



Determination of Mineral Substance and Heavy Metal Levels in Divle Tulum Cheese

Özgür İŞLEYİCİ¹ Yakup Can SANCAK¹ Rabia Mehtap TUNCAY¹ Ufuk Mercan YÜCEL²

¹ Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Veterinary Medicine, Department of Food Hygiene and Technology, Van, Turkey

² Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Veterinary Medicine, Department of Pharmacology, Van, Turkey

Received: 24.10.2017

Accepted: 01.12.2017

SUMMARY

This study was carried out in order to determine some mineral substances and heavy metal levels in Divle tulum cheese which is one of the traditional Turkish cheeses. A total of 20 mature cheese samples, which are presented for sale after being produced in the Divle village (Ayrancı-Karaman), were brought to the laboratory in the cold chain with their original packages. Samples were prepared in the microwave sample preparation system (CEM, Mars-5, USA). When Zeeman Atomic Absorption Device (Varian/Spektra AA280Z/Graphite Tube Atomizer, Holland) was used in the determination of lead (Pb), cadmium (Cd) and phosphorus (P), Flame Atomic Absorption Device (Varian/Spektra AA280FS, Holland) was used to detect arsenic (As), mercury (Hg), copper (Cu), iron (Fe), zinc (Zn), calcium (Ca), magnesium (Mg), aluminium (Al), potassium (K), tin (Sn) and nickel (Ni) levels. The mean levels of lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), mercury (Hg), copper (Cu), iron (Fe), zinc (Zn), calcium (Ca), phosphorus (P), magnesium (Mg), aluminium (Al), potassium (K), tin (Sn) and nickel (Ni) were 0.026 ± 0.019 (n:11), 0.020 ± 0.013 (n:7), 0.068 ± 0.039 (n:16), 0.009 ± 0.007 (n:8), 0.201 ± 0.129 (n:2), 10.892 ± 3.835 (n:14), 21.699 ± 8.697 (n:16), 6333.96 ± 748.829 (n:20), 4802.260 ± 552.841 (n:20), 203.762 ± 68.485 (n:20), 0.513 ± 0.358 (n:3), 1153.230 ± 176.638 (n:20), 0.061 ± 0.010 (n:10) and 0.167 ± 0.149 (n:7) mg/kg respectively. Mineral substance levels of the samples showed that this cheese was an important dairy product in terms of nutrition. The heavy metal levels in the samples examined did not exceed the limits defined by national and international standards. It is thought that the low level of heavy metal pollution in cheese samples may be due to the low level of heavy metal contamination in the production area. As a result, it has been concluded that the consumption of Divle tulum cheese does not pose a significant risk to public health due to heavy metal pollution and may contribute significantly to human nutrition with mineral substances in its composition.

Key Words: Cheese, Mineral substance, Heavy metals, Spectrophotometer

ÖZET

Divle Tulum Peynirinde Mineral Madde ve Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi

Bu çalışma, geleneksel Türk peynirlerinden Divle tulum peynirinde bazı mineral madde ve ağır metal düzeylerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Divle köyünde (Ayrancı-Karaman) üretildikten sonra satışa sunulan olgunlaşmış toplam 20 adet örnek orijinal ambalajlarıyla soğuk zincirde laboratuvara getirilmiştir. Örnekler mikrodalga örnek hazırlama sisteminde (CEM, Mars-5, USA) analize hazırlanmıştır. Örneklerde kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve fosfor (P) düzeylerinin tespitinde Zeeman Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre (Varian/Spektra AA280Z/Graphite Tube Atomizer, Holland) kullanılırken, arsenik (As), civa (Hg), bakır (Cu), demir (Fe), çinko (Zn), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), alüminyum (Al), potasyum (K), kalay (Sn) ve nikel (Ni) düzeylerinin tespitinde ise Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre (Varian/Spektra AA280FS, Holland) kullanılmıştır. Yapılan analizlerde tespit limitlerinin üzerinde element içeren örneklerden elde edilen ortalama kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), arsenik (As), civa (Hg), bakır (Cu), demir (Fe), çinko (Zn), kalsiyum (Ca), fosfor (P), magnezyum (Mg), alüminyum (Al), potasyum (K), kalay (Sn) ve nikel (Ni) düzeyleri sırasıyla 0.026 ± 0.019 (n:11), 0.020 ± 0.013 (n:7), 0.068 ± 0.039 (n:16), 0.009 ± 0.007 (n:8), 0.201 ± 0.129 (n:2), 10.892 ± 3.835 (n:14), 21.699 ± 8.697 (n:16), 6333.96 ± 748.829 (n:20), 4802.260 ± 552.841 (n:20), 203.762 ± 68.485 (n:20), 0.513 ± 0.358 (n:3), 1153.230 ± 176.638 (n:20), 0.061 ± 0.010 (n:10) ve 0.167 ± 0.149 (n:7) mg/kg olarak belirlenmiştir. Örneklerin mineral madde düzeyleri, bu peynir çeşidinin beslenme açısından önemli bir süt ürünü olduğunu göstermiştir. İncelenen örneklerdeki ağır metal düzeylerinin ulusal ve uluslararası standartlarda verilen limitleri aşmadığı görülmüştür. Peynir örneklerindeki ağır metal kirliliğinin düşük düzeyde olmasının, bu peynirin üretildiği bölgede ağır metal kirliliğinin düşük düzeyde olmasına bağlı olabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak, Divle tulum peynirinin tüketilmesinin ağır metal kirliliği yönünden halk sağlığı için önemli bir tehlike oluşturmadığı ve bileşimindeki mineral maddeler ile beslenmeye önemli katkı sağlayabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Peynir, Mineral madde, Ağır metal, Spektrofotometre

GİRİŞ

Divle tulum peyniri Türkiye'nin geleneksel peynir çeşitlerinden birisidir. Üstün aroma ve lezzeti ile son yıllarda ilgi çekmeye başlayan bu peynir çeşidi, üretimi sırasında telemesinin yıkanması ve Divle obruğu adı verilen özel bir mağarada olgunlaştırılmasıyla diğer tulum peynirlerinden ayrılmaktadır. Genellikle koyun ve keçi sütünden üretilen yarısert bir peynir çeşididir (Gönc 1974; Keleş ve Atasever 1996; Morul ve İşleyici 2012).

