



BALIK YAĞI GIDA TAKVİYELERİNDE METAL BULAŞANLARININ (As, Hg, Cd, Pb) BELİRLENMESİNDE ANALİTİK PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU

Nurcan A. GÜZELSOY*

Belgin İZGİ**

ÖZET

Balık yağları kullanımı giderek artan hayvansal kaynaklı bir gıda takviyesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu ürünlerin kalitesi hammaddenin kimyasal, mikrobiyolojik özellikleri, üretim aşamaları ve depolama şekline bağlı olarak değişim göstermektedir. İnsanlar tarafından sağlık üzerine olumlu etkileri olması nedeniyle tüketilen balık yağlarında diğer deniz ürünlerinde olduğu gibi toksik özellik gösteren ağır metaller (As, Hg, Cd, Pb) bulunabilmektedir. Mineral analizleri gerçekleştirilirken özellikle yağ içeriği yüksek numunelerin çözünürleştirilmesinde güçlüklerle karşılaşmaktadır.

Bu çalışmada; induktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile balık yağlarının element içeriklerinin belirlenmesi amacıyla element analizlerinin önemli bir basamağını oluşturan örnek hazırlama işlemi optimize edilmiş ve ticari olarak piyasada satışa sunulan sıvı ve kapsül şeklindeki balık yağlarında As, Hg, Cd ve Pb analizleri gerçekleştirilmiştir. Örnek hazırlama için mikrodalga ısıtmalı yağ yakma sisteminde örnek miktarı, HNO₃, HC₁ ve H₂O₂ miktarı önemli faktörler olarak belirlenerek, optimizasyon çalışmaları Merkezi Kompozit Dizayn yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga sistemi için optimum olarak belirlenen değerler; 0.24 g örnek miktarı, 4.50 mL HNO₃ miktarı, 1.11 mL HCl ve 0.75 mL H₂O₂'dir. Ayrıca piyasada satışa sunulan 33 adet balık yağ numunesinde ağır metal analizleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Balık yağı, mikrodalga ısıtmalı çözünürleştirme ,merkezi kompozit dizayn, ICP-MS

OPTIMIZATION OF ANALYTICAL PARAMETERS FOR DETERMINATION OF (As, Hg, Cd and Pb) IN FISH OIL SUPPLEMENTS

ABSTRACT

The demand for food supplements which are made from animals and plants has been increased significantly in recent years. Although fish oil supplements are consumed by human beings for their positive health effects, they may contain toxic heavy metals (As, Hg, Cd, Pb) like other marine fishery. It is known that the sample preparation of high-fat foods is a difficult task for analysts. From this point of view, it is inevitable to encounter with analytical problems if an appropriate extraction process used for determining the toxic heavy metal composition of fish oil supplements is not performed.

A convenient sample preparation method was developed for the determination of As, Hg, Cd, Pb in fish oil supplements by inductively coupled plasma mass spectrometry. Several variables that can potentially affect the extraction efficiency, namely nitric acid, hydrochloric acid, perchloric acid volume and sample amount were optimized by means of a central composite design approach using closed vessel microwave digestion. Optimum values for microwave system were 0.24 g. sample, 4.50 mL HNO₃, 1.11 mL HC₁ and 0.75 mL H₂O₂. Thirty three different commercially available fish oil supplements were analyzed by ICP-MS for their inorganic elemental compositions including As, Cd, Hg and Pb.

