

## Investigation of Heavy Metal Residues in Heat-Treated Drinking Milk Offered for Sale in the Market

Zeynep Azat CIDIROĞLU<sup>1</sup>, Ali AYDIN<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Veteriner Fakültesi, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı, 34320 Avcılar, İstanbul, Turkey*

### ABSTRACT

Milk that is necessary at every period of human life, is a good source for macro and micro food elements besides C vitamin and iron. However, most of milk and milk products may contaminate to heavy metal instruments and equipment that is used in production during lactation period. The aim of this study was to detect of presence of lead, cadmium, mercury, arsenic in heat treated drinking offered for sale in the market. A total 100 UHT (n= 90) and pasteurized milk (n= 10) samples was taken from different markets in İstanbul, in 2011. Milk samples had been burnt with the method of Mars 5 microwave closed system wet burning in the laboratory. Then the presence of lead, cadmium, mercury and arsenic was analysed by ICP-OES apparatus. According to the results, 34 samples and 36 samples of the 100 heat treated milk were not detected in lead and cadmium, respectively. However, mercury and arsenic heavy metals were not found in any of the samples. Drinking milk samples contain lead above the maximum residue limit and presence cadmium was considered important for public health.

**Keywords:** Heat-treated milk, heavy metals, residue, ICP-OES

\*\*\*

### Piyasada Satışa Sunulan Isı İşlemi Görmüş İçme Sütlerinde Ağır Metal Kalıntılarının Araştırılması

### ÖZ

İnsan yaşamının her evresinde gerekli olan süt, C vitamini ve demir dışında makro ve mikro besin öğeleri için iyi bir kaynaktır. Bununla birlikte süt ve süt ürünlerinin pek çoğu laktasyon periyodu esnasında ve üretimde kullanılan alet ve ekipmanlar nedeniyle ağır metal kontaminasyonuna maruz kalabilmektedir. Bu çalışma, çoğunlukla marketlerden alarak tüketilen ısı işlemi görmüş içme sütlerinde kurşun, kadmiyum, civa, arsenik ağır metallerinin olup olmadığını araştırmak amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla 2011 yılında İstanbul ili içerisinde bulunan çeşitli marketlerden değişik markalardaki 100 adet UHT (n: 90) ve pastörize (n: 10) süt numunesi temin edilmiştir. Süt numuneleri laboratuvara getirilerek Mars-5 mikrodalga kapalı sistem yaş yakma yöntemiyle yakılmıştır. Daha sonra ICP-OES cihazı ile kurşun, kadmiyum, civa, arsenik kalıntıları yönünden analiz edilmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda 100 adet ısı işlemi görmüş süt numunelerinin 34 adedi ve 36 adedinde sırasıyla kurşun ve kadmiyum tespit edilememiştir. Bununla birlikte, numunelerin hiçbirinde civa ve arsenik saptanamamıştır. İçme sütü örneklerinin maksimum kalıntı sınırının üzerinde kurşun içermesi ve kadmiyum tespiti, halk sağlığı açısından önemli olarak değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Isı işlemi görmüş süt, ağır metaller, kalıntı, ICP-OES

*To cite this article: Cıdıröğlü Z.A. Aydın A. Investigation of Heavy Metal Residues in Heat-Treated Drinking Milk Offered for Sale in the Market.*

*Kocatepe Vet J. (2021) 14(2): 231-237*

**Submission:** 16.02.2021 **Accepted:** 19.04.2021 **Published Online:** 06.05.2021

**ORCID ID;** ZAC: 0000-0003-3259-8986 AA: 0000-0002-4931-9843

\*Corresponding author e-mail: aliaydin@istanbul.edu.tr

## GİRİŞ

Süt doğumdan itibaren insanların severek tükettiği bir gıda olup, insan metabolizmasında pek çok yararının olduğu bilinmektedir (Özel 2008). Süt, beslenme değerinin yüksekliği yanında beyine enerji sağlamakta ve sinir sistemi gelişimini desteklemektedir. İlave olarak, sütün bağırsak florasını düzenleyerek sindirimi düzenlediği de bilinmektedir. Özellikle, büyüme ve gelişme çağındaki çocukların süt ve süt ürünlerini tüketmesi ilerleyen yaşlarda ortaya çıkması muhtemel osteoporoz hastalığından korunmada büyük önem taşımaktadır (Ünal ve Besler 2008). Türkiye’de süt üretimi hedeflenen ve beklenen düzeyde olup, üretilen süt miktarının 2019 yılında 13.749.349 ton ve 2020 yılında 14.180.943 ton olduğu bildirilmektedir (Anonim 2021). Buna ilave olarak, 2019 yılında kişi başı içme sütü tüketiminin 39,7 kg olduğu bildirilmektedir (Anonim 2019).

Çiğ süt kolayca bozulan değerli bir hammadde olmakla birlikte, süt endüstrisi tarafından temel adım olarak benimsenen ısı işlemleri uygulanarak raf ömrünün uzatılması mümkündür (Stulova ve ark. 2011). İlave olarak, uygulanan ısı işlemi ile patojen ve bozulma yapan mikroorganizma sayısının azaltılması, çiğ sütte bulunan enzimlerin etkisiz hale getirilmesi ve kimyasal reaksiyonlar ile fiziksel değişiklikler en aza indirilmektedir (Aydın ve Vural 2020). Çiğ süte ısı işlemi sonucunda hem ürünün raf ömrü uzamakta, hem de uygulanan ısı işlemine bağlı olarak sütün besin değerini minimum düzeyde kaybetmesi sağlanmaktadır (Ritota ve ark. 2017). Sütün değişik süt ürünleri şeklinde tüketimi mümkün olsa da çoğunlukla içme sütü olarak kullanımı söz konusudur. Nitekim, ülkemizde içme sütünün %92’si UHT süt, geri kalanı ise pastörize süt olarak satışa sunulmaktadır (Aydın ve Vural 2020).

