

**DERİN YAĞDA KIZARTMA İŞLEMİNDE PROSES
KİRLETİCİLERİNİN BELİRLENMESİ**

Güler ÇELİK



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DERİN YAĞDA KIZARTMA İŞLEMİNDE PROSES KİRLETİCİLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Güler ÇELİK
0000-0001-8112-4096

Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2020
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Güler ÇELİK tarafından hazırlanan “Derin Yağda Kızartma İşleminde Proses Kirleticilerinin Belirlenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen BilimLeri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN

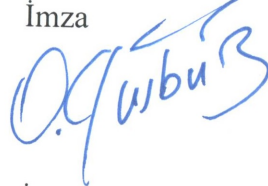
Başkan : Doç.Dr. Yasemin ŞAHAN
0000-0003-3457-251X
Bursa Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



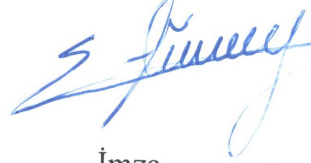
Üye : Prof. Dr. Ozan GÜRBÜZ
0000-0001-7871-1628
B.U.Ü. Ziraat Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Üye : Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER
0000-0002-5225-0146
B.U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



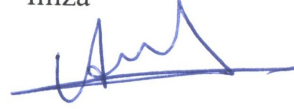
Üye : Prof. Dr. Nurcan DEĞİRMENCİOĞLU
0000-0002-1186-3106
Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi, Bandırma
Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü

İmza



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Neslihan DÜNDAR
0000-0003-2084-7076
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
BilimLeri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Anabilim
Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Enstitü Müdürü

.../.../2020

B. U.Ü. Fen BilimLeri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.



02/11/2020

Güler ÇELİK

ÖZET

Doktora Tezi

DERİN YAĞDA KIZARTMA İŞLEMİNDE PROSES KİRLETİCİLERİNİN BELİRLENMESİ

Güler ÇELİK

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN

Derin yağda kızartma işlemi, gıdaların hazırlanması için kullanılan en yaygın prosedürlerden biridir. Bu işlemde kullanılan ısı, ısı prosesi kirleticileri olarak adlandırılan toksik ve karsinogenik bileşiklerin oluşumuna yol açabilecek kimyasal değişimlere neden olur. Isıl prosesi kirleticileri, işlenmemiş gıdalarda bulunmayan yada çok daha düşük konsantrasyonlarda bulunan, potansiyel zararları, ürün güvenliği ve kalitesi üzerinde ki olumsuz etkileri nedeniyle istenmeyen bileşikler olarak tanımlanabilirler. Akrilamid, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), 3-monokloropropan-1,2-diol (3- MCPD) ve furan gibi ısı prosesi kirleticileri kızartma işlemi boyunca gıdalarda oluşmaktadır. Bu nedenle bu bileşiklerin gıdalardaki varlıklarının izlenmesi ve kızartma işlem süresi boyunca konsantrasyonlarındaki değişimlerin belirlenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı derin yağda kızartma işlemi boyunca kızartma yağında ve kızartılmış üründe ısı prosesi kirleticisi (akrilamid, PAH, 3- MCPD ve furan) düzeylerinin zamana bağlı olarak belirlenmesidir. Ayrıca kızartma öncesi ve sonrasında, kızartma yağında toplam polar madde, serbest yağ asitliği, peroksit değeri, viskozite, yağ asitleri kompozisyonu ve trans yağ asidi içerikleri de saptanmıştır. Bunlara ek olarak ısı prosesi kirleticileri, toplam polar madde değeri ve yağ bozulma parametreleri arasındaki korelasyonda belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar ısı prosesi kirleticileri açısından değerlendirildiğinde, hem kızartma yağı hemde kızartılmış ürünlerin, 3-MCPD ve furan konsantrasyonları tayin sınırının altında kalmıştır. Ayrıca belirlenen diğer tüm prosesi kirleticilerinin seviyeleri kızartma süresi artışına paralel olarak yükselmekle birlikte, tavsiye edilen limitleri oldukça altında olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte prosesi kirleticileri açısından süreye bağlı olarak, kızartılmış ürünler için trans yağ asitleri, akrilamid, BaA, BbF ve BaP miktarları ile pozitif yönde yüksek düzeyde ilişki saptanmış ve bunlardan trans yağ asitleri ve BaP regresyon analizine göre anlamlı olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Derin Yağ, Proses kirleticiler, PAH, Furan, MCPD
2020, x + 128 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

DETERMINATION OF PROCESS CONTAMINANTS IN DEEP OIL FRYING

Güler ÇELİK

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN

Deep fat frying is one of the most common procedures for the preparation of food. Heat, which use in this process induces chemical changes that may lead to the formation of toxic and carcinogenic compounds, so-called thermal process contaminants. Thermal process contaminants, such as acrylamide, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and furans can be formed in foods during frying processing. From a food safety point of view, occurrence of thermal process contaminants in foods is still one of the major concerns for consumers, health authorities and industry. For this reason, it is necessary to monitor the presence of these compounds in foods and to determine the changes in concentration during the frying process.

In this study, it is aimed to determined the values of thermal process contaminants (acrylamide, PAHs, 3-MCPD, and furans) in frying oil and fried product during the deep-fat frying process depending on the time. In addition, changes in total polar material (TPM) content, free fatty acid (FFA) content, peroxide value, viscosity, fatty acids composition and trans fatty acids content evaluated before and after the frying process in frying oil used. Moreover, the correlation between the values of thermal process contaminants, TPCs, fatty acid composition and oil degradation parameters were investigated.

When the results were evaluated in terms of thermal process contaminants, the 3-MCPD and furan concentrations of both frying oil and fried products were below the detection limit. In addition, although the levels of all the other process contaminants increased with the increase in frying time, it was determined that they were below the recommended limits. However, in terms of process contaminants, depending on the time, a high level of positive correlation was found with the concentration of trans fatty acids, acrylamide, BaA, BbF and BaP for fried products, and trans fatty acids and BaP were determined significantly, according to the regression analysis.

Keywords: Deep oil, Process Pollutants, PAH, Furan, MCPD
2020, x + 128 pages.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca her zaman yanımda olup tez çalışmamın konusunun belirlenmesinde, tez çalışmamın her adımında desteğini ve bilgisini esirgemeyen sevgili danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin daha iyi bir noktaya gelmesinde katkıda bulunan Tez İzleme Komitesi üyeleri hocalarım Prof.Dr. Duygu GÖÇMEN ve Doç.Dr. Elif TÜMAY ÖZER'e,

DDP(Z)-2020/10 no'lu proje ile mali yönden tezimi destekleyen **Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine'ne,**

Bu çalışmayı yapmamda bana imkan sağlayan kurumum TÜBİTAK BUTAL ve yönetimine,

Tezimin analiz aşamalarındaki sonsuz katkılarından dolayı sevgili Sibel TAŞKESEN ve Songül KARAASLAN'a,

Doktora boyunca değerli katkılarını sunan Dr. Öğr. Üyesi Dilek DÜLGER ALTINER ve Merve SABUNCU'ya

Doktora analizlerinin istatistiklerinde yardımcı olan yeğenim Gülveren TABANSIZ ablam Kadriye SAPMAZ ve kardeşim Dr. Öğr. Üyesi Arda SÖZCÜ'ye

Beni her zaman içtenlikle destekleyen, yanımda olan eşim Kemal ÇELİK'e, oğlum Yiğit Kenan ÇELİK'e sonsuz teşekkürler.

Güler ÇELİK

02/11/2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Derin Yağda Kızartma	3
2.2. Derin Yağ Kızartma İşlemi Sırasında Oluşan Reaksiyonlar.....	4
2.3. Proses Kirleticileri.....	8
2.3.1. Trans Yağ	8
2.3.2. Akrilamid	11
2.3.3. Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAHs)	18
2.3.4. 3-monokloropropan1,2diol (MCPD)	22
2.3.5. Furan	29
2.4. Proses Kirleticilerinin Sağlıkla İlişkisi.....	33
2.4.5. Unlu Mamuller.....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM	40
3.1. Materyal	40
3.2. Yöntem.....	41
3.2.1. Kızartmalık Yağ Analizleri	41
3.2.2. Kızartma Öncesi ve Sonrası Ürün Analizleri.....	43
3.2.3. Proses Kirleticileri Analizleri.....	44
3.2.4. Trans Yağ ve Yağ Asitleri Analizleri.....	44
3.2.5. Akrilamid Analizleri	47
3.2.6. PAH Analizleri.....	50
3.2.7. 3-MCPD Analizleri	54
3.2.8. Furan Analizleri	60
3.2.9. İstatiksel Analizler	64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	65
4.1. Kızartmalık Yağların Fiziksel ve Kimyasal Analizleri.....	65
4.2. Kızartılmış Ürünlerin Fiziksel ve Kimyasal Analizi.....	67
4.3. Proses Kirletici Analizleri.....	68
4.3.1. Yağ Asidi kompozisyonu ve Trans Yağ Asidi İçeriği	68
4.3.2. Akrilamid İçeriği.....	76
4.3.3. Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) İçeriği.....	79
4.3.4. 3-MCPD İçeriği.....	84
4.3.5. Furan İçeriği.....	87
4.4. Korelasyon ve Regresyon Analizleri	89
4.4.1. Kızartma yağı analizlerinde korelasyon ve regresyon	92
4.4.2. Kızartılmış ürün analizlerinde korelasyon ve regresyon	95
5.SONUÇ.....	98
KAYNAKLAR	100
EKLER.....	115

EK 1 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağına Ait PAH Kromatogramı	116
EK 2 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış(Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait PAH Kromatogramı	117
EK 3. Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış(Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait 3-MCPD Kromatogramı.....	118
EK 4 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış(Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait 3-MCPD Kromatogramı	119
EK 5 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağına Ait Furan Kromatogramı	120
EK 6 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış(Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait Furan Kromatogramı	121
ÖZGEÇMİŞ	122

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde Değer
°C	Santigrat Derece
μ mol	Mikromol
μ g	Mikrogram
μ L	Mikrolitre
g	Gram
mg	Miligram
kg	Kilogram
mL	Mililitre
dk	Dakika

Açıklama

Kısaltmalar

UPLC	Ultra Performans Sıvı Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
GC-FID	Gaz Kromatografisi-Alevli İyonlaşma Detektörü
HMF	Hidroksimetilfurfural
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HPLC-FLD	Floresans Detektörlü Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
TFA	Trans Yağ Asidi
RSD	Bağıl Standart Sapma
Max	Maksimum
Min	Minimum
LOD	Tespit Limiti
LOQ	Tayin Limiti
Ort.	Ortalama
SD	Standart sapma
MLOD	Metot Tespit Limiti
MLOQ	Metot Tayin Limiti
AOAC	Association of Analytical Communities
MUFA	Tekli Doymamış Yağ Asitleri
3-MCPD	3-Monokloro propan 1,2 diol
ACN	Asetonitril
MCPD-E	3-Monokloro propan 1,2 diol yağ asidi esteri
G-E	Glisedol yağ esterleri
JECFA	Gıda Katkı Maddeleri FAO/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi

FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
BaA	Benzo[a]antrasen
BaP	Benzo[a]piren
CHR	Krisen
BbF	Benzo[b]fluoranten
BkF	Benzo[k]fluoranten
IcdP	İndeno [1,2,3-c,d]piren
DahA	Dibenzo [a,h]antrasen
BghiP	Benzo[g,h,i]perilen
SFA	Doymuş yağ asitleri
MUFA	Tekli doymamış yağ asitleri
PUFA	Çoklu doymamış yağ asitleri
PSA	Pirimer sekonder amin
FAME	Yağ asitleri metil esterleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Derin yağda kızartma işleminde oluşan reaksiyonlar	5
Şekil 2.2. Derin yağda kızartmada oluşan termal oksidasyon.....	6
Şekil 2.3. Derin yağ kızartma işleminde oleik asitten düz zincirli polimer oluşumu.....	7
Şekil 2.4. Trans yağ asidi kesiti	9
Şekil 2.5. Akrilamidin kimyasal yapısı	11
Şekil 2.6. Akrilamidin gıdalarda oluşum yolları.....	12
Şekil 2.7. Maillard reaksiyonu sonucu akrilamid oluşumu.....	13
Şekil 2.8. Bazı PAH'ların kimyasal yapıları.....	19
Şekil 2.9. 3-monokloropropan-1,2-diol (MCPD) kimyasal yapısı	22
Şekil 2.10. 3-MCPD oluşum mekanizması	24
Şekil 2.11. Furan kimyasal yapısı	29
Şekil 2.12. Isıl işlem görmüş gıdalardaki furan oluşum mekanizması	30
Şekil 3.1. Derin yağda kızartma işlemi uygulanmamış ürün	40
Şekil 3.2. Derin yağda kızartma işlemi uygulanan ürün	40
Şekil 3.3. Akrilamid analizi (m/z 55.1) kalibrasyon eğrisi	49
Şekil 3.4. Benzo(a)antrasen, Krisen, Benzo(b)fluoranten ve Benzo(a)piren'e ait kalibrasyon grafikleri	52
Şekil 3.5. Kızartmalık yağlar için 3-MCPD kalibrasyon grafiği	58
Şekil 3.6. Kızartılmış ürünler için 3-MCPD kalibrasyon grafiği.....	58
Şekil 3.7. Kızartmalık yağlar için 3-MCPD GC-MS m/z.....	58
Şekil 3.8. Kızartmalık yağlar için iç standart d5-3-MCPD GC-MS m/z.....	59
Şekil 3.9. Kızartılmış ürünleri için 3-MCPD GC-MS m/z	59
Şekil 3.10. Kızartılmış ürünleri için iç standart d5-3-MCPD GCMS m/z.....	59
Şekil 3.11. Furan kalibrasyon grafiği.....	62
Şekil 3.12. Furan GCMS iyon m/z.....	62
Şekil 3.13. İç standart d4- Furan için GCMS m/z.....	63
Şekil 4.1. İşlem görmemiş kızartma yağına ait yağ asidi kompozisyonu	68
Şekil 4.2. Polar madde değeri %25 olan yağa (Y6) ait yağ asidi kompozisyonu.....	68
Şekil 4.3. Kızartılmış ürünlerin akrilamid içeriğinin polar maddeye göre değişimi.....	76
Şekil 4.4. 1 µg /L PAH standart kromatogramı.....	79
Şekil 4.5 İşlem görmemiş kızartma ait kromatogram.....	79
Şekil 4.6. İşlem görmemiş kızartma yağına ait geri kazanım (10 ppb standart katma) kromatogramı	80
Şekil 4.7. Kızartma öncesi ürüne ait kromatogram.....	80
Şekil 4.8. Kızartma öncesi ürüne ait geri kazanım (10ppb standart katma) kromatogramı	80
Şekil 4.9. Kızartma yağının zamana bağlı olarak PAH içeriğindeki değişim.....	81
Şekil 4.10. Kızartma yağının polar maddeye göre PAH içeriğindeki değişim.....	82
Şekil 4.11. Kızartılmış ürünlerin zamana bağlı olarak PAH içeriğindeki değişim.....	82
Şekil 4.12. Kızartılmış ürünlerin polar maddeye göre PAH içeriğindeki değişim.....	83
Şekil 4.13. İşlem görmemiş kızartma ait 3-MCPD kromatogramı.....	84
Şekil 4.14. İşlem görmemiş kızartma yağına ait 3-MCPD geri kazanım (100 ppb standart katma) kromatogramı	84
Şekil 4.15. Kızartma öncesi ürüne ait 3-MCPD kromatogramı	85
Şekil 4.16. Kızartma öncesi ürüne ait 3-MCPD geri kazanım (100 ppb standart katma) kromatogramı	85

Şekil 4.17. İşlem görmemiş kızartma yağına ait furan kromatogramı.....	87
Şekil 4.18 İşlem görmemiş kızartma yağına ait furan geri kazanım (100 ppb standart katma) kromatogramı	87
Şekil 4.19. Kızartma öncesi ürüne ait furan kromatogramı	88
Şekil 4.20. Kızartma öncesi ürüne ait Furan geri kazanım (100 ppb standart katma) kromatogramı	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı gıdaların akrilamid düzeyleri.....	13
Çizelge 2.2. Bazı gıda gruplarında bulunan toplam PAH 4 ve Benzo(a) piren düzeyleri.....	20
Çizelge 2.3. Bazı gıda gruplarında belirlenen 3-MCPD miktarları	25
Çizelge 2.4. Bazı gıdaların furan içerikleri.....	31
Çizelge 3.1. Örneklerinin tanımlanması.....	41
Çizelge 3.2. Yağ asidi analizinde kullanılan GC-FID çalışma koşulları	45
Çizelge 3.3. Yağ asidi kompozisyonlarına ait metot performans karakteristikleri	46
Çizelge 3.4. Akrilamid tayininde kullanılan LC-MSMS analiz koşulları.....	48
Çizelge 3.5. Akrilamid analizi metot performans karakteristikleri.....	49
Çizelge 3.6. PAH analizinde kullanılan HPLC koşulları.....	51
Çizelge 3.7. PAH analizi metot performans karakteristikleri	53
Çizelge 3.8. Kızartma yağlarındaki 3-MCPD analizinde kullanılan GC-MS koşulları..	55
Çizelge 3.9. Kızartılmış ürünlerdeki 3-MCPD analizinde kullanılan GC-MS koşulları	56
Çizelge 3.10. 3-MCPD analizi metot performans karakteristikleri.....	60
Çizelge 3.11. Kızartma yağları ve kızartılmış ürünlerin furan analizinde kullanılan HS-GCMS-MS	61
Çizelge 3.12. Furan analizi metot performans karakteristikleri.....	63
Çizelge 4.1. Kızartmalık yağların fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları	65
Çizelge 4.2. Kızartılmış ürünlerin fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları.....	67
Çizelge 4.3. Kızartmalık yağların trans yağ, akrilamid, 3 MCPD ve furan içerikleri	69
Çizelge 4.4. Kızartılmış ürünlerin trans yağ, akrilamid, 3 MCPD ve furan içerikleri	70
Çizelge 4.5. Kızartma yağlarının yağ asidi kompozisyonları	71
Çizelge 4.6. Kızartılmış ürünlerin yağ asidi kompozisyonları.....	72
Çizelge 4.7. Kızartma yağı analizlerinin korelasyonu	90
Çizelge 4.8. Kızartılmış ürün analizlerinin korelasyonu	91
Çizelge 4.9. Sperman rho Korelasyon Katsayısının Yorumu	92
Çizelge 4.10. Kızartma yağına uygulanan analiz sonuçlarının korelasyonu	93
Çizelge.4.11. Kızartma yağına uygulanan analiz sonuçlarının çoklu regresyonu	94
Çizelge 4.12. Kızartılmış ürünlere uygulanan analiz sonuçlarının korelasyonu.....	95
Çizelge.4.13. Kızartılmış ürünlere uygulanan analiz sonuçlarının çoklu regresyonu.....	97

1. GİRİŞ

Derin yağda kızartma herkes tarafından bilinen ve özellikle gıda sanayiinde sıklıkla kullanılan bir pişirme tekniğidir. Günümüzde, hazır gıda ve ön pişirmesi yapılmış gıdaların tüketimlerdeki yükselişe bağlı olarak derin yağda kızartma işlemlerinde tüm dünyada dramatik bir artış görülmektedir. Derin yağda kızartma yöntemi, herhangi bir gıda maddesinin kızgın yağa daldırılarak pişirilmesi olarak tanımlanabilir (Alım 1978). Bu teknikte yiyecekler üzerlerini örtecek kadar bol ve kızgın yağın içinde pişmektedirler. Kızartma, yüksek sıcaklıktaki yağa gıdanın daldırılması ile gerçekleşmekte ve eş zamanlı olarak gıda, yağ ve hava ile ısı ve kütle alışverişinde bulunmaktadır. Bu işlemde ısı ve kütle iletimi birlikte gerçekleşmektedir. Isı yağdan gıdaya transfer olurken, su gıdadan buharlaşmakta ve yağda gıda tarafından absorblanmaktadır. Bu yöntemle, yağın yüksek ısı iletimi sayesinde gıdalarda istenilen tat, koku, renk ve cıtır görünüm sağlanmaktadır.

Derin yağda kızartma, kızartılan gıdanın ve kızartma yağının yapısı, zaman, sıcaklık, aralıklı veya sürekli ısıtma, taze yağ tamamlayıcı ve filtre kullanımı gibi birçok faktörden eşzamanlı olarak etkilenen karmaşık bir fizikokimyasal süreçtir. Bu nedenle, bu karmaşık substratlar ve kimyasal koşullar ile birçok ürün meydana gelmektedir. Derin yağda kızartma işlemi sırasında hidroliz, oksidasyon, izomerizasyon ve polimerleşme gibi kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar ile üründe arasında renk, koku, tekstür ve lezzette arzu edilen değişiklikler meydana gelirken, akrilamid, trans yağ asitleri, PAH ve furan gibi istenmeyen bileşiklerde oluşabilmektedir (Choe ve Min 2007; Zhang ve ark. 2012).

Proses kirleticileri, işlenmemiş gıdalarda ve hammaddelerde bulunmayan ve/veya düşük miktarlarda bulunan, gıdaların pişirilmeleri veya üretilmeleri sırasında oluşan, sağlık üzerindeki potansiyel zararlı etkileri ve ürün kalitesi üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle istenilmeyen bileşiklerdir. Analitik teknikler ve cihazlardaki gelişmelere bağlı olarak, yaygın olarak tüketilen bir çok gıdada proses kirleticilerinin varlığının tespit edilmeye başlanması nedeniyle, gıda endüstrisi için gittikçe daha önemli bir konu haline gelmektedir (Curtis ve ark. 2014). Özellikle ısıtma işlemleri sırasında oluşan proses kirleticileri ciddi toksikolojik etkileri ve yarattıkları sağlık riskleri nedeniyle büyük önem

taşımaktadır (Mogol ve Gokmen, 2016). Kızartma işlemi sırasında, kızartma yağları ve gıda maddesinden kaynaklanan sağlığa zararlı olabilecek akrilamid, polisiklik aromatik hidrokarbon (PAHs), 3-monokloropropan1,2diol (MCPD) ve furan benzeri yapılar olduğu bildirilmektedir (Nerin ve ark. 2016).

Literatürde, farklı ürünlerin derin yağda kızartılması işlemi sırasında oluşan proses kirleticilerin belirlenmesine yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bununla birlikte çalışmalar sadece bu kirleticilerin bireysel olarak belirlenmesine yöneliktir. Ayrıca bu kirleticiler ile yağların bozulma parametreleri arasındaki ilişkiye dair bir çalışmaya rastlanılamamıştır. Bu nedenle çalışmada öncelikle, derin yağda kızartma işlemi sırasında hem kızartmalık yağlarda hemde kızartılmış üründe 4 proses kirleticisinin (akrilamid, polisiklik aromatik hidrokarbon (PAHs), 3-monokloropropan 1,2 diol (MCPD) ve furan) belirlenmesi amaçlanmıştır, ayrıca birbirleri ile olan etkileşimlerinin de saptanması hedeflenmiştir. Bunlara ilaveten, kızartma süresinin ve yağın bozulma parametrelerinin (serbest yağ asitliği, peroksit değeri, polar madde içeriği vb.) bu kirleticiler üzerindeki etkileri de zamana bağlı olarak incelenmiştir. Ayrıca, kızartmalık olarak kullanılan yağda ve bu yağda kızartılan üründe yağ asitleri kompozisyonundaki değişikliklerin belirlenmesi ve özellikle trans yağ asidi oluşumları ile hem yağ bozulma parametrelerin hem de proses kirleticileri arasındaki ilişkilerde araştırılmıştır.

Bu çalışma ile, dünyada giderek yaygınlaşan derin yağda kızartma ile hazırlanan ürünlerin, gıda güvenliği açısından detaylı olarak değerlendirilmesine katkı sağlanması hedeflenmiştir. Ayrıca elde edilecek veriler toplum beslenmesine önemli katkılar sağlayacaktır. Dolayısı ile gıda kaynaklı sağlık problemlerinin önlenmesinde yol gösterici olacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Derin Yağda Kızartma

Derin yağda kızartma, dünya çapında hem ev içi hem de ev dışında kullanılan pişirme tekniklerinden biri olup özellikle gıda sanayiinde sıklıkla kullanılmaktadır (Hao ve ark. 2016). Derin yağda kızartma, gıdanın sıcaklığı tipik olarak 150 °C ile 200 °C arasında olan sıcak yağa tamamen daldırıldığı bir işlemdir. Bu teknikte, kızartma işlemi hem kısa sürede gerçekleşmekte hemde uniform, istenilen yapı, renk ve aromada kabul edilebilir son ürünler elde edilmektedir (Safari ve ark. 2018).

Kızartma işlemi süresince, ısı ve kütle transferi beraber gerçekleşmektedir. Isı, önce konveksiyon ile yağdan ürün yüzeyine, daha sonra yüzeyden konveksiyon ile ürün merkezine aktarılmaktadır. Nem, gıdanın merkezinden yüzeye difüze olmakta ve daha sonra buradan buharlaşmaktadır. Bu sırada kızartma yağda ürün tarafından emilmektedir (Şahin ve ark. 1999; Seruga ve Bud zaki, 2005; Alvis ve ark. 2009). Derin yağda kızartma işlemi dört aşamaya ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi, numunenin yağa daldırılmasından yüzey sıcaklığı suyun kaynama noktasına ulaşana kadar süren ilk ısıtma işlemidir. Bu aşamada, ısı transferi esas olarak serbest konveksiyon ile gerçekleşmektedir. İkinci aşama, yüzey kaynaması olarak adlandırılmakta ve su buharı kabarcıkları görünmektedir. Bu aşama, çevredeki yağda türbülansa neden olmakta ve harici ısı transferini serbestten zorlamalı konveksiyona değiştirmektedir. Üçüncü aşamada, ürün içindeki sıcaklık kaynama noktasına kadar yükselerek, kabuk oluşmakta, kalınlaşmakta, nem kaybı ve kabarcıklenme oranı düşmekte, ayrıca nişasta jelatinizasyonu ve protein denatürasyonu gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir. Son aşama ise artık kabarcıklenme veya buhar çıkışının gözlemlenmediği sürecin geri kalanını içermektedir (Alvis ve ark 2009; Safari ve ark. 2018).

