

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Gıdalarda Önemi

Pelin Günc Ergönül^{1*}, Deniz Kaya²

¹Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Muradiye Kampüs,
45140, Manisa, pelingunc81@hotmail.com

²Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Muradiye Kampüs,
45140, Manisa, saruhan-deniz@hotmail.com

*İletişimden sorumlu yazar / Corresponding author

Geliş / Recieved: 23 Haziran (June) 2015

Kabul / Accepted: 28 Temmuz (July) 2015

DOI: <http://dx.doi.org/10.18466/cbujos.00333>

Özet

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar organik bileşiklerin tam yanmaması sonucu ortaya çıkan toksik, mutajenik ve kanserojenik etkiye sahip organik yapıda bileşiklerdir. Endüstriyel atıklar, tarım ilaçları, çöpler, sigara dumanı ve sanayi baca gazları gibi zararlı maddelerden çevreye yayılan kimyasallar hava, su, toprak ve gıdalara karıştıklarından dolayı insan sağlığını tehdit eden önemli çevresel kirleticilerdendir. İnsanlar kirli havayı soluyarak ya da kirlenmiş su veya gıdayı tüketerek toksik ve kanserojen maddelere maruz kalırlar. Bu derlemede PAH' ların oluşum mekanizması, gıdalarda bulunuşu ve tespit yöntemleri ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler – benzo(a)piren, gıda, HPLC-UV, PAH

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Importance in Foods

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons are toxic, mutagenic and carcinogenic organic compounds originated from incomplete combustion of organic compounds. Chemical substances originated from industrial wastes, pesticides, smoke and industrial gases are important contaminants threatening human life because they contaminate air, water, soil and foods. People are exposed to toxic and carcinogenic substances who breathe polluted air or consumed contaminated foods. In this study, formation mechanisms of PAHs, their presence in foods and methods for their analyses were reviewed.

Keywords – benzo(a)pyrene, food, HPLC-UV, PAHs

1 Giriş

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), iki ya da daha fazla aromatik halkanın birleşmesiyle meydana gelen bileşiklerdir. Hidrokarbonların yüksek sıcaklıklarda pirolizi sonucu oluşurlar. Yapısında dörtten az benzen halkası bulunduran PAH'lar hafif PAH, dört ve daha fazla benzen halkası bulunduran PAH'lar ise ağır PAH olarak adlandırılır [1-11].

Petrol, kömür, nargile dumanı ve sanayide oluşan

dumanlar PAH'ların önemli kaynaklarıdır [12-13].

Saf bileşik halinde PAH'lar renksiz, beyaz, açık sarı, yeşil renkli, katı halde ve hafif hoş bir kokuya sahiptirler. Uçuculuk özelliği, kaynaşmış halka sayısının artmasıyla azalmaktadır. Yalnızca karbon ve hidrojen meydana gelen organik bileşiklerdir. Kesin olmamakla birlikte, molekül ağırlıkları 216 g/mol'den daha düşük olan PAH'lar kanserojen özelliğe sahip değilken, daha büyük molekül ağırlığına sahip olanlar kanserojen özelliğe sahiptirler [14-17].

PAH'lar güçlü hidrofobik özelliklerinden dolayı diğer organik kirleticilere ve ağır metallere göre daha yüksek afiniteye sahiptirler. Suda çözünürlüklerinin düşük olması sebebiyle tespit edilmeleri zordur, bu nedenle uygun ve doğru analitik yöntemler geliştirilmelidir [18-24].

PAH'lar endüstriyel üretim yapılan bölgelerdeki kirliliğe havada bulunan bileşenler bitkisel ürünler üzerinde birikerek tahıl, sebze ve meyvelere bulaşabileceği gibi diğer yandan kavurma, tütsüleme ve ızgarada pişirme gibi ısıl işlemler sonucunda da gıdalarda oluşabilmektedirler [25-31].

PAH'lar çevreye geniş çapta yayılmış ve canlılar doğada bulunan PAH'lara su, toprak ve sediment olarak doğrudan maruz kalmaktadırlar. Her yıl yaklaşık 43 000 ton PAH atmosfere ve 230 000 ton ise su ortamına yayılmaktadır. Yarı uçucu organik bileşiklerden PAH'ların bilinen en önemli özelliklerinden birisi suda az çözünür olmalarıdır. Hidrofobik olan PAH'lar suda sadece dağılır ve süspansiyon olmuş partikülleri su tarafından sarılır. Bu özelliklerinden dolayı suda bulunan PAH'ların büyük bir çoğunluğu sedimentte birikim eğilimi göstermektedirler [32-39].

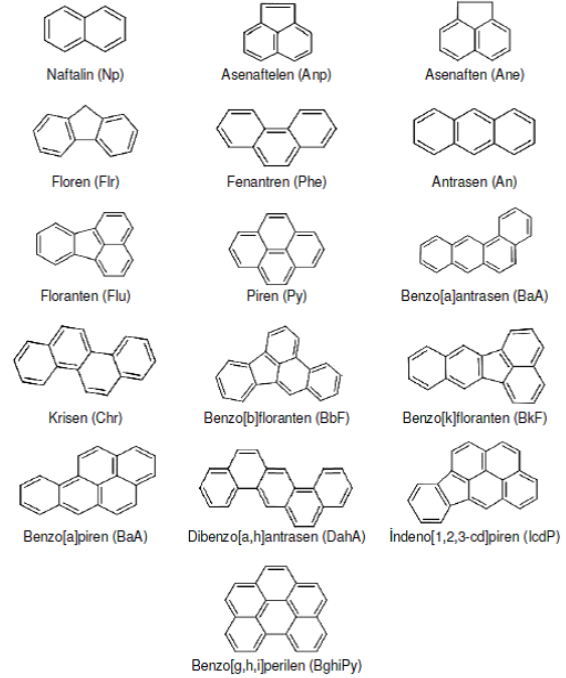
PAH'lar yağ içeren bütün vücut dokularına girebildiklerinden dolayı çoğunlukla karaciğer, yağ dokuları ve böbrekte depolanma eğilimleri vardır. PAH'ların kanserle ilişkilendirilmesi Dr. Percivall Pott'un 1775 yılında baca temizliğinde çalışan işçilerin derilerindeki istenmeyen hastalığı testis kanserine yakalandıklarının gözlenmesiyle olmuştur. Daha sonraları laboratuvar hayvanları ve insanlar üzerinde yapılan çalışmalar ile yağ, katran, is, duman gibi kimyasalların özellikle benzo[a]piren'i içeren zengin PAH kaynağı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Yüzlerce çeşit PAH arasında en çok bilineni benzo[a]piren (BaP)'dir. BaP atmosferin tanecik fazında bulunmaktadır [40-41]. PAH'ların nitro, halo ve oxo türevleri de mevcuttur. Bunlar diğer PAH'lara göre daha kanserojenik ve mutajeniktirler [42-45].