Toprak, su ve havada endüstrileşmenin bir sonucu olarak, konsantrasyonu artan ağır metal ve metalik bileşikler, gıda zinciri sayesinde insan ve hayvanları kontamine ederek sağlık üzerinde olumsuz etki oluşturmaktadır (Kılıç ve Bozkaya 2017). Süt ve süt mamullerinde ağır metal bulaşması; sütün elde edildiği hayvan ile hava, su veya yem kaynaklı olabileceği gibi depolama ve üretim esnasında süt ve ürünlerinin içine konulduğu makineler ve ekipmanlar, gıdaların ambalajları ile kaplarından da kaynaklanabilmektedir (Temurci ve Güner 2006; Yılmaz Aksu ve Sandıkçı Altunatmaz 2017).

Kurşun (Pb), doğada en çok bulunan ağır metal olup, kullanılmakta olan en eski metallere biri olarak bilinmektedir. Pb havaya bileşik veya yalın halde karıştığı için ve her durumda toksik ve çevre kirliliğine neden olan en önemli ağır metal olarak rapor edilmektedir (Kahvecioğlu ve ark. 2004). Diğer bir ağır metal olan Kadmiyum (Cd) ağır metaller içinde, suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Doğada hızlı yayılıp yeraltı suları ve toprağa bulaşmak suretiyle, bitkilerle gıda zincirine dâhil olmaktadır (Yılmaz Aksu ve Sandıkçı Altunatmaz 2017). Doğaya

çeşitli kaynaklardan salınan civa (Hg) atmosfer, su ve topraktaki dönüşümler ve özellikle sularındaki mikro ve makroorganizmaların etkisiyle en tehlikeli formu olan metil civaya dönüşmektedir. Civalı bileşikler açısından en riskli gıda grubu arasında, balık ve su ürünleri ilk sıralarda yer almaktadır (Yılmaz Aksu ve Sandıkçı Altunatmaz 2017). Arsenik (As), yeryüzünde her zaman bulunabilen, küresel sağlık riski faktörü olarak düşünülen bir metalloiddir. As doğada organik ve inorganik formlarda bulunmaktadır (İlhak 2015). Gıda maddeleri içerisinde organik arseniğe öncelikle balık, istiridye, karides, midye gibi deniz ürünlerinin tüketimi ile maruz kalınırken; inorganik arsenik ile ise gıda, su, hava ve mesleki olarak temas edilmektedir. Gıda maddeleri içerisinde, süt ve süt ürünleri genelde düşük düzeyde ağır metal içermekte ise de, söz konusu ağır metal ihtiva eden süt ve süt ürünlerinin sürekli tüketimi sonucu vücutta akümülyasyona bağlı zararlı etkiler meydana gelmektedir (Sancak ve ark. 2019).

Günümüzde gıdalarda ağır metal kalıntılarının tespiti için birçok metot kullanılmakla birlikte genellikle, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) ya da Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectrometry (ICP-OES) yöntemlerinin kullanımı tercih edilmektedir (Cıdıroğlu ve Aydın 2020).

Bu çalışmada, ısı işlemi görmüş içme sütlerinde (Pastörize Süt, UHT Yağlı Süt, UHT Yarım Yağlı Süt, UHT Aromalı Süt, UHT Yağsız Süt) Pb, Cd, As ve Hg varlığının ICP-OES yöntemi kullanılarak tespiti amaçlanmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Süt Örneklerinin Temini

Araştırma kapsamında 2011 yılında İstanbul ili içerisinde bulunan çeşitli marketlerden toplam 100 adet süt örneği temin edilmiştir. Kullanılan süt örnekleri pastörize (n: 10), UHT yağlı (n: 25), UHT yarım yağlı (n: 20), UHT yağsız (n: 20) ve UHT aromalı (n: 25) olmak üzere rastgele biçimde karışık satın alınarak en kısa sürede analiz laboratuvarına ulaştırılmıştır.

### Süt Örneklerinin Analize Hazırlanması

Süt numunelerinin temini sonrası, laboratuvarında ambalajlarının açılması sonrası teflon tüplere konulmuş ve 0,0001 g hassasiyetteki terazide 0,3-1 g arasında tartılmıştır. Tüplerin içerisine, çeker ocak içerisinde 10 ml nitrik asit (MERCK 100456, Almanya), tüplerin üst kısmına gelmeyecek şekilde, dikkatlice ilave edilmiş ve yaklaşık 10 dakika nitrik asidin numuneyi eritip buhar çıkışının sağlanması beklenmiştir. Reaksiyon gerçekleşikten sonra teflon tüpler kapatılıp, kapağın uç kısmındaki membranlar kontrol edilmiştir. Yakma cihazı içerisine ilk olarak kontrol kabı konulup, basınç ve sıcaklık sensörleri takılmış ve sensörlerin konumları kontrol edilmiştir.