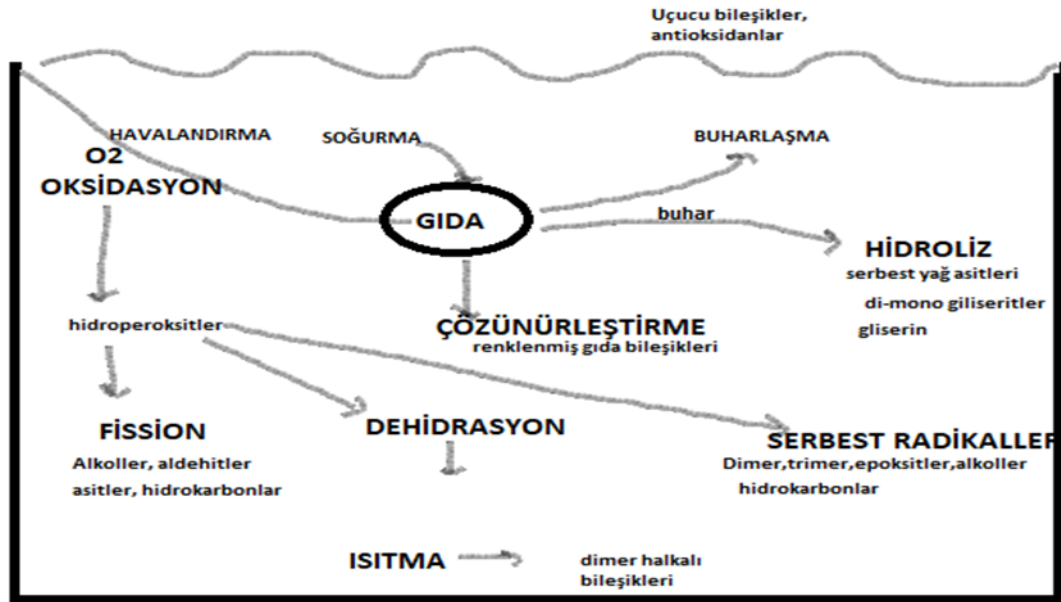
Derin yağda kızartma işlemi, kızartma yağının bileşimi dahil olmak üzere, yağın taşınması ve depolanması, kızartılacak gıdanın yapısı ve kızartma yağı ile etkileşimi ve kızartma ekipmanı ve işlem özellikleri gibi çeşitli faktörlerin etkileşime girdiği karmaşık bir süreçtir. Tüm bu faktörler ve bunların etkileşimleri, kızartma yağının bozulmasını ve kızartılmış ürünlerin kalitesini belirlemektedir (Bou ve ark. 2012; Gertz 2014). Kızartma sırasında farklı mekanizmalarla çok sayıda bozunma ürünü olduğundan, kızartma yağı bozulmasını izlemek için çeşitli parametreler kullanılmakta, serbest yağ asitliği, peroksit sayısı ve polar madde içeriklerinin belirlenmesi bu amaçla sıklıkla tercih edilmektedir. (Bou ve ark. 2012).

Derin yağda kızartma işleminde, kullanılan kızartma yağlarının kalitesi ve stabilitesi çok önemlidir (Hao ve ark. 2016). Kızartma için kullanılan yağlar, hidrojene olmayan katı ve sıvı yağlar veya özel olarak hazırlanmış hidrojene ürünler olabilir. Sıvı kızartma yağları olarak genellikle palm oleini, mısır yağı, ayçiçek yağı, soya fasulyesi yağı, aspir yağı, pamuk tohumu yağı, yer fıstığı yağı, kolza tohumu ve kanola yağı gibi rafine edilmiş, ağartılmış ve kokusu giderilmiş yağlar kullanılırken, katı yağlar olarak palm stearini, hindistancevizi yağı, palm çekirdeği yağı gibi farklı erime noktalarına sahip çeşitli yağlar kullanılabilir (Boskou 2011).

2.2. Derin Yağ Kızartma İşlemi Sırasında Oluşan Reaksiyonlar

Derin yağda kızartma işlemi sırasında gıdalarda istenilen veya istenilmeyen lezzet bileşikleri oluşmaktadır. Bu işlem sırasında yağda hidroliz, oksidasyon ve polimerleşme gibi kimyasal reaksiyonlar oluşmakta (Turan ve Yalcuk 2013) ayrıca gıda kalitesinde ve lezzet bileşiklerinde de değişiklikler meydana gelmektedir. Derin yağ kızartma işlemi ile gıdalarda bulunan tokoferol, esansiyel amino asitler ve yağ asitleri bozulmaktadır. Derin yağda kızartma işleminde kullanılan yağın kızartma sıcaklığı, kızartma sayısı, doymamış yağ asitleri içeriği, serbest yağ asitleri miktarı ve metal içeriği, yağın oksidatif stabilitesini ve lezzet özelliklerini etkilemektedir (Mancini ve ark. 1986; Choe ve Min, 2007). Derin yağ kızartma işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.1’de görülmektedir.

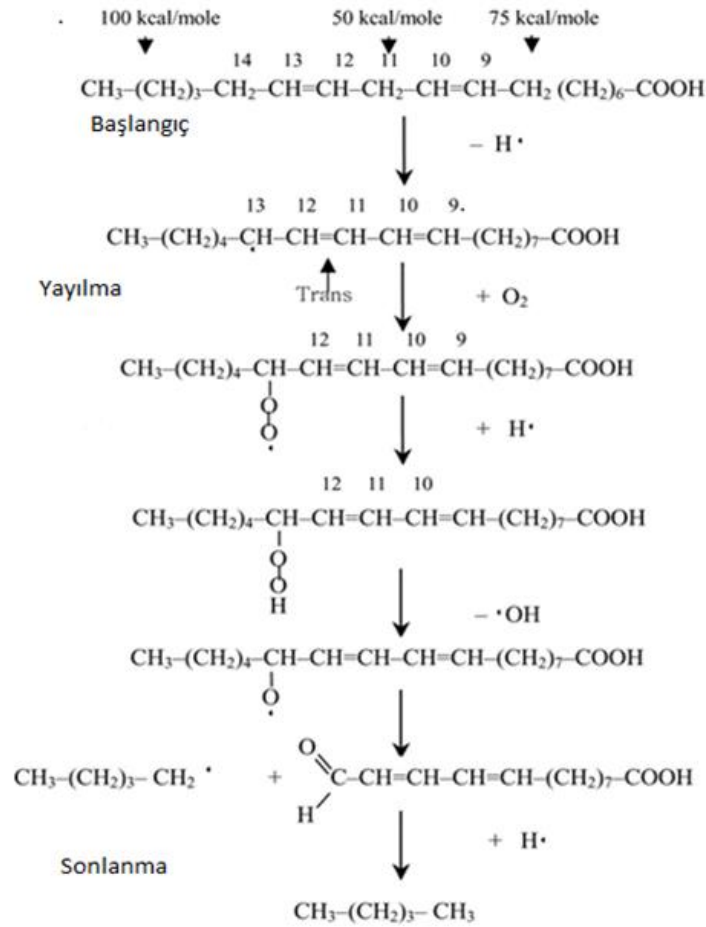
Derin yağda kızartma sırasında yağ, viskozitenin ve özgül ısının artması, yüzey geriliminde değişme, renkte değişme ve köpük oluşturma eğiliminin artması gibi bazı fiziksel değişimlere uğramaktadır. Bununla birlikte, derin yağ kızartma işlemi sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar yağın hidrolizi, oksidasyonu ve polimerleşmesi olmak üzere 3 şekilde gerçekleşmektedir.



Şekil 2.1. Derin yağda kızartma işleminde oluşan reaksiyonlar (Stevenson ve ark. 1984)

1) Yağın hidrolizi: Su, buhar ve oksijen, kızartma yağları ve işlem gören gıda arasında reaksiyona sebep olmaktadır. Su zayıf bir nükleofil olup triaçil gliseroldeki ester bağı parçalayarak di, mono açilgliserol, gliserol ve serbest yağ asitlerini oluşturmaktadır. Kızartma yağlarında maksimum serbest yağ asitliği içeriğinin %0,05-%0,08 olması önerilmektedir (Stevenson ve ark. 1984).

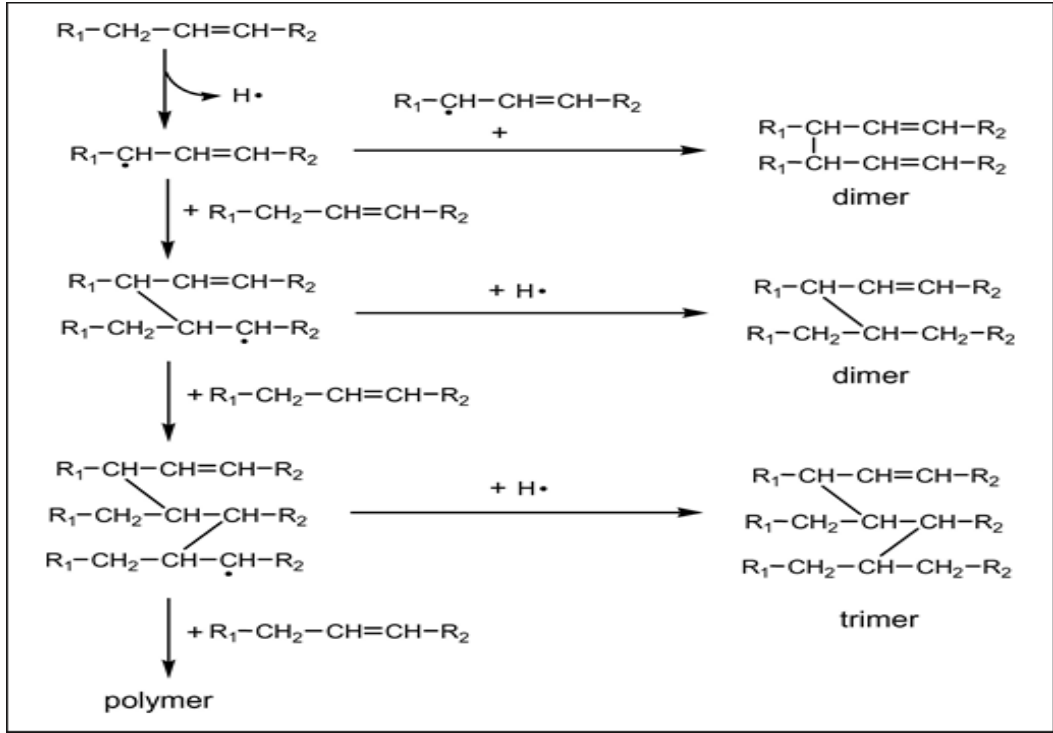
2) Yağın Oksidasyonu: Kızartma işleminde yağdaki oksijen ve ısı ile termal oksidasyon oluşmaktadır. Termal oksidasyonun oluşum mekanizması Şekil 2.2’de görülmektedir (Choe ve Min 2007).



Şekil 2.2. Derin yağda kızartmada oluşan termal oksidasyon (Choe ve Min 2007)

3) Yağın Polimerleşmesi: Kızartma yağlarında ve kızartılmış gıdalarda flavor oluşumu açısından uçucu bileşikler son derece önemli olmakla birlikte konsantrasyonları oldukça düşüktür. Kızartma yağlarındaki ana bileşenler, uçucu olmayan polar maddeler, triaçil gliserol dimerler ve polimerden oluşmaktadır.

Dimer ve polimerler, molekül ağırlığı 692 ile 1600 dalton arasında değişen -C-C-, -C-O-C- ve -C-O-O-C- bağlarına sahip büyük moleküller olup, yağdaki yağ asitlerinin türü ve reaksiyon prosesine bağlı olarak düz zincirli veya halkalı yapıda olabilmektedirler. Dimerizasyon ve polimerizasyon derin yağda kızartma işlemindeki radikal reaksiyonlardır. Oleik asidin sıcaklığa maruz kalması sırasında gerçekleşen düz zincirli polimerlerin oluşumu Şekil 2.3’de görülmektedir.



Şekil 2.3. Derin yağ kızartma işleminde oleik asitten düz zincirli polimer oluşumu (Choe ve Min 2007)

Yüksek sıcaklıkta gıdadan buharlaşan suyun, yağ yüzeyinde oluşturduğu koruyucu tabaka nedeniyle oksijen temini zorlaştığından, oluşan ana reaksiyon oksidasyondan polimerleşmeye doğru gerçekleşmektedir. Kızartma koşullarına göre farklı derecede ve farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşebilen tüm bu reaksiyonlar sonunda kızartma yağında yüzlerce farklı yapıda, polar yapıllı bozunma ürünleri oluşmaktadır. Örneğin gıdanın içerdiği suyun neden olduğu yağ hidrolizi sonunda mono ve digliseridler ile serbest yağ asitleri oluşurken, havanın ve gıdanın içerdiği oksijen, doymamış yağ asitlerini hidroperoksitlere dönüştürmektedir. Daha sonrasında ara ürünler bozunarak çeşitli ikincil oksidasyon ürünleri ile bunların polimerizasyon ürünlerinin oluşmasına yol açmaktadır.

Kızartma yağında gerçekleşen, hidroliz, oksidasyon ve polimerizasyon reaksiyonları sonucunda uçucu veya uçucu olmayan bileşikler oluşmaktadır. Kızartma sırasında oluşan polar yapıdaki bozunma ürünlerinin bir kısmı küçük moloküllü aldehitler, ketonlar, epoksitler, hidrokarbonlar ve uçucu siklik yapıdaki bileşiklerdir. Uçucu olmayan

bozunma ürünleri ise başlıca orta molekülü aldehytler, okso-hidroksi, epoksi- ve trigliseritler ve asitlerin oluşturduğu dimer ve polimerlerdir. Kızartma sıcaklığı ve süresi, kızartma yağının yapısı ve içerdiği antioksidanlar ve kullanılan fritöz tipi gibi bir çok faktör, kızartma sırasında yağın hidrolizini, oksidasyonunu ve polimerizasyonunu etkilemektedir.

Oluşan bir çok uçucu bileşik buharlaşarak yağdan ayrılmakla birlikte, yağda kalanlar daha fazla kimyasal reaksiyona girmekte veya kızartılmış gıdaların içine nüfuz etmektedirler. Daha sonra bu uçucu bileşikler nedeniyle, hem kızartma yağının, hem de kızartılmış gıdaların fiziksel ve kimyasal özelliklerini değişmektedir. Uçucu olmayan bileşikler, depolama sırasında kızartılmış yiyeceklerin lezzet stabilitesini, kalitesini ve dokusunu etkilemektedir. Derin yağda kızartma, yağın doymamış yağ asitlerini azaltmakta, köpürmeyi, rengi, viskoziteyi, yoğunluğu, özgül ısıyı ve serbest yağ asitleri, polar maddeler ve polimerik bileşiklerin içeriğini artırmaktadır (Choe ve Min 2007).

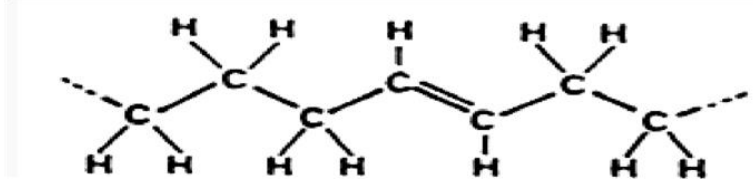
2.3. Proses Kirleticileri

Gıdalar, istenen son ürün özelliklerine bağlı olarak, geniş sıcaklık aralıklarında ısıl işlemlere maruz kalmaktadırlar. Uygulanan ısıl işlemler sırasında oluşan, toksikolojik olarak risk grubunda olan ve kontaminant olarak sınıflandırılan bileşikler ısıl işlem kontaminantları olarak adlandırılmaktadır (Stadler ve Lineback 2009). İnsan sağlığı üzerine olumsuz etkileri olan bu maddeler, gıdalara uygulanan ısıl işlemin etkisiyle gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşmaktadır. Derin yağda kızartma sırasında, kızartma yağları ve kızartılan gıdadan kaynaklanan sağlığa zararlı olabilecek trans yağ asidi, akrilamid, polisiklik aromatik hidrokarbon (PAHs), 3-monokloropropan1,2diol (MCPD) ve furan benzeri yapılar oluştuğu bilinmektedir (Ataç Mogol ve Gökmen 2016; Nerin ve ark 2016; Mesias ve ark 2020).

2.3.1. Trans Yağ

Doğada doğal olarak bulunan yağlar da, çift bağlar genellikle cis konfigürasyonunda bulunmaktadır. Trans yağ asitleri, trans konfigürasyonda en az bir çift bağa sahip, çift bağ

açısı cis izomerlere göre daha küçük ve açıl zinciri daha doğrusal, erime noktası ve termodinamik stabilitesi daha yüksek olan farklı fiziksel özelliklere sahip tekli ve çoklu doymamış yağ asitleridir (Taşan ve Dağlıoğlu 2005; Bhardwaj ve ark. 2011). Şekil 2.4'te trans yağ asidinin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.4.Trans yağ asidi

Trans yağ asitleri doğal ve endüstriyel uygulamalarda olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır. Doğal olarak ruminant hayvanlarda ve ürünlerinde (et ve süt ürünlerinde; %3-8; 18:1 Δ 11t vasetik asit ve konjuge linoleik asit) bulunmakla birlikte trans yağ asitlerinin ana kaynağını endüstriyel uygulamalar oluşturmaktadır. Endüstriyel uygulamalardan hidrojenasyon (%10-50; ana isomer (%80-95) 18:1t (elaidik asit, 18:1 Δ 9t), diğerleri 18:2, 18:3 ve 16:1 trans izomerler) ve termal işlemler (sıvı yağların rafinasyonu ve kızartma işlemleri; %1-3; 18:2 and 18:3 trans izomerleri) sırasında trans yağ asidi oluşumları görülmektedir (Bhardwaj ve ark. 2011). Ayrıca, düşük aktivasyon enerjisinden dolayı trans yağ asitleri yüksek sıcaklıklarda oldukça kolay oluşmaktadır. Bu nedenle, margarinler, şorteningler ve fırıncılık ürünleri nispeten daha fazla trans yağ asidi içermektedir (Mensink ve Katan 1990; Bensadoun 2003).

Trans yağ asitlerinin kalp- damar hastalıkları riski, kanser ve diyabet gibi sağlık problemlerini arttırdığı bilinmektedir (Wang ve ark. 2020). Bu nedenle, tüketici sağlığını yakından ilgilendiren trans yağ asitlerinin çeşitli ürünlerde içeriklerinin belirlenmesi bir zorunluluktur. FAO-WHO (1993), tüketimde trans izomer miktarlarının düşürülmesi için gıda ve yağ endüstrilerinde üretilen ürünlerde trans izomer oluşumunu engelleyici veya düşürücü uygulamaların yapılmasına yönelik tavsiyelerde bulunmaktadır. FDA (2004), 1 Ocak 2006'dan itibaren tüm gıda maddeleri etiketlerinde trans yağ asidi içeriğine ait bilgilerin bulundurulmasıyla ilgili kriterleri açıklamıştır. Trans yağ asitlerinin gıdalarda

özellikle unlu mamullerde belirlenmesine yönelik literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Martin ve ark. (2005) Brezilya'da 5 farklı marka tarafından üretilmiş kremalı bisküvilerin trans yağ asidi içeriğini GC-FID kullanarak belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda bisküvilerin toplam trans yağ asiti miktarlarının %12,2-31,2 arasında bulunduğunu saptamışlardır. Mono- trans 18:1 isomeri, major trans yağ asiti olarak belirlenmiş ve toplam trans yağ asitlerinin % 83,2 oluşturduğu belirlenmiştir. Buna karşın di-trans 18:2 izomerleri %0,10-0,15 gibi çok düşük seviyelerde belirlenmiştir.

Priego-Capote ve ark. (2007) GC-MS kullanarak 14 farklı unlu mamul çeşidinin trans yağ asitleri içeriğini mikrodalga destekli Soxhlet ekstraktörü ve standart Folch metodu kullanarak araştırmışlardır.

Omar ve Salimon (2013) trimetilsilil diazometan (TMS-DM) ile türevlendirilen trans yağ asitlerinin tanımlanması ve belirlenmesi amacıyla gaz kromatografik bir yöntem geliştirmişlerdir. Ayrıca Malezya'da ticari olarak satılan unlu mamullerde (bisküvi, kraker, kek ve ekmek) yöntemin uygulanabilirliğini göstermişlerdir. Genel olarak, kullanılan yöntemin farklı yağ asitleri ve TFA türlerinin belirlenmesinde hassas ve doğru bir şekilde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Ansorena ve ark. (2013) İspanya'da 3 farklı markanın gıda gruplarında trans yağ asidi içeriklerini araştırmışlardır. Tüm gıda örnekleri dikkate alındığında TFA içeriği 0,17 - 0,22 g/100 g ürün arasında değişmiştir (ortalama 0,19 g/100 g ürün).

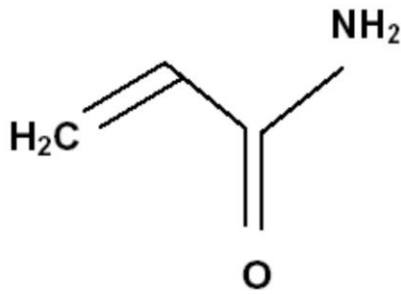
Trattner ve ark. (2015) İsveç pazarında satılan tatlı unlu mamullerin yağ asidi bileşimini ve trans yağ asidi içeriklerini GC kullanılarak incelemişlerdir. Ortalama TFA içeriği 1995-1997'de ortalama %14,3, 2001 yılında %5,9 ve 2007 yılında %0,7 olarak saptamışlardır. Yıllara bağlı olarak ürünlerin, doymuş (16:0) ve çoklu doymamış (18:2 n-6) yağ asidi içerikleri artarken TFA içerikleri belirgin bir biçimde azalmıştır.

Santos ve ark. (2015) Portekizde çeşitli bisküvi ve kurabiyelerin trans yağ asidi içeriklerini araştırmışlardır. Genel olarak, kurabiye ve bisküvilerdeki TFA miktarlarını 100g başına 0,1g'dan daha düşük ve ekstrakte edilen yağda ortalama %0,6 bulunmuştur.

Saadeh ve ark. (2015), 2006 yılında Lübnan'da 10 bisküvi (sade, tam öğün, krema dolgulu ve çikolata kaplı), 7 kek (sade, çikolata ve krema dolgulu), 4 gofret (sade, çikolata dolgulu, kaplanmış ve çikolata dolgulu) ve 3 kruvasan (sade ve çikolata dolgulu) olmak üzere 24 çeşit unlu ürünü trans yağ asitleri dahil olmak üzere yağ asidi bileşimlerini analiz etmişlerdir. Trans yağ asidi analizinde unlu ürünler yağları çıkarıldıktan sonra türevlendirilme işlemine tabi tutulmuş ve AgNO₃-ince tabaka kromatografisi ve C18 trans izomerlerinin FAME fraksiyonlarına ayırdıktan sonra GC ile belirlenmiştir. Unlu mamüllerin TFA içerikleri 0,7 ile 25,8 g/100 g yağ olarak belirlenirken, analiz edilen 24 numuneden 20'sinin % 2'den fazla TFA içerdiği ifade edilmiştir.

2.3.2. Akrilamid

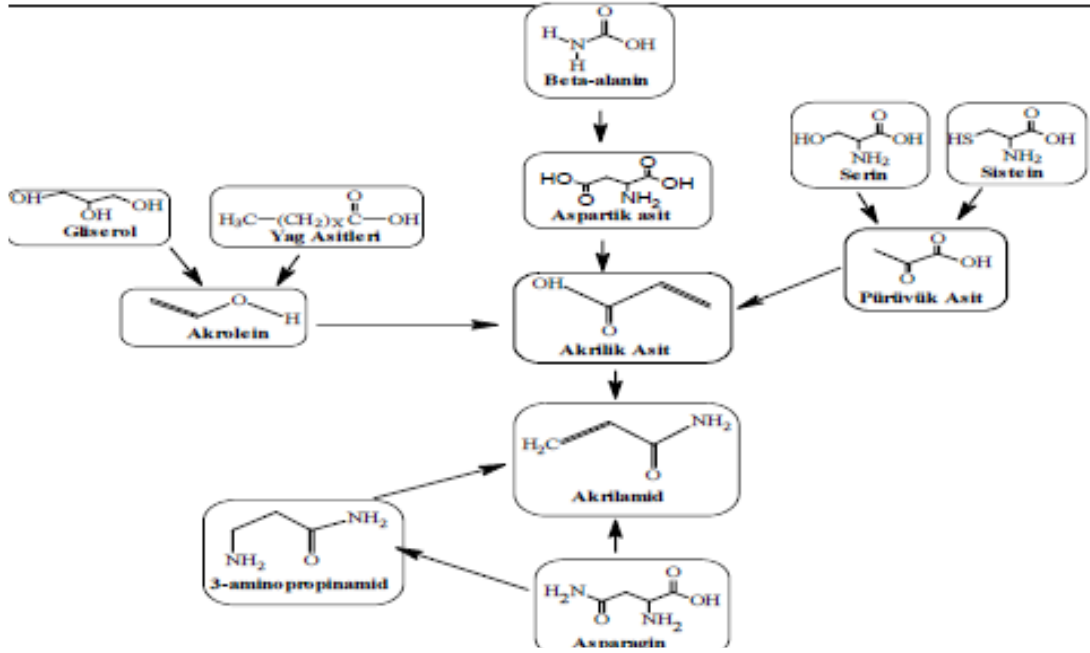
Akrilamid (C₃H₅NO, 2-propenamid), yapısında vinil bulunduran, poliakrilamidin suda çözünür monomerlerindendir. Kokusuz, beyaz katı kristaller halinde, suda çözünürlüğü yüksek (204 g/100mL, 25°C'de) ve molekül ağırlığı 71,08 g/mol'dür. Monomerik yapıdaki akrilamidin hayvanlarda sinir sistemine zarar verdiği ve memeli hayvanlarda kanserojen ve mutajen etki gösterdiği belirtilmektedir (Jackson ve Al-Taher 2010; Nizamlıoğlu ve Nas 2019). Akrilamid, karbonhidratça zengin gıdaların, kızartma, fırınlama ve kavurma gibi yüksek sıcaklıklarda (>120°C) pişirilmesi sonucunda oluşmaktadır. Şekil 2.6'da Akrilamidin kimyasal yapısı verilmiştir (Ötleş ve Ötleş 2004).



Şekil 2.5. Akrilamidin kimyasal yapısı

Isıl işlem gören gıdalarda akrilamid birden fazla mekanizma sonucunda oluşmaktadır. Şekil 2.6'da akrilamidin gıdalarda oluşum yolları görülmektedir. Gıdalarda akrilamidin, lipid, karbonhidrat veya serbest aminoasitlerin degradasyonu sonucu oluşan akrolein veya

akrilik asit yoluyla, organik asitlerden (malik, laktik ve sitrik asit vb.) su veya karboksil grubunu kaybedilmesiyle veya amino asitlerden doğrudan oluşum mekanizmasıyla ortaya çıkabileceği bildirilmektedir. En yaygın görüş ise, gıdalarda akrilamidin asparajin ile indirgen şekerlerin reaksiyonu sonucu oluştuğudur.