Koyun ve keçi sütünden elde edilen ürünler; lezzetleri ve doğal görünümleri nedeniyle inek sütü ürünlerine kıyasla daha cazip bir üretim alternatifi oluşturmaktadırlar. Ancak tüketiciler bu ürünlerin hijyenik kalitesi ve besleyici bileşimleri ile ilgili daha fazla bilgiye ihtiyaç duymaktadırlar. Koyun ve keçi sütlerinin kurumadde miktarları ile mineral madde içerikleri, inek sütlerinden daha fazladır. Ağır metal içerikleri göz önüne alındığında; ürünlerin ağır metal konsantrasyonları örneklerin üretiminde kullanılan sütün niteliğine (süt hayvanının türü, beslenme şartları ve yetiştirildiği coğrafi alan, sütün kirlenme düzeyi) ve üretim şekline (üretimde kullanılan ekipman, katkı maddeleri, üretim metodu) göre değişkenlik göstermektedir (Holt ve Jennes 1984; Raynal-Ljutovac ve ark. 2008). Endüstriyel kirlenmeden etkilenen bölgelerde, ağır metaller kolaylıkla bu ürünlere geçerek halk sağlığını tehdit edebilmektedir. İnsan vücudunun normal fonksiyonları için gerekli olan bakır, çinko ve selenyum, güvenli seviyelerin üstünde alındıklarında sağlığa zararlı olabilmektedir. Bu elementlerin hayvanlar tarafından yemlerle alınması, et ve sütlerde birikime neden olmaktadır. Kirlenmiş topraklarda otlatma ve biyolojik birikme sonucu hayvansal kökenli gıdalar yüksek düzeylerde ağır metal içerebilmektedir. Gıda üretiminde kullanılan yeni teknolojiler, ağır metaller ile bulaşma riskini daha da artırmaktadır (Saei-Dehkordi ve Fallah 2011; Licata ve ark. 2012; Shahbazi ve ark. 2016).

Bu çalışmada Divle tulum peynirinde mineral madde ve ağır metal düzeylerinin belirlenmesi ve belirlenen mineral madde düzeyleri ile besleyici özellikleri ortaya konulurken, içerdiği ağır metal düzeylerinin de halk sağlığını tehdit edici boyutlarda olup olmadığının açığa kavuşturulması amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOT

Materyal: Bu çalışmada olgunlaşmış olarak tüketime sunulan 20 adet Divle tulum peyniri materyal olarak kullanılmıştır. Alınan örnekler laboratuvara getirildikten sonra peynir tulumları açılmış ve dışarı çıkarılan peynir homojen olarak karıştırıldıktan sonra yaklaşık 300 g örnek alınarak nitrik asit ile yıkanmış polietilen kaplara konulmuş ve bu peynirler çalışma örneği olarak kullanılmıştır. Hemen analize alınmayan peynir örnekleri ise -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

Metot: Örneklerdeki organik bileşikler yok etmek ve inorganik elementleri çözünür faza geçirmek için teflon kaplara 2 g örnek tartılarak alınmış, alınan örnekler mikrodalga örnek hazırlama sisteminde (CEM, Mars-5, USA) 5 ml HNO₃ ve 2 ml H₂O₂ ile yakılmıştır. Örneklerin yakılmasında 2 dk 400 w, 2 dk 400 w, 6 dk 400 w, 5 dk 400 w, 8 dk 800 w ve 8 dk havalandırma şeklinde bir program uygulanmıştır. Elde edilen içerikler soğutularak deiyonize distile su ile 10 ml'ye seyreltilmiştir (Öztürk ve ark. 2012). Örneklerdeki kurşun, kadmiyum ve fosfor düzeyleri Zeeman Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (Varian/Spektra AA280Z/Graphite Tube Atomizer, Holland) kullanılarak sırasıyla 283.3 nm, 228.8 ve 213.6

nm dalga boyunda ölçülmüştür (Anonymous, 2012). Örneklerdeki arsenik, civa, bakır, demir, çinko, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, potasyum, kalay ve nikel düzeylerinin tespiti ise Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (Varian/Spektra AA280FS, Holland) kullanılarak sırasıyla 193.7, 253.7, 327.4, 372.0, 213.9, 422.7, 285.2, 396.1, 766.5, 284.0 ve 341.5 nm dalga boyunda yapılmıştır (Anonymous 2017). Sulandırma katsayıları göz önünde bulundurularak örneklerdeki mineral madde ve ağır metal düzeyleri hesaplanmıştır.

BULGULAR

Yapılan analizlerde tespit limitlerinin üzerinde element içeren örneklerden elde edilen ortalama Pb, Cd, As, Hg, Cu, Fe, Zn, Ca, P, Mg, Al, K, Sn ve Ni değerleri sırasıyla 0.026±0.019 (n:11), 0.020±0.013 (n:7), 0.068±0.039 (n:16), 0.009±0.007 (n:8), 0.201±0.129 (n:2), 10.892±3.835 (n:14), 21.699±8.697 (n:16), 6333.96±748.83 (n:20), 4802.26±552.84 (n:20), 203.762±68.440 (n:20), 0.513±0.358 (n:3), 1153.230±176.644 (n:20), 0.061±0.010 (n:10) ve 0.167±0.149 (n:7) mg/kg olarak belirlenmiştir.