Daha sonra teflon tüpler Mars 5 mikrodalga yaş yakma sistemine (MARS 240-50, CEM Corp., ABD) yerleştirilmiş ve uygun metot seçilerek yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yakma işlemi sonrası, teflon tüplerde bulunan numuneler % 1'lik nitrik asit ile yıkanarak falkon tüpüne aktarılmak suretiyle gerekli hacme tamamlanarak cihazda analize hazır hale getirilmiştir (Anonim 1998).

### **Süt Örneklerinin Analizi**

Hazırlanan numunelerin Pb, Cd, Hg ve As varlığını tespit etmek için ICP-OES (VARIAN 710-ES, USA) cihazı kullanılmıştır. Örneklerin analizi sonrası, otomatik olarak yapılan okuma işlemi sonuçları (mg/kg olarak), cihazın bağlı olduğu içerisinde spesifik bir program bulunan bilgisayara kaydedilmiştir (Çelik 2017).

Pb tespiti için kullanılacak standartlar % 1'lik nitrik asit ile hazırlanmıştır. Standartlar 2,5 mg/kg, 5 mg/kg, 10 mg/kg ile 25 mg/kg'lık hacimler şeklinde ayarlanmıştır. ICP-OES cihazında argon gazı yardımıyla uygulanacak metot, bilgisayar ortamında oluşturulmuştur. Plasma yakımını takiben kalibrasyon eğrisi çizdirilerek numunelerin okuması gerçekleştirilmiştir (Anonim 2018).

Cd tespiti için, Pb analizine benzer şekilde %1'lik nitrik asitle standartlar hazırlanarak metot oluşturulmuş ve kalibrasyon eğrisi çizdirilerek numunelerin okuması gerçekleştirilmiştir (Anonim 2018).

Hg için, Pb ve Cd elementlerinden ayrı olarak hidrür sistemi devreye sokularak standartlar (2,5 mg/kg, 5mg/kg, 10 mg/kg ile 25 mg/kg) hazırlanmıştır. Söz konusu sistemde numune indirgeyici olarak redüktant ve asit kullanılmıştır. Çözeltiler 5M HCl (MERCK 1.00317, Almanya) ve belirlenen konsantrasyonlardaki redüktant kullanılarak hazırlandıktan sonra, cihaza konularak ikinci gaz vanasının açılması suretiyle kalibrasyon eğrisi çizdirilmiş ve numunelerin okuması gerçekleştirilmiştir.

As ağır metali analizleri de civa da olduğu gibi hidrür sistemle birlikte cihaz kullanım kılavuzu doğrultusunda gerçekleştirilmiştir (Anonim 2004).

### **İstatistik Analizler**

Verilerin analizi için ortalama, standart sapma, minimum ve maksimum değerler ile frekans ve tanımlayıcı istatistikler kullanılmıştır. Ayrıca farklı süt çeşitlerinin Pb ve Cd içerikleri bakımından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olup olmadığını belirlemek için non-parametrik bir test olan Kruskal-Wallis testinden yararlanılmıştır. Süt çeşitleri arasındaki anlamlı ilişkiyi belirlemek için, diğer bir non-parametrik test olan Mann-Whitney testi de kullanılmıştır. Söz konusu testler, Windows için SPSS sürüm 22.0'da gerçekleştirilmiş olup, bu testler için,  $P < 0.05$  istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.

Ağır metallerin çeşitli yollar ile gıda zincirine bulaşan en zararlı toksik kimyasallar olması, gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından ağır metalleri önemli bir bulaşan haline getirmektedir (Yılmaz Aksu ve Sandıkçı Altunatmaz 2017). Özellikle sanayinin yoğun olduğu bölgelerde atmosfere karışan ağır metaller, yağmur ve kar yardımıyla su kaynağı, toprak, bitki ve gıda zinciri yoluyla hayvan ve insanlara ulaşmaktadır (İlhak 2015). Çevresel kirlenme sonucu ağır metaller ile kontamine olmuş gıdaların tüketilmesiyle birçok toksik etki meydana gelmektedir. Bu bakımdan, süt ve süt ürünlerinin güvenliği, toksik bileşenlerin artan konsantrasyonları ve çevresel kirleticilerin özellikle de ağır metal mevcudiyetinde giderek azalmaktadır (Sancak ve ark. 2019). Özellikle ağır metal içeren suları tüketen ya da ağır metal ile kontamine bitkilerle beslenen hayvanların dokuları ve sütleri aracılığıyla ağır metaller gıda zincirine dahil olarak insanlara bulaşmaktadır (Bayrakal ve Aydın 2019). Çevresel kontaminasyonlar sonucu sütte bulunan ağır metaller olarak Pb, Cd, Hg ve As ilk sıralarda yer almakta ve sütlerin tüketilmesiyle birçok toksik etki meydana gelmektedir (Bayrakal ve Aydın 2019; İlhak 2015; Kılıç Altun ve ark. 2019). Diğer taraftan, ağır metal kalıntıları süte, sağılan hayvanın yem ve suyundan bulaşması yanında, havadan doğrudan geçebileceği gibi sütün taşındığı veya depolandığı kaplardan da dolaylı olarak bulaşabilmektedir (İstanbuluoğlu ve ark. 2013). İlave olarak, süt ve peynir gibi asidik nitelikli gıdaların üretiminde kullanılan kapların bileşimindeki metallerin çözünerek ürüne geçme riskinin diğer besinlere göre daha kolay olduğu bildirilmektedir (Temurci Usta ve Güner 2006).