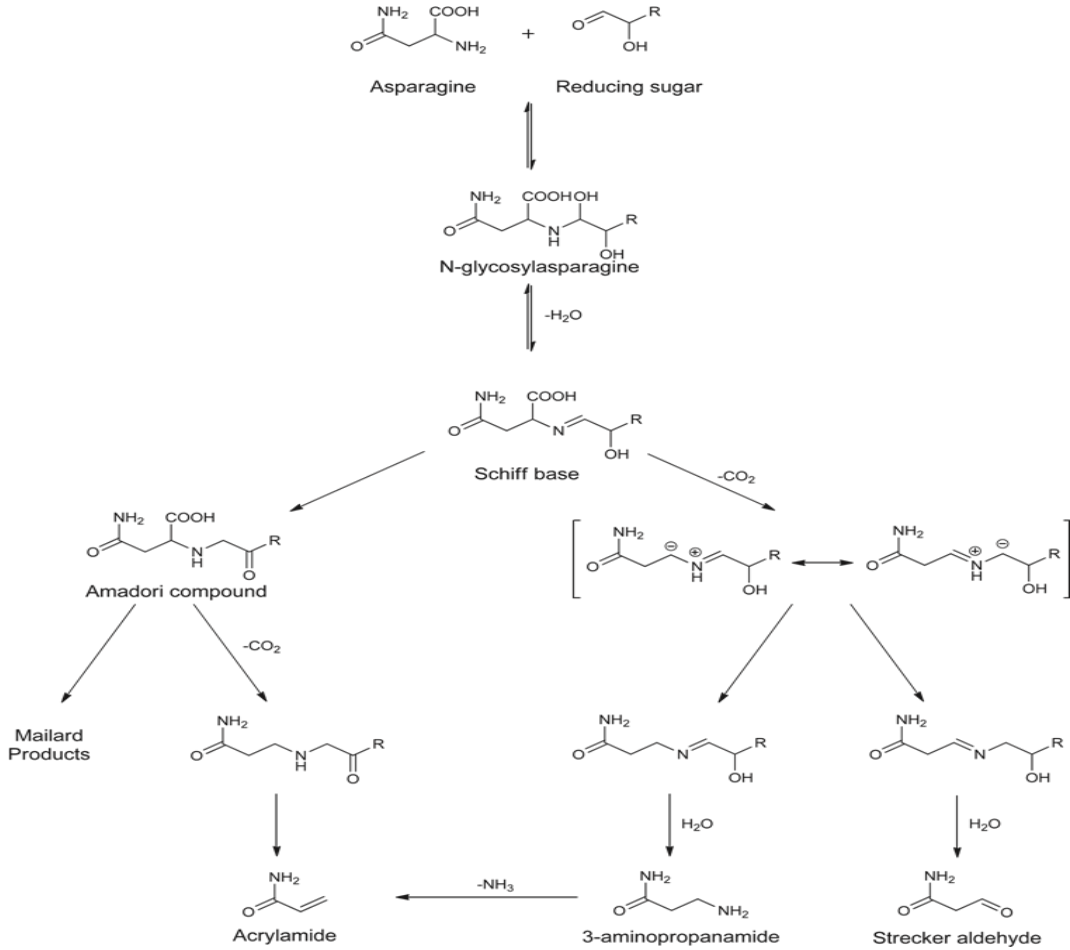


Şekil 2.6. Akrilamidin gıdalarda oluşum yolları

Akrilamid gıdalarda Maillard reaksiyonu sırasında, bir yan ürün olarak oluşmakta ve lezzet, renk ve aroma oluşumu gibi kalite özelliklerini etkilemektedir. Amino asitlerden asparajin tek başına termal olarak başlatılan dekarboksilasyon ve deaminasyon ile akrilamidi oluştururken, indirgen şekerler varlığında asparajinden akrilamid oluşumu önemli ölçüde artmaktadır (Vinci ve ark. 2012). Şekil 2.7’de akrilamid oluşum mekanizması görülmektedir.

Akrilamid miktarları, 120°C’nin üzeri sıcaklık uygulanarak üretilen ve hazırlanan çeşitli gıdalarda, iz miktarlardan 4000 µg/kg düzeylerine kadar geniş bir skalada değişim göstermektedir. Akrilamidin en yüksek düzeyi karbonhidratça zengin gıdalarda (100-4000 µg/kg), en düşük düzeyi ise proteince zengin gıdalarda (<100 µg/kg) belirlenmiştir. Akrilamidin ülkemizde ve Avrupa Birliği mevzuatında yer alan yasal bir limiti

bulunmamakla birlikte gıdalardaki akrilamid seviyeleri kontrol edilmekte ve gelecekte akrilamid için maksimum limitlerin belirlenmesi ön görülmektedir (EFSA 2012).



Şekil 2.7. Maillard reaksiyonu sonucu akrilamid oluşumu (Vinci ve ark. 2012)

Çizelge 2.1’de bazı gıdalarda belirlenen akrilamid içerikleri görülmektedir.

Çizelge 2.1. Bazı gıdaların akrilamid düzeyleri (EFSA 2012)

Gıdanın adı	Örnek sayısı	Ortalama (µg/kg)	Maksimum (µg/kg)
Patates çipsi	293	551	4180
Bisküvi	79	174	1215
Zencefilli ekmek	458	387	3615
Yumuşak ekmek	176	75	1778
Çıtır ekmek	198	232	2430
Pastalar ve kekler	63	140	910

Literatürde, gıdalarda ısıl işlemler sonucu oluşan akrilamidin belirlenmesine yönelik çok sayıda farklı metod kullanıldığı bildirilmiştir. Bu metodlar içinde yüksek duyarlılık, seçicilik, stabilite ve tekrarlanabilirlik gösteren standart LC/MS/MS ve GC/MS metodları önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte, kolay uygulanabilir, taşınabilir ve maliyet açısından uygun nitelikte olan ELISA, elektrokimyasal biyosensörler, bilgisayarda görüntüleme ve floresan biyosensör uygulamaları hızlı tarama metodları da kullanılmaktadır. Ancak hızlı tarama metodlarının mutlaka doğrulama proseslerine ihtiyaç duyduğu bilinmektedir (Hu ve ark. 2015)

Zhang ve ark. (2006) patates cipsi, tavuk kanadı gibi kızartılmış gıdaların akrilamid içeriklerini GC-ECD kullanarak analiz etmişlerdir. Hekzan ile yağ ekstraksiyonu yapılarak yağı ayrılan örnekler NaCl, KBrO₃ ve KBr kullanılarak türevlendirilmiş ve etil asetat ile sıvı- sıvı ekstraksiyon tekniği uygulanmıştır. Sonuçların doğrulanması amacıyla GC-MS cihazı kullanılmıştır. Sonuç olarak, herhangi bir temizleme basamağı kullanılmadan yapılan akrilamid GC-ECD metodunun diğer MS/MS bazlı metodlara oranla daha duyarlı olduğu belirlenmiştir.

Gökmen ve ark. (2007)'de yaptığı çalışmada hamur formülünün ve pişirme koşullarının akrilamid ve hidroksimetilfurfural (HMF) oluşumlarına etkileri inceleyen bir kurabiye modeli sisteminde, hamur formülündeki şeker konsantrasyonunun artırılması, 205°C'de 11 dakika pişirme sonrasında akrilamid oluşumunu artırmıştır. Şekerin akrilamid oluşumu üzerindeki etkisi, beklenildiği gibi glukoz için sakarozdan daha belirgin olduğunu rapor etmişlerdir. Sakkaroz içeren hamur formülüne sitrik asit eklenmesi, akrilamid oluşumunun duyarlılığını artırırken, glikoz içeren hamur formülündeki akrilamid oluşumunu azaltmıştır. Hamur formülünün pH'ının düşürülmesi, pişirme sırasında kurabiyelerde yüzey kararma eğilimini ve hidroksimetilfurfural oluşumunu artırmıştır. Kabul edilebilir doku ve renge sahip, ancak 150 ng/g'dan daha az akrilamid içeren bir kurabiye için pişirme sıcaklığının düşürülmesi ve tarifte şekerlerin azaltılmasıyla üretilebileceği ifade edilmiştir.

Morales ve Lorenzo (2008) geleneksel İspanyol Çuroz hamurunu, ayçiçek yağı içeren derin yağda farklı sıcaklıklarda (180, 190 ve 200°C) ve 2, 3, 5 ve 7 dk kızartma

sürelerinde kızartmışlardır. LC-ESI-MS tekniğiyle numuneye 100 µl 13C3-etikeli akrilamid (10µg/l) eklenerek analizlenmiştir. Akrilamid kalibrasyon aralığı 2-100µg/L aralığında olup (LOQ) kantitatif tayin sınırı 18 µg/kg bulunmuştur. Akrilamid miktarları, kontrol örneklerinde <LOQ - 90 µg/kg arasında değişirken ticari örneklerde ortalama 46 µg/kg olarak bulunmuştur.

Alpözen (2012) İzmir gevreğini 3 farklı süre de (280°C, 285°C ve 290°C) pişirilerek akrilamid düzeyleri belirlemiştir. Örneklerinin ortalama akrilamid düzeyi 68,63 µg/kg olarak bulunmuştur. İzmir gevreklerinin pişirme sıcaklığı ve süresinin artması ile akrilamid oluşumunun arttığı gözlenmiştir.

Wang ve ark. (2013) pişirilmiş ve derin yağda kızartılmış geleneksel Çin gıdalarında, HPLC-DAD kullanarak akrilamid seviyelerini belirlemişlerdir. Temizleme amaçlı katı faz ekstraksiyon kartuşları kullanmışlar ve örneklerde zenginleştirme işlemleri uygulamışlardır. Gerçek örneklerde akrilamid geri kazanımlarını %89,0–103 seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. Örneklerin akrilamid içerikleri 86,3–151 mg/kg olarak belirlenmiş ve kahverengi renkli gıdalar ile akrilamid arasında pozitif bir korelasyon bulunmadığı ifade edilmiştir. Ayrıca, kabartma tozu kullanılarak hazırlanmış, tatlı ürünlerde %31 ve baharatlı ürünlerde %38'lik oranında akrilamid seviyesinde azalma görüldüğü bildirilmiştir.

Ataç Mogol (2014) bisküvilerdeki akrilamid oluşum düzeylerinin belirlenmesi için farklı sıcaklık ve zaman koşullarında üretim gerçekleştirmiştir. Beklendiği gibi zaman ve sıcaklık artıkça akrilamid seviyelerinde yükselme olmuştur. Akrilamid miktarının 200°C'de 8 dakika pişirilen bisküvilerde 39 ng/g iken 15 dakika pişirildiğinde 211 ng/g'a yükseldiği rapor etmiştir. Benzer şekilde 180°C'de 13 dk pişirilen bisküvi içeriği 21 ng/g ve 190°C ve 200°C'de sırasıyla 83 ng/g ve 191 ng/g'a yükseldiği tespit edilmiştir.

Yıldız (2014) çalışmasında Diyarbakır'da satışa sunulan ve akrilamid oluşma potansiyeli yüksek olan çok sayıda ürünü (bisküvi, bebe bisküvisi, çubuk kraker, hazır kek, kadayıf, türk kahvesi, patates cipsi, simit, ekmek, kavrulmuş badem, kavrulmuş fındık, kavrulmuş yer fıstığı, sarı leblebi, sade leblebi, kabak çekirdeği ve kaju) analiz etmiştir. Kadayıfın

akrilamid içerikleri 130,63-315,664 µg/kg aralığında değişmekle birlikte, şerbetli olarak analiz edilenlerin daha yüksek akrilamid içeriğine sahip olduğu bildirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, EFSA (2011) önerileri doğrultusunda değerlendirildiğinde; 6 adet ekmeğin 150 µg/kg değerini geçtiği, buna karşın diğer ürünlerin, bisküvi, kraker, çörek vb. ürünler için önerilen 500 µg/kg değerinin altında kaldığı görülmektedir.

3 farklı kızartmalık patates türünde, farklı sıcaklıklarda (150°C, 170°C ve 190°C’de) kızartılan örneklerde GC- FID kullanılarak akrilamid analizleri yapılmıştır. Akrilamid oluşumu indirgen şeker (glikoz, fruktoz) ve asparagin içeriğine bağlı olarak değerlendirildiğinde bu bileşenlerin artışına paralel olarak akrilamid içeriği yüksek bulunmuştur. Patates çeşitinin bileşimi ve kızartma sıcaklığının akrilamid oluşumu üzerine önemli parametreler olduğunu ifade etmişlerdir. Patates çeşitlerindeki sakkaroz ile akrilamid arasında korelasyon olduğu, bunun sebebinde sakkarozun enzimatik, ısı ve asit-kataliz reaksiyon aracılığıyla hidrolize uğrayarak akrilamid oluşumuna katkı sağladığı rapor edilmiştir (Yang ve ark. 2016).

Sansano ve ark. (2017) patates kızartması, instant kahve, kahve, kraker, tatlı bisküvi, kahvaltılık tahıllar, soğan halkaları ve patates cipsi örneklerini yapay bir sindirim sisteminden geçirildikten sonra akrilamid miktarlarını belirlemiştir. Akrilamid içeriğinin bisküvi ve kraker örneklerinde yüksek olduğunu ifade etmişlerdir.

Eslamizad ve ark. (2019) İran’da 56 adet Sangak ekmeği ve 30 adet endüstriyel ekmekte LC-MS-MS kullanarak akrilamid seviyelerini belirlemiştir. Örneklerin %90’dan fazlasında akrilamid bulunmuştur. İran’da Sangak ekmeğinin tüketimine dayanan ortalama günlük akrilamid alımı, 145 ng/kg vücut ağırlığı/gün olarak hesaplanmıştır.

Mesias ve ark. (2019) yeni formülasyonlarla üretilen atıştırmalıklarla geleneksel olarak üretilen atıştırmalıkların akrilamid miktarları analizlenmiştir. Yeni formülasyonda üretilen atıştırmalıklardan özellikle patates bazlı cips (1252-1393 µg/kg) ile sebze cipslerinin (havuç cipsi: 958 µg/kg; pancar cipsi: 908 µg/kg) yüksek akrilamid içeriğine sahip olduğu rapor edilmiştir. Geleneksel atıştırmalıklarda ise akrilamid içeriği 44-671

$\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak belirlenmiştir. Patates ürünlerinde akrilamid miktarının $750 \mu\text{g}/\text{kg}$ olan sınır değerini aştığını bildirmişlerdir.

Guo ve ark (2020) yer fıstıklarında, farklı pişirme yöntemleri [kaynatma (100°C de 25 dk), kavurma (fırında 160°C de 15 dk) ve kızartma (175°C de 2 dk)] kullanıldıktan sonra oluşan akrilamid içerikleri LC-MS/MS ile araştırmışlardır. Sonuçta akrilamid miktarlarını, ham yer fıstığında $23,75 \text{ ng}/100 \text{ mg}$, kaynatma işlemi sonrasında $25,34 \text{ ng}/100 \text{ mg}$, kavurma işlemi sonrasında $35,56 \text{ ng}/100 \text{ mg}$ ve derin yağda kızartma işlemlerinden sonra $39,20 \text{ ng}/100 \text{ mg}$ olarak saptamışlardır. Kavurma ve derin yağ kızartma işlemleri akrilamid miktarları önemli ölçüde arttırmıştır.

Mesias ve ark. (2020) İspanya'da okul kantinleri ve restoranlardan alınan 113 kaplamalı gıdanın akrilamid miktarlarını analizlemişlerdir. Örneklerin akrilamid miktarları ürün gruplarına bağlı olarak ortalama $24\text{-}130 \mu\text{g}/\text{kg}$ arasında değişirken en yüksek akrilamid miktarı soğan halkalarında ($314 \mu\text{g}/\text{kg}$) saptanmıştır. Akrilamid miktarlarını, tavuk nuggetlarında $40 \mu\text{g}/\text{kg}$, kroketlerde $36 \mu\text{g}/\text{kg}$, kalamar halkalarında $36 \mu\text{g}/\text{kg}$, peynirlerde $32 \mu\text{g}/\text{kg}$, balık çubuklarında $25 \mu\text{g}/\text{kg}$ ve balık filetolarında $24 \mu\text{g}/\text{kg}$ olarak bildirmişlerdir.

Žilić ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada, 8 farklı un genotipini (ekmeklik buğday, makarnalık buğday, yumuşak buğday, sert buğday, tritikale, çavdar, kabuksuz arpa ve kabuksuz yulaf) ve dört mısır genotipini (beyaz, sarı ve kırmızı ve mavi renkli) bisküvi hazırlamak için kullanmışlardır. Bisküviler, 180°C 'de 7, 10 ve 13 dk süreyle pişirilmiştir. 180°C ' de 13 dk pişirme sonrası akrilamid miktarı, rafine ekmeklik buğday bazlı bisküvilerde $72,3 \mu\text{g}/\text{kg}$, yulaf bazlı bisküvilerde $861,7 \mu\text{g}/\text{kg}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, bisküvilerdeki akrilamid miktarının undaki serbest asparajin miktarı ile yüksek düzeyde ilişkili olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, yüksek serbest asparajin içeriğine sahip kabuksuz yulaf, makarnalık buğday ve çavdar ununun akrilamid içeriği sırasıyla $859,8$, $603,2$ ve $530,3 \text{ mg}/\text{kg}$ olarak bulunmuştur. En düşük akrilamid içeriğinin, asparajin içeriği en düşük düzeyde olan rafine ekmeklik buğday unu ve kepekli kırmızı mısır unundan hazırlanan bisküvilerde bulunduğu rapor edilmiştir. 7, 10 ve 13 dakika pişirildikten sonra akrilamid içeriği pişirme süresi arttıkça yükselmiştir.

Chen ve ark. (2020) pirinç ve buğday bazlı tereyağlı kurabiyeleri 130 °C 20 dk, 55 dk ve 90 dk süre ile pişirildikten sonra akrilamid miktarlarını araştırmışlardır. Sonuçta akrilamid miktarları, beyaz pirinç unu kullanılarak üretilen kurabiyelerde 0-204 µg/kg, kahverengi pirinç unlu kurabiyelerde 0-450 µg/kg, beyaz buğday unlu kurabiyelerde 155-661 µg/kg ve tam buğday unlu kurabiyelerde 306-982 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Akrilamid miktarının pişirme süresi arttıkça artma eğiliminde olduğu rapor edilmiştir.

Andačić ve ark. (2020) farklı ekmek türlerindeki akrilamid seviyelerini LC-MS /MS tekniği kullanarak belirlemişlerdir. AB Komisyonu 2017/2158 yönetmeliği düzenlemesinden önce <LOQ- 237 µg/kg'a değişirken, sonrasında <LOQ- 42 µg/kg olarak belirlenmiştir.

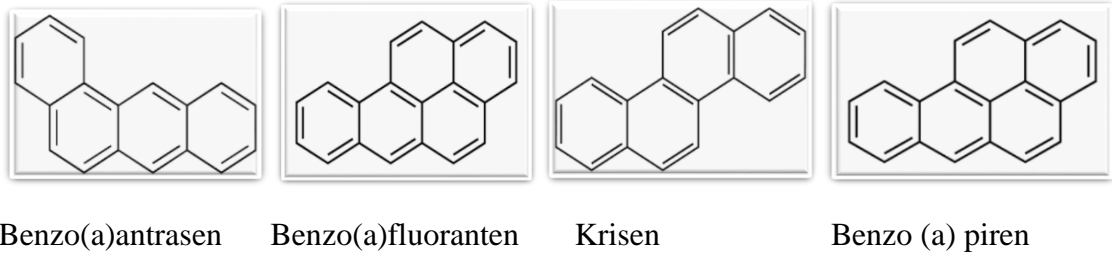
2.3.3. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHs)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), organik maddenin tamamlanmamış yanması veya piroliziyle üretilen geniş bir organik bileşik sınıfıdır ve kalıcı, biyolojik-birikimli, kanserojen ve mutajenik, lipofilik organik kirleticilerdir. PAH'lar yapısında bulunan benzen halkalarına göre sınıflandırılmaktadır. Yapısında dörtten az benzen halkası bulunduran PAH'lar hafif PAH, dört ve daha fazla benzen halkası bulunduranlar ise ağır PAH olarak tanımlanmaktadır. Pek çok PAH'ın toksik, mutajenik ve/veya karsinojenik özellikleri bulunmaktadır. PAH'lar lipitlerde oldukça iyi çözüldükleri için memelilerin gastrointestinal bölgelerinden kolaylıkla emilmektedirler (Aydın ve Şahan 2018).

Yüksek sıcaklıkta organik bileşikler kısmen parçalanarak stabil olmayan daha küçük parçalara ayrılmaktadır. Bu küçük parçalar çoğunlukla radikaller olup nispeten daha stabil PAH'ları vermek üzere yeniden birleşmektedirler. Bu bileşikler, orman yangınları ve volkanik patlamalar gibi doğal birtakım süreçlerle meydana gelebildiği gibi egsoz gazları, endüstriyel üretim, kömürden elde edilen ürünler, petrol distilatları, atık ürünlerin yakılması gibi insan faktörlü aktivitelerden dolayı da oluşabilmektedir. Lipofilik özellikteki bu maddeler, gıdalar için kontaminasyon kaynağı olabilmekte ve özellikle de lipid yapısındaki matrislere kolaylıkla geçebilmektedir (Bansal ve Kim 2015).

Diyet yoluyla PAH'ların vücuda alınmasında bitkisel yağlar ile katı yağlar başlıca PAH kaynaklarıdır. Lipofilik özellik gösterdikleri için PAH'larla kontamine olan yenilebilir yağlar, direkt olarak tüketilerek ya da ingredient olarak diğer ürünlerin bileşiminde (tahıl ürünleri gibi) yer alarak önemli bir PAH kaynağı olmaktadır. Bitkisel yağlar, doğal olarak PAH içermemektedir. Ancak, egzoz gazları ve yanma kaynaklı atmosferik partiküller gibi çevresel kaynaklar aracılığı ile bitkisel yağ hammaddeleri PAH'larla kontamine olabilmektedir (Hao ve ark. 2016).

Avrupa Birliği (2005) yağların doğrudan tüketilmesinde ya da gıdalarda ingredient olarak kullanılması durumunda, bulunması gereken maksimum benzo(a)piren seviyesini 2µg/kg olarak belirlemiştir. Aynı zamanda örnekleme yöntemleri ve gıda maddelerindeki benzo(a)piren seviyesinin resmi kontrolü için gerekli analiz yöntemleri de Komisyon Yönergesinde yer almıştır. Ayrıca, bazı gıdalardaki 15 PAH bileşiğinin seviyesinin daha fazla araştırılması konusu komisyon önerisi olarak sunulmuştur. Ancak 2008 yılında Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) benzo(a)pirenin tek başına PAH'larda gösterge olarak yeterli olamayacağına kanaat getirerek benzo(a)pirenle birlikte toplam 4 ağır PAH bileşiğinin gıdalarda karsinogenik PAH'larda en uygun gösterge olabileceğini önermiştir. Bu gösterge bileşikler benz(a)piren, benzo(a)antrasen, benzo(b)fluoranten ve krisendir. Bu PAH'ların kimyasal yapıları Şekil 2.8'de verilmiştir. Çizelge 2.2'de bazı gıda gruplarına ait PAH düzeyleri görülmektedir.



Şekil 2.8. Bazı PAH'ların kimyasal yapıları

Çizelge 2.2. Bazı gıda gruplarında bulunan toplam PAH 4 ve Benzo(a)piren düzeyleri (EFSA, 2008)

Gıdanın adı	Örnek sayısı	BaP Min-Max (µg/kg)	∑PAH 4 Min-Max (µg/kg)
Tahıllar	25	0,20-0,40	1,17-1,66
işlenmemiş	16	0,30-0,47	1,54-2,03
Katı Sıvı Yağlar	1140	0,97-1,00	7,04-7,35
Kakao Yağı hariç diğer yağlar	899	0,65-0,69	4,27-4,65
Prina	113	2,38-2,39	23,50-23,54
Kahve Tozu	28	2,33-2,46	11,76-12,24

İspanya, İtalya, Portekiz ve Yunanistan gibi bazı ülkelerde 8 tane ağır PAH'ın [benzo(a)antrasen, benzo(e)piren, benzo(b)flouranten, benzo(k)flouranten, benzo(a)piren, dibenz(a,h)antrasen, benzo(ghi)perilen, indeno(1,2,3-cd)piren] toplamının maksimum 5 µg/kg olması, her bir PAH bileşiğinin ise maksimum sınır değerinin 2 µg/kg olması gerektiği belirtilmiştir. Bazı organizasyonlar ise kendi düzenlemelerini oluşturmuştur. Örneğin Alman Yağ Bilimi Topluluğu (GSFS) yenilebilir yağlardaki toplam PAH miktarının 25 µg/kg'ı geçmemesi ve ağır PAH'ların 5 µg/kg 'ın altında olması gerektiğini belirlemiştir. Son olarak 19 Ağustos 2011 yılında yürürlüğe giren Avrupa Birliği Düzenlemesi ile (Düzenleme no. 835/2011) göre yağların doğrudan tüketilmesinde ya da gıdalarda ingredient olarak kullanılması durumunda, bulunması gereken maksimum benzo(a)piren seviyesi 2 µg/kg; 4 tane yüksek molekül ağırlıklı PAH bileşiğinin (benzo(a)antrasen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, krisen) toplamının maksimum miktarının ise 10 µg/kg olması gerektiği bildirilmiştir (Commission of the European Communities, 2011a).

Ülkemizde de bu Avrupa Birliği Düzenlemesi ile uyumlu olarak 29 Aralık 2011 tarihinde yürürlüğe giren Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Tebliği'nde (TGK, 2011-28157) katı ve sıvı yağlarda (kakao yağları ve Hindistan cevizi yağı hariç) bulunması gereken benzo(a)piren miktarı 2 µg/kg'ı, benzo(a)piren, benzo(a)antrasen, benzo(b)flouranten ve krisen toplamı 10µg/kg'ı aşmamalıdır ifadesi yer almaktadır (Anonim, 2011).

Literatürde, gıdaların PAH içeriklerin belirlenmesine yönelik olarak çok sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Ciecierska ve Obiedzinski (2013) çeşitli fırıncılık ürünlerindeki PAH içeriklerini HPLC-FLD/DAD kullanarak analizlemiş ve GC-MS tekniği ile de doğrulamasını yapmışlardır. Tahıl, un ve kepekte 19 PAH toplam içeriğinin 1,07 -365 µg/kg arasında değiştiği, buna karşın ekmekte pişirme sıcaklığına bağlı olarak 1,59 - 13,6 µg/kg arasında belirlendiği rapor edilmiştir.

Rose ve ark. (2015) kızartma, ızgara, barbekü, ve kavurma gibi pişirme tekniklerin etkilerini belirlemek için PAH oluşumu üzerine yaptıkları çalışmada barbekü tekniğinde çoğu gıdalarda benzo[a]piren oluşturduğunu, sığır burgerleri odun talaşı kullanılmadan kömür ile mangalda pişirildiğinde yüksek PAH içeriğine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Yenilebilir yağlarda PAH'ların kanserojenik aktiviteleri olduğunu kanıtlayan birçok çalışmalar yapılmıştır (Purcaro ve ark. 2007; Rojo ve ark. 2011; Hossain ve Salehuddin 2012). Çin'de yapılan bir çalışmada, farklı yağ çeşitleri (kolza yağı, soya fasulyesi yağı, yerfıstığı yağı ve zeytinyağı) ile tavuk nugget ve patates örneklerinde derin yağda kızartma işlemi süresinin (15-30-45 dk), PAH içeriği (16 PAH çeşidi) ve bileşen varyasyonları üzerindeki etkilerini belirlenmiştir. PAH'lar, kızartma öncesinde tüm yağlarda en düşük seviyede saptanmıştır. Kızartma sonrasında PAH içeriği soya fasulyesi yağında en düşük iken yerfıstığı yağında en yüksek seviyede bulunmuştur. Derin yağda kızartma işleminde kızartma süresi artışına paralel olarak PAH türleri ve konsantrasyonlarının arttığı ifade edilmiştir. Benzo (a) piren, benzo (a) antrasen, benzo (a) floranten ve krisen'den oluşan 4 PAH'ın toplamı bakımından incelendiğinde ise 45 dk'lık derin yağda kızartma sonucunda özellikle yerfıstığı yağı ve zeytin yağı örneklerinde yüksek bulunmuş fakat bu değerlerin kabul edilebilir limitlerin arasında olduğu ifade edilmiştir. Patates ve tavuk nugget örneklerindeki PAH seviyeleri, kızartma yağı çeşidi, süresi ve PAH çeşidine bağlı olarak değişiklikler göstermiştir (Hao ve ark. 2016).

Li ve ark. (2016) Çin'de tüketilen geleneksel gıdalardan biri olan Youtiao'nun PAH içeriğini belirlemişlerdir. Youtiao numunelerinin AB komisyonlarının tohum bazlı gıdalar için belirlenen limit değerlerinin üzerinde bulunmuştur. Örneklerin BaP konsantrasyonları tüketim miktarları açısından, çocuk, genç, yetişkin ve ileri yaşlılar için

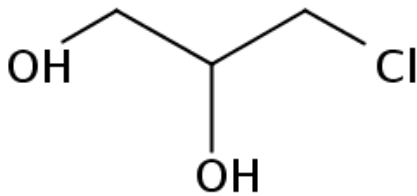
ayrı ayrı hesaplanmış ve Youtio'nun PAH içeriği bakımından kanser oluşumunun risk süresi tahminlerinde artış olduğu ifade edilmiştir.

