

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

FARKLI ODUN TALAŞLARIYLA TÜTSÜLENEN
ALABALIKLARDA POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBON(PAH) DÜZEYLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLKAY DEVECİ

HAZİRAN 2018

MUĞLA

**T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

**FARKLI ODUN TALAŞLARIYLA TÜTSÜLENEN
ALABALIKLARDA POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBON (PAH) DÜZEYLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLKAY DEVECİ

HAZİRAN 2018

MUĞLA

MUĞLA
MUGLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

İLKAY DEVECİ tarafından hazırlanan **FARKLI ODUN TALAŞLARIYLA TÜTSÜLENEN ALABALIKLARDA POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBON (PAH) DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI** başlıklı tezinin, 18/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Fatma AYHAN* (**Jüri Başkanı**)

İmza:

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Oğuz AKPOLAT** (**Danışman**)

İmza:

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Hasan ERTAŞ(Üye)

İmza:

Ege Üniv.Müh.Fak.Kimya Müh., Ege Üniversitesi, İzmir

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Ahmet BALCI

İmza:

Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Oğuz AKPOLAT

İmza:

Danışman, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Mehmet ÖZTÜRK

İmza:

İkinci danışman, Fen Fakültesi Kimya Bölümü,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 18/06/2018

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

İlkay DEVECİ

18/06/2018

ÖZET

FARKLI ODUN TALAŞLARIYLA TÜTSÜLENEN ALBALIKLARDA POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON(PAH) DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI.

İlkay DEVECİ

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Danışmanı Doç. Dr. Oğuz AKPOLAT

İkinci(Ortak) Danışmanı Doç. Dr. Mehmet ÖZTÜRK

Haziran 2018 108 Sayfa

Su ürünleri, biyolojik formu nedeniyle kolay bozulan gıdalardır. Bu sebepten dolayı, raf ömrünün uzatılması, kalitenin artırılması ve gıdanın korunması için çeşitli metotlar uygulanmaktadır. Bu uygulamalardan biri de tütünleme (dumanlama) işlemidir. Tütünleme işlemi, ateşin bulunmasının hemen sonrasında, insanların, etleri bozulmadan muhafaza edebilmek için geliştirdiği bir yöntemdir. Eski zamanlarda tütünleme sadece etlerin bozulmasını önlemek için değil aynı zamanda etlere farklı tat ve lezzet vermek için yapılmaktaydı. Tütünleme zamanla, tuzlanarak da yapılmaya başlanmıştır. Raf ömrünü, tat ve lezzetini daha da arttırdığından, tuzlanarak tütünleme işlemi eski dönemlerden günümüze kadar gelen yaygın bir işlemdir. Günümüzde et ürünlerine ilaveten peynir gibi gıdalarında tütünlenecek tüketildikleri bilinmektedir. Zamanla reçinesiz odun talaşının kullanılmasıyla, ateş ısı ve tuzlama kriterlerinin değiştirilmesiyle, farklı koşullarda tütünleme işlemi devam ettirilmiştir. Tütünlenecek ürünlerde insan sağlığını tehdit eden kanserojen içerikli polisiklik aromatik hidrokarbonlara (PAH) rastlanmaktadır. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar organik bileşiklerin tam yanmaması sonucu ortaya çıkan toksik, mutajenik ve kanserojenik etkiye sahip organik yapıdaki bileşiklerdir.

Muğla hem çipura ve levrek hem de alabalık kültürü bakımından önemli üretim potansiyeline sahiptir. Bu çalışmada, doğal ve kültürü yapılan alabalıklar çeşitli odun ateşleriyle fume edilerek, bu balıklarda PAH ve diğer aromatik bileşikler araştırıldı. Bu amaçla, alabalık örnekleri Seydikemer ilçesinin Ören ve Yaka mahallelerinde bulunan çiftliklerden temin edildi. Alabalıkların ön hazırlık işlemleri Gıda Analizleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda yapıldıktan sonra, Su Ürünleri

Fakültesi Laboratuvarlarında bulunan Mekanik Fırın Sisteminde zeytin, pinar ve meşe odun talaşları kullanılarak tütsüleme yapıldı. Üretilen füme balıklarının hem duyuşal hem de kimyasal analizleri yapıldı. Böylece çeşitli odun talaşlarının yakılmasıyla elde edilen füme balıklar görünüm, aroma ve tad bakımından duyuşal olarak değerdendirilirken aynı zamanda taşıdığı polisiklik aromatik hidrokarbonlar GC-MS cihazında kalitatif ve kantitatif olarak analiz edildiler.

Duyuşal analizlerde zeytin odun talaşıyla tütsülenen alabalıklar %60,1 oranla ençok beğeni kazanırken; meşe %46,6 oranla 2. sırada beğeni kazandı. Kimyasal analizlerde elde edilen sonuçlara göre, polisiklik aromatik hidrokarbon olarak bilinen benzo[a]piren maddesinin deri kısımlarında iz düzeyinde ($\leq 0,005 \mu\text{g/kg}$) olduğu, 13-(1-naftil)-13H-dibenzo[a,i]fluoren maddesinin ise pinar odunuyla tütsülenen balıkların derisinde $3 \mu\text{g/kg}$ miktarda bulunduğu belirlendi. Aynı madde derinin de katıldığı etli kısımda ise iz düzeyinde tespit edildi. PAH dışındaki diğerd aromatik bileşikler açısından değerdendirildiğinde, tüm örneklerde, nikotinamit $15,57 - 52,84 \mu\text{g/Kg}$ aralığında değışirken, siringol'ün ise ağaç türüne göre, $2,77 - 39,46 \mu\text{g/kg}$ aralığında değıştiğı belirlendi. 2-Fenoksi etanol zeytin odununda tütsülenen balıklarda $8,11 - 37,72 \mu\text{g/kg}$ aralığında değışirken pinar odunu ile tütsülenen balıklarda hiç tespit edilmedi. Lipit fazında bulunan ve PAH dışında kalan aromatik bileşiklerle birlikte squalen tüm örneklerde $5,12 - 140,54 \mu\text{g/kg}$ aralığında bulundu. Bu çalışmada belirlenen PAH bileşiklerinin miktarları dikkate alındığında, Türk Gıda Kodeksine göre sonuçlar uygun olup sağık açısından tüketici için risk taşımamaktadır. Bu tez çalışmasıyla, zeytin odunu talaşıyla yüksek beğeniyle tüketilmesi beklenen yeni bir füme balık ürünü elde edebileceğı ortaya kondu.

Anahtar Kelimeler: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar(PAH), Alabalık, Zeytin odunu, Pinar odunu, Dumanlama, Duyusal analiz, Nikotinamit, Siringol, Su ürünleri.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) LEVELS IN TROUT CAUGHT WITH DIFFERENT WOOD CHIPS

İlkay DEVECİ

Master Thesis

Institute of Science and Technology

Department of Environmental Science

Advisor Assoc Dr. Oğuz AKPOLAT

Second (Partner) Advisor Assoc Dr. Mehmet ÖZTÜRK

June 2018 108 Page

Aquatic products are easily deteriorated because of their biological composition. Due to this reason, various methods are applied to extend shelf life, increase quality and protect food. One of these applications is smoking. In ancient times, tobacco was not only used to prevent the deterioration of the meat, but also to give different flavors and flavors to the meat. It was discovered in ancient times that the fish was not only deteriorated by the smoking process, but also the aroma of the fish caused by the smoke increased. Fumigation has begun to be made by salting, and as the shelf life and flavor increase, fumigation by salting has become a process which has been widely used in the old times and comes up to daylight. Today it is known that meat products, cheese and other products are consumed by smoking. Over time, the use of wood flour without resin has been continued with salting, making the heat fever and fumigating under different conditions. Smoked products contain carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) which threaten human health. Polycyclic aromatic hydrocarbons are compounds in the organic structure with toxic, mutagenic and carcinogenic effects that result in complete combustion of the organic compounds.

Muğla has a significant production potential in terms of both sea bream and sea bass and trout culture and is an important export item for our country. In this study, the amounts of PAH were investigated in natural and cultured trout fired with various woods. The culture of trout in the Ören and Yaka districts of the of Seydikemer was the subject of our study. After preliminary process of the trout in the Food Analysis Laboratory, different wood chips were fumigated and smoked fish production was

carried out in the Faculty of Fisheries in the Mechanical Oven System. Sensory and chemical analyzes of the smoked fish were performed. Thus, the smoked fish obtained by burning various wood chips was sensually evaluated in terms of appearance, aroma and taste while at the same time the polycyclic aromatic hydrocarbons were analyzed qualitatively and quantitatively in the GC-MS system.

According to the results obtained; Sensory analysis showed that the trout that smoked with olive wood shavings was the most popular with 60,1%, while the oak had the second rank with 46,6%. According to the results obtained in chemical analyzes; 13- (1-Naphthyl) -13H-dibenzo [a, i] fluoren, which is known as a polycyclic aromatic hydrocarbon compound, is found in skin parts and trace levels ($\leq 0.005 \mu\text{g} / \text{kg}$) $3 \mu\text{g} / \text{kg}$ was determined to be present in the amount of meat in the flesh of the skin. When evaluated in terms of other aromatic compounds other than PAH, In all samples, nicotinamide was found to vary between $15.57\text{-}52.84 \mu\text{g} / \text{kg}$, while siringol was found to vary from $2.77\text{-}39.46 \mu\text{g} / \text{kg}$ according to tree species. 2-Phenoxyethanol was found in fish smoked in olive wood at $8,11\text{-}37,72 \mu\text{g} / \text{kg}$, but not in fish smoked with pinarwood. When the amounts of PAH compounds determined in this study are taken into consideration, it is found that in all the samples in the lipid phase together with aromatic compounds other than PAH are in the range of $5,12\text{-}140,54 \mu\text{g} / \text{kg}$; According to the Turkish Food Codex, the results are appropriate and do not pose a risk to the consumer in terms of health. With this thesis, it was revealed that olive wood can obtain a new smoked fish product which is expected to be consumed with high gratification by wood chips.

Key Words: Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH's), Trout(*Salmo trutta*), Olive wood, Qurces wood, Smoked, Sensory analysis, Nicotinamide, Siringol, Seafood.

ÖNSÖZ

Yüksek lisansımda bana yardımcı olan, beni yönlendiren güler yüzlü danışman hocam Doç. Dr. Oğuz AKPOLAT' a,

Yüksek lisans tezimde, tez konumda laboratuvar çalışmalarımda, bilgi ve tecrübeleri ile bana yardımcı olan ikinci danışman hocam Doç. Dr. Mehmet ÖZTÜRK' e,

Yüksek lisans tez konumun oluşumunda büyük emeği olan, maddi manevi her konuda her zaman yanımda olan hocam Prof. Dr. Mehmet Emin DURU' ya,

Tütsüleme çalışmalarında bana yardımcı olan Doç. Dr. Ali GÜNLÜ hocama ve Dr.Öğr.Üyesi Yunus ALPARSLAN' a,

Tezimle ilgili deneylerin yapılmasında ve yazımda hep desteğini eksik etmeyenDr.Öğr. Üyesi Pınar TERZİOĞLU'na, GC-MS çalışmalarında yardımcı olan Öğr. Grv. Dr. Selçuk KÜÇÜKAYDIN'a,

Laboratuvardaki çalışmalarımda destekleriyle çalışma azmimi arttıran Sevgi USLU' ya,

Tez çalışmasının büyük bir kısmını gerçekleştirdiğim Gıda analizleri Uygulama ve Araştırma Merkez Müdürlüğü'nde görev yapan arkadaşlarıma,

Tez çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen canım aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri BAP 13/33 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
ABSTRACT	vii
ÖNSÖZ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam.....	2
1.2. Tütsülenmiş Su Ürünlerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)	4
1.2.1. Dumanlama (Tütsüleme)	4
1.3. Dumanlamanın (Tütsüleme) Et Ürünlerine Katkıları	5
1.3.1. Tadın gelişimi	6
1.3.2. Antimikrobiyal etki.....	6
1.3.3. Yeni ürün elde etme.....	6
1.3.4. Antioksidan Etki	7
1.4. Tütsünün Elde Edilmesi	7
1.5. Tütsünün Bileşimi ve Yapısı	7
1.5.1. Fenolik bileşikler	8
1.5.2. Alkoller	8
1.5.3. Organik asitler	8
1.5.4. Karboniller	9
1.5.5. Hidrokarbonlar.....	9

1.6. Tütsünün yapısı	9
1.7. Tütsü Uygulama Yöntemleri	10
1.7.1. Doğal tütsünün uygulanması	11
1.7.2. Sıvı tütsünün uygulanması.....	12
1.8. Dumanlama İşleminin Balık Etine Etkileri	13
1.9. Dumanlama Sonrası Ortaya Çıkan Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH):	18
1.10. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) İnsan Sağlığı ve Canlılar Üzerindeki Etkisi.....	23
1.11. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Kaynaklarının Belirlenmesi	25
1.12. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Belirlenme Yöntemleri	25
1.13. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar'ın Özellikleri	26
1.14. Polisiklikaromatik Hidrokarbonların (PAH) Çevrede Bulunuşu	27
1.14.1. Havada bulunmaları.....	27
1.14.2. Suda bulunmaları.....	27
1.14.3. Toprakta bulunmaları.....	27
1.14.4. Sigara dumanında bulunmaları.....	27
1.14.5. Endüstride bulunmaları.....	28
1.14.6. Besin maddelerinde bulunmaları	28
1.14.7. Et ve et ürünlerinde polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)	28
1.14.8. Çeşitli deniz ürünlerindeki polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH).....	29
2. MATERİYEL ve YÖNTEM.....	31
2.1. Balık ve Su Örneklerinin Toplanması	31
2.2. Üzerine Araştırma Yapılan Balıkların Yetiştirildiği Su Örneklerinde Bazı Kimyasal Parametreler	31
2.3. Alabalıkların Füme Haline Getirilmesi	31
2.3.1. Temizleme ve hazırlama işlemi	32
2.3.2. Tuzlama işlemi	32
2.3.3. Kurutma işlemi	33
2.3.4. Tütsüleme işlemi.....	34
2.3.5. Ürünün paketlenmesi ve depoda saklanması.....	36
2.4. Dumanlamada Kullanılan Talaşın Yapısı.....	36
2. 5. Dumanlamada Kullanılan Fırınlr	38
2. 5. 1. Geleneksel fırınların tanıtımı	38

2.5.2.Mekanik fırınların tanıtımı	39
2.6. Dumanlama Metotları.....	40
2.6.1. Soğuk dumanlamanın uygulanışı.....	40
2.6.2. Sıcak dumanlamanın uygulanışı	41
2.6.3. Sıvı dumanlamanın uygulanışı	42
2.6.4. Elektrostatik dumanlamanın uygulanışı	42
2.8. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Analizi	43
2.8.1. Ekstraksiyon	43
2.8.2. Ekstraktların döner buharlaştırıcıda ön zenginleştirilmesi	44
2.8.3. GC-MS parametreleri	44
3. BULGULAR VE İRDELEME	46
3.1. Su Örneklerinde Kimyasal Parametrelerin Sonuçları.....	46
3.2. Çeşitli Odun Talaşlarıyla Tütsülenen Alabalıkların Üzerine Yapılan Duyusal AnalizSonuçları	46
3.3. Tütsülenen Alabalıklardaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Diğer Aromatik Bileşikler	47
3.4. Farklı Odun Talaşlarıyla Tütsülenen Alabalıklarda Bulunan Bileşiklerin Kütle Spektrumları	65
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	79
4.1. Öneriler.....	80
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	PAH'ların Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	3
Çizelge 1.2.	PAH Bileşiklerinin Yapıları	18
Çizelge 2. 1.	Tütsüleme yapılan balık numune kodları.....	43
Çizelge 3. 1.	Balıkların yetiştirildiği havuz sularının fizikokimyasal özellikleri.....	46
Çizelge 3. 2.	Zeytin, Meşe ve Pinar Odun Talaşı Kullanılarak Elde Edilen Füme Balıkların Duyusal Analizi	47
Çizelge 3.3.	Farklı odun talaşlarıyla Tütsüleme yapılan alabalıkların lipid fraksiyonunda bulunan PAH ve diğer aromatik bileşikler	60
Çizelge 3. 4.	Çeşitli odun talaşlarıyla tütsülenen alabalıklarda belirlenen PAH ve diğer aromatik bileşiklerin adları ve kimyasal yapıları	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Şişe Dizme.....	32
Şekil 2.2.	Tuz Çözeltilisinin Hazırlanması	33
Şekil 2.3.	Kuru Buz Eklenmesi	33
Şekil 2.4.	Kurutma İşlemi.....	34
Şekil 2.5.	Tütsüleme İşlemine Hazırlanmış Balıklar	35
Şekil 2.6.	Tütsülenmiş Balıklar	36
Şekil 2. 7.	Meşe Odunu Talaşı.....	37
Şekil 2. 8.	Pinar Odunu Talaşı.....	37
Şekil 2.9.	Zeytin Odunu Talaşı.....	38
Şekil 2.10.	Mekanik Fırın Örneği.....	40
Şekil 3.1.	Zeytin (<i>Olea europaea</i>)odunu (ZN-1) talaşıyla tütsülenen alabalıkların deri kısımlarının Lipit fazının GC-MS Kromatogramı	64
Şekil 3.2.	Zeytin (<i>Olea europaea</i>)odunu (ZN-2)talaşıyla tütsülenen alabalıkların derisiz etli kısımlarının lipit fazının GC-MS Kromatogramı	65
Şekil 3.3.	Zeytin (<i>Olea europaea</i>)odunu (ZN-3) talaşıyla tütsülenen alabalıkların derili etli kısımlarının Lipit fazının GC-MS Kromatogramı	66
Şekil 3.4.	Meşe (<i>Quercus Sp.</i>) odunu (MN-2)talaşıyla tütsülenen alabalıkların yenilebilir kısımların lipit fazının GC-MS kromatogramı	67
Şekil 3.5.	Zeytin (ZN-1,ZN-2, ZN-3) Meşe (MN-2)odunu talaşlarıyla tütsülenen alabalıkların lipit fazının GC-MS Kromatogramlarının karşılaştırılması 68	
Şekil 3.6.	Zeytin odunu talaşıyla tütsülenen alabalıkların etli bölgenin (ZN-2) ve derinin de dahil edildiği etli bölgelerin (ZN-3) lipit fazının GC-MS Kromatogramlarının karşılaştırılması	69
Şekil 3.7.	Pinar (<i>Quercus aucheri</i>)odunu (PN-1)talaşıyla tütsülenen alabalıkların deri kısmının Lipit fazının GC-MS Kromatogramı.....	70
Şekil 3.8.	Pinar (<i>Quercus aucheri</i>) odunu (PN-2)talaşıyla tütsülenen alabalıkların derisiz etli kısımlarının lipit fazının GC_MS Kromatogramı	71
Şekil 3.9.	Pinar (<i>Quercus aucheri</i>) odunu (PN-3)talaşıyla tütsülenen alabalıkların derili etli kısımlarının Lipit fazının GC_MS Kromatogramı	72
Şekil 3.10.	Pinar (PN-1,PN-2,PN-3) ve Meşe odunu (MN-2)talaşlarıyla tütsülenen alabalıkların lipit fazının GC-MS Kromatogramlarının karşılaştırılması 73	
Şekil 3.11.	1 α ,9 β -Dihidro-1H-siklopropan [I] Fenantren'in kütle spektrumu (m/z)...	80
Şekil 3.12.	2-Fenoksi etanol'ün kütle spektrumu (m/z)	80
Şekil 3.13.	4-Etil-2-metoksi fenol'ün kütle spektrumu (m/z)	81

Şekil 3.14. 2-Metoksi-4-vinil Fenol'ün kütle spektrumu (m/z)	81
Şekil 3.15. Siringol'ün kütle spektrumu (m/z).....	82
Şekil 3.16. Niacin'in (Nikotinamit) kütle spektrumu (m/z).....	82
Şekil 3.17. 1,2,4-Trimetoksi fenol'ün kütle spektrumu (m/z).....	83
Şekil 3.18. 2,4-Ditertbütıl fenol'ün kütle spektrumu (m/z)	83
Şekil 3.19. 3,5-Ditertbütıl fenol'ün kütle spektrumu (m/z)	84
Şekil 3.20. 3,4,5-Trimethoxytoluen'in kütle spektrumu (m/z)	84
Şekil 3.21. 3,5-Dimetoksi asetofenon'ün kütle spektrumu (m/z)	85
Şekil 3.22. 2-Hidroksi, 4--metoksi asetofenon'ün kütle spektrumu (m/z).....	85
Şekil 3.23. Guaiasilaseton'un (Metil vanillil keton) kütle spektrumu (m/z).....	86
Şekil 3.24. Metoksi öjenol'ün kütle spektrumu (m/z)	86
Şekil 3.25. 1,3-Diemtosi-5-(1propenil) Benzen-2-asetat'ın kütle spektrumu (m/z) ...	87
Şekil 3.26. 1-fenil,4-propil benzen'in kütle spektrumu (m/z).....	87
Şekil 3.27. 1,4-Dimetil-2-fenoksibenzen'in kütle spektrumu (m/z).....	88
Şekil 3.28. 3-Metil-1,1-difenil Bütan'ın kütle spektrumu (m/z).....	88
Şekil 3.29. Fluoranthen'in kütle spektrumu (m/z)	89
Şekil 3.30. 3,5-Dimetoksi asetofenon'ün kütle spektrumu (m/z)	89
Şekil 3.31. 2-Etilhekzil <i>trans</i> -4-metoksisinamat'ın kütle spektrumu (m/z).....	90
Şekil 3.32. Stearik asit'in kütle spektrumu (m/z).....	90
Şekil 3.33. 2,4-Bis(1-fenil)Fenol'ün kütle spektrumu (m/z).....	91
Şekil 3.34. Diizooktil ftalat'ın kütle spektrumu (m/z)	91
Şekil 3.35. Squalen'in kütle spektrumu (m/z).....	92
Şekil 3.36. 13-(1-naftil)-13H-Dibenzo[a,i]fluoren'in kütle spektrumu (m/z).....	92

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi
UV	Görünür Bölge Spektrometresi
GS	Gaz Kromatografi
HPLC-F	Floresans Spektrometresi
HPLC-MS	Kütle Spektrometresi
GS-FID	Gaz Kromatografi ile alevde iyonlaşma dedektörü
NP-HPLIS	Hareketli Fazın Apolar olduğu normal faz kromatografi
DNA	Deoksiniükleik Asit
RNA	Ribonükleik Asit
CelloX	Çözünmüş Oksijen Probu
<u>Pinar Odunu ve Talaşı</u>	
PN-1	Deri Kısım
PN-2	Balık Eti
PN-3	Deri ve Et Karışık
<u>Zeytin Odunu Talaşı</u>	
ZN-1	Deri Kısım
ZN-2	Balık Eti
ZN-3	Deri ve Et Karışık
<u>Meşe Odun Talaşı</u>	
MN-2	Balık Eti
TBA	Tiyoborbutirik Aerobik
TMA	Toplam Mezofilik Aerobik
TPA	Toplam Psikofilik Aerobik
TVB-N	Balıklarda Toplam Uçusu Bazik Azot
EPA	Çevre Koruma Birimi
US-EPA	ABD Çevre Koruma Birimi
SIM	Seçilmiş İyon Monitorlama
GC/MS	Gaz Kromatografisi
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

1. GİRİŞ

Yeryüzünde insanlar yaşamaya başladığı andan itibaren doğadan yararlanıp yaşamsal faaliyetlerinin devamını sağlamışlardır. Teknolojinin olmadığı ve nüfusun az olduğu zamanlarda doğa, insan tahribatı karşısında kendini onarabilmektedir, fakat nüfus artışı, teknolojinin her geçen gün gelişmekte olması ve insanların tüketim giderlerinin değişmesi sonucu doğal kaynakların kendini yenileyebilmesini zorlaştırmıştır. Sanayileşmenin ve insan nüfusunun hızlı bir şekilde artması çevre kirliliği sorununu beraberinde getirmiştir. Bu kirlilik, hava, toprak ve suyu olumsuz etkilemiş bu da canlıların sağlığını tehdit altına almıştır(Wenzl vd,2006; Ferrarese vd.2008).

Günümüzdeki en tehlikeli hastalıklardan biri kanserdir. Kirlenmiş havayı soluyarak, kirlenmiş gıda ve suları tüketerek kanserojen ve toksik maddelere direkt maruz kalırız. Sanayi ve endüstriyel atıklar, egzoz ve baca gazları, zirai ilaçlar, çöplerden gelen zararlı kimyasal atıklar su, hava, gıda ve toprağa karıştıklarından dolayı, tabiatın dengesini bozmaktadır(ATSDR,1995). En önemlisi de insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu kirleticiler, azotoksitler, pestisitler, kükürtdioksitler, insektisitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi kirleticiler insan sağlığı için kanserojendirler(Douben,2003).Dumanlanmış su ürünlerinde de polisiklik aromatik hidrokarbonlara rastlanmakta olup, bunların ürünlerdeki miktarları da sağlık açısından önem arz etmektedir(TGK,2011-28157; EC No:1881/2006). Bu çalışmada, farklı tür odunların talaşlarıyla dumanlanan alabalık da (*ancorhynchus mykiss*) (familya salmonidae) PAH'ların kalitatif ve kantitatif olarak miktarları araştırıldı.

Gıdaların dumanlanarak muhafazası bilinen en eski muhafaza metotlarından birisidir. Dumanlanmış ürün teknolojisi Avrupa ve bazı Asya ülkelerinde çok tercih edilen bir yöntemdir(Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999; Ney, K.H.,1986; Burt.,1988).

Polisiklik aromatik hidrokarbon, fosil yakıtların tam yanmaması sonucu çevreye bırakılan, petrol ve türevlerinde bulunan tehlikeli organik kirleticilerdir. PAH' ların çoğu, çevrede uzun süre kalabilmelerisebebiyle, çevre kirlenmesine sebep olur ve biyolojik dengeyi büyük ölçüde etkiler (Köseler, 2008; Sprovieri vd, 2007; Telli-Karakoç vd, 2002; Li vd, 2003).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar çok halkalı hidrokarbon bileşikleri olup her türlü yanmaları sonucu atmosfere bırakılan ve yüzden fazla farklı türü içinde barındıran kimyasal bir gruptur (Köseler, 2008; Li vd, 2003; Telli-Karakoç vd, 2002). PAH'lar genelde renksiz, beyaz, açık sarı ve yeşil renktedirler. PAH'ların bir kısmı ham petrol, katranda bulunurken, bir kısmı ilaç, boya, plastik ve pestisitlerin yapımında kullanılır (Köseler, 2008; Wade vd, 2007; Telli-Karakoç vd, 2002). PAH'lar çevre, hava, su toprak olmak üzere hemen hemen her yerde bulunabilmektedir. Havada oluşup yağışlarla ve tozlarla taşınarak su ve toprağa geçmektedirler. EPA, 16 adet PAH bileşiğini temel kirleticiler olarak saptamıştır. Bunlar naftalen, asenaften, asenaftilen, floren, fenantren, antrasen, floranten, piren, krisen, benzo[a]antrasen, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-c,d]piren, benzo[g,h,i]perilen ve dibenzo[a,h]antrasendir. Başlıca ana kirleticiler olan PAH'ların bulunduğu atıklar canlı ekosistemlerine zarar vermektedir (Mastral vd, 2003).

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu tez çalışmam da; zeytin (*Olea europaea*) odun talaşı, pınar (*Quercus aucheri*) odun talaşı ve meşe (*Quercus Sp.*) odun talaşı ile tütülen alabalıkların analizlerinin GC/MS cihazında yapılarak sonuçlarının karşılaştırılması sonucunda ortaya çıkan PAH ve diğer aromatik bileşenlerin Gıda Kodeksindeki limitine bakıldı ve çıkan sonuç kodekse göre değerlendirildi. Bu çalışma da, insan sağlığı açısından önemli bir tehditunsuru olduğu bilinen ve ağırlıklı olarak yakma kaynaklı olan PAH kirleticilerinin, dumanlanarak tüketilen su ürünleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi hedeflendi. Ülkemizde dumanlanmış su ürünleri tüketim alışkanlığı istenilen düzeyde olmayıp, farklı tatlara duyarlı bazı insanlar tarafından tercih edilmektedir. Tüketim

sebebi, farklı lezzet ve kullanılan odunun talaşından gelen aromatik kokudur. Diğer ülkelerde dumanlama teknolojisinden yararlanarak çok çeşitli gıda maddeleri tüketilmektedir. Su ürünleri yanında peynir, et, tavuk gibi gıdalar odunun duman aromasının da tütünlenerek lezzetlendirilmektedir. Dumanlama teknolojisi kontrollü ve bilinçli uygulanmadığı durumda tüketilecek gıdalar da istenilmeyen bileşikler ortaya çıkar. Bu bileşikler insan vücudunda birikir, kanser etkisi ve mutajenik etki göstererek mide ve akciğer kanseri olmak üzere insanlar da ciddi sağlık sorunlarına sebebiyet verir. Bu sebepten dolayı ülkemizde yaygın olarak yapılan geleneksel tütünleme işleminden ziyade, modern fırınlarda dumanlama yapılmalıdır. Özellikle dumanlama işlemi esnasında kullanılacak doğru ağaç türünün(veya odun talaşının) kullanımı ile PAH bileşiklerinin gıdalar da bulunma oranı çok azalacaktır. Böylece tütünlenmiş ürünün tüketimindeki risk azalacaktır. Alabalık üzerinde yapılan tütünleme işlemimizde çıkan PAH bileşiklerinin minimum seviyede olduğu analizlerle tesbit edildiğinden insan sağlığı açısından büyük bir risk oluşturmadığı belirlendi.

Çizelge 1.1. PAH'ların Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Bileşik ismi	Formül	Yapı	Molekül Ağırlığı	Kaynama Noktası (°C)	Çözünürlük (nmol/l)	Buhar Basıncı 25°C (Pa)
Naftalen	C ₁₀ H ₈		128	218	2,4 x 10 ⁻¹	10,9
Asenaftilen	C ₁₂ H ₈		152	265 – 275		5,96 x 10 ⁻¹
Asenaften	C ₁₂ H ₁₀		154	279	2,9 x 10 ⁻²	
Floren	C ₁₃ H ₁₀		166	293 – 295	1,2 x 10 ⁻²	8,81 x 10 ⁻²
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀		178	340	7,2 x 10 ⁻³	1,8 x 10 ⁻²
Antrasen	C ₁₄ H ₁₀		178	340	3,7 x 10 ⁻⁴	7,5 x 10 ⁻³
Floranten	C ₁₆ H ₁₀		202		1,3 x 10 ⁻³	2,54 x 10 ⁻¹
Piren	C ₁₆ H ₁₀		202	399	7,2 x 10 ⁻⁴	8,86 x 10 ⁻⁴
Benz(a)antrasen	C ₁₈ H ₁₂		228			(7,3+1,3) x 10 ⁻⁶
Krisen	C ₂₀ H ₁₂		228		5,7 x 10 ⁻⁷	1,3 x 10 ⁻⁵
Benzo(b)loranten	C ₂₀ H ₁₂		252			1,2 x 10 ⁻⁷
Benzo(k)loranten	C ₂₀ H ₁₂		252	480		5,5 x 10 ⁻⁸
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂		252		8,4 x 10 ⁻⁷	1,5 x 10 ⁻⁵
Dibenzo(a,h)antrasen	C ₂₂ H ₁₄		278	524	(3,7+1,8) x 10 ⁻¹⁰	0,8 x 10 ⁻⁶
Benzo(g,h,i)perilen	C ₂₂ H ₁₂		276	500	6,0 x 10 ⁻⁸	2 x 10 ⁻⁵
Indeno(1,2,3-cd)perilen	C ₂₂ H ₁₂		276			

Çok halkalı aromatik hidrokarbon yapısında olan PAH'ların temel kaynakları ham petrol ve kömür olup, organik maddelerin tam olarak yanmaması sonunda ortaya çıkmaktadır (Sivaslıgil, 2007). PAH'lar, yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, fakat karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan hidrokarbon bileşikleridir (Crimmins ve Baker, 2006).

1.2. Tütsülenmiş Su Ürünlerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)

1.2.1. Dumanlama (Tütsüleme)

Gıda maddelerinin tütsülenerek muhafazası, bilinen en eski gıda saklama metodlarından birisidir. Her çeşit et-et ürünlerine, peynir ve kabuklu su ürünleri de dahil tüm su ürünlerine uygulanmaktadır (Gökoğlu, 2002). Tütsülenmiş (füme yapılmış) balıklar, kışın yaprağını döken sert ağaçların odun talaşları ile temin edilen

dumanın içerisinde belirli bir prosedürle tuzlanmış, taze balıkların bekletilmesi ile elde edilen lezzet kazandırılmış ve saklama süresi uzatılmış ürünlere denilmektedir(İzci ve Ertan,2004). Tütsüleme ile ürünün saklama süresi oldukça uzadığı gibi duman bileşenlerinin ürüne verdiği aroma ile de ürüne değişik bir aroma kazandırılır. Tütsüleme teknolojisinde amaç; balığın içerdiği suyun bir kısmının etten uzaklaştırılması ve dumandaki bakterisid olan maddenin balığa geçişini sağlayarak bir çeşit mikroorganizma gelişimini engellemektir. İnsanlar tarafından ateşin kullanılmaya başlanmasından bu zamana kadar gıda maddelerinin tütsülenmesi ve kurutulması mümkün olmaktadır(Ünlüsayın vd.2001). Fakat, modern şekildedütsüleme işleminin, ilk önce ortaçağda ringa balıklarına uygulandığı bilinmektedir(Gökalp vd.2002). Balıkve diğer deniz ürünlerinin dumanlanmasındaki gaye; farklı bir tat, koku,aroma vermek ve tüketimi tek düzeliktençıkarmaktır. Bununla beraber tütsülemenin mikroorganizmalar üzerindeki bakterisit, antiseptik etkilerinin olmasından dolayı ürünlerin raf ömrü önemli ölçüde uzamış olur(İzci ve Ertan,2004). Dumanlama için, en iyi balık örneği yüksek yağ içeren balıklardır. Bunlar; mersin balıkları, alabalık, somon, istavrit, uskumru, lüfer, sardalya, yılan balığı gibi. Yağsız balıklar tütsülenirsebalığinkuru ve sert olması beklenir(Ünlüsayın vd.2001).