TARTIŞMA ve SONUÇ

Süt ve süt ürünleri insan beslenmesi yönünden önemli olan mineralleri bünyelerinde bulundururken, aynı zamanda içerebilecekleri yüksek toksik metal düzeyleri ile insan sağlığı için önemli riskler oluşturabilirler. Süt ve süt ürünlerinin toksik metal içeriği, çevre koşulları, üretim süreci ve üretim aşamalarında oluşabilecek bulaşmalar gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Anastasio ve ark. 2006; Gul Kazi ve ark. 2009).

Gıda işleme, ambalajlama ve gıdanın elde edilmesinden tüketiciye ulaşmasına kadar olan aşamalarda uygulanan teknolojik işlemler, kurşun ve kadmiyum konsantrasyonlarında önemli artışlara neden olur. Süt ve süt ürünleri genellikle çok düşük miktarlarda Pb ve Cd içerirler. Ancak düşük miktarlarda bile Pb ve Cd içeren süt ürünleri ile sürekli beslenme, bu metallerin insan vücudunda birikmesine ve zararlı olmasına neden olabilir (Cabrera ve ark., 1995).

Bu çalışmada örneklerde belirlenen ortalama kurşun içeriği (0.026±0.019 mg/kg); Mendil (2006) tarafından Erzincan Tulum peynirlerinde (0.63±0.05 µg/g), Anastasio ve ark. (2006) tarafından İtalya'da koyun sütünden yapılmış İtalyan peyniri, taze peynir ve olgun peynirlerde (0.391±0.212, 0.47±0.365 ve 0.58±0.271), Ayar ve ark. (2009) tarafından Orta Anadolu'da tüketilen tulum peynirlerinde (0.610±0.11 mg/kg) ve Yalçın ve Tekinşen (2010) tarafından tulum peynirlerinde (0.08±0.01 mg/kg) bulunan değerlerden düşük olarak tespit edilmiştir. Örneklerin 9 tanesinde Pb seviyesi tespit edilebilir miktarın altında bulunmuştur. Öksüztepe ve ark. (2013)'da inceledikleri tulum peyniri örneklerinin tamamında Pb miktarını tespit edilebilir limitlerin altında bulmuşlardır. Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2011) tarafından gıda ve gıda takviyelerinde bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı Pb düzeyi 0.02 mg/kg ile 3.0 mg/kg arasında değişmektedir. Örneklerin 5 tanesi 0.02 mg/kg düzeyinin üstünde Pb içerirken, tamamının Pb düzeyi 3.0 mg/kg'ın altındadır. Peynirlerdeki kurşun miktarını; peynir kazeininin kurşuna bağlanma özelliği, kalaylanmış kaplar gibi ambalajlar ve üretimde kullanılan ağır metallerle kirlenmiş tuz gibi katkı maddeleri etkilemektedir. Topraktaki kurşun düzeyi de yem ve sütlerdeki kurşun

içeriğini yükseltebilmektedir (Cabrera ve ark. 1995; Ayar ve ark. 2009). İncelenen örneklerde kurşun miktarının diğer çalışmalarda belirlenen değerlerden düşük çıkması, bu çalışmada analize alınan örneklerin üretildiği bölgede sanayi kuruluşu olmamasına ve taşıt trafiği gibi kurşun

kirliliğine yol açan faktörlerin son derece az olmasına bağlanabilir. Nitekim Karaman ilinde üretilen buğdaylarda da kurşun tespit edilememiş ve bu durum bölgede ağır sanayi kuruluşlarının olmamasına bağlanmıştır (Armutlu 2013).

Tablo 1. Örneklerde tespit edilen ortalama mineral madde ve ağır metal içerikleri (mg/kg)

Table 1. The average mineral content and heavy metal content determined in the samples (mg/kg)

NO	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Fe	Zn	Ca	P	Mg	Al	K	Sn	Ni
1	0.008	0.006	0.018	0.003	0.292	8.230	36.510	6091.54	4505.99	231.855	0.415	669.205	0.040	TEDB
2	0.012	0.011	0.053	TEDB	0.110	8.080	20.950	6635.19	5908.86	275.055	0.910	977.535	0.050	TEDB
3	0.049	0.019	0.066	0.005	TEDB	6.485	24.965	6292.69	4781.00	356.335	0.215	1166.665	0.058	TEDB
4	0.040	0.045	0.063	0.009	TEDB	10.210	9.170	7779.31	3989.57	317.765	TEDB	1238.120	0.060	TEDB
5	0.046	0.012	0.030	0.004	TEDB	14.740	30.370	5962.77	4040.34	204.590	TEDB	1235.925	0.063	TEDB
6	0.060	0.029	0.024	TEDB	TEDB	9.490	21.045	5985.34	4902.08	125.200	TEDB	1273.705	0.068	TEDB
7	0.015	0.022	TEDB	0.008	TEDB	18.075	25.950	5570.17	5205.11	104.495	TEDB	1066.615	0.069	TEDB
8	0.008	TEDB	0.090	0.021	TEDB	11.975	31.410	7618.03	4521.94	185.570	TEDB	1367.220	0.071	TEDB
9	0.012	TEDB	0.048	0.005	TEDB	11.185	14.000	5392.03	5098.20	280.275	TEDB	1276.000	0.065	0.435
10	0.014	TEDB	0.026	TEDB	TEDB	14.110	33.970	5729.15	4117.06	200.360	TEDB	1319.740	0.069	0.180
11	0.024	TEDB	TEDB	0.020	TEDB	12.750	26.805	6334.96	5017.92	122.475	TEDB	962.265	TEDB	0.243
12	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	18.785	5340.19	4963.16	193.110	TEDB	1018.890	TEDB	TEDB
13	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	18.270	7418.28	4522.77	177.490	TEDB	1287.590	TEDB	0.006
14	TEDB	TEDB	0.095	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	5535.81	4270.60	114.680	TEDB	1233.105	TEDB	TEDB
15	TEDB	TEDB	0.131	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	6839.86	4037.35	278.255	TEDB	1321.550	TEDB	0.015
16	TEDB	TEDB	0.052	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	6137.23	4983.62	181.380	TEDB	1288.070	TEDB	0.089
17	TEDB	TEDB	0.156	TEDB	TEDB	4.090	11.665	6617.06	5046.11	209.095	TEDB	1261.425	TEDB	0.204
18	TEDB	TEDB	0.080	TEDB	TEDB	7.945	TEDB	7439.44	5298.61	162.625	TEDB	968.210	TEDB	TEDB
19	TEDB	TEDB	0.057	TEDB	TEDB	15.120	11.190	5876.00	5824.52	177.190	TEDB	1156.910	TEDB	TEDB
20	TEDB	TEDB	0.101	TEDB	TEDB	TEDB	12.125	6084.23	5010.44	175.430	TEDB	975.855	TEDB	TEDB
Ort.	0.026	0.020	0.068	0.009	0.201	10.892	21.699	6333.96	4802.26	203.762	0.513	1153.230	0.061	0.167
St. Hata	0.019	0.013	0.039	0.007	0.129	3.835	8.697	748.83	552.84	68.440	0.358	176.644	0.010	0.149