Lee ve ark (2018) Kore'de yaptıkları çalışmada 10 farklı gıda grubunda tahıllar, fındık, meyve, et, balık ve kabuklu deniz ürünleri, içecek, baharat, sebze ve yumurtanın PAH içerikleri analizlenmiştir. Örneklerde 8 adet PAH [benzo[a]antrasen (BaA), Krisen (CHR), benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[k]fluoranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), indeno [1,2,3-c,d]piren (IcdP), dibenzo [a,h]antrasen (DahA), benzo[g,h,i]perilen (BghiP)] toplamı 0,08 -11,97 µg/kg arasında değişiklik göstermiştir.

Singh ve Agarwal (2018) Hindistan'da günlük diyetin önemli bir bölümünü temsil eden ekmek, bisküvi, çay, kahve, yağlar, çikolata, üzüm, biber ve balıkların, farklı pişirme teknikleri ile uygulandıktan sonraki PAH19 konsantrasyonlarını 0,18 ile 61967 µg/kg arasında tespit etmişlerdir.

2.3.4. 3-Monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD)

3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD), 3-karbon iskeletinden oluşan, yapısında bir veya iki atomun klor atomu ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelen ve kloropropanoller sınıfına dahil olan kimyasal bir bileşiktir. Gıda endüstrisinde 3-MCPD, asit ile hidroliz edilmiş bitkisel proteinlerin yan ürünü olarak oluşmaktadır. 3-MCPD ve glisidol, serbest veya esterleşmiş formlarda bulunabilen özellikle yağ içeren gıdalarda önemli bir ısıtma işlem kaynaklı proses kontaminantıdır (Yıldırım ve Yorulmaz 2017; Turan ve ark. 2018; Emektar ve ark. 2020). Şekil 2.9'da 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) kimyasal yapısı görülmektedir.



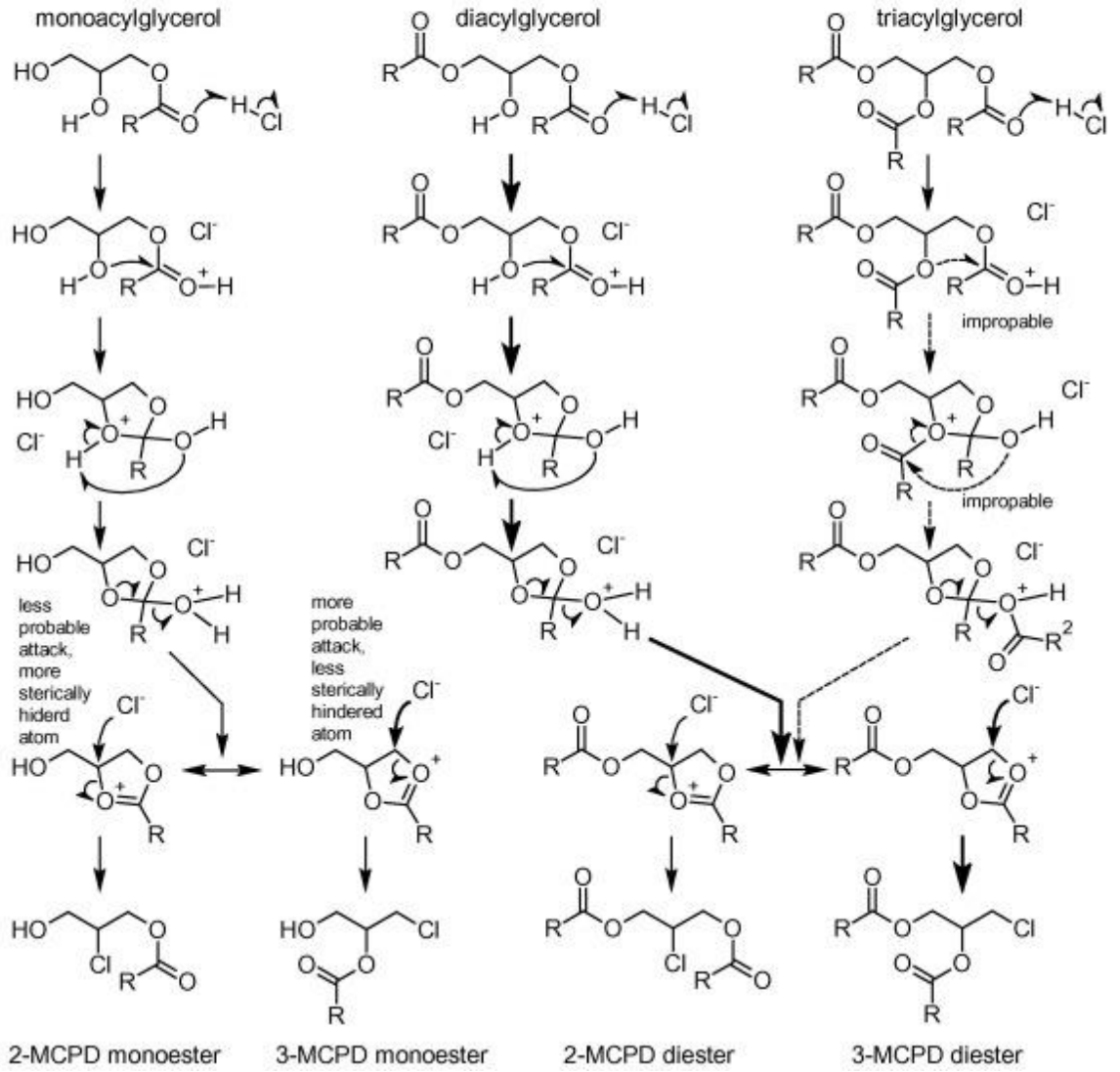
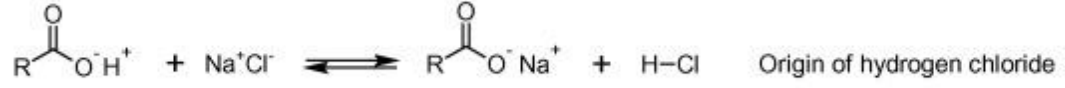
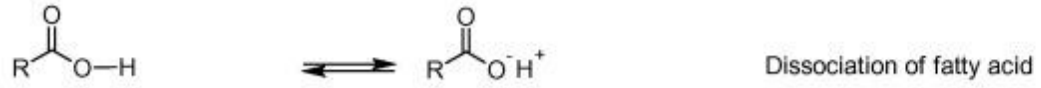
Şekil 2.9. 3-monokloropropan-1,2-diol (MCPD) kimyasal yapısı

3-MCPD, Avrupa Komisyonunun Gıda Bilimsel Komitesi tarafından genotoksik ve karsinojen olarak tanımlanmakta ve proses tabanlı bir bulaşan olarak gıda maddelerinde minimum düzeylere indirilmesi önerilmektedir. Avrupa Komisyonu tarafından günlük alınması gereken kabul edilebilir maksimum miktarı ise vücut ağırlığı başına 2 µg/kg olarak belirlenmiştir (EFSA 2016 ; FSA 2006). İşlenmiş gıdalarda bulunan lipid ve klorür gibi bileşenlerin reaksiyonu sonucunda 3-MCPD'nin oluştuğu rapor edilmiştir. Bu reaksiyonlar, yüksek yağ ve tuz içeriğine sahip gıdaların, yüksek ısı işlem koşullarında işlenmesi sırasında gerçekleşmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, 3-MCPD oluşumunda ana etkenin, Cl⁻ iyonu, gliserol, gliserol esterleri, monogliserit, digliserit ve trigliseritlerin varlığının yanı sıra proses koşullarının (sıcaklık ve süre) etkili olduğunu vurgulamaktadır. 3-MCPD esterleri, asitle hidrolize edilmiş bitkisel proteinler, soya sosu, rafine bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar, tütsülenmiş gıdalar (et, balık), patates ürünleri, snack gıda olarak bilinen atıştırmalık cipsler ve çerezler, bebek mamaları, malt, kahvaltılık mısır gevreği, işlenmiş meyve ve sebzeler, çorbalar, bisküvi ve fırıncılık ürünleri, süt ve süt ürünleri, alkollü içecekler gibi işlem görmüş gıdalarda tespit edilmiştir (Ergönül ve Göldeli 2013).

3-MCPD, gıda içerisinde serbest formda veya yağ asitleri ile esterleşmiş olmak üzere iki farklı formda bulunabilmektedir. 3-MCPD'nin oluşum mekanizması Şekil 2.10'da görülmektedir.

Gıdalardaki 3-MCPD'nin analizinde doğrudan ve dolaylı analiz metodları kullanılmaktadır. Doğrudan analiz metodunda, ilk olarak yağ bileşenlerinin özellikle açilgliserollerin ayrımı için öncelikle ince tabaka kromatografisi kullanılarak yapılmakta, daha sonra GC-MS kullanılarak kantitatif olarak analiz edilmektedir (Crews ve ark., 2013). Bir başka çalışmada ince tabaka kromatografisi ve silika kolon kromatografisi bir arada kullanılarak örnek saflaştırılmış ve GS-MS ile analiz edilmiştir. Dolaylı metotlar ise, MCPD yağ asidi esterinin tek bir bileşiğe, 2- ve 3-MCPD'ye, dönüşümüne dayanmaktadır. Metot örneğe serbest veya ester halinde radyoaktif olarak işaretlenmiş olan 3-MCPD standart ilavesi, asidik veya bazik ortamda transesterifikasyon, reaksiyon ürünlerinin nötürlenmesi ve tuz ilavesiyle uzaklaştırılma, açığa çıkan serbest 2- ve 3-MCPD'lerin türevlendirilmesi ve GC-MS ile analizi aşamalarından oluşmaktadır (Turan ve ark. 2018).

The presumed way of origin hydrogen chloride



Şekil 2.10. 3-MCPD oluşum mekanizması (Smidrkal ve ark. 2016)

Gıdalardaki MCPD'nin büyük bir kısmının yağ asitleriyle esterleşmiş olduğu, çok az bir kısmının ise serbest halde olduğu bildirilmektedir. Literatürde gıdalardaki MCPD varlığının belirlenmesine yönelik çok sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Çizelge 2.3'de bazı gıda gruplarına ait toplam ve serbest 3-MCPD-Ester düzeyleri görülmektedir.

Çizelge 2.3. Bazı gıda gruplarında belirlenen 3-MCPD miktarları (EFSA, 2016)

3-MCPD-Ester		
Gıdanın adı	Örnek sayısı	Ortalama (µg/kg)
Hayvansal ve bitkisel yağlar	2150	1034
Bitkisel yağlar	1939	1093
Zeytinyağ	9	48
Soya yağı	191	394
Palm yağı	501	2912

3-MCPD toplam		
Gıdanın adı	Örnek sayısı	Ortalama (µg/kg)
Tahıl ve tahıl grupları	229	83
Roll ekmek	55	29
Yağlı kek ürünler	13	138
Kurabiye	36	200

3-MCPD serbest		
Gıdanın adı	Örnek sayısı	Ortalama (µg/kg)
Baharat ve karışımları	660	7,1
Protein ve amino katkıları	16	25
Hidrolize bitkisel protein	16	25

Mayalı hamurun pişirilmesi sırasında klorür iyonları ve gliserolün birbirleriyle reaksiyona girerek 3-MCPD'yi oluşturdukları ve ekmek hamurlarında oluşan 3-MCPD bileşiklerinin %68'inin sorumlusunun gliserol olduğunu bildirilmiştir. Buna ilaveten, üretildikten sonra bir hafta depolanmış hamurların 3-MCPD miktarının, taze hazırlanmış hamura göre 2 kat fazla olduğu bildirilmiştir. Depolama süresinin hem reaksiyona neden olan öncüllerin konsantrasyonunu arttırdığı hem de 3-MCPD'nin potansiyel inhibitörlerini uzaklaştırdığı öne sürülmüştür. Ayrıca hamura mayanın eklenmesi ile 3-MCPD oluşumunun önemli ölçüde arttığı ve mayalanmış hamurun depolanmasının bu etkiyi arttırdığı rapor edilmiştir. Undaki minör bileşenlerden olan fosfolipitlerin 3-MCPD oluşumu sırasında gliserolden daha iyi reaktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Askorbik asit, soya unu ve monoaçilgliserol içeren hamur düzenleyicilerinin, mayasız hamurdaki 3-MCPD oluşumunu desteklediğini bildirmişlerdir. Ekmek üretiminde kullanılan bazı

katkı maddeleri yağ, kabartma maddesi, ekşi hamur, emülgatörler, şeker ve mayadır. Kabartma maddesi ise, şeker, un, soya unu, kalsiyum sülfat, emülgatör (yenilebilir yağ asitlerinin mono ve diaçilgliserolleri, E471, enzimler ve askorbik asit) 3-MCPD oluşumu üzerindeki etkisini, PBA fenil boronik asit ile türevlendirmeden sonra GC-MS/MS ile analiz edilerek belirlenmiştir. 33 adet farklı hamur formülasyonu kullanılmıştır. Tüm bu katkı maddeleri arasında, kabartma ajanlarının ve şeker kullanımının en yüksek etkiye sahip olduğu belirtilmiş ve diğer katkı maddelerinin ise sinerjistik etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir (Hamlet ve ark. 2004; Breitling-Utzmann ve ark. 2005; Baer ve ark. 2010).

Svejkovska ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada; marketlerden alınan yirmi üründe (turşu zeytin, kavrulmuş kahve ve fıstık, açık ve koyu malt, ekmekek, tuzlu kraker, çörek, patates cipsi, patates kızartması, salam, jambon, ızgara tavuk, füme uskumru, salamura ringa, peynir) serbest ve bağlı 3-MCPD miktarları analiz edilmiştir. Buna göre serbest 3-MCPD miktarı 9,6-82,7 µg/kg aralığında, bağlı 3-MCPD miktarı (monoesterleri ve diesterleri) ise 1,1- 36,8 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda işlenmiş bitkisel kökenli gıdalarda yüksek düzeyde bağlı 3-MCPD (0,14-6,10 mg/kg) belirlendiği rapor edilmiştir.

Zelinková ve ark. (2009) palm yağında 158 °C 2dk ve 180 °C de 3 dk kızartılan patateslerin bağlı 3-MCPD içeriklerini analiz etmişlerdir. 3-MCPD içeriklerini kızartılmış patateslerde 100-258 µg/kg, patates cipslerinde ise 229-1008 µg/kg olarak saptamışlardır. Kızartma amacıyla kullanılan palm yağının bağlı 3-MCPD seviyesinin ise 654-1920 µg/kg arasında değiştiğini ifade etmişlerdir. Serbest 3-MCPD'nin tüm örneklerde LOQ (9 µg/kg) altında bulunduğunu rapor etmişlerdir.

Hrciric ve van Duijn (2011) palm ve kolza yağının rafinasyonu sırasında oluşan 3-MCPD esterleri miktarlarını araştırmışlardır. Palm yağında, 3-MCPD esterleri ve GE yağın deodorizasyonu aşamasında oluşurken, kolza yağında oluşmadığı saptanmıştır. Rafinasyon işleminin deodorizasyon basamağında, yağ yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı için ortamda 3-MCPD esterlerin oluştuğunu belirtmişlerdir.

Moravcova ve ark. (2012) ham palm yağı, rafine edilmiş palm yağı, rafine kolza yağı, rafine ayçiçek yağı ve doğal sızma zeytin yağlarının 9 farklı 3-MCPD di esterlerini UHPLC-ESI-orbitrapMS ve DART-orbitrapMS kullanılarak analizlemişlerdir. Ham

palm yağı ile doğal sızma zeytinyağlarında 3- MCPD ester bileşenleri bulunmamıştır. Rafine palm yağlarında UHPLC-ESI-orbitrapMS tekniği ile 744- 8,771 µg/kg toplam bağlı 3-MCPD bulunurken, DART-orbitrapMS cihazı ile 709- 8,429 µg/kg olarak belirlenmiştir.

Yamazaki ve ark. (2013) rafine domuz yağı, soya, kolza, pirinç, aspir, susam, zeytin, üzüm çekirdeği, perilla ve palm yağlarını tert-bütül metil eter ve etil asetat (4:1) karışımı içinde çözmüş, katı faz ekstraksiyon (SPE) (C18 ve silika) kartuşu kullanarak saflaştırmış ve daha sonra 3-MCPD esterlerini LC/MS-MS ile analiz etmişlerdir. LOQ değerleri 3-MCPD esterinin türüne bağlı olarak 0,02 ila 0,08 mg/kg arasında belirlenmiştir. Bu yöntemle göre, çeşitli ticari yenilebilir yağlarda 3-MCPD esterlerinin seviyeleri 0,58 ila 25,35 mg/kg arasında uygulanabilir olarak belirtilmiştir. Mono ve diester seviyeleri sırasıyla, 0,10-0,69 mg/kg ve 0,06-16 mg/kg olarak bulunmuştur. Toplam 3-MCPD mono esteri pirinçte 0,12 mg/kg, zeytinyağında 0,29 mg/kg, üzüm yağında 0,68 mg/kg ve palm yağında 1,46 mg/kg olarak rapor edilmiştir. Toplam 3-MCPD diesterleri ise en yüksek palm yağında (4,96 mg/kg) tespit edilmiştir. Toplam 3-MCPD'nin (mono ve diester) ise en düşük kolza yağında (0,50 mg/kg) iken en yüksek üzüm yağında (25,35 mg/kg) bulunmuştur.

Zhou ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada; kızartma yağı olarak kullanılan palm yağında, 3-MCPD'nin oluşumu; NaCl ilavesi, su içeriği, ısıtma sıcaklığı ve ısıtma süreleri dikkate alınarak incelenmiştir. Buna göre belirlenen dört faktörün hepsi de 3-MCPD'nin oluşumunda önemli rol oynamıştır. 3-MCPD içeriğini, 2 saatlik ısıtma süresi belirgin bir şekilde yükseltmiş, ayrıca su içeriği % 7'den % 10'a yükseltildiğinde 3-MCPD içeriği yaklaşık % 130'luk bir artış göstermiştir.

Karabulut (2015), farklı ham tohum yağlarına ve zeytinyağlarına uygulanan rafinasyon kademelerinin, hammadde farklılıklarının ve deodorizasyon işlem koşullarının 3-MCPD ve glisidol esterleri oluşumu üzerine etkilerini araştırmıştır. Ham tohum yağlarında rafinasyon kademelerinden sadece deodorizasyon işleminin 3-MCPD esterleri ve glisidol esterleri oluşumu üzerine etkisi olduğunu ifade etmiştir.

Jedrkiewicz ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, yenilebilir yağlar, balık yağları ve margarinde 3-MCPD ve 2-MCPD miktarlarını tayin edilmiştir. Soğuk pres yöntemi ile elde edilen yağlarda 3-MCPD ve 2-MCPD esterleri tespit edilemezken, rafine edilmiş

yağlarda belirlenmiştir. En yüksek MCPD esterleri, margarinlerde ve rafine balık yağlarında sırasıyla ortalama olarak 7,3 - 5,5 mg/kg arasında bulunmuştur.

Li ve ark. (2016) tarafından yenilebilir yağlarda GC-MS kullanılarak 3-MPCD ester analizleri yapılmıştır. Tuzun (NaCl), ısıtma sırasında 3-MCPD ester oluşumuna katkı sağladığını bildirmişlerdir. Ortamda Fe^{+3} bulunması, yağın pH, sıcaklık ve süresinin de 3-MPCD ester oluşumunu desteklediği ifade edilmiştir. pH 4'te 220°C de 8 saat sonunda en yüksek 3-MCPD ester değeri elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Wong ve ark. (2017) patates cipslerine farklı oranlarda tuz (%0, 1, 3, 5), farklı sıcaklık (160 °C ve 180 °C) ve rafine edilmiş, ağartma ve koku işleme tabi tutulmuş palm olein yağı ile derin yağda kızartma işlemi uygulamıştır. Günde 100 dk süre ile derin yağda kızartma işlemi 5 gün boyunca uygulanmış ve örneklerin 3 MCPD esteri içerikleri araştırılmıştır. 3 MCPD esterleri ve glisedol esterlerinin oluşumunda etkili faktörleri; kızartma sıcaklığı> kızartma süresi > tuz olarak bildirmişlerdir. 3-MCPD esterleri kızartma süresi artarken azalma eğilimi gösterirken kızartma sıcaklığı ve tuz oranı artarken artma eğiliminde olduğunu rapor etmişlerdir.

Kalkan (2018), kızartma yağlarında kemometrik merkezi kompozit tasarım kullanarak farklı tuz miktarı, sıcaklık ve sürelerde kızartma işlemine tabi tutulacak yağ numuneleri hazırlamış ve 3-MCPD esterlerini analizlenmiştir. Hazırlanan bu yağ numuneleri patates kızartması işlemlerinde kullanılmıştır. Sonuçta, her bir parametrenin (sıcaklık, süre ve tuzluluk miktarı) toplam 3-MCPD miktarına önemli etkilerinin olduğu belirtmiştir. En yüksek 3-MCPD miktarı (0,3 mg/kg) 40 dk. 180 °C sıcaklık ve 300 mg tuz miktarının olduğu şartlarda görülürken, en düşük 3-MCPD miktarının (0,05 mg/kg) ise 26 dk 175°C sıcaklık, 200 mg tuz miktarı olduğu şartlarda belirlenmiştir.

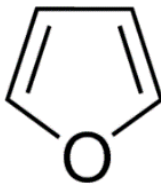
Almanya'da yapılan bir çalışmada, dondurulmuş balık ürünlerinin klorür içeren malzemeler ile kızartılması sonucu, 2-monokloropropan-1,3-diol yağ asit esterleri, 3-monokloropropan-1,2-diol yağ asit esterleri ve glisedol yağ esterlerinin oluştuğu belirtilmektedir. Bu örneklerdeki MCPD-E ve G-E'nin en büyük oluşum nedeni, kızartma öncesi yağdan kaynaklandığı, kızartma öncesi yağın sıcaklığı ve ısıtma süresinin ise en güçlü etkiyi gösterdiği bildirilmiştir. Ön kızartma yağındaki MCPD-E içeriğinin önemli ölçüde düşürülmesinin, katı parçacıklarının filtre edilmesi ile elde edildiği, adsorban

materyallerin kullanılması ile de G-E içeriğinin azaldığını rapor edilmiştir. (Merkle ve ark. 2018).

2.3.5. Furan

Furan, uçucu (kaynama noktası 31,4°C), siklik eter yapısına bağlı olarak aromatik karakterdedir ve reçine, cila, zirai kimyasallar ve farmasötiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Furan ve furan türevlerinin ısıtılmış gıdalarda bulunduğu ve gıdaların duyu özelliklerine katkıda bulunduğu uzun zamandır bilinmektedir. Ancak furan ile ilgili endişeler, 'insanlar için olası bir kanserojen' olarak sınıflandırılmasından (Grup 2B) ve kemirgenlerde kansere neden olduğu bulgusundan sonra artmıştır (Crews ve Castle 2007; Jackson ve Al-Taher 2010).

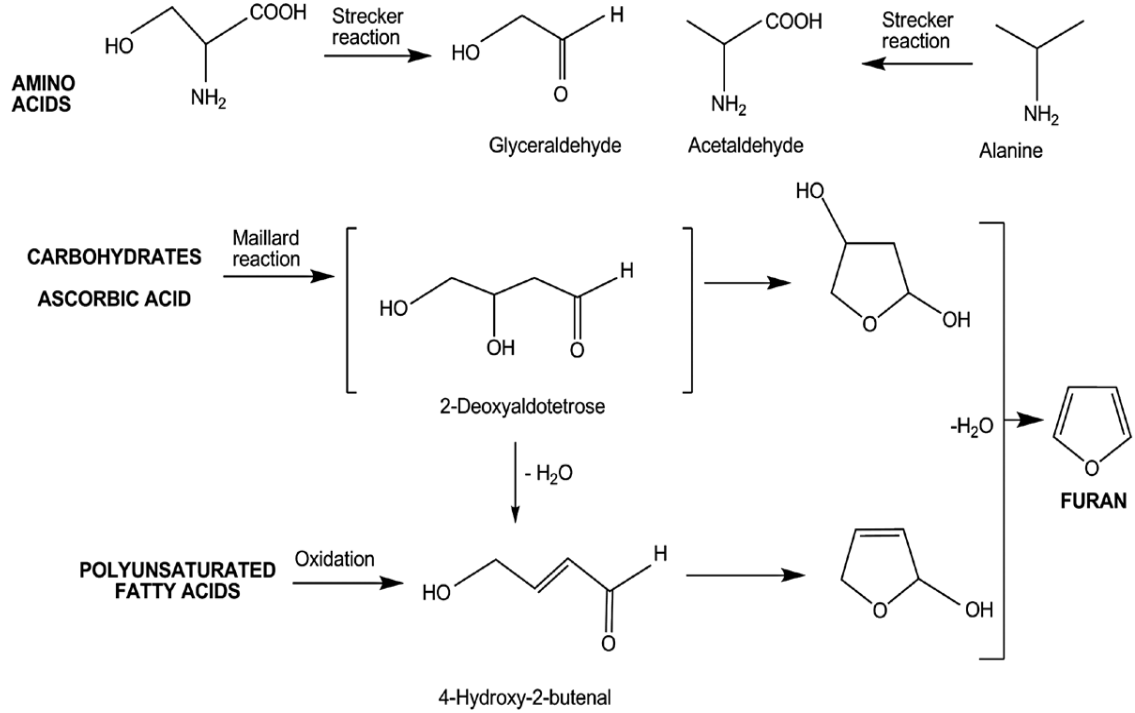
Gıdalardaki furanların, glikoz, laktoz ve fruktoz gibi karbonhidratların termal oksidasyonu sonucu oluştuğu bilinmektedir. Gıdalarda furanların oluşumu için çeşitli karbonhidrat/amino asit karışımları, farklı protein yapıları (alanin, sistein, kazein) ve vitaminlerin (askorbik asit, dehidroaskorbik asit, tiamin) katkı sağladığı bildirilmiştir (FDA 2006). Furanlar aynı zamanda çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu ile de oluşmaktadır (Mariotti ve ark. 2015). Furanın kimyasal yapısı Şekil 2.11'de, ısıtılmış gıdalardaki oluşum mekanizmaları ise Şekil 2.12'de görülmektedir.



Şekil 2.11. Furan kimyasal yapısı

Furan, farklı bileşimlerdeki bir çok gıdada farklı yollarla oluşmaktadır (Şekil 2.12). Isıtılmış işlem sırasında furan oluşturduğu tespit edilen öncülerin; askorbik asit ve türevleri (izokorbik asit, dehidroaskorbik asit), indirgen şeker ve amino asitler içeren Maillard reaksiyonları, doymamış yağ asitleri içeren lipidler, karotenoidler ve organik asitler olduğu bildirilmiştir (Locas ve Yaylayan 2004; Becalski ve Seaman 2005; Fan 2005; Fan

ve ark. 2008). Bu öncüler arasında en yüksek furan oluşturma potansiyeline askorbik asidin sahip olduğu belirlenmiş, bunu gliseraldehit / alanin > eritroz > riboz/serin > sakkaroz/serin > fruktoz/serin > glukoz/sistein izlemiştir (Locas ve Yaylayan 2004).