Bu derlemede önemli çevre kirleticileri arasında yer alan PAH bileşiklerinin kimyasal yapıları, oluşum mekanizmaları ile gıdalara ve insanlara bulaşma yolları üzerinde durulmuştur.

2 PAH'ların Sınıflandırılması

Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği tespit edilmiştir. Ancak kanserojen ve toksik etkisinin daha fazla olduğu düşünülen, Şekil 1'deki 6 PAH bileşiği, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) tarafından öncelikli kirleticiler arasında kabul

edilmiştir [46].



Şekil 1. Öncelikli kirleticiler olarak değerlendirilen polisiklik aromatik hidrokarbonların kimyasal yapıları [14].

Tablo 1'de öncelikli kirleticiler arasında yer alan 16 PAH bileşiğinin kanserojenik özellikleri verilmiştir. Verilere göre benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren ve dibenzo(a,h) antrasen bileşikler en yüksek kanserojenik aktiviteye sahiptirler [46].

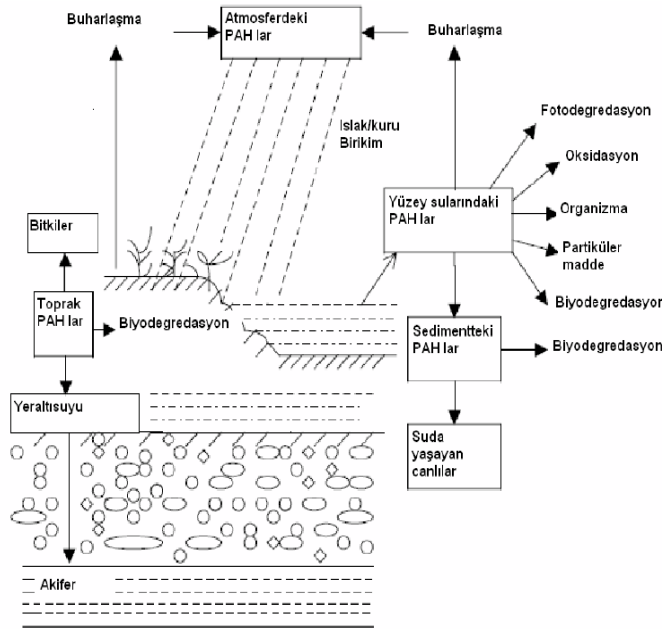
Tablo 1: PAH'ların kanserojen özellikleri [46].

Bileşik	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kanserojenik Aktivite
Naftalin	C ₁₀ H ₈	128	+
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178	-
Antrasen	C ₁₄ H ₁₀	178	+/-
Floranten	C ₁₆ H ₁₀	202	-
Piren	C ₁₆ H ₁₀	202	-
Krisen	C ₁₈ H ₁₂	228	+/-
Benzo(a)antrasen	C ₁₈ H ₁₂	228	+
Benzo(b)floranten	C ₂₀ H ₁₂	252	++
Benzo(k)floranten	C ₂₀ H ₁₂	252	+
Benzo(e)piren	C ₂₀ H ₁₂	252	+/-
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂	252	+++
Perilen	C ₂₀ H ₁₂	252	+/-
Benzo(ghi)perilen	C ₂₂ H ₁₂	276	+/-
Dibenzo(ah)antrasen	C ₂₂ H ₁₄	278	+++
İndeno(cd)piren	C ₂₂ H ₁₂	276	+
Koronen	C ₂₄ H ₁₂	300	+/-

2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Atmosferde

Döngüsü

PAH bileşikleri atmosfere salındıktan sonra atmosferdeki partiküler maddelere tutunurlar. Bu bileşiklerin atmosferde bulunma süreleri ve farklı yerlere taşınmaları partikül çapına, meteorolojik koşullara ve atmosfer fiziğine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, partikül çapı 1 µm'nin altında olan partiküle tutunan PAH bileşiğinin atmosferde ozon ve diğer oksidanlar tarafından fotodegradasyonu birkaç gün ile altı hafta arasında değişirken, daha büyük bir partiküle tutunmuş PAH bileşiğinin fotodegradasyon süresi birkaç gün sürmektedir [39].



Şekil 2. PAH'ların fotodegradasyon döngüsü [39].

Şekil 2'de görüldüğü üzere atmosfere salınan PAH bileşikleri kuru ve ıslak birikimle kara ve su yüzeyine taşınırlar. Su yüzeyine taşınan PAH'ların bir kısmı buharlaşarak tekrar atmosfere geri döner, diğer kısmı fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyona uğrar, bir kısmı canlı bünyesine alınır, bir kısmı suda askıda kalır, geri kalan kısmı ise sedimentte birikir. Sedimentte biriken PAH'ların bir kısmı biyolojik olarak bozunur, kalan kısmı da suda yaşayan canlıların bünyesine alınır. Kara yüzeyine ulaşan PAH'ların bir kısmı su yüzeyindekiler gibi buharlaşır, bir kısmı biyolojik bozunmaya uğrar, geri kalan kısmı yer altı sularına karışır. Su yüzeyinde bulunan

PAH'lar için en önemli bozunma prosesleri bakterilerce gerçekleştirilen fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyondur ve suda bulunan PAH'ların sadece %33'ü suda çözülmüş halde bulunmaktadır. Suda çözülmüş halde bulunan PAH'lar en hızlı fotooksidasyonla bozunmakta; yüksek sıcaklık, oksijen miktarı ve solar radyasyon ise bu prosesin hızını arttırmaktadır [39].

2.2 PAH'ların Gıdalarda Bulunuşu ve Türk Gıda Kodeksine Göre Limit Değerleri

PAH'lar gıdalarda iki nedenle bulunmaktadır. Bunlardan birincisi çevresel yolla (hava, toprak ve su ile) oluşmaları, diğeri ise gıdaların işlenmesi ve pişirilmesi esnasında oluşmalarıdır. Gıda işleme prosesleri (tütsüleme, kurutma) ve yüksek sıcaklıklarda pişirilme işlemleri (kızartma, ızgara, kavurma) PAH'ların oluşmasının ana nedenleridir. Gıdanın direkt alevle teması durumunda PAH miktarı daha da yükselmektedir [47,48].

PAH'lar, Tablo 2'de verildiği üzere katı-sıvı yağ, meyve-sebze, deniz ürünleri, bebek maması, hububatlar, çay, kahve, tütsülenmiş ve ızgara yapılmış gıdalar olmak üzere birçok farklı gıdada bulunabilmektedirler [15,49].

Tablo 2: PAH miktarlarına göre gıdaların sınıflandırılması [47].

Düşük	Yüksek
Domates	Bitkisel yağlar
Portakal suyu	Katı yağlar
Meyveler	Kızartmalar
Sebzeler; bezelye, fasulye, mısır	Kabuklu deniz ürünleri
Pirinç	Tütsülenmiş etler
Yulaf ezmesi	Barbekü/mangalda ızgara etler
Ekmek	Kavrulmuş kahve
Mercimek	Çay

Gıda Bilimsel Komitesi (SCF,2002), BaP'in gıdalardaki PAH'ların kanserojenik etkisini belirlemede kullanıldığını ancak bunun tek başına yeterli olmadığını beraberinde kanserojenik kabul edilen 15 PAH bileşiğinin tespit edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir [50].

Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA,2008) tarafından BaP'nin tek başına yeterli bir belirteç olmadığı, bunun yerine ya 4'lü PAH sisteminin (BaA, Chr, BbF, BaP) ya da 8'li PAH sisteminin (BaA, Chr, BkF, BbF, Ip, DBahA, Bgip) kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir [51].

Tablo 3’de, Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri Bulaşanlar Tebliği (T GK, 2011-28157) ve Avrupa Birliği (EC No: 1881/2006) Mevzuatına göre farklı gıdalar için BaP ile BaP, BaF, BaA ve krisen toplamalarının maksimum limit değerleri verilmiştir. Tütsülenmiş balık eti hariç Ulusal ve Uluslararası Mevzuatlarda belirtilen değerlerin aynı olduğunu görülmektedir.

Tablo 3: Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri Bulaşanlar Tebliği (T GK, 2011-28157) ve (EC) No: 1881/2006 mevzuatına göre maksimum BaP ile BaP, BaF, BaA ve krisen toplamı [52-53].

GIDA	Maksimum Limit (µg/kg)			
	BaP		BaP, BaF, BaA ve krisen Toplamı	
	TGK	EC	TGK	EC
Katı-sıvı Yağlar (Kakao ve Hindistan cevizi yağı hariç)	2	2	10	10
Kakao Çekirdekleri ve ürünleri	5	5	35	35
Hindistan cevizi yağı	2	2	20	20
Tütsülenmiş et ve et ürünleri	2	2	12	12
Tütsülenmiş balık eti	5	2	30	12
Tütsülenmiş çift kabuklu yumuşakçalar	6	6	35	35
Bebek ve küçük çocuk ek gıdaları	1	1	1	1
Bebek formülleri ve devam formülleri	1	1	1	1
Tütsülenmiş füme balık ve balık ürünleri	-	2	-	12
Tütsülenmiş ve tütsülenmemiş Küçük balıklar	-	3	-	30

2.2.1 Etlerde PAH

200°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda pişirilen gıdalarda yağın alevle damlaması sonucu piroliz meydana gelmekte ve PAH’lar oluşmaktadır. Bu PAH’lar uçuculukları sayesinde gıdalara bulaşmaktadır [54]. Kömür alevinde pişirilen etlerde; etin içeriğindeki yağ miktarı, pişirme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak PAH’lar oluşabilir veya oluşan miktarları değişebilir. Etteki yağ miktarı arttıkça; pişirme sırasında daha çok yağ açığa çıkmakta ve alevle birleşerek daha çok PAH meydana gelmektedir. Bu noktada etin pişirilme tekniği, PAH oluşumu açısından farklılık meydana

getirmektedir. Yatay konumda pişirilen ette yağın doğrudan ateş kaynağına damlaması sonucu oluşan PAH miktarı, dikey konumda pişirilene göre 10-30 kez daha fazladır. Yani kömür alevi etin altında değil de yanında olursa PAH oluşma riski azaltılabilir. Aynı zamanda et direkt odun alevine tutularak da pişirilirse PAH oluşumu artmaktadır. Bu yüzden mangal yaparken odun kullanılırsa, odunun kömürleşmesini bekleyerek, kor haline geldikten sonra etleri pişirmek daha sağlıklıdır. Alev ile et arasındaki mesafe 15 cm olmalıdır [55].

Avrupa birliği EEC direktifi 88/338’e göre tütsülenmiş gıdalarda BaP miktarının bulunabileceği maksimum değer 0,03 µg/kg olarak bildirilmiştir [51].

Tütsüleme için kayın, ceviz, meşe, çam ağacı ve şeker kamışının yanması ile duman oluşturulur. Duman, en az 100 PAH bileşiği ve bunların alkilenmiş türevlerini içerir. PAH oluşumunu etkileyen en önemli faktör duman oluşumu sırasındaki sıcaklıktır. Yanma sırasında dumanda oluşan PAH miktarı duman sıcaklığının 400-1000 °C arasında olmasıyla doğrusal olarak artar. 400 °C’nin altında yapılan tütsüleme işleminin 400-1000 °C aralığında yapılan işleme göre daha düşük oranda PAH bileşiklerini içerdiği, tütsüleme süresi ve ürünün yağ içeriği arttıkça ve ateşe olan mesafesi azaldıkça PAH bileşiklerinin arttığı belirtilmiştir [48, 56].

Endüstriyel uygulamalarda en çok görülen PAH oluşumu tütsülenmiş ürünlerin üretiminde gözlenmektedir. Tütsülenmiş balık, et ürünleri, tütsülenmiş peynirler gibi ürünlerin tütsülenmesinde kullanılan odun kaynakları, tütsüleme yöntemi, tütsüleme odasındaki ürünlerin pozisyonları da PAH oluşumu ve oluşan PAH miktarlarını önemli ölçüde etkilemektedir [57,58].

Farhadian ve ark (2010), yaptıkları çalışmada dana eti, balık ve tavuk eti örneklerini kömür ateşinde, gaz alevinde ve fırın ızgara yöntemleri ile pişirmiş ve örneklerdeki floranten (Flu), benzo[b]floranten (BbF) ve benzo(a)piren (BaP) içeriklerini karşılaştırmışlardır. 3 farklı pişirme yöntemi ile elde edilen örneklerin PAH içeriklerinin istatistiki olarak önemli ölçüde farklılık gösterdiklerini, en yüksek PAH içeriğinin kömür ateşinde pişirilen örneklerde oluştuğunu, bunu sırasıyla gaz alevinde ve fırında pişirme yöntemlerinin izlediğini tespit etmişlerdir. Tavuk ve dana eti örnekleri arasında istatistiki olarak önemli bir farklılık olmadığını, farklı ısı kaynakları, farklı yağ oranına sahip örnekler ve marinasyon ingredientleri kullanılarak PAH kontaminasyonunun azaltılması ile

ilgili çalışmaların yapılması gerektiğini bildirmişlerdir [59].

Saito ve ark. (2014), mısır, alabalık, sığır eti, karides ve domuz etinin termal pişirilmesi sırasında oluşan 19 adet PAH bileşimini incelemiştir. Izgarada oluşan yağlar toplanmış ve GC-MS ile analiz edilmiştir. En yüksek PAH miktarı yağlarca zengin olan domuz eti, alabalık, sığır eti gibi gıdalarda bulunmuştur. Domuz eti için BaP %50 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca PAH'ların parçacık boyutunun çok küçük olması sebebiyle akciğer alveollerine kadar ulaşabileceğini belirtmişlerdir [60].