1.3. Dumanlamanın (Tütsüleme) Et Ürünlerine Katkıları

Günümüzde genellikle soğuk ve sıcak tütsüleme şeklinde uygulanan tütsülemenin balık ve et ürünlerine katkısı şu şekildedir (Gökoğlu ve Varlık,1992).

- Tat gelişimi
- Bakteriostatik etki (Antimikrobial)
- Yeni ürün elde etme
- Renk oluşumunun sağlanması
- Antioksidan etki

1.3.1. Tadın gelişimi

Tütsüleme ile ete geçen aromatik bileşiklerin etkileri ile et mamullerinin tamamen değişik bir çeşidi geliştirilebilmektedir. Tat oluşumuna etki eden bileşikler; guaiacol, methylguaiacol, cresol ve xilenol gibi aromatik fenol bileşikleridir.

Bunlar etin doğal bileşikleri olmayıp tütsüleme sırasında et tarafından absorbe edilen bileşiklerdir.

1.3.2. Antimikrobiyal etki

Tütsülemenin en önemli etkilerinden biri mikrobiyal popülasyon üzerine olan tesiridir. Tütsülenmiş ürün yüzeyinde bulunan bakteri sayısının azaldığı ve depolama ömrünün arttığı bilinmektedir. Bu etki tütsülemenin bakterisit ve bakteriostatik özellikleri sebebiyledir. Tütsüleme sırasında uygulanan ısısal işlemde et yüzeyinin nemini azaltarak bakteriyel gelişmeyi geciktirir (Synder,1996).

Araştırmalar tütsülemenin bakteri gelişmesini geciktirdiğini ve sonuç olarak bir sorun yaratmadığını ortaya koymuştur. Tütsülemenin küflerin gelişmesi üzerinde de etkili olduğu ve gelişimi durdurduğu belirtilmektedir.

1.3.3. Yeni ürün elde etme

Et ve balıkların tütsülenmesi ile sağlanan değişik tat ve aromaya bağlı olarak tazesinden tamamen farklı et ve balık ürünleri elde edilmektedir(Gökoğlu,2002). Ayrıca yükselen sıcaklığa bağlı olarak doğal proteolitik enzimlerin artan aktiviteleri aroma artışını sağlamakta böylece ürünün yenme özelliği üzerine olumlu bir etki sağlamaktadır.

Proteinlerden ve diğer azotlu bileşiklerden açığa çıkan amino gruplarının tütsünün esas bileşenleri olan karbonillerle birleşmesi sonucu tütsülenmiş etin esmer rengi ortaya çıkmaktadır.

1.3.4. Antioksidan Etki

Tütsülemenin tütsü bileşiminde bulunan antioksidan etkili bileşiklerin tesiri ile et ve balık ürünlerinde acılaşmanın gelişimi üzerine etkili olduğu bilinmektedir. Bu etkiyi sağlayan bileşikler ürünlerin kalitelerinin bozulmasını geciktirdiği gibi tüketici tarafından istenirliğinin de etkili olmaktadır (Gökoğlu,2002).

Antioksidan etki tütsü bileşiminin esas gruplarından biri olan fenoller tarafından sağlanmaktadır. Dumanlamanın antioksidan etkisi, tütsüde bulunan bileşiklerin açıklanmasıyla birlikte daha iyi anlaşılabacaktır.

1.4. Tütsünün Elde Edilmesi

Tütsüyü elde etmek için; hayvan gübresi, mısır koçanı, yumuşak ve sert odun talaşlarının bütün çeşitlerine kadar değişen birçok yakıt türü kullanılmaktadır(Gülyavuz ve Ünlüsayın,1999).

Değişik yakıtların bileşimleri farklı olduğu için oluşturulan tütsünün de bileşimini teşkil eden bileşikler oldukça geniş bir yayılım gösterirler. Yani tütsünün elde edilmesinde kullanılan yakıtın içeriği tütsünün bileşimine tesir eder. Odunun % 45-60'ı selüloz, % 25-30'u hemiselüloz, % 20-30'u da lignin'dir.

1.5. Tütsünün Bileşimi ve Yapısı

Odun tütsüsünden izole edilen 100'ün üstündeki bileşiğin tamamının elde edilen her tütsüde bulunacağı düşünülmemelidir. Buna yanma sıcaklığı, yanma hücreesindeki koşullar, verilen hava miktarı, oluşan bileşiklerde oksidatif değişimler, odunun türü etkili olmaktadır. Tütsünün önemli bileşenleri fenoller, alkoller, karbonil bileşikleri, organik asitler ve hidrokarbonlar olarak gruplandırılmaktadır (Synder,1996).

1.5.1. Fenolik bileşikler

Bu güne kadar yapılan araştırmalarda odun tütsüsünde 20 civarında fenolik bileşik tespit edilmiştir (Ertaş,2000).

Fenolik bileşiklerin tütsülenen et (türevleri) ve balıklarda üç önemli etkisi vardır. Bunlar;

- Antioksidan etkileri
- Tat üzerine olan etkileri
- Antimikrobiyal etkidir.

Fenolik bileşiklerin antioksidatif etkilerinden dolayı, tütsülenmiş et ve bilhassabalıklarda, oksidatif reaksiyonların durdurulmasında fenollerin rolleri oldukça büyüktür(Synder,1996).

1.5.2. Alkoller

Odun tütsüsünde birçok alkol çeşidi bulunmaktadır. Bunlar içerisinde en fazla ve yalın olanı metanoldür yani odun alkolüdür. Tütsü içinde çeşitli alkoller var olup, bunlar uygun asit formlarında kolaylıkla oksitlenirler.Odun tütsüsün de bulunan alkollerin esas rolü diğer uçucu bileşikler için bir taşıyıcı olmalarıdır. Bakteriostatik etkileri olmasına rağmen, tat ve aromada belirgin bir etkileri yoktur (Synder,1996).

1.5.3. Organik asitler

Karbon sayıları bir ve on arası değişen organik asitler tütsünün doğal bileşikleridir. Bunlar içinde sadece 1-4 karbonlu olan bileşikler tütsünün gaz fazında bulunurlar. 5-10 karbonlu asitler ise tanecikli faz formundadırlar(Synder,1996).Organik asitler tütsülenmiş ürünlerin tatları üzerinde doğrudan etkili olmaz. Bunların sadece tütsülenmiş et yüzeyindeki asitlik artışını sağlayarak küçük bir koruyucu etki yaptıkları bilinmektedir.

1.5.4. Karboniller

Karbonil bileşiklerinin birçoğu tütsüden izole edilmiştir. Bugüne kadar 20 ve daha fazla karbonil bileşiğin odun tütsüsünde bulunduğu belirlenmiştir(Erkan,2004). Karbonillerin çoğu buharla distile edilememesine rağmen, buharla distile olabilen parçalarının daha fazla karakteristik tütsü aroması verenleri vardır ve karbonillerden renkli olanlarının tamamı buharla ayrılabilen parçaları da bulunur. Bu sebeple kısa zincirli yalın bileşikler tütsüleme sonunda aldığı renk, tat ve aromada önemlidir(Gülyavuz ve Ünlüsayın,1999).

1.5.5. Hidrokarbonlar

Dumanlanmış besinlerde en çok bulunan bu bileşikler benz (a) pyrene, benz (a,h) anthracene, dibenz (a,h) antracene, pyrene ve 4-methylpyrene'dir. Bunlardan en az ikisi, benz (a) pyrene ve dibenz (a,h) a.tracene kanser yapan bileşikler olarak kabul edilirler. Bu iki bileşiğin kanser yaptığı kesin olarak belirlenmiştir. Tütsülenmiş besinlerin çoğunda benz (a) pyrene ve dibenz (a,h) antracene varlığı az bulunmasına rağmen tütsülenmiş alabalıklarda 2,1 mg/kg belirlenmiştir(Synder,1996).

Araştırmalar polisiklik aromatik hidrokarbonların dumanlanmış etlerde önemli koruyucu özelliklerinin olmadığını göstermiştir ve bunların tütsünün tanecikli yapısından ayrılmaları mümkündür. Bazı sıvı tütsüleme maddelerinde kanser içeren maddeler belirlenmiştir(Erkan,2004). Tütsüleme maddeleri zararlı hidrokarbonlardan arıtılarak hazırlanabilirler.

1.6. Tütsünün yapısı

Tütsü oluştuğu zaman gaz halinde olmasına rağmen sonra iki faza ayrılır. Bunlar:

1-Buhar fazı;

2-Tanecikli fazdır; Buhar fazı daha çok uçucu bileşikleri içerir. Tütsünün kazandırdığı tat ve aromasını veren bileşiklergaz fazında bulunur. Yoğunlaştırma veya elektrostatik çöktürme ile tanecikli fazın ayrılması sonunda tütsüdeki

katranların ve polisiklik aromatik hidrokarbonların varlıklarını aza indirir. Bu bileşiklerin hepsi tütüsde arzu edilmeyen bileşiklerdir(Gülyavuz ve Ünlüsayın,1999).

Tütüsünün oluşumu sırasında birçok reaksiyonlar olur. Aldehitler ve fenoller tütüs bileşiminin yaklaşık yarısını oluşturur ve tütüslenmiş et ve balıketinin renginin çoğunu oluşturur.

1.7.Tütüs Uygulama Yöntemleri

Isıl işlemle birlikte uygulanıp uygulanmamasına göre, sıcak ve soğuk tütüsleme olarak sınıflandırabileceğimiz tütüslemeyi, tütüsleme maddesinin doğal buhar veya sıvı oluşuna göre iki grupta incelenmektedir. Başlangıcından bugüne tütüsleme fırınlarının gelişimi ile bunların her birinin özellikleri de bu arada açıklanmaya çalışılacaktır(Gülyavuz ve Ünlüsayın,1999).

Soğuk tütüsleme: Soğuk tütüsleme uygulanırken balık pişirilmez ve bu nedenle ortam sıcaklığı 40°C 'nin üzerine çıkartılmaz. Şayet sıcaklığın artmasına izin verilirse et dokusu önemli ölçüde etkilenir ve proteinler bozulur. Tütüsleme sırasında uygun sıcaklığın sağlanması, tekdüze kurutmanın sağlanması ve istenilen rengin eldesi için ısı ve tütüsünün uygulanması gereklidir. Uygulanan sıcaklık 20-28°C arasında değişmektedir.

Soğuk tütüsleme işleminde kurutma, işlemin kritik bir bölümüdür ve istenen yüzey sertleşmesini sağlamak için kurutma yavaş yavaş yapılır ve nem düzenli olarak gözlem altında tutulur. Kurutma ve soğuk tütüsleme zamanı 18-24 saat arası süreyi kapsar.

Dumanlama işleminde sıcaklık kontrolü, kaliteli bir ürün elde etmek için gereklidir.

Soğuk tütüsleme işleminde sıcaklık ve süre, besin bozulmasının ortaya çıkması ve besin zehirlenmesine neden olan mikroorganizma türleri için çok uygundur. Bu nedenle gerekli tüm önleyici tedbirleri almak gereklidir. Son ürün pişirilmemiş olmasına karşın çoğu mikroorganizmaların gelişmesini yavaşlatacak seviyede kurutma iyi niteliklerin korunmasına yardımcı olur.

Sıcak tütsüleme: Tütsülenmiş balık üretiminin çoğunluğunda genellikle kullanılan işlemdir. Sıcak tütsülenen ürün tam olarak pişirilebilir ve sıcaklık 80°C' ye kadar yükseltilebilir.

İşlem diğerinden kısa sürede tamamlanır. Sıcak ttslemede yeterli ısı işlem gıdanın bozulmasına sebep olan bakterilerin yok edilmesine ve son ürünün depolama mrnnuzatılmasına yardım eder.

Sıcak tütsülenmiş balık, tütsüleme işlemi tamamlandıktan sonra nemli ve salgılıdır. Bu nedenle depolama ömrü kısadır ve soğutulup soğuk şartlarda saklanmalıdır. Balık eti üzerinde tütsünün birikimi, son üründe altınsı bir renk, hoş bir aromave lezzet oluşumunu sağlar.

1.7.1. Doğal tütsünün uygulanması

İlk zamanlarda tütsüleme işlemi yalın bir uygulama idi fakat tekniğin gelişmesi ile buna karşılık birim zamanda daha çok tekrarlanabilir hale geldi. Bu tip tütsüleme safhalarında sıcaklık, nispi nem ve yanmanın kontrol olanağı yoktur. Deneyimli tütsüleme ustaları iyi netice almalarına rağmen yine de uygun olmayan birkaç hususu ortadan kaldıramazlar(Motohiro, 1988).

Oluşturulan ısı ve tütsü miktarının kontrolü çok zordur. Ateşe yakın olan ürünlerde bilhassa balıklarda yarılma yani şekilde bozulma görülür.

Tam anlamıyla bir kurutma olanaksız olabilir. Çünkü tütsü, birkaç kat üründen geçtikten sonra nem bakımından doygun hale gelir ve en üstteki ürünleri kurutamaz. Bu güçlük yer değiştirme ile kısmen azaltılsa bile, büyük bir iş gücünü gerektirir. Kurutma kapasitesi ateş tarafından ısıtılarak tütsüleme ortamına verilen havanın miktar ve nispi nemine bağlıdır. Sıcak gecelerde kurutulan ürünle, soğuk bir gecede kurutulan miktara eşdeğer bir kapasiteye ulaşmak için havanın sirkülasyon hızının arttırılması ve aşın ısıtma gerekir bu da ürünün tamamen pişmesi tehlikesini doğurur.

İşlemi daha kullanışlı hale getirmek için değişik tütsüleme evleri geliştirilmiştir.

Bunlarla birlikte sıcaklık, nem, yanma, tütsü yoğunluğunu kontrol etme olanaklarını sağlamıştır. Bu tip tütsüleme evlerini esas olarak  gruba ayırabiliriz.

- Doğal hava sirkülasyonlu tütsüleme evleri,
- Kontrollü hava sirkülasyonlu tütsüleme evleri,
- Kontinü çalışan tütsüleme evleri,

Gerektiğinde tütsüyü ve giren havayı ısıtma ve termostatik olarak ayarlamak olanağı vardır. Tütsünün bir kısmı yine tütsüleme odası içinde devrederken diğer kısmı dışa verilebilir. İşlemin yarısına doğru, ürünle yüklü taşıyıcılar yer değiştirir. Çünkü tütsü girişine yakın olanlar daha çabuk kururlar. Daha sonra ürün dinlendirilir. Tekrar tütsülenir.

Bu sistemle daha temiz bir ürün elde edildiği gibi, fire de daha az olur. Daha az insan gücü gerektirir ve ortam şartlarından etkilenmemesi tütsüleme evlerine olan üstünlükleridir.

Kontinü tütsüleme evleri, kapladığı alan, işleme süresi, çalışma emniyeti, sıcaklık, nisbi nem, tütsü yoğunluğu kontrollerini sağlamak gibi avantajlarına karşılık çok pahalı olması ve yüksek verim sınırı gibi dezavantajlara sahiptir.

1.7.2. Sıvı tütsünün uygulanması

Sıvı tütsünün birçok uygulama şekli olmasına rağmen genellikle pişirmeden hemen ürün üzerine püskürtülür. Ticari olarak hazırlanmış tütsüleme sıvısı su ile ya da çoğunlukla sirkeyle seyreltilmektedir.

Püskürtmeden başka sıvı tütsülemeyi uygulamanın bir başka yolu da ürünü çözelti içine daldırmaktır. Fakat bu işlem de püskürtme kadar başarılı sonuca ulaşamamaktadır. Ayrıca ürüne sıvı tütsüyü enjekte etmekte uygulayabileceğimiz bir yöntem olarak insanın aklına gelebilir. Fakat bu halde içinde bulunan asitler ürünün pH' sını izoelektrik noktaya yaklaştırmaktadır (pH 5,3- 5,4). Uygulanması bu yüzden çok zordur (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999).

Bunlar dışında birde elektrostatik tütsüleme yöntemi yapılabilir. Genellikle Japonya ve İskandinav bölgesinde balık dumanlamada kullanılır. Tütsüleme yolu uzun bir tüneldir. Tütsü elektrik yüklü bir ortamdan geçerek elektrikle yüklenir ve (+) yüklü balık tarafından tutulur. Tünel, 3 bölümden oluşmaktadır.

I. kısımda ürün 30-40°C' ta ısıtılır.

II. kısım sıcaklığı da I. kısım sıcaklığına yakın olup esas tütüleme burada yapılır.

III. kısımda ürün 60-65 °C' ta ısıtılarak renk kararlılığı sağlanır. Son bölümde soğutma işlemi uygulanmaktadır.

1.8. Dumanlama İşleminin Balık Etine Etkileri

Balık eti, çabuk bozulma eğilimi olan son derece hassas bir besin maddesi formundadır. Bu sebepten dolayı tüketiminin hemen yapılamadığı durumlarda uygun bir işleme tekniği ile muamele edilmelidir. Böylelikle gıdanın bozulmadan korunması ve daha uzun süre saklanması sağlanabilir. Tütüleme et ürünlerinde olduğu gibi balık içinde uzun sürede saklanması planlandığında farklı lezzetler arandığında yapılan bir yöntemdir. Dumanlama işleminde rol oynayan, odun ve odun talaşının alevsiz bir şekilde yanmasıyla temin edilen ve balığa lezzet veren tütünü içerisinde ilk olarak aldehytler, ketonlar, alkoller, asitler, hidrokarbon, fenol ve eter olmak üzere 200'den fazla kimyasal yapı olduğu bilinmektedir (Homer, 1992). Odun dumanının içeriğinde bulunan fenolik yapıdaki bileşiklerin antioksidan etkisiyle yağ oksidasyonunu geciktirir. Ayrıca dumanda bulunan fenoller, formaldehit ve nitrit içerikli maddeler antimikrobiyal etki göstermektedir (Bligh vd, 1998; Horner, 1992). Dumanlanmış balık örneklerinde bu değişimler, tütülenen balıkların türlerine, yağ miktarlarına, dumanlama metotlarına, dumanı yapısına, dumanlamanın zamanına ve sıcaklığına, dumanlamadan önce yapılan hazırlık işlemlerine ve tazelığe göre değişiklik göstermektedir (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999). Tütüleme teknolojisinde, dumanlama esnasında, ısıtılma, tuzlanma, ve kurutulmaya bağlı olarak tütülenen maddenin su kaybettiği bilinmektedir. Bunun akabinde ürün ağırlık yitimine uğrarken, içerisindeki suyun düşmesi üründe yüksek koruma sağlar, bunun sonucunda ürün sertleşebilir (Bilgin vd, 2001). Dumanlanmış maddelerde su miktarının azaldığı, proteinlerde ısıtma ile yapılarında bozulma olabileceği bilinmektedir (Ünal, 1995). Denatürasyon sıcaklığının balık cinsine, protein çeşidine ve balığın yaşadığı ortam sıcaklığına endeksli olarak değişiklik gösterdiği bilinmektedir (Opstvedt, 1998). Yapılan bir

çalışmada; sıcak dumanlama yapılan kadife balıklarının protein miktarlarındagöreceli bir artış olduğu ve bu artışın sebebinin, su içeriğinin azalmasından kaynaklandığı bulunmuştur(İzci ve Ertan, 2004). Ayrıca dumanlanmış Gökkuşığı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) örneklerinde protein miktarlarının, taze balığa göre %6,55'lik bir artmagösterdiğigözlenmiştir(Kolsancı ve Özkaya, 1998). Hamsi, sardalye ve gökkuşığı alabalığının tütsülenen filetolarında su içeriğinin düşmesinden dolayı kuru madde miktarında artma, buna bağlı olarak % ham protein, %ham yağ ve % ham kül miktarlarında da bayatlamamış filetolara nazaran yüksek değerlere rastlanmıştır(Ayas, 2006). Sıcak tütsüleme yapılan aynalı sazan (*Cyprinus carpio L 1758*) filetolarının kuru maddelerinde yapılan deneylerinde, ham protein miktarları oranlandığında ise, tütsülenmiş örneklerin kuru maddedeki protein oranları, taze örneklerle oranla daha az görüldüğübulunmuştur(Ayas, 2003). Protein miktarının dumanlama sonrasında azalma sebebi olarak çözünen proteinler, peptitler ve serbest amino asitlerin pişirme suyuyla azalmasından kaynaklandığı saptanmıştır(Opstvedt, 1998). Dumanlamadan sonratoplam protein miktarlarında düşme meydana gelmekte, bundaki düşme, düşük moleküler ağırlığındaki çözünen protein ve aminoasitlerin (alanin, glisin, lösin, valin ve glutamikasit) varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Buna ek olarak dumanlama teknolojisinin proteinlerin termal parçalanmasına yol açabileceği de belirlenmiştir. Dumanlamanınbitmesinden sonra yağ miktarında meydana gelen artışın kurumadan ileri gelen bir artış olduğu belirlenmiştir. Dumanlama sonrası yağ oranındaki göreceli artışın fazla olması da su kaybının fazlaolmasından ileri geldiği sonucunudoğurmuştur(Ünlüsayın vd, 2001). Yağlardaki gözlenenbariz değişim, yağların hidrolize uğrayarak serbest yağ asidine ve gliserine dönüşmesidir. Fakat dumanlama süresi artıkça bu da serbest yağ asidi birikimini artırmakta, bu da diğer reaksiyonlarla yağların oksidasyonuna yol açtığı bilinmektedir(Kaya, 2006; Bligh vd, 1988). Tütsülenmişbalık örneğinin yağlarında değişikliklerin olabileceği bilinmektedir. Araştırmacılar balıketine uygulanan ısıtma işlemlerin aşırı doymamış yağ asitlerinde oksidasyona sebepoldüğünü saptamışlardır. Yapılan bir araştırmada pişirilen ve tütsülenen Sardinella, Tilapia ve Dentex türlerinin yağ asidi bileşenlerinde değişme olduğu bulunmuştur(Steiner vd, 1991; Steiner vd, 1991). Sıcak tütsüleme yapılan gıdaların depolanması esnasında doymuş yağ asitlerinde artma, doymamış yağ asitlerinde bir azalmasaptanmıştır(Bilgin vd.2007). Soğuk

tütsülemeyapılan üründe artmanın nedeni ise, düşük sıcaklıkta yapılan tütsüleme ile ürünüyeteri kadar su kaybetmemesinden kaynaklandığı bilinmektedir(Günlü, 2007). Aynalı sazanın (*Cyprinus carpio* L 1758) sıcak tütsüleme sonunda yağ örneğın üzerinde yapılan çalışmada ham yağ miktarındaki büyük miktardaki artmanın nedeni, tütsüleme sırasında ki pişirme tekniğinden kaynaklı su orandaki düşmeden kaynaklı olduğutespit edilmiştir. Kuru madde baz alınarak hesaplanan ham yağ miktarında gözlenen artışın nedeni, duman içerisinde gözlenen yağ yapısındaki maddeden meydana geldiğı sonucuna varılmıştır(Ayas, 2003).

Tütsüleme işlemi esnasında yağın içeriğinde görülen artmalar arasındaki görülen değışikliklerin sebebi ise kullanılan maddenin türüne, cinsine, tütsülemetürü, süresine, avlamasına bağılı olarak farklılık gösterdiği bilinmektedir(Özgür, 2005). Balık yağlarındaki acılaşmanın TBA bileşğinden kaynaklı olduğı bilinmektedir(Bligh vd. 1988; Ünal, 1995). Gıdanıntazeliğının belirlenmesinde kullanılan Tiyobarbutirik asit(TBA) değeriinde tuzlama ile önemli artış görüldüğü ve depolanma süresisırasında düzenli bir şekilde arttığı bulunmuştur. Sıcak dumanlanmış ürünlerde TBA değeri tuzlama ile birlikte önemli bir artma göstermiş olup depolama süresince düzenli olarak artış gözlemlenmiştir. Sıcak tütsülenerek 4 °C’ de saklanan gökkuşaağı alabalığı, palamut ve tırsi balıklarının TBA miktarlarınıninsaklama süresince düzenli olarak artma gösterdiği gözlemlenmiştir(Kaya, 1994). Soğuk tütsüleme sonrası oluşan TBA sayısındaki artışın, dumanlamadan önceki uygulanan ön işlem olan tuzlama işlemininsebeb olduğı belirlenmiştir(Günlü, 2007). TBA değeriinin düzensiz değıştiğı gözlemlenen*Salmo trutta macrostigma*’nın sıcak dumanlanma sonrasındayapılan çalışmada ise, tuz miktarı fazla olan gıdada daha az bozulmanın gerçekteştiğı bulunmuştur(Bilgin vd. 2007). Sıcak dumanlama yapılan ve 4 °C’ de 28 gün saklanan havuz(*Carassius auratus* L. 1758) balığıında TBA değeriinin artma gösterdiği ve sonrasındamaddenin tazeliklerini zaman geçtikçeyitirdiğıbelirlenmiştir (Ünlüsayın vd, 2003). *Salmo trutta macrostigma*’ın sıcak tütsülemeteknolojisiyle yapılan çalışmada, sıcak tütsülenmişgıdalarda su kaybının gözlemlendiğı, toplam yağ asitlerinin çok düzensizbiçimdeolduğı, bozulma bileşiklerinden TBA ve TVB-N miktarlarının, balıklarda uygulanan sıcak tütsüleme işlemi sonucunda, depolamadan dolayı artma gösterdiğısaptanmıştır(Şengül vd. 2007). İnorganik maddenin içeriğı

tütsüleme işlemi yapılması ve saklama süresinde artma gözlenmektedir. Bu artmanın tuzlama işlemi sebebiyle balıketine geçen tuz ve ısı işlemi uygulanması, örneklerin su içeriğindeki düşme ile ilgili olduğu bulunmuştur(Gökoğlu ve Varlık, 1992).Balığın dumanlama işlemi sonrasında ham kül oranında artıma meydana getirdiği, artışın balığın tuzlanması sırasında kasa geçen tuz miktarıyla ilgili olduğu saptanmıştır(Bilgin vd.2001). Balığıntaze olmasıyla inorganik madde miktarı %1.21 iken,tütsülenmişbalık örneklerinde bu miktar %3.65'e çıkmıştır(Bilgin vd. 2001). %6 ve %20 oranlarında tuzlanan Gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)' nın inorganik madde içeriğinin tuz miktarıyla doğru orantılı olarak artma olduğu saptanmıştır. Çalışmalarda tuz miktarındaki değişimin ham materyalin salamura içinde bekletilme süresine, pişirmenin sıcaklığına, süresine bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir(Özgür, 2005). Dumanlanmış olan balıkların pH 5,4- 6,9 aralığındadır. Dumanlama ve depolama sonrasındaki pH' da gözlemlenen artma, ısı etkisi ve proteinlerin bölünmesindenileri gelmektedir(Özgür, 2005). Gökkuşağı alabalığı üzerindeki çalışmada; soğuk tütsülenmişgıdalarda pH değerinin raf ömrünün sonuna doğru önemli bir azalma gözlemlendiği, sıcak tütsülenen örneklerde ise düzensiz değişimlerin olduğu ortaya çıkmıştır(Kolsarcı ve Özkaya, 1998). Duman ve Patır' ın(2007) yaptığı çalışmada uygulanan farklı tuzlama tekniği ve tütsüleme metotları ile saklama sıcaklığı ve süresiyle alakalı olarak da pH ın düştüğü bulunmuştur. Rodriguez vd.(2002), soğuk tütsüledikleri ve vakumla paketlenme yapıp buzdolabındasakladıkları tatlı su balıklarının pH ın 5,65-6,06 değerleri aralığında olduğu belirlenmiştir. Tütsülenmiş balıklardaki bakteri miktarı, taze balığın bakteri miktarıyla oranlandığında, uygulanan işlemlere bağlı olarak bakteri miktarlarındabüyük bir azalmaların görüldüğübelirlenmiştir(Patır ve Duman, 2006). Sıcak tütsülenen vakumsuz paketlenme yapılan gıdalarda toplam Mezofilik Aerobik (TMA) mikroorganizma sayısı tütsüleme ile birlikte azalmakta, saklama süresi boyunca artmaktadır. Sıcak tütsülemenin, soğuk tütsülemeyegöre Mezofilik aerobik bakteri miktarını önemli ölçülerde azalma görüldüğü, tütsülenmiş İspanyol uskumrusuyla (*Scomberomorus commerson*) yapılan çalışmada Deng vd. (1974) tarafından bulunmuştur. Kolsarcı ve Özkaya (1998)' nın Gökkuşağı alabalıklarıyla(*Oncorhynchus mykiss*) raf ömrününuzatılması için yapılan çalışmada uygulanan tütsülemeyöntemlerinden, sıcak tütsüleme alabalıklarda mikrobiyal

gelişim üzerine önemli bir etki göstermiş olup, tütüleme genelde daha zayıf bir yöntem olarak saptanmıştır. Sıcak tütülenmenin mikroorganizmalara olan etkisi duman bileşiklerinin koruyucu etkisinin uygulama sıcaklığının fazla olmasındankaynaklanmıştır. Toplam psikrofilik aerobik (TPA) mikroorganizma miktarıtütülemeyle azalmış, saklamasüresince değişimlergözlemlenmiştir(Korkut,2008). Kolsarcı ve Özkaya (1998) farklı tütüleme teknolojilerinin raf ömrüne etkisini belirlemek amacıyla yaptıkları araştırmalarda; sıcak ve soğuk tütülenmiş gökkuşağı alabalığı (*Salmo gaudneri*)numunelerinin 4±1 °C’ de TMA ve TPA miktarlarının genellikleher iki metotdada arttığı belirtilmiştir. Bununla birlikte Diler vd.,(2002) sıcak tütüledikleri eğrez balığının(*Vimba vimba tenella*)tütülemeyle alakalı olarak TMA mikroorganizma miktarındada önemli bir artma olduğusaptanmıştır.

Maya ve küf miktarınınıtütüleme işleminin ardından düştüğü fakat saklama süresince hızlı bir şekilde arttığı bilinmektedir. Tütüleme ve salamura işlemleri sonrasında, maya ve küf miktarlarında gözlenen azalmanın, tuzve dumanın mikroorganizmalar üzerine bakterisit etkisinden olduğubilinmektedir (Patır ve Duman, 2005). Sıcak tütülenmiş eğrez balığında tütülemeye bağlı maya-küf miktarında önemli azalmaların gözlemlendiği saptanmıştır(Diler vd. 2002). Depoda saklamaşartları dikkate alındığında buzdolabında saklanan balıklarda sıcaklık dalgalanmalarına bağlı olarak mikroorganizma miktarında önemli ölçüde değişim gösterirken, derin donduruculardasaklanan balıklardasürekli düşen değerlerinolduğu belirtilmiştir(Ünal, 1995).

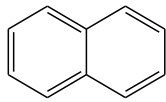
Tütülenmiş su ürünlerinin; tuz içeriği fazla olmadıkça ve sabit bir nem seviyesine kadar kurumazsa bozulmaya karşı çok hassastır. Bundan dolayıtemin edilen gıdalar soğukta ve nem seviyesi düşük ortamlda muhafaza edilmelidir(Gökoğlu, 2002). Tütüledikten sonra gıdabiraz sıcak olur ve gıdanın bozulmaması için soğuk hava ile zaman geçirmedensoğutma yapılmalıdır. Soğutulmayan gıdaların paketlenmesi; gıdada terlemeye sebep olur, nemi yüzeyevurur ve ürünün üzerini yapışkan bir şekle getirir. Yüksek nem içeren gıdaların, raf ömürlerini daha da uzatabilmek için derin dondurucuda saklanmalıdır(Çalkı, 2007). Tütülenmiş ürünleri çoğunlukla taze balıkları sakladığımız gibi muhafaza etmeliyiz.

Bu gıdalar çabuk tktilerek hızla bozulmasını önlemek için dağıtılmadan önce -1 C’ de biraz dondurulması belli bir süre dondurulmayı sağlamaktadır. Soğuk depoda uzun süre saklanabilir. Daha bağka konserve ve marina edilerek saklanabilir(Kaya, 2006). Ttslenmiğ balıkların dayanabilme zamanı, bağka gıdalarda olduğu gibi, su oranına, tuz, yağ miktarı, su aktivitesine, paketlenme durumunavesaklama sıcaklığı vs. faktörlere bağlı olduğu bilinir(İnal, 1992). Ttslemeyle çok uzun süre gıdayı koruyamayız. Bundandolayıttslenmiğ balıklarda bozulma miktarını aza indirebilmekve gıdalar kesinlikle soğuk bir yerde muhafaza edilmelidir. Fakat bu ağamada saklamasrelerineetki eden bazı faktörler saptanmığtır. Bunlarınbazıları tür, ham maddenin kalitesi, tuz konsantrasyonun oranı, ette su aktivitesi, dumanlama boyunca sistemin sıcaklığı, paketlenme tipi, hijyenik ve saklama sıcaklığı önemli bir faktördür(Kaya ve Erkoyuncu, 1999).

