler elde edilmiş iken Sungur ve arkadaşlarının çalışmasında 6 adet konservede 0.078 ile 0.230 mg/kg arasında değerler elde edilmiştir. Çalışmamızda 6 adet bezelye konservesinde 0.045 ile 0.110 mg/kg arasında değerler elde edilmiş iken Sungur ve arkadaşlarının çalışmasında 6 adet konservede 0.028 ile 0.303 mg/kg arasında değerler elde edilmiştir. Çalışmamızda 8 adet domates ve biber salçasında BPA tespit edilememiş iken Sungur ve arkadaşlarının çalışmasında 12 adet biber ve domates salçasında TE ile 0.177 mg/kg arasında değerler elde edilmiştir. Çalışmamızda 22 adet balık konservesinde TE ile 0.223 mg/kg arasında değerler elde edilmiş iken Sungur ve

arkadaşlarının çalışmasında 6 adet konservede 0.102 ile 0.550 mg/kg arasında değerler elde edilmiştir.

Sungur ve ark. (2014) ve Er ve Sarımehmetoğlu (2011) bulmuş oldukları konserve gıdalardaki BPA seviyeleri ile çalışmamızda ki tespit edilen BPA seviyeleri arasında farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu farklılıklar bazı gıda türlerinde örneğin taze fasulye konservelerinde oldukça yüksektir. Bu farklılıkların her üç çalışmada da farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanılmış olması, farklı tespit limiti seviyelerinin belirlenmiş olması ve her bir çalışmada piyasadan rastgele toplanan ürünlerin analiz edilmiş olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, çalışmamızda örneğin taze fasulye konservesi gibi ürünlerde son kullanıcı tarafından konservenin tüketilen katı kısmında analizler gerçekleştirilmiştir ancak diğer iki çalışmada analizlerin sulu ya da katı kısımda mı yoksa tamamen homojenize edilen kısımda mı gerçekleştirildiği bilinmemektedir. Bu tarz numunelerin katı, sıvı ya da tamamen homojenize kısımlarında yapılacak analizlerin sonuçlarında farklılık olacağı düşünülmektedir ki bu farklılığın olabilirliğini ispatlayan literatür çalışmaları mevcuttur. Örneğin; Yoshida ve arkadaşları (2001), sebze ve meyve konservelerinde BPA analizini katı kısımlarında ve sulu kısımlarında ayrı ayrı gerçekleştirmiş ve mısır, mantar ve kuşkonmaz konservelerinde BPA seviyesi sulu kısımlarında limit değerin altında kalırken, katı kısımlarında 18.4–95.3 ng/g aralığındaki seviyelerde tespit edilmiştir.

Çalışmamızda BADGE, 22 adet balık konservesinin 8 adedinde 0.014 ile 0.062 mg/kg arasında, 26 adet hazır yemek konservesinin 5 adedinde 0.014 ile 0.056 mg/kg arasında ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 4 adedinde 0.011 ile 0.020 mg/kg arasında olmak üzere toplam 111 numunenin 17 adedinde tespit edilmiştir.

Çalışmamızda elde etmiş olduğumuz BADGE sonuçlarından farklı olarak; Birdermann ve ark. (1996) 242 örneğin 1 tanesinde, Nielsen ve ark. (1997) 66 numunenin 10 tanesinde, Birleşik Krallık Tarım, Balıkçılık ve Gıda Bakanlığı (1997) 163 farklı konservenin 17 tanesinde, Summerfield ve ark. (1998) 182 adet et, süt ve balık konservesinin 12 adetinde 1 mg/kg konsantrasyonun üzerinde BADGE tespit etmiş oldukları Hammarling ve arkadaşları (2000) tarafından bildirilmiştir. Hammarling ve ark. (2000), yağlı balık konservesinde BADGE'yi 5.1 mg/kg kadar ve domates soslu balıklarda 1.1 mg/kg seviyesinde bulmuşlardır. Cabado ve ark. (2008), BADGE'yi uskumru konservesinde 0.248 mg/kg seviyesinde bulmuşlardır. Ülkemizde gerçekleştirilen bir

çalışmada, Erkan ve ark. (2005), BADGE konsantrasyonunu sardalye ve hamsi konservesi yağında >1 mg/kg ve sardalye konservesi etinde 0.33 mg/kg olarak saptanmışlardır.

Çalışmamızla benzer şekilde, Yonekubo ve arkadaşları (2008) LC-MS ve LC-MS/MS cihazları kullanılarak 38 farklı gıdada gerçekleştirdikleri analizler sonucunda, BADGE seviyesini balıklarda 0-3 µg/kg, sebzelerde 0-1 µg/kg, soslarda 0-3 µg/kg ve diğerlerinde 0-1 µg/kg aralıklarında bulmuşlardır.

Poustkova ve arkadaşları (2004) BADGE ve BFDGE'nin su bazlı gıda simulantlarında stabilitesi üzerinen bir araştırma gerçekleştirmişlerdir. 120ºC'de 15 dakika tutulduktan sonra 25ºC'de 48 saat bekletilen BADGE'nin konsantrasyonunun destile su içerisinde yaklaşık %32 civarında, %3 asetik içerisinde yaklaşık %70 civarında ve %10 etanol içerisinde yaklaşık %5 civarında konsantrasyonunda azalma olduğunu belirlemişlerdir.