Türkiye'deki sütlerde ağır metal kontaminasyonunun tespiti, halk sağlığı açısından büyük önem taşımakta olup konu ile ilgili bilimsel birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bir kısmı incelendiğinde; Bursa ilinde (Simsek ve ark. 2000), Çanakkale ilinde (Bıgucu ve ark. 2016), Ankara ilinde (İstanbuluoğlu ve ark. 2013; Temurci Usta ve Güner 2006), Afyon ilinde (Kan ve Küçük Kurt 2018), Konya ilinde (Ayar ve ark. 2007), Samsun ilinde (Temiz ve Soylu 2000), İzmir ilinde (Gövercin 2010), Denizli ilinde (Kılıç ve Bozkaya 2017) ve Aydın ilinde (İnci ve ark. 2017) araştırmacılar, süt ve ürünlerinde çeşitli düzeylerde Pb, Cd, As, Hg, Al, Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, ve Se gibi metallerin varlığı bildirilmiştir.

Süt ve süt ürünlerinin üretim aşamalarında uygulanan teknolojik işlemler, Pb ve Cd gibi bazı ağır metallerin konsantrasyonunda önemli artışa neden olabilmektedir (Sancak ve ark. 2019). Çalışmada; incelenen süt örneklerinin 66 (%66) adedinde Pb tespit edilmiş olup; 59 adet süt örneğinde maksimum kalıntı limit değerinin (0,02 mg/kg) üzerinde, 7 örnekte ise tespit limiti ile maksimum kalıntı limiti arasında ( $>0-0,02$  mg/kg) Pb belirlenmiştir. En yüksek Pb düzeyi 1,51 mg/kg olup aromalı sütte saptanmıştır (Tablo 1).

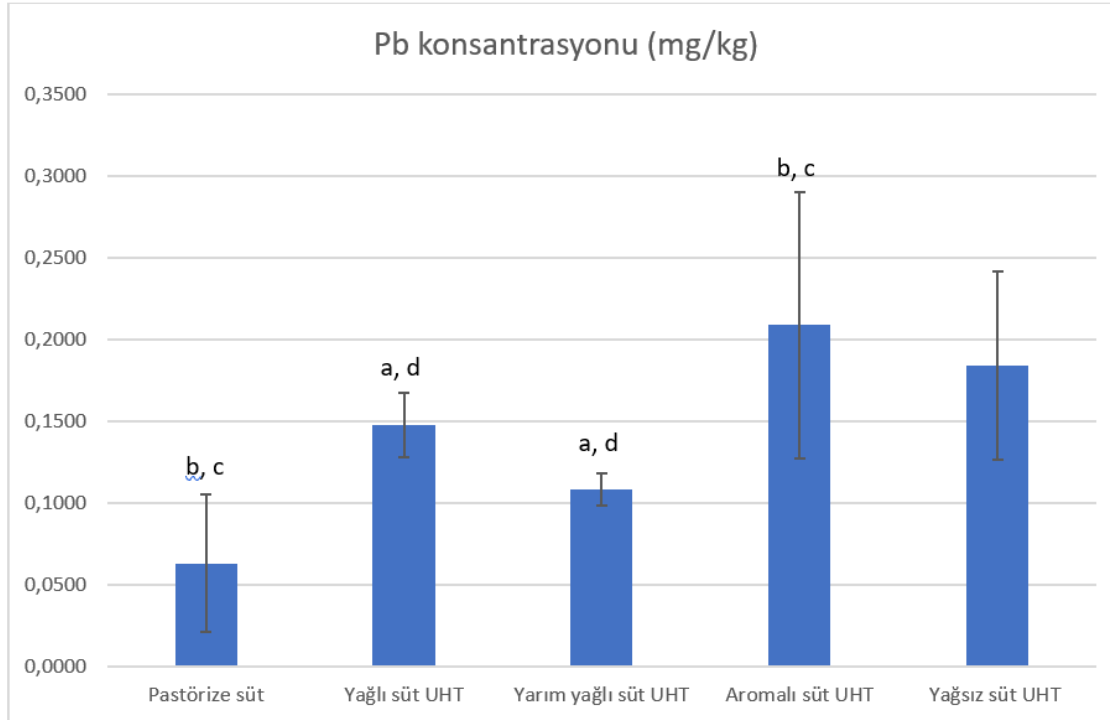
**Table 1.** Lead levels in the milk samples

**Tablo 1.** Süt numunelerindeki kurşun düzeyleri

Örnek Sayısı (n: 100)	Isı işlemleri görmüş süt numunelerinde Pb düzeyleri (%)					Toplam
	Pastörize Süt (n:10) (%)	Yağlı UHT Süt (n:25) (%)	Yarım Yağlı UHT Süt (n: 20) (%)	Yağsız UHT Süt (n:20) (%)	Aromalı UHT Süt (n:25) (%)	
<b>Tespit edilemedi</b>	8 adet (%80)	3 adet (%12)	1 adet (%5)	11 adet (%65)	18 adet (%72)	<b>34 adet (%34)</b>
<b>&gt;0 – 0,02* µg/kg</b>	0 adet (%0)	4 adet (%16)	3 adet (%15)	0 adet (%0)	0 adet (%0)	<b>7 adet (%7)</b>
<b>&gt; 0.02 – 0,32 µg/kg</b>	2 adet (%20)	18 adet (%72)	16 adet (%80)	9 adet (%35)	7 adet (%28)	<b>59 adet (%59)</b>
<b>Total x-Sx*</b>	<b>0.0630</b> <b>±0.0420</b>	<b>0.1477</b> <b>±0.0197</b>	<b>0.1082</b> <b>±0.0101</b>	<b>0.1838</b> <b>±0.0515</b>	<b>0.2088±0.0815</b>	<b>100</b> <b>(%100)</b>

