



Yağlı Ton Balığı Konserveleri ve Kullanılan Metal Ambalajlarda Bisfenol A (BFA) Miktarının Araştırılması

Investigation The Amount of Bisphenol A (BPA) at Canned Oil Tuna Fish and Metal Packaging Material

İbrahim Emre TOKAT¹, Dilek CUMBUL², Hakan YAVAŞ³, Pınar MANARGA BİRLİK⁴, Yusuf Mete GÜZEL⁵

¹ Veteriner Hekim Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-BURSA

² Dr. Veteriner Hekim Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-BURSA

³ Ziraat Müh. Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-BURSA

⁴ Gıda Yük. Müh. Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-BURSA

⁵ Gıda Yük. Müh. Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-BURSA

Özet

Gıda ile temas eden madde ve malzemelerden gıdaya geçebilecek Bisfenol A (BFA) miktarının belirlenmesi amacıyla, Bursa ilinde satışa sunulan 4 farklı markaya ait 40 adet 80 g'lık yağlı ton balığı konservesi örnekleri alınmıştır. Toplanan örnekler oda sıcaklığında laboratuvarında muhafaza edilmiştir. Örneklerin pH, klorür oranı ve BFA miktarları belirlenmiştir. BFA miktarı katı faz ekstrasyon ile Yüksek Performans Sıvı Kromatografi-Floresans dedektör (HPLC-FLD) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Örneklerde BFA miktarı 104,68–177,86 µg/kg arasında değişen değerlerde ve Türk Gıda Kodeksindeki yasal limit olan 600 µg/kg'ın altında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca örneklerin pH değerleri 5,78-5,90 arasında klorür oranları %0,8-1,10 arasında olduğu ve TS 353 Balık Konserveleri standardına uygun olduğu belirlenmiştir. Deneme amacıyla sterilizasyon yapılmamış ve 20-35°C de 0-160 gün bekletilmiş numunelerde; <LOQ-50,13 µg/kg, sterilizasyon yapılmış ve 20-35°C'de 0-160 gün bekletilen numunelerde 139,17-183,11 µg/kg BFA geçişi olduğu tespit edilmiştir. BFA migrasyonundaki en büyük etkinin sterilizasyon işlemi olduğu görülmektedir. Çalışma sonuçları, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA)'ya göre BFA için günlük alım miktarı (TDI, 0,05 mg/kg vücut ağırlığı/gün) yönünden değerlendirildiğinde, yağlı ton balığı konservelerinden geçen BFA miktarlarının Türkiye'de insan sağlığı açısından risk oluşturmadığı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Bisfenol A, Yağlı Ton Balığı Konservesi, HPLC-FLD, Migrasyon, SPE (Katı Faz Ekstraksiyon)

Abstract

In this study, 40 samples of 80 grams canned tuna in oil, belonged to 4 different brands in Bursa were collected to determine the amount of Bisphenol A (BPA) which can be migrate to food from food contact materials and articles. The collected samples were kept in room temperature in the laboratory. The pH value, salt, oil and BPA amount of samples were determined. BFA were analysed by High-Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detection (HPLC-FLD) with solid phase extraction. The amount of BFA ranged from 104,68 to 177,86 µg/kg and was found under the legal limit (600 µg/kg) in the Turkish Food Codex Legislation. The pH values 5,78-5,90, salt content 0,81-1,10% were determined in accordance with Turkish Standard for Canned Fish (TS 353). Unsterilized samples were kept at 20-35 °C for 0-160 days and BFA amounts were found <LOQ - 50,13 µg/kg Sterilized samples were kept at 20-35 °C for 0-160 days, ranged from 139,17 to 183,11 µg/kg. Sterilization was determined as a major effect on BFA migration. According to European Food Safety Authority (EFSA), study results were evaluated in terms of Tolerable Daily Intake (TDI, 0,05 mg/kg bw/day) of BFA and it was considered that BFA amount of canned oil tuna fish do not constitute a risk for human health in Turkey.

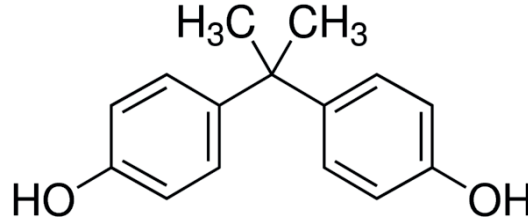
Keywords: Bisphenol A, Canned Tuna in Oil, HPLC-FLD, Migration, SPE (solid phase extraction)

1. Giriş

Konserve üretimi, uygun nitelikteki hammaddenin bir takım ön işlemlerden sonra teneke kutulara, cam kavanozlara veya amaca uygun benzer kaplara doldurulması, kapların hava almayacak şekilde kapatılması ve ısı işlemlerle bozulma yapabilen mikroorganizmaların öldürülmesi gibi başlıca temel işlemleri kapsar. Balık konservesi yapımında özellikle yağlı ham materyal tercih edilmekte olup genellikle ton balığı, uskumru, ringa, çaç gibi balıklar kullanılmaktadır. Özellikle işlenmiş su ürünleri arasında konserve balığın dünya çapında tüketimi gittikçe artmaktadır (Bilgin 2012).