Yonekubo ve arkadaşları (2008) sterilizasyon simulasyonu ile BADGE'nin degredasyonunu incelemişlerdir. 0.01 N NaCI solüsyonunda (pH: 6.8), BADGE seviyesi su simulantında olduğu gibi yarı yarıya azalmış, oda sıcaklığında 30 dakika tutulduktan sonra 25 ng/ml'ye düşmüştür. 120ºC de 30 dakika tutulduktan sonra BADGE.$2H_2O$ ve BADGE.H_2O sırasıyla 200 ve 100 ng/ml oluşmuş ve bunlar 180 dakika boyunca stabil kalmışlardır. BADGE.HCl.H_2O inkübasyon esnasında düşük düzeyde oluşmuş ancak 180 dakika sonunda 30 ng/ml seviyesinde bulunmuştur. BADGE.2HCl ise 0 ve 30 dakikada 13 ve 12 ng/ml seviyesinde bulunmuştur. 0.1% asetik asitli 0.01 N NaCI solüyonunda (pH:2.5), BADGE seviyesi inkübasyon ile 420 ng/ml seviyesine düşmüştür. 30 dakika oda sıcaklığında bekletme sonunda 25 ng/ml seviyesine düşmüştür. Bu esnada BADGE.$2H_2O$ ve ve BADGE.HCl.H_2O sırasıyla 306 ve 73 ng/ml seviyesinde oluşmuştur. BADGE.H_2O tespit edilmemiştir. HCl solüsyonunda olduğu gibi BADGE.2HCl 0 ve 30. dakikalarda 29 ve 25 ng/ml tespit edilmişlerdir. Ayrıca hiçbir solüsyonda BADGE.HCl tespit edilmemiştir.

Yunekubo ve arkadaşları (2008) yapmış oldukları bu çalışma sonucunda; konserve gıdaların sterilizasyonu için kullanılan yüksek sıcaklıklarda hatta nötr pH da bile, BADGE'nin su solüsyonlarında BADGE.$2H_2O$ ve BADGE.H_2O'ya klorin içeren solüsyonlarda BADGE.$2H_2O$ ve BADGE.HCl.H_2O'ya degrede olduğunu ki bu nedenle çok düşük veya sıfır seviyesinde BADGE tespit edilmesinin makul bir durum olduğunu belirtmişlerdir.

Çalışmamızda gerçekleştirilen simulasyonda; sterilizasyona tabi tutulmayan tüm simulantlarda BADGE degredasyonu BADGE değeri sıfırlanana kadar devam etmiştir. Sterilizasyona tabi tutulan simulantlarda BADGE sterilizasyonun hemen sonrasında tespit edilememiş yani tamamen degrede olmuştur. Sterilize edilmeyen 25ºC'de bekletilen simulantlarda pH değeri düşük ve tuz oranı yüksek olan simulantlarda BADGE degredasyonunun daha kısa süre de gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle; çalışmamızda gerçekleştirilen simulasyon sonucunda da, %1 tuz içeren ve pH değeri 4 olan, %1 tuz içeren pH değeri 6 olan, %5 tuz içeren pH değeri 4 olan, %5 tuz içeren ve pH değeri 6 olan sterilizasyona tabi tutulan ve tutulmayan tüm gıdalarda BADGE bulunmamasının ya da düşük seviyelerde bulunmasının makul bir durum olduğu söylenebilir.

Gerçekleştirilen simulasyon çalışması sonucunda sterilizasyon uygulanmadan 25ºC'de bekletilen %1 NaCl içeren simulantlarda, sonuç olarak, BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.2HCl daha yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE.2H_2O tespit edilmiş ve BADGE. H_2O ile BADGE.HCl ise hiç ya da düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. 25ºC de bekletilen %5 NaCl içeren simulantlarda, sonuç olarak, BADGE.2HCl daha yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.2H_2O tespit edilmiş ve BADGE. H_2O ile BADGE.HCl ise tespit edilememiştir. Her iki tuz seviyesinde de BADGE.HCl ve BADGE.H_2O belli bir süreye kadar artarak oluşumuş ancak sonrasında konsantrasyonları giderek azalmıştır. Sterilizasyon uygulanmadan 25ºC de bekletilen %1 NaCl ve %5 NaCl simulantlarında, NaCl oranı oluşan türevlerin konsantrasyonunda belirgin bir etkiye sahip iken pH değişiminin bu türevlerin oluşum süresini hızlandırmaktan başka belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Gerçekleştirilen simulasyonlada 120ºC'de 15 dakika sterilizasyon işlemine tabi tutulan ve ardından 25 ºC ye soğultuktan sonra analiz edilen simulantalarda, tuz oranından bağımsız şekilde pH değeri 4 olan simulantlara göre pH değeri 6 olan simulantlarda BADGE.2H_2O değeri, diğer analitlere göre çok daha yüksek seviyelerde oluşmuştur. pH değeri 4 olan simulantlarda pH'sı 6 olan simulantlara göre BADGE.2H_2O konsantrasyonu düşmüş, klorlu türevlerin konsantrasyonları yükselmiştir. pH: 4 değerinde tuz oranı %1 olduğunda BADGE.HCl.H_2O, BADGE.2HCl ve BADGE.2H_2O birbirine yakın konsantrasyonlarda oluşmuş ve tuz oranı %5 olduğunda ise BADGE.2HCl diğerlerine göre nispeten yüksek olmak üzere BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.2H_2O oluşmuştur. BADGE.H_2O yalnızca pH değeri 6 olan simulantlarda düşük düzeyde oluşmuş ancak konsatrasyonu sıfırlanana kadar giderek azalmıştır. BADGE.HCl hiçbir simulantta

oluşmamıştır. Sterilizasyon uygulanmayan simulantlardan farklı olarak strelizasyon uygulanan simulantlarda sıcaklığın degredasyonu hızlandırdığı ve NaCl oranının yanında pH değerininde oluşacak türevlerin konsantrasyonunda belirgin bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Yunekubo ve arkadaşlarının (2008) sterilizasyon simulasyonu ile beklenen sonuçlar; BADGE.2H_2O'nun daha yüksek konsantrasyonda olmak üzere BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.2HCl'nın tespit edilmesidir. BADGE.HCl ve BADGE.H_2O'nun ya hiç ya da düşük düzeyde belirlenmesi beklenmektedir.