\*AB ve Türk Gıda Kodeksi' (2008)ne göre kurşun Maksimum Kalıntı Limiti

\*Lead Maximum Residue Limit according to the EU and Turkish food Codex Regulations



**Şekil 1.** Isı işlemleri görmüş sütler arasındaki Pb konsantrasyonlarının karşılaştırılması ( $P < 0.05$ ). (a) Pastörize Süt, (b) UHT Yağlı Süt, (c) UHT Yarım Yağlı Süt, (d) UHT Aromalı Süt, (e) UHT Yağsız Süt. Pb konsantrasyonu sonuçları ortalama değerler alınarak bağımsız üç ölçümün  $\pm$  standart sapmaları ile birlikte kaydedilmiştir. Farklı harflere sahip ortalama değerler önemli ölçüde farklılık göstermektedir ( $P < 0.05$ ).

**Figure 1.** Comparison of Pb concentrations between heat treated milk ( $P < 0.05$ ). (a) Pasteurized Milk, (b) UHT Whole Milk, (c) UHT Semi-Skimmed Milk, (d) UHT Flavored milk (e) UHT Skim Milk. The results of the Pb concentrations were recorded together with the  $\pm$  standard deviations of three independent measurements, taking the mean values. Average values with different letters differ significantly ( $P < 0.05$ ).

Buna göre yapılan Normallik testinde farklı süt tiplerinde Pb miktarının normal dağılım göstermediği tespit edilmiştir. Bu nedenle, veriler için en uygun test olan Kruskal-Wallis Test uygulanmıştır. Kruskal-Wallis testine göre 5 farklı süt çeşidinin Pb içerikleri karşılaştırılmış ve Pb içeriklerine göre 5 farklı süt çeşidi için istatistiksel olarak anlamlı düzeyde farklı oldukları saptanmıştır ( $P<0.05$ ) (Şekil 1). Diğer taraftan, istatistiksel açıdan Pb değerinin hangi süt çeşitleri arasında anlamlı farklılıkta olduğunu tespit etmek amacıyla ikili gruplar halinde Mann-Whitney Testi uygulanmıştır. Uygulanan Mann-Whitney Testi sonucunda, Pastörize Süt ile UHT Yağlı Süt ve Pastörize Süt ile UHT Yarım Yağlı Süt arasındaki Pb düzeyi farklılığının istatistiksel açıdan anlamlı olduğu saptanmıştır ( $P<0.05$ ). Benzer şekilde, UHT Yağlı Süt ile UHT Aromalı Süt Pb değerleri arasında ve UHT Yarım Yağlı Süt ile UHT Aromalı Süt Pb değerleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir farklılığın bulunduğu tespit edilmiştir ( $P<0.05$ ). Buna karşın, yağsız süt ile diğer süt çeşitleri arasında Pb düzeyleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir farklılık bulunmamıştır ( $P>0.05$ ).

Türkiye’de yapılan çalışmalarda, Temiz ve Soylu (2012) Samsun’daki çiğ sütlerde Pb düzeyini 4 mg/kg, Ayar ve ark. (2009) Konya’daki süt ve süt ürünlerinde 103 mg/kg olarak çalışmada bulunan değerden yüksek (en yüksek 1,51 mg/kg) olarak tespit etmişlerdir. Buna karşın Kan ve Küçükkurt (2018) Afyon’daki kaymakaltı sütle Pb düzeyini 0,001 mg/kg, Kılıç ve Bozkaya (2017) Denizli’nin ilçelerinden tenin ettiği çiğ sütlerde Pb konsantrasyonunu 0,145 mg/kg ile 0,574 mg/kg düzeylerinde saptamış olup, bu değerler İstanbul orijinli sütlerden elde edilen değerlerden daha düşük düzeydedir. Buna göre, elde edilen yüksek miktardaki Pb düzeylerinin hayvanların beslediği alanların sanayi kuruluşları ve otoyollara olan mesafe

ile ilişkili olabileceği öngörülmektedir. Nitekim, otoyolların kenarlarında beslenen hayvanların kurşun elementine maruz kaldığı ve bu hayvanların sütlerinde Pb düzeylerinin nispeten yüksek olabileceği bildirilmektedir (Chary ve ark. 2008). Pb ve Cd çevrede yaygın biçimde bulunmakta olup, genel olarak insan ve hayvanlar için en toksik elementler olarak kabul edilmektedir (Bigucu ve ark., 2016).

Bu çalışmada Cd incelenen süt örneklerinin 64 adedinde (%64) tespit edilmiştir. Cd için süt ve süt ürünleri için limit değeri bulunmamakta olup, 36 adet ısı işlemleri görmüş süt numunesinde Cd tespit edilememiştir. En yüksek Cd düzeyi 0,69 mg/kg olup yağlı UHT sütle saptanmıştır (Tablo 2).