TEDB: Tespit edilebilir düzeyde bulunmadı.

Örneklerde belirlenen ortalama kadmiyum içeriğinin (0.020 ± 0.013 mg/kg); Anastasio ve ark. (2006) tarafından İtalya'da koyun sütünden yapılmış İtalyan peyniri, taze peynir ve olgun peynirlerde (0.13 ± 0.212 , 0.19 ± 0.114 ve 0.008 ± 0.0005) belirlenen seviyelerle benzer, Yalçın ve Tekinşen (2010) tarafından tulum peynirlerinde belirlenen değerden (0.10 ± 0.002 mg/kg) yüksek, Ayar ve ark. (2009) tarafından aynı peynirlerde belirlenen değerden (0.051 ± 0.052 mg/kg) düşük olduğu görülmüştür. Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2011)'nde peynirlerde Cd kalıntısı için bir limit verilmemiş ancak etlerde maksimum kalıntı limiti 0.050 mg/kg olarak belirtilmiştir. Örneklerin hiçbirisinde bu limitin üzerinde Cd tespit edilememiştir. Örneklerde belirlenen Cd miktarı ile diğer çalışmalarda belirlenen değerler arasındaki farklılıklar, örneklerin üretildiği bölgenin ve üretimde kullanılan tekniklerin farklılığına bağlanabilir.

Arsenik; kayalardan doğal bozunma, antropojenik aktiviteler, madencilik ve eritme süreçleri, pestisit kullanımı ve kömür yakma yolları ile çevreye yayılır. Yer altı ve yüzey sularının arsenikle kirlenmesi de önemli bir problemdir (Gautam ve ark. 2014). Örneklerde belirlenen ortalama As içeriğinin (0.068 ± 0.039 mg/kg); Ayar ve ark. (2009) tarafından tulum peynirlerinde bulunan değerle (0.070 ± 0.131 mg/kg) benzer, Rezaei ve ark. (2014) tarafından İran'da tüketilen peynirlerde bulunan değerden (4.3 ± 2.1 µg/kg) ise yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada belirlenen As düzeyinin Ayar ve ark. (2009) tarafından elde edilen sonuçlar ile benzer olması, Arienejad ve ark. (2015)'nin da bildirdikleri gibi arseniğin hava yoluyla, bir gaz olarak veya partikül süspansiyonu halinde taşınması ile ilişkilendirilebilir.

Antropojenik kaynaklar, endüstriyel uygulamalar, madencilik ve maden işleme, kaya, toprak ve hava gibi doğal kaynaklar, yaygın metal kullanımı ve volkanlar önemli civa kaynaklarıdır (Gautam ve ark. 2014). Arienejad ve ark. (2015) geleneksel çiftliklerden elde edilen sütlerde civa konsantrasyonunu endüstriyel bölgelerde bulunan çiftliklerden daha belirgin bir şekilde yüksek olarak tespit etmişlerdir. İncelenen örneklerde belirlenen ortalama Hg düzeyi (0.009 ± 0.007 mg/kg); Anastasio ve ark. (2006) tarafından İtalya'da koyun sütünden yapılmış İtalyan peyniri, taze peynir ve olgun peynirlerde belirlenen değerlerden (0.0017 ± 0.0008 , 0.008 ± 0.0005 ve 0.0014 ± 0.0001 µg/g) yüksek, İstanbulluoğlu ve ark. (2013) tarafından beyaz peynirlerde belirlenen değerden ise (1.4 µg/g, 8.2 µg/g) düşüktür. Çalışmalarda elde edilen değerler arasındaki bu farklılıklar örneklerin alındığı ve üretimin yapıldığı bölgeler ile civa kaynaklarının ve oluşturduğu kontaminasyon düzeylerinin farklı olmasından kaynaklanmış olabilir. Türk Gıda Kodeksi'nde (Anonim 2011)'nde süt ve süt ürünlerinde Hg ile ilgili bir limit verilmemiş, çeşitli türde balık etlerinde Hg için izin verilen maksimum kalıntı limiti $0.50-1.0$ mg/kg olarak belirtilmiştir. Örneklerdeki Hg değerleri verilen bu limitlerin altındadır.