Şekil 2.12. Isıl işlem görmüş gıdalardaki furan oluşum mekanizması (Jackson ve Al-Taher 2010)

Şekerlerin aşırı sıcaklıklarda pirolizi sonucunda furan ve alkillenmiş türevleri oluşmaktadır. Heksozlar, pentozlar, tetrozlar ve polisakkaritler furan ve türevlerini üretirken, bir trioz olan gliseraldehitin bu olaydaki etkisi daha azdır (Locas ve Yaylayan 2004). Genel olarak, şekerler veya amino asitler tek başına ısıtıldığında, furan oluşumunda etkili değildir, ancak bir arada ısıtıldıklarında, ısıl işlem görmüş gıdalarda furanın önemli öncüleridir. Şekerler arasında özellikle eritrozun, 250°C ve üzerindeki sıcaklıklarda furan oluşumunda çok etkili olduğu bildirilmiştir (Jackson ve Al-Taher 2010).

Termal degradasyona uğrayan serin veya sistein gibi bir çok amino asit tek başına furan oluşumuna katılırken, alanin, treonin ve aspartik asitin furan oluşumuna katılmak için ortamda indirgen şekerlerin yada serin veya sisteinin olması gerekmektedir. Amino

asitlerin varlığında şekerlerin indirgenmesi ile Maillard reaksiyonları oluşmakta ve sonuçta furan oluşturabilen reaktif ara maddeler meydana gelmektedir. Ortamda, treonin, serin veya alanin gibi amino asitlerin varlığı, şekerlerden furan oluşumunu teşvik etmektedir (Jackson ve Al-Taher 2010).

Doymamış yağ asitlerinin ısıtılması sırasında, doymamışlık derecesi arttıkça furan oluşumu artmaktadır (Becalski ve Seaman 2005; Crews ve Castle 2007). Furanın yüksek sıcaklıklarda çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu ile oluşabileceğini ve bu oluşumun tokoferol asetat gibi antioksidanların eklenmesiyle azaldığı belirlenmiştir (Becalski ve Seaman 2005). Genel olarak, furan oluşumunun serbest radikal oksidasyon süreciyle bağlantılı olduğu da rapor edilmiştir (Crews ve Castle 2007; Locas ve Yaylayan 2004).

Isıl işlem görmüş gıdaların furan içerikleri gıdanın bileşimi kadar uygulanan işlemler ve pişirme koşullarından da etkilenmektedir. Isıtılan askorbik asit veya sakkaroz çözeltilerinde pH 8'den 3'e düşürüldükçe daha fazla furan oluştuğu bildirilmiştir (Fan 2005; Fan ve ark. 2008). Teneke veya kavanozlarda ısıl işlem gören gıdalarda, furan seviyeleri daha yüksek olma eğilimindedir. Ayrıca, kavanozlu veya konserve gıdalardaki furanın açma, pişirme (düşük sıcaklıklarda) ve karıştırma işlemleri sırasında kaybolduğunu göstermiştir. Pişirme yöntemlerinden, konserve ve kavanozlanmış yiyecekleri açık bir tencerede ısıtmak, mikrodalgada pişirilen yiyeceklere göre daha fazla furan kaybına neden olduğu belirtilmiştir (Jackson ve Al-Taher 2010).

Çizelge 2.4'de bazı gıdalarda bulunan furan içerikleri ortalama ve maksimum değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı gıdaların furan içerikleri (EFSA 2010)

Gıdanın adı	Örnek sayısı	Ortalama ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Maksimum ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Bebek gıdası	1322	28	224
Bebek maması	11	0.2	10
Tahıl ürünü	181	15	168
Kahve Çekirdeği	15	3611	6407
Kraker	4	12	18,6
Patates cipsi	6	16	39,1

Pérez ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, balıklar kaplanmış ve ayçiçek yağı içeren derin yağda 180 °C'de 4 dk kızartma işlemi uygulanmıştır. Furan ve diğer bileşikler 2-furfural, furfuril alkol ve 2-pentilfuran HS-SPME GC-MS ile belirlenmiş ve 5,59 µg/g furan içerdiği belirlenmiştir.

Mariotti ve ark. (2012) farklı unlardan elde edilen hamura % 0,5 oranında askorbik asit eklemiş ve 200-170 °C de 5-7-9 dk larda kızartma ve fırınlama tekniği kullanılarak pişirilmiştir. Furan analizi, GC-MS Head Space ile gerçekleştirilmiştir. Kuru madde miktarı arttıkça furan miktarları artma eğiliminde olduğu ifade edilmiştir.

Owczarek-Fendor ve ark. (2012) ısıl işlemi sırasında gıdalardaki furan oluşumunu nişasta bazlı bir model kullanarak incelemişlerdir. Furan SPME tekniği ve GC-MS iyon trap kullanılarak gerçekleştirilmiş, çeşitli şekerleri içeren nişasta jellerinde furan miktarının pH 4'e kıyasla pH 6'da önemli ölçüde yüksek olduğu belirlenmiştir. Şeker içermeyen kontrol örneklerinde furan miktarları pH 4'te 1,59 µg/kg iken pH 6'da 4,55 µg/kg olarak saptanmıştır. Furan içerikleri, glukoz içeren örnek pH 4'te 4,54 µg/kg iken pH 6'da 10,36; laktoz içeren örnekte pH 4'te 4,83 µg/kg, pH 6'da 38,57 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Furan içeriği pH 4'te glukoz içeren örneklere protein ve askorbik asit eklenmesi ile 31,11 ve 22,68 µg/kg, laktoz içeren örneklerde ise 31,52 ve 22,99 µg/kg olduğu bildirilmiştir.

Juániz ve ark. (2016) ilk defa kullanılan ve yeniden ısıtılmış zeytinyağı derin yağında, kaplama yapılarak dondurulmuş gıdalar (jambon kroketleri, kalamar halkaları, ton balıklı börek, çuroz, nugget, soğan halkaları vb) kızartılmış ve sebzeler hem farklı şekillerde pişirilmiş hem de derin yağda kızartılmıştır. En yüksek furan içeriği, 12 mg/kg ile ton balıklı börek ve 172 mg/kg ile soğan halkalarında belirlenmiştir. Yeniden ısıtılmış yağ kullanıldığında furan içeriği artış eğilimi göstermiştir. Sebzelerde furan sadece közlenmiş soğanda (3,5 mg/kg) düşük seviyede bulunmuştur. Derin yağda kızartılmış yiyeceklere düşük furan içeriğini, 190° C'ye kıyasla daha düşük sıcaklık <150 °C uygulaması ve uzun süreli pişirme (15 dk - 6 dk) sırasında furan buharlaşması olarak açıklamışlardır. Sebze örneklerinde <115°C ve 10 dk kızartma işlemi sonucu furan içeriği belirlenememiştir.

Leiva-Valenzuela ve ark. (2018), geleneksel kızartılmış ekmek olan Chilean örneklerini, 150, 160, 170, 180, 190°C ve farklı sürelerde (5, 7, 9, 11, 13 ve 30 dk) kızartma işlemine tabi tutmuşlar ve furan içeriğini GC-MS ile analizlenmiştir.

Concurso ve ark. (2018) Headspace-katı faz mikro ekstraksiyon-gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (HS-SPME-GC-MS) yöntemi ile bebek mamalarında (meyveli ve etli çeşitlerde 24 farklı markada) furan, 2-metilfuran, 2-etilfuran, 2-butilfuran, 2-pentilfuran, 2-asetilfuran, furfural ve furfuril alkolün eşzamanlı belirlenmesi için metot geliştirmişlerdir. Tüm örneklerde 3,78-31,04 ng/g arasında değişen konsantrasyonlarda furan belirlenirken, meyve bazlı bebek mamalarında en düşük furan konsantrasyonlarını (3,78-4,16 ng/g) gözlemlenmiştir. En yüksek furan seviyeleri dana ve sığır etli örneklerde olduğu rapor edilmiştir. Çeşitli meyve ve et bazlı bebek maması örneklerinde furan ve furan türevlerinin miktarsal farklılıkların yağ içeriği ile ilgili olduğunu ifade etmişlerdir.

Delatour ve ark. (2020) yaptığı çalışmada kavrulmuş kahvede kurutma koşullarında furan ve 2-metil furan bileşiğini HS-GC-MS cihazı ile 2-furoik asit ve furfural alkol bileşiklerini izotop seyreltmeli LC-HRMS ile analizlemişler. Sonuçta 2-furoik asit dekarboksilasyon ve furfural alkol dehidrasyonu ile 140-160°C' de aktif olduğunu furan oluşumu için öncü olduklarını rapor etmişlerdir.

Guo ve ark. (2020) farklı pişirme yöntemlerinin yer fıstığında oluşan furan üzerine etkisini belirlemek için ham yer fıstığına kaynatma (100 °C de 25 dk), kavurma (fırında 160 °C de 15 dk) ve kızartma ile pişirme (175 °C de 2 dk) tekniklerini uygulamış ve HS-GC-MS ile analizlemişlerdir. Ham yer fıstığı, kaynatma, kavurma ve derin yağ kızartma işlemlerinden sonra furan miktarları sırasıyla 0,014 ng/100 mg, 0,011 ng/100 mg, 0,088 ng/100 mg ve 0,042 ng/100 mg olarak belirlemişlerdir.

2.4. Proses Kirleticilerinin Sağlık Üzerine Etkileri

Derin yağda kızartma işlemleri sırasında gerek yağda gerekse de kızartılan ürünlerde çok sayıda kimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda, gıdalarda arzu edilen tat, lezzet, renk ve yapı oluşumu yanında besin öğelerinde kayıplar da görülmektedir. Derin yağda kızartma işlemi sırasında, gerçekleşen hidroliz, oksidasyon ve polimerizasyon reaksiyonları sonucunda aktif bileşikler oluşmaktadır. Bu bileşikler uçucu olan (aldehitler, alkoller ve hidrokarbonlar) ve uçucu olmayanlar (epoksitler, oksitlenmiş polimerler, karbonil ve polar dimerler) maddeler olup, biyomoleküllerle

(lipitler, proteinler, nükleik asitler ve karbonhidratlar) reaksiyona girerek hücre hasarına neden olmaktadır. Uçucu olmayan ürünler genellikle serbest radikallerin, lipid peroksidasyon ürünlerinin, polar moleküllerin ve yapısal değişikliklerin oluşumunu arttırmaktadır. Ayrıca ısı işlemin etkisiyle proses kirleticileri sıklıkla oluşmaktadır. Proses kirleticilerinin genel olarak, genotoksik, kanserojen ve mutajenik özelliklere sahip oldukları ve bunların dışında sağlık üzerine bir çok olumsuz etkilerinin olduğu bildirilmektedir (Ganesan ve Xu 2020). Literatürde proses kontaminantlarının sağlık üzerine olumsuz etkileri ile ilgili yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Beslenmede yer alan yağ asidi çeşitlerinin, kronik hastalıklar ile ilişkisi laboratuvar, klinik ve epidemiyolojik çalışmalar sonucu ortaya konulmuştur. Bu bağlamda, trans yağ asitlerinin (TFA) insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri artık bilinen bir gerçektir (Martin ve ark. 2007). Trans yağ asitlerinin doymuş yağ asitleri gibi davrandığı, beslenmeye bağlı olarak oluşan kalp damar hastalıklarına neden olduğu ve plazmadaki trigliserit düzeylerini arttırdığı bilinmektedir (Mansour ve Sinclair 1993; Hayakawa ve ark. 2000; Kayahan 2003; Erkkila ve ark. 2008; Marangoni ve ark. 2008).

Trans yağ asitleri ile yüksek diyetle beslenme sonucunda toplam/HDL kolesterol ve LDL/HDL kolesterol oranları yükselmektedir. Bu oranlar, toplam kolesterol veya yalnız başına LDL kolesterol seviyesinden daha fazla koroner kalp hastalığı olasılığını güçlendirmektedir. Ayrıca, trans yağ asitlerinin plazma trigliseridlerini ve VLDL miktarını yükselttiği tespit edilmiştir (Judd ve ark. 1994; Erkkila ve ark. 2008). Finlandiyalı erkekler üzerinde yapılan bir çalışmada, günde 2-6 gram trans yağ asidi alan kişilerin daha az trans yağ asidi alan kişilere göre 1-4 kat daha çok koroner kalp hastalığına yakalanma riski olduğu görülmüştür (Lichtenstein 1993; Katan 1998).

TFA lipid profillerini (LDL ve trigliserid seviyeleri ve HDL seviyelerinin azaltılması), sistemik inflamasyon ve endotel fonksiyonu olumsuz etkilemekte, visceral yağlanmayı ve insülin direncini şiddetlendirdiğini göstermektedir. TFA'nın çok sayıda kardiyovasküler risk faktörü üzerindeki bu güçlü etkileri, güçlü prospektif kohort çalışmalarında görülen TFA tüketimi ile miyokardiyal risk arasındaki ilişkiler enfaktüs ve koroner kalp hastalığı (KKH) ölümü TFA'nın zararlı etkileri ile birlikte doğrulanmıştır. Dünya'da sağlık otoritesi kuruluşlar tarafından TFA alımının azaltılması ve engellenmesi önermektedir (Ratyanake ve ark. 2007).

Akrilamid, Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi tarafından “insanlar için büyük bir olasılıkla kanserojen” olarak sınıflandırılmıştır. Avrupa Birliği sınıflandırma sisteminde ise, karsinojen, mutajen ve üreme üzerinde toksik etkili olmak üzere 3 kategoriye ayrılmıştır (Ayaz ve Yurttagul 2008; Sarıkaya ve ark. 2018). Akrilamid ve polimerleri, somatik ve genotoksik etkileri nedeniyle mutajenik olarak değerlendirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, akrilamidin sinir sistemi üzerinde de toksik etkileri olduğu gösterilmiştir. Akrilamidin nörotoksik yan etkileri hem insanlarda hem de hayvanlarda gözlemlenmiştir (Claus ve ark. 2008). Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda akrilamidin nörotoksosite açısından gözlenebilir bir yan etki oluşturmayan en yüksek düzeyinin (NOAEL) ve gözlenebilir en düşük yan etki düzeyinin (LOAEL) sırasıyla 0,2-0,5 ve 2 mg/kg vücut ağırlığı/gün olduğu bulunmuştur. Dünya Sağlık Örgütü tarafından insanların diyetel ortalama akrilamid maruziyetinin 0,001 mg/kg vücut ağırlığı/gün olduğu tahmin edilmektedir (Zamani ve ark. 2017). Bu seviyenin nörotoksosite açısından güvenli olduğu düşünülse dahi bazı uzmanlar bu dozlardaki akrilamide uzun süreli maruz kalmanın oluşturacağı kümülatif etkilerden dolayı tehlikeli olabileceğini belirtmektedirler (LoPachin 2004). Akrilamidin nörotoksitesisi, hem insanlarda hem de hayvanlarda görülen tek toksik etkidir. Kedi, sıçan, fare, tavşan ve maymun gibi çeşitli hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar, akrilamide günlük olarak tekrar tekrar maruz kalmanın ataksi ve iskelet kası zayıflığı gibi etkilerle sonuçlanabileceğini ortaya çıkarmıştır (Exon 2006).

Akrilamid, insanlar için muhtemel kanserojen grubunda yer almaktadır (IARC 1994). İçme suyuyla akrilamide maruz kalan kemirgenlerde birden fazla bölgede tümör gelişimi gözlenmiş olsa da insanlarda görülen çeşitli kanser türleri (pankreas, prostat, meme ve yumurtalık) ile akrilamid alımı arasında istatistiksel olarak önemli bir korelasyon saptanmamıştır (Wilson ve ark. 2012; Kumar ve ark. 2018). Ayrıca, akrilamidin kanser riskini artırdığını gösteren sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Akrilamid maruziyetiyle böbrek, rahim ve yumurtalık kanseri riskinin arttığını gösteren bazı çalışmalar literatürde yer almaktadır (Hogervorst ve ark. 2008). Diyetel akrilamid alımıyla renal hücreli kanser oluşumu arasında korelasyon saptanırken, özellikle yaşlılarda diyetel akrilamid alımıyla genel kanser mortalitesinin artışı arasında pozitif ilişki olduğu belirlenmiştir (Liu ve ark. 2017).

Cinsiyet hücrelerinde, genlerde ve kromozomlarda genetik hasara yol açtığı bildirilmiştir (Dearfield ve ark. 1988). Genetik hasar üretme kapasitesi, kanserojenlik değerlendirmesinde önemli parametrelerden birisidir. Akrilamidin ve metaboliti olan glisidamidin genotoksitesisi çeşitli çalışmalarda incelenmiştir. Akrilamidin, DNA'ya zarar verdiğini kanıtlayan çalışmalar bulunmaktadır (Alzahranı 2011). Akrilamidin metaboliti olan glisidamidin metabolik aktivasyon yokluğunda gen mutasyonuna neden olduğu belirlenmiştir. Kemirgenler üzerinde yapılan üreme toksisitesi testleri sonucunda akrilamid için NOAEL değerinin 2-5 mg/kg vücut ağırlığı/gün olduğu bulunmuştur. Bu doz günlük akrilamid alım miktarının çok üzerindedir (Arisseto ve ark. 2015). Ayrıca, kontrol grubuyla karşılaştırıldığında günlük 0,5-10 mg/kg dozda akrilamid verilen farelerin sperm rezervelerinin azaldığı saptanmıştır (Wang ve ark. 2010).

Gıda Bilim Komitesi, 33 PAH bileşimini sağlık riski açısından değerlendirmiş ve 15 tanesinin açık bir şekilde genotoksik etki gösterdiği sonucuna varmıştır. Yapılan hayvan karsinojenite deneyleri sonucu benzo(a)pirenin hayvanlarda oral, deri ve soluk borusu içine uygulamaları sonucu tümörlere neden olduğu bildirilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin göğüs, akciğer, kolon olmak üzere insanlardaki değişik kanser türlerinde insan hücrelerinde DNA replikasyonu ve mutasyonunda hatalara neden olan metabolik aktivasyon ile karsinojenik prosesi başlatan etkisi gösterilmiştir.

PAH grubu en kuvvetli kanserojen kirleticiler arasındadır ve hayvan türlerinde tümör oluşumlarına neden olmaktadır. Deri temasıyla cilt kanseri ve papillom, deri altına enjeksiyonlarda sarkomlar, oral yolla alındıklarında organlarda tümör ve bağırsak karsinomlarına neden olmaktadır. Ayrıca, PAH'lar tümörlerin oluşumlarını başlatan, geliştiren ve ilerleten özelliktedir. Bunlara ilaveten, hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda bağışıklık sistemini baskılayıcı olduğu gözlemlenmiştir. Kanserojen etkisi doğrudan immünotoksik etkileriyle ilişkilendirilmiştir (Davila ve ark. 1997).

Avrupa ülkelerinde diyet yoluyla ortalama PAH maruziyeti; aşırı tüketici için 235 ng/gün (3,9 ng/kg/ağırlık), benzo[a]piren için, 641 ng/gün (10,7 ng/kg vücut ağırlık gün başına) -1077 ng/gün (18 ng/kg vücut ağırlık günde) arasında ve PAH4 için ise 1729 ng/gün (28,8 ng/kg vücut ağırlık gün başına) - 3078 ng/gün (51,3 ng/kg vücut ağırlık gün başına) arasında olarak rapor edilmiştir (EFSA 2008).

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC), 3-MCPD bileşenini “insan üzerinde olası kanser etkileri olan madde” (grup 2B) olarak kabul etmiştir. (IARC 2000; IARC 2012). 3-MCPD esterleri ve glisidil esterlerinin, sindirim sırasında serbest hale geçmeleri nedeniyle toksikolojik etkisinin arttığı ve sıçanlarda tümöre neden olduğu bildirilmiştir (EFSA 2016b). Ayrıca, 3-MCPD içeren gıdalarla uzun süreli beslenme ile farelerde renal ve testiküler tümör oluşumu gözlenmiştir (JECFA 2016). 3-MCPD ve GE sindirim sisteminde lipaz enzimi tarafından parçalanarak serbest hale geçmektedir (Abraham ve ark. 2013; EFSA 2013; Li ve ark. 2015; Ariseto ve ark. 2017b). Ulusal ve uluslararası mevzuatlarda 3-MCPD kontaminantı için günlük alım limiti 2 µg/kg deney vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir.

Furan, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından “insanlar üzerine muhtemel karsinojen” olarak tanımlanan ve fareler ve sıçanlar üzerinde kanserojen etkiye sahip bir bulaşan olarak bildirilmektedir (IARC 1994). Yapılan çalışmalarda farklı gıdalarda, 0.2-170 µg/kg aralığında furan tespit edildiği belirtilmiştir. Gıdalardaki bu tespit üzerine, insan maruz kalma durumunun 0.2 µg/kg-vücut ağırlığı/gün olduğu hesaplanmıştır (FDA 2004b). Furanın sıçanlarda ve farelerde doza bağlı olarak kanserojen ve muhtemelen genotoksik bir mekanizma ile etki ettiği ve toksisitenin ana hedef organının karaciğer olduğu rapor edilmiştir (EFSA 2004b, JECFA 2010, Wilson ve ark. 1992).

Yapılan bir çalışmada, furan sıçanlara oral olarak verildiğinde, hızlı ve yoğun bir şekilde bağırsaklardan emilmiş ve dozlamadan 24 saat sonra, dozun %19'u dokularda, %13'ü karaciğerde ve <%1'i böbrek ve gastrointestinal kanalda bulunmuştur. Toplam furanın önemli bir yüzdesinin karaciğer dokularında tutulması nedeniyle aynı zamanda hepatokarsinojenik etkiler oluşturduğu bildirilmiştir (Burka ve ark. 1991).

2.5. Unlu Mamuller

Dünya’da tüm ülkeler temel besin kaynaklarını üretmek ve işlemek için un sanayine ihtiyaç duymaktadır (Anonim 2020). Uluslararası Hububat Konseyi (IGC); 2020/2021 sezonu için 2019/2020 tahminine göre, Dünya’da buğday üretimini 4 milyon ton artarak 766 milyon ton, buğday tüketimini 2 milyon ton artışla 750 milyon ton olacağını bildirilmektedir. 2020 yılı TÜİK I. tahmininde buğday üretimi 2019 sezonuna göre

%7,9'luk artışla 20,5 milyon ton olacağı öngörülmektedir. Uluslararası Hububat Konseyi'nin (IGC) Hububat Piyasa Raporu'na göre; 2019/20 dönemi buğday üretiminde dünyada ilk sırada %20'lik pay ile AB (28) bölgesi yer alırken bunu %18 ile Çin ve %14 ile Hindistan takip etmektedir. Türkiye, dünya buğday üretiminin %2'sini gerçekleştirmekte olup buğday üretiminde dünyada onuncu sıradadır (IGC 2020; TMO 2019; Anonim 2020). TMO 2020 Raporuna göre; Dünya'da hububat üretimi, 2019/2020 döneminde önceki dönemin yaklaşık %2 üzerinde 2,2 milyar ton seviyesindedir.

Türkiye coğrafi konumu, iklim koşullarının elverişliliği, ekolojik özellikleri ile tarımsal üretim açısından iyi bir konumdadır ve Dünya'nın önemli un ihraç eden ülkeleri arasındadır (TMO 2019). Buğday ülkemizin her yerinde kolaylıkla yetişebilmekte ve ekmek, bulgur, makarna, irmik, bisküvi, nişasta ve diğer buğdaya dayalı unlu mamuller tüketimi dikkate alındığında buğday tüketimimiz 19-19,5 milyon ton seviyelerindedir (TMO 2019).

Unlu mamul deyince, tüketime hazır veya ön işlem uygulanmış ve sonradan ek bazı işlemlerle tüketilebilecek duruma gelebilen ve hububat unlarından elde edilen pişirilmiş ürünler anlaşılmaktadır. Kek, pasta, turta, tart, yufka, çeşitli yağlı, sütlü çörekler, börek, gofret, tuzlu ve katkı kurabiyeler, hazır pasta altlığı, peksimet, bisküvi ve benzeri ürünler bu gruba girmektedir (Üçüncü 2000; Azabağaoğlu ve Demiraslan 2011). Yeterli ve dengeli bir beslenme için günlük enerji ihtiyacının % 55-60 dolayında karbonhidratlarla karşılanması gerektiği belirtilmektedir. Ülkemizde bu oran % 70'e kadar dayanmaktadır. Karbonhidratların en önemli kaynağı unlu mamullerden en çok tüketilenler ekmek, makarna ve bisküvidir (MEGEP 2014). Un ve unlu mamuller ülkemizde en fazla tüketilen ve üretilen gıda maddesi olduğu gibi gıda endüstrisinde de önemli bir yer tutmaktadır. Tahılın öğütülmesi, ekmek, bisküvi, nişasta, glikoz, pasta ve benzer unlu mamullerin üretimi birçok değişik teknoloji dalını kapsamaktadır (MEGEP 2012). Türkiye'de gıda sektörü alt sektörler açısından incelendiğinde ilk sırada yer alan un ve unlu mamuller sanayi, piyasanın %65'ini oluşturup insan beslenmesinde ve tarımın ilerlemesinde oldukça önemli bir yere sahiptir (Kızılaslan ve Kösal 2013).