Çalışmamızda gerçekleştirilen simulasyon sonucunda da;

1) Sterilizasyona tabi tutulmamış 25ºC'de muhazafa edilen %1 NaCl içeren ve pH değeri 4 olan ve %1 NaCl içeren pH değeri 6 olan gıdalarda BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.2HCl diğerlerine oranla daha yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE2H_2O'nun oluşumu ve BADGE. H_2O ile BADGE.HCl'nin ya hiç ya da düşük konsantrasyonlarda oluşumu beklenebilir. Sterilizasyona tabi tutulmamış %5 NaCl içeren ve pH değeri 4 olan ve %5 NaCl içeren pH değeri 6 olan gıdalarda BADGE.2HCl diğerlerine gör daha yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE.HCl.H_2O ve BADGE2H_2O'nun oluşumu ve BADGE. H_2O ile BADGE.HCl'nin ya hiç ya da düşük konsantrasyonlarda oluşumu beklenebilir.

2) 120ºC'de 15 dakika sterilizasyona tabi tutulan ve ardından 25 ºC'de muhafaza edilen pH değeri 6 olan gıdalarda ise BADGE.2H_2O diğerlerine oranla çok daha yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE.HCl.H_2O oluşumu beklenebilir. pH değeri 4 olan gıdalarda ise tuz oranı %1 olanlarda BADGE.HCl.H_2O, BADGE.2H_2O ve BADGE.2HCl'nin birbirine yakın seviyelerde oluşumu ve tuz oranı % 5 olanlarda ise BADGE.2HCl diğerlerine göre nispeten yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.2H_2O oluşumu beklenebilir.

Çalışmada analiz edilen ürünlerin sterilizayon işlemine tabi tutuldukları göz önüne alındığında, genel olarak yukarıda belirtilen sterilize edilen simulantlara göre belirlenen BADGE türevleri için beklenen değerlere uygun sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, bu beklentilere uygun olmayan numuneler de söz konusudur; pH değeri 4 ve tuz oranı %5 civarında olan bazı numunelerde (SZ-3, YZ-2, YZ-3 ve YZ-4 kodlu ürünler) BADGE.2HCl'nin diğer analitlere göre daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmesi

beklentisi gerçekleşmemiştir. Yine, iki naturel sızma zeytinyağı numunesinde BADGE'nin migrasyonu halinde türevlerine degrede olmaması beklenirken, bu numunelerde BADGE.2H_2O tespit edilmiştir.

BADGE.2H_2O, 22 adet balık konservesinin 16 adedinde 0.091 ile 1.182 mg/kg arasında, 26 adet hazır yemek konservesinin tamamında 0.093 ile 0.982 mg/kg arasında, 5 adet teneke ambalajda muhafaza edilen yağların 2 adedinde 0.075 ve 0.116 mg/kg, 9 adet teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytinlerin 9 adedinde 0.141 ile 1.155 mg/kg arasında ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 38 adedinde 0.069 ile 0.607 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Toplamda, 111 numuneden 91 adedinde tespit edilmiştir.

BADGE.HCl.H_2O 22 adet balık konservesinin 17 adedinde 0.021 ile 0.147 mg/kg arasında, 26 adet hazır yemek konservesinin 23 adedinde 0.023 ile 0.143 mg/kg arasında, 9 adet teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytinlerin 1 adedinde 0.026 mg/kg ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 36 adedinde 0.019 ile 0.137 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Toplamda, 111 numuneden 77 adedinde tespit edilmiştir.

BADGE.H_2O yalnızca biber dolması numunesinde 0,028 mg/kg seviyesinde tespit edilmiştir.

BADGE.2HCl 22 adet balık konservesinin 4 adedinde 0.017 ile 0.033 mg/kg arasında, 26 adet hazır yemek konservesinin 21 adedinde 0.012 ile 0.118 mg/kg arasında, 9 adet teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytinlerin 1 adedinde 0.020 mg/kg ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 22 adedinde 0.019 ile 0.057 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Toplamda, 111 numuneden 48 adedinde tespit edilmiştir.

BADGE.HCl 22 adet balık konservesinin 2 adedinde 0.013 ile 0.014 mg/kg, 26 adet hazır yemek konservesinin 2 adedine 0.014 ile 0.047 mg/kg ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 2 adedinde 0.013 ile 0.161 mg/kg tespit edilmiştir. Toplamda, 111 numuneden 6 adedinde tespit edilmiştir.

Teneke ambalajda muhafaza edilen salçalarda ve teneke ambalajda muhafaza edilen beyaz peynirlerde analitlerin hiçbiri tespit edilmemiştir.

BADGE türevleri için Gallart Ayala ve ark. (2011), Uematsu ve ark. (2001), Rauter ve ark. (1999), Poustka ve ark. (2007) ve Yonekubo ve arkadaşları (2008) tarafından elde edilen sonuçlar ile çalışmamızda elde edilen sonuçlar benzerdir. Hammarling ve ark. (2000) ve Biedermann ve ark. (1997) tarafından, çalışmamızdan farklı olarak

BADGE.2HCl ve BADGE.HCl için oldukça yüksek değerler elde edilmiştir.