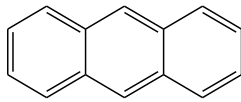
1.9. Dumanlama Sonrası Ortaya ıkan Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH):

Organik kirleticilerin arasında önemli bir grup olan çok halkalı polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), yapısında iki yada daha fazla benzen halkası barındıran, ancak karbon ve hidrojen dığında bir element bulundurmayan bileğiklerdir. Bu maddeler yüksek sıcaklıklarda organik maddelerin tam yanmaması sonucu oluğmaktadır. Petrol rafinerileri, asfalt yapımı, enerji ve ısı eldesi, ormanların yanması, çöplerin yanması, sigara dumanı, evsel ve tarım atıklarının yakılması, fosil ve akaryakıt türevlerinin yanması sonucu ortaya çıkar. Doğada 100’n üzerinde polisiklik aromatik hidrokarbon bileğiği vardır. Fakat Amerika Birleğik Devletleri evre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US–EPA) tarafından bu bileğiklerin 16 si öncelikli kirletici olarak belirlenmiğtır. (EPA, 1999). Öncelikli kirletici olarak adlandırılan 16 poli- aromatik hidrokarbon bileğikleri ağağıda verilmektedir.

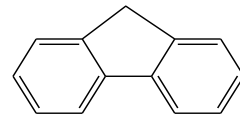
Çizelge 1.2. PAH Bileğiklerinin Yapıları



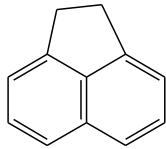
Naftelen



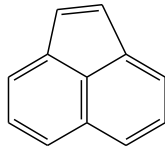
Antresen



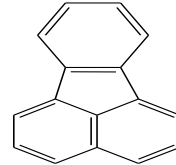
Fluoren



Asenaften



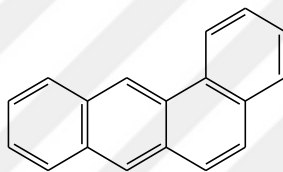
Asenaftelene



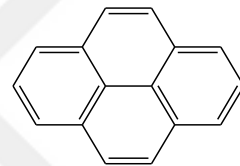
Fulorathen



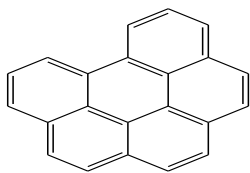
Fenantren



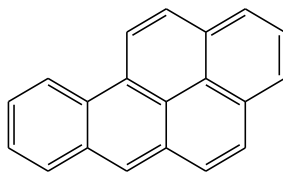
Benzo[a]antresen



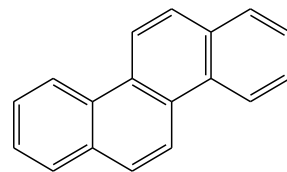
Piren



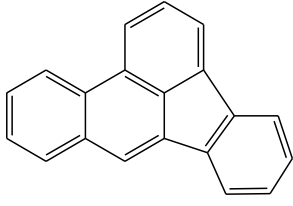
Dibenzo[g,h,i]perilen



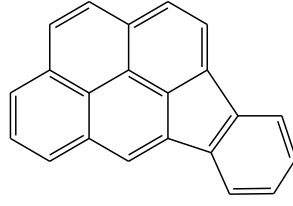
Benzopiren



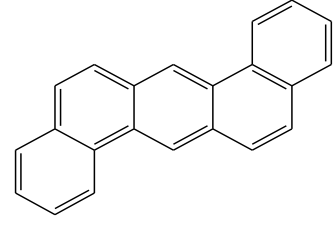
Kirisen



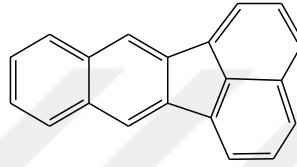
Benzo[b]fluoranten



Indeno[1,2,3-cd]piren



Dibenzo[a,h]antrasen



Benzo[k]fluoranten

Bu Poli-aromatik hidrokarbonlar iki veya daha fazla benzen halkalarına sahip hidrofobik özellikteki organik bileşik olarak bilinir (Zhang vd, 2006; Wcisło, 1998; Wang vd, 2010). PAH'lar doğal veya insanlardan kaynaklanan organik bileşiklerin eksik yanması sonunda oluşmaktadırlar. Doğal bir biçimde, ormanların yanması ya da volkanik patlamalar sonucu oluşur. İnsanların sebep olduğu ise, endüstriyel kaynaklı, taşıt egzozları ve sigara dumanı sonucu olur. Sigaranın yanmasıyla açığa çıkan PAH miktarları ötekilere oranla çok az olması bilindiği halde insan sağlığını ciddi bir şekilde tehdit eden kaynakların en başında gelir(Vardar vd, 2004). Endüstri kaynaklı, çöplerin yakılma işlemleri, çimento fabrikası, petrol rafinerisi, kok, asfalt yapımı, alüminyum, demir-çelik fabrikalarından kaynaklı olduğu bilinmektedir (Perry vd. 1991; WHO, 1998). Isınma amaçlı ve enerji için kullanılan kömürler, odun vs. katı ve fosil yakıtlar da PAH oluşmasına sebep olduğu bilinmektedir (Re N-Poppi ve Santiago-Silva, 2005; Lee vd, 2001; Garban vd, 2002; Dabestani ve Ivanov, 1999). PAH'ların, hidrofobik yapısının bilinmesinden dolayı suda çözünmeleri çok az olmaktadır. Fakat yüksek oranda lipofilik özelliğine

sahip oldukları bilinmektedir. Yapılarında dördün altında benzen halkası bulunduran PAH'lar hafif PAH, dört ve üzerinde benzen halkası barındıran PAH'lar ise ağır PAH olarak tanımlanmaktadır(Danyi vd, 2009). Hafif olan PAH'ların suda çözünürlükleri, buhar basınçları çok yüksektir. PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça sudaki çözünürlükleri de azalmaktadır. Fakat toksik ve kanserojen özelliklerinin arttığı görülür (Wenzl vd, 2006; Ferrarese vd, 2008). PAH'lar toprak, su, hava ve gıda maddelerinde bulunduğu bilinir (Danyi vd, 2009; Phillips, 1999; Bartos vd, 2009; Zhang vd, 2009). PAH'ların mutajenik, toksik ve kansere sebebiyet verdikleri bulunmuştur (Wang vd, 2010; Nieva-Cano vd, 2001; Tsai vd, 2002; Liang vd, 2006). Bilinen tehlikeli yapılarından dolayı doğada, gıdalarımızda ve içeceklerimizde bulunan miktarları insanların sağlığını gerçekten tehdit eder duruma gelmektedir. Evlerde PAH'lar sigara dumanı, yanmakta olan odunların dumanları, ekmek, sebze-meyve, et, işlem görmüş veya marina ürünlerinde, kirletilmiş inek veya anne sütünde bulunabilirler. Kirletilmiş su, hava ve toprakda yetişen ürünlerin de PAH içerdiği bilinir. Et ve diğer gıdaların ızgara veya yanacak kadar yüksek sıcaklıkta pişirme gıdalarda PAH miktarlarının yükselmesine sebep olmaktadır (ATSDR, 1995). Su altı dünyasında PAH'lar geniş bir şekilde yayılma göstermektedir. Denizde yaşayan canlılar PAH'ları sudan adsorbe edip organizmalarda toplarlar. Balıkların raf ömrünün daha uzun süreli olması ve lezzetini arttırarak pazarlamak için yapılan tütsüleme işleminde, dumanlama sürelerine göre de PAH oranlarının arttığı saptanmıştır. Az tütsülenmiş olan balıklarda PAH daha düşük saptanmıştır(Rainiovd, 1986). Dumanlanmış yağlı balıklarda PAH daha yüksektir (Afolabıvd, 1985) Dumanlanmış ürün, kışın yaprağını döken sert yapıdaki ağaçların odun talaşından elde edilen duman içerisinde, tuzlanan taze balıkların bekletilmesiyle elde edilir. Tütsüleme ile gıdaların muhafaza süresi uzatılabildiği gibi, duman bileşimlerinin ürüne verdiği farklı aromayla da değişik bir lezzet kazandırılması amaçlanır. Tütsüleme teknolojisi ile amaç; ürünün içerdiği suyun bir kısmının uzaklaştırılması ve mikroorganizmaların gelişimlerini önlemek bakterisit maddelerin balığa geçişinin sağlanması işlemidir (Gülyavuz ve Ünlüsayın., 1999; Ney, K. H., 1986).Dumanlama teknolojisindeki genel ilkemiz, balığın içerdiği suyun bir kısmının uzaklaştırılmasının yanında mikroorganizmaların gelişmelerinin önlenmesi ve dumanda bulunan asetik asitin, metanolün, formaldehit gibi bakterisit maddelerin

balığa geçişini sağlamaktır. Balıkların ve diğer deniz canlılarının tütsülenmesindeki gaye; dumanın koruyucu etkisinin yardımıyla gıdaların raf ömürlerinin uzatılması ve bunun yanında gıdaya değişik bir lezzet ve koku kazandırılarak tüketim için alternatif lezzet oluşturmaktır (Pigott ve Tucker 1990). Diğer et ürünlerinde olduğu gibi balıklerin tuzlandıktan sonra tütsülenmesi oldukça eski yıllara dayanan bir işleme teknolojisidir. Arkeolog bulgu sonuçlarına göre; tütsüleme 9000 yıldır, yani ateşin bulunmasından bu yana kullanılan maddenin muhafaza süresinin uzatılması hedeflenen bir olaydır. Fakat modern bir biçimde tütsüleme, orta çağda ringa balıkları için yapılmıştır. Tuzlanmış ve tütsülenmiş ringa balıklarının tüketilmesi esnasında hissedilen kuvvetli duman kokusu ve sertleşen etin yapısı günümüzde Avrupa bölgesinde çok rağbet görmektedir. Tütsülenmiş gıda teknolojisi, özellikle Kuzey Avrupa bölgesinde oldukça yaygındır. Su ürünlerinin ve kara hayvanlarının etleri yaygın olarak tütsülenmektedir. En fazla tütsülenmiş gıda üreten ülkeler; Kanada, İngiltere, Norveç, Hollanda Kanada, Japonya, Amerika ve Almanya'dır. Almanya'da et ürünlerinin yaklaşık % 60'ı dumanlanarak tüketilmektedir. Balık ve su ürünlerinde ise bu oran daha azdır. Su ürünlerini tütsüleyerek tüketen ülkeler; Hindistan, Tayland, Malezya, Filipinler, Endonezya Polonya, Batı Afrika ve Zambiya'dır. Balıkların tütsülenmesi, gelişmiş ülkelerde arzulanan lezzet ve renk gelişiminde kullanılırken, bazı gelişmekte olan ülkelerde ise raf süresinin uzatılmasında kullanılmaktadır. Türkiye de tütsülenmiş balık yapılmakla birlikte, büyük bir kısmı ihraç edilirken, tüketimi ise çoğunlukla turistik yerlerde hızla yaygınlaşmıştır (Gülyavuz ve Ünlüsayın., 1999; Ney, K. H., 1986; Burt, 1988). Tütsüleme için ürünlere talaş, odun ve sıvı duman olmak üzere üç değişik metot uygulanabilmektedir. Sıvı tütsüde, üründe renk ve lezzet artışı sağlanırken, konserve edici etkisi yeterince sağlanamamaktadır. Odun tütsüsünde, sıvı tütsüden daha fazla konserve edici etki ve renk gelişimini elde ederken, tat gelişimi sıvı tütsüdeki kadar olmamaktadır. Talaş tütsüsünde ise lezzet, konserve edici etkisi ve renk gelişimini, sıvı ve odun tütsüsüne oranla çok yüksektir. Kısa süre öncesine kadar kullanılmaya devam edilen mekanik ve geleneksel fırınların yerine kullanılmaya başlanan programlanabilen otomatik fırınlar, tütsülenmiş gıdalarla alınan PAH miktarlarının da önemli oranda azaltmıştır (Karl, 1990). Yapılan araştırmalar sonunda gelişmeler, 1970'li yıllarda dumana aroma veren yaklaşık 280-300 arası bileşen

olduğu belirlenirken, 1990'lı yıllarda dumanın içerisinde bulunan yaklaşık 10000 kimyasal yapıda grup olduğu ve bunların 500 tanesinin dumana aroma sağladığı saptanmıştır. Bu bileşiklerin en önemlileri asitler, karboniller, fenoller, furanlar, alkoller, esterler, laktonlar ve poli- aromatik hidrokarbonlardır (PAH) (Karl, 1992; Bhuiya, vd, 1986; Gliwa ve Schilling., 1991; Falcón vd, 1999; Dias, 1985). Poli-aromatik hidrokarbonlar (PAH) altıgen şeklinde olup, doğada çok fazla görülen kimyasal bileşiklerdir. Odunun tam olarak yanması sonucu karbondioksit, kül ve su oluşmaktadır. Tam olarak yanma olmaması sonucunda da piroliz adı verilen termal bozunmanın ortaya çıktığı bilinmektedir. Piroliz ile yüksek moleküllü olan organik maddelerden, düşük molekül ağırlıklı maddelerin oluştuğu bilinmektedir (Gilbert ve Knowles., 1975). Polisiklik aromatik hidrokarbonların piroliz olayı sonunda meydana çıktığı bilinmektedir. PAH'lara; kömür, odun, petrolde, dolayısıyla da tükülenmiş gıda maddelerinde çok sık rastlanılmaktadır.

1.10. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) İnsan Sağlığı ve Canlılar Üzerindeki Etkisi

Genellikle PAH'ların çevredeki dolanımı, sudaki çözünmesi ve havada kolayca buharlaşabilme gibi kriterlerine bağlıdır. Havada partiküllere tutunan ve buhar fazlarda olan bu bileşikler rüzgârlar yardımıyla çok uzaklara ulaşabilirler. İnsanlar, kirletilmiş havayı akciğerlerine soludukları vakit, genellikle hava içerisinde bulunan toz veya partiküllere tutunan PAH'lar insanların vücutlarına kolaylıkla girebilmektedir. İçilen suların, gıdaların ve PAH içeren maddelerin deriyle buluşması, zararlı kimyasalların insanların vücutlarına girmesinin başka bir yoludur. Bu bileşiklerin oluşma esnasında karmaşık şekillerde oluştukları için canlıların istemeyerek birden fazla PAH bileşiğiyle temas halinde kalırlar.

PAH'ların insanların vücut yapısına girebilme oranı, PAH'ların yeme -içme veya deriyle buluşması sonucunda birden çok kimyasal maddenin varlığından da etkilenecektir. PAH'lar yağ bulunan bütün vücut yapılarımıza kolaylıkla girer, genellikle karaciğerimize, yağlı doku ve böbreklerde depolanarak ekalmaktadırlar.

Az miktarlarda salgı bezlerinde, yumurtalık ve dalakta depolanabilirler (ATSDR, 1995).

PAH'ların kanserle olan bağıını ilk önce 1775'de Londra' da St. Bartholomew's Hospital'da cerrah olarak görev yapan Percivall Pott'un bacaları temizleyen işçilerin derilerine yapışan isten kaynaklı testis kanserine yakalandıklarını belirlenmesiyle saptanmıştır. Burada gözlemlene kanserin çevredeki etkenlerin neden olduğunun ilk olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmadan 100 yıl sonra Volkmann ve Bell Almanya ve İskoçya'da parafin sanayisinde çalışan işçilerde gözlemlenen testiste deri kanserini bularak Pott'un gözlemini yaptığı deneyi doğrular niteliktedir (Luch vd, 2005). Laboratuardaki deney canlıları ve insanlar ele alınarak yapılan çalışmalarda katran, yağ, is, duman gibi kimyasal içeren benzo(a)preni bulunduran zengin PAH kaynaklarının varlığı saptanmıştır (Douben, 2003).

İnsanların yapıları PAH'ların zararlı etkilerini aza indirmek için PAH'ları yükseltger ve suda çözünabilir duruma getirmektedir. Ortaya çıkan oksidatif metabolizmayla yüksek verimli diol-epoksit formları oluşmaktadır. Oluşan buradaki diol-epoksit formları DNA ile kimyasal tepkime verir ve PAH'ların DNA ile kimyasal tepkimede bulunması kansere davetiye çıkarır. Benzo[a]pirenin belirlenen en tehlikeli kanser yapıcı PAH olduğunun bilinmesinden dolayı kanser araştırmacıları açısından örnek bileşikler olarak belirlenmiştir. Sigara kullananlarda da bu bileşiğin DNA yapısının bozulmasına birebir sebep olduğu belirlenmiştir (Chen ve Liao, 2006)

PAH'lar tümör oluşmasını, bu tümörün gelişmesini ve devamında tümörün ilerlemesini sağlayıcı bileşiklerdir. Hayvanlar üzerinde sürdürülen araştırmalarda kısa ve uzun zamanlarda PAH'lara maruz bırakıldıklarında immun sisteminde, vücut sıvılarında dengesizliklere, akciğer, mesane ve deride kanserleşmeye sebebiyet verdiği bulunmuştur. Fazla oranlarda BaP'ne maruz kalan hamile farelerin doğumdaki zorlukları belirlenmiş olup farelerin yavrularında doğumdan kaynaklı bozukluklar, kiloda sorunlu doğumlar görülmektedir. Aynı problemler insanlarda da risk oluşturabilir, fakat bunları ispatlayan bir çalışma henüz yapılmamıştır (ATSDR,1995).

Tütsüleme teknolojisinde görev alan, odunun ve talaşın alev olmadan yanmasıyla temin edilen ve balığa farklı bir aroma katan dumanın içeriğinde ilk alkoller,

ketonlar, aldehitler, asitler, hidrokarbon, ester, fenol ve eter olmak üzere 200 ve üzerinde kimyasal maddelerin belirlendiği bulunmuştur (Horner, 1992). Bunlar insan sağlığını tehdit eden polisiklik aromatik hidrokarbonlardır. PAH bileşiklerinin insan sağlığı için kanser yapıcı ve mutajenik etkileri olduğu tesbit edilmiştir. PAH'ların ilk etapda deride, akciğer ve mesane de ve vücudumuzun başka yapılarına da zarar verdiği bilinmektedir. Son zamanlarda PAH'ların DNA yapılarını bozduğu ve birçok genetik bozukluklara neden olduğunun, yapılan çalışmalarla saptanan sağlıksal sorunlardır. PAH'ların insan vücuduna girmesi bizim yanlış beslenme, ile de deriyle teması esnasında kimyasal maddelerle temasından etkilenir. PAH bileşikleri yağ bulunduran bütün vücut yapılarımıza girer, genellikle karaciğer, yağ ve böbrekte depolanarak kalabilirler ve fazla miktarlarda alındığında insanlar için gerçekten çok büyük risk oluşturabilir (ATSDR, 1995).

1.11. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Kaynaklarının Belirlenmesi

PAH'lar çevrede, havada, yüzey sularında, sedimentlerde, yiyeceklerde çeşitli şekillerde bulunmaktadır (Masclat vd.1986).

PAH kaynaklarını 5 başlık altında toplayabiliriz. Bunlar;

- Evsel kaynaklar
- Trafikten kaynaklanan kaynaklar
- Endüstriyel kaynaklar
- Tarım faaliyetleri sonucu oluşan kaynaklar
- Doğal kaynaklardır.

1.12. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Belirlenme Yöntemleri

Toksik ve kanser yapma etkisine sahip PAH'ların çevrelerde, gıda ve biyolojik numunelerde bulunan oranları, gaz kromatografı (GC) (Saleh vd. 2009) ve yüksek basınç sıvı kromatografı (HPLC) ve elektrokinetik kromatografı gibi yüksek

duyarlılığa sahip cihazlarla analiz edilmektedir. PAH gaz kromatografıyla tayinlerinde kullanılan detektör alevde iyonlaşma detektörü (GC–FID) (Esrafilı vd, 2011) veya kütle spektrometresi (GC–MS) kullanılmaktadır. HPLC ile yapılan analizlerde ise genellikle UV–görünür bölge spektrometresi (HPLC–UV), Floresans spektrometresi (HPLC–F) (Zhang vd, 2010), fotodiyot array (PDA) (Liu vd, 2007) ya da kütle spektrometresi (HPLC–MS) detektör olarak kullanılmaktadır. Bununla PAH’ların HPLC ile analizlerinde çoğunlukla sabit olan fazın apolar, hareketli olan fazın polar olduğu ters faz kromatografisi (RP–HPLC) tekniğı ile bulunabilmektedir. Fakat PAH’ların HPLC i tayinlerinde sabit olan fazın polar, hareketli olan fazın apolar olduğunu faz kromatografi (NP–HPLC) tekniğıyle de başarılı bir biçimde yapabilmekteyiz (Aygün ve Özcimder, 1996).

1.13. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar’ın Özellikleri

PAH’ lar canlı bünyesinde oksitlenir, enzimlerle etkileşerek tepkimeye girerler.

Temel özellikleri, yüksek uçuculuk, mutajenik ve kanser yapma etkileri, atmosferde kolay taşınabilmesi, ışık, NO_x, O₃ ile reaksiyona girip foto bozunur sayılabilmektedir (Mastral vd, 2003). Genellikle PAH’lar çeşitli organizmalarda enzim oksidasyonunu aktif hale getiren biyotransformasyona sebep olmaktadır. PAH’lar içerisinde en tehlikelisi benzo-(a)-pyrendir. DNA, RNA gibi hücrel makro moleküllerle bağ kurarlar. Benzo[a]piren epokside yükseltgenir, özellikle serbest radikaller tarafından kolay yükseltgenir. PAH’ların önemli çevresel kirleticilerden sayılmasının nedeni DNA ile etkileşerek canlı bünyesinde kanserojenik ve mutajenik özellik göstermesindendir(Mastral vd. 2003).

1.14. Polisiklikaromatik Hidrokarbonların (PAH) Çevrede Bulunuşu

1.14.1. Havada bulunmaları

Havada bulunan PAH'ların en önemli kaynağı yakıtlardır. Diğer önemli bir kaynak ise egzoz gazlarıdır ve egzoz gazlarındaki PAH'ların miktarları normal kent havası ve sigara dumanındaki miktardan yüksektir (Joevd, 1986; Polat, 1989; Vural, 1973). Çeşitli araştırmalarda dizel egzozun kanserojen etkisinin en çok 4 ve daha çok halkalı PAH'lardan kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır (Grimmer vd, 1987).

1.14.2. Suda bulunmaları

Su bulunan PAH'lar doğrudan doğruya içme ile veya suda yaşayan organizmalar yoluyla, insan sağlığı için tehlikelidirler. PAH'ların sudaki çözünürlükleri düşük olduğu için konsantrasyonları da düşüktür. Denizde yaşayan canlılar PAH'ları sudan absorbe edip organizmalarında toplarlar. Dip tortuları, balıklar, midyeler, su bitkileri Benzo (a) Pireni (BaP) yüksek miktarlarda depolamaktadırlar (Anonymous, 1983; Lawrencevd, 1984; Rainiovd, 1986).

1.14.3. Toprakta bulunmaları

PAH'ların topraktaki ana kaynağını hava kirliliği oluşturmaktadır. Topraktaki PAH konsantrasyonu toprağın kirlilik kaynağına olan uzaklığına bağlıdır. (Anonymous, 1983).

1.14.4. Sigara dumanında bulunmaları

Sigara dumanında bulunan polisiklik bileşiklerin, sigara yanarken sıcaklığın 600-900°C'ye kadar yükselmesi sonucunda duman içindeki metan, asetilen, etilen, izopiren gibi alifatik hidrokarbonlardan pirolitik olaylar sonucunda meydana geldiği saptanmıştır (Vural, 1973; Williams, 1986).

1.14.5. Endüstride bulunmaları

Asfalt tamir ve döküm yerlerinde katranın kaynatılması sırasında havaya karışan katran buharında, kok ve çelik endüstrisinde, garajlardaki egzoz gazlarında ve alüminyum üretiminde kullanıldığı sırada oluşan katranda bulunmaktadır (Alan, 1977, Burgaz, vd, 1988, Polat, 1989; Vural, 1973).

1.14.6. Besin maddelerinde bulunmaları

Kirlenmiş çevrenin doğurduğu, sebze-meyve, gıda ve deniz canlılarının dumanlama ve dumanlanmış maddelerde pişirilme yöntemleri, kızartılan, kavurulan maddelerde ve gıda prosesleri esnasında, gıda maddelerin yapısında PAH'lar belirgin olarak varlığı bilinmektedir(Aksoy, 1984; Anonymous, 1983; Grimmer vd, 1987). PAH'ların gıdalarda geniş bir hacimde bulunmasına piroliz ve dumanlama neden olur. 1984'de yapılan bir çalışma, dumanlanmış, pişirilmiş ve kızartılmış gıda ürünlerinin %73'ünün BaP içerdiğini kesin olarak belirlemiştir (Colmjo vd, 1984; Joe vd, 1981).

1.14.7. Et ve et ürünlerinde polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)

Tütsüleme, bilinen en eski gıda muhafaza yöntemlerinden biridir. Tütsüleme yöntemi ile pişirme (kömür, fume, odun ızgarası gibi) PAH'ların oluşumuna sebep olur. Izgara kömüründe pişirilen gıdalarda PAH seviyesi gıdaların, yağ içeriği ve ısı kaynaklarıyla ilişkili şekilde değişmektedir. Çeşitli çalışmalarda, ızgara kömüründe kızartılan et ürünlerinde PAH seviyesi, etlerin yağ içeriği ve ısı kaynaklarıyla ilişkili olduğu izlenmiştir. Isınan etteki eriyen yağlar, sıcak kömürün üzerine düşüp pirolize uğramaktadır. Oluşan PAH'lar duman ile et yüzeyine taşınmaktadır. Böylece etin BaP'le kontaminasyonuna sebep olur (Larsson vd, 1983; Millervd, 1986; Barrington, 1990; Negishi vd, 1988).

Birçok araştırmacı, mangalda pişirilmiş az yağlı et ürünlerinin yağlı etlerden daha az PAH içerdiği konusunda aynı kanı içermişlerdir. PAH kontaminasyonunun minimum düzeyde olması için ızgaranın elektrikli ya da gazlı fırınlarda yapılması

önerilmektedir (Millervd, 1986; Barrington, 1990; Dennis, 1984; Sorianovd, 1990; Lijinskyvd, 1964; Joevd, 1981).

Ladin ve çam kozalakları kullanılarak kızartılan et ürünleri de PAH içermektedir. Ayrıca kütük alevinde pişirme de PAH miktarını arttırmaktadır. Federal Almanya, Avusturya ve Polonya’da dumanlanmış et ürünleri için izin verilen BaP miktarı 1 Mg/kg’dır (Larsson vd, 1983).

1.14.8. Çeşitli deniz ürünlerindeki polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)

Su altı dünyasında PAH’lar geniş bir alana yayılmıştır. Denizde yaşayan canlılar PAH’ları sudan absorbe edip organizmalarında toplamaktadır. Çeşitli çalışmalarda balıklarda tütsüleme sürelerine göre BaP oranları saptanmıştır. Örneğin, az dumanlanmış olanlarda PAH daha düşük bulunmuştur (Rainovd, 1986). Dumanlanmış yağlı balıkta PAH daha yüksektir (Afolabıvd, 1985).

Nitrifikasyon, sülfürinasyon ve fotooksidasyon gibi kimyasal reaksiyonlar sonunda yapıları bozularak çok tehlikeli olan değişik bileşiklere dönüşebileceği bilinmektedir. Genel olarak, bu çevresel kirletici maddeler yüksek sıcaklıklarda organik maddelerin tam yanmaması sonucu oluşmaktadır. 230, 000 ton PAH’ın yıldan yıla global çevreyi petrol, endüstriyel atıklar ve biyosentez ile kirlettiği bilinmektedir. PAH’ların kirlettiği ilk çevresel matrisler hava, su, toprak ve sedimentlerdir. Bu kirletici maddeler kanserojenik ve mutajenik etki göstermektedir (Mastral vd, 2003).



2. MATERİYEL ve YÖNTEM

2.1. Balık ve Su Örneklerinin Toplanması

Fethiye-Ören Köyü'nden doğan Eşen çayı üzerinde kurulmuş olan balık çiftliklerinden taze alabalık ve dumanla işlenmiş alabalık örnekleri tarafımızdan alındı. Aynı şekilde Yaka Köyü üzerinde bulunan tesislerden de dumanlanmamış alabalık örnekleri alındı. Bu örnekler balık numunelerinde PAH miktarları araştırıp karşılaştırma yapmak için değerlendirildi.

2.2. Üzerine Araştırma Yapılan Balıkların Yetiştirildiği Su Örneklerinde Bazı Kimyasal Parametreler

*Sıcaklık Tayini: Sıcaklık değerleri civalı termometre ile yerinde ölçüldü.

*İletkenlik Tayini: İletkenlik ölçümü numune alma yerinde yapıldı.

*pH Tayini: İletkenlik ölçümü yapılan sistemin farklı probu ile pH da ölçüldü.

*Çözünmüş Oksijen: Cellox çözünmüş oksijen probu yerleştirilerek numune alma yerinde okuma yapıldı.

2.3. Alabalıkların Füme Haline Getirilmesi

Bu tez çalışmasında, ortalama 250 gramlarda olan 21 balık seçildi ve her bir parametre için tütsüleme için ön çalışmalar yapıldı. Yapılan ön çalışmalar sırasıyla aşağıda verilmektedir.

Dumanlama işlemi beş basamaktan oluşur(Synder.1996). Bu basamaklar aşağıda belirtilmektedir.

2.3.1. Temizleme ve hazırlama işlemi

Dumanlanacak balıkların öncelikle tazyikli su altında iyice temizlenmesi ve bütün kan, mukoza salgısı, pul vb. maddelerden arındırılması gerekir(Şekil 2.1). Daha sonrasında ise anüsten itibaren baş kısma doğru kesilir, iç organları, böbrekler çıkartılarak temizlenir. Temizleme esnasında iç organlar, böbrekler, mukus tabakası özenle yıkanır. Böbrek dokusu bistüri vb. araçlarla güzelce temizlenir. Bu dokuların kalması tütsüleme esnasında balıketinin bozulmasına ve sonra da hiç hoş olmayan bir görünüm kazanmasına sebep olacaktır(Gülyavuz ve Ünlüsayın,1999).



Şekil 2.1. Şişe Dizme

2.3.2. Tuzlama işlemi

Tuzlama işlemi, tütsülemekten önce balığa uygulanan ve son üründe kalite açısından önemli rol oynayan ön hazırlıklardan sayılır (Şekil.2.2.,2.3). Tuzlamanın birçok yönde etkisi varlığı bilinir. Öncelikle balıketinden suyun uzaklaşmasıyla ve proteinlerinin denatürasyon yoluyla balığa sertlik kazandırır, belirli durumlarda bakteri faaliyetlerinin durdurulmasına yardımcı olur, böylelikle zamanla gıdaya bir aroma verir (Gökoğlu ve Varlık,1992). Tuz, çok güçlü bir yapı da olup balıketine çok cazip bir görünüm sağlar. Tuz, nemi kurutma etkisinden daha hızlı uzaklaştırabilir. Böylelikle de gıdadan suyun uzaklaşmasıyla gıdanın su aktivitesi düşürülecek,

mikroorganizma faaliyetleri engellenecek ve ön konservasyon işlemi yapılmış olacaktır. Tuzlama işlemi, güçlü bir tuz solüsyonu veya kuru tuzla yapılabilir.



Şekil 2.2. Tuz Çözeltisinin Hazırlanması



Şekil 2.3. Kuru Buz Eklenmesi

2.3.3. Kurutma işlemi

Dumanlanmadan önce balık genellikle iyice kurutulmalıdır (Şekil 2.4.). Kurutma 2 sebepten dolayı yapılmaktadır (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999). Birincisi, tuzun balık etinin bütününe eşit bir biçimde girmesine ve iyice yayılmasına izin vererek, ikincisinde ise parlak ve sert tabakaya ulaşmaktır.



Şekil 2.4. Kurutma İşlemi

2.3.4. Tütsüleme işlemi

Dumanlama her zaman taze ya da dondurulmuş balıklara uygulanmaktadır (Şekil 2.5., 2.6.). Bayat balıkların dumanlanmasıyla temin edilen gıdanın görünümü ve tadı iyi olmadığı gibi çok kısa bir sürede bozulacaktır. Dumanlanacak gıdalar ister taze, isterse dondurulmuş olsun güzel kaliteli de olmalıdır. Taze kullanılacak balıkların işleme yerlerine getirilinceye kadar buzlu ortamda saklanması gerekmektedir. Dumanlamada farklı ağaçlar ve odun talaşları kullanılacaktır. Çeşitli ağaçların bileşimleri de farklı olduğundan meydana gelen dumanın da bileşimleri epeyce farklılık gösterecektir. Tütsüleme de hayvan gübresinden mısır koçanına, sert ve yumuşak odunların bütün çeşitleri gibi pek çok yakıt türü kullanılmaktadır. Ancak genel bir kural olarak sert ağaçların kendileri ve talaşları tütsülemede en uygun materyal olarak belirlenmiştir. İğne yapraklı ağaçlar dumanlamaya uygun değildir. Bu cins ağaçlar fazla kurum bırakırlar, diğer yandan da hoş olmayan terebentin kokusu ve lezzeti verirler (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999). Dumanlama işleminde odun yerine odun talaşlarının kullanılmasının da avantajları bulunmuştur. Odun talaşları odunun kendisine göre daha kolay tutuşmakta ve çok kuvvetli ateş sağlanabilmektedir. Çeşitli yakıtların dumanlamada kullanılması sonunda bileşimleri farklı tütsülerin teminine ve bununla ilişkili olarak da değişik tütsü ve aromaya sahip gıdalara ulaşılabilir (Gökoğlu ve Varlık, 1992). Odun tütsüsünde 250 ve üstünde farklı

bileşik bulunmuş ve bunların bazıları; aldehitler, ketonlar, fenolik bileşikler, organik asitler, kresaller, formaldehitler ve farklı polisiklik aromatik hidrokarbonlardır. Bunların arasında formaldehitler ve fenoller önem sırasına göre en etkili bileşiklerdir (Ertay,2000). Gergen, meşe gibi sert ağaclarla tutsulenen gıdaların tadı, kavak söğüt ve söğüt gibi yumuşak yapıli ağaclarla tutsulenen gıdalara kıyasla daha lezzetli olduğu bilinmektedir. Genellikle tutsulemede kullanılacak ağaç türleri meşe, gergen, defne, ıhlamur, kayın, kavak, mısır koçanı olabilir(Kundakçı,1979; Çetin ve Fırat,1994; Gulyavuz ve Ünlüsayın,1999). Söz konusu olan ağacların talaşları tamamen kuru olmalı, ince ağızlı testereden geçirilmeli; ayrıca elma, kiraz, armut gibi meyve ağaclarının hoş lezzetli tutsü meydana getirdiği bilinir.