Balık konserve kutularının iç yüzeyini kaplamakta Epoksi-fenolik bileşikler geniş oranda kullanılır. Bu bileşikler, asitlere dirençli olup iyi bir ısı rezistans ve esnekliğine sahiptir (Çinbulak 2010). Ancak kullanılan bu epoksi bileşikler ile kaplı yüzeylerden gıda maddelerine Bisfenol A (BFA) göç edebilir (Braunrath ve ark. 2005b).

BFA, [2,2-Bis(4-hidroksifenil) propan], Polikarbonat ve epoksi reçine gibi plastiklerin hazırlanmasında ana malzeme olarak kullanılan krem-beyaz renkte, fenolik kokulu, kristal bir kimyasaldır (Ackerman ve ark. 2010, Yoshida ve ark. 2001). BFA'nın kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: BFA'nın kimyasal yapısı

Yıllık üretimi ~1,7 milyar kg civarında olan BFA %65-70'lik oranla polikarbonat plastikler %25-30'luk oranla epoksi reçine üretiminde kullanılmaktadır. Polikarbonat plastikler ve epoksi reçineler; genellikle deniz ürünleri ve sebze konserveleri, gıda saklama poşetleri, su, meyve suyu, kola, süttozu, bira kutularının iç yüzeyinin kaplandığı plastik film yapımında, bebek biberonlarında, otomotiv sektöründe ve kompakt disk yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kang ve ark. 2006, Er ve Sarımehmetoğlu 2011a, Gülnaz 2006 ve Zemheri 2011). BFA'nın gıda ambalajlarında da kullanılması nedeniyle, BFA'ya maruz kalmada çevresel bulaşma dışında asıl kaynak gıdalardır (Kang ve ark. 2006).

BFA'nın gıda maddelerine geçişi; gıda ile ambalaj materyalinin temas yüzeyinin alanı, temas süresi, ambalaj materyalindeki migrant çeşidi ve konsantrasyonu, ambalaj materyalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, sıcaklık, gıdanın yağlı, sulu, asitli olma gibi özellikleri ve ürün öğelerinin migrantlara olan ilgisi gibi bazı faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir (Üçüncü 2000 ve Çinbulak 2010).

Bisfenol A başlangıçta sentetik bir östrojen olarak sentezlenmiş olup, polikarbonat plastik ve epoksi reçinelerinin imalatında çapraz bağlayıcı bir kimyasal olarak kullanılmaktadır (Ho ve ark. 2006). BFA'nın zayıf östrojenik özelliğe sahip olduğu, sağlık açısından negatif etkileri olduğu bilinmektedir ve bu nedenle "endokrin bozucu" olarak nitelendirilmektedir (Cao ve ark. 2009). Miyakoda ve ark. (1999)'a göre BPA'nın iç organ ve fetüste emilim ve yayılımının hızlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca BPA gebe tavşanlarda ağız yolu ile alındığında hızlıca plasentaya geçmektedir (Çinbulak 2010, Kang ve Kondo 2002). Bu yönleriyle insan sağlığı açısından da risk olabileceği değerlendirilmektedir.

Türk Gıda Kodeksi (TGK) Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği (2013/34) ve EC/2002/72 sayılı Avrupa Birliği komisyon direktifinde BFA'nın spesifik migrasyon limiti 600 µg/kg olarak belirlenmiştir. EFSA, BFA'nın tolere edilebilir günlük alım miktarını (TDI) 0,05 mg/kg vücut ağırlığı/gün olarak belirlenmiştir (EFSA 2006, Anonim 2002a, Anonim 20013a).

Konserve kutulardaki gıdalarda BFA analizi genellikle HPLC-ultraviole/visible (UV-VİS), HPLC-Floresans detektör (FLD) ile ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) cihazları kullanılarak yapılmaktadır (Braunrath ve Cichna 2005a).