Esansiyel bir iz element olan bakır, fotosentez sırasında bazı enzimlerin aktivasyonu için biyolojik sistemlerde gereklidir. Ancak yüksek konsantrasyonları insan vücudunda tehlikeli etkiler göstermektedir (Gautam ve ark. 2014). Örneklerde belirlenen ortalama Cu içeriğinin (0.201 ± 0.129 mg/kg); Ayar ve ark. (2006) tarafından tulum peynirlerinde (0.33 mg/100 g), Yalçın ve Tekinşen (2010) tarafından tulum peynirlerinde (1.06 ± 0.05 mg/kg), Öksüztepe ve ark. (2013) tarafından tulum peynirlerinde (0.33 ± 0.07 mg/kg) ve Kırdar ve ark. (2015) tarafından Kargı tulum peynirlerinde belirlenen değerden (0.41 ± 0.21 µg/g) düşük olduğu, Mendil (2006) tarafından Erzincan tulum peynirlerinde belirlenen değerden (0.16 ± 0.01 µg/g) ise yüksek olduğu görülmüştür. Bu farklılıklar ürünlerin üretildiği bölgelerde ve işletmelerdeki bakır kontaminasyon kaynaklarının konsantrasyon farklılıklarına bağlı olabilir. Ayrıca, bu peynirin üretildiği bölgede otoyolların ve endüstriyel kuruluşların hemen hiç olmaması da önemli bir faktördür.

Örneklerde belirlenen ortalama demir içeriği (10.892 ± 3.835 mg/kg); Yalçın ve Tekinşen (2010) tarafından tulum peynirlerinde belirlenen değerden (14.18 ± 0.63 mg/kg) düşük, Mendil (2006) tarafından Erzincan tulum peynirlerinde (5.7 ± 0.5 µg/g), Ayar ve ark. (2006) tarafından tulum peynirlerinde (0.71 mg/100 g) ve Kırdar ve ark. (2015) tarafından Kargı tulum peynirlerinde belirlenen değerlerden (0.58 ± 0.47 µg/g) yüksek, Öksüztepe ve ark. (2013) tarafından tulum peynirlerinde belirlenen değere (10.46 ± 4.03 mg/kg) ise benzerdir. Peynirlerde demir miktarı için Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2011)'nde bir limit verilmemiştir. Ancak Fe için peynirlerde bulunabilecek limit değer Hollanda'da 1 mg/kg ve İsviçre'de 6.50 mg/kg olarak bildirilmiştir (Temurci (Usta) ve Güner 2006). Bu çalışmada tespit edilen ortalama Fe düzeyi bu limitlerden fazladır. Bu durum Divle Tulum peynirinin üretim aşamalarında, özellikle de teleminin yıkanması aşamasında peynirin uzun süre demir kaplarda bekletilmesine bağlı olabilir (Yalçın ve Tekinşen 2010).

Çinko elementi insanların diyetlerindeki esansiyel elementlerden biridir. Çok fazla alındığında çocuklarda bulantı ve kusmaya neden olmakta, yüksek konsantrasyonları insanlarda anemi ve kolesterol problemlerine yol açmaktadır (Gautam ve ark. 2014).

Örneklerde belirlenen ortalama Zn içeriğinin (21.699 ± 8.697 mg/kg); Yalçın ve Tekinşen (2010) tarafından tulum peynirlerinde (15.96 ± 1.30 mg/kg), Mendil (2006) tarafından Erzincan tulum peynirlerinde (12.5 ± 1.1 µg/g), Öksüztepe ve ark. (2013) tarafından tulum peynirlerinde (11.56 ± 1.68) ve Kırdar ve ark. (2015) tarafından Kargı tulum peynirlerinde belirlenen değerlerden (0.34 ± 0.06 µg/g) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada belirlenen ortalama Zn düzeyinin Arslan ve ark. (1996) tarafından Şavak tulum peynirlerinde bulunduğu değerden (437.0 mg/kg) düşük olduğu görülmektedir. İncelenen örneklerde Zn düzeyinin diğer çalışmalarda araştırılan tulum peynirlerinde tespit edilen değerlerden biraz daha yüksek çıkması, Divle Tulum peynirinin üretimi ve ambalajlanması aşamalarında kullanılan materyallerden muhtemelen çinko bulaşmasının biraz daha fazla olabileceğini düşündürmektedir.

Örneklerde belirlenen ortalama kalsiyum içeriği (6333.96 ± 748.83 mg/kg); Demirci (1988) tarafından tulum peynirlerinde (833 ± 165 mg/100 g), Kılıç ve ark. (2002) tarafından tulum peynirlerinde (747.43 ± 134.06 mg/100 g), Öksüztepe ve ark. (2013) tarafından tulum peynirlerinde bildirilen değerlerden (9920.25 ± 230.33 mg/kg) düşük, Mendil (2006) tarafından Erzincan tulum peynirlerinde (4416 ± 440 µg/g), Ayar ve ark. (2006) tarafından tulum peynirlerinde (918 mg/100 g) ve Kırdar ve ark. (2015) tarafından Kargı tulum peynirlerinde belirlenen değerlerden (2499.1 ± 10.6 mg/kg) yüksektir. Maya ile pıhtılaştırılan peynirler, asitle pıhtılaştırılanlara göre daha yüksek kalsiyum içerirler. Peynirde bulunan kalsiyum ve fosfor oranı diğer gıdalardan farklı olarak 1'den fazladır ve bu durum vücudun kalsiyumdan yararlanımını arttırmaktadır (Demirci 1990). Peynirin olgunlaşması sırasında suda çözünen kalsiyum oranı artmaktadır. Bu çalışma sonuçlarına göre incelenen Divle Tulum peynirinin Ca içeriğinin oldukça yüksek olduğu ve buna bağlı olarak insanlar için iyi bir kalsiyum kaynağı olabileceği, ayrıca bu peynirin 100 g tüketilmesi ile günlük kalsiyum ihtiyacının ($400-500$ mg) karşılanabileceği görülmektedir.