Çalışmamızda, BADGE ve hidroksi türevlerinin toplamı için 9 mg/kg ve klorohidroksi türevleri için 1 mg/kg olan yasal limiti aşan numune olmamıştır. BADGE ve hidroksi türevleri toplamını en yüksek düzeyde içeren bir ton balığı numunesi (1.182 mg/kg) iken klorohidroksi türevlerinin toplamını en yüksek düzeyde içeren ise bir patlıcan dolma numunesi (0.220 mg/kg) olmuştur.

Piyasada satışa sunulan teneke konservelerindeki BPA, BADGE ve türevlerinin konsantrasyonları, mevcut yasal mevzuat çerçevesinde, nihai tüketici için risk oluşturacak düzeyde değildir.

4.2.3. İstatistiksel analizler

Örneklerin fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları ile BPA, BADGE ve türevlerinin konsantrasyonları arasında ki ilişki tespit edilmeye çalışılmıştır. Ancak bu istatistiki değerlendirmede, teneke kutuların farklı firmalarca üretilmiş olması, benzer gıdaların farklı firmalarca ve farklı zamanlarda üretilmiş olması, uygulanan sıcaklığın seviyesi ve süresi gibi kontrolümüz altında olmayan birçok önemli değişken söz konusudur. Kontrol altında olmayan bir çok değişken olmasına rağmen, BPA ve BADGE'nin laktan gıdaya migrasyonu sonrasında BADGE türevlerinin oluşumunda, fiziksel ve kimyasal analizler ile elde edilen değerlerin etkisinin belirlenmeye çalışılmasındaki amaç, istatistiksel açıdan anlamlı sonuçlara ulaşılamasada, bu kolerasyon ile ilgili denemeler oluşturacak araştırıcıları yönlendirecek veriler ortaya koyabilmektir.

BPA ile örneklerin tuz konsantrasyonu arasında istatiksel açıdan önemli bir ilişki bulunmamıştır. Kang ve ark. (2003), 121ºC'de 30 dakika sıcaklık uygulamasının ardından % 1-10 NaCl konsantrasyonlarında sırasıyla 7-13 ppb BPA tespit etmişlerdir. Burada tuz oranındaki değişime rağmen BPA'da çok düşük düzeyde bir değişim olmuştur ve görüldüğü üzere tuz konsantrasyonun BPA migrasyonun belirgin bir etkisi yoktur.

BPA ile örneklerin yağ değerleri arasında ilişkiye bakıldığında, yağ oranı yüksek olan balık konservelerinde ve hazır yemek konservelerinde BPA ile yağ oranı arasındaki ilişki istatistiksel açıdan önemli bulunmazken, zeytin ile sebze ve baklagil örneklerinde yağ oranı ile BPA arasında istatiksel açıdan önemli bir ilişkinin olduğu görülmüştür. Yine, yağın laktan BPA migrasyonuna etkisi ile ilgili Kang (2006) tarafından bildirilen Munguía-López ve ark. (2005) arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada 111ºC'de 135

dakikada BPA seviyesi 11-73 ppb iken 121ºC'de 90 dakikada BPA seviyesi 403-646 ppb seviyelerine ulaşmıştır. Kang (2006) tarafından bildirilen Munguía-López ve ark. (2005) arkadaşlarının bu çalışmasında uygulanan sterilizasyon sıcaklığının, yağa BPA migrasyonunun seviyesinde daha etkili olduğunun görülmesi ve ayrıca BPA seviyesi ile yağ oranları arasındaki ilişkinin yüksek yağ oranına sahip balık ve hazır yemek konserve örneklerimizde istatiksel açıdan önemli bulunanamamış olması, yağın BPA migrasyonuna doğrudan bir etkisinin olmadığını düşündürmektedir.

pH ile BPA konsantrasyonu arasında önemli bir ilişki olmadığı görülmüştür. Balık ile sebze ve baklagil konservelerinde, asitlik ile BPA konsantrasyonu arasındaki ilişki incelendiğinde ise, her iki örnek grubunda da istatistiksel açıdan önemli bir ilişki söz konusudur ancak diyagramda bulundukları konumları nedeniyle, balık konservelerinde asitliğin düşmesi ile BPA'nın konsantrasyonun yükselmesi beklenirken, sebze ve baklagil konservelerinde asitliğin düşmesi ile BPA konsantrasyonunun da düşmesi beklenmektedir. Asitliğin farklı gıdalarda BPA migrasyonunu aynı yönde etkilemesi beklendiğinden varılan bu sonucun uygun olmadığı ve yanıltıcı olabileceği düşünülmektedir.

Yapılan simulasyon çalışmalarının sonuçlarında da görüldüğü gibi BADGE migrasyon ardından türevlerine degrede olduğundan dolayı pH, asitlik, tuz, yağ değerlerinin BADGE'nin migrasyonuna etkisinin belirlenmesi mümkün olmayacaktır. Bu nedenle, hazır yemek konservelerinde pH ile BADGE arasında istatiksel açıdan önemli bir ilişki görülmesine rağmen bu varılan sonucun doğru olamayacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 5
SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Ekstraksiyon metodunda yapılan iyileştirme çalışmaları ile analitlerin geri kazanım kayıpları düzeltilmiş ve analitlerin HPLC'de en uygun ayırımının sağlandığı gradient akış profili oluşturulmuştur. Sonuç olarak; farklı gıdalarda BPA, BADGE ve türevlerinin miktarının HPLC'de eş zamanlı belirlenmesine olanak sağlayan bir metot geliştirilmiş ve bu metodun kapsamlı tek laboratuvar validasyonu yapılarak metot doğrulanmıştır. Valide edilen bu metot ile 7 faklı tip içerisinde 30 farklı çeşit olmak üzere toplam 111 gıda örneğinde analizler gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen final ekstraksiyon metodu ile, eş-ekstraklar ve girişimlerden analitlerin ayırımının daha net olarak sağlanabileceği ve analiz süresinin kısaltılabileceği, HPLC yerine seçiciliği daha yüksek olan LC-MS-MS gibi cihazlarla analizlerin yapılması tavsiye edilebilir.