Şekil 2.5. Tutsuleme İşlemine Hazırlanmış Balıklar



Şekil 2.6. Tütsülenmiş Balıklar

2.3.5. Ürünün paketlenmesi ve depoda saklanması

Dumanlanmış balık ürünlerinde son ve en önemli basamak balığın paketlenmesi ve depolanmasıdır. Dumanlanmış balıklar tam olarak soğutulmadan paketlenmemelidir. Paketleme yapılacak tütsülenmiş balıkları soğuk odalarda saklamak gerekir.(Paulus vd, 1979).

2.4. Dumanlamada Kullanılan Talaşın Yapısı

Tütsülemde odun talaşı olarak, kışın yaprağını döken geniş yapraklı sert yapılı ağaçların hepsi kullanılabilir olsada meşe, söğüt, ceviz, elma, kayın, gürgen, kiraz tercih edilmektedir. Bu ağaçlar çok fazla fenol içermekte ve gıdalara güzel koku vermektedir. İğne yapraklı reçineli ağaç talaşları kullanılırsa, yanma düzensiz olacak ve çıkan duman ürüne ağır reçine kokusu ve acı is tadı vererek sağlığı bariz şekilde tehdit eder. Fakat köknar, ladin gibi yumuşak odunlu ağaçların çok iyi renk oluşturduğu bilinmektedir. Bu sebepten talaşların karışımı da kullanılabilir. Odun talaşının çeşidi, etin lezzet ve saklanması yönünden duman miktarına göre daha önemsizdir (Şekil 2.7.,2.8.,2.9.). Duman üretiminde kullanılacak talaşın ince testere

tozu olması istenmektedir. İlk yakma işleminde testere tozu yerine rende talaşı kullanılabileceği gibi, küçük odun parçacıkları da kullanılabilir. Rende talaşı alevli yanacağı için sıcaklığın sabit tutulması çok zor olmaktadır. Ayrıca ateşin yavaş yanmasıyla aroma ve koruma sağlayan maddelerin miktarını artırır.



Şekil 2. 7. Meşe Odunu Talaşı



Şekil 2. 8. Pinar Odunu Talaşı



Şekil 2.9. Zeytin Odunu Talaşı

2. 5. Dumanlamada Kullanılan Fırınlr

Dumanlamada işleminde iki tip fırın kullanılır. Bunlar geleneksel ve mekanik fırınlardır.

2. 5. 1. Geleneksel fırınların tanıtımı

Çalışma prensibi olarak bildiğimiz ekmek fırınlarına benzerlik gösterir. Normal boy bir fırında taban 0.9x1.2 m ölçülerinde olmaktadır. Yüksekliği 2.1 m olup, yerden 100-120 cm' ye kadar olan bölüm ısıya dayanıklı ateş tuğlası ile kaplanmıştır. Tavanın da kapağı açılabilen bir baca bulunur. Zemininde talaşın konulması ve yakılması için uygun bir bölme bulunur. Geleneksel fırınlarda tütülenecek balıklar, yanmakta olan odun talaşı üzerine tabandan 120 cm yüksekliğe asılır. Bazen yavaş, yavaş yanmakta olan odun talaşı alevler haline dönüşebilir ve alt askılarda bulunan balıklar pişebilir. Bu sebeple eşit bir tütüleme ve kurutma hemen mümkün olmayabilir(Gökoğlu, 2002). Alt taraftaki balıkların çabuk kuruması sonucu bunlara temas eden % 60 - 70 nemli havanın nemi üst bölümlerde son derece artacaktır.

Bunun sonucu olarak üst askılardaki balıkların eşit olarak kuruması sağlanamayacaktır. Bu durumu önlemek için fırınlardaki balık askılarının yerlerini değiştirmek gerekecektir. Ateşe en yakın olan balıkların renklerine bakılarak tütsüleme işleminin tamamlandığına karar verilince, bunlar üst askılara alınarak yer değiştirilecektir. İşleme fırın çevirmesi denilmiştir. Balıkların ateş üzerine düşmesiyle ekonomik kayıplar meydana gelebilir. Ayrıca tütsülemeden sonra balıketine yapışmış olan kül ve yabancı partiküllerin temizlenmesi işçilikve maliyeti arttıracaktır.

2.5.2.Mekanik fırınların tanıtımı

Mekanik fırınlarda ateşin olduğu bölüm ve tütsüleme odaları ayrı yerlerdedir. Tütsüleme odalarının yan tarafında bulunan ocaklarda yumuşak yada kaba odun talaşı yakılır ve alevin üstüne sert ağaçların odun talaşları ince bir halde konulur. Yanma sonucu oluşan tütsü, kanallar aracılığıyla fırına gönderilir ve havayla karışacaktır. Sıcaklığı elde etmek için çoğunlukla elektrik kullanılmaktadır. Gereken sıcaklık sağlandıktan sonra, termostat ile kontrol edilecektir. Sıcak tütsü neminin ayarlayabilmek için fırına gidenn taze havanın oranında değişiklik sağlanmalıdır. Duman 14 cm çapında, 5-7 KW gücünde trifaze motorla çalışan vantilatör yardımıyla ve yaklaşık 3 m/sn' lik hızla yatay tünelden balıkların olduğu askıların üzerine gönderilir(Gökoğlu, 2002). Oluşan dumanın bir bölümü bacadan dışarı atılır, ancak büyük bir bölümü yeniden kullanılır. Tütsüleme işleminin arasında balık askılarının yerleri otomatik olarak değiştirilebilir ve duman alevine en yakın olanlarla en uzak olanlar yer değiştirtilir ve böylece tütsülemenin homojen olması sağlanmaktadır. Bahsi geçen fırınların büyük tipleri 750, küçük tipleri 60kg madde kapasitesindedir (Şekil 2.10.). Sıcaklıkda ve nem ayarlanmasında askıların yer değişimleri otomatik olduğundan işçilikden ve zamandan tasarruf sağlanmaktadır. Mekanik fırınlar özel bir bakım ve kontrol gerektirir.



Şekil 2.10. Mekanik Fırın Örneği

2.6. Dumanlama Metotları

Tütsüleme metotları farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmada tütsünün temin edilmesi ve uygulama şekline göre ısı işlem esas alınmalıdır (Varlık vd., 2004). Balık etinin tütsülenmesinde, ısı ile dumanın, odun ve talaştan temin edilmesi geleneksel metot, ısınmanın elektrik ile sağlandığı soğuk veya sıcak tütsüleme ve kanser yapma etkilerini azaltabilmek için kullanılan sıvı tütsüleme olmak üzere üç değişik metot kullanılmaktadır (Duffer, 1999).

Metotların uygulanmasında, ülkelere ya da aynı ülke içerisindeki balık türlerine ve tüketicinin taleplerine göre değişiklikler olabilmektedir (Motohiro, 1988).

2.6.1. Soğuk dumanlamanın uygulaması

Genelde 15-30 °C aralığındaki düşük sıcaklıkta yapılan dumanlama metotudur. Çok yaygın uygulanan metotda 27-30 °C aralığında yapılmaktadır. Balık etindeki tipik soğuk duman lezzetinin korunabilmesi için sıcaklık ayarlanmasının iyi yapılabilmesi gerekmektedir (Patır ve Duman, 2006). Hiçbir zaman sıcaklığının 30 °C' yi aşması istenmemektedir. Bu değerlerin üstüne çıkıldığında dumanlama sırasında ürün kokuşabilmektedir (Kolsarcı ve Özkaya, 1998). Tütsüleme süresi ürünlere göre

değişim gösterebilmekte, birkaç günden birkaç haftaya kadar değişebildiği bilinmektedir(Varlık vd, 2004). Soğuk dumanlanmış ürünlerin tuz oranları %8'e kadar çıkabilir(Çalkı, 2007). Soğuk tütsüleme sonunda dumanın kurutucu ve konserve yapma etkisi, tuzlanmış balığın yüksek miktarda tuz ve düşük oranlarda su içermesi özelliği ile birleşerek ürünün düşük sıcaklıklarda saklanması daha uzun süre dayanabilmesini sağlamaktadır(Gökoğlu, 2002). Soğuk tütsülenmiş gıdalar yağlı kağıtlara sarılarak, tercihe göre vakumla paketlenir. Üründeki nem miktarı %35-45 aralığındadır. Dayanırılık süresi +4/7 °C' de 15 gündür fakat vakumla paketlenip dondurulması halinde -30 °C' de 6 ay saklanabilmektedir(Varlık, 2004; Kaya, 2006).

2.6.2. Sıcak dumanlamanın uygulanışı

Buradaki metotda amaç, ürünün yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ve duman lezzetinin kazandırılmasıdır. Sıcak tütsülemeye, üründeki su içeriğinin yüksek olması nedeniyle kurutma işlemi daha da önem kazanmaktadır (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999). 30-120 °C sıcaklık aralığında yapılabilen bir dumanlama şeklidir. Amacı ise, dumanlama işleminin yanında gıdayı pişirme işlemi ile tüketilebilir bir hale getirmektir(Varlık vd, 2004). Dumanlanacak gıdanın daha çok yağ oranı %10'dan daha yüksek olan gıdalar kullanılmaktadır. Sıcak dumanlama yönteminde işlenecek gıdaların yağ oranının yüksek olması ürünün kalitesini de doğrudan olumlu şekilde etkileyebilmektedir. Tütsüleme zamanı uygulanan sıcaklık derecelerine göre 3-8 saat arasında değiştiği bilinmektedir. Sıcak tütsüleme yapılan ürünlerin tuz oranları %1-3'dür(Çalkı, 2007). Genellikle daha az tuzlu ve su içeriği yüksek olduğundan dayanma süresi soğuk tütsülen ürünlerden az olmakla birlikte, soğuk tütsülenmiş ürünlere göre daha çok lezzetlidir. Sıcak tütsülenmiş ürünler dumanlamadan hemen sonra soğutulup paketlenerek buzdolabı ya da derin dondurucularda saklanmalıdır. +4/7 °C' de 6-10 gün dayanabilmektedir. Vakumla paketlenip dondurulursa -30 °C' de en az 6 ay dayanır(Varlık, 2004; Kaya, 2006)

2.6.3. Sıvı dumanlamanın uygulanışı

Odunun damıtılmasıyla temin edilen ve dumanın içerisindeki kimyasal bileşikleri içeren duman sıvısı kullanılarak uygulanan tütsüleme metodudur. Duman sıvısı belli oranlarda seyreltilerek içerisinde %0,5-2 oranında tuz ve isteğe göre çeşitli baharatlar katılarak oluşturulan çözeltide balıkların uzun süre bekletilerek lezzet kazanması sağlanmaktadır (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999). Genellikle sıvı tütsü dumanlamadan hemen önce ürün üzerine püskürtülmektedir (Varlık vd, 2004). Sıvı dumanlama maddesi su ile genellikle sirke ve sitrik asitte katılarak seyreltilmektedirler. Genellikle kullanılan formülü: %20-30 sıvı tütsü maddesi, %5 sirke veya sitrik asit, %65-75 su karıştırılır ve pişirmeden önce gıdanın üzerine püskürtülür. Püskürtmeden başka bu tür tütsülemeyi uygulamanın diğer bir yolu ürünü çözelti içerisinde daldırmaktır. Bu metotta amaç; kurutulacak veya konserve edilecek gıdalara duman aroması vermektir. Ancak buradaki metotta püskürtme kadar başarılı olunamamaktadır (Kundakçı, 1979). Diğer dumanlanmış gıdalara oranla düşük kalitededir (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999).

2.6.4. Elektrostatik dumanlamanın uygulanışı

Elektrostatik dumanlama, Japonya ve İskandinav bölgesinde balık ürünlerinin dumanlanmasında kullanılabilmektedir. Dumanlama ortamı uzunca bir tünelden oluşmuştur ve üç bölümden oluşmaktadır.

Tütsü çöktürücüden geçirildikten sonra elektrikle yüklü bir ortamdan geçerek (-) yükle yüklenmekte ve (+) yükle yüklenmiş gıdalar tarafından tutulmaktadır. Tünelin ilk bölümünde madde 30-40°C'de ısıtılmaktadır ve aynı zamanda (+) yükle yüklenmiştir. İkinci kısmın sıcaklığı, ilk kısmın sıcaklığına yakın olup esasen dumanlama burada yapılmaktadır. Üçüncü kısımda ürüne 64-68°C'de ısıtılma işlemi uygulanır renginin değişimi sağlanmaktadır ve gıda yarı pişirilmiş olmaktadır. Üçüncü kısımdan çıkan gıdaya hemen soğutma işlemi uygulanmalıdır (Rehbornn and Rutkowski, 1982; Değirmenci, 2002).

2.7. Dumanlama Yapılan Balık Kodları

Yapılan çalışmamızda analizi yapılacak balık numunelerine verdiğimiz kodlar aşağıdadır. (Çizelge.2.1.)

Çizelge 2. 1. Tütsüleme yapılan balık numune kodları

Odun Talaş Türü	Deri Kısım	Derisiz Etli Kısım	Derili Etli Kısım
Zeytin (<i>Olea europae</i>) odun Talaşı	ZN-1	ZN-2	ZN-3
Pinar (<i>Quercus auchoeri</i>) odun Talaşı	PN-1	PN-2	PN-3
Meşe (<i>Quercus Sp.</i>) odun Talaşı	-	-	MN-2

Temizlenmiş balıklar buzlu suda 30 dakika bekletildi ve süzüldü. %20'lik tuzlu su içerisinde 15 dk bekletildi ve 40°C-50°C'de 30 dk, 60°C-90°C'de 15 dk pişirildi. Pişirildikten sonra 45dk bekletilerek duman verildi. Her örnek 3 kez tekrar edilerek pişirildi. Daha sonra pişirilen örnekler iki kısma ayrılarak, bir kısım duyuşsal analiz için, diğerk kısmı ekstraksiyonların yapılmasında kullanıldı.

2.8. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Analizi

2.8.1. Ekstraksiyon

Füme haline getirilen balıklardan özellikle deri ve deriye yakın kısımlarından 3gr numune 50 ml'lik santrifüj tüpüne tartılır. 2 ml deiyonize su konur. Vorteks (1 dakika) yapılır. 10 ml deiyonize su eklenir ve 2 tane seramik bar konur. 15 ml asetonitril eklenip 1 dakika vortekslenir. Tuz karışımı (6 gr MgSO₄ + 1,5 gr NaCl) 2 dakika kuvvetlice çalkalanır. Daha sonra 4000 rpm 5 dakika santrifüj edilir. 8 ml asetonitril tabakasını 15 ml'lik AOAC fatty sample d SPE tüpüne aktarılır ve 1 dakika vortekslenir (Agilent Bond Elut QuEChERS fatty sample dispersive SPE 15

ml tube P/ n 5982-5158). 4000 rpm’de 5 dakika santrifüjlenir. Daha sonra GS/MS ile analiz edilir.

2.8.2. Ekstraktların döner buharlaştırıcıda ön zenginleştirilmesi

Temin edilen numuneler yaklaşık olarak 750 mL çözücü içerisinde olduğundan, ön zenginleştirilmesi amacıyla hacimlerinin azaltılması gerekmektedir. Bu işlem için döner buharlaştırıcı cihazı kullanılacaktır. Örnekler cihazın buharlaştırma balonuna konularak yaklaşık 600 mbar vakum ve 40°C’lik su banyosu koşullarında hacimleri 10 mL’ye indirilinceye kadar zenginleştirilecektir. Hacmi 10 mL’ye indirilen örnekler, 15 mL’lik amber viallere alınarak, analiz edilecekleri zamana kadar derin dondurucuda -18°C’de muhafaza edilmişlerdir. Bu aşama sonunda temizleme (clean-up) ve son zenginleştirme işlemleri yapılacaktır.

2.8.3. GC-MS parametreleri

Analiz edilmeye hazır hale getirilen örnekler, derişimlerinin belirlenmesi amacıyla GC-MS (Agilent 6980 N GC - Agilent 5973 inert MS) cihazında analiz edildi. GC-MS cihazında, 16 hedef PAH bileşğinin ve 4 vekil (surrogate) bileşğın analizlerini yapıp, derişimlerini belirleyebilmek üzere geliştirilmiş bir ayırma ve bir data analiz metodu hazırlandı. 16 hedef PAH bileşğı (Ultra Scientific PM 610) ve 4 vekil (surrogate) bileşğının (Accu Standard M-525 IS) standartları kullanılarak önce bu bileşikler için bir kalibrasyon yapıldı, ardından “Seçilmiş İyon Monitorlama” (SIM) modunda analiz yapabilmek için bileşiklerin iyonları 8 ayrı SIM penceresinde gruplandırılarak analizleri yapıldı. GC kolonu: 30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlığı, %5 Phenyl Methyl Siloxane, HP 5MS, kapiler kolon Liner deaktive edilmiş cam pamuklu Splitless cam liner (Agilent Technologies) Taşıyıcı gaz: Ultra saf Helyum, %99,999, 1mL/dak Enjeksiyon tipi: Splitless Enjeksiyon portu sıcaklığı: 280°C Fırın sıcaklığı: 70°C (4 dak), 7°C /dak ile 250°C’ye (5 dak), 5°C/dak ile 300°C’ye (8dak) Enjeksiyon hacmi: 1 µL Kütle spektrometresi Elektron impact: 70 eV Kütle spektrometresi quadropol sıcaklığı: 150 °C Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı: 230 °C.

2.9. İstatistiksel Değerlendirme

Deney sonuçları 5 paralel yapılarak ortalama değerler alınacak ve güven aralığı $p<0.05$ kabul edilecektir. Tüm hesaplamalarda student-t testi ve ANOVA prosedürleri uygulandı.



3. BULGULAR VE İRDELEME

Bu çalışmada 21 balık ve 3 adet odun talaşı alabalıkları fûme yapmakta kullanıldı.

3.1. Su Örneklerinde Kimyasal Parametrelerin Sonuçları

Balıkların yetiştirildiği su örneklerinin kimyasal parametreleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3. 1. Balıkların yetiştirildiği havuz sularının fizikokimyasalözellikleri

Parametreler	Miktarı
Sıcaklık	18°C
İletkenlik	230 microsimens
pH	7,01

3.2. Çeşitli Odun Talaşlarıyla Tütsülenen Alabalıkların Üzerine Yapılan Duyusal AnalizSonuçları

Farklı odun talaşlarıyla fûme haline getirilen alabalıklar, Duyusal ve laboratuvaradaki kimyasal analizler için iki kısma ayrıldı. Bir kısım duyusal analize katılan panellerin beğenisine sunulurken diğer kısım da deri, derisiz etli kısım ve derili etli kısım olmak üzere 3 farklı bölüme ayrılarak kendi arasında homojenize edildi. Homojenize edilen bu numuneleri kimyasal analizlere hazırlamak için aşağıda verilen yöntemle ekstraksiyonları yapıldı. Duyusal analizler, Muğla sıtkı Koçman Üniversitesi Su ürünleri Fakültesi ve Gıda Ürünleri Uygulama ve Araştırma Merkezinde görev alan uzman personellerin katıldığı 20 panelle gerçekleştirildi. (Çizelge.3.2.) Testler

görünüm, tat ve aroma parametreleri ile belirlendi. Her bir panel bu üç parametreye göre 3 ürünü 10 puan üzerinden değerlendirdi (Paulus vd.1979).Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2.'de verilmektedir. Buna göre zeytin odunu talaşıyla tütsülenen alabalıkların meşe ve pinara göre daha çok beğeni aldığı; tütsülemeyen hemensonra %50 beğeni alırken 4 saat bekledikten sonra %60 oranında beğeni kazanırken bir gün bekletilen füme balıklarda ise yine zeytin talaşıyla tütsülenen balıkların beğenilme oranı %75'e çıkmaktadır. Aşağıda ki çizelge de bir panelist'in zeytin, meşe ve pinar talaşlarından elde edilen füme balıklarının 3 parametre için(her bir parametre 100 üzerinden değerlendirildi), ortalama verdikleri puanlar yüzdelik olarak ifade edildi.

Çizelge 3. 2. Zeytin, Meşe ve Pinar Odun Talaşı Kullanılarak Elde Edilen Füme Balıkların Duyusal Analizi

		Zeytin odun talaşıyla tütsülen en alabalık			Meşe odun talaşıyla tütsülen en alabalık			Pinar odun talaşıyla tütsülen en alabalık		
		Tat	Aroma	Görünüm	Tat	Aroma	Görünüm	Tat	Aroma	Görünüm
Tütsülendikten hemen sonra		150(%50)			120(%40)			114(%38)		
Tütsülendikten 4 saat sonra		180(%60)			135(%45)			126(%42)		
Tütsülendikten 1 gün sonra		225(%75)			165(%55)			150(%50)		

3.3. Tütsülenen Alabalıklardaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Diğer Aromatik Bileşikler

Bölgemiz için önemli bir üretim ve ihracat kaynağı olan alabalık tarımı ülkemizde önemli bir ivme kazanmıştır. Ülkemiz ekonomisi açısından önemli bir katma değer sağlayan alabalık ticaretinde, pazarda farklı bir sunum şekli olan füme balıkların üretiminin yaygınlaştırılmasının yeni bir katma değer sağlayacağı kanaatiyle bu araştırmayı yapmayı hedefledik. Ülkemizin bitki çeşitliliği ve halk arasında kabul

gören tütüleme kaynakları dikkate alındığında; zeytin odunu ve pinar odunu et ürünleri pişirme noktasında önemli bir doğal kaynaktır. Bu yaklaşımla, çalışmamıza zeytin ve pinar odun talaşları, fume balık üretiminde yeni bir kaynak olarak araştırmaya konu ettik. Bu yaklaşımla tezimizde tütülemeye yaygın olan meşe odununa ilaveten zeytin ve pinar odunu talaşları kullanıldı ve sonuçları daha önceden yapılan ürünlerle karşılaştırıldı. Bu güne kadar pazarda en çok bilinen meşe ile tütülenmiş fume alabalıklardır. Zeytin ve Pinar odun talaşlarıyla tütülenen alabalıklar yine aynı koşullarda meşe odun talaşıyla ürettiğimiz fume balıklarla, hem duysal açıdan hem de kimyasal açıdan (PAH ve diğer aromatik bileşikler bakımından) karşılaştırıldı. Fume balıklarda, deri, derisiz etli kısım ve derili etli kısım olmak üzere 3 farklı parametrede kimyasal olarak analiz edildi. Elde edilen sonuçlara göre; zeytin odunu talaşıyla elde edilen fume balıkların, pinar ve meşe odunu talaşıyla üretilenlere göre duysal analizde daha çok kabul gördüğü, zeytin odununun diğerlerinden biraz daha farklı aromaya sahip olduğu, bu nedenle duysal panele katılanların %60,1 oranında beğenildi.

Fume balıkların yukarıda belirtildiği gibi deri, derisiz etli kısım ve derinin de birlikte değerlendirildiği etli kısım olmak üzere 3 kısma ayrıldı ve homojenize edildi. İlgili kısımlardaki PAH ve diğer aromatik bileşikler GC-MS sistemiyle analizleri yapıldı. Farklı odun talaşlarıyla tütülenen alabalıklarda Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) bileşiklerini kesim 2.8.1’de verilen presedürle elde edilen ekstre, Gaz Kromatografisi (GC) ve Gaz Kromatografisi/Kütle spektrometrisi (GC/MS) sisteminde 2.8.3’de verilen çalışma şartlarında araştırıldı. Elde GC/MS sisteminde elde edilen kromatogramda her bir bileşiğin kütle spektrumları alınmak suretiyle; bileşenlerin kütle spektrumları NİST10 ve WİLEY kütüphaneleri kullanılarak teşhisleri yapıldı. Her bir örneğin GC/MS kromatogramları aşağıda (Şekil.3.1. ve 3.10. arasında) verilmektedir. Ayrıca Zeytin odun talaşlarıyla tütülenen balıkların deri, derisiz etli kısım ve deriyle birlikte etli kısmın ayrı ayrı araştırılırken çok yaygın olarak kullanılan meşe odunu ile tütülenmiş fume balıklarıyla karşılaştırıldı (Şekil.3.5). Benzer şekilde, Pinar odunu talaşlarıyla tütülenen alabalıkların ilgili kısımları ile yine meşe odunu ile tütülenmiş alabalığın karşılaştırıldığı kromatogramlar da (Şekil.3.10) ’de verilmektedir. Bunun yanı sıra zeytin odunu ile tütülenmiş alabalığın derisiz etli kısmıyla derinin de olduğu etli kısım karşılaştırıldığı GC/MS kromatogramları (Şekil.3.6.)’da verilmektedir. Elde edilen

sonuçlara göre; zeytin odun talaşıyla tütülenen alabalıkların, derilerinde yağ bileşenleri dışında 14 bileşen, derisiz etli kısımda 10 ve derili etli kısımda 13 bileşik belirlendi. Benzer şekilde pınar odun talaşıyla tütülenen balıkların deri kısımlarında 22 bileşik belirlenirken, derili etli kısım birlikte değerlendirildiğinde 21 bileşik, sadece etli kısım da ise 5 bileşenin yapısı aydınlatıldı. Meşe odun talaşıyla tütülenen örneğimiz de ise 18 bileşiğin varlığı tespit edildi. Üzerine çalıştığımız 7 örneğin değerlendirilmesi sonucunda 2,6-Dimetoksi Fenol(siringol), Niasinamit, 1,3-Dimetoksi-5-(1-propenil)-Benzen-2-asetat, Diizooktil ftalat ve squalen bileşikler tüm örnekler de ortak olarak bulunduğu görülmektedir.(Çizelge 3.3.) 7 örnekte toplamda bilinen 29 bileşik incelendiğinde PAH grubunda değerlendirilen Benzo[a]piren, meşe örneğinin yanı sıra, zeytin odunu ve pınar odunu talaşlarıyla tütülenen balıkların derilerinde iz olarak gözlendi. Bir başka PAH olarak belirlenen 13-(1-Naftil)-13H-Dibenzo[a,i]fluoren, pınar odun talaşında tütülen balıkların deri kısımlarında 3 µg/kg düzeyinde belirlenirken, pınar odunu ve meşe odun talaşlarıyla tütülenen balıkların derili etli kısımların da iz düzeyinde belirlenmiştir. İz bileşikler 0,05µg/kg değerinin altında kalan bileşikler olup çok düşük limitte olduğu için, hesaplanmaya gerek duyulmayıp tabloda iz olarak belirtilmiştir. Bu çalışma da belirlenen 2 PAH bileşiğinin miktarları Gıda Kodeksinin İlgili Tebliğine uygundur. Dolayısıyla bu ürünler derisiyle birlikte tüketilse de gıda yönetmeliğine göre tüketilebilir düzeydedir. Özellikle balıketinin veya deri ile birlikte balıketlerinde önemli bir bioaktif olan squalen bulunan tüm ürünlerde majör bileşik olarak görüldü (zeytin etli kısım 140,54µg/kg). B vitamini grubun da olan Niasinamin ya da Nikotinamit 2. düzeyde majör bileşiktir ve yine, önemli bir antioksidan aktivite gösteren siringol(2,6-Dimetoksi Fenol) ile bir başka antioksidan bileşik olan 3,5-Dimetoksi asetofenonun fume balıklarda majör bileşikler olarak bulunması bu ürünlerin hem raf ömrünün uzatılmasında hem de tüketici için fonksiyonel bir gıda olmasını sağlayacağı kanaatindeyiz.

Chromatogram Plot

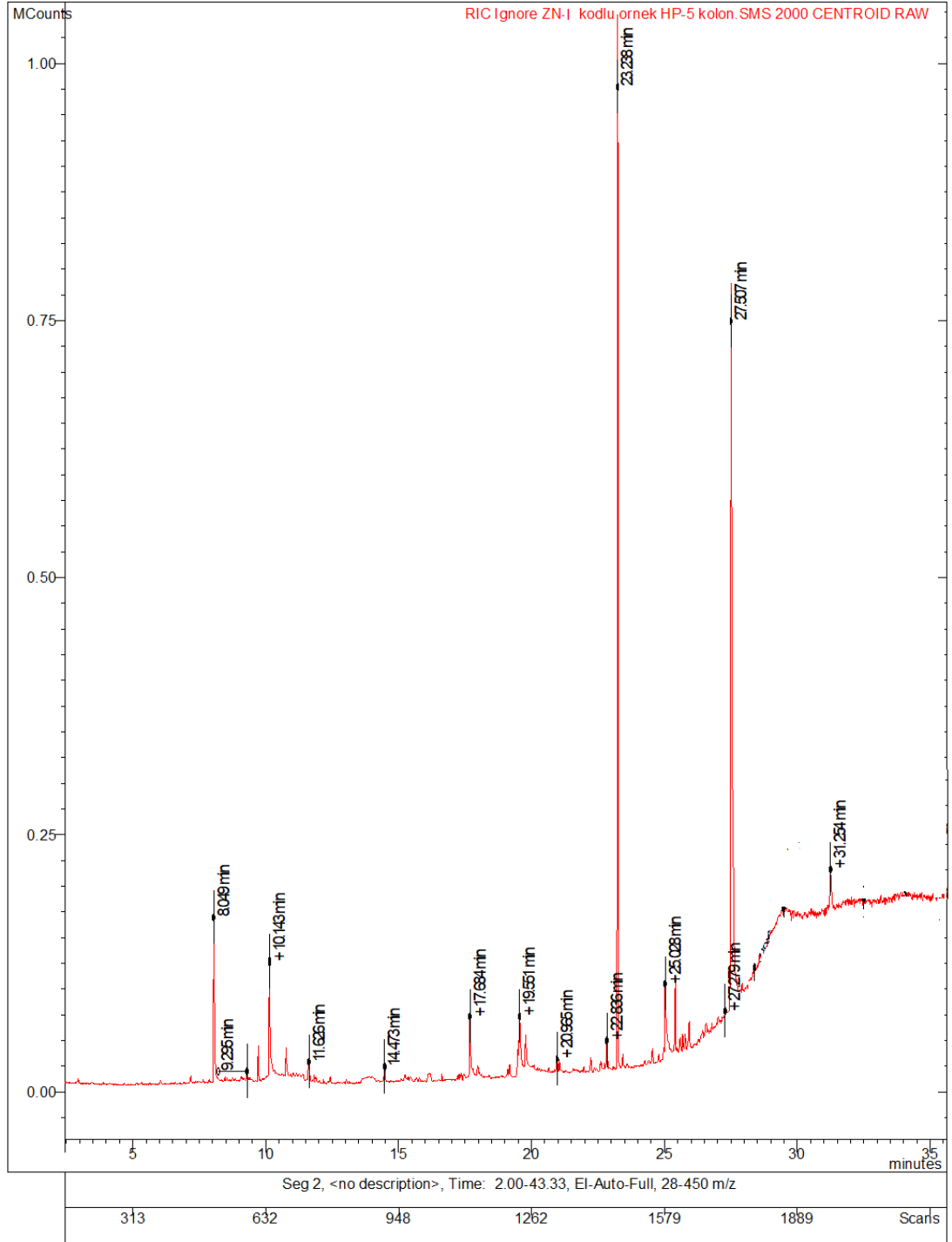
File: c:\users\emin\desktop\ilkay\zn-1 kodlu ornek hp-5 kolon.sms

Sample: Manual Sample

Scan Range: 1 - 2729 Time Range: 0.00 - 43.30 min.

Operator: emin duru

Date: 12.10.2016 11:51



Şekil 3.1. Zeytin (*Olea europaea*) odunu (ZN-1) talaşıyla tütsülen alabalıkların deri kısımlarının Lipit fazının GC-MS Kromatogramı

Chromatogram Plot

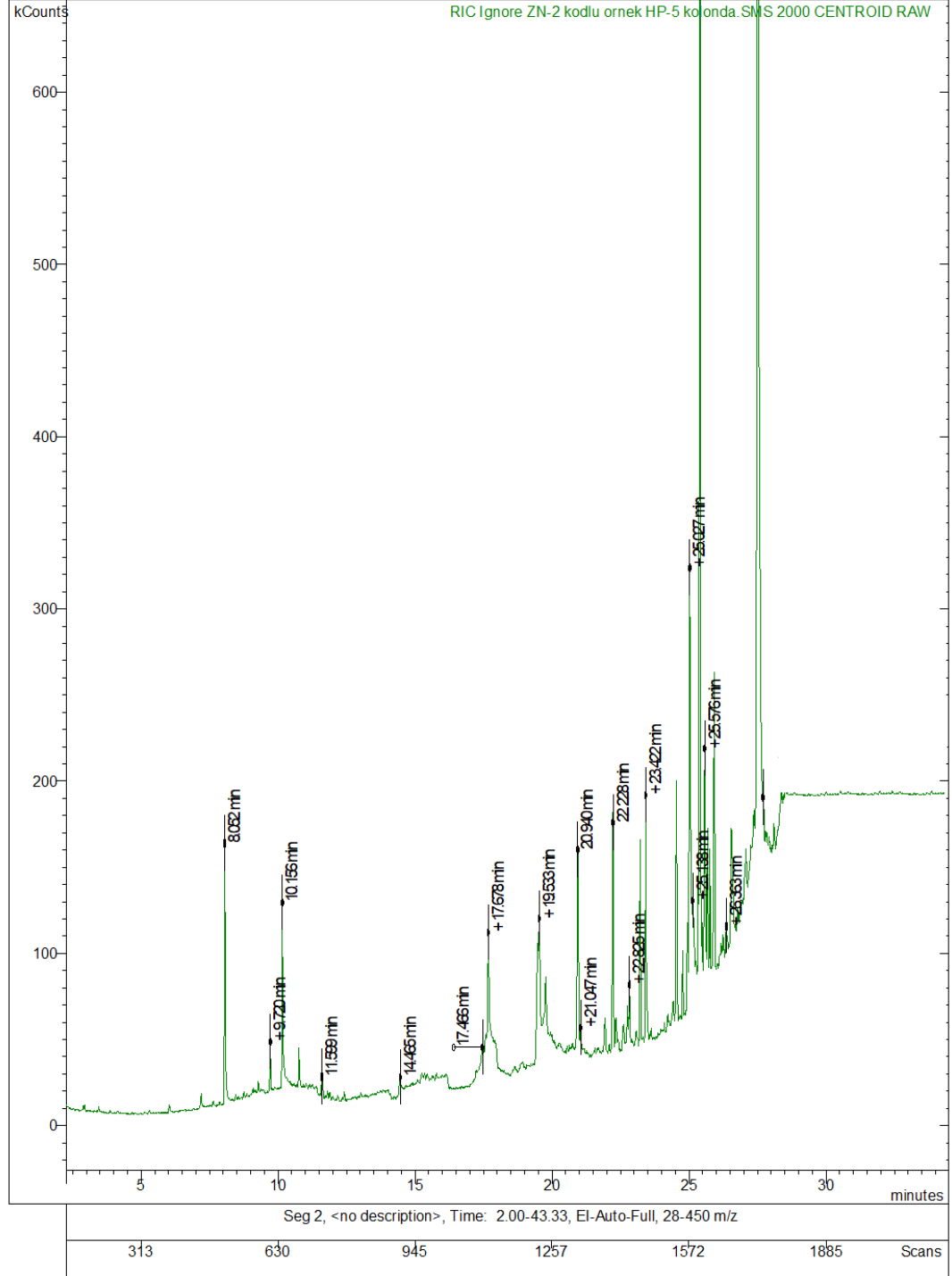
File: c:\users\emin\desktop\ilkay\zn-2 kodlu ornek hp-5 kolonda.sms

Sample: Manual Sample

Scan Range: 1 - 2726 Time Range: 0.00 - 43.30 min.