Dünyada ve ülkemizde, beslenmede çok önemli bir yere sahip olan unlu mamüllerin gıda güvenliği açısından kontrollerinin sıklıkla yapılarak, güvenilir gıda olarak tüketicilere sunulması son derece önemlidir. Geleneksel beslenme alışkanlıklarımızda, derin yağda

kızartma işlemi uygulandıktan sonra tüketilen hamur ürünleri hem evsel hemde endüstriyel üretimde çok büyük bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada geleneksel olarak hazırlanan ve derin yağda kızartıldıktan sonra tüketilen bir unlu mamülün, derin yağda kızartma süresince oluşan proses kontaminantları incelenerek, benzer ürünlerin gıda güvenliği açısından değerlendirilmesi sağlanacaktır.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Materyal olarak, un, yumurta, yoğurt, şeker, tuz, sıvı yağ kullanılarak hazırlanan hamur, homojen bir şekilde yoğurulmuş ve belirli boyutlarda kesilerek hazırlanmıştır. Kızartma işleminin hamur içeriğindeki nemden etkilenmesini engellemek amacıyla, hazırlanan ürünler fırında ön pişirme işlemine tabi tutularak nem değeri belirli bir düzeye getirilmiştir. Daha sonra elde edilen ürün, kızartma amaçlı olarak satılan ve palm yağı içeriği yüksek olan yağda, derin yağda kızartma işlemine tabi tutulmuştur. Ürünün kızartılmadan ve derin yağda kızartma işleminden sonraki görüntüsü Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Derin yağda kızartma işlemi uygulanmamış ürün



Şekil 3.2. Derin yağda kızartma işlemi uygulanan ürün

3.2. Yöntem

Hazırlanan ürün 165-170°C’de 8±2 dakika kızartılmıştır. Polar madde değeri 25 oluncaya kadar kızartma işlemine devam edilmiştir (Anonim 2012). Bu süre boyunca kızartmada kullanılan yağa yeni yağ ilavesi yapılmamıştır. Kızartma süresince hem yağdan hem de kızartılmış üründen 30 dk saat aralıklarla yaklaşık 500 g numune alınmıştır. Numuneler alınırken polar madde ve sıcaklık miktarları prop yardımı ile ölçülmüştür. 2 ay sonra aynı işlemler tekrarlanarak numune alım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler alındıktan sonra soğuk zincirde laboratuvara getirilmiş ve analizler yapılanaya kadar -40°C’de depolanmıştır. Çizelge 3.1’de yağ örneklerinin alındıkları süre, sıcaklık ve polar madde ortalama değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.1. Örneklerinin tanımlanması

Örnek	Alınma zamanı (dk)	Sıcaklık (°C)	Polar madde(%)
Kontrol	İşlem görmemiş		
Y1/Ü1	30	169,4± 0,6	8,0± 0,0
Y2/Ü2	60	170,4± 0,8	10,0± 0,8
Y3/Ü3	90	163,3± 11,0	13,0± 0,1
Y4/Ü4	120	168,8± 0,0	13,5± 1,1
Y5/Ü5	150	168,8± 0,0	14,0± 0,2
Y6/Ü6	480	162,5± 3,5	25,0± 0,1

3.2.1. Kızartmalık Yağ Analizleri

Peroksit değeri

Yağ örneklerinde peroksit miktarı TS EN ISO 27107’a göre tayin edilmiştir. (TSE 2010a). Bu amaçla, 5 g yağ tartılmış, üzerine 50 mL asetik asit- izooktan karışımı çözelti ilave edilmiş ve hafifçe karıştırılarak çözülmüştür. Üzerine 0,5 mL doymuş potasyum iyodür çözeltisi konularak 60 saniye karıştırılmış ve süre sonunda 30 mL saf su ilave edilerek KEM AT -510 model otomatik titratör kullanılarak ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi titre edilmiştir. Aşağıda verilen formüle göre peroksit değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Peroksit değeri} = \frac{V \times N \times 1000 \text{ meq g O}_2/\text{kg}}{m}$$

V: Harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisi, mL

N: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

m: örnek ağırlığı, g

Serbest yağ asitliği

Yağ örneklerinde serbest asitlik miktarı (oleik asit cinsinden) TS EN ISO 660'a göre belirlenmiştir (TSE 2010b). Analiz yapılmadan önce çözücü karışımı hazırlanmıştır. Çözücü karışımının hazırlanması için eşit hacimde etanol ve dietileter karıştırılmış ve nötralize edilmiştir. Bu amaçla her 100 mL çözücü karışımı için 0,3 mL fenolftalein çözeltisi (1g/100 mL) ilave edilmiş ve 0,1 mol/L etanollü potasyum hidroksit çözeltisi ile nötralleştirilmiştir. Daha sonra 20 g örnek alınmış ve üzerine 50-100 mL arası nötralize edilmiş çözücü karışımından ilave edilerek örnek çözülmüştür. İndikatör (fenolftalein) ilave edildikten sonra devamlı çalkalanarak 0,1 mol/L etanollü potasyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir. En az 15 sn kalıcı bir renk değişimi (pembe renk) meydana geldiğinde titrasyona son verilmiştir. Sarf edilen potasyum hidroksit çözeltisi miktarı kaydedilerek aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Serbest yağ asitliği} = \frac{V \times N \times M_a}{m}$$

V: Harcanan 0.1 N etanollü potasyum hidroksit çözeltisi, mL

N: Etanollü potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

M_a: Oleik asitin molekül ağırlığı

m: Örnek ağırlığı, g

Polar madde içeriği

Yağ örneklerinde polar madde miktarı, polar madde probuyla (Ebro FOM 310, Almanya) belirlenmiştir.

Yoğunluk

Yağ örneklerinde yoğunluk miktarı TS 4959' a göre yoğunluk miktarı KEM DA-505 Model yoğunluk cihazı ile belirlenmiştir (TSE 1986).

3.2.2. Kızartma Öncesi ve Sonrası Ürün Analizleri

Kuru madde miktarı

Örneklerin kuru madde miktarları, AOAC Metot No: 925.40'a göre belirlenmiştir (Anonim 1990b).

Titre edilebilir asitlik

Örneklerin titre edilebilir asitlikleri Anonim, 2007'a göre belirlenmiştir.

Toplam şeker

Örneklerde toplam şeker miktarı anthron/sülfirik asit metoduna göre gerçekleştirilmiştir (Sanchez-Castillo ve ark. 2000). Analiz yöntemi aşağıda verilmiştir.

Antron reagent hazırlanması: 200 mg antron konsantre H₂SO₄ içinde çözülür. Kullanılmadan önce taze olarak hazırlanmıştır.

Standart Glikoz: 100 mg glikoz 100 mL suda çözündürülmüştür. Çalışma standartları için 10 mL stok çözelti alınarak 100 mL'ye saf su ile seyreltilmiştir (100 ppm son çözelti).

0,1 mL örnek alınarak 100 mL'lik balon jojeye tartılmıştır. 5 mL 2,5 N HCl eklenmiş ve 3 saat kaynayan su banyosunda tutularak hidrolize edilmiştir. Gaz çıkışı olmayana kadar katı sodyum karbonat (Na₂CO₃) yavaş yavaş eklenmiştir. Balon jodeler 100 mL çizgisine

su ile tamamlanmış ve santrifüj edilmiştir. Üst fazdan analiz için 0,5 mL örnek alınmış ve 20-100 ppm aralığında glikoz standardı hazırlanmıştır.

Standartlar ve örnekler hazırlandıktan sonra üzerine 4 mL antron reagent eklenmiş ve 8 dk kaynayan su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra hızlıca soğutulmuş ve oluşan yeşil renkli örnek ve kalibrasyon standartları 630 nm’de spektrofotometrede (Varian UV Vis-NIR Spektro, Cary 5000, USA) okunmuştur. Oluşan eğriden karbonhidrat miktarı hesaplanmıştır.

Toplam yağ içeriği

Örneklerin yağ miktarları, Soxhlet sistemi kullanılarak AOAC Metot No:948.22’e göre belirlenmiştir (Anonim 1990b).

3.2.3. Proses Kirleticileri Analizleri

Kızartmalık yağlarda ve kızartılan üründe trans yağ, akrilamid, PAH, 3-MCPD ve furan analizleri yapılmış ve değerlendirilmiştir.

3.2.4. Trans Yağ ve Yağ Asitleri Analizleri

Örneklerin, yağ asiti kompozisyonu ve trans yağ asitleri içeriği TS EN ISO 12966-4’a göre GC-FID cihazı (Agilent 6890 N ECD/FID Detektörlü, USA) kullanılarak belirlenmiştir (TSE 2015).

Örneklerin hazırlanması

10 mL vida kapaklı test tüpü içerisine 0,1 g örnek tartılmış ve üzerine 2 mL izooktan eklenerek, çalkalanmıştır. Üzerine 2 mol/L metanolik potasyum hidroksit çözeltisinden 0,1 mL ilave edilmiştir. Test tüpünün PTFE kapağı kapatılmış ve 1 dk. boyunca kuvvetlice çalkalandıktan sonra 2 dk boyunca bekletilmiştir. Daha sonra 2 mL NaCl çözeltisi eklenmiş ve çalkalanmıştır. Üzerine 1 g sodyum hidrojen sülfat ilave edilmiş çalkalanmıştır. Üst faz GC vialine alınmış ve üzerine 1 g NaHSO₄ eklenerek iyice karıştırılmıştır. Üst faz alınarak Agilent 6890 N ECD/ FID Detektörlü Gaz Kromatografisi ile analizi yapılmıştır. GC-FID çalışma koşulları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yağ asidi analizinde kullanılan GC-FID çalışma koşulları

GC-FID çalışma şartları	
Cihaz	Gaz Kromatografisi Agilent 6890 N ECD/ FID Detektörlü Split/ Splitless bloğuna sahip
Kolon	HP 88 100 x 0,25 mm x 0,20 µm
Fırın Sıcaklık Programı	120 °C 1dk , 10 °C/dk 175 °C de 10dk, 3 °C/dk 210 °C de 5dk ve 5 °C/dk 240 °C 5dk
Enjektör Sıcaklığı	250 °C
Detektör Sıcaklığı	280 °C
Enjeksiyon miktarı	1 µl
Taşıyıcı Gaz	Helyum, 2 mL/dk

Standartların Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisi Oluşturma

Kızartılmış ürünlerdeki yağ, ekstrakte edildikten sonra trans esterleşme ve türevlendirme işlemlerinden sonra yağ asidi kompozisyonu belirlenmiştir (TS EN ISO 12966-4) (TSE, 2015.) Analiz edilen yağ asitleri C4:0, C6:0, C8:0, C10:0, C11:0, C12:0, C13:0, C14:0, C14:1, C15:0, C15:1, C16:0, C16:1, C17:0, C17:1, C18:0, C18:1t, C18:1c, C18:2t, C18:2c, C18:3t, C18:3n6, C20:0, C18:3n3, C20:1, C20:2, C20:3n3, C20:3n6, C20:4, C20:5, C21:0, C22:0, C22:1, C22:2, C22:6, C23:0, C24:0 ve C24:1'dir. Belirleme limitlerinin üstünde bulunan yağ asitleri ile değerlendirme yapılmıştır.

Metot Validasyonu

Bu amaçla 37 yağ asidini içeren karışık standart en az 10 kez okutulmuştur. Ortalama ve standart sapmaları bulunmuştur. Tespit limiti (LOD) standart sapmanın 3 katı ile, Tayin limiti (LOQ) ise 10 katı çarpılarak hesaplanmıştır. Cihazın tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi için 10 kez en küçük standart okutulmuştur. Bağlı standart sapma olarak tekrarlanabilirlik RSD % olarak hesaplanmıştır. Yağ asidi kompozisyonlarına ait metot performans karakteristikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Yağ asidi kompozisyonlarına ait metot performans karakteristikleri

Yağ Asidi	RT (dk)	LOD (%)	LOQ (%)	Tekrarlanabilirlik (%)
C4:0	6,340	0,038	0,126	4,43
C6:0	6,727	0,056	0,186	0,37
C8:0	7,447	0,029	0,097	0,50
C10:0	8,575	0,039	0,130	0,24
C11:0	9,306	0,069	0,230	0,64
C12:0	10,164	0,106	0,355	0,55
C13:0	11,165	0,043	0,143	1,61
C14:0	12,360	0,016	0,055	0,33
C14:1	13,426	0,020	0,067	0,26
C15:0	13,801	0,017	0,057	0,31
C15:1	15,120	0,051	0,171	0,27
C16:0	15,608	0,017	0,055	0,26
C16:1	16,930	0,026	0,088	0,27
C17:0	17,794	0,012	0,041	0,39
C17:1	19,251	0,031	0,104	0,19
C18:0	20,209	0,007	0,025	0,23
C18:1t	21,057	0,018	0,059	0,11
C18:1c	21,486	0,010	0,033	0,13
C18:2t	22,528	0,010	0,032	0,17
C18:2c	23,487	0,010	0,032	0,17
C20:0	24,919	0,022	0,072	0,12
C18:3n6	25,114	0,023	0,076	0,45
C18:3n3	25,820	0,010	0,033	0,15
C20:1	26,292	0,039	0,130	0,57
C21:0	27,460	0,019	0,064	0,34
C20:2	28,202	0,034	0,112	0,25
C22:0	29,568	0,042	0,141	0,86
C20:3n6	29,844	0,039	0,131	0,80
C20:4n6	30,505	0,035	0,116	0,83
C20:3n3	30,648	0,014	0,047	0,22
C22:1	31,039	0,016	0,053	0,24
C23:0	32,391	0,033	0,110	0,59
C20:5	33,229	0,035	0,118	0,88
C22:2	33,361	0,040	0,134	0,30
C24:0	35,133	0,037	0,124	0,57
C24:1	36,233	0,076	0,253	2,32
C22:6	39,065	0,080	0,250	2,50

3.2.5. Akrilamid Analizleri

Örnek Hazırlama İşlemi

Örneklerin akrilamid içerikleri, Omar ve ark. (2015)'nin metodu modifiye edilerek belirlenmiştir. Homojenize edilmiş yağ ve kızartılmış örneklerden 1 gr tartılarak 50 mL'lik santrifüj tüpüne koyulmuştur. Yağı ayırmak için üzerine 5 mL hegzan eklenmiş ve 1 dakika boyunca vortekslenmiştir. Daha sonra tüp içerisine 10 mL ultra saf su, 10 mL asetoneitril, 5g susuz magnezyum sülfat ve 1g sodyum klorür karışımı eklenmiş ve 1 dk karıştırılmıştır. Daha sonra tüpler 4500 rpm'de 6 dakika santrifüjlenmiş ve fazların ayrılması için beklenmiştir. Akrilamid içeren orta bölmeden 6 mL'lik kısım, içerisinde 150 mg alüminyum oksit bulunan 15 mL'lik falcon tüpüne alınmış ve karışım 30 sn karıştırıldıktan sonra 4500 rpm'de 3dk santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası üstte kalan sıvıdan 2 mL alınarak 0,45 µm'lik PVDF filtreden geçirilmiş ve Agilent 6470 LC-MS/MS-ESI (Agilent Technologies, USA) cihazı ile analizi yapılmıştır. LC-MS-MS çalışma koşulları Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Standartların Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisi Oluşturma

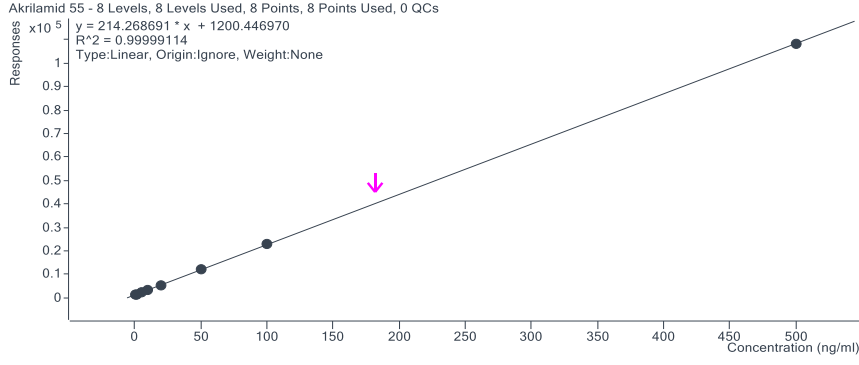
Stok akrilamid çözeltisinin hazırlanması (1000 mg/L): 10 mg katı akrilamid (CAS Number: 79-06-1, Dr. Ehrenstorfer, Almanya) 0,1 mg hassasiyetle tartılmıştır. 10 mL Asetoneitril (ACN) içerisinde çözülmüştür. Bu çözeltiden, 10 mg/L, 1000 µg/L, 100 µg/L ve 10 µg/L'lik ara stok çözeltiler hazırlanmıştır.

Kalibrasyon: 1, 2 5, 10, 20, 50, 100, 500 µg/L içeren akrilamid standardı hazırlamak için, ara stok çözeltilerden uygun miktarlarda alınmış ve 1 mL'ye ACN ile tamamlanmıştır. LC-MS-MS kullanılarak selektif iyon modunda 55,1 m/z (kütle/yük) hazırlanan akrilamid analizi kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Akrilamid tayininde kullanılan LC-MSMS analiz koşulları

LC-MS-MS analiz koşulları

Kullanılan Cihaz	Agilent 6470 LC-MSMS sistemi					
Kolon Tipi	Hilic 150 mm (4.6X150 mm)veya eşdeğer bir kolon					
Enjeksiyon hacmi	5 µL					
Mobil Faz A	%0,1'lik asetik asit içeren ultra saf su					
Mobil Faz B	%0,1'lik asetik asit içeren metanol					
Gradient Programı	A:	B:				
	0 min	50%	50%			
	1 min	50%	50%			
	3 min	10%	90%			
	5 min	10%	90%			
	7 min	50%	50%			
	9 min	50%	50%			
Akış Hızı	0,4 mL/dk					
Süre	9 dk					
Kolon Sıcaklığı	30°C					
Gaz Sıcaklığı	300 °C					
Gaz Akışı	10 L/dk					
Nebulizer	45 psi					
Sheath Gaz Sıcaklığı ve Akış Miktarı	300 °C ve 11L /dk					
Kapiler	Pozitif Negatif 3500 V					
	Ön					
	Haberci	Ürün	Dwell	Fragm	Çarpışma	Polarite
MRM	iyon	iyon	entor	Enerjisi	Polarite	
	72,1	55,1	160	40	10	Pozitif
	72,1	44,1	160	40	26	Pozitif
	72,1	27,2	160	40	24	Pozitif



Şekil 3.3. Akrilamid analizi (m/z 55,1) kalibrasyon eğrisi

Metot Validasyonu

En düşük akrilamid içeren standart en az 6 kez okutulmuştur. Ortalama ve standart sapmaları bulunmuştur. Tespit limiti (LOD) standart sapmanın 3 katı ile, Tayin limiti (LOQ) ise 10 katı çarpılarak hesaplanmıştır. Cihazın tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi için 10 kez en küçük standart okutulmuştur. Bağlı standart sapma olarak tekrarlanabilirlik RSD % olarak hesaplanmıştır. Akrilamid ekstraksiyon metodunu doğruluğunu analizlemek için standart katma metodu ile geri kazanım miktarı hesaplanmıştır. Geri kazanım için örnek içerisine bilinen miktarda akrilamid standardı eklenmiştir. Tespit edilen değer, teorik değere bölünmesi ile geri kazanım miktarı bulunmuştur. Kızartma yağları ve kızartılmış ürünlerde akrilamid belirlenmesine yönelik metod performans karakteristikleri Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Akrilamid analizi metot performans karakteristikleri

Kriter	Değer
Alıkonma süresi (dk)	5,00
Doğrusal Aralık ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10-5000
Korelasyon (r^2)	0,9999
Tespit Limiti, LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	26
Tayin Limiti, LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	86
Tekrarlanabilirlik (%)	9,09
Yağlarda geri kazanım (10 ppb)	115
Kızartılmış ürünlerde geri kazanım (10 ppb)	105

3.2.6. PAH Analizleri

Kızartmalık yağlarda ve kızartılmış örneklerde, PAH çeşidi olarak Benzo(a)piren, Benzo(a)antrasen, Benzo(b)fluoranten ve Krisen TS EN ISO 15302'e (TSE, 2017) göre Shimadzu RF20A Floresans detektörlü HPLC kullanılarak belirlenmiştir.

Örnek Hazırlama İşlemi

Kızartmalık Yağlar

Yağ örneği 0,4 g cam viallerine tartılmış üzerine 2 mL petrol eteri eklenerek iyice vortekste karıştırılmıştır. Cam kolon (30cm*1,5cm) yarısına kadar petrol eteri doldurulmuş, üzerine 22 g aktive edilmiş ve nötr alüminyum oksit eklenmiştir. Üst tarafına Na₂SO₄ 3 cm yükseklikte doldurulmuştur. Sodyum sülfatlı yere kadar petrol eteri akıtılmış ve atılmıştır. 100 ml'lik balona 60 mL eluent toplanmıştır. 40 °C'de dönerli buharlaştırıcıda 0,5-1ml'ye kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra azot atmosferinde kurutulmuştur. Daha sonra 1mL petrol eteri ile tekrar çözündürülmüş ve tekrar azot altında buharlaştırılmıştır. Son olarak 1 mL asetonytril de çözündürülerek örnek hazırlanmıştır.

Kızartılmış Ürünler

Kızartılmış örneklerin PAH analizinde Quachers metodu modifiye edilerek kullanılmıştır (Wong ve ark. 2017). Bu amaçla, homojenize edilmiş örnekten 2 g tartılmış ve 2 g susuz MgSO₄ ve 0,5 g NaCl içeren 50 mL' lik tüp içine ilave edilmiştir. Üzerine 5 mL ACN ilave edilip 2 dk karıştırılmıştır. Daha sonra 10 dk ultrasonik su banyosunda bekletilmiş ve 4000 rpm 5 dk santrifüjlenmiştir. Üst faz bir başka tüpe alınmıştır. Ekstraksiyon işlemi bir kez daha tekrarlanmış ve üst fazlar birleştirilmiştir. 50 mg PSA ve 150 mg susuz MgSO₄ 15 mL'lik tüpe tartılmış ve üzerine 2,5 mL ekstrakt ilave edilmiş ve 1 dk karıştırıldıktan sonra 4000 rpm 2 dk santrifüjlenmiştir. Üst kısım alınarak 0,45 µm PVDF filtreden süzölmüş ve HPLC vialine alınmıştır.

HPLC-FLD ile PAH Analizi

PAH analizinde kullanılan HPLC cihaz koşulları Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6. PAH analizinde kullanılan HPLC koşulları

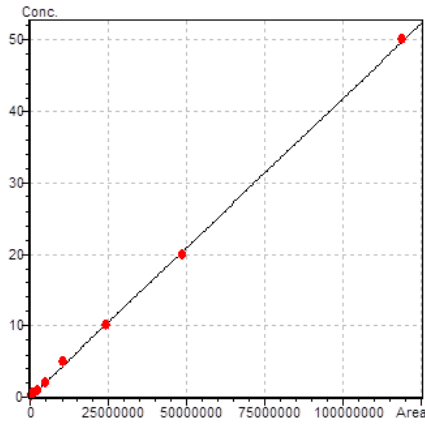
HPLC Floresans çalışma şartları			
Cihaz	Shimadzu HPLC Floresans (Shimadzu RF20A)		
Kolon	GL Sciences Ters faz Inertsil ODS-P kolon 250mm 4,6 mm x 5µm		
Floresans Detektörü	Emisyon 450nm Uyarma 330 nm		
Mobil Faz	Asetonitril (A), Su (B)		
Gradient Program	Zaman (dk) :	Modül	Hareket Değer
	0:01	Pompa	B 25
	8:00	Pompa	B 25
	15:00	Detektör	Emisyon 390
	15:00	Detektör	Uyarma 270
	20:00	Detektör	Emisyon 430
	20:00	Detektör	Uyarma 290
	25:00	Pompa	B 0
	27:00	Pompa	B 25
	30:00	Kontrol	Stop
Akış Hızı	1,2 mL /dk		
Enjeksiyon miktarı	10 µl		

Standartların Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisi Oluşturma

Stok PAH4 çözeltisinin hazırlanması (10 mg/L): 0,1 mL CRM (CPA RD0157061) PAH4 karışım standartından (1000 mg/L) alınıp 10 mL’ye ACN ile tamamlanmıştır. Bu çözeltiden, 100 µg/L ve 10 µg/L’lik ara stok çözeltiler hazırlanmıştır.

Kalibrasyon: 0,1 0,2, 0,5 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 µg/L konsantrasyonda PAH standardı hazırlamak için, ara stok çözeltilerden uygun miktarlarda alınmış ve ACN ile tamamlanmıştır.

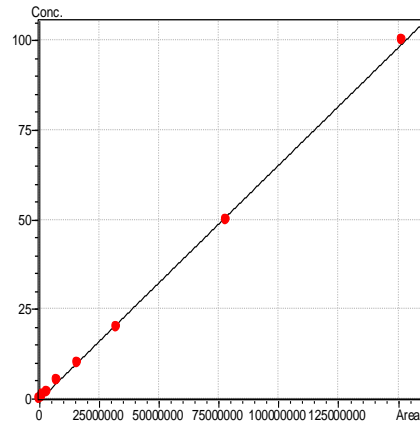
Örneklerin PAH içeriklerinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafikleri Şekil 3.4’de verilmiştir.



Benzo(a)antrasen

$$a = 6.556184e-007$$

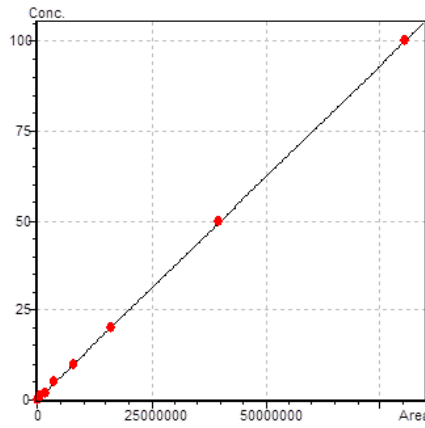
$$b = -0.2086186$$



Krisen

$$a = 4.180266e-007$$

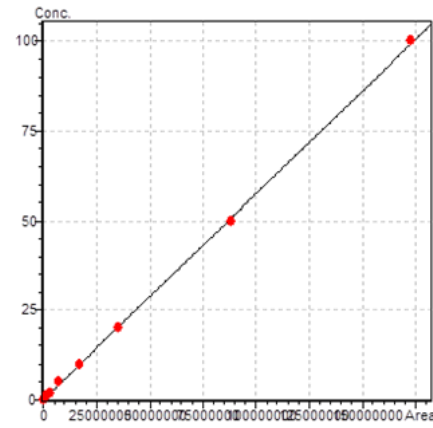
$$b = 4.418987e-002$$



Bezo(b)fluoranten

$$a = 1.242852e-006$$

$$b = 0.1317289$$



Benzo(a)piren

$$a = 5.734651e-007$$

$$b = 0.132671$$

Şekil 3.4. Benzo(a)antrasen, Krisen, Bezo(b)fluoranten ve Benzo(a)piren'e ait kalibrasyon grafikleri

Metot Validasyonu

En düşük PAH içeren standart en az 6 kez okutulmuştur. Ortalama ve standart sapmaları bulunmuştur. Tespit limiti (LOD) standart sapmanın 3 katı ile, Tayin limiti (LOQ) ise 10 katı çarpılarak hesaplanmıştır. Cihazın tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi için 10

kez en küçük standart okutulmuştur. Bağlı standart sapma olarak tekrarlanabilirlik RSD % olarak hesaplanmıştır.

PAH ekstraksiyon metodunu doğruluğunu analizlemek için standart katma metodu ile geri kazanım miktarı hesaplanmıştır. Geri kazanım için örnek içerisinde bilinen miktarda PAH4 standardı eklenmiştir. Tespit edilen değer, teorik değere bölünmesi ile geri kazanım miktarı bulunmuştur. Kızartma yağları ve kızartılmış ürünlerde PAH içeriğinin belirlenmesine yönelik metod performans karakteristikleri Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.7. PAH analizi metod performans karakteristikleri

PAH	Alıkonma Süresi (dk)	Doğrusal aralık ($\mu\text{g/L}$)	Korelasyon (r^2)	Tespit Limiti LOD ($\mu\text{g/kg}$)	Tayin Limiti LOQ ($\mu\text{g/kg}$)	Tekrarlanabilirlik (%)	Geri kazanım (10 ppb)
Kızartmalık yağ							
BaA	17,993	0,1-100	0,9997592	0,06	0,19	0,8	103
CHR	18,948	0,1-100	0,9996724	0,08	0,25	1	111
BbF	22,892	0,1-100	0,9999232	0,02	0,06	0,2	75,8
BaP	26,083	0,1-100	0,9997922	0,10	0,33	1,3	97,3
Kızartılmış ürün							
BaA	17,993	0,1-100	0,9997592	0,11	0,38	0,8	101,5
CHR	18,948	0,1-100	0,9996724	0,15	0,5	1	103,3
BbF	22,892	0,1-100	0,9999232	0,03	0,11	0,2	88,8
BaP	26,083	0,1-100	0,9997922	0,20	0,65	1,3	121,6

3.2.7. 3-MCPD Analizleri

Bu tez kapsamında, kızartma yağı ve kızartılmış ürünlerin serbest 3-MCPD içerikleri belirlenmiştir.

Örnek Hazırlama İşlemi

Kızartmalık Yağlar

Yağ örneklerinde 3-MCPD analizleri TS EN 14573 metodu modifiye edilerek GC-MS kullanılarak belirlenmiştir (TSE 2005). Bu amaçla, 20 g (0,01 hassasiyetle) yağ numunesi ve 100 µl d5-3-MCPD internal standart çözeltisi (100 µg/mL) test tüpüne koyulmuştur. Test tüpüne toplam ağırlık 50 g olana kadar NaCl çözeltisi (29 g/100 mL suda) eklenmiştir. Bu karışım 45°C ye kadar ısıtılmış ve 2 dk homojenizatör ile karıştırılmıştır. 1 saat buzdolabında bekletildikten sonra üst fazda yer alan NaCl'lü karışımdan 20 g alınmıştır.