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Agilent 1100 serisi HPLC cihazı,
ACE C18 en az %9 karbonlu (15x4,6mm 5 µm) HPLC kolonu,
Inolab 720 marka pH metre,
BUCHIR210 marka rotary evaporatör kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasallar

BFA standardı (Aldrich %99 saflıkta),
Asetonitril [CH₃CN],
Metanol [CH₃OH],
Heptan [CH₃(CH₂)₅CH₃],
Aseton [CH₃COCH₃], (Sigma-Aldrich %99,9 saflıkta HPLC için),

Hekzan [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$] (Sigma-Aldrich %95 saflıkta HPLC için),
 Potasyum heksasiyanoferrat (II) trihidrat [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] (Sigma-Aldrich %98,5-102,0),
 Çinko asetat dihidrat [$\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (Sigma-Aldrich >%98),
 Gümüş nitrat (AgNO_3) (Sigma-Aldrich %99),
 Pep-pak florasil light kartuş (Waters, Sep-Pak Florisil Plus Light Cartridge, 145 mg Sorbent per Cartridge, 50-200 μm Particle Size),
 Sodyum sülfat [Na_2SO_4] (Sigma-Aldrich %99 saflıkta, susuz),
 Ultra saf su,

Kullanılan örnekler

1-Bursa'da marketlerde satışa sunulan, yaygın olarak tüketilen ve bilinen yağlı ton balığı konserve markalarından 4 ticari marka seçilerek 40 adet örnek alınmıştır.

2-Boş kutular iki işleme tabi tutulmuştur.

-Boş konserve kutuları (80 gr'lık yağlı ton balığı konserve için kullanılan) üretimde kullanılan ayçiçeği yağı ile doldurulmuş ve 121 °C'de 30 dakika sterilizasyon uygulanmıştır. Örnekler 3 tekerrür 2 paralel olarak analiz edilmiştir.

-Boş konserve kutuları (80 gr'lık yağlı ton balığı konserve için kullanılan) üretimde kullanılan ayçiçeği yağı ile doldurulmuş ve sterilizasyon uygulanmamıştır. Örnekler 3 tekerrür 2 paralel olarak analiz edilmiştir.

3-Boş konserve kutularından (80 gr'lık yağlı ton balığı konserve için kullanılan) 3 örnek alınmıştır;

2.2. Yöntem

2.2.1. Standart hazırlama

Ana stok BFA standardı hazırlamak için >%99 saflıkta BFA standardı metanol ile çözülür ve -20 C°'de saklanır. Çalışma standartları ise ACN (Asetonitrit)/su (40/60 v:v) ile hazırlanır ve +4 C° de buzdolabında saklanır (Yoshida ve ark. 2001).

2.2.2. Konserve Balıklarda Bisfenol A ekstraksiyon (1 nolu örnek)

Homojenize edilen örnekten 5 gr tartılır ve 50 ml ACN, 10 gr sodyum sülfat eklenir yüksek hızla karıştırılır. Homojenize olan filtrat ve karıştırıcı 30 ml ACN ile yıkanarak ayırma hunisine alınır. 30 ml hekzan eklenerek 5 dakika çalkalanır ve faz ayrılması için 15 dakika beklenir. Ayrılan ACN başka bir evaporatör balonuna alınır. Filtrata 50 ml ACN eklenir ve faz ayrımı beklenir. Ayrılan ACN fazı ilk ekstrata eklenir. ACN solüsyonu 40 °C 'de rotary evaporatörde uçurulur. Kalan kısmı azot gazı ile uçurulur. 20 ml aseton - n-heptan (3:97, v/v) eklenir ve Sep-Pak Florisil kartuştan 5 ml geçirilir. Kartuşu yıkamak için 10 ml aseton- n-heptan (5:95, v/v) geçirilir ve kartuş kurutulur. BFA; 10 ml aseton-n-heptan (20:80, v/v) ile kartuştan çözülerek alınır. Evaporatör ve azot gazı ile kurutulur. 1 ml ACN-su (40:60, v/v) kullanılarak çözülerek viale alınır (Kang ve Kondo 2002).

2.2.3. Konserve Kutularda Bisfenol A Analizi (2 nolu örnekler)

Boş konserve kutular (80 gr'lık yağlı ton balığı konserve için kullanılan) üretimde kullanılan ayçiçeği yağı ile doldurulmuştur. Sterilizasyon işlemi uygulanan ve uygulanmayan örneklerden 1g \pm 0,01 g hassasiyette 50 ml santrifüj tüpüne tartılır. Üzerine 3 ml n- hegzan ilave edilir ve iyice karıştırılır. 2 ml metanol/su (1/1 v:v) ilave edilir ve 1 dakika kuvvetlice karıştırılır. Faz ayrımının oluşması için 30 dakika beklenir. Altta kalan fazdan alınarak 0,45 μm filtreden süzülür (Anonim 2005, Anonim 2006b ve Anonim 2013b).

2.2.4. Konserve Kutularda Bisfenol A Analizi (3 nolu örnekler)

Boş konserve kutuları, gıda benzeri çözeltiyle (yağ asidi kompozisyonu TGK 2013/35'de verilen değerlere uygun ayçiçeği yağı) doldurulup 40°C de 10 gün süreyle inkübatöre yerleştirilir. (Anonim 2006a, Anonim 2013b) İnkübasyon sonrasında numunelerin oda sıcaklığına gelmesi beklenir. 2.2.3. de kullanılan numune hazırlama işlemi uygulanmıştır.