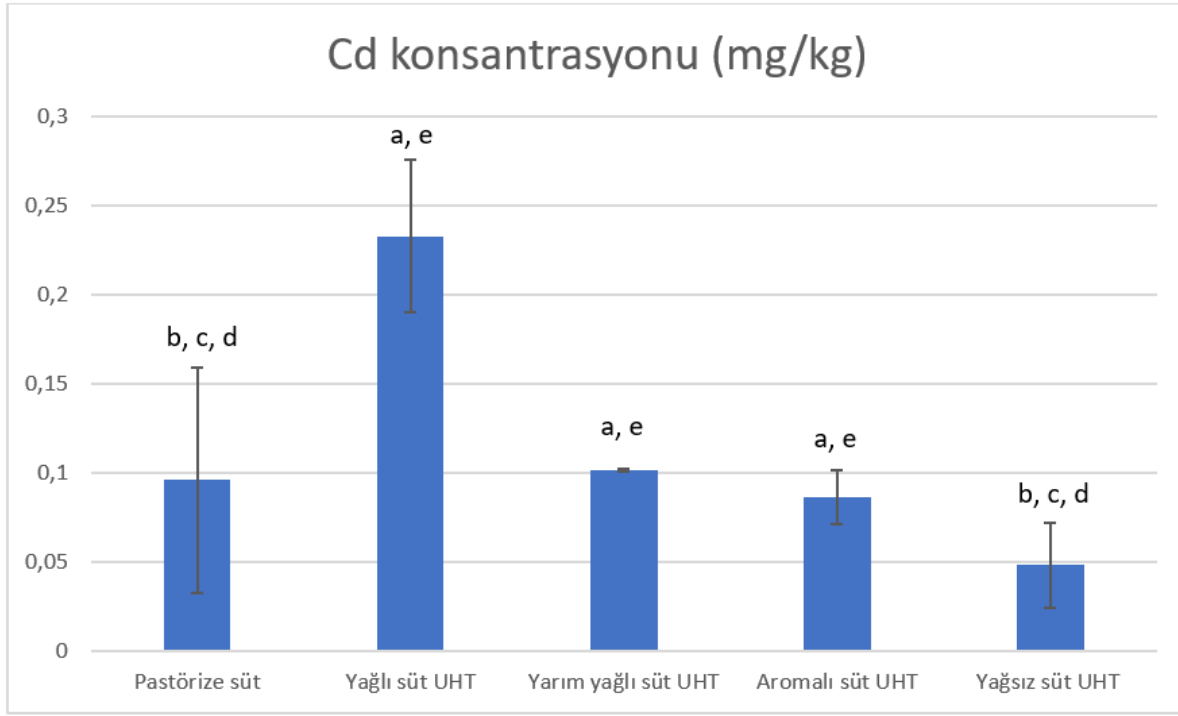
Buna göre, Normallik testinde farklı süt tiplerinde Cd miktarının normal dağılım göstermediği tespit edilmiştir. Bu nedenle, verileri için en uygun test olan Kruskal-Wallis Test uygulanmıştır. Kruskal-Wallis testine göre 5 farklı süt çeşidinin Cd içerikleri karşılaştırılmış ve Cd içeriklerine göre 5 farklı süt çeşidi için istatistiksel olarak anlamlı düzeyde farklı oldukları saptanmıştır ( $P<0.05$ ) (Şekil 2).

İstatistiksel olarak Cd değerinin hangi süt çeşitleri arasında anlamlı farklılıkta olduğunu tespit etmek amacıyla ikili gruplar halinde Mann-Whitney Testi gerçekleştirilmiştir. Mann-Whitney Testi doğrultusunda, Pastörize Süt ile UHT Yağlı Süt Cd değerleri, Pastörize Süt ile UHT Yarım Yağlı Süt Cd değerleri ve Pastörize Süt ile UHT Aromalı Süt Cd değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık bulunduğu saptanmıştır ( $P<0.05$ ). Benzer şekilde, UHT Yağlı Süt ve UHT Yağsız Süt Cd düzeyleri arasında, UHT Yarım Yağlı Süt ile UHT Yağsız Süt Cd değerleri arasında ve UHT Aromalı süt ile UHT Yağsız süt arasında Cd düzeyleri istatistiksel açıdan anlamlı bir farklılık tespit edilmiştir ( $P<0.05$ ).

**Table 2.** Cadmiyum levels in the milk samples

**Tablo 2.** Süt numunelerindeki kadmiyum düzeyleri

Örnek Sayısı (n: 100)	Isı işlemleri görmüş süt numunelerinde Cd düzeyleri (%)					Toplam
	Pastörize süt (n:10) (%)	Yağlı UHT Süt (n:25) (%)	Yarım Yağlı UHT Süt (n: 20) (%)	Yağsız UHT Süt (n:20) (%)	Aromalı UHT Süt (n:25) (%)	
<b>Tespit edilemedi</b>	10 adet (%100)	12 adet (% 48)	0 adet (% 0)	8 adet (% 40)	6 adet (% 24)	<b>36 (%36)</b>
<b>&gt;0 – 0,69 mg/kg</b>	0 adet (% 0)	13 adet (% 52)	20 adet (% 100)	12 adet (% 60)	19 adet (% 76)	<b>64 (% 64)</b>
<b>Total x-Sx</b>	<b>0</b>	<b>0.0483±0.1397</b>	<b>0.1011 ±0.0475</b>	<b>0.0166 ±0.0241</b>	<b>0.0599±0.0153</b>	



**Şekil 2.** Isı işlemi görmüş sütler arasındaki Cd konsantrasyonlarının karşılaştırılması ( $P < 0,05$ ). (a) Pastörize Süt, (b) UHT Yağlı Süt, (c) UHT Yarım Yağlı Süt, (d) UHT Aromalı Süt, (e) UHT Yağsız Süt. Cd konsantrasyonu sonuçları ortalama değerler alınarak bağımsız üç ölçümün  $\pm$  standart sapmaları ile birlikte kaydedilmiştir. Farklı harflere sahip ortalama değerler önemli ölçüde farklılık göstermektedir ( $P < 0,05$ ).