Keywords: Fish oil supplements, microwave digestion, central composite design, ICP-MS

* Gıda Müh. Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-BURSA

** Doç. Dr. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Kimya Bölümü-BURSA

1.GİRİŞ

Gıda takviyeleri gibi tamamlayıcı ya da alternatif tedavi yöntemlerinin kullanımı son yıllarda tüm dünyada artış göstermektedir. Gıda takviyeleri performans artırıcı, kozmetik amaçlı ya da dengeli beslenmeyi sağlamak, bağışıklık sistemini kuvvetlendirmek ve bazı hastalıkları iyileştirmek gibi amaçlarla kullanılmaktadır (Petroczi ve ark. 2011). Gıda takviyeleri; vitamin-mineral, bitkisel kaynaklı ve hayvansal kaynaklı gıda takviyeleri olarak üç grup altında toplanmaktadır. Vitamin mineral takviyeleri, sentetik ya da doğal kaynaklı vitamin ve minerallerin tek başına ya da birleşimlerinin tablet, kapsül, toz ya da çözelti olarak konsantre formda hazırlandığı ürünlerdir. Bitkisel kaynaklı gıda takviyeleri bitkilerin kök, meyve, çiçek, sap veya yaprak gibi farklı bölgelerinden elde edilir ve element içeriğinde çeşitliliğe sahiptir.

Hayvansal kaynaklı gıda takviyeleri ise arı ve ürünleri yanında deniz ürünlerinden elde edilen takviyelerdir. Deniz ürünlerinden elde edilen gıda takviyeleri omega-3 yağ asitleri, protein, enzim, karetonoid gibi birçok bileşen içermektedir. Hayvansal kaynaklı gıda takviyelerinden olan balık yağlarının kalbi koruyucu, beyinin yaşlanma sürecini azaltıcı etkisinin olduğu, çocuklarda zihinsel gelişimi olumlu etkilediği ve öğrenme kapasitesini artırdığı, kansere karşı koruyucu ve önleyici nitelik taşıdığı yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir (Ho ve ark. 2008; Mol., 2008,).

Gıda takviyeleri pazarı, bu ürünlerin ilaçlara alternatif olarak kullanımlarının artması sebebiyle tüm dünyada büyümektedir. Artışın en büyük sebebini tüketicilerin bu ürünlerin doğal, güvenilir ve hiçbir yan etkisinin olmadığına olan inancı oluşturmaktadır. Bu bağlamda gıda takviyelerinin kalitesinin sağlanması ve içerdiği bulaşanların belirlenmesi oldukça önemlidir (Dietz ve ark. 2007, Garcia Rico ve ark. 2007). Bu ürünlerin kullanımında son yıllardaki hızlı artışa rağmen satış öncesi ürün etkisi ve güvenliği açısından yeterli düzeyde çalışma yapılmadığı ifade edilmektedir (Breemen ve ark. 2007). Bu sebeple gıda takviyelerinin kompozisyonu, içindeki bulaşanlar veya diğer takviyelerle ya da ilaçlarla etkileşimlerinden kaynaklanan tehlikeler toplum sağlığını tehdit etmektedir. Ağır metallerden kaynaklanan kirlilikler de toplum sağlığı açısından önemli bir risk oluşturmaktadır.

Gıda takviyelerinin güvenli bir şekilde tüketilebilmesi amacıyla elementel ve organik içeriklerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Toplum sağlığının korunması amacıyla EC 629/2008 nolu Avrupa Birliği Direktifiyle bu elementlere ait maksimum limitler belirlenmiştir. Tüm gıda takviyelerinde geçerli olmak üzere maksimum limitler Pb için 3 mg/kg, Hg için 0.1 mg/kg'dır. Kadmiyum için ise kurutulmuş deniz yosunu, deniz yosunu ürünü veya kurutulmuş kabuklu yumuşakçalardan üretilen ya da temel bileşeni bunlar olan gıda takviyeleri için 3 mg/kg, diğerlerinde ise 1 mg/kg olarak belirlenmiştir. Arsenik için sınırların inorganik arsenik üzerinden verilmesinin gerekliliği ancak bu konuda yeterli çalışmaların olmaması sebebiyle henüz limitler belirlenmediği ancak çalışmaların halen devam ettiği belirtilmektedir (Baer ve ark. 2011). Türkiye'de 2011 yılında yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde gıda takviyeleri başlığı ilk kez yer almış olup, maksimum limitler EC 629/2008 nolu Avrupa Birliği Direktifindeki değerlere eşdeğer olarak belirlenmiştir (Anon. 2010).