2.2.5. HPLC cihaz şartları

| | |
|------------------------|---|
| Dedektör | : FLD - Excitation 275 nm, Emission 300 nm |
| Kolon | : C18 [en az %9 karbonlu (15x4,6mm 5 μm)] |
| Kolon fırını sıcaklığı | : 40 °C |
| Enjeksiyon Hacmi | : 40 μl |
| Akış | : 1 ml/dak. |
| Mobil Faz | : %40 ACN %60 Su |

2.2.6. Konserve balıklarda pH analizi

Numune blender ile homojen hale getirilir. Homojen hale getirilirken numune sıcaklığının 25°C'nin üstüne çıkmamasına dikkat edilir. Homojen hale gelen numuneye elektrot daldırılır ve numune özütünün sıcaklığı (20±2) °C aralığında olmalıdır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken pH metreye uygun bir işlem uygulanarak pH ölçülür. Sabit bir değere ulaşıldığı zaman, pH değeri doğrudan cihazdan okunur (Anonim 2002b).

2.2.7. Konserve balıklarda klorür analizi

Numune blender ile homojen hale getirilir. Homojen hale getirilirken numune sıcaklığının 25°C'nin üstüne çıkmamasına dikkat edilir. 10 g numune, 0,001 g duyarlılıkla erlene tartılır.

Proteini giderme işlemi: 100 ml su deney numunesine eklenir. Ara sıra karıştırılarak oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Önce 2 ml Reaktif A (106 g potasyum heksosiyonoferrat (II) trihidrat 100 ml çözülür) daha sonra 2 ml Reaktif B (220g çinko asetat dihidrat 1000 tamamlanır) ilave edilir ve iyice karıştırılır. 30 dakika oda sıcaklığında bekletilir ve 200 ml lik ölçülü balona aktarılarak 200 ml çizgisine tamamlanır. İyice karıştırılır oluklu süzgeç kağıdından süzülür.

Klorür tayini: 20 ml süzüntü erlene alınır ve üzerine 4 mol/L lik nitrik asit çözeltisinden 5 ml eklenir. Üzerine 1 ml doymuş amonyum-demir (III) sülfat çözeltisi ilave edilir.

0,1 mol/L gümüş nitrat (AgNO₃) çözeltisinden 20 ml ilave edilir. 3 ml nitrobenzen ilave edilir ve iyice karıştırılır. 0,1 mol/L potasyum tiyosiyonat ile kalıcı pembe renk oluncaya kadar titre edilir. Titrasyonda kullanılan potasyum tiyosiyonat miktarı 0,05 ml yaklaşımla kaydedilir.

Numunenin klorür muhtevası, aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$WCl = 0,05844 \times (V2 - V1) \times (200/20) \times (100/m) \times c$$

$$WCl = 58,44 \times [(V2 - V1)/m] \times c$$

WCl: Numunenin kütlece yüzde olarak sodyum klorür cinsinden ifade edilen, klorür muhtevası,

V1: Tayinde kullanılan potasyum tiyosiyonat çözeltisi hacmi, mL,

V2: Tanık deneyde kullanılan potasyum tiyosiyonat çözeltisi hacmi, mL,

c: Potasyum tiyosiyonat çözeltisinin konsantrasyonu, mol/L,

m: Deney numunesinin kütlesi, g dır.

Sonuçlar, %0,05 (m/m) yaklaşımla rapor edilir

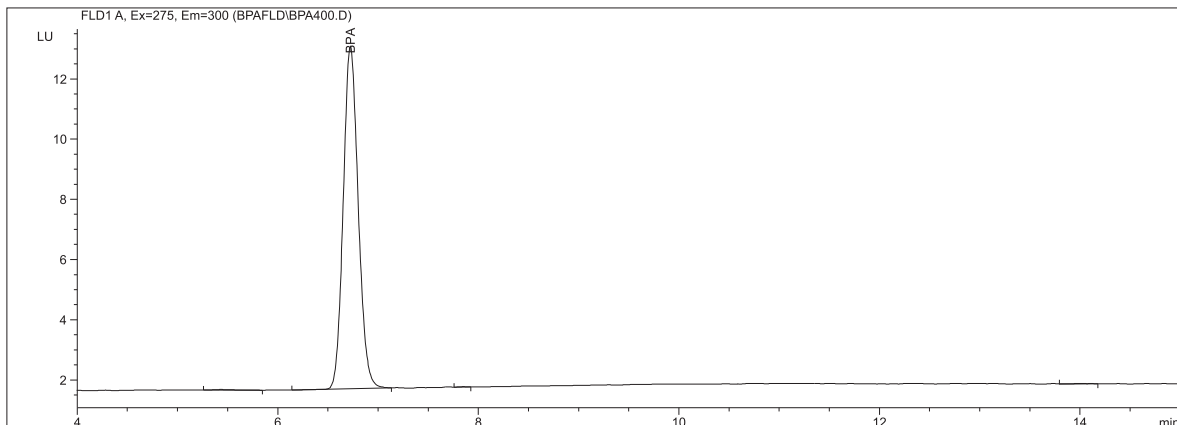
(Anonim 1999, ISO 1741-1).