Operator: emin duru

Date: 12.10.2016 09:54



Şekil 3. 2. Zeytin (*Olea europaea*)odunu (ZN-2)talaşıyla tütsülenen alabalıkların derisiz etli kısımlarının lipit fazının GC-MS Kromatogramı

Chromatogram Plot

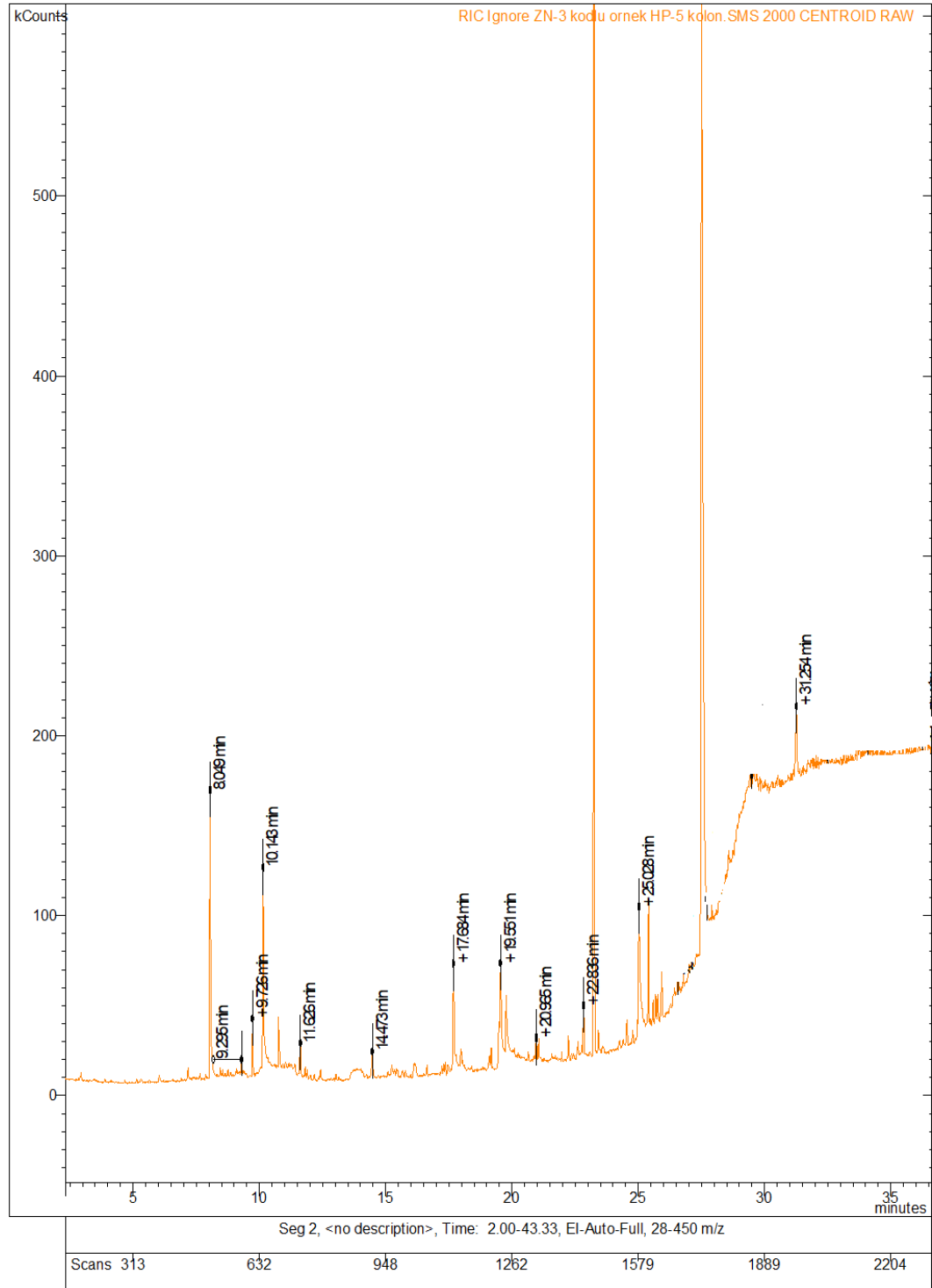
File: c:\users\lemin\desktop\ilkay\zn-3 kodlu ornek hp-5 kolon.sms

Sample: Manual Sample

Scan Range: 1 - 2729 Time Range: 0.00 - 43.30 min.

Operator: emin duru

Date: 12.10.2016



Şekil 3. 3. Zeytin (*Olea europaea*)odunu (ZN-3) talaşıyla tütsülenen alabalıkların derili etli kısımlarının Lipit fazının GC-MS Kromatogramı

Chromatogram Plot

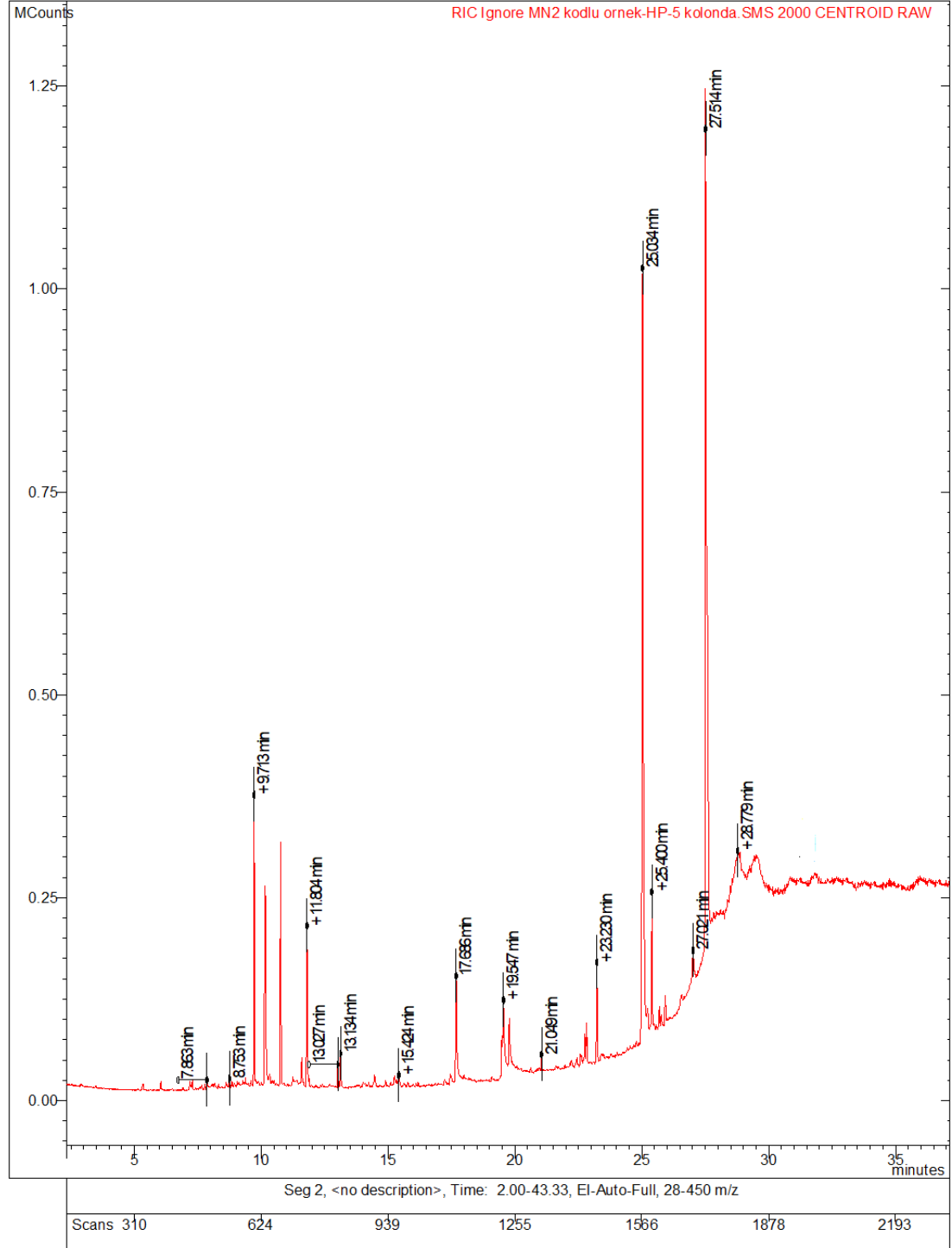
File: c:\users\emin\desktop\ilkay\mn2 kodlu omek-hp-5 kolonda.sms

Sample: Manual Sample

Operator: emin duru

Scan Range: 1 - 2717 Time Range: 0.00 - 43.31 min.

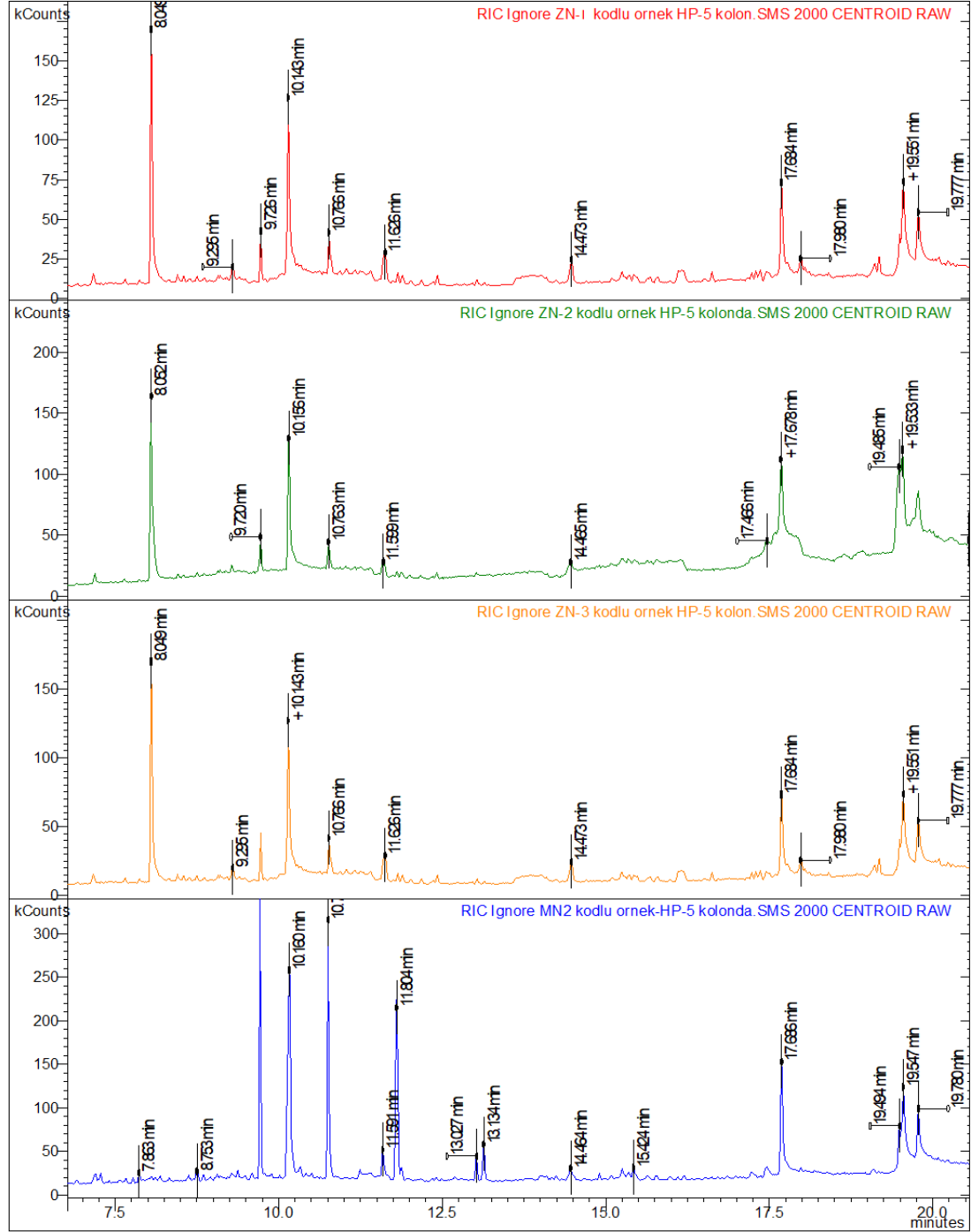
Date: 11.10.2016 18:26



Şekil 3.4. Meşe (*Quercus Sp.*) odunu (MN-2)talaşıyla tütsülenen alabalıkların yenilebilir kısımların lipid fazının GC-MS kromatogramı

Chromatogram Plots

Plot 1: ...desktop\ilkay\zn-1 kodlu ornek hp-5 kolon.sms RIC Ignore
Plot 2: ...sktop\ilkay\zn-2 kodlu ornek hp-5 kolonda.sms RIC Ignore
Plot 3: ...desktop\ilkay\zn-3 kodlu ornek hp-5 kolon.sms RIC Ignore
Plot 4: ...esktop\ilkay\mn2 kodlu ornek-hp-5 kolonda.sms RIC Ignore

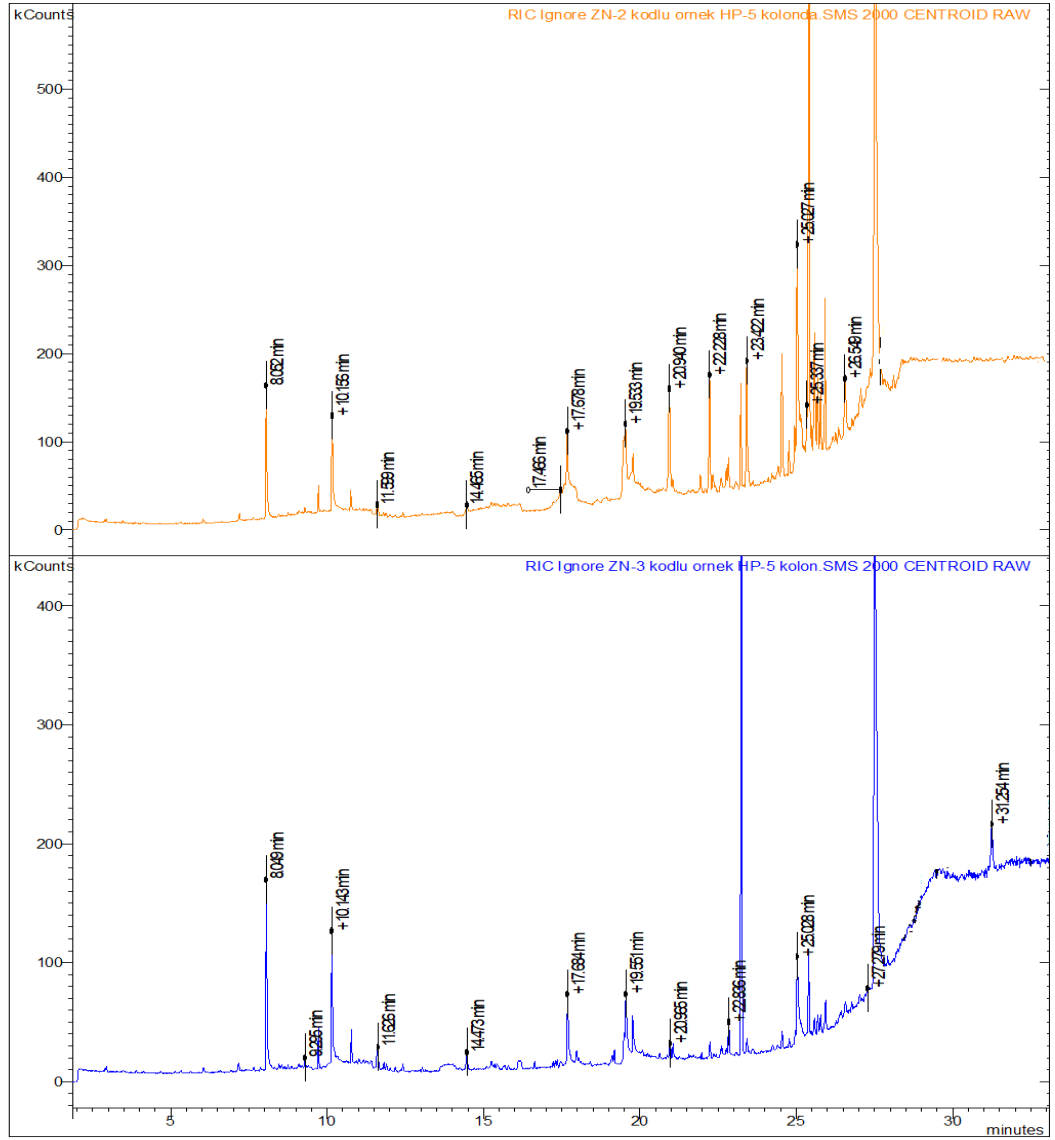


Şekil 3.5. Zeytin (ZN-1,ZN-2, ZN-3) Meşe (MN-2)odunu talaşlarıyla tütsülenen alabalıkların lipid fazının GC-MS Kromatogramlarının karşılaştırılması

Chromatogram Plots

Plot 1: ...sktop\ilkay\zn-2 kodlu ornek hp-5 kolonda.sms RIC Ignore

Plot 2: ...desktop\ilkay\zn-3 kodlu ornek hp-5 kolon.sms RIC Ignore



Şekil 3.6. Zeytin odunu talaşıyla tütsülenen alabalıkların etli bölgesinin (ZN-2) ve derinin de dahil edildiği etli bölgelerin (ZN-3) lipid fazının GC-MS Kromatogramlarının karşılaştırılması

Chromatogram Plot

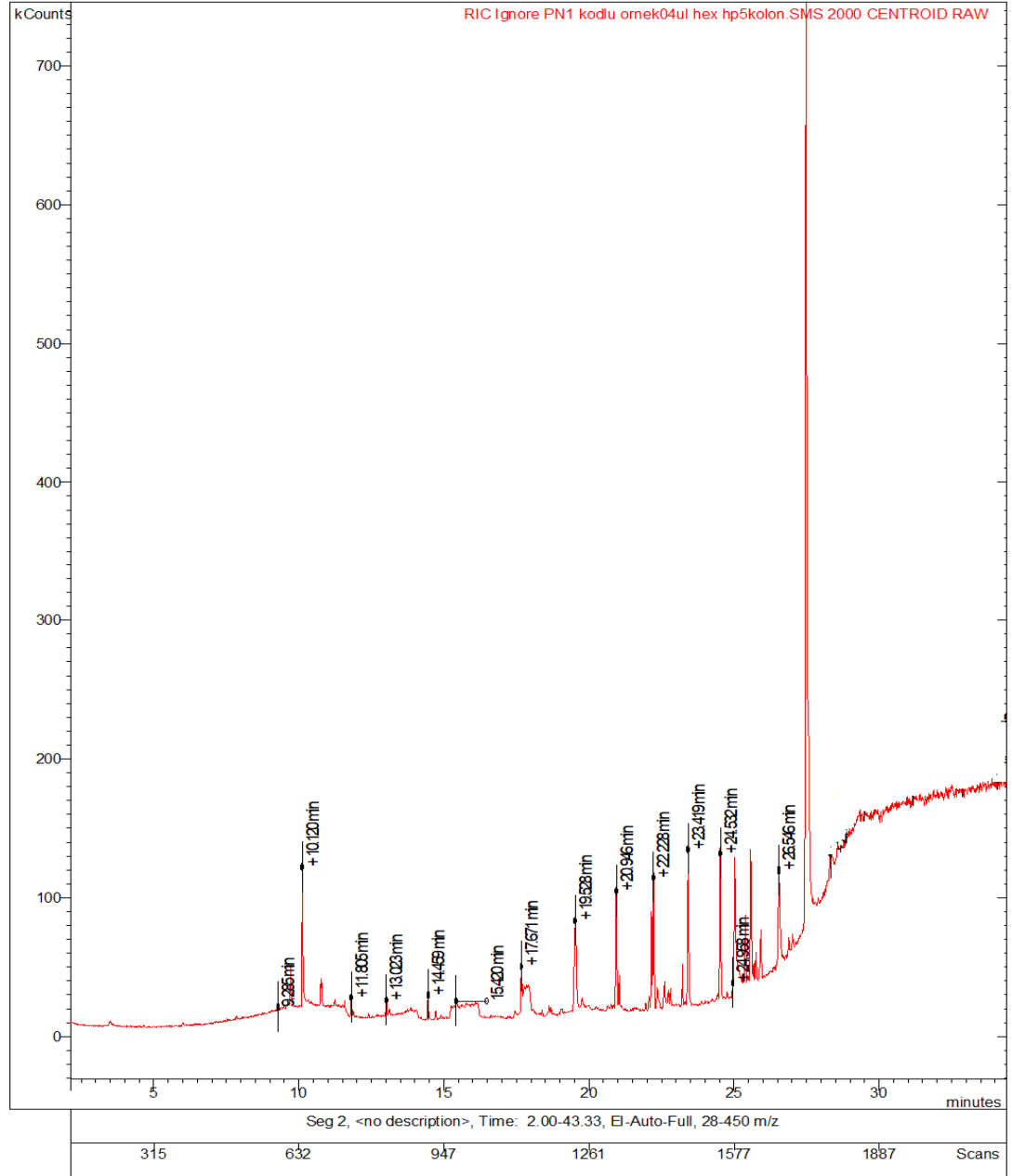
File: c:\users\emin\desktop\ilkay\pn1 kodlu omek04ul hex hp5kolon.sms

Sample: Manual Sample

Operator: emin duru

Scan Range: 1 - 2723 Time Range: 0.00 - 43.31 min.

Date: 13.10.2016 19:57



Şekil 3.7. Pinar (*Quercus aucheri*) odunu (PN-1) talaşıyla tütsülenen alabalıkların deri kısmının Lipit fazının GC-MS Kromatogramı

Chromatogram Plot

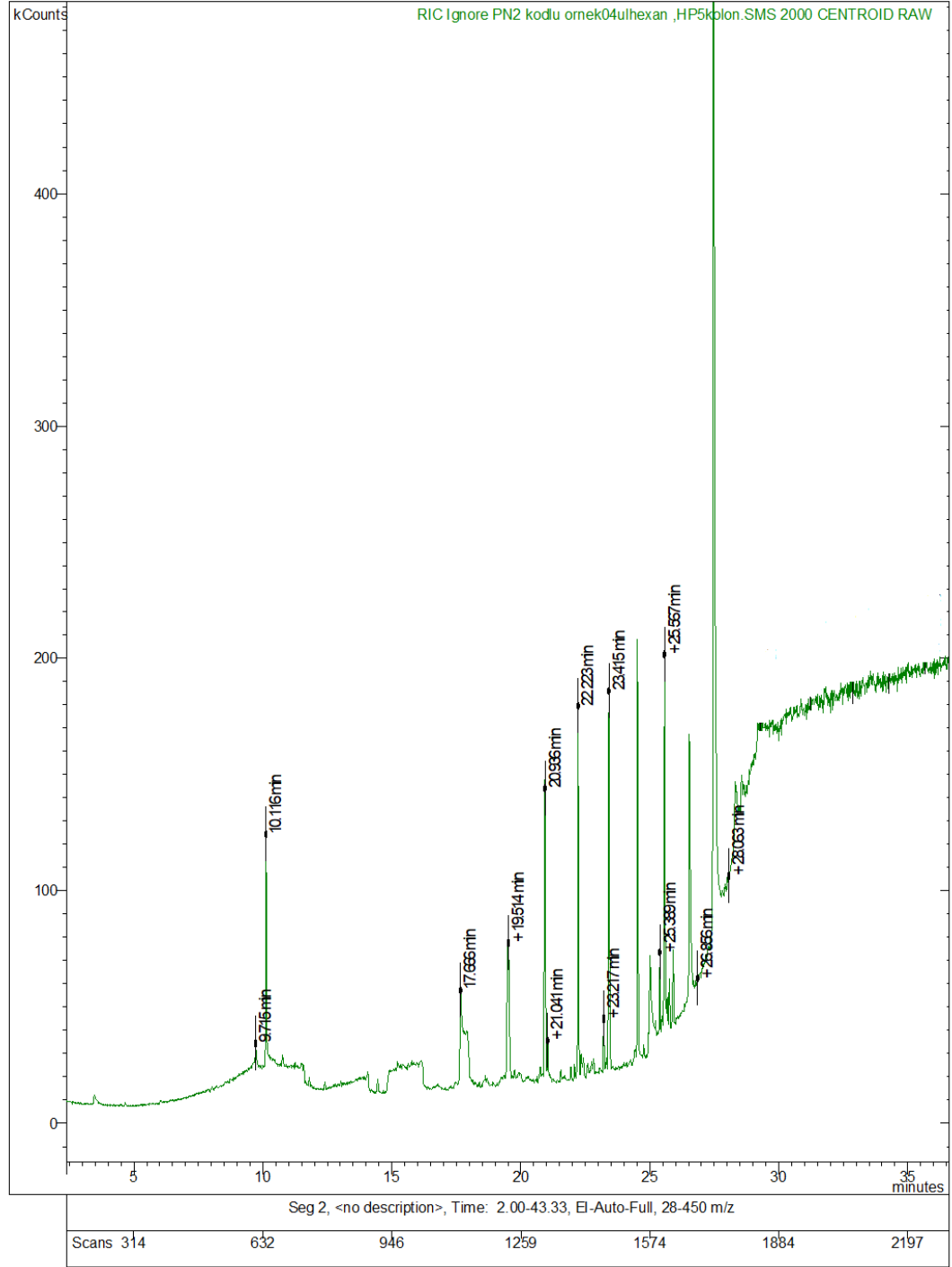
File: c:\users\emin\desktop\ilkay\pn2 kodlu omek04ulhexan ,hp5kolon.sms

Sample: Manual Sample

Operator: emin duru

Scan Range: 1 - 2721 Time Range: 0.00 - 43.30 min.

Date: 14.10.2016 08:23



Şekil 3.8. Pinar (*Quercus aucheri*) odunu (PN-2)talaşıyla tütsülenen alabalıkların derisiz etli kısımlarının lipit fazının GC_MS Kromatogramı

Chromatogram Plot

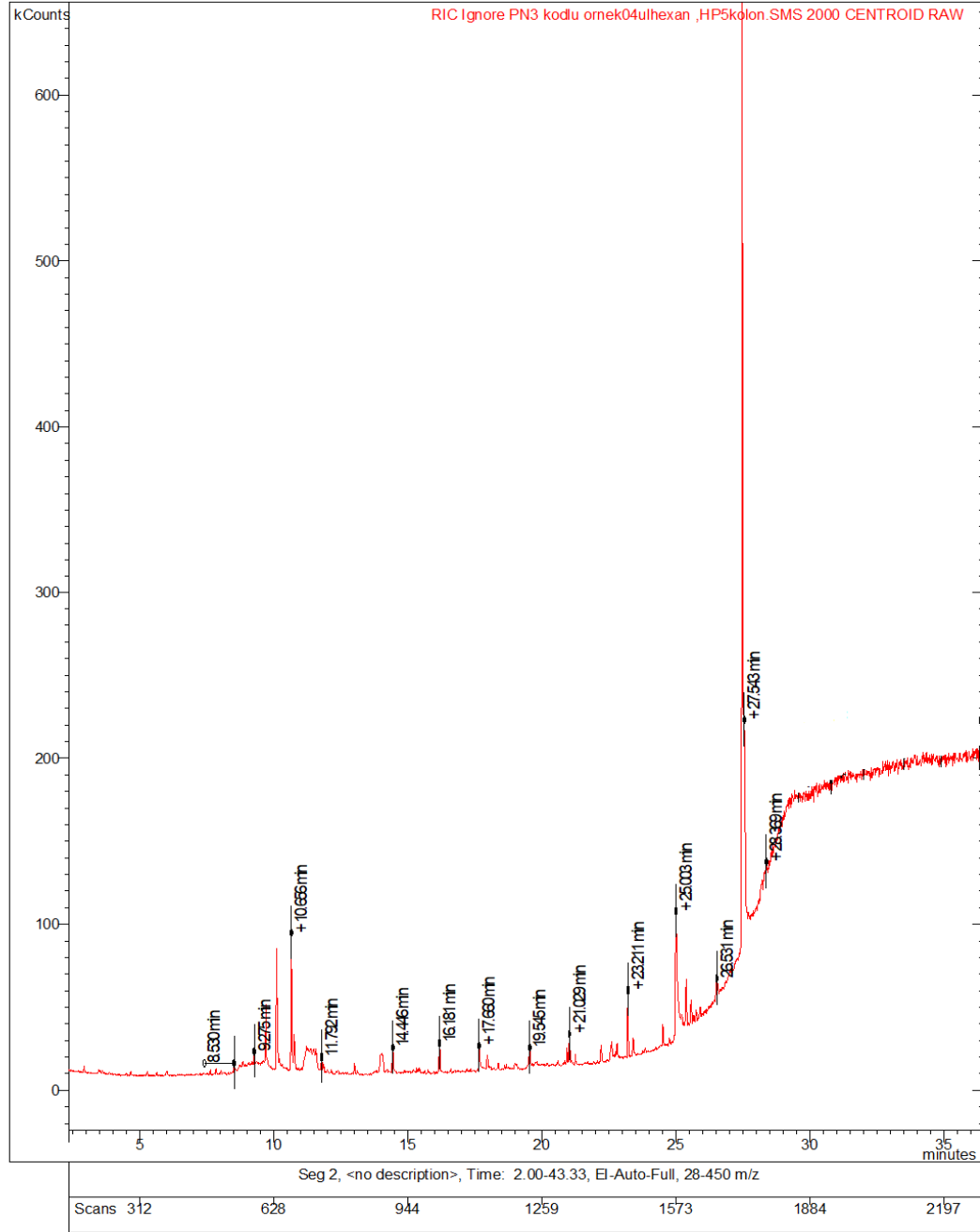
File: c:\users\emin\desktop\ilkay\pn3 kodlu ornek04ulhexan ,hp5kolon.sms

Sample: Manual Sample

Operator: emin duru

Scan Range: 1 - 2723 Time Range: 0.00 - 43.30 min.