2.2.2 Yağlarda PAH

Yemeklik sıvı yağlar çok fazla tüketildikleri için bu tip gıdalarda bulunan PAH miktarları çok önemlidir. Çünkü yemeklik yağlardaki PAH'lar doğal kaynaklıdır ve doğrudan yağın yapısına geçmektedir. Isısal işlemlere tabii tutulmuş ve rafine edilmemiş yağlarda yapılan araştırmalarda PAH'ların var olduğu bildirilmiştir [17].

Aynı yağlar rafine edildiğinde, ağartma ve deodorizasyon (koku giderme) işlemlerinden sonra bu oranın azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni ağartma basamağında kullanılan ağartma toprağının PAH'ların bir kısmını adsorblayarak uzaklaştırması ve deodorizasyon basamağında da yağa istenmeyen koku ve tat veren maddeler uzaklaştırılırken PAH'ların bir kısmının uzaklaştırılmasıdır. Aktif karbon ile ağartma toprağı kombine edildiğinde, ağır PAH'ların uzaklaştırılması daha etkin olmaktadır [17].

Balaoğlu ve Bayrak (2006), 20 adet naturel zeytinyağı, 20 adet riviera zeytinyağı ve 10 adet rafine pirina yağında HPLC ile BaP miktarını tayin etmişlerdir. Analizi yapılan doğal sızma zeytinyağı örneklerinin üçünde 0,330-0,870 µg/kg arasında BaP tespit etmişler, riviera zeytinyağının 8'inde BaP kalıntısına rastlanmazken, 12'sinde 2,465µg/kg oranında BaP tespit etmişlerdir. Pirina yağının çoğunda ise oldukça yüksek miktarda BaP 'e rastlanmıştır [61].

Uluslararası zeytinyağı konseyi 2001 yılında pirina yağlarında BaP'nin bulunabileceği maksimum değeri 2 µg/kg olarak belirlemiştir, aynı miktar Gıda Güvenlik Araştırmacıları tarafından da kabul edilmiştir [61].

İspanya, İtalya, Yunanistan gibi ülkelerde ağır PAH'lar için limit değeri 2 µg/kg iken, hafif PAH'lar için 5 µg/kg'dır. Alman Yağ Bilimi Topluluğu ise yenilebilir yağlarda toplam PAH miktarını 25 µg/kg olarak sınırlamıştır [61].

Bitkisel yağlarda PAH kontaminasyonu farklı şekillerde oluşabilmektedir. Bitkisel yağlarda oluşan PAH kontaminasyonlarına tohum kurutma aşamasında kullanılan sıcak hava neden olabilmektedir. Zeytinyağında saptanan PAH'ların ise, endüstriyel kökenli olduğu ve araçların egzoz dumanlarına bağlı olarak oluştuğu bildirilmiştir [62].

Şekeroğlu ve ark. (2006), marketlerden temin edilen ulusal markalara ait bitkisel yağlar ve yerel sızma zeytinyağı örneklerinde HPLC ile BaP miktarlarını belirlemişlerdir. Yağlardaki PAH bileşiklerini katı faz ekstraksiyon (SPE) metodu kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Zeytinyağı (sızma, yerel, riviera), ayçiçek, pamuk, fındık, mısırozü ve soya yağları kullanılarak yapılan çalışmada BaP miktarı 2.7 ile 74.9 ppb arasında bulunmuştur. En düşük BaP miktarı yerel sızma zeytinyağında saptanırken en yüksek miktar riviera tipi zeytinyağında bulunmuştur [63].

Pirina yağında PAH'lar yanma gazları ile kurutma sırasında meydana gelebilmektedir. Bu gibi durumlarda kirlenme derecesi gazın türüne ve maruz kalma süresine bağlıdır. Pirina yağında bulunan PAH'ların bir kısmı rafinasyon aşamasında uzaklaştırılmaktadır [64].

Hafif PAH'lar çoğunlukla koku giderme aşamasında buharlaştırma yolu ile daha yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar ise renk açma işlemi ile uzaklaştırılır. Deodorizasyon işlemi, yüksek moleküllü PAH'larda çok az etki gösterirken, düşük moleküllülerde kontaminasyonu azaltmaktadır. Son 5 yılda yapılan araştırmalar bitkisel yağların PAH içeriğinin maksimum sınır değeri aştığını göstermektedir [65,66].

Acuna ve ark. (2008), dokuz ağır polisiklik aromatik hidrokarbonu İspanya'da değişik orijin ve çeşitten üretilmiş sızma zeytinyağlarında analiz etmişler ve %7'sinin Avrupa Birliği limiti olan 2 ppb altında kaldığı, sadece çevre kontaminasyonunun yüksek olduğu yerlerde limitin üstünde PAH tespit ettiklerini bildirmişlerdir [67].

Ülkemizde Avrupa Birliği Düzenlemesi ile uyumlu olarak 29 Aralık 2011 tarihinde yürürlüğe giren Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Tebliği'nde (TGK, 2011-28157) katı ve sıvı yağlarda (kakao yağları ve Hindistan cevizi yağı hariç) bulunması gereken BaP miktarı 2 µg/kg'ı, BaP, BaA, BbF ve krisen toplamı 10µg/kg'ı aşmamalıdır ifadesi yer almaktadır [53].

2.2.3 Süt ve süt ürünlerinde PAH

Süt ürünleri düşük miktarda PAH içermektedirler. Bu nedenle margarin tereyağından, bitkisel yağ ile yapılan krema ürünleri ise kremadan daha yüksek seviyede PAH içermektedir [15].

Gul ve ark. (2015), tütülenmiş ve tütülenmemiş geleneksel ve endüstriyel olarak üretilen çerkez peynirindeki PAH miktarlarını floresan dedektörlü HPLC ile incelemiştir. Tütülenmiş geleneksel ve endüstriyel Çerkez peyniri için PAH miktarları sırasıyla 19,6 ve 6,73 mg/kg olarak belirlenirken tütülenmemiş geleneksel ve endüstriyel Çerkez peyniri için PAH miktarları sırasıyla 0,77 ve 0,49 mg/kg olarak belirlenmiştir. En baskın olarak naftalin ve asenaften belirlenmiştir. BaP ise tütülenmiş geleneksel ve endüstriyel Çerkez peyniri için sırasıyla %90 ve %30 olarak belirlenirken tütülenmemiş geleneksel ve endüstriyel Çerkez peyniri için sırasıyla %52 ve %24 olarak belirlenmiştir. 9 PAH çeşidinden 5 tanesinin kanserojenik etki gösterdiği tespit edilmiştir. Sonuçlar tütülenmiş gıdaların PAH içeriğini daha da artırdığını göstermiştir [68].