Kolon Kromatografisi

20g NaCl'lü karışım ekstrakt kartuşuna dökülmüştür. Kolona 1 cm boyutunda susuz sodyum sülfat eklenmiş ve 15-50 dk bekletilmiştir. Üzerine 80 mL solvent karışımı (hegzan /dietileter 9:1 oranda) eklenmiştir. Çözeltideki polar olmayan bileşenler 80 mL çözücü karışımı ile sınırsız akışla atılmıştır. Solvent karışımı sodyum sülfat tabakasına ulaştığında kolonun musluğunu kapatılmıştır. Ardından, 250 mL dietil eter yaklaşık 8 mL/dak'lık bir akış hızında geçirilerek eluat, balonda toplanmıştır. Eluat, dietil eter ile 250 mL'ye seyreltilmiş, üzerine 15 g susuz sodyum sülfat eklenmiş ve karıştırıldıktan sonra 10 - 15 dk. bekletilmiştir. Süre sonunda, çözelti bir filtre kağıdından süzülüş ve elde edilen süzüntü 35 °C'de döner buharlaştırıcı kullanılarak yaklaşık 5 mL'ye kadar konsantre edilmiştir. Elde edilen konsantre çözelti kayıpsız bir şekilde 10 mL'lik bir volümetrik şişeye aktarılmış ve dietil eter ile tamamlanmıştır.

Türevlendirme

Kolon kromatografisi işleminde elde edilen çözülden, gaz sızdırmaz bir şırınga kullanarak 1 mL alınmış ve 4 mL'lik bir vialle aktarıldıktan sonra nitrojen gazı kullanarak kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntıya 1 mL 2,2,4-trimetilpentan ve 0,05 mL heptaflorobütimidazol ilave edilmiş ve ağzı kapatılmıştır. Birkaç saniye çalkalandıktan

sonra 70 °C'de 20 dk ısıtılmıştır. Süre sonunda çözelti 40 °C'nin altına soğutulduktan sonra üzerine 1 mL damıtılmış su eklemiş ve 30 saniye boyunca çalkalanarak fazların ayrılması sağlanmıştır. Üstte kalan 2,2,4-trimetilpentan fazı 2 mL'lik bir şişeye alınmış, üzerine sodyum sülfat eklendikten sonra çalkalanmış ve 5 dk bekletildikten sonra, GC-MS vialine alınmıştır. Kızartma yağlarındaki 3-MCPD'nin belirlenmesinde kullanılan GC-MS koşulları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Kızartma yağlarındaki 3-MCPD analizinde kullanılan GC-MS koşulları

GC-MS koşulları	
GC parametre	
Cihaz	Shimadzu GC-MS QP 2010 Ultra
GC kolon	DB 5 MS, 30 m x 0.25 mm x0.25 µm
Taşıyıcı gaz	He, 1,39 mL/dk sabit akış
Sıcaklık programı	50°C'de 1 dk, 2°C/dk ile 50°C'den 90°C ve 90°C'den 270°C maksimum hızda, izotermal 270°C 10 dk
GC-inlet	Split/splitless
Inlet koşulları	Mod: Splitless, Enjeksiyon Sıcaklık: 270°C, Basınç:10 kPa, Purge akış: 3.0 mL/dk, Lineer Hız: 42,8 cm/sn, Toplam akış: 18,39 mL/dk
Enjeksiyon hacmi	1,0 µl
Enjeksiyon modu	Splitless
Toplam çalışma zamanı	37 dk
MS parametre	
Kütle ayırıcı	Quadrupol
İyonlaşma	Elektron iyonlaşma, 70 eV
Operasyon modu	Seçili İyon izleme (SIM)
Solvent delay	1 dk
Kayıtlı iyonlar	SIM mod m/z 453, 291, 289, 275 253 (3-MCPD) ve m/z 257 (d5-3-MCPD)
GC-Transfer line sıcaklık	270 °C
İyon kaynağı sıcaklığı	250 °C
MS Quad Sıcaklığı	150 °C

Kızartılmış Ürünler

Kızartılmış ürünlerin 3-MCPD analizleri EFSA 2015: EN-779 metodu modifiye edilerek, GC-MS ile belirlenmiştir (Wenzl ve ark, 2015). Bu amaçla, 1 g (0,01 hassasiyetle)

homojenize edilmiş örnek tarılarak test tüpüne alınmış, üzerine 5 mL aseton + hegzan karışımı (1:1) ve 100 µl d5-3-MCPD internal standart çözeltisi (1 mg/mL) eklenmiştir. 30 sn karıştırıldıktan sonra 5 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra 4000 rpm 10 dk santrifüj edilmiştir. Üst faz alınmış ve üzerine 1 mL su eklendikten sonra 30 sn karıştırılmış ve 50°C de buharlaştırılmıştır. Kalıntıya 1,8 mL etil asetat eklenip 30 sn karıştırılmıştır. Üzerine 150µl PBA (0,4 g fenil boronik asit eterle çözülür 10 mL'ye tamamlanır.) eklenmiş, 30 sn karıştırılmış ve 5 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra 40°C'de azot altında kurulağa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı 1mL izooktan ile çözülmüş ve 0,45 µm PVDF filtreden süzülerek GC-MS vialine alınmıştır. Kızartılmış ürünlerdeki 3-MCPD'nin belirlenmesinde kullanılan GC-MS koşulları Çizelge 3.9'de verilmiştir.

Çizelge 3.9. Kızartılmış ürünlerdeki 3-MCPD analizinde kullanılan GC-MS koşulları

GC-MS koşulları	
GC parametre	
Cihaz	Shimadzu GC-MS QP 2010 Ultra
GC kolon	DB 5 MS, 30 m x 0.25 mm i.d., 0,25 µm
Taşıyıcı gaz	He, 1,32 mL/dk sabit akış
Sıcaklık programı	60°C'de, 6°C/dk ile 50°C'den 150°C 2 dk ve 30°C/dk 300°C 10 dk
GC-inlet	Split/splitless
Inlet koşulları	Mod: Splitless, Enjeksiyon Sıcaklık: 270°C, Basınç: 10 kPa, Purge akış: 3.0 mL/dk, Lineer Hız:41,9 cm/sn, Toplam akış: 17,5 mL/dk
Enjeksiyon hacmi	1,0 µl
Enjeksiyon modu	Splitless için 1,5 dk
Toplam çalışma zamanı	33 dk
MS parametre	
Kütle ayırıcı	Quadrupole
İyonlaşma	Elektron iyonlaşma, 70 eV
Operasyon modu	Seçilmiş İyon İzleme (SIM)
Solvent delay	3 dk
Kayıtlı iyonlar	SIM mod m/z 147, 196, (3-MCPD) ve m/z 150, 201 (d5-3-MCPD)
GC-Transfer line sıcaklık	300 °C
İyon kaynağı sıcaklığı	250 °C
MS Quad sıcaklığı	150 °C

Standartların Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Stok 3-MCPD çözeltisinin hazırlanması (1000 mg/L): 0,1046 g 3-MCPD (Dr. Ehrenstorfer- C 11502630, %95,6 saflıkta) tartılarak etil asetat ile çözülerek 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden, 10 ve 100 mg/L'lik ara stok çözeltiler hazırlanmıştır.

d5-3-MCPD standardın hazırlanması (100 mg/L): 10 mg 3-kloro-1,2-propanediol-d5 (LGC TRC-C379712) standardından alınmış ve 10 mL'ye etil asetat ile tamamlanmıştır. Bu standarttan 1 mg/L'lik ara stok çözelti hazırlanmıştır.

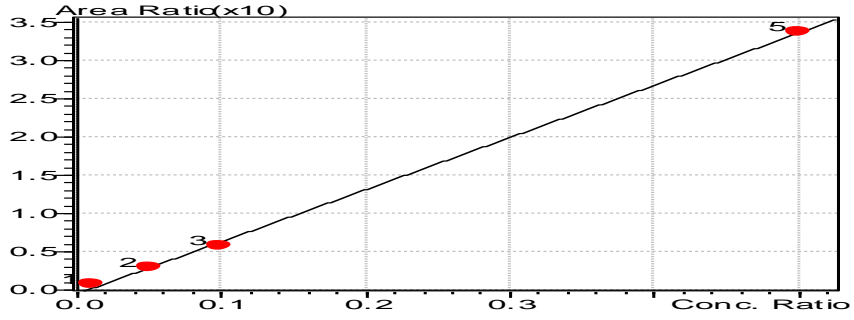
Standartların Türevlendirilmesi: Türevlendirme amacıyla kızartmalık yağlar için N-heptaflurobutilimidazol (Sigma Aldrich, 74382) ve kızartılmış ürünler için fenilboronik asit (Sigma Aldrich, 78181) kullanılmıştır.

Kızartma yağları için; her bir 3-MCPD standardı 10 mL'lik vialler içerisine 100 µl standart + 10 µl d53-MCPD internal (100 mg/L) + 0,9 mL izooktan + 0,05 mL N-heptaflurobutilimidazol eklenmiştir. Kapakları kapatıldıktan sonra 30 sn karıştırılmış ve 70°C'de 30 dk boyunca ısıtılmıştır. Standartlar 40°C'nin altına soğutulduktan sonra 1 mL saf su eklenmiş ve 30 sn karıştırılmıştır. Fazlar ayrıldıktan sonra üstte kalan 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) fazı 2 mL'lik bir şişeye alınmış, üzerine sodyum sülfat eklendikten sonra çalkalanmış ve 5 dk bekletildikten sonra, GC-MS vialine alınmıştır.

Kızartılmış ürünler için; her bir 3-MCPD standardı 10 mL'lik vialler içerisine 100 µL standart + 100µl d53-MCPD internal (1mg/L) + 150µl PBA eklenmiştir. Kapakları kapatıldıktan sonra 30 sn karıştırılmış ve 5 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Solvent azot gazı altında kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntıya 1 mL 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) eklenerek, karıştırılmış ve 0,45 µm PVDF filtreden süzülükten sonra, gaz kromatografik analiz için vialine alınmıştır.

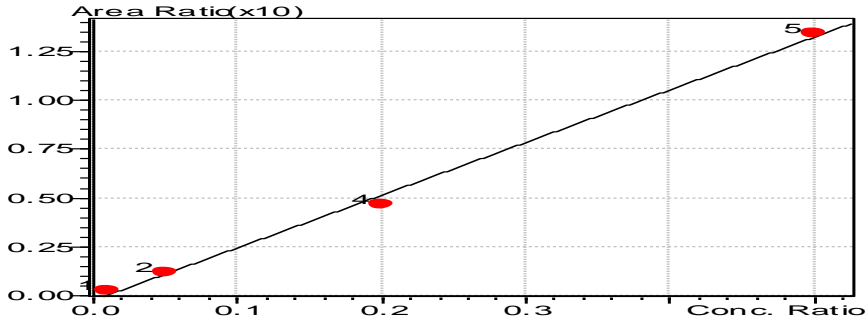
Kalibrasyon: Kızartmalık yağlar için; 1, 5, 10, 20 ve 50 mg/L, kızartılmış ürünler için ise 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 ve 5 mg/L 3-MCPD içeren standartları hazırlamak için stok ve ara stok çözeltilerden uygun miktarlarda alınmış ve etil asetat ile tamamlanmıştır.

Örneklerin 3-MCPD içeriklerinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafikleri Şekil 3.5 ve 3.6'de verilmiştir. Ayrıca kızartma yağları ve kızartılmış ürünlerin 3-MCPD GC-MS m/z ve iç standart d5-3-MCPD için GC-MS m/z oranları sırasıyla Şekil 3.7 -3.10'de verilmiştir.



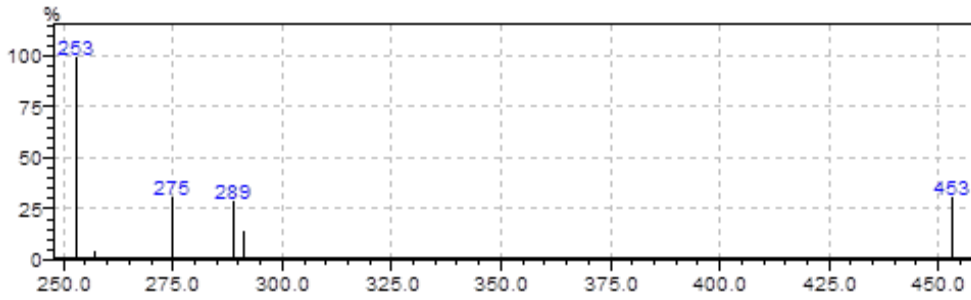
$$Y = 68,10187X - 0,4775287 \quad R^2 = 0,9991564 \quad R = 0,9995781$$

Şekil 3.5. Kızartmalık yağlar için 3-MCPD kalibrasyon grafiği

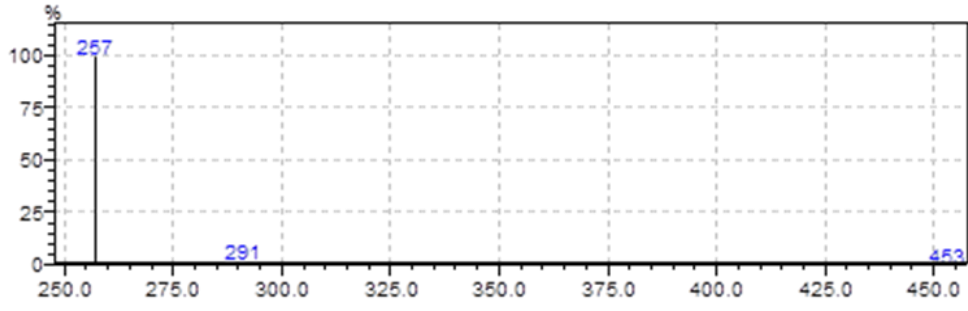


$$Y = 26,93823X - 0,2365361 \quad R^2 = 0,9973 \quad R = 0,9986491$$

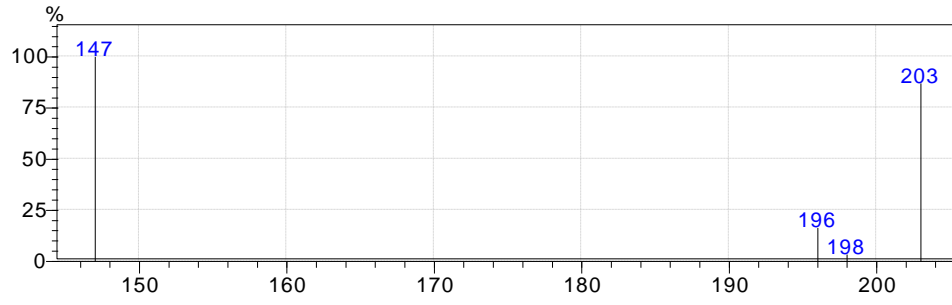
Şekil 3.6. Kızartılmış ürünler için 3-MCPD kalibrasyon grafiği



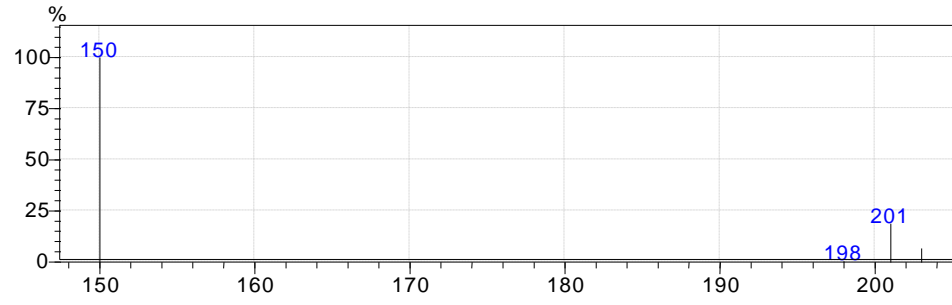
Şekil 3.7. Kızartmalık yağlar için 3-MCPD GC-MS m/z



Şekil 3.8. Kızartmalık yağlar için iç standart d5-3-MCPD GC-MS m/z



Şekil 3.9. Kızartılmış ürünleri için 3-MCPD GC-MS m/z



Şekil 3.10. Kızartılmış ürünleri için iç standart d5-3-MCPD GCMS m/z

Metot Validasyonu

En düşük standart en az 6 kez okutulmuştur. Ortalama ve standart sapmaları bulunmuştur. Tespit limiti (LOD) standart sapmanın 3 katı ile, Tayin limiti (LOQ) ise 10 katı çarpılarak hesaplanmıştır. Cihazın tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi için 10 kez en küçük standart okutulmuştur. Bağıl standart sapma olarak tekrarlanabilirlik RSD % olarak hesaplanmıştır.

Ekstraksiyon metodunu doğruluğunu analizlemek için standart katma metodu ile geri kazanım miktarı hesaplanmıştır. Geri kazanım için örnek içerisine bilinen miktarda standart eklenmiştir. Tespit edilen değer, teorik değere bölünmesi ile geri kazanım miktarı bulunmuştur. Kızartma yağları ve kızartılmış ürünlerin 3-MCPD içeriğinin belirlenmesine yönelik metod performans karakteristikleri Çizelge 3.10’da verilmiştir.

Çizelge 3.10. 3-MCPD analizi metot performans karakteristikleri

Bileşen	Alıkonulma Süresi (dk)	Doğrusal aralık (µg/kg)	Korelasyon (r ²)	Tespit Limiti LOD (µg/kg)	Tayin Limiti LOQ (µg/kg)	Tekrarlanabilirlik (%)	Geri Kazanım (100 µg/L)
Kızartma yağları							
3-MCPD	12,080	10-500	0,9991564	18	60	12	103
d5-3MCPD	11,915						
Kızartılmış ürünler							
3MCPD	15,249	10-500	0,9973	23	76	8	82,3
d5-3MCPD	15,216						

3.2.8. Furan Analizleri

Örnek Hazırlama İşlemi

Kızartma yağları ve kızartılmış ürünlerinin furan içeriğinin belirlenmesinde Mariotti ve ark. (2017) metodu modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu amaçla, 0,5 g örnek tartılmış ve 5M NaCl ile 10mL’ye seyreltilmiştir. İçerisine d4-furan internal standardından (10 mg/L) 10 µl eklenmiştir. Head space GC-MS kullanılarak analiz edilmiştir. Örneklerin furan içeriğinin belirlenmesinde kullanılan HS-GC-MS koşulları Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Kızartma yağları ve kızartılmış ürünlerin furan analizinde kullanılan HS-GCMS-MS koşulları

HS-GC-MS koşulları	
GC parametre	
Cihaz	Shimadzu GC-MS QP 2010 Ultra HS 20
GC kolon	HP Plot Q 5 MS, 30 m x 0,32 mmx 20µm
Taşıyıcı gaz	He, 2 mL/dk sabit akış
Sıcaklık programı	50°C'de 1dk ,10°C/dk ile 180°C de14 dk.
GC-inlet	Split
Inlet koşulları	Mode: Split, Initial temp: 50°C (On), Basınç:72,5 kPa, Purge akış: 30.0 mL/dk, Toplam akış: 13 mL/dk
Enjeksiyon hacmi	1.0 µl
Enjeksiyon modu	Splitless için 1.5 dk
Toplam çalışma zamanı	20 dk
MS parametre	
Kütle ayırıcı	Quadrupole
İyonlaşma	Elektron iyonlaşma, 70 eV
Operasyon modu	Seçilmiş İyon İzleme (SIM)
Solvent delay	11 dk
Kayıtlı iyonlar	SIM mod m/z 68, 39 (Furan) ve m/z 72,42 (d4-Furan)
GC-interfaz sıcaklık	200°C
İyon kaynağı Sıcaklığı	230°C
MS Quad Sıcaklığı	150°C
HS Şartları	
İnkübasyon sıcaklığı 60°C	60°C
Şırınga sıcaklığı	70°C
Transfer hattı sıcaklığı	60°C
Çalkalama	3
Gaz basıncı	50 kPa
İnkübasyon süresi	20 dk
Pres zamanı	0,50 dk
GC dönüşüm zamanı	20 dk

Standartların Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisi Oluşturma

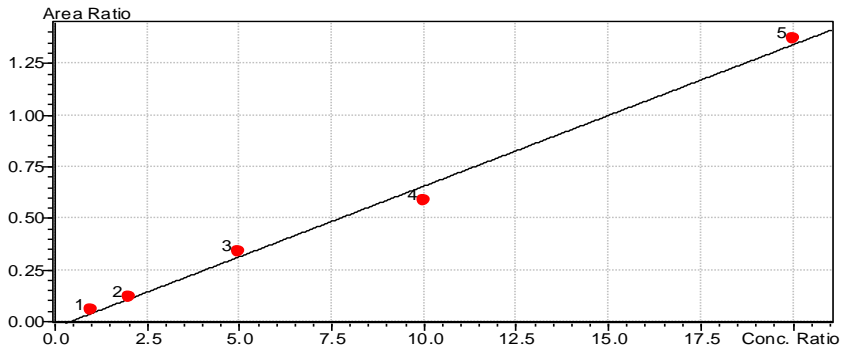
Stok Furan standardının hazırlanması (100 mg/L): Furan standardı (Dr Ehrenstorfer GmbH XA13965000) asetonitril içerisinde çözüldürülmüş olarak ticari olarak satılan bu çözültiden, 1 mg/L'lik ara stok çözülti hazırlanmıştır.

d4-Furan standardının hazırlanması (100 mg/L): Dr Ehrenstorfer GmbH XA13965010 Asetonitril içerisinde ticari olarak satılan bu standarttan 10 mg/L'lik ara stok çözelti hazırlanmıştır.

5M NaCl: 292,5 g NaCl tartılarak saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır.

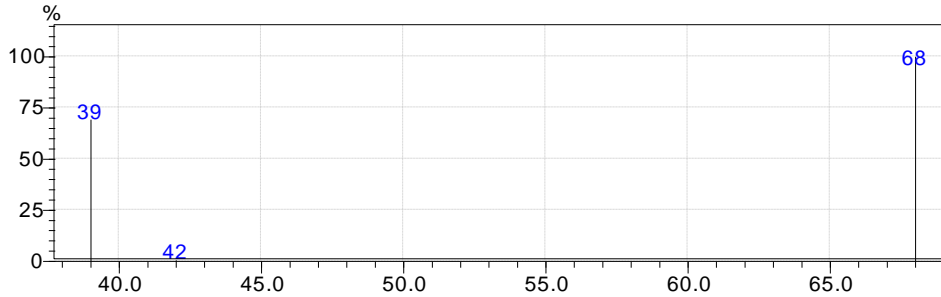
Kalibrasyon: 1, 2, 5, 10, 20 µg/L konsantrasyonda furan standardı hazırlamak için ara stok çözeltilerden uygun miktarlarda alınmış ve üzerine d4-Furan (10 mg/L) 10µl eklenip 10 mL'ye su ile tamamlanmıştır.

Örneklerin furan içeriklerinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafiği Şekil 3.11'de verilmiştir. Ayrıca kızartma yağları ve kızartılmış ürünlerin furan için GC-MS m/z oranları Şekil 3.12'de ve iç standart d4-furan için GC-MS m/z Şekil 3.13'de verilmiştir.

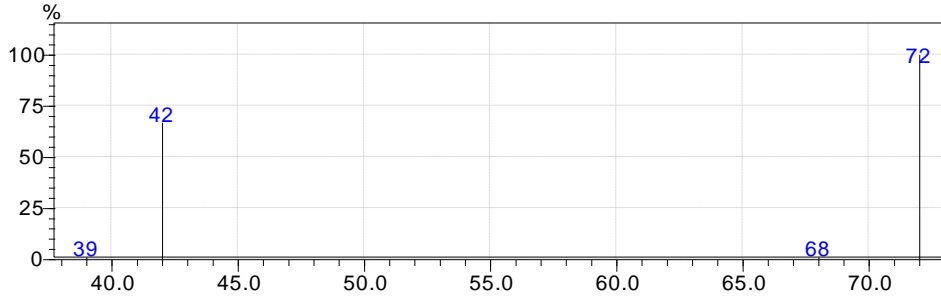


$$Y = 0.178515X + 0.2376023 \quad R^2 = 0.999885 \quad R = 0.9999425$$

Şekil 3.11. Furan kalibrasyon grafiği



Şekil 3.12. Furan GC-MS iyon m/z



Şekil 3.13. İç Standart d4- Furan GC-MS iyon m/z

Metot Validasyonu

En düşük standart en az 6 kez okutulmuştur. Ortalama ve standart sapmaları bulunmuştur. Tespit limiti (LOD) standart sapmanın 3 katı ile, Tayin limiti (LOQ) ise 10 katı çarpılarak hesaplanmıştır. Cihazın tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi için 10 kez en küçük standart okutulmuştur. Bağlı standart sapma olarak tekrarlanabilirlik RSD % olarak hesaplanmıştır.

Ekstraksiyon metodunu doğruluğunu analizlemek için standart katma metodu ile geri kazanım miktarı hesaplanmıştır. Geri kazanım için örnek içerisine bilinen miktarda standart eklenmiştir. Tespit edilen değer, teorik değere bölünmesi ile geri kazanım miktarı bulunmuştur. Kızartma yağları ve kızartılmış ürünlerin furan içeriğinin belirlenmesine yönelik metot performans karakteristikleri Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Furan analizi metot performans karakteristikleri

Bileşen	Alıkonulma Süresi (dk)	Doğrusal aralık (µg/kg)	Korelasyon (r^2)	Metot Tespit Limiti LOD (µg/kg)	Metot Tayin Limiti LOQ (µg/kg)	Tekrarlanabilirlik (%)	Geri Kazanım (100 µg/L)
Furan	11,322	20-400	0,999885	30	100	5	82,3
d4-Furan	11,256						

3.2.9. İstatistiksel Analiz

Verilerin değerlendirilmesinde SPSS 22.0 (Statistical Package for Social Sciences) programı kullanılmıştır. Veriler tek yönlü varyans analizi (One-way ANOVA) ile gruplar arasında istatistiki olarak fark olup olmadığını test etmek için LSD (Least Significant Difference) testi kullanılmıştır. Elde edilen ortalama değerler $p < 0.05$ olasılık düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir. İki bağımsız grup arasında ilişki olup olmadığı Spearman rho korelasyon testine göre ve önemlilik testleri $p < 0.05$ seviyesinde incelenmiştir. Ayrıca regresyon (lineer) parametrelerle ilgili ilişkiler de değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kızartmalık Yağların Fiziksel ve Kimyasal Analizleri

Kızartmalık olarak kullanılan yağların, fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ortalama olarak polar madde içerikleri %11,87±7,11 (0- 25,03), yoğunlukları 0,90085-0,90248 g/cm³ (0,90085–0,90248), serbest asitlikleri 0,49±0,16 mg/KOH (0,41-0,88) ve peroksit değerleri 6,14±2,98 meq O₂/kg (4,48 -13,27) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Kızartmalık yağların fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

	Polar madde (%)	Yoğunluk (g/ cm ³)	Serbest yağ asitliği (mg KOH/yağ)	Peroksit sayısı (meq O ₂ /kg)
Kontrol	0,00±0,00f	0,90088±0,00000b	0,41±0,00d	4,48±0,00c
Y1	8,00±0,00e	0,90085±0,000004b	0,41±0,00d	5,00±0,00b
Y2	10,00±0,82d	0,90088±0,00000b	0,41±0,00d	5,02±0,00b
Y3	13,03±0,05c	0,90088±0,00000b	0,41±0,00d	5,02±0,00b
Y4	13,50±1,05c	0,90088±0,00000b	0,46±0,00c	5,02±0,00b
Y5	14,00±0,16b	0,90086±0,00002b	0,50±0,00b	5,22±0,00b
Y6	25,03±0,05a	0,90248±0,00011a	0,88±0,05a	13,27±0,81a
Min -	0,00-25,03	0,90085-0,90248	0,41-0,88	4,48 -13,27
Max				
Ort-std	11,87±7,11	0,901101±0,000573	0,49±0,16	6,14±2,98

*LSD (Least Significant Difference) testinde farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p<0.05).