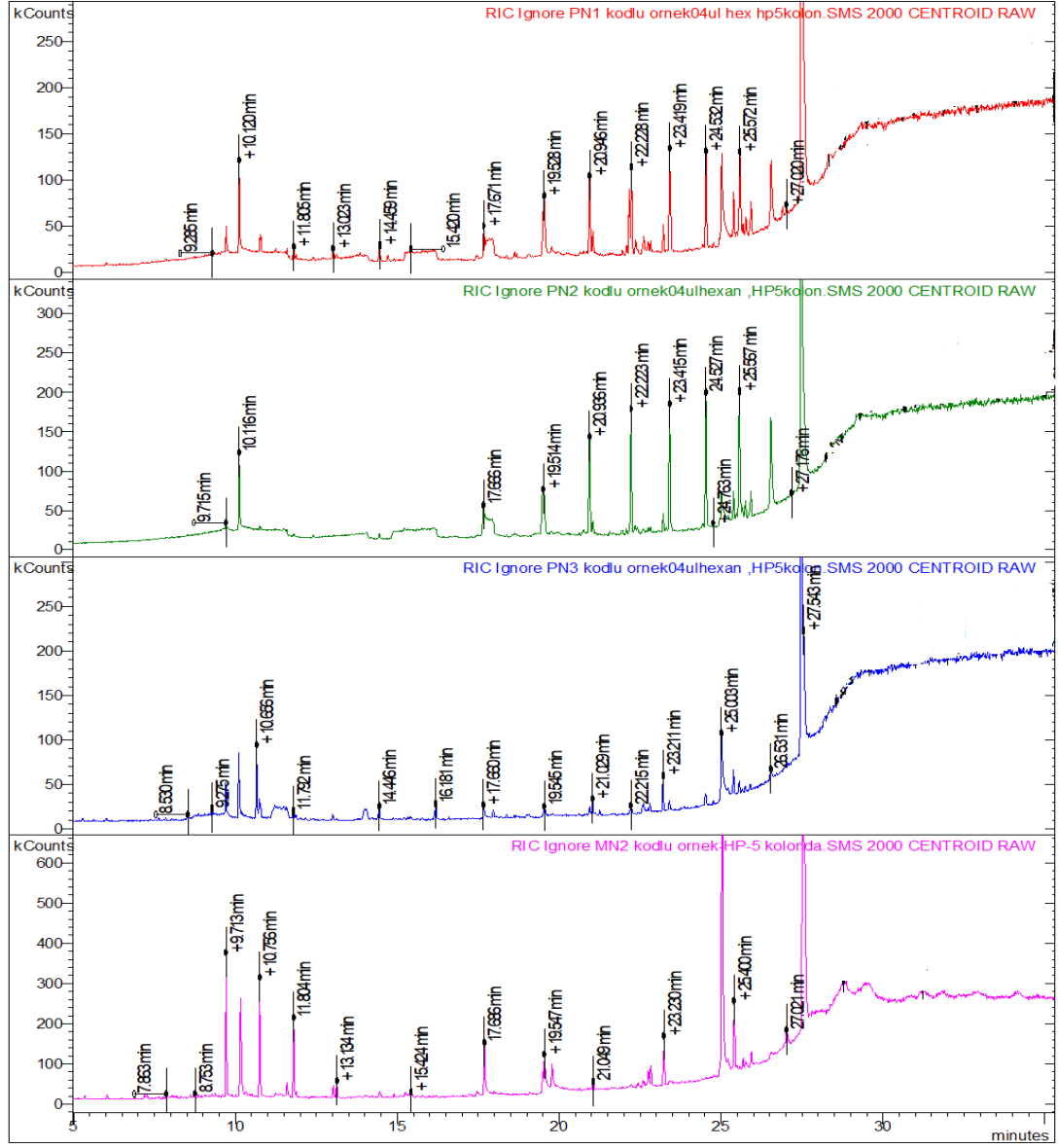
Date: 14.10.2016 09:24



Şekil 3. 9. Pinar (*Quercus aucheri*) odunu (PN-3)talaşıyla tütsülenen alabalıkların derili etli kısımlarının Lipit fazının GC_MS Kromatogramı

Chromatogram Plots

Plot 1: ...op\ilkay\pn1 kodlu ornek04ul hex hp5kolon.sms RIC Ignore
Plot 2: ...ilkay\pn2 kodlu ornek04ulhexan ,hp5kolon.sms RIC Ignore
Plot 3: ...ilkay\pn3 kodlu ornek04ulhexan ,hp5kolon.sms RIC Ignore
Plot 4: ...esktop\ilkay\mn2 kodlu ornek-hp-5 kolonda.sms RIC Ignore



Şekil 3.10. Pinar (PN-1,PN-2,PN-3) ve Meşe odunu (MN-2)talaşlarıyla tütsülenen alabalıkların lipid fazının GC-MS Kromatogramlarının karşılaştırılması

Çizelge 3.3. Farklı odun talaşlarıyla Tütsüleme yapılan alabalıkların lipid fraksiyonunda bulunan PAH ve diğer aromatik bileşikler

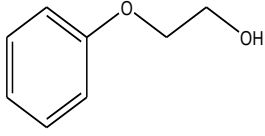
Sıra No	Retention Index (RI)	Bileşiğin adı	Zeytin odunu talaşıyla tütsülenen Alabalık			Pinar odunu talaşıyla tütsülenen Alabalık			Meşe odunu ile tütsülenen alabalık
			Deri (ZN-1) (µg/kg)	Etli Kısım (ZN-2) (µg/kg)	Deri + Etli Kısım (ZN-3) (µg/kg)	Deri (PN-1) (µg/kg)	Etli Kısım (PN-2) (µg/kg)	Deri + Etli Kısım (PN-3) (µg/kg)	Etli Kısım (MN-2) (µg/kg)
1	1210	1α, 9β-Dihidro-1H-siklopropa-[1]-fenantren	1,38	-	İz	-	-	-	-
2	1223	β-Hidroksi, etil fenil eter (2-Fenoksi etanol)	37,72	8,11	25,89	-	-	-	iz
3	1245	4-Etil, 2-metoksi fenol (4-Etil quaiacol)	-	-	-	-	-	-	1,46
4	1261	2-Metoksi, 4-vinil fenol (p-Vinilquaiaciol)	2,05	İz	1,94	1,90	-	0,45	-
5	1280	2,6-Dimetoksi Fenol	6,32	2,77	5,07	4,87	6,19	8,77	39,46

		(Siringol)							
6	1348	Niasinamit (Nikotinamit)	29,65	17,18	25,93	18,72	15,57	18,74	52,84
7	1375	4-Hidroksi Asetofenon	-	-	-	3,31	-	4,56	-
8	1379	4-Metoksi-3-(metoksimetil)fenol	9,16	2,58	6,07	0,17	-	iz	14,30
10	1381	İzoöjenol	-	-	-	6,07	İz	4,56	-
11	1401	2-Hidroksi-5-metoksiasetofenon	-	--	-	0,98	İz	1,89	-
12	1430	2,4-Ditertbütil fenol	-	-	-	2,03	İz	1,11	6,65
13	1434	3,5-Ditertbütil fenol	8,94	2,25	6,04	2,44	-	1,64	31,41
14	1445	3,4,5-Trimetoksitoluen	-	-	-	1,64	-	0,93	iz
15	1451	Guaiasilaseton (Metil vanillil keton)	-	-	-	0,93	-	İz	iz
16	1459	3,5-Dimetoksi asetofenon	0,09	İz	0,06	-	-	-	-
17	1478	Metoksiöjenol (4-Allil-2,6-dimetoksi Fenol)	0,79	-	İz	2,24	-	İz	4,56
18	1490	p-Etildifenil metan (1-Etil-4-	İz	-	İz	1,05	-	İz	7,78

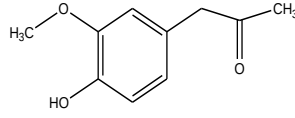
		benzil benzen)							
19	1587	1,3-Dimetoksi-5-(1-propenil)-Benzen-2-asetat	4,32	1,48	3,53	4,23	İz	2,70	2,35
20	1605	1,4-Dimetil-2-fenoksibenzen	-	-	-	1,44	-	İz	-
21	1623	Asetosiringin	-	-	İz	-	-	-	iz
22	1652	3-Metil-1,1-difenil bütan	-	-	-	1,31	-	İz	2,65
23	1988	2-Etilhekzil, trans-4-metoksi Sinnamat	-	-	-	1,23	-	0,47	-
24	2369	2,2-Metilenbis{[6-(1,1-dimetil etil)-4-metil]-fenol	-	-	-	14,13	-	2,97	-
25	2402	2,4-Bis(1-feniletil) fenol	-	-	-	3,56	-	İz	-
26	2605	Diizooktil ftalat	6,02	4,35	5,04	8,68	1,41	5,51	16,63
27	2652	Benzo[a]piren	İz	-	-	İz	-	-	iz
28	2710	Squalen	5,12	140,54	115,33	13,46	21,97	6,63	27,57
29	2890	13-(1-Naftil)-13H-Dibenzo[a,i]fluoren	-	-	-	3,00	-	iz	iz

Sonuçlar, 3 paralel yapılan analizlerin ortalaması olarak verilmektedir. **İz:** ≤0,005 µg/k

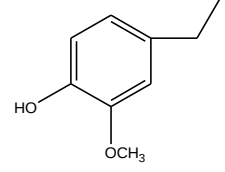
Çizelge 3. 4. Çeşitli odun talaşlarıyla tütsülenen alabalıklarda belirlenen PAH ve diğer aromatik bileşiklerin adları ve kimyasal yapıları



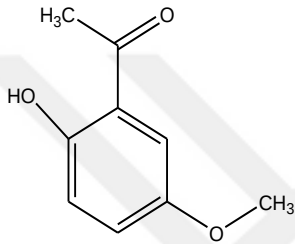
β -Hidroksi, etil fenil eter
(2-Fenoksi etanol)



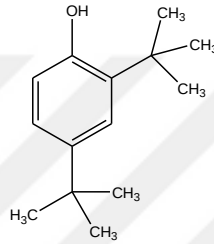
Metil vanillil keton
(Guaiasil aseton)



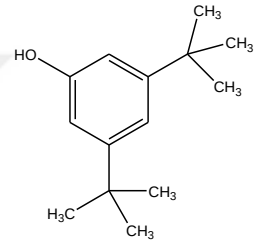
4-Etil, 2-metoksi fenol
(4-Etilguaiasol)



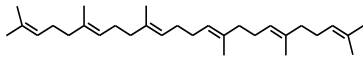
2-Hidroksi,
asetofenon



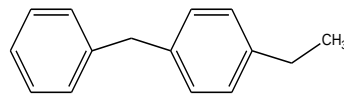
4-metoksi 2,4-Ditertbütülfenol



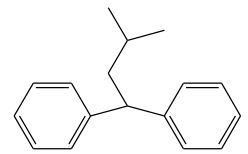
3,5-Ditertbütülfenol



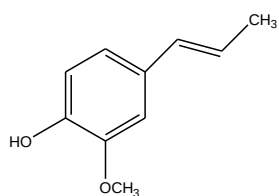
Squalen



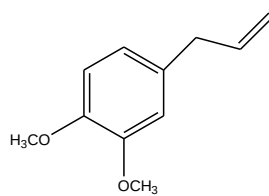
p-Etil difenilmetan



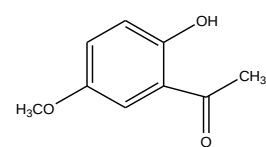
3-Metil-1,1-difenil
Bütan



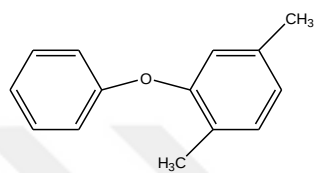
İzoöjenol



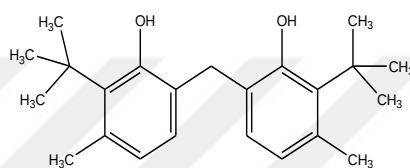
Metoksiöjenol



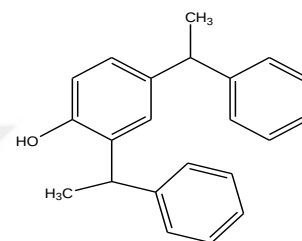
2-Hidroksi-5-
metoksiasetofenon



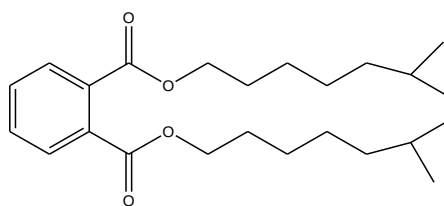
1,4-Dimetil-2-fenoksibenzen



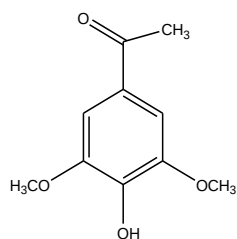
2,2'-Dimetilen Bis{[6-(1,1-
dimetil etil)-4-metil]-fenol



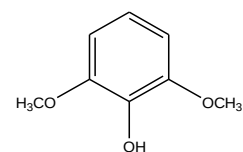
2,4-Bis(1-feniletıl) fenol



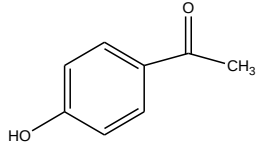
Diizooktil ftalat



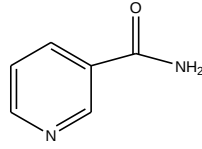
Asetosiringon



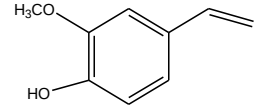
2,6-Dimetoksifenol
(Siringol)



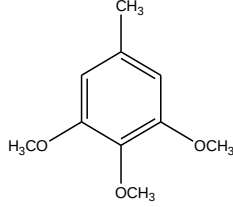
4-Hidroksiasetofenon



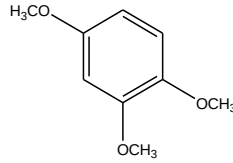
Niasinamid
(Nikotinamid)



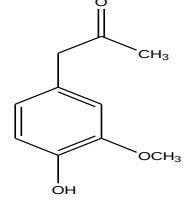
2-Metoksi, 4-vinil fenol
(*p*-Vinilquaiaciol)



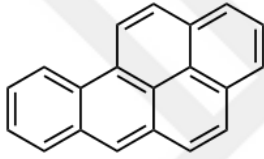
3,4,5-Trimetoksitoluen



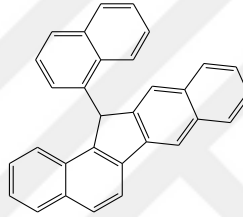
1,2,4-Trimetoksibenzen



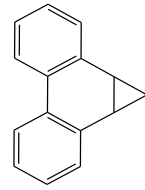
Guaiasilaseton
(Metil vanillil keton)



Benzo[a]piren



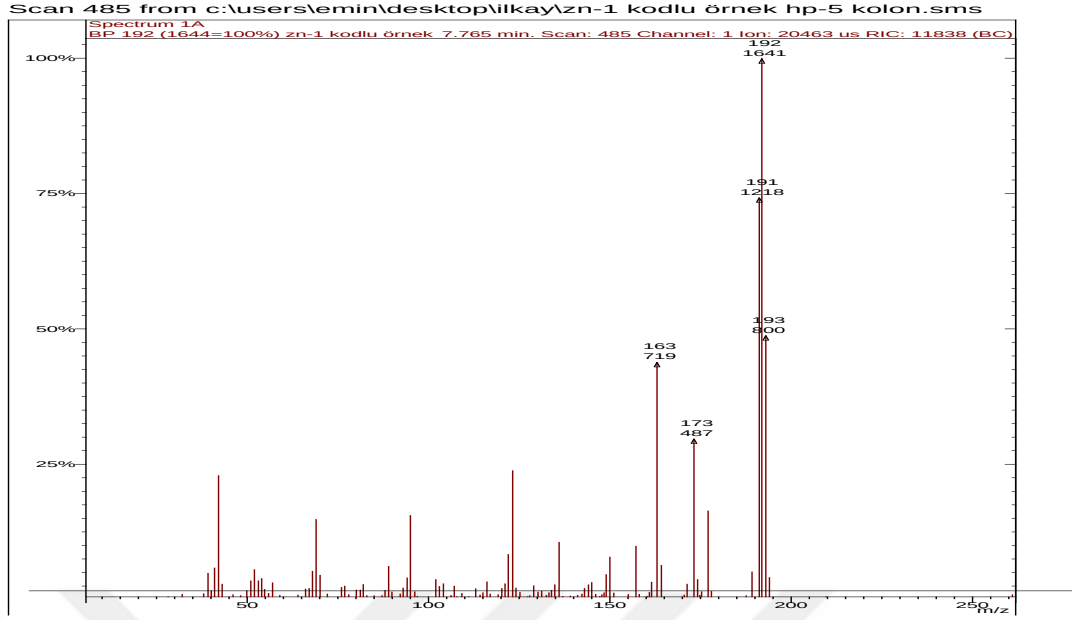
13-(1-Naftil)-13H-
Dibenzo[a,i]fluoren



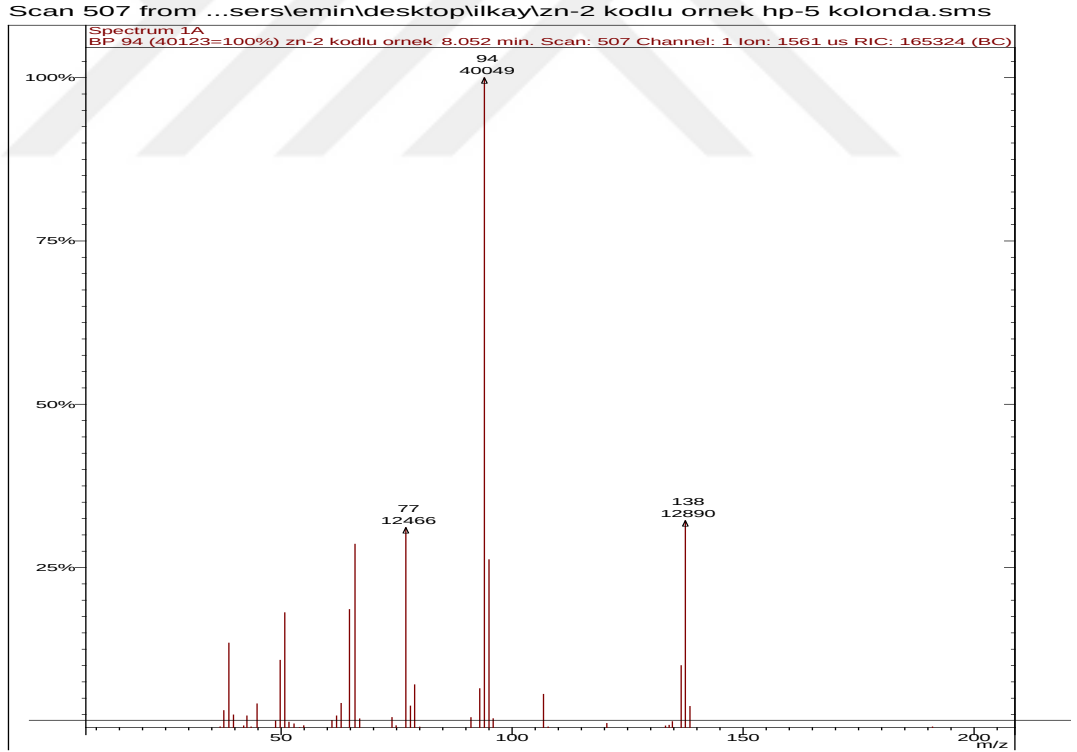
1 α , 9 β -Dihidro-1H-
siklopropa-[1]-fenantren

3.4. Farklı Odun Talaşlarıyla Tütsülenen Alabalıklarda Bulunan Bileşiklerin Kütle Spektrumları

Tütsülenmiş alabalıkların lipid fraksiyonunda bulunan PAH ve diğer aromatik bileşiklerin kütle spektrumları (Şekil3.11-3.36.) arasında ve aşağıda ayrı ayrı verilmektedir.

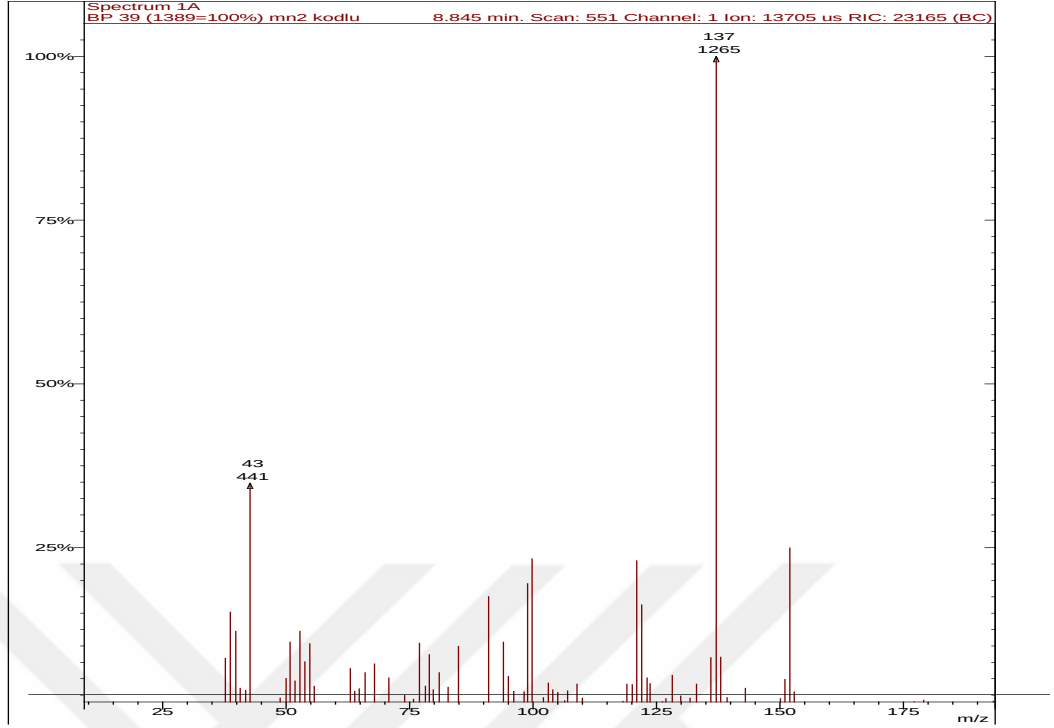


Şekil 3.11. 1 α ,9 β -Dihidro-1H-siklopropa [I] Fenantren'in kütle spektrumu (m/z)



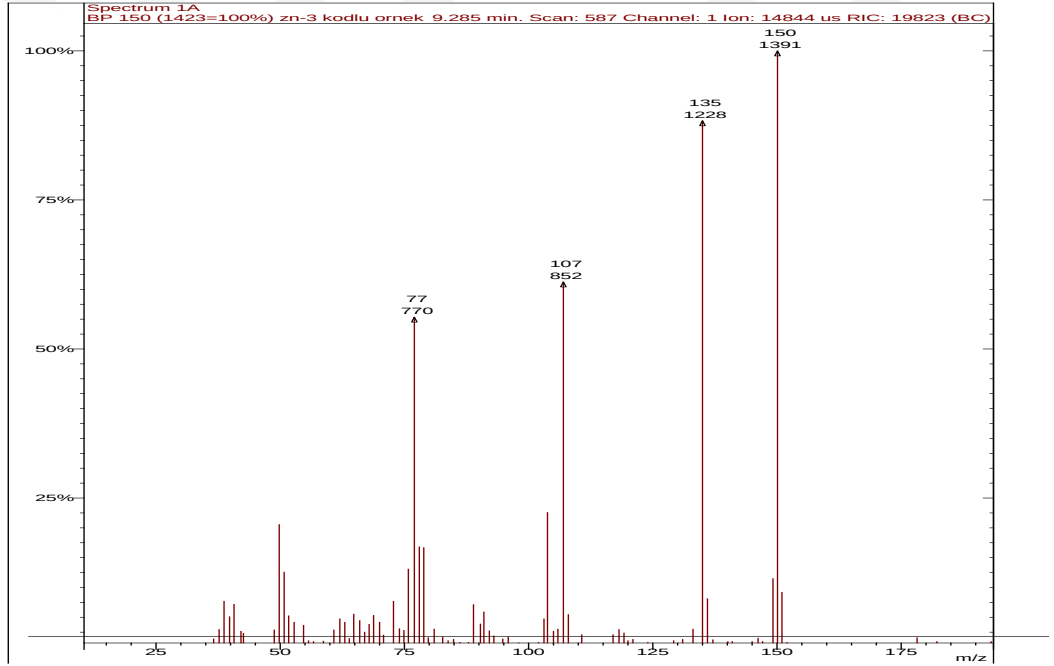
Şekil 3.12. 2-Fenoksi etanol'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 551 from c:\users\emin\desktop\ilkay\mn2 kodlu ornek-hp-5 kolonda.sms



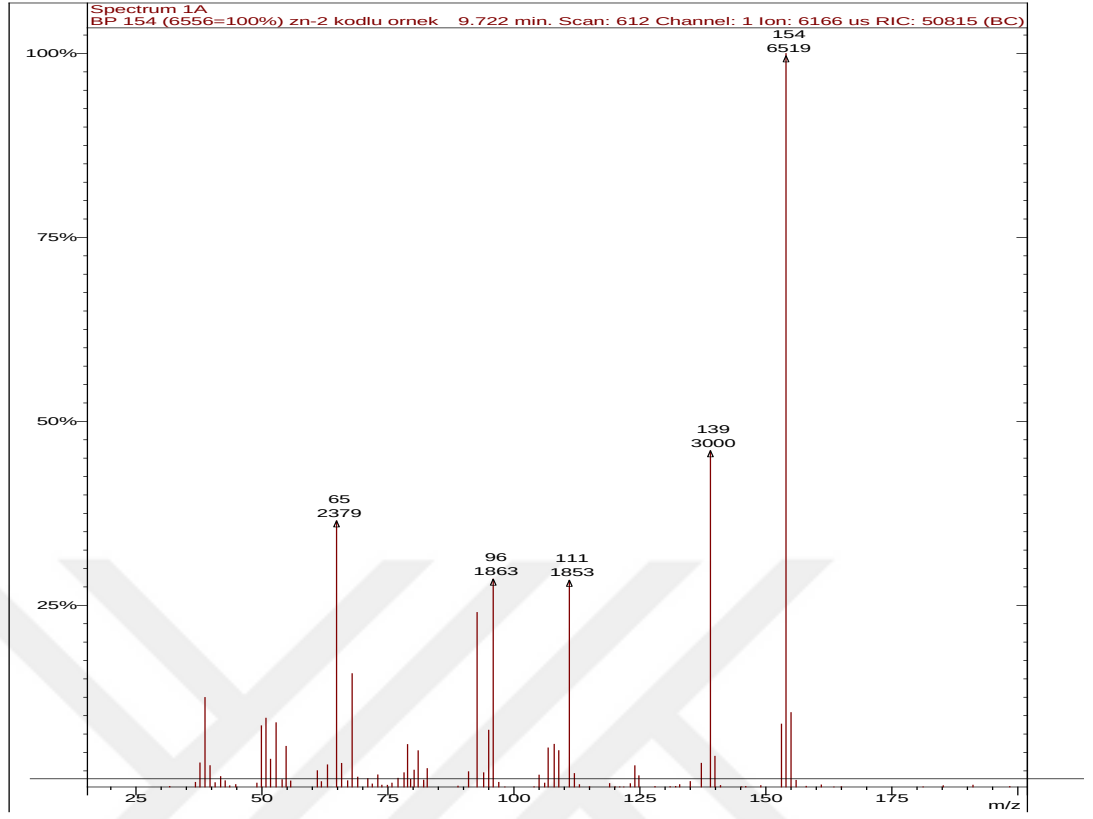
Şekil 3.13. 4-Etil-2-metoksi fenol'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 587 from c:\users\emin\desktop\ilkay\zn-3 kodlu ornek hp-5 kolon.sms



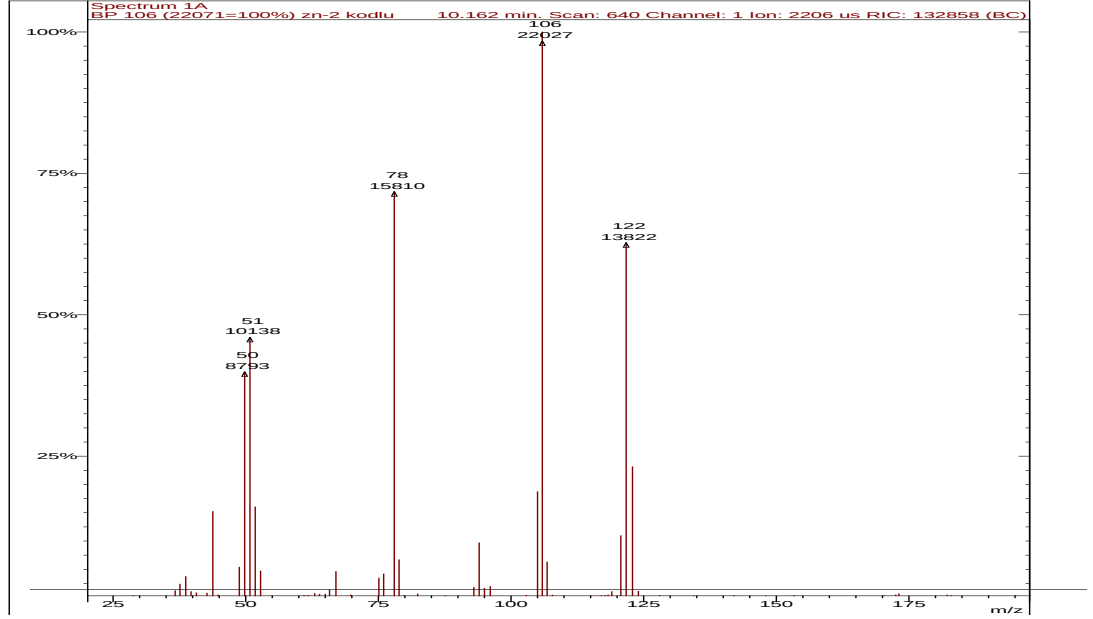
Şekil 3.14. 2-Metoksi-4-vinil Fenol'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 612 from ...sers\emin\desktop\ilkay\zn-2 kodlu ornek hp-5 kolonda.sms



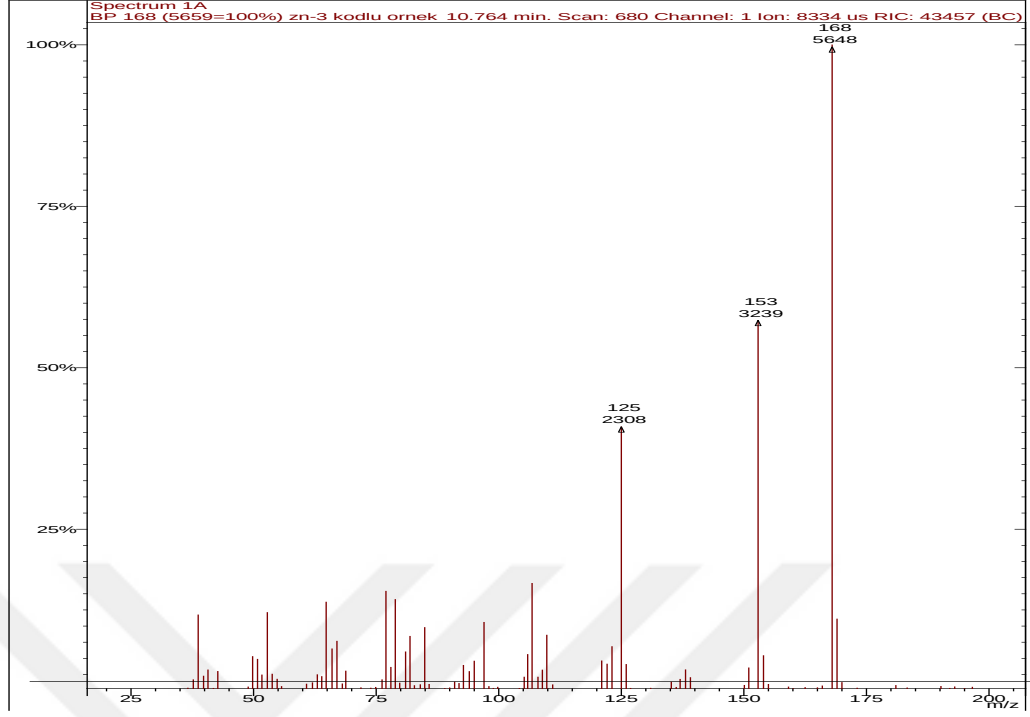
Şekil 3.15. Siringol'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 640 from ...sers\emin\desktop\ilkay\zn-2 kodlu ornek hp-5 kolonda.sms



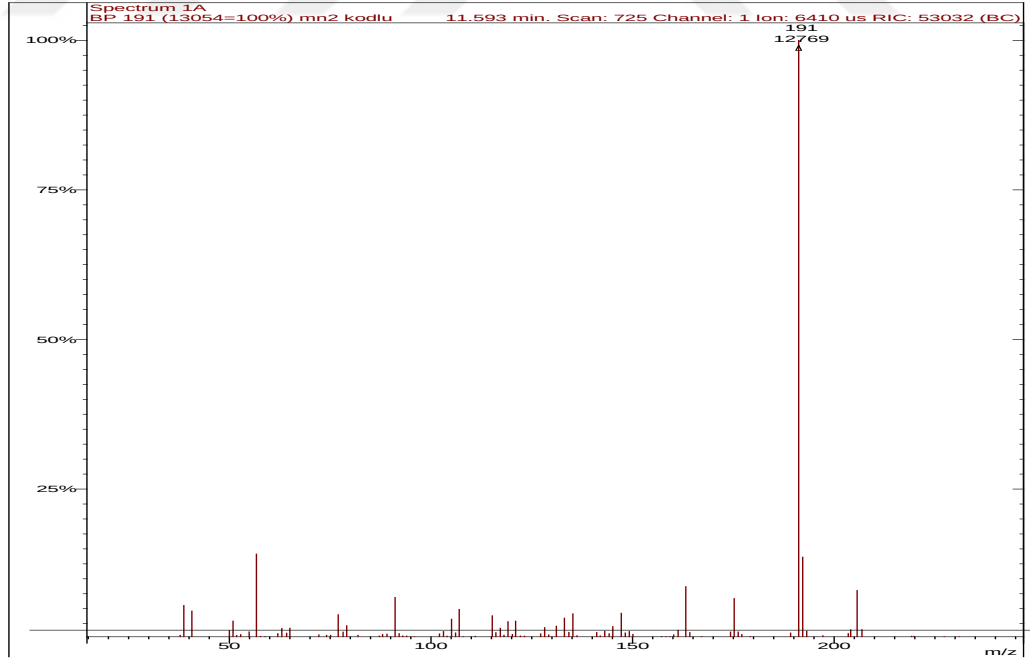
Şekil 3.16. Niacin'in (Nikotinamit) kütle spektrumu (m/z)