2.2.4 Deniz Ürünlerinde PAH

Balık ve omurgasız canlılarda BaP oluşumu su kirliliğine bağlıdır. Balık, deniz kabukluları ve diğer deniz ürünleri, denizdeki petrol kirliliği sonucu suyla temas ederek kirlenebilir. Denize rıhtımdan sızan katran, suda bulunan fabrika ve şehir atıkları, yakıtların iyi yanmaması sonucu oluşan hava kirliliği diğer bulaşma kaynaklarıdır. Su canlısının büyüklüğü, büyüme hızı, sindirim ve solunum sistemi, zar geçirgenliği ve ozmoregülasyon canlının PAH bileşiklerine maruz kalmasını etkiler [15].

2.2.5 Bitkisel Gıdalarda PAH (tahıllar/hububatlar, meyveler ve sebzeler)

PAH'lar sediment özelliğinde olduğundan yapraklı sebzelerin ve meyvelerin üzerinde birikerek kirletirler. Kirletmenin ana kaynağı bitkilerin büyümesi sırasında hava ile temas edecek geniş yüzeye sahip olmaları ve bu bileşikler içeren küçük hava taneciklerinin bitkiler üzerine çökmesidir. Kirletme seviyesi bitkilerin yetiştiği yer ile ilgilidir. Özellikle yol kenarına yakın yerlerde ve endüstri alanlarında yetişen bitkiler hem PAH'lar hem de nitro-PAH'lar ile daha fazla kirlenirler [15].

Londono ve ark. (2015), marketten aldıkları 54 çay örneğindeki PAH miktarını Floresan ve UV-Vis de-

dektörlü HPLC ile analiz etmişlerdir. Çayda yüksek oranda 16 PAH bileşimini belirlemiştir. Bu 16 PAH'ın ortalaması yaklaşık 930,4 mg/kg olarak bulunmuştur [69].

2011 Avrupa Komisyonu (EC) Yönetmeliği'ne göre işlenmiş tahıl bazlı gıdalar için limit değer, hem 4 ağır PAH toplamı hem de BaP için 1 µg/kg olarak belirlenmiştir [52].

2.2.6 İşlenmiş Gıdalarda PAH

Füme balıklar fazla miktarda PAH içermesine rağmen, insanların bu bileşiklere maruz kalmasına tütülenmiş et ve balık ürünleri fazla etki etmez [15].

Yapılan bir çalışmada 6'sı kafeinli, 6'sı kafeinsiz olmak üzere 12 marketten alınan farklı ticari isimdeki hazır kahveler PAH miktarı yönünden incelenmiştir. 6 kahve örneğinin 3'ü doğal olarak kavrulmuş, diğer 3 örnek ise şeker ilave edilerek kavrulmuştur. Kafeinsiz örneklerin tümünde ve şekerle fazla kavrulmuş iki örnekte suda çözünmeyen PAH'lardan BbF, BkF, BaP bulunmuştur. Bulunan düzeyler BbF için 0,03-0,1 g/kg, diğerleri için 0,01-0,04 g/kg aralığındadır [70].

Şengör ve ark. (2007), on iki adet somon balığı, beş adet gökkuşuğu alabalığı ve dört adet uskumru balığı olmak üzere 21 adet füme balığında potansiyel PAH düzeylerini HPLC-UV dedektör kullanarak analiz etmişlerdir. Analiz sonucunda, füme balık örneklerinin hiçbirinde Gıda Kodeksi'nde sınır değeri bildirilen potansiyel kanserojenik PAH bileşiklerinden BaP'e rastlanılmamıştır. Ancak, insanlar için kanserojenik olabilecek BaA (benzo(a)antresen), uskumru balığında ortalama 3,19 ppb, BbF somon balığında ortalama 9,55 ppb, BkF uskumru balığında ortalama 1,04 ppb, gökkuşuğu alabalığında 1,83 ppb ve salmone balığında 2,61 ppb ve benzo(g,h,i)perylene uskumru balığında ortalama 2,64 ppb, somon balığında 0,04 ppb düzeyinde tespit edilmiştir. Buna ilave olarak füme balık örneklerinin toplam PAH miktarlarında farklılık belirlenmiştir. Uskumru balığının ortalama 61,01 ppb, gökkuşuğu alabalığının ortalama 23,83 ppb ve somon balığının ortalama 79,74 ppb oranında toplam PAH içerdiği tespit edilmiştir. Bundan başka balık yağları ve toplam PAH miktarları arasında iyi bir ilişki mevcuttur. Buna bağlı olarak uskumru balığı (ortalama % 9,82 yağ) ve somon balığının (ortalama % 6,57 yağ) toplam PAH düzeylerinin gökkuşuğu alabalığından (ortalama % 4,76 yağ) yüksek olduğu belirlenmiştir. Füme balık örneklerindeki toplam PAH miktarlarındaki farklılığın fırın içindeki homojen olmayan duman dağılımından kaynaklandığı ve bu

sebep ten dolayı geleneksel fırınlarda homojen füme balık ürünlerinin elde edilmesinin güç olduğu tespit edilmiştir [71].

2.2.7 Bebek Mamalarında PAH

PAH bileşiklerinin oluşumu açısından riskli bulunan gıdalardan biri de bebek mamalarıdır. Bebek mamalarının PAH'larla kontaminasyon seviyesi hem mama üretiminde kullanılan sütün çevresel faktörler nedeniyle bu bileşikler i içermesine, hem de üretim esnasında uygulanan kurutma sıcaklıklarına bağlıdır [72].

Çolak ve ark. (2013), İstanbul'daki çeşitli marketlerden temin ettikleri toplam 88 adet bebek mamasını (33 adet bebek formülü, 29 adet devam formülü, 26 adet bebek ve küçük çocuk ek gıdası) HPLC aracılığıyla BaP mevcudiyeti açısından analiz etmişlerdir. Bebek maması örneklerinin 51'inde BaP tespit edilemezken, 37 adet örnekte 0,05-0,81 µg/kg arasında değişen seviyelerde saptanmıştır. Örneklerde tespit edilen ortalama BaP miktarları bebek formüllerinde 0,14 µg/kg, devam formüllerinde 0,24 µg/kg ve bebek ve küçük çocuk ek gıdalarında ise 0,39 µg/kg olarak saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, analiz edilen örneklerdeki BaP seviyelerinin Türk Gıda Kodeksi'nde bildirilen limit değerin (1,0 µg/kg) altında olduğu görülmüştür [72].

2.2.8 Balda PAH

Bala PAH ya doğrudan naftalinin (önemli bir PAH grubu) kullanılmasıyla ya da dolaylı olarak orman yangınlarından, sanayiye yakın yerlerdeki kovanlardan bulaşır. Naftalin çözündüğünde suya karışır ve zayıf halde toprağa bağlanır. Toprakta n da yer altı sularına geçerek gıdalara bulaşır [73].

3 PAH' ların Tespit Yöntemleri

PAH' ların belirlenmesi, örneklemeden sonra toplanan matrikslerden ekstraksiyon, ekstrakte edilen örneğin temizlenmesi ve enstrümantal analiz gibi çok basamaklı bir prosedür gerektirir.