2.2.8. İstatistiksel Analiz

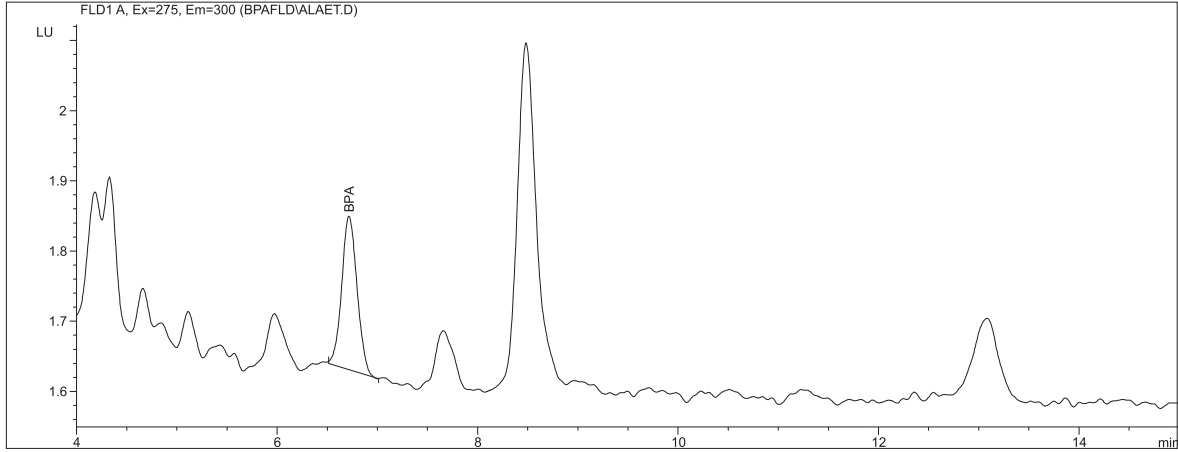
Yağlı ton balığı konserve markalarında pH, klorür oranı ve BFA analizlerine ait sonuçlar arasında anlamlı bir fark olup olmadığını "Minitab" programı kullanılarak test edilmiştir. Sterilizasyonun ve depolama sıcaklığındaki farklılıkların BFA geçişine etkisi olup olmadığı Tukey (%5) testi ile test edilmiştir. Depolama süresinin BFA geçişine etkisi için Least Significant Difference (LSD) (%5) testi ile test edilmiştir.

3. Tartışma ve Sonuç

BFA analizi için tespit limiti (LOQ) 20 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Geri kazanım ise %95,78'dir. BFA standardına ait kromatogram Şekil 2'de, Yağlı ton balığı konserve örneğine ait kromatogram Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 2: BFA standardına ait kromatogram (400 µg/kg).



Şekil 3: Yağlı ton balığı konservesi örneği.

Bursa’da marketlerde satışa sunulan, yağlı ton balığı konserveleri markalarından 4 ticari marka’ya ait 80 gr’lık yağlı tonbalığı konservelerinden örneklerine ait pH, klorür oranı ve BFA miktarları Çizelge 1’de gösterilmektedir.

Çizelge 1: 1 nolu örneklere ait sonuçlar

| Marka | n | pH | Klorür oranı (% m/m) | BFA (µg/kg) |
|-------|----|--------------|-------------------------|------------------|
| 1 | 10 | 5,78 ±0,02 c | 0,93 ±0,01 c | 177,86 ± 24,35 a |
| 2 | 10 | 5,83 ±0,02 b | 0,87 ±0,01 b | 106,75 ± 26,55 b |
| 3 | 10 | 5,90 ±0,01 a | 0,81 ±0,01 a | 126,74 ± 33,14 b |
| 4 | 10 | 5,78 ±0,01 c | 1,10 ±0,09 c | 104,68 ± 24,35 b |

Çizelge 1’deki pH ve klorür oranlarının TS 353 Balık Konserveleri standardına uygun olduğu belirlenmiştir. Bu parametrelere ait değerlerin BFA migrasyonu ile doğrudan bir bağlantısı olduğu değerlendirilememiştir (Anonim 2010).

Yağlı gıda benzeri ile doldurulmuş konservelerde yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler Çizelge 2’de gösterilmektedir. Sterilizasyon uygulamasının, depolama sıcaklığının ve depolama süresinin BFA geçişine olan etkisi sırasıyla Çizelge 2, Çizelge 3 ve Çizelge 4’de gösterilmektedir.