Scan 680 from c:\users\emin\desktop\ilkay\zn-3 kodlu ornek hp-5 kolon.sms



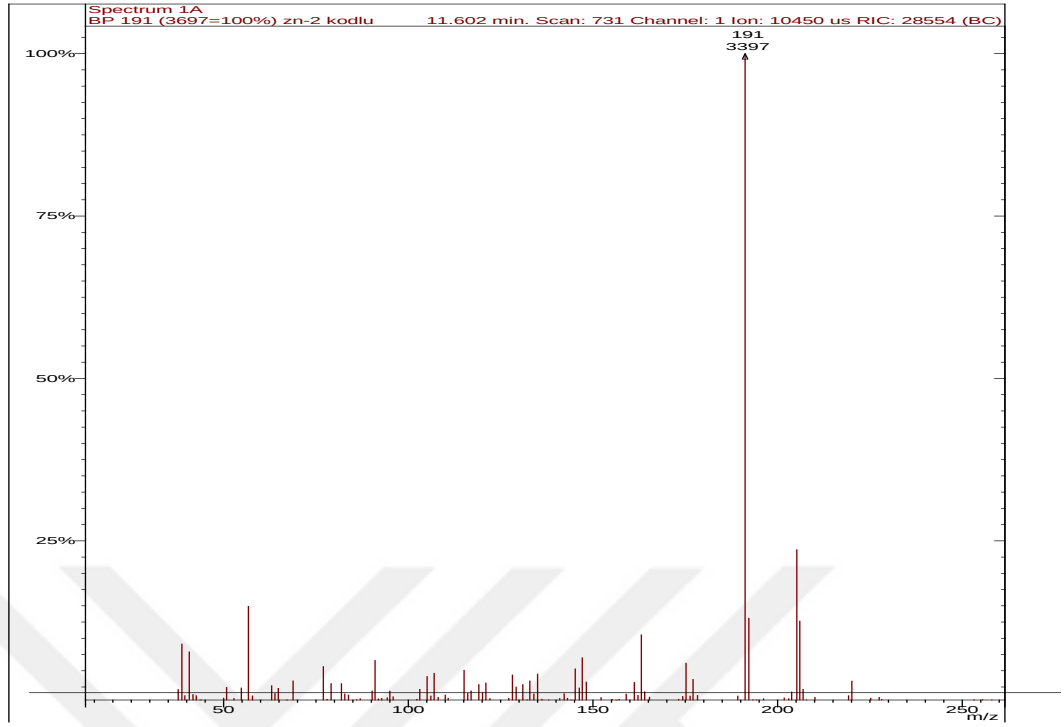
Şekil 3.17. 1,2,4-Trimetoksi fenol'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 725 from c:\users\emin\desktop\ilkay\mn2 kodlu ornek-hp-5 kolonda.sms



Şekil 3.18. 2,4-Ditertbütıl fenol'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 731 from ...sers\emin\desktop\ilkay\zn-2 kodlu ornek hp-5 kolonda.sms



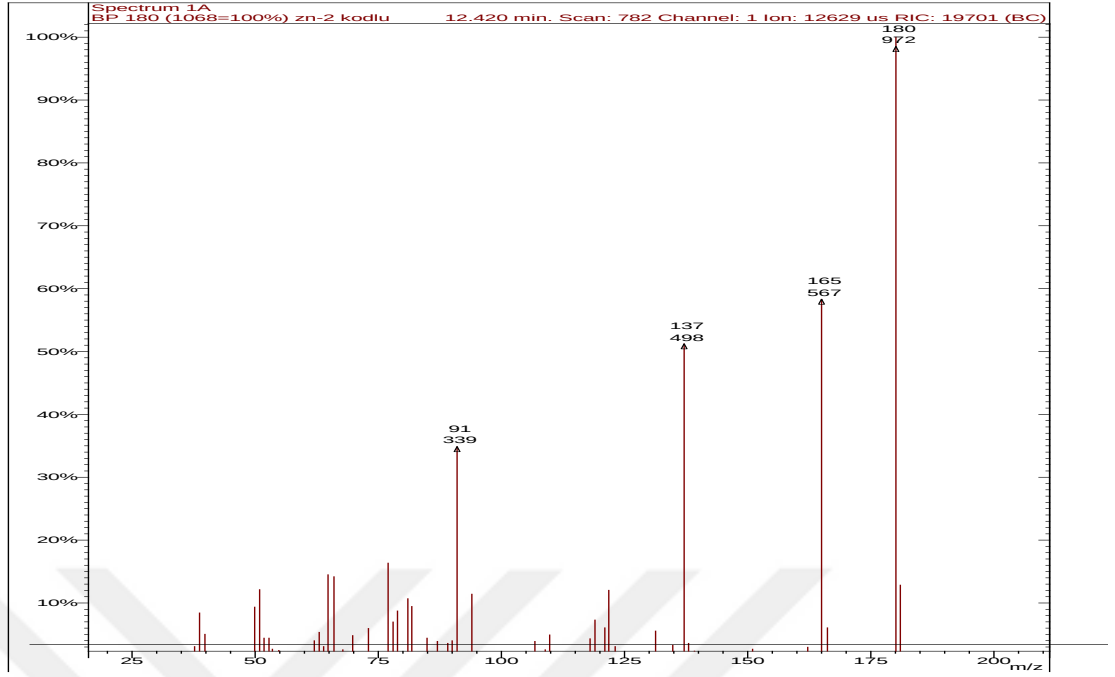
Şekil 3.19. 3,5-Ditertbütıl fenol'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 739 from c:\users\emin\desktop\ilkay\mn2 kodlu ornek-hp-5 kolonda.sms



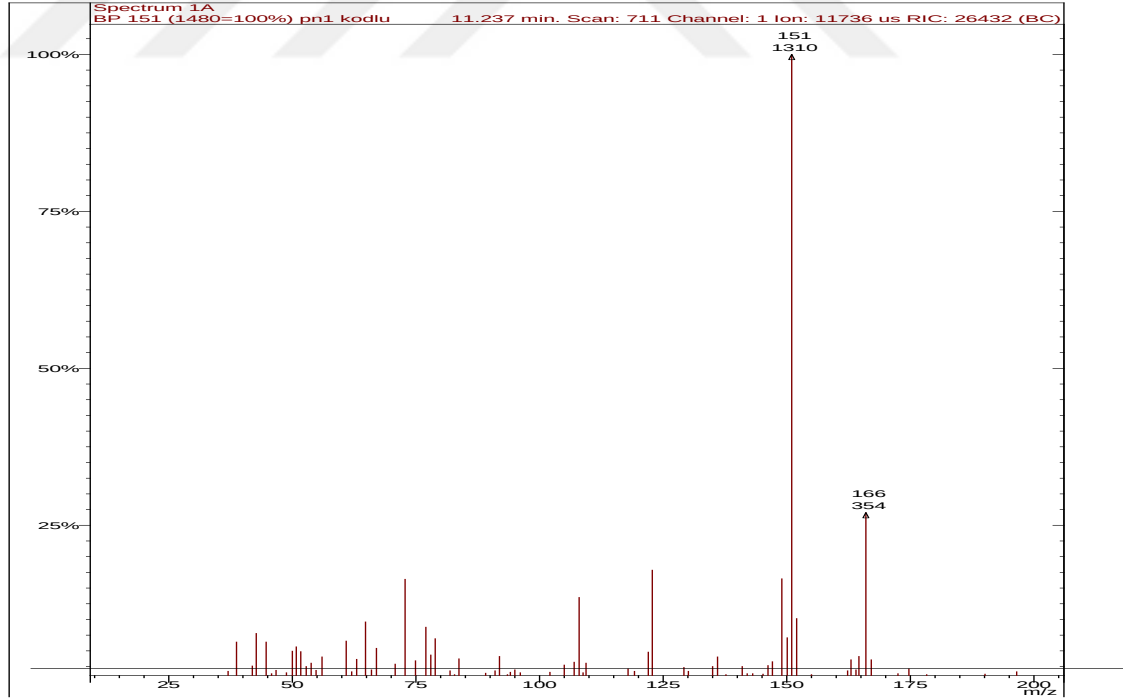
Şekil 3.20. 3,4,5-Trimethoxytoluen'in kütle spektrumu (m/z)

Scan 782 from ...sers\emin\desktop\ilkay\zn-2 kodlu ornek hp-5 kolonda.sms



Şekil 3.21. 3,5-Dimetoksi asetofenon'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 711 from ...s\emin\desktop\ilkay\pn1 kodlu ornek04ul hex hp5kolon.sms



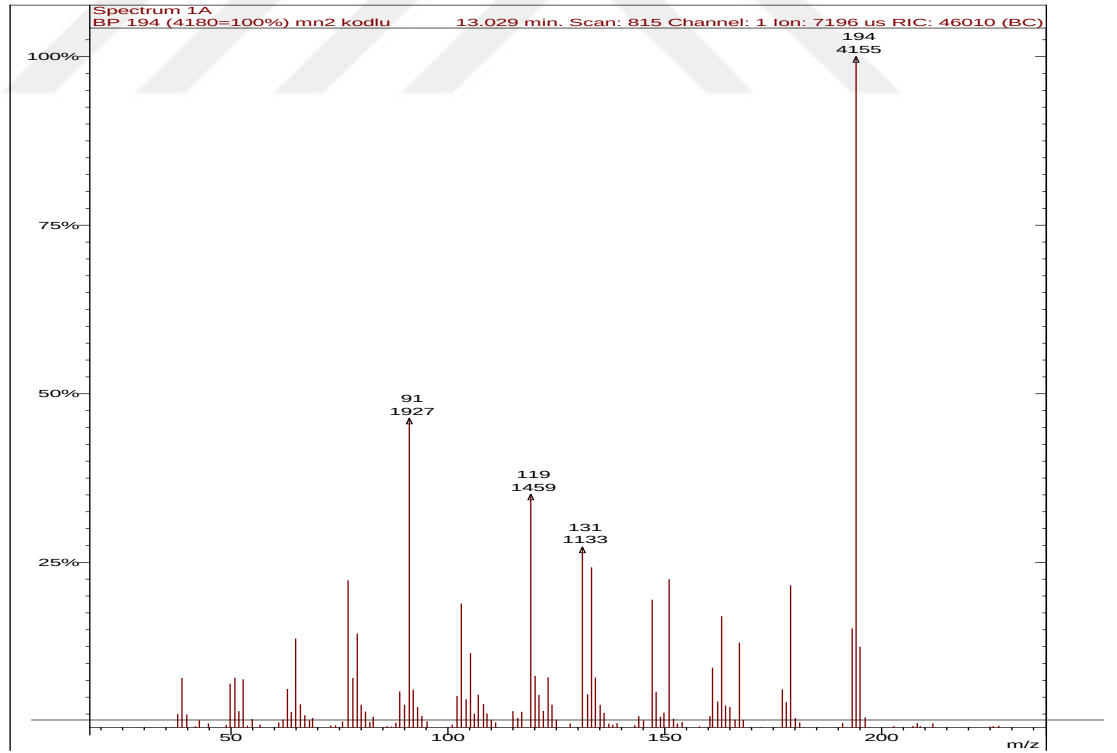
Şekil 3.22. 2-Hidroksi, 4--metoksi asetofenon'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 751 from ...s\emin\desktop\ilkay\pn1 kodlu ornek04ul hex hp5kolon.sms



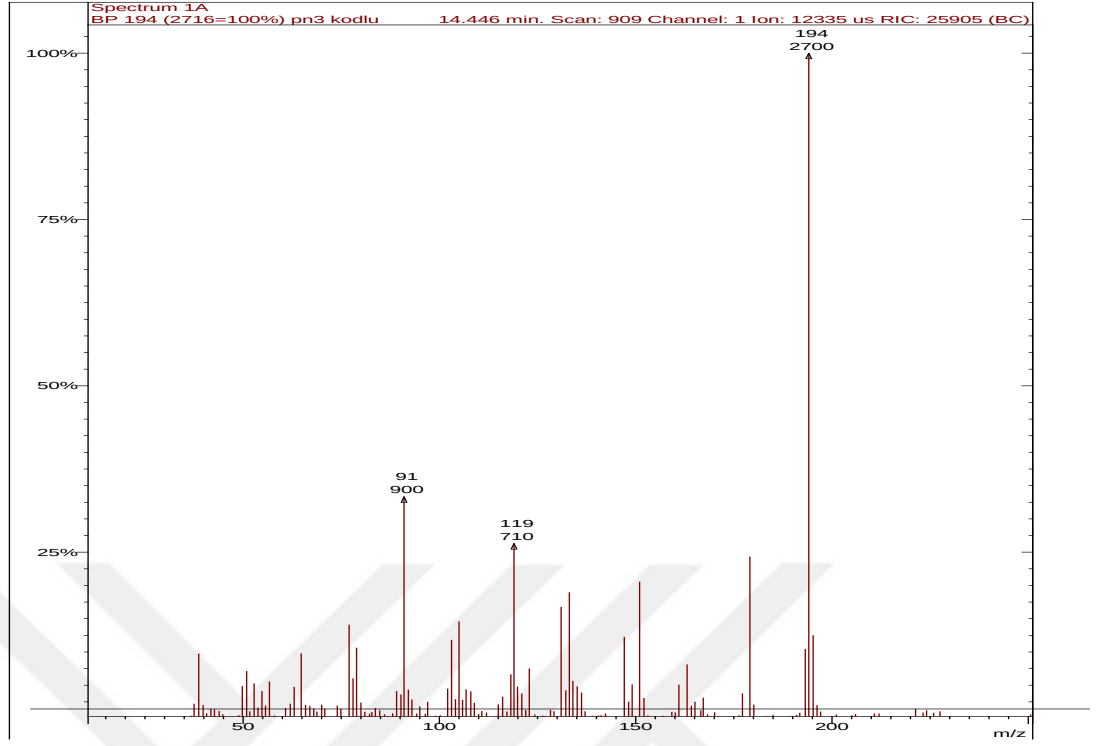
Şekil 3.23. Guaiasilaseton'un (Metil vanillil keton) kütle spektrumu (m/z)

Scan 815 from c:\users\emin\desktop\ilkay\mn2 kodlu ornek-hp-5 kolonda.sms



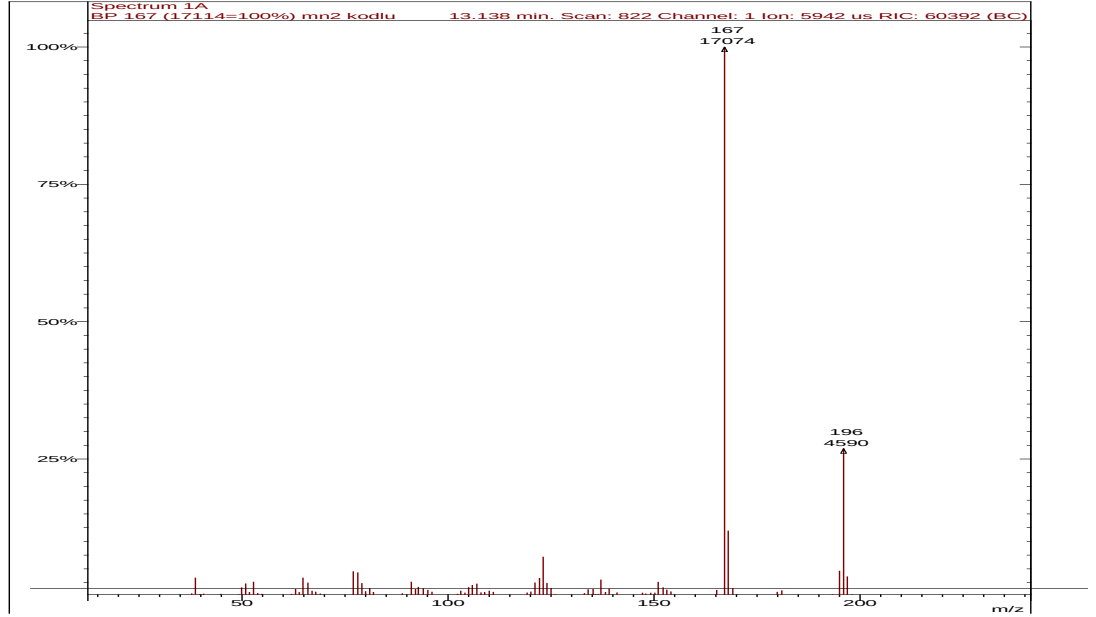
Şekil 3.24. Metoksi öjenol'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 909 from ...emin\desktop\ilkay\pn3 kodlu ornek04ulhexan ,hp5kolon.sms

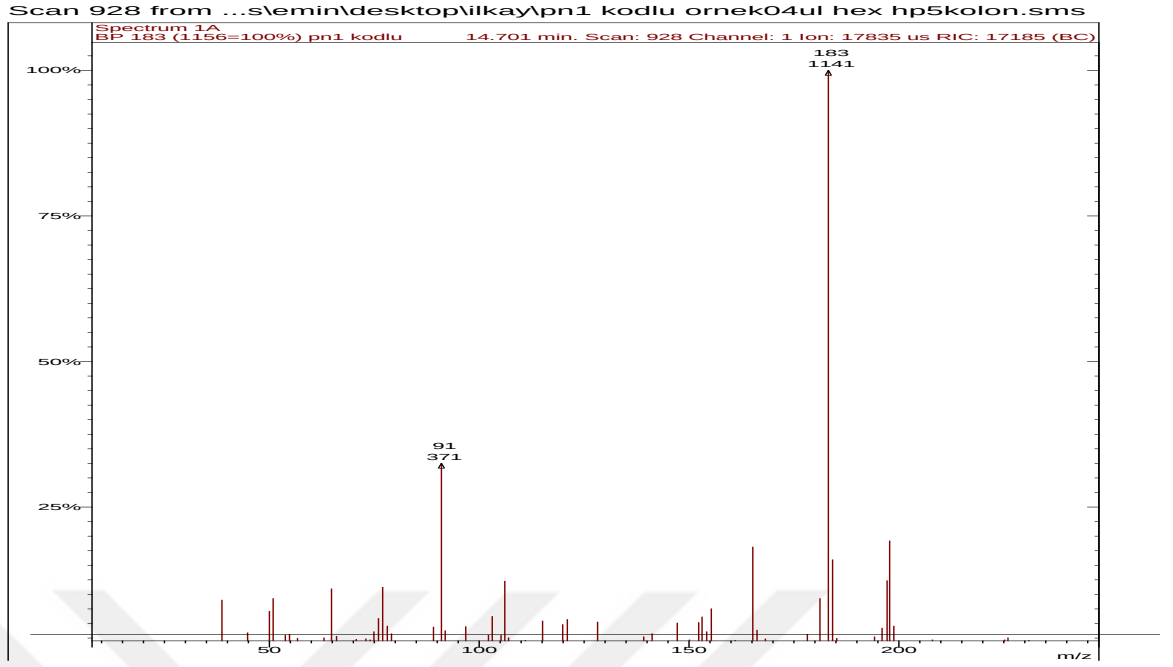


Şekil 3.25. 1,3-Dimethoxy-5-(1-propenyl) Benzen-2-asetat'ın kütle spektrumu (m/z)

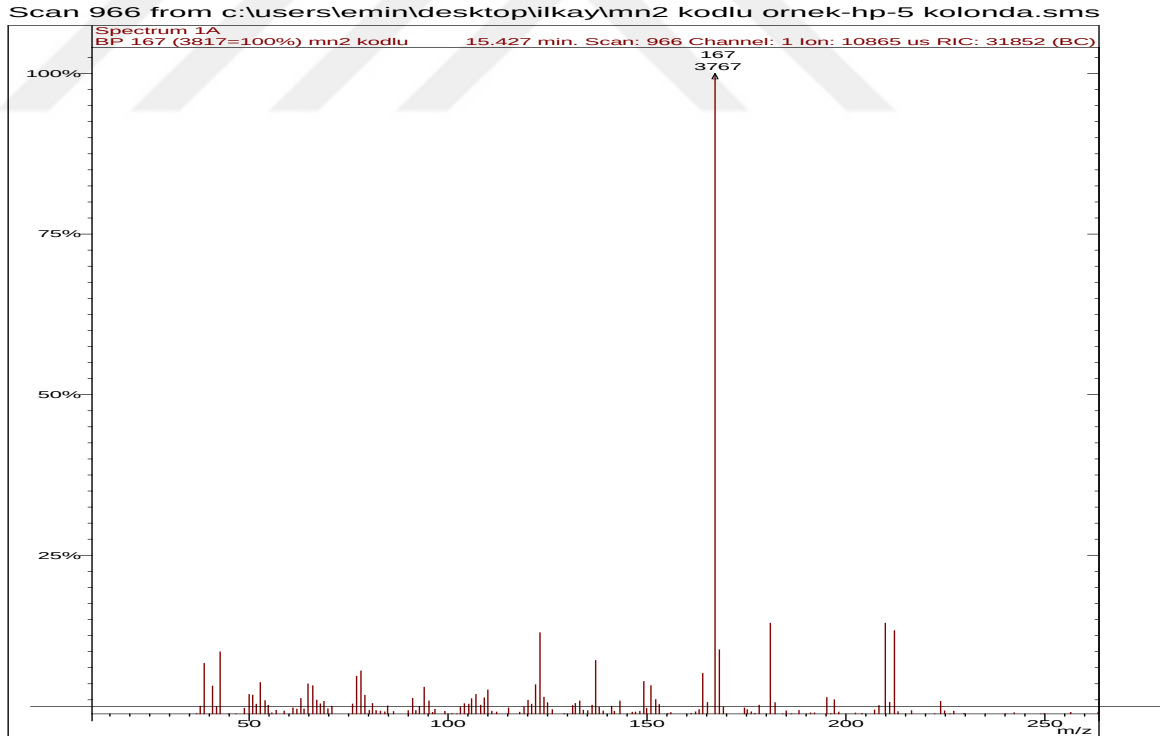
Scan 822 from c:\users\emin\desktop\ilkay\mn2 kodlu ornek-hp-5 kolonda.sms



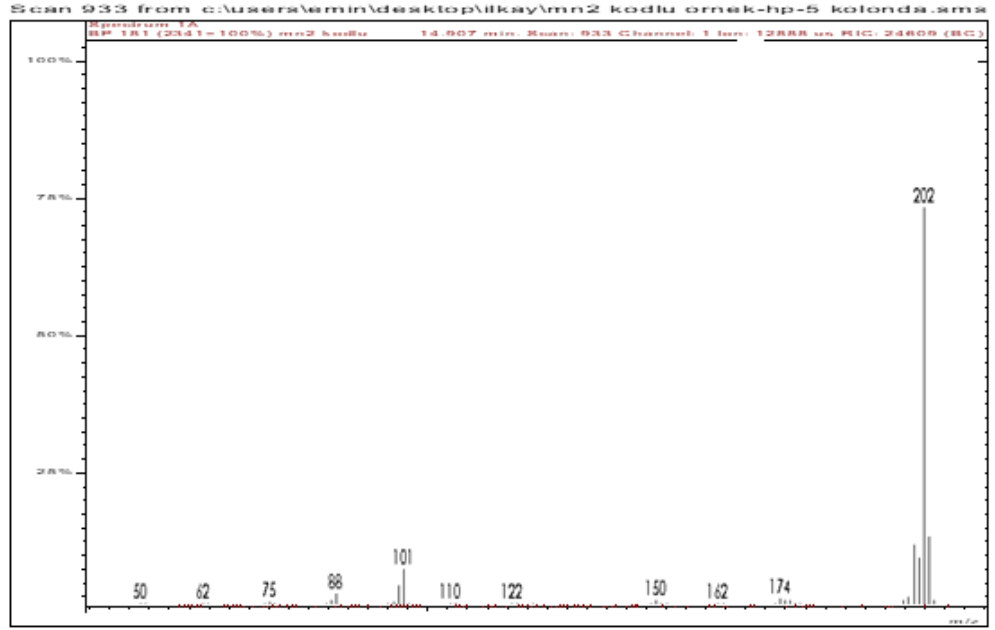
Şekil 3.26. 1-fenil,4-propil benzen'in kütle spektrumu (m/z)



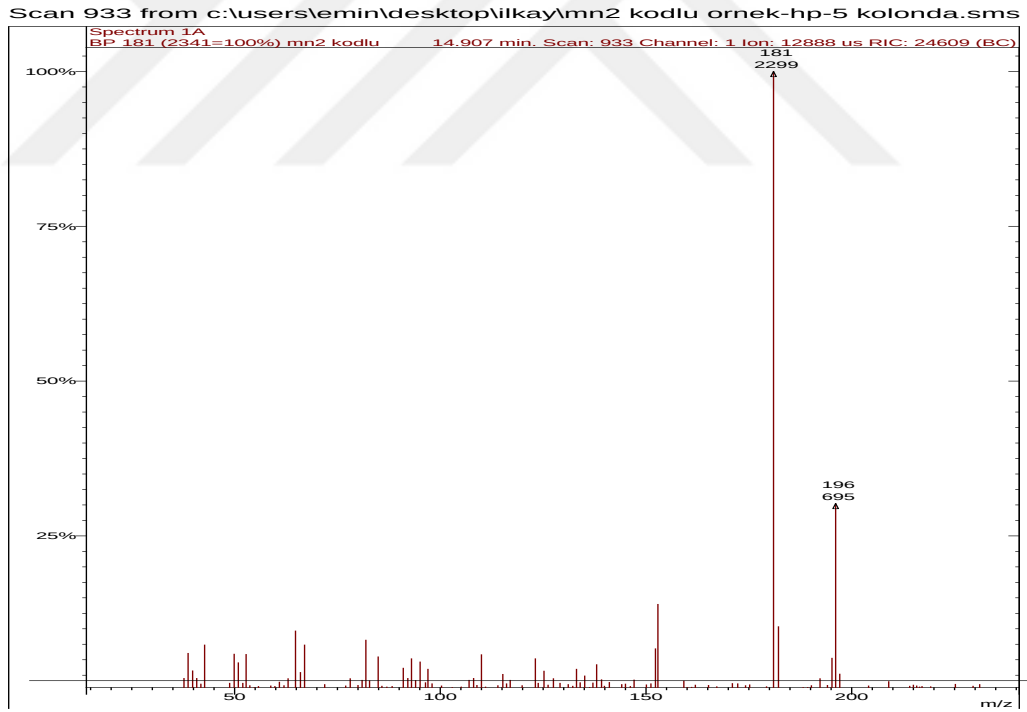
Şekil 3.27. 1,4-Dimetil-2-fenoksibenzen'in kütle spektrumu (m/z)



Şekil 3.28. 3-Metil-1,1-difenil Bütan'ın kütle spektrumu (m/z)

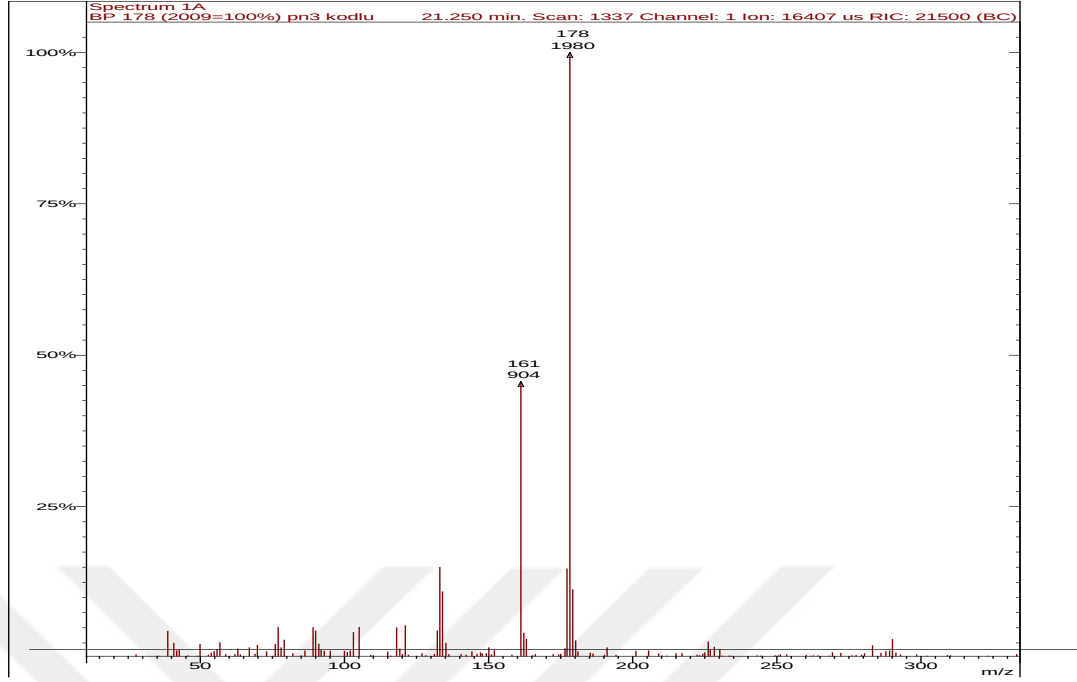


Şekil 3.29. Fluoranthen'in kütle spektrumu (m/z)



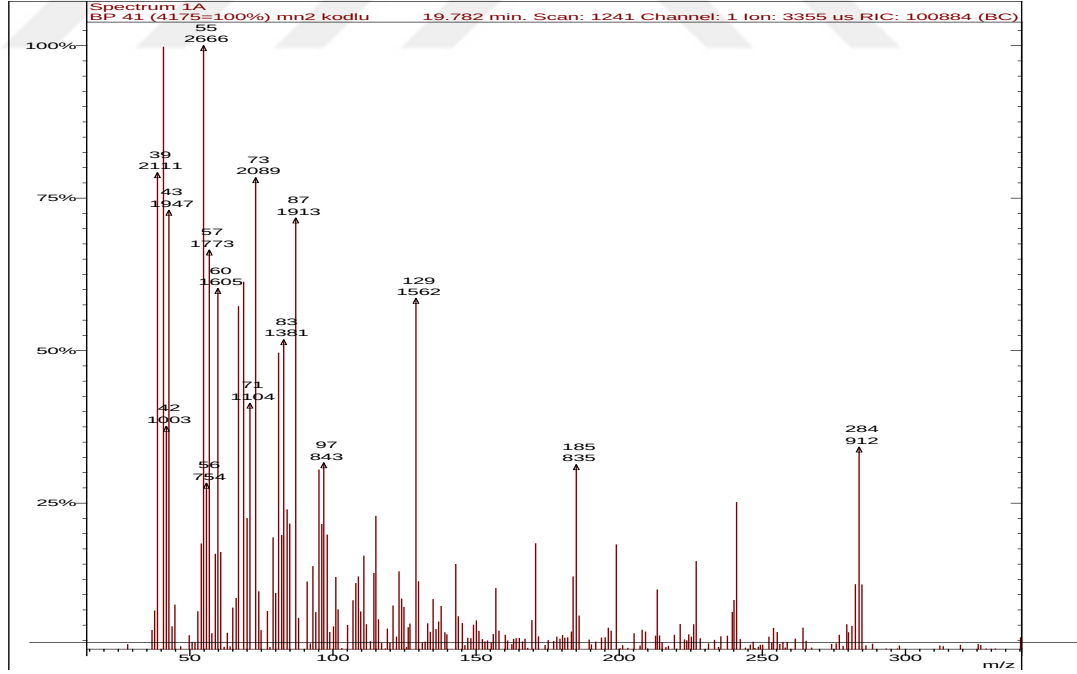
Şekil 3.30. 3,5-Dimetoksi asetofenon'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 1337 from ...emin\desktop\ilkay\pn3 kodlu ornek04ulhexan ,hp5kolon.sms



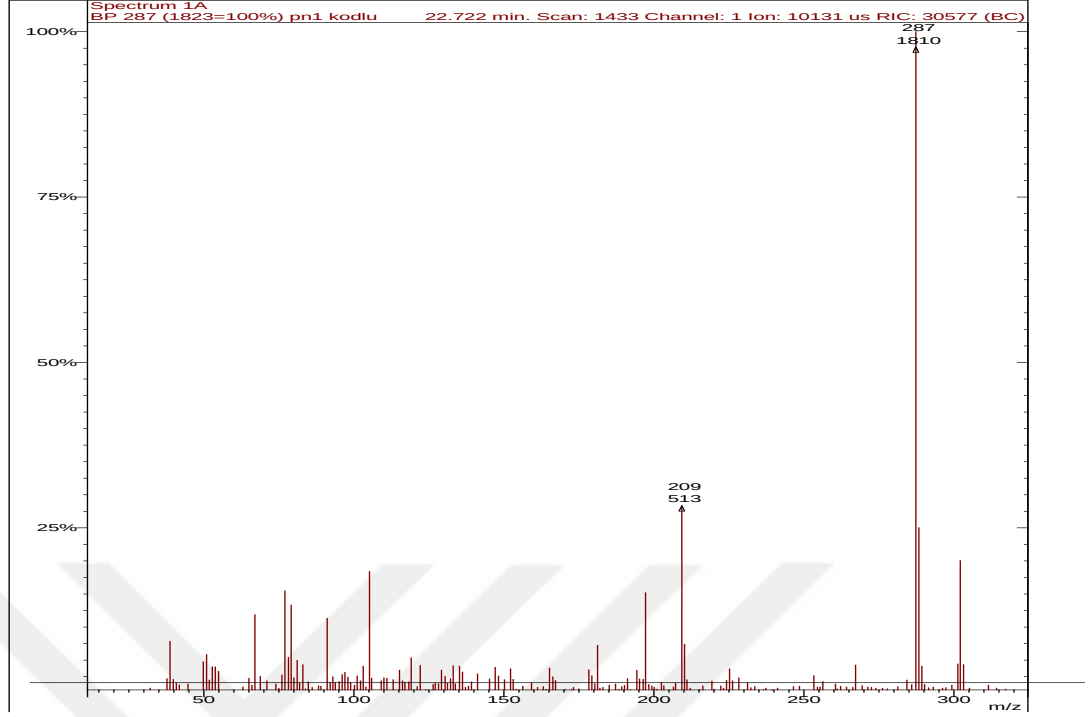
Şekil 3.31. 2-Etilhekzil trans-4-metoksisinnamat'ın kütle spektrumu (m/z)