Analizler sonucunda, 22 adet balık konservesinin 17 adedinde TE-0.220 mg/kg aralığında, 26 adet hazır yemek konservesinin 25 adedinde TE-107 mg/kg aralığında, 9 adet teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytinin 8 adedinde TE-0.393 mg/kg aralığında ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 36 adedinde TE-0.134 mg/kg aralığında BPA tespit edilmiştir. Teneke ambalada muhafaza edilen yağ, teneke ambalajda muhafaza edilen peynir ve teneke ambalajda muhafaza edilen domates ve biber salçası numunelerinde BPA tespit edilmemiştir. Analiz edilen 111 numunenin 86 adedinde BPA tespit edilmiş ve bu numunelerde BPA için yasal limit olan 0.6 mg/kg üzerinde değer elde edilememiştir.

Çalışmamızda BADGE, 22 adet balık konservesinin 8 adedinde 0.014 ile 0.062 mg/kg arasında, 26 adet hazır yemek konservesinin 5 adedinde 0.014 ile 0.056 mg/kg arasında ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 4 adedinde 0.011 ile 0.020 mg/kg arasında olmak üzere toplam 111 numunenin 17 adedinde tespit edilmiştir.

BADGE.$2H_2O$, 22 adet balık konservesinin 16 adedinde 0.091 ile 1.182 mg/kg arasında, 26 adet hazır yemek konservesinin tamamında 0.093 ile 0.982 mg/kg arasında, 5 adet teneke ambalajda muhafaza edilen yağların 2 adedinde 0.075 ve 0.116 mg/kg, 9 adet teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytinlerin 9 adedinde 0.141 ile 1.155 mg/kg arasında ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 38 adedinde 0.069 ile 0.607 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Toplamda, 111 numuneden 91 adedinde tespit edilmiştir.

BADGE.HCl.H_2O 22 adet balık konservesinin 17 adedinde 0.021 ile 0.147 mg/kg arasında, 26 adet hazır yemek konservesinin 23 adedinde 0.023 ile 0.143 mg/kg arasında, 9 adet teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytinlerin 1 adedinde 0.026 mg/kg ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 36 adedinde 0.019 ile 0.137 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Toplamda, 111 numuneden 77 adedinde tespit edilmiştir.

BADGE.H_2O yalnızca biber dolması numunesinde 0.028 mg/kg seviyesinde tespit edilmiştir.

BADGE.2HCl 22 adet balık konservesinin 4 adedinde 0.017 ile 0.033 mg/kg arasında, 26 adet hazır yemek konservesinin 21 adedinde 0.012 ile 0.118 mg/kg arasında, 9 adet teneke ambalajda muhafaza edilen salamura zeytinlerin 1 adedinde 0.020 mg/kg ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 22 adedinde 0.019 ile 0.057 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Toplamda, 111 numuneden 48 adedinde tespit edilmiştir.

BADGE.HCl 22 adet balık konservesinin 2 adedinde 0.013 ile 0.014 mg/kg, 26 adet hazır yemek konservesinin 2 adedine 0.014 ile 0.047 mg/kg ve 38 adet sebze ve baklagil konservesinin 2 adedinde 0.013 ile 0.161 mg/kg tespit edilmiştir. Toplamda, 111 numuneden 6 adedinde tespit edilmiştir.

Teneke ambalajda muhafaza edilen salçalarda ve teneke ambalajda muhafaza edilen beyaz peynirlerde analitlerin hiçbiri tespit edilmemiştir.

Çalışmamızda, BADGE ve hidroksi türevlerinin toplamı için 9 mg/kg ve klorohidroksi türevleri için 1 mg/kg olan yasal limiti aşan numune olmamıştır. BADGE ve hidroksi türevleri toplamını en yüksek düzeyde içeren bir ton balığı numunesi (1.182 mg/kg) iken klorohidroksi türevlerinin toplamını en yüksek düzeyde içeren ise bir patlıcan dolma numunesi (0.220 mg/kg) olmuştur. Piyasada satışa sunulan teneke konservelerindeki BPA, BADGE ve türevlerinin konsantrasyonları, mevcut yasal mevzuat çerçevesinde, nihai tüketici için risk oluşturacak düzeyde değildir.

Bu çalışmada yürütülen istatiksel analizler sonucunda, kontrol altında olmayan değişkenlerin varlığından dolayı, tuz, yağ, asitlik, pH ile BPA, BADGE ve türevleri arasında, istatistiksel açıdan önemli olarak değerlendirilebilecek güvenilir veriler elde edilmememiştir. Ancak yapılacak çalışmalarda pH, asitlik, yağ, tuz, konserve kutu çeşidi, sterilizasyon sıcaklık ve süresi ile depolama sıcaklık ve süresi gibi değişkenler ile BPA ve BADGE'nin migrasyon seviyeleri arasında ki ilişkinin modellenerek belirlenebileceğinin

tavsiye edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Çalışmamızda gerçekleştirilen simulasyon sonucunda;

Sterilizasyona tabi tutulmamış 25ºC'de muhazafa edilen %1 NaCl içeren ve pH değeri 4 olan ve %1 NaCl içeren pH değeri 6 olan gıdalarda BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.2HCl diğerlerine oranla daha yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE2H_2O'nun oluşumu ve BADGE.H_2O ile BADGE.HCl'nin ya hiç ya da düşük konsantrasyonlarda oluşumu beklenebilir. Sterilizasyona tabi tutulmamış %5 NaCl içeren ve pH değeri 4 olan ve %5 NaCl içeren pH değeri 6 olan gıdalarda BADGE.2HCl diğerlerine göre daha yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE.HCl.H_2O ve BADGE2H_2O'nun oluşumu ve BADGE. H_2O ile BADGE.HCl'nin ya hiç ya da düşük konsantrasyonlarda oluşumu beklenebilir.