Çizelge 2: Sterilizasyonun BFA geçişine etkisi.

| Depolama | 20 °C | | 35 °C | |
|----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | Sterilize Olmamış | Sterilize Olmuş | Sterilize Olmamış | Sterilize Olmuş |
| 0. | <LOQ | 139,17 ± 18,62 | <LOQ | 158,44 ± 21,20 |
| 40. | 41,33 ± 5,53 | 153,88 ± 20,59 | 38,10 ± 5,10 | 159,25 ± 21,31 |
| 80. | 44,26 ± 5,92 | 163,94 ± 21,94 | 44,11 ± 5,90 | 168,15 ± 22,50 |
| 160. | 50,13 ± 6,71 | 181,95 ± 24,34 | 48,02 ± 6,43 | 183,11 ± 24,50 |
| Tukey(%5) n=12 | Fark var | | Fark var | |

Çizelge 3: Depolama Sıcaklığının BFA geçişine etkisi.

| Depolama | Sterilize Olmamış | | Sterilize Olmuş | |
|----------------|-------------------|--------------|-----------------|----------------|
| | 20 °C | 35 °C | 20 °C | 35 °C |
| 0. gün | <LOQ | <LOQ | 139,17 ± 18,62 | 158,44 ± 21,20 |
| 40. gün | 41,33 ± 5,53 | 38,10 ± 5,10 | 153,88 ± 20,59 | 159,25 ± 21,31 |
| 80. gün | 44,26 ± 5,92 | 44,11 ± 5,90 | 163,94 ± 21,94 | 168,15 ± 22,50 |
| 160.gün | 50,13 ± 6,71 | 48,02 ± 6,43 | 181,95 ± 24,34 | 183,11 ± 24,50 |
| Tukey(%5) n=12 | Fark yok | | Fark yok | |

Çizelge 4: Depolama süresinin BFA geçişine etkisi.

| Gün | n | SO 20 °C | ST 20 °C | SO 35 °C | ST 35 °C |
|------|---|----------------|------------------|----------------|-------------------|
| 0. | 3 | <LOQ c | 139,17 ± 18,62 c | <LOQ b | 158,44 ± 21,20 c |
| 40. | 3 | 41,33 ± 5,53 b | 153,88 ± 20,59 b | 38,10 ± 5,10 a | 159,25 ± 21,31 bc |
| 80. | 3 | 44,26 ± 5,92 b | 163,94 ± 21,94 b | 44,11 ± 5,90 a | 168,15 ± 22,50 b |
| 160. | 3 | 50,13 ± 6,71 a | 181,95 ± 24,34 a | 48,02 ± 6,43 a | 183,11 ± 24,50 a |

LSD testi (%5)

SO: sterilize olmamış ST: sterilize olmuş

Birçok araştırma, kaplanmış teneke kutu ve polikarbonat plastiklerden içine konulan gıdaya BFA geçişinin olduğunu göstermiştir. Braunrath, ve ark. (2005b), immünoaffinite kromatografisi kullanarak yapmış oldukları çalışmada yağlı konservelerde 2,1-43 µg/kg arasında değişen değerlerde BFA bulmuşlardır. Munguia ve ark. (2005), Ton balığı konservelerinde gıda benzerleri kullanmışlar. Ön sıcaklık uygulanmayan ve 0-160 gün 25°C bekletilen gıda benzerlerinde LOQ-186 µg/kg, ön sıcaklık uygulanan (121°C 90 dak.) ve 0-160 gün 25°C-35°C bekletilen gıda benzerlerinde 397,7-646,5 µg/kg düzeyinde, ayrıca marketlerden aldıkları ton balığı konservelerinde <LOQ - 102,7 µg/kg düzeyinde BFA bulmuşlardır. Poustka ve ark. (2007), balık konserveleri ile yapmış oldukları çalışmada 2001–2006 yılları arasında Çek Cumhuriyeti’ndeki marketlerden aldıkları örneklerde; yağ içindeki sardalye balığı konservelerinde <3,0-203,0 µg/kg, ton balığı konservelerinde <3,0–138,4 µg/kg arasında değişen miktarlarda BFA tespit etmişlerdir. Howe ve Borodinsky (1998), yağlı gıdalar ve et konservelerinde <LOQ–81 µg/kg arasında değişen değerlerde BFA tespit edilmiştir. Sungur ve ark. (2014), Hatay’dan marketlerden aldıkları ton balığı örneklerinde 102,8-550,54 µg/kg düzeyinde BFA migrasyonu olduğunu tespit etmişler. Er ve Sarımehtemtoğlu (2011b), Ankara’da marketlerden almış oldukları ton balığı konservelerinde 310-2330 µg/kg düzeyinde BFA bulunduğunu tespit etmişlerdir. Çalışma sonuçları literatür ile uyum içindedir. Ancak; Er ve Sarımehtemtoğlu (2011b) yapmış oldukları çalışmada; ton balığı konservelerindeki BFA miktarının bazı örneklerde yasal limitin üzerinde bulunduğunu tespit etmişlerdir. Bu durum göz önüne alındığında Türkiye’de satılan ton balığı konservelerinde kullanılan ambalajların BFA içerikleri açısından farklılık gösterdiği düşünülmektedir.