Scan 1241 from c:\users\emin\desktop\ilkay\mn2 kodlu ornek-hp-5 kolonda.sms



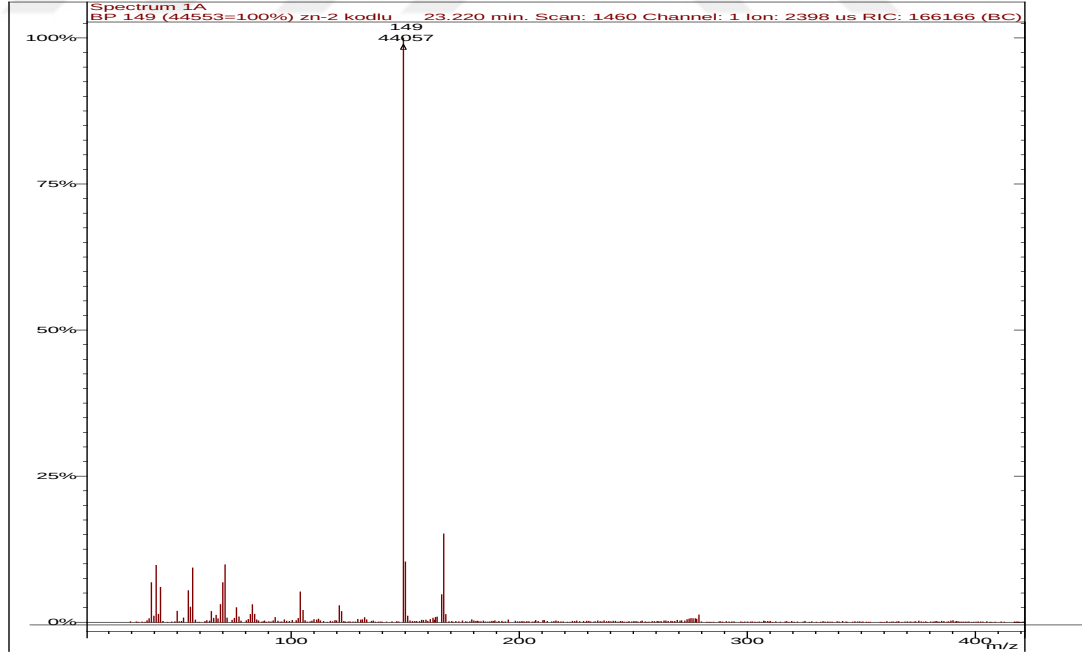
Şekil 3.32. Stearik asit'in kütle spektrumu (m/z)

Scan 1433 from ...s\emin\desktop\ilkay\pn1 kodlu ornek04ul hex hp5kolon.sms



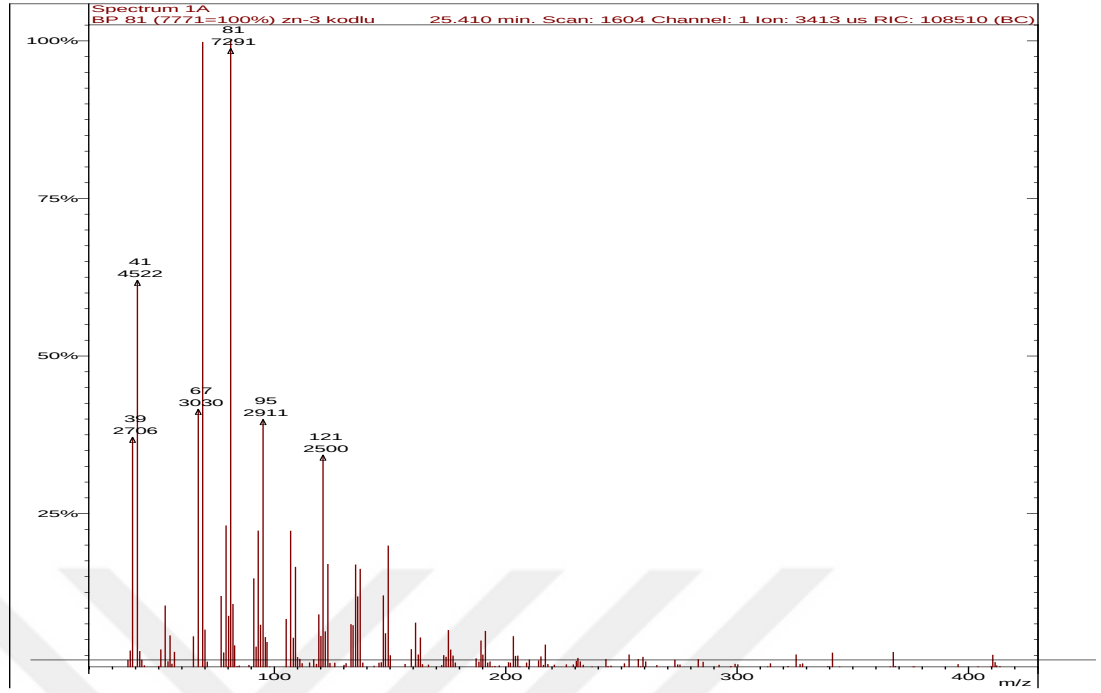
Şekil 3.33. 2,4-Bis(1-fenil)Fenol'ün kütle spektrumu (m/z)

Scan 1460 from ...sers\emin\desktop\ilkay\zn-2 kodlu ornek hp-5 kolonda.sms



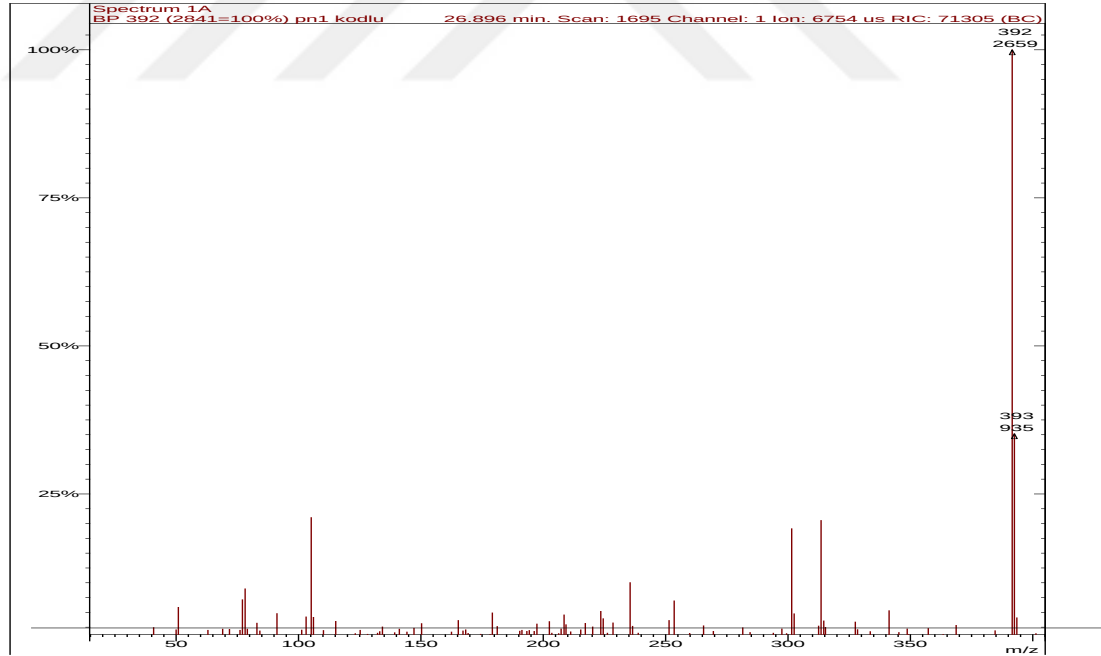
Şekil 3.34. Diizooktil ftalat'in kütle spektrumu (m/z)

Scan 1604 from c:\users\emin\desktop\ilkay\zn-3 kodlu ornek hp-5 kolon.sms



Şekil 3.35. Squalen'in kütle spektrumu (m/z)

Scan 1695 from ...s\emin\desktop\ilkay\pn1 kodlu ornek04ul hex hp5kolon.sms



Şekil 3.36. 13-(1-naftil)-13H-Dibenzo[a,i]fluoren'in kütle spektrumu (m/z)

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tezde, bölgemiz için önemli bir üretim ve ihracat kaynağı olan ve ülkemiz ekonomisi açısından önemli bir katma değer sağlayan alabalık tarımında; temiz akarsularımızda yüksek kaliteyle üretilen alabalıkların doğrudan, temizlenmiş ve vakumlanmış ürün olarak, kısmen de füme balık olarak pazara sunulmaktadır. Füme balık talebi iç pazarda düşük olmasına karşın dış pazarlarda daha çok ilgi görmektedir. Ülkemizde insanların füme balık tadını ve aromasını henüz yeteri kadar tanınamasından dolayı ülkemizfüme balık tüketimin de diğer ülkelere göre oldukça geride kalmaktadır. Tütsülemeye balıklara yeni bir tad ve aroma kazandırılmanın yanı sıra raf ömrünün uzatılması da çok önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu yaklaşımla ülkemizde balık üretimi yapan bazı fümalar füme balık üretimi yapmakta ve çok büyük bir kısmını ihraç etmektedir.

Bu tez çalışmasında, bu güne kadar tütsülemeye yaygın olarak kullanılan meşe odunu talaşına ek olarak zeytin ve pınar odunu talaşlarıyla tütsüleme yapıldı ve odun türlerine göre füme balıklar hem duyuşal hem de kimyasal olarak karşılaştırıldı. Bu tez çalışmasına konu olan üç farklı odun talaşı içinde zeytin odunu talaşı ilk defa kullanılmış olup, tütsülenen balıklarda yenilebilir kısımlarının ayrı ayrı karşılaştırılması da ilk defa tarafımızca yapıldı. Yapılan duyuşal analizlerde elde edilen sonuçlara göre;3 farklı odun talaşıyla tütsülenen alabalıklar önce duyuşal analizlere tabi tutuldu sonra da kimyasal analizlerle taşıdıkları bileşenler belirlendi. Duyuşal analizlere göre zeytin odun talaşıyla tütsülenen alabalıklar %60,1 oranla en çok beğeni kazanırken, meşe %46,6 oranla 2. sırada pınar odunu ile tütsülenen alabalıklarda ise %43,3 ile 3. sırada beğeni aldı(Çizelge 3.2.). Zeytin odunu talaşıyla tütsülenen alabalıkların aroması ve tadı diğer füme balıklardan farklı olduğu tüm panelisler tarafından belirtildi. Bu yönüyle zeytin odunu talaşıyla füme balık pazarında; farklı tad ve aroma taşıyan yeni bir ürün sunulabileceği kanaati oluştu.

Kimyasal analizlerde elde edilen sonuçlara göre; Üç farklı odun talaşıyla tütsülenen alabalıklardan elde edilen 7 farklı kısımda GC/MS sistemi ile PAH ve diğer aromatik bileşikler araştırıldı. Yapılan analizlerde elde edilen sonuçlara göre; Polisiklik aromatik bileşik olarak bilinen Benzo[a]piren deri kısımlarında ve iz düzeyinde ($\leq 0,005 \mu\text{g/kg}$) olduğu, 13-(1-Naftil)-13H-Dibenzo[a,i]fluoren'in ise pınar ve meşe odunu ile tütsülenen balıkların deri veya derinin dahil olduğu etli kısımda olduğu belirlendi. Bu çalışmada belirlenen PAH bileşiklerinin miktarları dikkate alındığında; Türk Gıda Kodeksine göre uygun olup sağlık açısından tüketici için risk taşımamaktadır. Tütsüleme yapılan alabalıkların odun talaşının cinsine göre bileşenlerde kalitatif olarak kısmen değişmesine karşılık kantitatif olarak önemli bir farklılık görülmektedir. Öyle ki; Nikotinamit 15,57-52,84 $\mu\text{g/kg}$ oranında değiştiği, siringol'un ise ağaç türüne göre, 2,77-39,46 $\mu\text{g/kg}$ oranında değiştiği belirlendi. 2-Fenoksi etanol zeytin odununda tütsülenen balıklarda 8,11-37,72 $\mu\text{g/kg}$ aralığında değişirken pınar odunu ile tütsülenen balıklarda hiç tespit edilememiştir. Lipit fazında bulunan ve PAH dışında kalan aromatik bileşiklerle birlikte squalen tüm örneklerde 5,12-140,54 $\mu\text{g/kg}$ aralığında bulunduğu, zeytin odunuyla tütsülenen alabalığın derisiz kısmında 140,54 $\mu\text{g/kg}$ oranında bulunması zeytin odunu talaşıyla tütsülenen alabalıklara yeni fonksiyonel özellik katmaktadır(Çizelge 3.3.).

4.1. Öneriler

Bu çalışmada tütsüleme amacıyla ilk defa kullanılan zeytin odunu talaşının füme alabalık üretiminde yüksek beğeni alan yeni bir ürün olarak üretilebileceği belirlendi. Çalışmaya konu olan odun talaşlarıyla yapılan tütsülemenin Türk Gıda Kodeksine uygun olduğu yapılan PAH analizlerinde ortaya konulmuştur. Elde edilen verilere göre; Zeytin odunu talaşıyla sağlığa uygun, aroması bakımından yüksek beğeniyle tüketilebilir yeni bir füme balık ürünü üretilebileceği ortaya konuldu. Pınar odun talaşına göre daha yüksek miktarda Niasilamit, 3,5-Ditertbütıl fenol, 2-Metoksi, 4-vinil fenol ve özellikle squalen içeren, zeytin odun talaşı ile tütsülenmiş balıkların hem kimyasal hem de duyusal açıdan iç piyasadaki tüketici nezdinde kabul görmesi beklenmektedir. Buna ilaveten 2-Fenoksi etanol bileşiğinin zeytin odun talaşında

8,11-37,72µg/kg düzeyinde bulunması zeytin odunu ile tütsülenen balığın diğer odun talaşlarına göre farklılık katmaktadır. Zeytin odun talaşının aromasının da farklı olmasının en büyük sebebi 2-Fenoksi etanol olabileceği kanaatindeyizBu çalışmadan elde edilen sonuçlar dikkate alınarak, diğer balık türlerinde de zeytin odunu talaşı ile tütsüleme yapılması ülkemiz balık ihracati veya iç pazarda yeni bir ürün sunulması noktasında yeni bir katma değer sağlaması beklenmektedir.

.



KAYNAKLAR

- Afolabi OA, Adesulu EA, Oke OL. 1983. Polynuclear aromatic hydrocarbons in some Nigerian preserved freshwater fish species. J Agric Food Chem 31:1083-1090.
- Alan,T., (1977): İnsan Sağlığı İçin Çevresindeki Tehlikeler,Dünya Sağlık Örgütü ,536 Sayfa
- Ali A-Z DouAbul_, Hassan M. A. Heba&Khalid H. FareedAssessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content of SmokedFish by Means of a Fast HPLC/HPLC MethodSabrina Moret, Lanfranco Conte,* and Daniela Dean
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta (GA): Department of Health and Human Services, Public Health Service, USA.
- Aygün, S.F., Özçimder, M. (1996): A comparison of normal (-CN) and reversed (C-18) phase chromatographic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons. Turkish Journal of Chemistry, 20, 269–275.
- Barg, U.C. 1992. Guideline For The Promotion Of Management Of Costal Aquaculture Development Of Coastal Aquaculture Development. FAO Fisheries Technical Paper. No:328, s:122.
- Bartos, T., Cupr, P., Klánová, J., Holoubek, I. (2009). Which compounds contributed most to elevated airborne exposure and corresponding health risks in the Western Balkans. Environment International, 35, 1066–1071.
- Bhuiyan, A. K. M. A., Raynayake, W. M. N., Ackman, R. G. (1986): Effect of Smoking on The Proximate Composition of Atlantic Mackerel (*Scomber scombrus*), J. of Food Sci., Vol. 51, No. 2, pp. 327-329
- Bilgin, Ş., Ö.O Ertan, İzci, L., (2007):Farklı Sıcaklıklarda Depolanan Sıcak Dumanlanmış *Salmo trutta macrostigma*, Dumeril 1858'in Kimyasal

- Bligh, E.G. Shaw, S.J. and Woyewoda, A.D.,(1988):Effects of Drying and Smoking on Lipids of Fish. Fish Smoking and Drying. (Burt, J.R.- eds.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London and New York, 41-53
- Burt J. R. (1988): Processing and Storage of Traditional Dried and Smoked Fish Products, pp. 85-90, Fish Smoking and Drying, Elsevier Sci. Publishers Ltd., Great Britain
- Colmjö,A.L.,Y.U.,Zeburh,C.E.,Östman,(1984):Polycyclic Aomatic Compounds In Curing Smoke,Z.Lebensm.Unters.Forsch.179: 308-310
- Çaklı, Ş.(2007):Su Ürünleri İşleme Teknolojisi, Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi,İzmir.696s.
- Dabestani, R., Ivanov, I.N. (1999). A complication of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Photochemistry and Photobiology, 70, 10-34.
- Danyi, S., Bose, F., Brasseur, C., Schneider, Y.J., Larondelle, Y., Pussemier, L. (2009). Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector. Analytica Chimica Acta, 633, 293–699.
- Deng, J., Toledo, R.T., Lillard, D. (1974): Effect of smoking temperatures on acceptability and storage stability of smoked spanish mackerel, J. Food Sci. 39, 596–601.Alıntı. Kolsarıcı, N., Özkaya,Ö., 1998 A.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 06110, Ankara- Türkiye Gökkuşuğu Alabalığı (*Salmo gairdneri*)’nın Raf Ömrü Üzerine Tütsüleme Yöntemleri ve Depolama Sıcaklığının Etkisi. Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences 22 (1998) 273-284 Tübitak.
- DETECTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) IN RAW MENHADEN FISH OIL USING FLUORESCENCE SPECTROSCOPY: METHOD DEVELOPMENT EDWIN A. PENA,Y LAUREN M. RIDLEY,z WYATT R. MURPHY,z JOHN R. SOWA,z AND CAROLYNS. BENTIVEGNA*yStatistical investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) levels in cultured canned fish

Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of Siokolo Fishing Settleme Chimezie Anyakoraa,*, Anthony Ogbechea, Pete Palmerb, Herbert Cokera a Department of Pharmaceutical Chemistry, University of Lagos, Lagos, Nigeria b Department of Chemistry and Biochemistry, San Francisco State University, CA, USA

Dias J. R. (1985): A Periodic Table for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Accounts of Chemical Research, Vol. 18/8, pp. 241-248

Diler, A., Işıklı, B.I., Güner, A., Doğruer, Y. (2002): Sıcak Dumanlamanın Eğrez Balığının (*Vimba vimba tenella*) kalitesine etkisi. Vet. Bil. Derg, 18 (3-4),24.

Douben, P.E.T. (2003): PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Introduction. 1–6. Ed: P.E.T Douben Wiley.

Duffes, F.(1999):Improving the control of *Listeria monocytogenes* in cold smoked salmon.trends in food science and tecnology, 10:211-216.

Duman, M. Patır, B.(2007):Tütsülenmiş Aynalı Sazan (*Cyprinus carpio* L.) Filetolarının BazıKimyasal ve Duyusal Özelliklerinin Belirlenmesi, Fırat Üniv. Fen ve Müh.Bil Dergisi 19(4),463–472.

Ertas, A.H.(2000): Tütsülemenin Et Ürünlerindeki Etkileri. Gıda,25(2),107–111. Alıntı. Günlü, A., 2007. Yetiştiriciliği Yapılan Deniz Levreğinin (*Dicentrarchus labrax* L.1758) DumanlamaSonrası Bazı Besin Bileşenlerindeki Değişimler ve Raf ÖmrününBelirlenmesi,Doktora tezi,Isparta

Falcón M. S. G., Amigo S. G., Yusty M. A. L., Lozano J. S. (1999) : Determination of Benzo[a]pyrene in Some Spanish Commercial Smoked Products by HPLC-FL, Food Additives And Contaminants, Vol. 16, No. 1, pp. 9-14

Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A. (2008). Remediation of PAH contaminated sediments by chemical oxidation. Journal of Hazardous Materials, 152, 128–39.

- Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M., Ollivon, D. (2002). Atmospheric bulk deposition of PAH's onto France: Trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, 36, 5395– 5403.
- Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Polycyclic AromaticHydrocarbon Metabolites in Antarctic Fish (*Notothenia gibberifrons*) Injected withDiesel Fuel ArcticY. Yu 1, T. L. Wade 2, J. Fang 3, S. McDonald 2, J. M. Brooks 2
- Gelineau, A., Corraze, G., Boujard, T., Larroquet L., Kaushik, S. 2001. Relation Between Dietary Lipid Level And Voluntary Feed İntake, Growth, Nutrient Gain, Lipid Deposition And Hepatic Lipogenesis İn Rainbow Trout, *Reprod. Nutr. Dev.* 41:487–503.
- Gilbert J., Knowles M. E. (1975): The Chemistery of Smoked Foods : A Review, *J. Fd. Technol.*, No. 10, Pp. 245-261.
- Gliwa H., Schilling B. (1991): Emisionen aus RÄucheranlagen, *Staub Reinhaltung der Luft*, Vol. 51, pp. 105-110
- Göğüş, A. K., Kolsarıcı, N. (1992): Su Ürünleri Teknolojisi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları 1243, Ders Kitabı 358, pp. 95-111
- Gökoğlu, N.(2002):Su Ürünleri İşleme Teknolojisi, Su Vakfı Yayınları, İstanbul , 157s.
- Gökoğlu, N., Varlık, C., (1992):Dumanlanmış Gökkuşığı Alabalığının (*Salmo gairdneri* R. 1836) Raf Ömrü Üzerine Araştırma, *Gıda Dergisi*, 17 (1), 61-65.
- Grimmer G.,Naujack, K.W., Schneider, D.,(1981): Comparison of profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in different areas of a city by glasscapilllarilgaschromatography in the nanogram-range,*International JournalofEnvironmental Science and Technology*, 28, 2380–2386.
- Gülyavuz, H., Ünlüsayın, M. (1999): Dumanlanmış Ürün Teknolojisi, pp. 191-206, Su Ürünleri İşleme Teknolojisi Ders Kitabı, Şahin Matbaası, Ankara
- Horner, W.F.A. (1992):Preservation of fish by Curing (drying, salting and smoking). p.31-71 In G.M. Hall. (ed.), *Fish Processing Technology* Chapman& Hall Publishers. U.K

- İnal, T.,(1992):Besin Hijyeni Hayvansal Gıdaların Sağlık Kontrolü. 2.Baskı, Final Ofset A.Ş.,İstanbul.738s.
- İzci, L., Ertan, O. (2004):Dumanlama işlemi Uygulanmış Kadife Balığı (*Tinca tinca* L.,1758)'nın Et Verimi ve Besin Bileşimindeki Değişimler,Turk J Vet Anim Sci 28 1037-1041Tübitak.
- Joe,F.L.,Salemme,T.,Fazio,(1986):Liguid Chromatographic Determination of Basic Nitrogen-Containing Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Smoked Foods.J.Assoc.off.Anal.Chem 69(2), 219-222.
- Karl, H. (1990): Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Räucherfischen aus Modernen Abluftreduzierten Räucheranlagen, Fima-Schriftenreihe, Band 21, pp. 116-127
- Karl, H. (1992): Schadstoffbelastung von Räucherfischen bei Anwendung verschiedener Räucherverfahren, Fima-Schriftenreihe, Band 25, pp. 35-52
- Kaya, Y. (2006):Su Ürünleri İşleme Tekniği, Sinop Üniversitesi Su Ürünleri FakültesiDers teksirleri, Sinop, 95s
- Kaya, Y., Erkoyuncu, I. (1999). The Effects of different smoking methots on thequality at some fish species. O.M.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 14: 93-105
- Kolsarıcı, N., Özkaya, Ö.(1998):Gökkuşluğu Alabalığı (*Salmo gairdneri*)'nin Raf ömrü Üzerine TütsülemeYöntemleri ve Depolama Sıcaklığının Etkisi,Tr.J.of Veterinary and Animal Sciences 22273-284 Tübitak.
- Korkut, S.(2008): Dumanlanmış Kadife Balığı (*Tinca tinca* L.,1758)'nın farklı paketlerde buzdolabı koşullarında muhafazası sırasında meydana gelen bazı kimyasal ve mikrobiyolojik değişimler.Yüksek Lisans Tezi,Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Afyon,73s.
- Köseler, M. D., (2008): Büyükçekmece Gölü'nde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Konsantrasyonunun Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi,DTÜ,İstanbul.
- Kundakçı, A.(1979):Et Teknolojisinde Tütsüleme. Gıda Dergisi,4(1):17-24. <http://www.gidacilar.net/tutsuleme-teknolojisi-t610.html>,erişim 06 Mayıs 2009.

- Larsson, B., (1986): Polycyclic aromatic hydrocarbons in Swedish foods; aspects on analysis, occurrence and intake. Doctorial Thesis. Swedish University of Agricultural Sciences, SLU, Uppsala.
- Larsson, B. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Fish." *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* 174 (1982): 101–107.
- Lee, S.C., Ho, K.F., Chan, L.Y., Zielinska, B., Chow, J.C. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 35, 5949– 5960.
- Liang, H-D., Han, D-M., Yan, X-P. (2006). Cigarette filter as sorbent for on-line coupling of solid-phase extraction to high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Journal of Chromatography A*, 1103, 914.
- Liu, Y., Chen, L., Tang, Y., Huang, Q., Zhao, J. (2007): Determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Huangpu river using high performance liquid chromatography. *Chinese Journal of Chromatography*, 25, 356–361.
- Mastral, A., M., Callén, M., S., López, J., M., Murillo, R., García, T. and Navarro, M., V., (2003): Critical Review on Atmospheric PAH, Assesment of Reported Data in the Mediterranean Basi, *Fuel Processing Technology*, 80, 183-193 pp.
- Miller ,E.C.,J.A.,Miller,(1986):Carcinogens and Mutagens That May.Occur in Foods,Cancer.58, 1795-1803
- Motohiro, O., (1988):Effect of smoking and drying on the nutritive value of fish: A review of Japanese studies. p.91-120. In J.R. Burt. (ed.), *Fish Smoking and Drying*. Elsevier Science Publishers Ltd. England.
- Ney, K. H. (1986): 2,6-Dimethoxyphenol - Die Schlüsselverbindung von R  ucherrauch und Fisch/Fleisch-R  ucherprodukten, *Gordian*, Vol. 6, pp. 118-119

Nieva-Cano, M.J., Rubio-Barosso, S., Santos-Delgado, M.J. (2001). Determination of PAH in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction without sample clean-up. *Analyst*, 126, 1326-1331.

AOAC, 1984. Official Methods of Analysis 14th. Ed. Association of Official Analytical chemists, Washington, DC, USA.

Odabasi M, Cetin E, Sofuoglu A, "Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: application to gas/particle partitioning in an urban atmosphere", *Atmospheric Environment*, 40, 6615-6625, 2006

Opstvedt, J., (1988):Influence of Drying and Smoking on Protein Quality. Fish Smoking and Drying, *Burt, J.Reds.*, 41-53pp, Elsevier Applied Science Publishers LTD., London and New York. Alıntı.Bilgin,Ş., ve ark., 2007. Farklı Sıcaklıklarda Depolanan Sıcak Dumanlanmış *Salmo trutta macrostigma*, Dumeril 1858'in Kimyasal Kompozisyonundaki Değişimlerin İncelenmesi.

Oxidative stability, volatile components and polycyclic aromatic hydrocarbons of cold-smoked sardine (*Sardina pilchardus*) and dolphinfish (*Coryphaena hippurus*) J. Gómez-Estaca a,1, M.C. Gómez-Guillén a,*,1, P. Montero a,1, P. Sopelana b,2, M.D. Guillén b,2 a Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN, CSIC), C/ José Antonio Novais, 10. 28040 Madrid, Spain b Tecnología de Alimentos, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco. Paseo de la Universidad, 7. 01006 Vitoria, Spain

Özgür, N.,(2005):Kurbağa (*RANA spp.*) Bacağının Fume Olarak Değerlendirilmesi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 84s, İstanbul.

Patır, B.,Duman, M.(2006):Tütsülenmiş Aynalı Sazan (*Cyprinus carpio L.*) Filetolarının Muhafazası Sırasında Oluşan Fiziko-Kimyasal ve Mikrobiyolojik Değişimlerin Belirlenmesi, Fırat Üniv.Fen ve Müh.Bil.Der. 18(2),189–195.

Paulus, K., Zacharias, R., Robinson, L. & Geidel, H. 1979. Kritische Betrachtungen Zur "Bewetenden Prüfung Mit Skale" Als Einem Wesentlichen Verfahren Der Sensorischen Analyse. *Lebensmittel- Wissenschaft & Technologie*, 12: 52–61.

Perry, R., Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. water, air and soil pollution. Water, Air, and Soil Pollution, 60, 279–300.

Phillips, DH. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. Mutation Research, 443, 139–147.

Pigott, G. M., Tucker, B. W. (1990): Controlling Water Activity, Seafood Effects of Technology on Nutrition, Vol. 6, pp. 155-167

Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia Boris Johnson-Restrepo a,b, Jesus Olivero-Verbel b, Shijun Lu a, Jorge Guette-Ferna´ndez b, Rosa Baldiris-Avila b, Indira O’Byrne-Hoyos b, Kenneth M. Aldous a, Rudolf Addink a, Kurunthachalam Kannan a,*

Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods Sabrina Moret, Lanfranco S. Conte Department of Food Science, University of Udine, Via Marangoni 97, 33100 Udine, Italy

Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish – a critical review Andrzej Stołyhwo a, Zdzisław E. Sikorski b,*

Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahı´a Blanca Estuary, Argentina Andres H. Arias a,b,*, Carla V. Spetter a,b, Rube´n H. Freije b, Jorge E. Marcovecchio a,c

Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahı´a Blanca Estuary, Argentina Andres H. Arias a,b,*, Carla V. Spetter a,b, Rube´n H. Freije b, Jorge E. Marcovecchio a,c

Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in fish from the Red Sea Coast of Yemen

Rainio K., Linko R.R., Ruotsila L. (1986): Polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel and fish from the Finnish Archipelago Sea. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 37, 337–343.

- Re N-Poppi, N., Santiago-Silva, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39, 2839–2850,
- Rehbronn,E.,Rutkowski,F.,(1982):Das Rauchern von Fischen.Verla Paul Parey.Hamburg andBerlin.ISBN:3-490-26614-5
- Rodriguez, M.N.G., Sanz., J.J., Santos, J.A., Otero, A., Lopez, M.L.G. (2002):Numbers and types of microorganisms in vacuum-packed cold-smoked freshwater fish at the retail level. *Inter, J.of Food Microbiol.*,77,161-168.
- Saleh, A., Yamini, Y., Faraji, M., Rezaee, M., Ghambarian,M. (2009): Ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on applying lowdensity organic solvents followed by gaschromatography analysis for the determination ofpolycyclic aromatic hydrocarbons in water samples.
- Selected-Ion Storage GC–MS Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Palm Dates and Tuna FishA. Al-Omair&, M. I. H. Helale
- Synder, F. L.(1996):Fish smoked at home Ohia Sea Grant Collage Program, FS-032. Ohia State University. USA. <http://www.gidacilar.net/tutsuleme-teknolojisi-t610.html> erişim 06 Mayıs 2009.
- Tekinay, A.A., Güroy, D., Çevik N., 2006. Balık Üretiminden Kaynaklanan Kirlilik ve Çözüm Yolları E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, 23 (1-1): 295-298.
- The effect of dietary lipid composition on the intestinal uptake and tissue distribution of benzo[a]pyrene and phenanthrene in Atlantic salmon (*Salmo salar*) Stefan de Gelder a,b,□, Marit J. Bakke c, Joëlle Vos a, Josef D. Rasinger b, Kristian Ingebrigtsen c, Merete Grung d, Anders Ruus d, Gert Flika, Peter H.M. Klaren a, Marc H.G. Berntssenb
- Tsai, P.J., Shieh, H.Y., Lee, W.J., Lai, S.O. (2002.) Characterization of PAHs in the atmosphere of carbon black manufacturing workplaces. *J. Hazard. Mater.*, 91, 2542.

- Turkekul I., Elmastas M., Tuzen M. Determination of iron copper, manganese, zinc, lead, and cadmium in mushroom samples from Tokat, Turkey. *Food Chemistry*. 82, 382–392, 2004.
- Vardar, N., Tasdemir, Y., Odabası, M., Noll, K. (2004). Characterization of Atmospheric Concentrations and Partitioning of PAHs in the Chicago Atmosphere. *Science of the Total Environment*, 327, 163–174.
- Wang, X.Y., Li, Q.B., Luo, Y.M., Ding, Q., Xi, L.M., Ma, J.M., Li, Y., Liu, Y.P., Cheng, C.L. (2010). Characteristics and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Shanghai, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 165, 295–305.
- Wcisło, E. (1998). Soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Poland – a review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 7, 267–272.
- Wenzl, T., Simon, R., Anklaam, E., Kleiner, J. (2006). Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 716-725.
- WHO, World Health Organisation (1998). Environmental Health Criteria 202, Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IPCS, International Programme on Chemical Safety. World Health Organisation, Geneva.
- Yıldırım ve Korkut, 2004. Su Ürünleri Yemlerinin Çevreye Etkisi. *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 21 (1-2): 167 – 172
- Zhang, J.L.G., Li, X.D., Qi, S.H., Liu, G.Q., Peng, X.Z. (2006). Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of the Total Environment*, 355, 145–155.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad :İLKAY DEVECİ
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi :FETHİYE / 15.03.1983
Medeni Hali :Bekar
Telefon : 0543 4693538
E-posta : ilkaydeveci916@gmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	KEMER LİSESİ	2001
Lisans	S.D.Ü.EĞİRDİR SU ÜRÜNLERİ FAKÜLTESİ	2008
Yüksek Lisans	ÇEVREBİLİMLERİ	-

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
7	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce, vs)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X	

Konuşma		X	
Anlama		X	
Okuma		X	