Gıda takviyelerine bulaşanların geçişi, hammaddenin temini, işlenmesi aşamalarından ürünün paketlenmesi ve depolanmasına kadar geçen süre içerisinde gerçekleşebilmektedir (Raman ve ark. 2004, Petroczi ve ark. 2011). Yüzyıllardır birçok alanda kullanılan ağır metaller çevresel taşınım yoluyla insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. İnsan sağlığına olumsuz etkileri bilinmesine rağmen bu elementlere maruz kalma özellikle gelişmekte olan ülkelerde yüksek oranda devam etmektedir. Ağır metal kirliliği bulunan sularda yakalanan balıklardan ya da balık çiftliklerinde bulaşan içeren yemlerle beslenen balıklardan elde edilen balık yağları da dioksin, poliklorlu bifeniller (PCBs), polibromlu difenil eterler (PBDEs) ve toksik metalleri içerebilmektedir (Usydus ve ark. 2009).

Kohlmeyer ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada ise balık yağlarının toplam arsenik miktarı ve ayrıca türlendirme çalışması sonrası organik ve inorganik arsenik içerikleri tespit edilmiştir. Balık yağlarında toplam arsenik içeriği 0.2 µg/g -4.5 µg/g arasında bulunmuştur (Kohlmeyer ve ark. 2005) .

Yağlar, organik örnekler içerisinde en zor çözünen örneklerdir ve çözünürleştirme işlemi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyarlar (Kowalewska, 2005). Sulu çözeltilerle karışmazlar ve çözünürleştirme sıcaklığına ulaşıncaya kadar asit üzerinde kalırlar. Çözünürleştirme için kullanılan reaktif miktarı yüksektir ve bu sebeple daha fazla gaz oluşumuna neden olmaktadır. Numune miktarı basınç artışının çok fazla olmaması için açık sistemlere göre daha düşük tutulmaktadır. Ayrıca yağ numunelerinde element derişimleri düşük olduğu için örnek hazırlama basamağı önem kazanmaktadır (Mester ve ark. 2003).

Bu çalışmayla balık yağları için ve diğer tüm yağ numunelerinde kullanılmak üzere uygun ekstraksiyon yönteminin bulunması ve piyasada satışa sunulan balık yağı örneklerinde As, Cd, Hg ve Pb miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çözücü ve çözücü karışımları, numune miktarı değiştirilerek mikrodalga ısıtmalı yağ yakma sisteminde optimizasyon çalışmaları Merkezi Kompozit Dizayn yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum çalışma koşulları belirlendikten sonra piyasadaki temin edilen örneklerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma TAGEM tarafından desteklenen TAGEM/HSGYAD/13/A05/P01/31 nolu “Piyasada Satışa Sunulan Balık Yağ Gıda Takviyelerinde Metal Bulaşanlarının (As, Hg, Cd, Pb) Belirlenmesinde Analitik Parametrelerin Optimizasyonu ” projesi kapsamında yürütülmüştür.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal:

Çalışmanın ilk aşamasını oluşturan örnek hazırlama işleminin optimizasyonu amacıyla ağır metal içermeyen balık yağ numunesi kullanılmıştır. Piyasada satışa sunulan balık yağlarının As, Cd, Hg ve Pb içeriklerinin belirlenmesi amacıyla 15 adet kapsül şeklinde, 18 adet sıvı formda balık yağ numunesi temin edilerek metal analizleri ICP- MS yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Balık yağı numunelerinde mikrodalga ısıtmalı çözünürleştirme sonrasında metal analizlerinin gerçekleştirilmesinde Agilent marka 7500cx model ICP-MS kullanılmıştır. Numunelerin çözünürleştirilmesi aşamasında 60 mL hacim kapasiteli, maksimum 40 bar basınç ve 230 °C’ye dayanabilen kaplara sahip Berghof speedwave MWS-3+ model mikrodalga fırın kullanılmıştır. Analizler sırasında kullanılan mikrodalga çözünürleştirme programı Çizelge.1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Mikrodalga çözünürleştirme programı