En zorlu test koşulları TGK Plastik tebliğinde belirlenen 121°C’de 30 dakika ve 40°C’de 10 gün seçilmiştir. Belirlenen test koşulları sonucunda BFA miktarı 245,75 ± 8,28 µg/kg olarak TGK Plastik tebliğine göre belirlenen en zorlu koşullarda BFA miktarı yasal limitlere uygun bulunmuştur. Bu sonuçlar piyasadan aldığımız örneklerdeki BFA miktarı ile uyum içindedir.

Gıda ambalajlarından BFA migrasyonunu etkileyen ana faktör, üretim aşamalarında kullanılan sıcaklık ve uygulama süresidir. Kaplamadaki kalıntı BPA, depolama süresince artış göstermektedir. Gıda maddelerine BFA geçişi farklı işlemlere, farklı üretim proseslerine ve kullanılan iç kaplama materyaline bağlı olarak farklılık gösterebilir (Munguia ve Soto 2001, Munguia ve ark. 2005).

Yaptığımız denemede; 80gr’lık yağlı ton balığı konserve kutuları, yağlı gıda benzeri ile doldurulmuştur. Sterilizasyon uygulanmayan ve uygulanan örnekler 20-35°C de 0-160 gün bekletilmiştir. Bulunan sonuçlar doğrultusunda BFA migrasyonunda ki en büyük etkinin üretim aşamasında uygulanan sterilizasyon işlemi olduğu görülmektedir. Depolama süresi boyunca BFA miktarında istatistiksel olarak artış gözlenmiştir. Saklama sıcaklıklarının ise (20-35°C) BFA migrasyonu üzerine etkisi olduğunu gösteren istatistiksel bir bulgu bulunmamıştır. Bu sonuçlar literatür ile uyum içindedir.

BFA miktarının TGK Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği (2013/34) ile belirlenen yasal limit olan 600 µg/kg değerinden aşağıda olduğu ve risk oluşturmadığı tespit edilmiştir. EFSA'ya göre BFA için günlük TDI miktarı 0,05 mg/kg vücut ağırlığı/gündür. Bu limite göre çalışma sonuçları değerlendirildiğinde yağlı ton balığı konservelerinden geçen BFA miktarlarının Türkiye'de insan sağlığı açısından risk oluşturmadığı düşünülmektedir. Ancak BFA'nın endokrin bozucu özelliğinin olduğu ve BFA ya maruz kalmada gıdaların önemi unutulmamalıdır. Özellikle konserve gıdalarda son ürünlerdeki spesifik migrasyonun risk değerlendirmesinde; konserve üretiminde kullanılan ambalajlarda spesifik migrasyon testlerinin denetim programına alınmasının faydalı olacağı böylece son ürüne geçebilecek maksimum kalıntı miktarının belirlenebileceği düşünülmektedir.

4.Kaynaklar

Ackerman, L.K., Noonan, G.O., Heiserman W.M., Roach, J.A., Limm, W., Begley, T.H., 2010. Determination of Bisphenol A in U.S. Infant Formulas: Updated Methods and Concentrations, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2008,58, 2307-2313.

Anonim, 1999.TS 1747-1, ISO 1841-1, 1999. Et ve Et Mamulleri-Klorür Muhtevası Tayini-Bölüm 1: Volhard Metodu, Ankara.

Anonim, 2002a.European Parliament and Council Directive No 2002/72/EC. Relating to Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0072&from=EN> (Accessed 14.06.2017)

Anonim, 2002b.TS 3136, ISO 2917, 2002. Et ve Et Ürünleri – pH Ölçülmesi–Referans Yöntem, Ankara.

Anonim, 2005.Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri İle Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testi İçin Temel Kurallar Tebliği (Tebliğ No:2005/34).

Anonim, 2006a.TS EN 1186-1, 2006. Gıdalarla Temas Eden Madde ve Mamuller Plastikler Kısım 1: Gıdalara Geçen Maddelerin Tayini İçin Şartlar ve Deney Metotlarının Seçimi, Ankara.

Anonim, 2006b.TS 13130-13, 2006. Gıda Maddeleri ile Temas Halindeki Malzeme ve Mallar-Sınırlamaya Tabi Plastik Maddeler-Bölüm 13: Gıda Benzeştiricilerde 3,3 Bisfenol A Tayini, Ankara

Anonim, 2010.TS 353, (2010). Balık Konserveleri, Ankara.