Örneklerde belirlenen ortalama fosfor içeriği (4802.26 ± 552.84 mg/kg); Demirci (1988)'nin tulum peynirlerinde (4380.0 mg/kg), Kılıç ve ark. (2002)'nin tulum peynirlerinde (413.10 ± 42.29 mg/100 g), Ayar ve ark. (2006)'nin tulum peynirlerinde (955 mg/100 g) ve Kırdar ve ark. (2015)'nin Kargı tulum peynirlerinde belirledikleri değerlerden (210.1 ± 5.8 mg/kg) yüksek, Öksüztepe ve ark. (2013) tarafından tulum peynirlerinde belirlenen değerden (5016.97 ± 160.68 mg/kg) ise düşüktür. Dıraman ve Demirci (1998)'nin bildirdikleri gibi üretimde kullanılan sütün fosfor miktarı yanında, özellikle sütün mayalanma durumu ve peynirlerin olgunluk dereceleri son ürünün fosfor içeriğini etkilemektedir. Bu çalışmada elde edilen bulgular Divle Tulum peynirinin beslenme açısından iyi bir fosfor kaynağı olabileceğini göstermektedir.

Süt ve peynirdeki mineral madde içeriği; sütün çeşidine, sağım zamanına, depolama ve ambalajlama şartlarına, laktasyon dönemine, genetik faktörlere, çevresel şartlara ve toprağın içerdiği mineral madde yoğunluğuna göre değişmektedir (González-Martín ve ark. 2011). Örneklerde belirlenen ortalama magnezyum içeriğinin (203.762 ± 68.440 mg/kg); Öksüztepe ve ark. (2013) tarafından tulum peynirlerinde belirlenen değerden (3908.65 ± 520.08 mg/kg) düşük, Mendil (2006) tarafından Erzincan tulum peynirlerinde (101 ± 10 µg/g), Ayar ve ark. (2006) tarafından tulum peynirlerinde (40.11 mg/100 g) ve Kırdar ve ark. (2015) tarafından Kargı tulum

peynirlerinde belirlenen değerlerden (88.9±2.2 mg/kg) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Özbek ve Akman (2016)'ın; tulum peynirlerinde 0.14±0.02 ile 0.30±0.02 g/kg⁻¹ arasında bildirdikleri Mg düzeyi bu çalışmada elde edilen bulgularla benzerdir. Çalışmalar arasındaki farklılıklar peynirin üretiminde kullanılan süte, üretimde kullanılan tekniklere, bölgenin çevresel şartlarına ve farklı toprak yapısına bağlanabilir.

Yakın zamana kadar insan sağlığı için tehlikeli olarak kabul edilmeyen alüminyumun yapılan araştırmalar sonucunda fazla miktarlarda alınmasının böbreklerde toksik etkiye sahip olduğu ve Alzheimer hastalığı ile bağlantılı olabileceği bildirilmiştir (Anonymous 2001). Örneklerde belirlenen ortalama Al içeriğinin (0.513±0.358 mg/kg); tulum peynirlerinde Ayar ve ark. (2009) (8.124±3.332 mg/kg) ile Yalçın ve Tekinşen (2010)'in bildirdikleri değerlerden (0.59±0.03 mg/kg) düşük, Öksüztepe ve ark. (2013)'nın bildirdikleri değerden (0.26±0.14 mg/kg) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu farklılıklar, Temurci (Usta) ve Güner (2006)'inde ifade ettikleri gibi çalışmaların yapıldığı bölgenin toprak yapısının Al miktarı ve bölgenin endüstriyel yoğunluğu ile analiz metotlarındaki değişikliklere bağlı olabilir. Ayar ve ark. (2009) inceledikleri tulum peynirlerindeki Al içeriklerini diğer peynir türlerinden daha fazla tespit ettiklerini, bu durumun özellikle Orta Anadolu'da aile işletmelerinde kontrolsüz yapılan üretimden ve peynirlerin alüminyum malzemeden yapılmış yüzeylere temas etmesinden kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

Örneklerde belirlenen ortalama potasyum içeriğinin (1153.230±176.644 mg/kg); Kılıç ve ark. (2002) (129.91±23.31 mg/100 g) ile Öksüztepe ve ark. (2013)'nın tulum peynirlerinde belirledikleri değerlerden (1200.40±208.11 mg/kg) düşük olduğu, Mendil (2006) tarafından Erzincan tulum peynirlerinde (362±28 µg/g), Kirdar ve ark. (2015) tarafından Kargı tulum peynirlerinde (526.8±128.0 mg/kg) ve Özbek ve Akman (2016) tarafından tulum peynirlerinde belirlenen potasyum düzeylerinden (0.12±0.01 ile 0.52±0.05 g/kg⁻¹ arasında) yüksek olduğu görülmüştür. Park (2000), peynirlerdeki potasyum miktarının diğer süt ürünlerinden önemli düzeyde düşük olduğunu ve bunun nedeninin peynir üretimi sırasında potasyumun önemli miktarlarda kayba uğramasından kaynaklandığını ifade etmiştir. Ancak bu araştırmada elde edilen bulgulara göre bütün örneklerde belirlenen potasyum düzeylerinin yüksek miktarlarda olduğu tespit edilmiş ve bu sonuç Divle Tulum peynirinin üretimi sırasında potasyum kaybının çok yüksek olmadığını göstermiştir.