Yakma Basamakları	1	2	3	4	5
Basınç (bar)	30	30	30	30	30
Sıcaklık (°C)	140	190	215	100	100
Çıkış süresi (dak)	5	10	10	1	1
Bekleme süresi (dak)	5	5	20	1	1
Güç (%)	60	75	80	10	10

Optimizasyon çalışmaları ve analizlerde kullanılan tüm kimyasallar analitik safıktadır. Örnek hazırlama ve analizler sırasında kullanılan deiyonize su Barnstead marka cihazdan elde edilmiştir. Kalibrasyon için standart çözeltilerin hazırlanmasında As, Hg, Cd ve Pb elementlerine ait sertifikalı 1000 mg/L’lik nitrik asitte standart stok çözeltileri kullanılmıştır. İlk olarak 4mg/L konsantrasyona sahip çoklu ara stok standart çözeltisi hazırlanmış, daha sonra bu ara stok çözelti kullanılarak 2-4-6-8-10 µg/L derişimlerinde çoklu çalışma standart çözeltileri hazırlanmıştır.

2.2. Metot:

Optimizasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla sıvı balık yağı numunesi kullanılmıştır. Balık yağı numunesi içerisine son hacimde 4 ng/mL olacak şekilde As, Cd, Hg ve Pb standartları ilave edilmiştir. Çözünürleştirme işleminde kullanılacak örnek miktarı, HNO₃, HCl ve H₂O₂ miktarlarının en uygun olarak belirlenmesi için çalışma şartları Çizelge. 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Mikrodalga ısıtım sistemle örnek hazırlamada faktörler için kullanılacak olan çalışma şartları

Parametre	-2	-1	0	+1	+2
X ₁ (Örnek miktarı, g)	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
X ₂ (HNO ₃ miktarı, mL)	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00
X ₃ (HCl miktarı, mL)	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
X ₄ (H ₂ O ₂ miktarı, mL)	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25

Mikrodalga ısıtım çözünürleştirme işleminin optimizasyonunda deneysel plana uygun olarak örnek ve kimyasallar cihazın teflon kaplarına konulduktan sonra 20-25 dakika çeker ocakta beklemeye bırakılarak ön bir ekstraksiyon işlemi yapıldı. Bu işlemle, kapların mikrodalgaya yerleştirilmesi sonrası reaksiyonların hızlı oluşması ve buna bağlı olarak kaplarda meydana gelebilecek hızlı basınç artışı ve patlamaların önlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra teflon kaplar kapatılarak çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Mikrodalga ısıtım sistemde kemometrik olarak örnek miktarı ve eklenen kimyasal miktarları için düzenlenen deneysel plana göre faktörler için belirlenen değerler esas alınarak örnek miktarı, HC_p, HNO₃ ve H₂O₂ miktarlarının dışındaki tüm deneysel parametreler sabit tutularak, örnekler hazırlandıktan sonra analiz yapılmıştır. $b = (X' \cdot X)^{-1} \cdot X' \cdot Y$ formülü ile hesaplamalar Microsoft Office Excel programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Kemometrik dizayn ve sonuçlar Çizelge. 3’te verilmiştir.