PAH' ların çevresel örneklerden ekstraksiyonunda genel olarak 4 tip ekstraksiyon metodu mevcuttur. Bunlar; sokslet ekstraksiyon, ultrasonik ekstraksiyon, hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu (ASE) ve süperkritik akışkan ekstraksiyonudur [74].

Moret ve ark. (1997), zeytinyağında yukarıda anlatılan 3 ekstraksiyon işlemini karşılaştırmıştır. Ekstraksiyondan sonra, örnek saflaştırma basamağın-

da katı faz ekstraksiyonu (SPE) uygulanmış, analiz ise HPLC-FLD ile yapılmıştır. Üç ekstraksiyon yöntemi de farklı sonuçlar vermiştir. Buna göre sabunlaştırma yönteminde daha fazla skualen kalıntısı kalmış ve ilave bir saflaştırma basamağına ihtiyaç duyulmuştur. Zeytinyağında sabunlaşmayan kısmın yaklaşık %50'sini oluşturan skualen kartuştan PAH' larla birlikte elue olmuştur. Sıvı-sıvı dağılma yönteminde ise örnekte eser miktarda skualen kalmıştır. Hem saflaştırma hem analiz süresi açısından en iyi yöntemin sıvı-sıvı dağılma basamağını izleyen SPE temizleme ile sağlandığı görülmüştür [74].

PAH' lar, atmosferde düşük konsantrasyonlarda bulduklarından dolayı, belirleme çalışmaları hassas yöntemlerle yapılmalıdır. PAH' ların ekstraksiyon aşamasından sonra belirlenmesi GC, HPLC, Kapiler elektroforez (CE) ve kapiler elektrokromatografi (CEC) gibi spesifik yöntemler kullanılarak yapılır. Son iki teknik kullanım alanı çok sınırlı olan ve henüz geliştirilmemiş tekniklerdir [74].

Özellikle BaP, kimyasal yapısı gereği HPLC analizlerinde UV dedektörün yanısıra FL dedektör ile de tayin edilebilmektedir. PAH' ların gaz kromatografi ile tayininde dedektör olarak alev iyonlaşma dedektörü (GC-FID) ya da kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılır. HPLC ile tayinlerde ise genelde UV-görünür bölge spektrometresi (HPLC-UV), Floresans spektrometresi (HPLC-FL), fotodiyotarray (PDA) ve kütle spektrometresi (HPLC-MS) dedektör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca PAH' ların HPLC ile tayinlerinde genelde sabit fazın apolar, hareketli fazın polar olduğu ters faz kromatografi (RP-HPLC) tekniği de kullanılmaktadır. Ancak PAH' ların HPLC ile tayinlerinde sabit fazın polar, hareketli fazın apolar olduğu normal faz kromatografi (NP-HPLC) tekniği ile de yapılabileceği görülmüştür [74].

4 Sonuç

PAH' lar, organik maddelerin iyi yanmaması sonucu oluşan son derece tehlikeli kirleticilerdir. Bu bileşikler çevresel kirlenme ve gıda işlenmesi sırasında uygulanan ısıl işlemler ve teknolojik uygulamalara göre gıdalarda oluşurlar. PAH' ların en yaygın bulunduğu gıdalar tütsülenmiş ve ızgaralanmış etler, deniz ürünleri, sebzeler, tütsülenmiş hububatlar, bitkisel yağlar, süt ve süt ürünleridir. Bu gıdalardaki miktarları, endüstri ve trafiğe bağlı olarak şekillenen kirlilik sonucu artmaktadır.

Bu grup kanserojenlerin şekillenmesini ve maruz kalmayı önemli ölçüde azaltmak için gıdalar alev

kaynağından daha uzağa yerleştirilmeli ve bu şekilde yağların aleve damlaması engellenmelidir. Tütsülenmiş gıdalarda geleneksel (doğrudan) yöntemlerin yerine dolaylı tütsüleme yöntemlerinin kullanılması, dumanın ürün içerisine işlemesini önlemek için duman ile ürün arasına ayırıcı bir filtre konulması, odunun yanma sıcaklığının 300-400°C'ye düşürülmesi, gıdaların pişirilmesi esnasında mümkün olduğu kadar az yağ kullanılması pratikte tavsiye edilebilecek uygulamalardır.

5 Referanslar

- [1] Battaloğlu R. Niğde İlinden Toplanan Pekmez Toprağı Örneklerinde Pestisit Kalıntıları ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Aranması, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 2009.
- [2] Jarvis, I. W. H.; Dreij, K.; Mattsson, A.; Jernström, B.; Stenius, U. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures and implications for cancer risk assessment, *Toxicolog.* 2014; 321 27–39.
- [3] Loh, S. H.; Sanagi, M. M.; Ibrahim, W. A. W.; Hasan, M. N. Solvent-impregnated agarose gel liquid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Journal of Chromatography A.* 2013; 1302, 14– 19.
- [4] Koltzaidou, A.; Zacharis, C. K.; Fytianos, K. A validated liquid chromatographic method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in honey after homogeneous liquid–liquid extraction using hydrophilic acetonitrile and sodium chloride as mass separating agent, *Journal of Chromatography A.* 2015; 1377, 46–54.
- [5] Yin, F.; John, G. F.; Hayworth, J. S.; Clement, T. P.; Long-term monitoring data to describe the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in Deepwater Horizon oil submerged off Alabama's beaches, *Science of the Total Environment.* 2015; 508, 46–56.
- [6] Delgado, C. G.; D'Annibale, A.; Pesciaroli, L.; Yunta, F.; Crognale, S.; Petruccioli, M.; Eymar, E. Implications of polluted soil biostimulation and bioaugmentation with spent mushroom substrate (*Agaricus bisporus*) on the microbial community and polycyclic aromatic hydrocarbons biodegradation, *Science of the Total Environment.* 2015; 508, 20–28.
- [7] Kim, K. H.; Jahan, S. A.; Kabir, E.; Brown, R. J. C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environment International.* 2013; 60, 71–80.
- [8] Alghamdi, M. A.; Alam, M. S.; Yin, J.; Stark, C.; Jang, E.; Harrison, R. M.; Shamy, M.; Khoder, M. I.; Shabbaj, I. I. Receptor modelling study of polycyclic aromatic hydrocarbons in Jeddah, Saudi Arabia, *Science of the Total Environment.* 2015; 506–507, 401–408.
- [9] Zhao, Y.; Cao, L.; Zhou, Q.; Que, Q.; Hong, B. Effects of oil pipeline explosion on ambient particulate matter and their associated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Pollution.* 2015; 196, 440–449.
- [10] Zetterberg, L. A.; Darnerud, P. O.; Wretling, S. Low intake of polycyclic aromatic hydrocarbons in Sweden: Results based on market basket data and a barbecue study, *Food and Chemical Toxicology.* 2014; 74, 107–111.
- [11] Wu, S. P.; Tao, S.; Liu, W. X. Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China, *Chemosphere.* 2006; 62, 357–367.
- [12] Li, J.; Zhang, G.; Li, X. D.; Qi, S. H.; Liu, G. Q.; Peng, X. Z. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China, *Science of the Total Environment.* 2006; 355, 145– 155.
- [13] Sezer, R. E.; Pıçak, Y. K. Tütün mücadelesi için yeni bir tehdit: aromatik nargile, *Cumhuriyet Medical Journal.* 2013, 33: 133-143.
- [14] Alver, E.; Demirci, A.; Özcimder, M. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 2012; 3 (1): 45-52.
- [15] Keskin, F. İ.; Kaya, S. Et ve Ürünlerinin Pişirilmesi Sırasında Oluşan Zararlı Maddeler: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, 2014.
- [16] Pongpiachan, S. A preliminary study of using polycyclic aromatic hydrocarbons as chemical tracers for traceability in soybean products, *Food Control.* 2015; 47, 392-400.
- [17] Palamutoğlu, R.; Sarıçoban, C.; Kasnak, C. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) ve Et Ürünlerinde Oluşumu, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi.* 2014; 9 (3) 47-57.
- [18] Hu, X.; Kang, F.; Gao, Y.; Zhou, Q. Bacterial diversity losses: A potential extracellular driving mechanism involving the molecular ecological function of hydrophobic polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biotechnology Reports.* 2015; 5 27–30.
- [19] Fard, V. K.; Ghanemi, K.; Nikpour, Y.; Mehrjardi, M. F. Application of sulfur microparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sea water and wastewater samples, *Analytica Chimica Acta.* 2012; 714 89– 97.