**Figure 2.** Comparison of Cd concentrations between heat treated milk ( $P < 0,05$ ). (a) Pasteurized Milk, (b) UHT Whole Milk, (c) UHT Semi-Skimmed Milk, (d) UHT Flavored Milk (e) UHT Skim Milk. The results of the Cd concentrations were recorded together with the  $\pm$  standard deviations of three independent measurements, taking the mean values. Average values with different letters differ significantly ( $P < 0,05$ ).

Türkiye’de yapılan çalışmalarda, Çanakkale’den temin edilen süt ve su örneklerinde Cd düzeyi ortalama  $0,124 \pm 0,11$  mg/L (Bigucu ve ark. 2016), Ankara’dan temin edilen sütlerde Cd düzeyi 114 mg/kg (Temurci Usta ve Güner 2006), İzmir’den alınan sütlerde  $0,07 \pm 0,006$  mg/kg olarak, İstanbul kapsamlı bu çalışmadaki Cd düzeyinden düşük (0,142 mg/kg) sonuçlar elde edilmiştir. Benzer şekilde Kılıç ve Bozkaya (2017) tarafından Denizli’de yapılan diğer bir çalışmada da çiğ sütlerde Cd konsantrasyonu 0,486-0,567 mg/kg düzeylerinde saptanmış olup, bu çalışmada elde edilen bulgulardan daha düşüktür.

Organik Hg bileşikleri inorganik Hg bileşiklerine nazaran daha hızlı ve yüksek düzeyde (%80) emilebilmektedir. Su ürünlerinden özellikle etçil balıkların daha yüksek düzeyde Hg içerdiği bilinmektedir (İlhak 2015). Çalışma kapsamında İstanbul ilinden temin edilen 100 adet ısı işlemi görmüş süt örneğinin hiçbirinde Hg tespit edilememiştir. Bununla birlikte, Ankara’dan temin edilen açık ve kapalı sütlerde Hg düzeyi 0,7 mg/kg ile 1,3 mg/kg (İstanbulluoğlu ve ark. 2013) olarak tespit

edilirken; İstanbul kaynaklı bulgulara benzer olarak, İzmir ilinden elde edilen süt numunelerinde Hg tespit edilememiştir (Gövercin 2010). Çalışma kapsamında İstanbul orijinli ısı işlemi görmüş sütlerde Hg tespit edilememesi gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından olumlu olarak değerlendirilmektedir.

Yeryüzünde sıklıkla bulunabilen ve riskli bir ağır metal olan As, insan ve hayvanlar tarafından daha çok içme suyu yoluyla alınmaktadır. Araştırma kapsamında İstanbul ilinden temin edilen 100 adet ısı işlemi görmüş süt örneğinin hiçbirinde As tespit edilememiştir. Buna karşın, Afyon’da kaymakaltı sütlerde 0,04 mg/l (Kan ve Küçükkurt 2018), Ankara’da açık sütlerde 0,59 mg/kg (İstanbulluoğlu ve ark. 2013), Konya’da süt ve süt ürünlerinde 0,15 mg/kg (Ayar ve ark. 2009) ile İzmir’den temin edilen süt örneklerinde ise ortalama  $0,046 \pm 0,127$  mg/kg düzeyinde As tespit edilmiştir. İstanbul kaynaklı ısı işlemi görmüş sütlerde As tespit edilememesi gıda güvenliği halk sağlığı açısından olumlu olarak değerlendirilmektedir.

## SONUÇ

Süt ve süt ürünlerindeki ağır metal seviyelerinde teknolojik uygulamalar ve kullanılan metal kaplar belirleyici olmakta ve asitliği yüksek olan süt ürünlerinin de ağır metalleri bağlama özelliğinde olmasının, halk sağlığı açısından önemli risk unsuru olarak değerlendirilmesine neden olmaktadır. Bu bağlamda, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından arsenik ve kurşun başta olmak üzere birçok ağır metalin karsinojen (Grup I) veya muhtemel karsinojen (Grup 2) kategorisinde yer alması ile gıda maddelerine ağır metal kontaminasyonu sonucu; insanlarda başta nörotoksik, karsinojenik, mutajenik ve teratojenik etkiler gibi ciddi etkilerin meydana gelmesi, toplumda endişeyi önemli düzeyde artırmaktadır. Nitekim, bu çalışma kapsamında piyasada tüketim amacıyla satışa sunulan pastörize ve UHT sütlerde ağır metallerden kurşun ve kadmiyum tespit edilirken, arsenik ve cıvanın tespit edilememesi gıda hijyeni ve halk sağlığı açısından nispeten olumlu olarak değerlendirilmektedir. Sonuç olarak, halk sağlığının korunması açısından ilgili birçok meslek grubu ile gıda endüstrisinde yer alan işletmelerin konunun hassasiyetini göz önünde bulundurarak, ivedilikle birlikte çalışma ve ortak eylem planı oluşturmaları için etkin faaliyette bulunmaları, süt ve süt ürünlerinde kalıntı sorununun kontrol altına alınması açısından etkili olacağı değerlendirilmektedir.