Çizelge 3. Örnek ve eklenen kimyasal miktarlar için düzenlenen kemometrik dizayn ve geri kazanımlar

No	X ₁ (Örnek miktarı)	X ₂ (HNO ₃ miktarı)	X ₃ (HCl miktarı)	X ₄ (H ₂ O ₂ miktarı)	%R Arsenik	%R Kadmiyum	%R Civa	%R Kurşun
1	+1	+1	+1	-1	103.8	102.8	78.2	82.9
2	+1	+1	-1	-1	116.2	111.7	99.0	112.8
3	+1	-1	+1	-1	97.0	96.4	86.3	104.2
4	+1	-1	-1	-1	78.8	81.7	84.2	92.2
5	+1	+1	+1	-1	89.5	91.4	79.3	103.9
6	+1	+1	-1	-1	110.4	108.5	97.9	108.0
7	+1	-1	+1	-1	108.7	111.6	101.7	115.6
8	+1	-1	-1	-1	99.3	101.1	93.0	106.6
9	-1	+1	+1	+1	102.0	104.6	104.3	105.0
10	-1	+1	-1	+1	112.2	118.9	99.8	100.8
11	-1	-1	+1	+1	103.0	100.6	92.2	111.6
12	-1	-1	-1	+1	96.3	99.1	87.6	108.2
13	-1	+1	+1	+1	117.0	115.0	105.2	104.5
14	-1	+1	-1	+1	117.0	116.4	106.8	115.1
15	-1	-1	+1	+1	117.2	113.5	105.0	117.0
16	-1	-1	-1	+1	116.8	115.5	90.3	108.3
17	+2	0	0	0	113.8	109.9	96.9	116.7
18	-2	0	0	0	107.9	110.3	95.1	116.9
19	0	+2	0	0	118.0	100.4	103.3	118.6
20	0	-2	0	0	97.9	103.6	109.6	99.1
21	0	0	+2	0	112.2	113.6	90.7	108.8
22	0	0	-2	0	109.4	111.7	94.4	112.0
23	0	0	0	+2	115.1	114.0	89.3	103.5
24	0	0	0	-2	108.0	108.3	94.7	116.4
25	0	0	0	0	118.0	107.3	108.6	97.2
26	0	0	0	0	112.7	118.0	104.8	99.2
27	0	0	0	0	115.6	96.0	82.7	93.1
28	0	0	0	0	114.7	99.9	109.1	105.3
29	0	0	0	0	110.8	94.3	90.4	99.0
30	0	0	0	0	118.2	101.9	98.6	117.5

R: Geri kazanım

$y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4$ denkleminde X₁, X₂, X₃ ve X₄' e göre türev alındıktan sonra değişkenlerin teorik değerleri sırasıyla 0.77(X₁), -1.00 (X₂), -1.58 (X₃) ve 0.00 (X₄) olarak hesaplanmıştır. Bu verilerden gerçek değerlere geçiş için $\pm 2 = (X - 0 \text{ değeri}) / (0 \text{ ile } \pm 1 \text{ arasındaki fark})$ eşitliğinden yararlanılmıştır. Hesaplamalar sonucunda optimum olarak belirlenen değerler; 0.24 g örnek miktarı, 4.50 mL HNO₃ miktarı, 1.11 mL HC₁ ve 0.75 mL H₂O₂ olmuştur.

T07180QC kodlu Edible Oil sertifikalı referans maddesinin analizi gerçekleştirilmiş olup As ve Pb elementlerine ait sonuçlar Çizelge. 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (n=3)

	Sertifika değeri (µg/kg)	Hesaplanan değer (µg/kg)
As	889 (599-1178)	832±62
Pb	325 (202-448)	249±4

Optimizasyon çalışmaları sonucu uygun ekstraksiyon koşulları belirlendikten sonra ICP-MS cihazıyla numunelerin analizi gerçekleştirilmiştir. Elementlere ait kalibrasyon bilgileri Çizelge. 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Elementlere ait kalibrasyon bilgileri

Element	Kütle	İç Standart	Mod	Doğrusallık (R ²)	Kalibrasyon aralığı	Tayin Limiti (LOQ)
As	75	Ge (72)	He	≥0,99	2-4-6-8-10 µg/L	1 µg/kg
Cd	111	In (115)	He	≥0,99	2-4-6-8-10 µg/L	2 µg/kg
Hg	202	Bi (209)	He	≥0,99	2-4-6-8-10 µg/L	1 µg/kg
Pb	208	Bi (209)	He	≥0,99	2-4-6-8-10 µg/L	1 µg/kg

Piyasada satışa sunulan balık yağı numunelerinde belirlenen optimum koşullarda mikrodalga ısıtmalı çözümlendirme işlemi sonrasında ICP-MS ile analizler gerçekleştirilerek sonuçlar Çizelge. 6 ve Çizelge.7' de gösterilmiştir.