120ºC'de 15 dakika sterilizasyona tabi tutalan ve ardından 25ºC'de muhafaza edilen pH değeri 6 olan gıdalarda ise BADGE.2H_2O diğerlerine oranla çok daha yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE.HCl.H_2O oluşumu beklenebilir. pH değeri 4 olan gıdalarda ise tuz oranı %1 olanlarda BADGE.HCl.H_2O, BADGE.2H_2O ve BADGE.2HCl'nin birbirine yakın seviyelerde oluşumu ve tuz oranı %5 olanlarda ise BADGE.2HCl diğerlerine göre nispeten yüksek konsantrasyonlarda olmak üzere BADGE.HCl.H_2O ve BADGE.2H_2O oluşumu beklenebilir.

Çalışmamızda analiz edilen numunelerin pH değerleri ve tuz içeriği dikkate alındığında, Yonekubo ve arkadaşlarının (2008) sterilizasyon simulasyonu ve çalışmamızda gerçekleştirilen simulasyon sonucunda varılan sonuca uygun olarak, analiz edilen numunelerde BADGE'nin bulunamamasının ya da düşük konsantrasyonlarda bulunmasının makul bir durum olduğu düşünülmektedir.

Yunekubo ve arkadaşları (2008) yapmış oldukları sterilizasyon simülasyonu, çalışmamızda gerçekleştirilen simulasyon ve Biley (2010) tarafından bildirilen "migrasyonun büyük çoğunluğunun gıdaların konserve kutulara işlenmesi aşamasında gerçekleştiği" durumu göz önüne alındığında; BPA ve BADGE migrasyonunun büyük çoğunluğunun, gıdaların konserve kutulara konulmasının ardından gerçekleştiği ve BADGE'nin migrasyonun ardından türevlerine degrede olduğu ve sıcaklığın bu degredasyonu hızlandırdığı, pH değerinin ve klorür içeriğinin ise oluşacak türevlerin konsantrasyonunda belirleyici olduğu söylenebilir.

BADGE'nin türevlerine degredasyonunun açıklanması ve beklenen türevlerin belirlenmesinin, daha çeşitli simulantlarla veya direkt gıdalar kullanılarak ve daha uzun süreli olarak yapılmasının, temsil ettiği gıdalardaki durumu tam olarak yansıtması adına daha uygun olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Adams C., Cammann K., Deckers H.A., Dobkowski Z., Holcombe D., LaFleur P.D., Radvila P., Rohrer C., Steck W., Wermaercke P., 1998. Quality Assurance For Research and Development and Non-routine Analysis. *Eurachem/CITAC Guide CG2, İnternet Edition 1.0.*

Alabi A., Caballero-Casero N., Rubio S., 2014. Quick and simple sample treatment for multiresidue analysis of bisphenols, bisphenol diglycidyl ethers and their derivatives in canned food prior to liquid chromatography and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A.*, 1336: 23–33.

Anonim, 2012. Türk Gıda Kodeksi. Belirli Epoksi Türevlerinin Gıda Temas Eden Madde ve Malzemelerde Kullanımının Kısıtlanması Hakkında Tebliğ. Tebliğ No: 2012-32. Yayımlandığı Resmi Gazete, 04.07.2005-25865.

Anonim, 2013. Türk Gıda Kodeksi. Gıda Maddeleri İle Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği. Tebliğ No: 2013-34, Yayımlandığı Resmi Gazete 17.07.2013-28710

AOAC, (2012). *Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. Official Methods of Analysis of AOAC İnternational.* Retrieved March 03, 2014, from http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf

Bailey B.A., Hoekstra E.J., 2010. Sources and Occurrence of Bisphenol A Relevant for Exposure of Consumers. *FAO/WHO Expert Meeting on Bisphenol A (BPA),* Ottawa, Canada.

Brede C., Fieldal P., Skjevrak I., Herikstad H., 2003. Increased migration levels of bisphenol A from polycarbonate baby bottles after dishwashing, boiling and brushing. *Food Additives and Contaminants*, 20 (7): 684-689.

Cabado A. G., Aldea S., Porro C., Ojea G., Lago J., Sobrado C., Vieites J.M., 2008. Migration of BADGE (bisphenol A diglycidyl-ether) and BFDGE (bisphenol F diglycidyl-ether) in canned seafood. *Food and Chemical Toxicology*, 46: 1674–1680.

Cao X.L., 2010. Chemistry and Analytical Methods for Determination of Bisphenol A in Food and Biological Samples. *FAO/WHO Expert Meeting on Bisphenol A (BPA),* Ottawa, Canada.

Çakmakçı, S. 1994. Gıda Katkı Maddesi Olarak Fosfatlar. *Gıda*, 19 (1): 63-71.

Danzl E., Sei, K., Soda S., Ike M., Fujita M., 2009. Biodegradation of Bisphenol A, Bisphenol F and Bisphenol S in Seawater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6: 1472-1484

Dow Chemical, (September 25, 2012). *BPA-Product Safety Assesment.* Retrieved October 28, 2014, from www.dow.com/productsafety/finder/.

Durusoy R., Karababa A. O., 2011. Plastik gıda ambalajları ve sağlık. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 10 (1): 87-96.