**Açıklama:** Bu çalışma, ilk isimli yazarın yüksek lisans tezinden özetlenmiştir.

**Etik Kurul Bilgisi:** Çalışma kapsamında etik kurul onay belgesine ihtiyaç bulunmamaktadır.

**Çıkar Çatışması:** Yazarlar, çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

**Finansal Destekler:** Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No 10327).

## REFERENCES

- Anonim.** Vapor Generation Accessory VGA-77 Operation manual. VARIAN. Publication no. 8510104700 2004: 70 page.
- Anonim.** Agilent 700 Series ICP Optical Emission Spectrometers User's Guide. 2018. 42 p.
- Anonim.** NMKL. Metals. Determination by atomic absorption spectrophotometry after wet digestion in a microwave oven No:161, Nordic Committee on Food Analysis, Norway 1998. p.8.
- Anonim.** Dünyada ve Türkiye'de Süt Sektör İstatistikleri. 2019 Süt Raporu. 2019. p 77.
- Anonim.** <https://ulusalsutkonseyi.org.tr/uretimler/> Erişim tarihi: 14.01.2021.
- Ayar A, Sert D, Akın N.** The trace elements levels in milk and dairy products consumed in middle Anatolia-Turkey. Environ Monit Assess 2009; 152(1):1-12.

- Aydın A, Vural A.** İçme Sütü Teknolojisi In: Süt Hijyeni ve Teknolojisi, Ed; Ormancı FSB., 1. Baskı, Ankara Nobel Tıp Kitabevleri, Ankara, Türkiye. 2020; pp.45-66.
- Bayrakal GM, Aydın A.** Sütteki Kontaminantlar In: Süt ve Süt Ürünleri, Ed; Atasever M., 1. Baskı, Türkiye Klinikleri, Ankara, Türkiye. 2019; pp.114-119.
- Bigucu E, Kaptan B, Palabıyık I, Oksuz O.** The effect of environmental factors on heavy metal and mineral compositions of raw milk and water samples Tekirdağ Ziraat Fakültesi Derg 2018; 13(4): 61-70.
- Cıdroğlu Z, Aydın A.** Piyasada satışa sunulan ısı işlemi görmüş içme sütlerinde ağır metal kalıntılarının varlığı üzerine araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, 2020; 43 sayfa.
- Chary NS, Kamala CT, Raj DS.** Assessing risk of heavy metals from consuming food grown an sewage-irrigated soils and food chain transfer. Ecotoxicol Environ Saf 2008; 69(3); 513-524.
- Commission Regulation (EC) (2002).** Amending Regulation (EC) no. 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. OJEC. No.472, L75/18-20, 16.03.2002.
- Gövercin İ.** İzmir ilinde sütlerde bazı ağır metal (Kurşun, kadmiyum, arsenik, cıvai bakır, çinko) düzeylerinin belirlenmesi. Ege Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2010; 106 sayfa.
- İlhak Oİ.** Gıdalarda ağır metaller. Türkiye Klinikleri Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Dergisi-Özel Sayı 2015; 1(1): 18-27.
- İnci A, Aypak SÜ, Güven G.** Aydın ilinde üretilen inek sütlerinde bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. Gıda; 42(3); 229-234.
- İstanbulluoğlu H, Oğur R, Tekbaş ÖF, Bakır, B. (2013).** Heavy metal contamination in milk and dairy products. Türkiye klinikleri J Med 2013; 33(2): 410-419.
- Kan F, Küçükkurt İ.** Afyon manda kaymağı ve kaymaklatı sütlerde bazı ağır metallerin ICP-MS ile karşılaştırılması. Kocatepe Vet J 2018; 11(4): 447-453.
- Kılıç Altun S, Paksoy, N. Durmaz H.** Sütün Mineral İçeriği, In: Süt ve Süt Ürünleri, Ed; Atasever M., 1. Baskı, , Ankara, Türkiye. 2019; pp.82-85.
- Kılıç M, Bozkaya O.** Çiğ süt örneklerinde ağır metal ve metal kontaminasyonlarının belirlenmesi ve sağlık üzerine etkileri. Ankara Sağlık Hiz Derg. 2017; 16(1): 1-9.
- Özel G.** Tüketicilerin süt tercihinde etkili olan faktörlerin incelenmesine yönelik bir araştırma. Süleyman Demirel Üniversitesi İİBF Derg. 2008; 13(3): 227-240.
- Sancak YC, İşleyici Ö, Tuncay RM.** Süt ve Süt Ürünlerinde Kimyasal Kalıntı Problemi ve Sağlık Üzerine Etkileri. In: Süt ve Süt Ürünleri, Ed; Atasever M., 1. Baskı, Türkiye Klinikleri, Ankara, Türkiye. 2019; pp. 120-132.
- Simsek O, Gültekin R, Öksüz O., Kurultay S.** The effect of environmental pollution on the heavy metal content in raw milk. Nahrung 2000; 44(5): 360-363.
- Temiz H, Soylu A.** Heavy metal concentrations in raw milk collected from different regions of Samsun, Turkey. Int J Dairy Technol 2012; 65(4): 516-522.
- Temurci Usta H, Güner A.** Ankara'da tüketime sunulan süt ve beyaz peynirlerde ağır metal kontaminasyonu. Atatürk Üniv. Vet. Bil. Derg. 2006; 1(1-2): 20-28.
- Türk Gıda Kodeksi.** Gıda maddelerindeki bulaşanların maksimum limitleri hakkında tebliğ. Tebliğ no: 2008/26. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2008/05/20080517-7.htm> Erişim tarihi: 05.01.2021.
- Yılmaz Aksu F, Sandıkçı Altunatmaz S.** Gıdalarda ağır metal bulaşmalarına bağlı riskler. Türkiye Klinikleri Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Dergisi-Özel Sayı 2017; 3(3): 218-230.