Çizelge 6. Balık yağ gıda takviyelerinde(sıvı) ICP-MS ile gerçekleştirilen analiz sonuçları (n=3)

Numune Kodu	As (µg/kg)	Cd (µg/kg)	Hg (µg/kg)	Pb (µg/kg)
Balık yağ-1	<1	<2	<1	6.2±0.4
Balık yağ-2	9.2±0.3	<2	<1	<1
Balık yağ-3	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-4	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-5	<1	8.2±0.6	<1	<1
Balık yağ-6	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-7	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-8	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-9	<1	5.0±0.3	<1	<1
Balık yağ-10	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-11	635±56	<2	<1	<1
Balık yağ-12	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-13	<1	24.2±1.4	<1	<1
Balık yağ-14	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-15	613±45	<2	<1	<1
Balık yağ-16	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-17	<1	<2	<1	7.3±0.5
Balık yağ-18	<1	<2	<1	<1

Çizelge 7. Balık yağı gıda takviyelerinde(kapsül)ICP-MS ile gerçekleştirilen analiz sonuçları (n=3)

Numune Kodu	As (µg/kg)	Cd (µg/kg)	Hg (µg/kg)	Pb (µg/kg)
Balık yağ-1	10.0±1.0	< 2	<1	<1
Balık yağ-2	4.0±0.2	6.0±0.3	<1	<1
Balık yağ-3	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-4	<1	<2	<1	8.2±0.5
Balık yağ-5	<1	4.0±0.3	<1	<1
Balık yağ-6	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-7	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-8	<1	7.0±0.5	<1	<1
Balık yağ-9	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-10	<1	<2	<1	11.2±0.6
Balık yağ-11	6.0±0.5	<2	<1	<1
Balık yağ-12	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-13	<1	<2	<1	<1
Balık yağ-14	<1	<2	7.0±0.5	<1
Balık yağ-15	<1	8.0±0.6	<1	<1

4. SONUÇ

Gıda takviyelerinde ICP-MS cihazı ile çoklu element analizlerinde sonuçlarının doğruluğu ve güvenilirliği açısından örnek hazırlama işlemi için kemometrik düzenlemelerden yararlanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmış ve numunelerin çözünürleştirilmesi belirlenen en uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Optimizasyon çalışmaları, örnek çözünürleştirilmesinde problemler yaşanan balık yağı numunesinde mikrodalga ısıtımli çözünürleştirme sistemi ile örnek miktarı, HNO₃, H₂O₂ ve HCl miktarları için gerçekleştirilmiştir. Optimum olarak belirlenen değerler; 0.24 g örnek miktarı, 4.50 mL HNO₃ miktarı, 1.11 mL HCl ve 0.75 mL H₂O₂'dir.

ICP-MS ile element analizlerinin en önemli basamaklarından birini oluşturan örnek hazırlama basamağının optimizasyon çalışmalarından sonra gerçek örneklerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Piyasada satışı sunulan sıvı ve kapsül formdaki balık yağ gıda takviyelerinden alınarak belirlenen en uygun çalışma şartlarında element içerikleri belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde gıda takviyelerinde Hg, Cd ve Pb elementlerine ait maksimum limitler bulunmaktadır. Bu limitlere göre değerlendirildiğinde analizi gerçekleştirilen tüm balık yağ numunelerin Cd, Hg ve Pb değerlerinin Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilen yasal limitlere uygun olduğu belirlenmiştir. Arsenik elementine ait yasal bir limit bulunmadığından değerlendirme yapılamamıştır.