EC, 2002. Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (2002/657/EC)

EC, 2004. Commision Directive 2004/19/EC of 1 March 2004 amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of the European Union L71, Official Journal of European Communities,* 8-21.

EC, 2005. Commission Regulation (EC) No. 1895/2005 of 18 November 2005 on the restriction of use of certain epoxy derivatives in materials and articles intended to come into contact with food. *Official Journal of the European Union L302, Official Journal of European Communities,* 28–32.

EFSA, 2004. 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 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane bis(2,3-epoxypropyl)ether (Bisphenol A diglycidyl ether, BADGE). *The European Food Safety Authority (EFSA) Journal*, 86: 1-40.

EFSA, 2006. Opinion of the Scientific Panel onFood Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission related to 2,2-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE (Bisphenol A). *The European Food Safety Authority (EFSA) Journal*, 428: 1-75.

Ehlert K. A., Beumer C. W., Groot M.C.E., 2008. Migration of bisphenol A into water from polycarbonate baby bottles during microwave heating. *Food Additives and Contaminant*, 25 (7): 904-910.

Eurachem, (1998). *The fitness for purpose of analytical methods, A laboratory guide to method validation and related topics. Eurachem Guide. First English Edition 1.0.* Retrieved March 03, 2014, from https://www.eurachem.org/images/stories/Guides /pdf/MV_guide_1998_EN.pdf

Environment Canada & Health Canada, (October, 2008). *Screening Assesment for The Challenge Phenol, 4,42-(1-methylethylidene)bis-(Bisphenol A) Chemical Abstracts Service Registry Number 08-05-7*, Retrieved May 15, 2012, from http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_80-05-7.cfm

Er B., Sarımehmetoğlu B., 2011. The İnvestigation of Bisphenol A Presence İn Canned Tuna Fish using High-Performance Liquid Chromatography Method. *Journalof Animal and Veterinary Advances,* 10 (21): 2859-2862.

Erkan N., Helle N., Özden Ö., 2005. Determination of Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE) in canned fish in oil from the Turkish market. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau,* 101(7): 301-305.

Eskandari S., Siami S., Shahrestani M., Oromiehie A., 2014. Specific migration of Bisphenol-A Diglycidyl Ether (BADGE) and its derivatives in four different temperatures in epoxy lacquer. *Journal of Paramedical Sciences,* 5 (2): 2008-4978.

Gallart-Ayala H., Moyano E., Galceran M.T., 2011. Fast liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of bisphenol A-diglycidyl ether, bisphenol F-diglycidyl ether and their derivatives in canned food and beverages. *Journal Of Chromatography A.,* 1218: 1613-1610.

Hadjmohammadi M. R., Saeidi İ., 2010. Determination of bisphenol A in Iranian packaged milk by solid-phase extraction and HPLC. *Monatsh Chem.,* 141: 501–506.

Hammarling L., Gustavsson H., Svensson K., Oskarsson A., 2000. Migration of bisphenol-A diglycidyl ether(BADGE) and its reaction products in canned foods. *Food Additives and Contaminants.* 17 (11): 937- 943.

Health Canada, (March, 2009). *Survey of Bisphenol A in Canned Drink Products.* Retrieved June 24, 2013, from http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/alt_formats/hpfb-dgpsa/pdf/securit/bpa_survey-enquete-can-eng.pdf

Health Canada, (August, 2010). *Survey of Bisphenol A in Soft Drink and Beer Products from Canadian Markets.* Retrieved June 24, 2013, from http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/alt_formats/pdf/pubs/securit/bpa_survey-enquete-soft-drink-

boisson-gazeuse-eng.pdf

Hışıl, Y., 2011. *Enstrümental Gıda Analizleri* (7.Baskı). Ege Üniversitesi Basım Evi, Bornova, İzmir. 1-221.

IARC., 1989. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide. *İnternational Agency for Research on Canser (IARC) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans.* 71: 1285-1289.

Kalaycı Ş., 2005. *SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistiksel Teknikleri.* Asil Yayın Dağıtım Ltd., İstanbul. 379-396.

Kang J-H., Kondo F., Katayama Y., 2006. Human exposure to bisphenol A. *Science Direct Toxicology,* 226: 71-89

Lapviboonsuk J., Leepipatpiboon N., 2014. A simple method for the determination of bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in cannedfish. *The Royal Society of Chemistry - Anaytical Methods,* 6: 5666–5672.

Leepipatpiboon N., Sae-Khow O., Jayanta S., 2005. Simultaneous determination of bisphenol-A-diglycidyl ether, bisphenol-F-diglycidyl ether, and their derivatives in oil-in-water and aqueous-based canned foods by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal Of Chromatography A.* 1073: 331-339.

M.E.B., 2010. Milli Eğitim Bakanlığı (M.E.B.) Gıda Teknolojisi, Konserve Analizleri 1, Ankara. s 19-21.

NCBI *(National Center For Biotechnology İnformation) PubChem Compound.* (n.d.). Retrieved October 10, 2014, from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary /summary.cgi?cid=6623&loc =ec_rcs

Özdamar K., 2004. *Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi -2* (Yenilenmiş 5. Baskı). Kaan Kitabevi, İstanbul. 479-485.

Petersen H., Schaefer A., Buckow C.A., Simat T.J., Steinhart H., 2003. Determination of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in food: identification and quantification by internal Standard. *Eur Food Res Technol.,* 216: 355-364.

Poustka J., Dunovs ká L., Hajšlová J., Holadová K., Poustková I., 2007. Determination and Occurrence of Bisphenol A, Bisphenol A Diglycidyl Ether, and Bisphenol F Diglycidyl Ether, Including Their Derivatives, in Canned Foodstuffs from the Czech Retail Market. *Czech J. Food Sci.,* 25 (4): 221–229.