- [20] Wang, M.; Cui, S.; Yang, X.; Bi, W. Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites and application as a new sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *Talanta*. 2015; 132, 922–928.
- [21] Zhao, Z.; Zhang, L.; Cai, Y.; Chen, Y. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues in several tissues of edible fishes from the largest freshwater lake in China, Poyang Lake, and associated human health risk assessment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014; 104, 323–331.
- [22] Kim, S. J.; Lee, H.; Kwon, J. H. Measurement of partition coefficients for selected polycyclic aromatic hydrocarbons between isolated plant cuticles and water, *Science of the Total Environment*. 2014; 494–495, 113–118.
- [23] Bruna, F.; Celis, R.; Real, M.; Cornejo, J. Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil–water systems, *Journal of Hazardous Materials*. 2012; 225–226, 74–80.
- [24] Sanches, S.; Leitao, C.; Penetra, A.; Cardoso, V. V.; Ferreira, E.; Benoliel, M. J.; Crespo Baretto, M. T.; Pereira, V. J. Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources, *Journal of Hazardous Materials*. 2011; 192, 1458–146.
- [25] Moazzen, M.; Ahmadvani, R.; Gorji, M. E.; Yunesian, M.; Rastkari, N. Magnetic solid-phase extraction based on magnetic multi-walled carbon nanotubes for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat samples, *Talanta*. 2013; 115, 957–965.
- [26] Zhang, G.; Zang, X.; Li, Z.; Wang, C.; Wang, Z. Polydimethylsiloxane / metal-organic frameworks coated fiber for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in river and lake water samples, *Talanta*. 2014; 129, 600–605.
- [27] Jedrychowski, W. A.; Perera, F. P.; Majewska, R.; Mrozek-Budzyn, D.; Mroz, E.; Roen, E. L.; Sowa, A.; Jacek, R. Depressed height gain of children associated with intrauterine exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals: The cohort prospective study, *Environmental Research*. 2015; 136, 141–147.
- [28] Rachhwal, M.; Magiera, T.; Wawer, M. Coke industry and steel metallurgy as the source of soil contamination by technogenic magnetic particles, heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.11.077.
- [29] Han, Y. M.; Bandowe, B. A. M.; Wei, C.; Cao, J. J.; Wilcke, W.; Wang, G. H.; Ni, H. Y.; Jin, Z. D.; An, Z. S.; Yan, B. Z. Stronger association of polycyclic aromatic hydrocarbons with soot than with char in soils and sediments, *Chemosphere*. 2015; 119, 1335–1345.
- [30] Laumann, S.; Micic, V.; Krüge, M. A.; Achten, C.; Sachsenhofer, R. F.; Schwarzbauer, J.; Hofmann, T. Variations in concentrations and compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals related to the coal rank and origin, *Environmental Pollution*. 2011; 159, 2690–2697.
- [31] Niepceron, M.; Martin-Laurent, F.; Crampon, M.; Portet Koltalo, F.; Akpa Vincelas, M.; Legras, M.; Bru, D.; Brueau Bodilis, J. GammaProteobacteria as a potential bioindicator of a multiple contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils, *Environmental Pollution*. 2013; 180, 199–205.
- [32] Hessel, S.; Lampen, A.; Seidel, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food – Efflux of the conjugated biomarker 1-hydroxypyrene is mediated by Breast Cancer Resistance Protein (ABCG2) in human intestinal Caco-2 cells, *Food and Chemical Toxicology*. 2013; 62, 797–804.
- [33] Gan, S.; Yap, C. L.; Ng, H. K.; Venny. Investigation of the impacts of ethyl lactate based Fenton treatment on soil quality for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*. 2013; 262, 691–700.
- [34] Pimental, I. Y.; Gonzalez, R. F.; Carballo, E. M.; Gándara, J. S. Optimization of purification processes to remove polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polluted raw fish oils, *Science of the Total Environment*. 2014; 470–471, 917–924.
- [35] Aranda, A.; Murillo, R.; García, T.; Mastral, A. M. Simulation and optimization of tyre-based steam activated carbons production for gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons abatement, *Chemical Engineering Journal*. 2012; 187, 123–132.
- [36] Chauhan, A.; Bhatia, T.; Singh, A.; Saxena, P. N.; Kesavchandran, C.; Mudiam, M. K. R. Application of nano-sized multi-template imprinted polymer for simultaneous extraction of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in urine samples followed by ultra-high performance liquid chromatographic analysis, *Journal of Chromatography B*. 2015; 985, 110–118.
- [37] Yuan, T. H.; Shie, R. H.; Chin, Y. Y.; Chan, C. C. Assessment of the levels of urinary 1-hydroxypyrene and air polycyclic aromatic hydrocarbon in PM 2.5 for adult exposure to the petrochemical complex emis-

sions, *Environmental Research*. 2015; 136, 219–226.

[38] Hu, C.; He, M.; Chen, B.; Zhong, C.; Hu, B. Sorptive extraction using polydimethylsiloxane/metal-organic framework coated stir bars coupled with high performance liquid chromatography-fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples, *Journal of Chromatography A*. 2014; 1356, 45–53.

[39] Köseler, M. D. Büyükçekmece Gölü'nde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Konsantrasyonunun Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.

[40] Terzi, G.; Çelik, T. H. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Bazı Gıdalarda Bulunuşu ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, *Gıda*, 2006; 31 (6), 295-301.