Bu bilgiler, tüketici sağlığı göz önüne alındığında balık yağı gıda takviyelerinin Cd, Hg ve Pb açısından önemli bir risk oluşturmadığını göstermektedir. Ancak balık yağları ve diğer bitkisel gıda takviyelerinin kullanımındaki büyük artış dikkate alındığında bu ürünlerde diğer bulaşanlar ve doz değerleri açısından uzun süreli kullanımlarına yönelik ileri düzeyde çalışmaların yapılmasının gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Bilinçsiz gıda takviyelerinin kullanımının sağlık açısından tehditler oluşturabileceğini düşündürmektedir. Bu nedenle elde edilen toplam elementel içerik yanında türlendirme/fraksiyonlama ve biyoalınabilirlik açısından çalışmaların yapılması toplum sağlığı açısından önem arz etmektedir. Elde edilen veriler, gıda takviyesi olarak kullanılan veya kullanılmas planlanan ürünlerin hazırlanmasında da kalite kontrol parametrelerinin oluşması veya oluşturulmasına yardımcı olabilecektir.

5. KAYNAKLAR

- Anonymous, 2010. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/20100613-12.htm>- (Erişim tarihi: 04.02.2013).
- Baer, I., Emteborg, H., Calle, B. 2011. Results from two interlaboratory comparisons on the measurement of trace element contents in food supplements – State of the art of control laboratories in Europe. *Food Chemistry*, 126:1498–1504.
- Breemen, R. B., Fong, H. S., Farnsworth, N. R., 2007. The Role of Quality Assurance and Standardization in the Safety of Botanical Dietary Supplements. *Chem. Res. Toxicol.* 20:577-582.
- Dietz, B., Bolton, J. L., (2007). Botanical Dietary Supplements Gone Bad. *Chem. Res. Toxicol.*, 20: 586-590.
- Garcia-Rico, L., Leyva-Perez, J., Jara-Marini, M. E., (2007). Content and daily intake of copper, zinc, lead, cadmium, and mercury from dietary supplements in Mexico. *Food and Chemical Toxicology*, 45:1599–1605.
- Ho, C. T., Simon J. E., Shahidi F., Shao, Y. 2008. *Dietary Supplements: An Overview*. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.
- Kohlmeyer, U., Jakubik, S., Kuballa, J., Jantzen, E. 2005. Determination of Arsenic Species in Fish Oil After Acid Digestion. *Microchim Acta*, 151:249–255.
- Kowalewska, Z., İzgi, B., Saraçoğlu, Ş., Güçer, Ş. 2005. Application of Liquid-Liquid Extraction and Adsorption on Activated Carbon to the Determination of Different Forms of Metals Present in Edible Oils. *Chem. Anal.*, 50:1007-1019.
- Mester, Z., Sturgeon, R., (2003). *Sample Preparation For Trace Element Analysis*. Elsevier, Canada, 1339s.
- Mol, S., (2008). Balık Yağı Tüketimi ve İnsan sağlığı Üzerine Etkileri. *Journal of Fisheries Sciences*, 2(4): 601-607.
- Petroczi, A., Taylor, G., Naughton, D. P., (2011). Mission impossible? Regulatory and enforcement issues to ensure safety of dietary supplements. *Food and Chemical Toxicology*, 49,393–402.
- Raman, P., Patino, L., Nair, M. 2004. Evaluation of Metal and Microbial Contamination in Botanical Supplements. *J. Agric. Food Chem.*, 52: 7822-7827.
- Usydus, Z., Szlinder-Richert, J., Polak-Juszczak L., Malesa-Ciec'wierz M., Dobrzan' ski, Z., (2009). Study on the raw fish oil purification from PCDD/F and dl-PCB-industrial tests. *Chemosphere*, 74:1495–1501.