Poustkova I., Dobias J., Steiner I., Poustka j., Voldrich M., 2004. Stability of bisphenol A

iglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether in water-based food simulants. *Eur Food Res Technol.,* 219: p 534–539.

Reuss R., Leblanc J.C., 2010. Bisphenol A Exposure Assessment. *FAO/WHO Expert Meeting on Bisphenol A (BPA),* Ottawa, Canada.

Rykowska I., Wasiak W., 2006. Properties, Threats, and Methods of Analysis of Bisphenol and Its Derivates. *Acta Chromatographica*, 16.

Staples C. A., Dorn P. B., Klecka G. M., O'Block S. T., Harris L. R., 1998. A Review Of The Environmental Fate, Effects, And Exposures Of Bisphenol A. *Chemosphere,* 36 (10): 2149-2173.

Sun C., Leong L. P., Barlow P.J., Chan S. H., Bloodworth B. C., 2006. Single laboratory validation of a method for the determination of Bisphenol A, Bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in canned foods by reversed-phase liquid chromatography. *C. J. Chromatography A.,* 1129: 145–148.

Sungur Ş., Köroğlu M., Özkan A., 2014. Determination of bisphenol A migration from canned food and beverages. *Food Chemistry*, 142: 87-91.

Theobald A., Simoneau C., Hannaert P., Roncari P., Roncari A., Rudolph T. V., Anklam E., 2000. Occurrence of bisphenol-F-diglycidyl ether (BFDGE) in fish canned in oil. *Food Additives and Contaminants,* 17 (10): 881-887.

Thompson N., Wood R., 1995. Harmonized Guidelines For İnternal Quality Control In Analytical Chemistry Laboratories. *Pure Applied Chemistry,* 67 (4): 649-666.

Thompson N., Ellison S.L.R., Fajgelj A., Willetts P., Wood R., 1999. Harmonized Guidelines For The Use Of Recovery İnformation İn Analytical Measurement. *Pure Applied Chemistry,* 71 (2): 337-348.

Thompson N., Ellison S.L.R., Wood R., 2002. Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods Of Analysis. *Pure Applied Chemistry*, 74 (5): 835-855.

Thomson B.M., Grounds P.R., 2005. Bisphenol A in canned foods in New Zealand: An exposure assessment. *Food Additives and Contaminants*, 22(1): 65–72.

TSE, 1970. Yemeklik Bitkisel Yağlar Muayene Metotları. Türk Standartları Enstitüsü. Standart No: TS 894.

TSE, 1974. Et ve Et Mamulleri Toplam Yağ Miktarı Tayini. Türk Standartları Enstitüsü.

Standart No: TS 1744.

TSE, 1996. Meyve Sebze Suları–pH Tayini. Türk Standartları Enstitüsü. Standart No: TS EN 1132.

TSE, 1999. Et ve Et ürünleri - Klorür Muhtevası Tayini. Türk Standartları Esntitüsü. Standart No: TS 1747-1 ISO 1841-1.

TSE, 2002. Meyve ve Sebze Ürünleri. Türk Standartları Enstitüsü. Standart No: TS 1125-ISO 750.

TSE, 2003. Sofralık Zeytin. Türk Standartları Standartları Enstitüsü. Standart No: TS 774.

TSE, 2007. Bitkisel Sıvı Yağlı Barbunya Pilaki. Türk Standartları Enstitüsü. Standart No: TS 2664.

TSE, 2012. Et ve Et Ürünleri – pH Ölçülmesi – Referans Yöntem. Türk Standartları Enstitüsü. Standart No: TS 3136-ISO 2917.

Uematsu Y., Hirata K., Suzuki K., Iida K., Saito K., 2001. Chlorohydrins of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and of bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE) in canned foods and ready-to-drink coffees from the Japanese market. *Food Additives and Contaminants*, 18 (2): 177-185.

Wickelmaier F., (May 4, 2003). *An Introduction to MDS*. Retrieved June 01, 2015, from http://perception.inrialpes.fr/~Arnaud/indexation/mds03.pdf

Health Canada, (March, 2009). *Survey of Bisphenol A in Canned Drink Products.* Retrieved June 24, 2013, from http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/alt_formats/hpfb-dgpsa/pdf/securit/bpa_survey-enquete-can-eng.pdf

Yılmaz A., (2013). *Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu ve Verifikasyonu. Türklab Rehber 01 (Rev 02).* 07 Aralık 2014, http://turklab.org/yayinlar.

Yonekubo J., Hayakawa K., Sajiki J., 2008. Concentrations of Bisphenol A, Bisphenol A Diglycidil Ether and Their Derivates in Canned Foods in Japanese Markets. *Journal Of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 2041-2047.

Yoshida T., Horie M., Hoshino Y., Nakazawa H., 2001. Determination of bisphenol A in canned vegetables and fruit by high performance liquid chromatography. *Food Additives and Contamimants*, 18 (1): 69-75.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Orhan TURAN

Doğrum Yeri: Tercan / ERZİNCAN

Doğrum Tarihi: 27.02.1981

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Atatürk Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER

a) Yayınlar-SCI-Diğer

b) Bildiriler-Uluslararası-Ulusal

c) Katıldığı projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

Bursa - Uludağ Maden Suları, 2004

Erzurum - Hınıs İlçe Tarım Müdürlüğü, 2004-2007

Aydın - Köşk İlçe Tarım Müdürlüğü, 2007-2009

Çanakkale Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, 2009-Devam Ediyor

İLETİŞİM

E-posta Adresi: lorhanturanl@hotmail.com