Örneklerde ortalama kalay içeriği 0.061±0.010 mg/kg olarak belirlenmiştir. Öztürk ve ark. (2012) Trakya bölgesi kaşarlarında ortalama kalay miktarını 0.0366 ppm olarak tespit etmişlerdir. Rezaei ve ark. (2014) ise Mısır'da inceledikleri 15 peynir örneğinde Sn miktarını 7.5±4.7 µg/kg olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen ortalama Sn değeri, her iki çalışmada bildirilen değerlerden yüksektir. Kalay; civa, kadmiyum ve kurşuna göre göreceli olarak daha az toksiktir. Özellikle teneke gıda ambalajlarından, asidik gıdalara geçerek insanlarda gastrointestinal problemlere yol açabilmektedir. Kalay kaplamaların çözünmesinden kaynaklanan gıdalardaki inorganik kalay içeriklerinin toksikolojik etkileri hakkında yeterli veri yoktur. Avrupa Birliği (AB)'nin 1881/2006 numaralı regülasyonunda (Anonymous 2009) konserve gıdalar başta olmak üzere teneke ambalajlı gıdalarda maksimum kalıntı limiti 50-200 mg/kg olarak verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2011)'nde de kalay için konserve gıdalar, alkolsüz içecekler ve bebek gıdaları için

izin verilen maksimum kalıntı limiti 50-200 mg/kg seviyesindedir. İncelenen örneklerin AB regülasyonu (Anonymous 2009) ve Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2011)'nde çeşitli gıdalar için önerilen limitlerden düşük kalay içerdikleri görülmektedir. Diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlardan farklılığın ise; alınan örnek, üretim şekli ve analizde kullanılan metot farklılıklarına bağlı olabileceği düşünülmektedir.

Örneklerde belirlenen ortalama nikel içeriğinin (0.167±0.149 mg/kg); Yalçın ve Tekinşen (2010) tarafından tulum peynirlerinde belirlenen değerden (0.65±0.19 mg/kg) ve Mendil (2006) tarafından Erzincan tulum peynirlerinde belirlenen değerden (0.26±0.02 µg/g) düşük olduğu tespit edilmiştir. Öksüztepe ve ark. (2013), inceledikleri tulum peyniri ve beyaz peynir örneklerinde Ni içeriğinin tespit edilebilir sınırın altında kaldığını bildirmişlerdir. Temurci (Usta) ve Güner (2006), beyaz peynirlerde ortalama Ni miktarını 2.371 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Bu farklılıklar ürünün elde edildiği çevresel ortamlar, hayvanların beslenme şekilleri ile otladıkları meralar, üretimde kullanılan alet ve ekipman, ürünün temas ettiği metal alan, temas süresi ve çalkalanması ile ürünün pH derecesi ve sıcaklığına bağlı olabilmektedir. İnsanlarda nikel nitrat ile zehirlenme için gerekli oral LD₅₀ değeri 1620 mg/kg'dır (Stoewsand ve ark. 1979; Temurci (Usta) ve Güner 2006). Buna göre incelenen Divle tulum peynirlerindeki nikel seviyesinin halk sağlığı için zararlı seviyede olmadığı görülmektedir.

Sonuç olarak, Divle tulum peynirlerinin içerdikleri kalsiyum, magnezyum ve fosfor gibi mineral maddeler ile insanların beslenmesinde günlük diyetlere önemli bir katkı sağlayabilecekleri, içerdikleri toksik ağır metallerin ise tolere edilebilecek sınırlarda olduğu tespit edilmiş ve bu peynirlerin halk sağlığı için bir tehlike oluşturmayacakları kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Anastasio A, Caggiano R, Macchiato M, Paolo C, Ragosta M, Paino S, Cortesi M (2006). Heavy metal concentrations in dairy products from sheep milk collected in two regions of Southern Italy. *Acta Vet Scand*, 47(1), 69-74.
- Anonymous (2001). Parameters of Water Quality: Interpretation and Standards. p: 133, ISBN:1-84096-015-3, Published by Environmental Protection Agency, Ireland.
- Anonim (2011). Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği. Resmi Gazete tarihi: 29.12.2011/28157 (3. Mükerrer), Ankara.
- Anonymous (2009). Mercury, Lead, Cadmium, Tin and Arsenic in Food. Toxicology Factsheet Series, Issue No: 1, May 2009, Food Safety Authority of Ireland.
- Anonymous (2012). Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers. User's Guide, Agilent Technologies Inc, Eighth Edition, Manual Part No: 8510231600, Australia.
- Anonymous (2017). Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Methods. Agilent Technologies Inc, Fourteenth Edition, Manual Part No: 8510000900, Australia.
- Arianejad M, Alizadeh M, Bahrami A, Arefhoseini SR (2015). Levels of some heavy metals in raw cow's milk from selected milk production sites in Iran: Is there any health concern? *Health Promot Perspect*, 5(3), 176-182.
- Armutlu FC (2013). Karaman'da Yetiştirilen Buğdaylarda Bazı Metal Derişimlerinin Voltametrik Metotlarla Tayini. Yüksek Lisans Tezi, KMÜ Fen Bil Enst, 68 s, Karaman.
- Arslan A, Güven A, Gönülalan Z, Özmen H (1996). Şavak tulum peynirinin mineral madde düzeyi. *FÜ Sağlık Bil Derg*, 10, 265-268.
- Ayar A, Akın N, Sert D (2006). Bazı peynir çeşitlerinin mineral kompozisyonu ve beslenme yönünden önemi. Türkiye 9. Gıda kongresi, 24-26 Mayıs 2006, Bolu.
- Ayar A, Sert D, Akın N (2009). The trace metal levels in milk and dairy products consumed in middle Anatolia-Turkey. *Environ Monit Assess*, 152, 1-12.