Anonim, 2013a.Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği (Tebliğ No:2013/34).

Anonim, 2013b.Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri İle Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testinde Kullanılan Gıda Benzerleri Tebliği (Tebliğ No:2013/35).

Bilgin B., (2012).Konserve Balık Ürünlerinde Biyojen Aminler, (Yüksek Lisans Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Braunrath, R., Cichna, M., 2005a.Sample Preparation Including Sol–Gel Immunoaffinity Chromatography for Determination of Bisphenol A in Canned Beverages, Fruits and Vegetables, *Journal of Chromatography A*, 2005, 1062, 189-198.

Braunrath, R., Podlupna, D., Padlesak, S., And Cichna-Markl, M., 2005b.Determination of Bisphenol A in Canned Food by Immunoaffinity Chromatography, HPLC, and Fluorescence Detection, *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 8911-8917.

Cao, X.L., Corriveau, J. and Popovic, S., 2009.Levels of Bisphenol A in Canned Soft Drink Products in Canadian Markets, *J.Agric Food Chem.*, 2009,57,1307-1311

Çinbulak, P., 2010.Gıda Ambalajlarında Migrasyon, (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

EFSA, 2006.Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) related to 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)- propane. European Food Safety Authority (EFSA) *J.* 2006, 428, 1-6.

Er, B. ve Sarımehtemetoğlu, B., 2011a.Gıdalarda Bisfenol A Varlığının Değerlendirilmesi, *Derleme, Vet Hekim Der. Derg.* 82(1): 69-74.

- Er, B. ve Sarımehtetoğlu, B., 2011b. The Investigation of Bisphenol A Presence in Canned Tuna Fish Using High-Performance Liquid Chromatography Method, *Journal of Animal and Veterinary Advances* 10(21): 2859-2862.
- Gülnaz, O., 2006. Bisfenol A'nın Biyolojik Parçalanması, Biyokonsantrasyon Faktörleri ve Östrojenik Aktivite Düzeylerinin Belirlenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ho, S.M., Tang, W.Y. and Frausto, J.B., 2006. Developmental Exposure to Estradiol and Bisphenol A Increases Susceptibility to Prostate Carcinogenesis and Epigenetically Regulates Phosphodiesterase Type 4 Variant 4, *Cancer Research*. 2006; 66, 5624-5632.
- Howe, S.R and Borodinsky, L., 1998. Potential Exposure to Bisphenol A From Food Contact Use of Polycarbonate Resins. *Food Addit Contam* 1998;15:370-5.
- Kang, J.H. and Kondo, F., 2002. Determination of Bisphenol A in Canned Pet Foods. *Res. Vet. Sci.* 73, 177-182.
- Kang, J.H., Kondo, F. and Katayama, Y., 2006. Human Exposure to Bisphenol A, *Toxicology* 226 (79-89).
- Munguía-López, E.M. and Soto-Valdez, H., 2001. Effect of Heat Processing and Storage Time on Migration of Bisphenol A (BPA) and Bisphenol A-diglycidyl Ether (BADGE) to Aqueous Food Simulant from Mexican Can Coatings, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 49:3666-3671.
- Munguía-López, E.M., Gerardo-Lugo, S., Peralta, E., Bolumen, S. and Soto-Valdez, H., 2005. Migration of Bisphenol A (BPA) from Can Coatings into a Fatty-food Simulant and Tuna Fish., *Food Additives and Contaminants*, September 2005, 22(9), 892-898.
- Poustka, J., Dunovska, L., Hajslova, J., Holadova, K. and Poustkova, I., 2007. Determination and Occurrence of Bisphenol A, Bisphenol Diglycidyl Ether, and Bisphenol F Diglycidyl Ether, Including Their Derivatives, in Canned Foodstuff From The Czech Retail Market, *Czech J. Food Sci* Vol.25, No.4:221-229.
- Sungur, Ş., Köroğlu, M. and Özkan, A., 2014. Determination of bisphenol a migrating from canned food and beverages in markets, *Food Chemistry* 142 (2014) 87-91
- Üçüncü, M., 2000. Gıdaların Ambalajlanması. Ege Üniversitesi Basım Evi, 656-679, İzmir.
- Yoshida, T., Horie, M., Hoshino, Y. and Nakazawa, H., 2001. Determination of Bisphenol A in Canned Vegetables and Fruit by High Performance Liquid Chromatography, *Food Addit. Contam.* 18, 69-75.
- Zemheri, F., 2011. Nonilfenol ve Bisfenol A'nın Ames/ Salmonella/ Mikrozom Test Yöntemi Kullanılarak Mutajenik Etkisinin Belirlenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.