[41] Xu, P.; Ma, W.; Han, H.; Jia, S.; Hou B. Quantitative structure–biodegradability relationships for biokinetic parameter of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Environmental Sciences*. 2015, DOI: doi:10.1016/j.jes.2014.07.030.

[42] Carrizo, D.; Domeño, C.; Nerín, I.; Alfaro, P.; Nerín, C. Atmospheric pressure solid analysis probe coupled to quadrupole-time of flight mass spectrometry as a tool for screening and semi-quantitative approach of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxo-polycyclic aromatic hydrocarbons in complex matrices, *Talanta*. 2015; 131, 175–184.

[43] Pham, C. T.; Kameda, T.; Toriba, A.; Hayakawa, K. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in particulates emitted by motorcycles, *Environmental Pollution*. 2013; 183, 175-183.

[44] Lin, Y.; Qui, X.; Ma, Y.; Ma, J.; Zheng, M.; Shao, M. Concentrations and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in the atmosphere of North China, and the transformation from PAHs to NPAHs, *Environmental Pollution*. 2015; 196, 164-170.

[45] Sun, J. L.; Jing, X.; Chang, W. J.; Chen, Z. X.; Zeng H. Cumulative health risk assessment of halogenated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matters in urban air, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015; 113, 31–37.

[46] Rubailo, A.I.; Oberenko, A.V. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Priority Pollutants. *Journal of Siberian Federal University Chemistry*. 2008; 4, 344-354.

[47] Yurttagül, M.; Ayaz, A. Besinlerdeki Toksik Öğeler 2, Sağlık Bakanlığı Yayın No: 727 Ankara, 2008.

[48] Ceylan, Z.; Şengör Ünal, G. F. Tütsülenmiş Su Ürünleri Ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

(PAH's), *Gıda ve Yem Bilimi - Teknolojisi Dergisi*. 2015; 15: 27-33.

[49] Tfouni, S. A. V.; Padovani, G. R.; Reis, R. M.; Furlani, R. P. Z.; Camargo, M. C. R. Incidence of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil blends, *Food Control*. 2014; 46 , 539-543.

[50] SCF, Scientific Committee on Food. (2002). Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. 4 December 2002. Brussels: European Commission (EC).

[51] EFSA, European Food Safety Authority. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food: Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *The EFSA Journal*. 2008; 724, 15-114.

[52] European Commission Regulation (EC) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*. 2001; L215, 4-8.

[53] Türk Gıda Kodeksi Gıda maddeleri Bulaşanlar Tebliği (TGK, 2011-28157).

[54] Lijinsky, W.; Ross, A.E. Production of carcinogenic polynuclear hydrocarbons in cooking of food, *Food and Cosmetics Toxicology*. 1967; 5, 343:347.

[55] Saint-Aubert, B.; Cooper, J.F.; Astre, C.; Spiliotis, J.; Joyeux, H. Evaluation of the induction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by cooking on two geometrically different types of barbecue, *J. Food Compos. Anal.* 1992; 5:257-263.

[56] Simko, P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. 2002; 770(1-2): 3-18.

[57] Hitzel, A.; Pöhlmann, M.; Schwägele, F.; Speer, K.; Jira, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in meat products smoked with different types of wood and smoking spices, *Food Chemistry*. 2013; 139, 955–962.

[58] Olatunji, O. S.; Fatoki, O. S.; Opeolu, B. O.; Ximba, B. J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs] in processed meat products using gas chromatography – Flame ionization detector, *Food Chemistry*. 2014; 156, 296–300.

[59] Farhadian, A.; Jinap, S.; Abas, F.; Sakar, Z.I. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat, *Food Control*. 2010; 21; 606-610.

[60] Saito, E.; Tanaka, N.; Miyazaki, A.; Tsuzaki, M. Concentration and particle size distribution of polycy-

clic aromatic hydrocarbons formed by thermal cooking, *Food Chemistry*. 2014; 153, 285–291.

[61] Baloğlu, Z.; Bayrak, A. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlardan Benzo(A)Pirenin Sızma, Riviera Ve Prina Zeytinyağlarında Belirlenmesi, *Gıda Dergisi*. 2006; 31 (5), 239-251.

[62] Moret, S.; Conte, L. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods, *Journal of Chromatography A*. 2000; 882 (1-2), 245–253.

[63] Şekeroğlu, G.; Fadiloğlu, S.; Göğüş, F. Bitkisel Yağlarda Benzo(a)piren Miktarının Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi ile Belirlenmesi, *Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu*, 2006.

[64] Ciecierska, M.; Obiedzinski, M. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils from unconventional sources, *Food Control*. 2013; 30, 556-562.

[65] Larsson, B. K.; Eriksson, A. T.; Cervenka, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in crude and deodorized vegetable oils, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1987; 64, 365–370.

[66] Drabova, L.; Tomaniova, M.; Kalachova, K.; Kocourek, V.; Hajslova, J.; Pulkrabova, J. Application of solid phase extraction and two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry for fast analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils, *Food Control*. 2013; 33, 489-497.

[67] Acuna, R. R; Camino, P. M. C.; Cert, A.; Moreda, W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Spanish Olive Oils: Relationship between Benzo(a)pyrene and Total Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content, *J. Agric. Food Chem.* 2008; 56, 10428–10432.

[68] Gul, O.; Dervisoglu, M.; Mortas, M.; Aydemir, O.; İlhan, E.; Akşehir, K. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Circassian cheese by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection, *Journal of Food Composition and Analysis*. 2015; 37, 82–86.

[69] Londonoi, V. A. G.; Reynoso, C. M.; Resnik, S. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) survey on tea (*Camellia sinensis*) commercialized in Argentina, *Food Control*. 2015; 50 31-37.

[70] Falcon, G. M. S.; Garnde, C. B.; Gandara, S. J. Minimal clean-up and rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in instant coffee, *Food Chemistry*. 2004; 90(4): 643-7.

[71] Şengör, G.; Başak, S.; Telli Karakoç, F. Türkiye'deki Üç Farklı Füme Balıkta Potansiyel Karsinogenik Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Hplc

Yöntemi Ile Belirlenmesi, *Türk Sucul Yasam Dergisi*. 2007; 5-8.

[72] Çolak, H.; Hampikyan, H.; Bingöl, E. B.; Çetin, Ö.; Akhan, M. Perakende Olarak Satışa Sunulan Bebek Mamalarında Benzo(a)piren Varlığı, *Istanbul Üniv. Vet. Fak. Derg.* 2013; 39 (2), 218-224.

[73] Toptancı, I. Çiçek ve Salgi Ballarında Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH), Pestisit Ve Antibiyotik Kalıntılarının GC/MC ve LC/MS/MS ile Belirlenmesi, *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*, 2013.

[74] Moret, S.; Piani, B.; Bortolomeazzi, R.; Conte, L. S. HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oils. *Z. Lebensm Unters Forsch A*. 1997; 205, 116-120.