- Cabrera C, Lorenza ML, Lopez MC (1995).** Lead and cadmium contamination in dairy products and its repercussion on total dietary intake. *J Agric Food Chem*, 43, 1605-1609.
- Demirci M (1988).** Ülkemizin önemli peynir çeşitlerinin mineral madde düzeyi ve kalori değerleri. *Gıda*, 13(1), 17-21.
- Demirci M (1990).** Peynirin beslemedeki yeri ve önemi. *Gıda*, 15(5), 285-289.
- Dıraman H, Demirci M (1998).** Trakya bölgesinde üretilmiş beyaz peynirlerin kalsiyum ve fosfor miktarları üzerine bir çalışma. *Gıda*, 23(3), 217-219.
- Gautam RK, Sharma SK, Mahiya S, Chattopadhyaya MC (2014).** Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. In: *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*, (Ed. Sharma S), Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- González-Martín I, Hernández-Hierro JM, Revilla I, Vivar-Quintana A, Lobos Ortega I (2011).** The mineral composition (Ca, P, Mg, K, Na) in cheeses (cow's, ewe's and goat's) with different ripening times using near infrared spectroscopy with a fibre-optic probe. *Food Chem*, 127(1), 147-152
- Gönç S (1974).** Divle tulum peynirinin teknolojisi ve bileşimi üzerine araştırmalar. *EÜ Ziraat Fak Derg*, Seri A, 11(3), 515-533.
- Gul Kazi T, Jalbani N, Baig JA, Kandhro GA, Afridi HI, Arain MB, Jamali MK, Qadir Shah A (2009).** Assessment of toxic metals in raw and processed milk samples using electrothermal atomic absorption spectrophotometer. *Food Chem Toxicol*, 47, 2163-2169.
- Holt C, Jenness R (1984).** Interrelationships of constituents and partition of salts in milk samples from eight species. *Comp Biochem Physiol A Comp Physiol*, 77(2):275-282.
- İstanbuluoğlu H, Oğur R, Tekbaş ÖF, Bakır B (2013).** Süt ve süt ürünlerinde ağır metal kirliliği. *Türkiye Klinikleri J Med Sci*, 33(2), 410-419.
- Keleş A, Atasever M (1996).** Divle tulum peynirinin kimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşsal kalite nitelikleri. *Süt Teknolojisi*, 1(1), 47-53.
- Kılıç S, Karagözlü C, Uysal H, Akbulut N (2002).** İzmir piyasasında satılan bazı peynir çeşitlerinin kalsiyum, fosfor, sodyum ve potasyum düzeyleri üzerine bir değerlendirme. *Gıda*, 27(3), 229-234.
- Kirdar SS, Kose Ş, Gun İ, Ocak E, Kursun Ö (2015).** Do consumption of Kargi tulum cheese meet daily requirements for minerals and trace elements? *Mljekarstvo*, 65(3), 203-209.
- Licata P, Di Bella G, Potorti AG, Lo Turco V, Salvo A, Dugo GM (2012).** Determination of trace elements in goat and ovine milk from Calabria (Italy) by ICP-AES. *Food Addit Contam Part B Surveill*, 5(4), 268-271.
- Mendil D (2006).** Mineral and trace metal levels in some cheese collected from Turkey. *Food Chem*, 96(4), 532-537.
- Morul F, İşleyici Ö (2012).** Divle tulum peynirinin kimyasal ve mikrobiyolojik özellikleri. *YYÜ Vet Fak Derg*, 23(2):71-76.
- Öksüztepe G, İncili GK, Uysal İA (2013).** Elazığ'da satılan çökelek ve kurutların mineral madde ve ağır metal düzeyleri. *NWSA-Vet Sci*, 3B0022, 8(3),1-9.
- Özbek N, Akman S (2016).** Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties. *Food Chem*, 192(1), 295-298.
- Öztürk BE, Kaptan B, Şimşek O (2012).** Determination of some heavy metals level in kashar cheese produced in Thrace Region. *Tekirdağ Ziraat Fak Derg*, 9(3), 79-84.
- Park YW (2000).** Comparison of mineral and cholesterol composition of different commercial goat milk products manufactured in USA. *Small Rumin Res*, 37(1-2), 115-124.
- Raynal-Ljutovac K, Lagriffoul G, Paccard P, Guillet I, Chillard Y (2008).** Composition of goat and sheep milk products: An update. *Small Rumin Res*, 79(1), 57-72.
- Rezaei M, Dastjerdi HA, Jafari H, Farahi A, Shahabi A, Javdani Hossein, Teimoory H, Yahyaei M, Malekiran AA (2014).** Assessment of dairy products consumed on the Arakmarket as determined by heavy metal residues. *Health*, 6(5), 323-327.
- Saei-Dehkordi SS, Fallah AA (2011).** Determination of copper, lead, cadmium and zinc content in commercially valuable fish species from the Persian Gulf using derivative potentiometric stripping analysis. *Microchem J*, 98(1), 156-162.
- Shahbazi Y, Ahmadi F, Fakhari F (2016).** Voltammetric determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metals. *Food Chem*, 192, 1060-1067.
- Stoewsand GS, Stamer JR, Kosikowski FV, Morse RA, Bache CA, Lisk DJ (1979).** Chromium and nickel in acidic foods and By-Products contacting stainless steel during processing. *Bull Environ Contam Toxicol*, 21, 600-603.
- Temurci (Usta) H, Güner A (2006).** Ankara'da tüketime sunulan süt ve beyaz peynirlerde ağır metal kontaminasyonu. *Atatürk Üniv Vet Bil Derg*, 1(1-2), 20-28.
- Yalçın Ö, Tekinşen KK (2010).** Konya'da tüketime sunulan beyaz salamura, tulum ve kaşar peynirlerinin ağır metal içeriklerinin araştırılması. *Etilik Vet Mikrobiyol Derg*, 21(1), 5-10.