Polar madde, derin yağda kızartma işleminde zamanın artışına ve kızartılan ürün miktarındaki artışa bağlı olarak yükselmektedir. 12.05.2012 tarih ve 28290 sayılı Resmî Gazete’de kızartmada kullanılmakta olan katı ve sıvı yağlar için izin verilen en yüksek polar madde değeri %25’dir. Bu nedenle kızartma işleminde polar madde değeri %25

olduğunda numune alım işlemine son verilmiştir. Chen ve ark. (2013) 48 saat boyunca tekrar tekrar kullanılan kızartma yağlarının toplam polar bileşiklerini incelemişlerdir. Sonuçta polar madde içeriği %25'in soya fasulyesi yağında 23 saat ve palm olein yağında ise 25 saat sonra aşıldığını rapor etmişlerdir. Çalışmamızla oluşan bu farklılığın kullanılan yağlardaki farklılık kadar, kızartılan ürünlerdeki ve bu ürünlerin fiziksel durumlarındaki (dondurulmuş, yüksek nem içeriği v.b) farklılıktan kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Kızartma işleminde kullanılan yağın, derin yağda kızartma işlemleri için geliştirilmiş spesifik bir yağ olması nedeniyle yoğunlukta istatistiksel olarak değişim görülmemiştir. Sadece kızartma işlemine başlandıktan 480 dk sonra alınan son örnekte istatistiksel olarak önemli bir artış görülmüştür.

Yağların bozulmuşluğunun belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden, serbest asitlik değeri, başlangıçta 0,41 mg KOH/yağ iken son numunede 0,88 mg KOH/yağ olarak belirlenmiş ve 2 kat artış gözlemlenmiştir. Peroksit değerinde ise kızartma işleminin başından sonuna kadar yaklaşık 3 katlık bir artış saptanmıştır ($p < 0,05$). Yasal mevzuatta kızartma yağları için bir limit değeri olmamakla birlikte, kullanılan kızartma yağının büyük bir kısmını palm yağı oluşturması nedeniyle bu yağ baz alınarak bir değerlendirme yapılmıştır. Türk Gıda Kodeksi "Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği"ne (Tebliğ No: 2012/29) göre; soğuk ve preslenmiş doğal yağlarda serbet yağ asitliği sayısı 4 mg KOH/yağ, natürel palm yağı için ise 10 mg KOH/yağ olarak belirtilmiştir. Peroksit değeri ise 15 meq O₂/kg olarak verilmiştir (Anonim. 2012a). Serbest yağ asitleri ve peroksit sayısı, bu tebliğ de yer alan sonuçlarla karşılaştırıldığında kullanılan kızartma yağında en son uygulamadan (480 dk) sonra bile her iki değerinde limitlerin altında bulunmuştur. Avcı (2015) derin yağda kızartma işlemi sırasında değişik zeytinyağlarında (sızma, natürel, reviera ve rafine) ve ayçiçek yağında meydana gelen kimyasal değişiklikleri belirlemiştir. Dondurulmuş patatesleri 180°C de 4 dakika boyunca kızartmış ve bu işlemi taze yağ eklenmeksizin, 10 kez tekrarlanmıştır. Kızartmanın başlangıcından sonuna kadar peroksit değerlerinde rafine zeytin yağında %11 ve ayçiçek yağında ise %55 artış olduğunu bildirmişlerdir. Bu değerler çalışmamızda elde edilenlerden daha yüksektir ve bu farklılık kızartmada kullanılan yağlardan kaynaklanmaktadır.

4.2. Kızartılmış Ürünlerin Fiziksel ve Kimyasal Analizleri

Kızartılmış ürünlere ait fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ortalama olarak kuru madde oranları %96,9± 2,2 (91,7–98,2), titre edilebilir asitlik değerleri %0,32± 0,22 (0,23-0,90), toplam yağ içerikleri %31,8± 9,7 (9-40,5) ve toplam şeker içerikleri % 52,1± 0,7 (51,50-53,69) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Kızartılmış ürünlerin fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

	Kuru madde (%)	Titre edilebilir asitlik (%)	Toplam şeker (%)	Toplam yağ (%)
Kontrol	91,70±0,01d	0,23±0,00b	53,69±0,06a	9,08±0,09e
Ü1	98,59±1,01a	0,23±0,00b	52,48±0,32b	33,73±1,47d
Ü2	97,59±0,10bc	0,23±0,00b	51,50±0,01d	34,16±0,18cd
Ü3	97,18±0,67c	0,23±0,00b	51,65±0,39cd	34,56±0,30bcd
Ü4	97,66±0,06bc	0,24±0,01b	52,00±0,00c	35,23±1,26bc
Ü5	97,58±0,05bc	0,25±0,02b	52,00±0,00c	35,50±0,58b
Ü6	97,95±0,25ab	0,86±0,05a	51,73±0,50cd	40,50±0,58a
Min-Max	91,7-98,2	0,23-0,90	51,50-53,69	9-40,5
Ort.± SD	96,9±2,2	0,32±0,22	52,10±0,70	31,8±9,7

*LSD testinde farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır (p<0.05).

Kuru madde içeriği açısından sonuçlar incelendiğinde, kızartma sırasında ürünlerin yağ çekmesine bağlı olarak kontrol grubuna göre kızartılmış ürünlerde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, ürünlerin yağ içeriği ile paraleldir. Kızartılmış ürünlerin yağ içerikleri kontrol ürüne göre yaklaşık %20 oranında artmıştır.

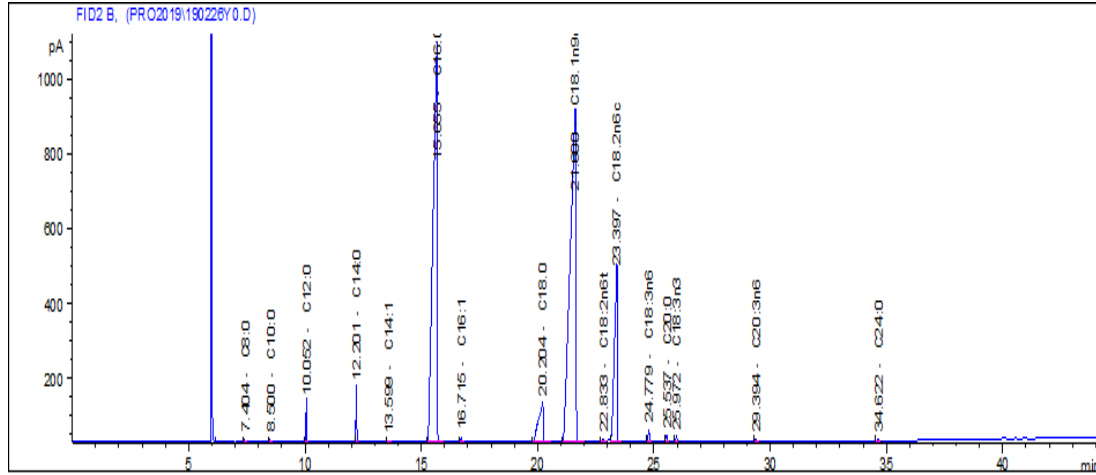
Titre edilebilir asitlik değeri kontrolde % 0,23 iken kızartma süresine bağlı olarak artmış ve en son uygulamada (480 dk) %0,86 olarak belirlenmiş ve kontrole göre 4 kat artış görülmüştür.

4.3. Proses Kirletici Analizleri

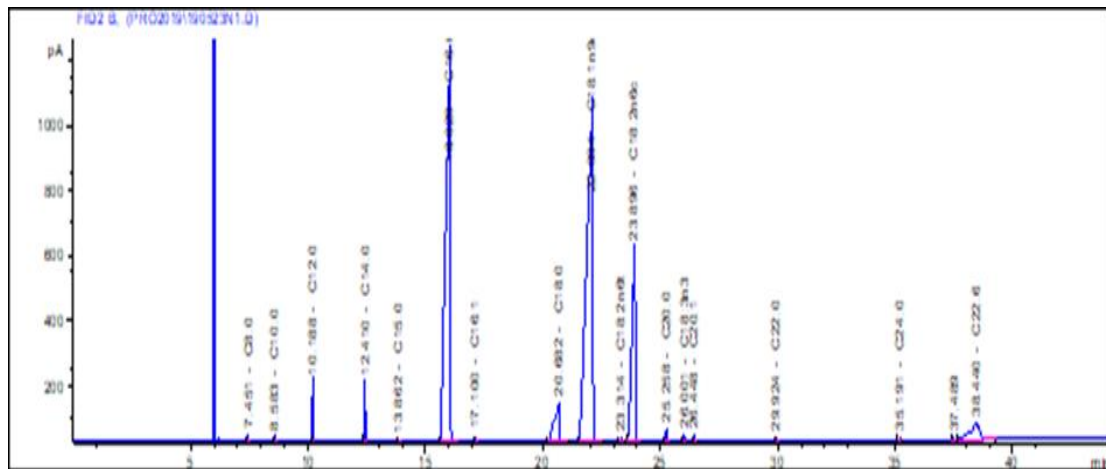
Kullanılan kızartma yağı ve kızartılan ürünlerde belirlenen trans yağ, akrilamid, PAH, 3-MCPD, furan analizlerinin sonuçları Çizelge 4. 3 ve 4. 4’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kızartmalık yağlarda akrilamid, 3- MCPD ve furan, kızartılmış ürünlerde ise 3- MCPD ve furan tespit limitinin altında kalmış ve belirlenememiştir.

4.3.1. Yağ Asidi Kompozisyonu ve Trans Yağ Asidi İçeriği

Analiz sonucunda elde edilen kromatogramlardan bazıları aşağıda verilmiştir. İşlem görmemiş kızartma yağına ait olan Şekil 4.1’de ve polar madde değeri 25 olan yağa ait kromatogram ise Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.1. İşlem görmemiş kızartma yağına ait yağ asidi kompozisyonu



Şekil 4.2. Polar madde değeri %25 olan yağa (Y6) ait yağ asidi kompozisyon

Çizelge 4.3. Kızartmalık yağların trans yağ, akrilamid, 3 MCPD ve furan içerikleri

	Kontrol	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
Trans Yağ, %	0,12±0,002d	0,14±0,01c	0,14±0,01c	0,14±0,01c	0,17±0,01c	0,18±0,01ab	0,20±0,01a
Akrilamid, µg/kg	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ
BaA, µg/kg	0,94±0,04d	2,15±0,18c	2,27±0,23c	2,41±0,12c	3,06±0,80b	3,16±0,87b	4,00±0,14a
CHR, µg/kg	0,63±0,00c	1,19±0,14ab	1,21±0,15a	1,28±0,22a	1,23±0,27a	1,24±0,27a	0,99±0,01b
BbF, µg/kg	0,63±0,13b	0,44±0,09b	0,48±0,04b	0,51±0,03b	0,61±0,12b	0,88±0,17a	1,03±0,34a
BaP, µg/kg	LOQ	0,39±0,04d	0,48±0,01cd	0,54±0,08bc	0,55±0,07bc	0,63±0,05b	0,63±0,16a
∑PAH, µg/kg	2,20±0,15f	4,17±0,19e	4,44±0,16de	4,74±0,30d	5,45±0,64c	5,91±0,43b	6,65±0,27a
3-MCPD, µg/kg	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ
Furan, µg/kg	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ

Ortalama ± standart sapma şeklinde ifade edilmiştir (n=6). LOQ: Tayin limiti, Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.05).

Çizelge 4.4. Kızartılmış ürünlerin trans yağ, akrilamid, 3 MCPD ve furan içerikleri

	Kontrol	Ü1	Ü2	Ü3	Ü4	Ü5	Ü6
Trans Yağ, %	0,12±0,02d	0,14±0,01c	0,14±0,01c	0,14±0,01c	0,17±0,01c	0,18±0,01ab	0,20±0,01a
Akrilamid, µg/kg	41,1±0,2f	46,8±1,3ef	60,2±3,2e	97,1±3,1d	131,8±12,1c	165,0±6,6b	214,7±23,6a
BaA, µg/kg	1,25±0,22c	1,51±0,24b	1,54±0,06b	1,55±0,08b	2,02±0,19a	2,10±0,30a	2,23±0,23a
CHR, µg/kg	0,29±0,04c	0,28±0,01c	0,28±0,03c	0,28±0,03c	0,32±0,05c	0,38±0,08b	0,71±0,08a
BbF, µg/kg	0,49±0,00c	0,56±0,31bc	0,83±0,17a	0,84±0,19a	0,64±0,12bc	0,71±0,06ab	0,69±0,05ab
BaP, µg/kg	0,64±0,02c	0,73±0,11c	0,74±0,06c	0,73±0,07c	0,87±0,02b	0,63±0,06b	0,63±0,17a
∑PAH, µg/kg	2,67±0,17d	3,08±0,25c	3,39±0,19c	3,40±0,22c	3,85±0,27b	3,82±0,37b	4,26±0,42a
3-MCPD, µg/kg	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ
Furan, µg/kg	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ

Ortalama ± standart sapma şeklinde ifade edilmiştir (n=6). LOQ: Tayin limiti, Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.05).

Çizelge 4.5. Kızartma yağlarının yağ asidi kompozisyonları

Yağ asidi çeşidi	Yağ asidi (%)						
	Kontrol	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
C8:0	0,05±0,01b	0,07±0,03a	0,07±0,03a	0,07±0,03a	0,07±0,03a	0,07±0,03a	0,10±0,01a
C10:0	0,05±0,01b	0,07±0,03a	0,07±0,03a	0,07±0,03a	0,07±0,03a	<0,05	0,07±0,01a
C12:0	0,67±0,01b	0,93±0,33a	0,94±0,33a	0,94±0,32a	0,95±0,32a	0,94±0,32a	0,90±0,02a
C14:0	1,14±0,01a	1,24±0,08a	1,24±0,08a	1,24±0,08a	1,23±0,08a	1,23±0,08a	1,16±0,02a
C16:0	38,39±0,08a	39,21±0,90a	39,08±1,03a	38,57±0,46a	38,51±0,01a	38,54±0,43a	36,26±0,59b
C16:1	0,17±0,01a	0,17±0,01a	0,17±0,01a	0,17±0,01a	0,17±0,01a	0,17±0,01a	0,16±0,01b
C18:0	4,23±0,02c	4,32±0,01ab	4,32±0,03ab	4,26±0,03bc	4,27±0,02abc	4,27±0,03abc	4,13±0,07d
C18:1c	42,52±0,12a	42,42±0,36a	42,39±0,32a	42,74±0,17a	42,61±0,13a	42,66±0,13a	41,50±0,75b
C18:2t	0,12±0,02d	0,14±0,01c	0,15±0,01c	0,15±0,01c	0,17±0,01b	0,18±0,01ab	0,20±0,01a
C18:2c	11,64±0,03b	10,54±0,21e	10,69±0,37de	10,87±0,19cde	11,20±0,28c	10,97±0,14cd	12,98±0,29a
C20:0	0,40±0,01a	0,41±0,01a	0,38±0,06a	0,38±0,05a	0,37±0,05a	0,37±0,05a	0,38±0,01a
C18:3n3	0,22±0,01b	0,22±0,01b	0,22±0,01b	0,23±0,01a	0,22±0,01b	0,22±0,01b	0,18±0,01c
C20:1	0,16±0,01a	0,15±0,01b	0,15±0,01b	0,16±0,01a	0,16±0,01a	0,16±0,01a	0,16±0,01a
C24:0	0,07±0,01b	0,07±0,01b	0,07±0,01b	0,07±0,01b	0,07±0,01b	<0,05	0,08±0,01a
SFA	44,98±0,11d	46,34±0,48a	46,18±0,67ab	45,43±0,25 bc	45,69±0,01bc	45,65±0,17bc	43,23±0,70e
MUFA	42,84±0,10a	42,74±0,37a	42,71±0,33a	42,94±0,13a	43,16±0,01a	42,99±0,13a	41,82±0,70b
PUFA	12,10±0,03b	10,86±0,15f	10,92±0,18ef	11,66±0,3c	11,12±0,01de	11,33±0,06d	13,23±0,26a
TRANS	0,12±0,02d	0,14±0,01c	0,14±0,01c	0,17±0,01b	0,15±0,01c	0,18±0,01ab	0,20±0,01a

Ortalama ± standart sapma şeklinde ifade edilmiştir (n=6). Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.05). SFA: Doymuş yağ asitleri, MUFA: Tekli doymamış yağ asitleri, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri

Çizelge 4.6. Kızartılmış ürünlerin yağ asidi kompozisyonları

Yağ asidi çeşidi	Yağ asidi (%)						
	Kontrol	Ü1	Ü2	Ü3	Ü4	Ü5	Ü6
C10:0	0,05±0,01b	0,07±0,02a	0,07±0,02a	0,07±0,02a	0,07±0,02a	0,07±0,02a	0,07±0,01a
C12:0	0,99±0,28	0,98±0,28	0,97±0,27	0,98±0,27	0,98±0,28	0,99±0,26	0,90±0,01
C14:0	0,81±0,33b	1,16±0,08a	1,15±0,08a	1,15±0,08a	1,15±0,08a	1,13±0,09a	1,16±0,02a
C16:0	36,86±1,69a	35,08±0,41b	34,58±0,51b	34,58±0,51b	34,81±0,27b	33,91±0,05b	36,26±0,59a
C16:1	0,16±0,01a	0,16±0,01a	0,16±0,01a	0,16±0,01a	0,15±0,01a	0,16±0,01a	0,17±0,01a
C18:0	4,20±0,01ab	4,29±0,10a	4,25±0,09ab	4,24±0,10ab	4,26±0,01ab	4,24±0,16ab	4,13±0,07b
C18:1c	42,08± 0,62a	41,09± 0,48b	40,96± 0,46b	41,01± 0,53b	41,02± 0,53b	40,91± 0,43b	41,50± 0,75ab
C18:2t	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,13± 0,01c	0,18± 0,01b	0,20± 0,01a
C18:2c	13,70±2,34b	15,94±0,43a	16,66±0,43a	16,61±0,50a	16,30±0,24a	16,93±0,37a	12,98±0,29b
C20:0	0,39±0,01a	0,38±0,01b	0,39±0,01a	0,39±0,01a	0,38±0,01b	0,38±0,01b	0,38±0,01b
C18:3n3	0,22±0,01b	0,22±0,01b	0,23±0,01a	0,22±0,01b	0,22±0,01b	0,22±0,01b	0,18±0,01c
C20:1	0,16±0,01a	0,16±0,01a	0,16±0,01a	0,16±0,01a	0,16±0,01a	<0,05	<0,05
C24:0	0,08±0,01b	0,10±0,01a	0,10±0,01a	0,10±0,01a	0,10±0,01a	0,10±0,01a	0,08±0,01b
SFA	43,56±1,60a	42,12±0,01bc	41,74±0,02c	41,73±0,03c	41,99±0,35c	41,32±0,87c	43,13±0,70ab
MUFA	42,40±0,63a	41,82±0,01ab	41,27±0,45b	41,33±0,53b	41,33±0,53b	41,23±0,43b	41,82±0,76ab
PUFA	14,00±2,33c	15,92±0,01b	16,75±0,39ab	16,70±0,44ab	16,61±0,10ab	17,44±0,33a	13,23±0,26c
TRANS	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,13±0,01c	0,18±0,01b	0,20±0,01a

Ortalama ± standart sapma şeklinde ifade edilmiştir (n=6). Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.05). SFA: Doymuş yağ asitleri, MUFA: Tekli doymamış yağ asitleri, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri

Kızartma yağının ve kızartılmış ürünün yağ asidi kompozisyonları Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Yağ asiti kompozisyonunun belirlenmesinde 37 bileşen analizlenmiş olmasına rağmen, Çizelge 4.5 ve 4.6'da LOQ değerlerinin üstünde belirlenenlere yer verilmiştir. Kullanılan kızartmalık yağda baskın yağ asidi % 42,52- 41,50 ile oleik asit (C18:1) olup onu % 38,39- 36,26 ile palmitik asit (C:16) izlemiştir. Her iki yağ asidi içinde Y6 (480 dk.)'lık uygulaması hariç kızartma süreleri arasında istatistiksel bir farklılık gözlemlenmemiştir. Kızartma süresinin 480 dk. üzerine çıkması aynı zamanda polar madde değerinin 25 olmasına paralel olarak her iki yağ asidinde de azalma görülmüştür. Bunun nedeninin yağ asitlerinin parçalanmaya başlaması olduğu düşünülmektedir.

Kullanılan kızartma yağının doymuş yağ asidi (SFA) içeriği %46,34-43,23 arasında değişmiş olup, yağın karakteristik özelliklerini oluşturmuştur. Doymuş yağ asitlerini %42,84- 41,82 ile tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) izlemiştir. Çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) oranı ise %13,23- 10,86 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, Multari ve ark. (2019) yaptığı çalışmada, kenevir yağının 180°C'de 60 dk derin kızartma sonrasında Σ PUFA değerlerinde azalamalar görüldüğünü bildirmişlerdir.

Çalışmamızda elde edilen verilerle paralel olarak, Liu ve ark. (2019) ayçiçek yağı ve palm yağının 180°C de 10 dk derin yağda kızartma işlemine tabi tutmuşlardır. Palm yağının yağ asiti içeriğini SFA > MUFA > PUFA iken ayçiçek yağının yağ asidi içeriği PUFA > MUFA > SFA olarak bildirmişlerdir. Kızartma işlemi sonunda, her iki yağında doymuş yağ asitleri (C16:0, C18:0 ve C20:0) içeriğinin çok az değiştiğini ifade etmişlerdir. PUFA miktarının, palm yağı için işlem görmemiş yağda %5,99 iken 40 saat kızartma sonrasında önemli ölçüde azaldığını ve %3,48 olduğunu, Ayçiçek yağı için ise %61,13'den %43,37'e düştüğünü beyan etmişlerdir. Kızartma sırasında C18:1 ve C18:2'nin içeriğinde önemli bir düşüş olmadığını, ancak C18.1 trans yağ asidinin her iki kızartma yağında da kızartma süresinin artmasıyla birlikte önemli ölçüde arttığını belirtmişlerdir.

Kullanılan kızartmalık yağının, trans yağ içerikleri %0,12- %0,20 arasında değişmiş olup, beklenildiği gibi kızartma sayısı, süresi ve polar madde içeriği artışına paralel olarak trans yağ içeriğide artmıştır. En yüksek trans yağ içeriğine Y6 uygulamasında ulaşılmıştır.

Kızartılmış ürünlerin yağ asidi kompozisyonu kızartma yağınınki ile benzer olduğu gözlemlenmiştir. Kızartılmış ürünlerde, en yüksek oranda oleik asit (C18:1, %42,08-40,91) belirlenmiş bunu palmitik asit (C16:0, %36-86-33,91), linoleik asit (C18:2c, %16,93-12,98) ve stearik asit (C18:0, %4,29-4,13) izlemiştir..

Kızartılmış ürünlerin doymuş yağ asidi (SFA) içeriğinin, kızartma yağına göre daha az (%43,56-41,32) olduğu saptanmıştır. Kızartılmış ürünlerin tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) miktarı (%42,40-41,23) kızartma yağı ile benzer olmakla birlikte çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) oranı ise (%17,44-13,23) belirgin şekilde yüksektir. Yağ asidi kompozisyonunda belirlenen bu farklılıkların kızartma amacıyla hazırlanan unlu mamulün formülasyonunda kullanılan yağdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kızartılan ürünlerde, kontrol grubunda ve 4. alınma zamanına kadar (Ü1-Ü3) trans yağ belirlenemezken (<0,05), 4. alınma zamanında (Ü4) %0,13 ve en son alınma zamanında (Ü6) ise %0,20 olarak belirlenmiştir.

Türk Gıda Kodeksi, Beslenme ve sağlık beyanları yönetmeliğine göre trans yağ asidi miktarının, yağlarda veya bileşen olarak yağ içeren gıdalarda toplam yağın 100 gramında 1 gramdan az olması gerekmektedir. Buna göre çalışmada elde edilen trans yağ asidi miktarları bu değerin çok altında olup, yönetmeliklere uygundur.

Literatürde farklı ürünlerin trans yağ asidi içerikleri ile ilgili yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Priego-Capote ve ark. (2007) İspanyada üretilen 14 çeşit farklı unlu mamulün trans yağ içeriklerini, Folsch yöntemi ile %1,53 ve mikrodalga ışımalı soxhlet yöntemi ile ise %1,57 olarak belirlemişlerdir.

Bansal ve ark. (2009) palm olein, yemeklik yağ (palm olein, susam yağı ve yer fıstığı yağı karışımı) ve ayçiçek yağı kullanarak 180-185°C derin yağda patates kızartmışlardır. Kızartma işleminde, 1 saat ön ısıtmadan sonra her yarım saatte bir numune alınmıştır. 40. kızartma işlemi sonrasında kızartma yağlarında sırasıyla 13,00, 25,2 ve 19,3 mg/g trans yağ bulunmuştur.

Saadeh ve ark. (2015) 10 adet bisküvi (sade, tam öğün, krema dolgulu, çikolata kaplı), 7 kek (sade, çikolata, krema dolgulu), 4 gofret (sade, çikolata dolgulu, kaplanmış) ve 3 kruvasanın (sade, çikolata dolgulu) trans yağ asidi miktarlarını araştırmışlardır. Unlu

mamüllerde 0,7 - 25,8 g/100 g trans yağ asidi belirlenmiştir. Trans C18:1 / (trans C18: 2 + trans C18:3) oranları ürünlerin kısmen hidrojene yağlarla formülasyonu bağlı olarak 4 ile 15,3 g/100 g arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Costa ve ark (2016) Portekizde marketlerde satılan 268 adet ürünün (margarin ve shortenings, sürülebilir çikolata yağları, kızarmış patates ve çips, endüstriyel fırıncılık ürünleri, kahvaltılık tahıllar, pasta ürünleri, çeşniler, hazır çorbalar, hazır tatlılar, çikolatalı atıştırmalıklar, mikrodalgada patlamış mısır, kurabiye, bisküvi, gofret ve tereyağı) trans yağ asidi içeriklerini saptamışlardır. En yüksek trans yağ asidi miktarı %0,72 (0,02-6,02) ile bisküvi ve kurabiye grubunda bulunurken, %0,03 (0,01-0,07) ile en düşük kahvaltılık tahıllarda belirlendiğini rapor etmişlerdir.

Portekiz'de yapılan başka bir çalışmada, kurabiyeler, bisküviler ve gofretler (n=61), patates ve patates ürünleri (n 47), yenmeye hazır yemekler (n=41), unlu mamuller (n=32), fındık ve yağlı tohumlar (n=31), fastfood (n=20), atıştırmalıklar (n=13), tahıl ürünleri (n=11) ve sosların (n=4) trans yağ içerikleri araştırılmıştır. En yüksek trans yağ asidi fast-food grubunda ortalama %0,19 (%0,01–0,49), ardından atıştırmalıklar %0,09 (%0–0,68), patates ve patates ürünleri %0,07 (%0–0,43) ve unlu mamüllerde %0,04 (%0–0,23) bulunmuştur (Albuquerque ve ark. 2018).

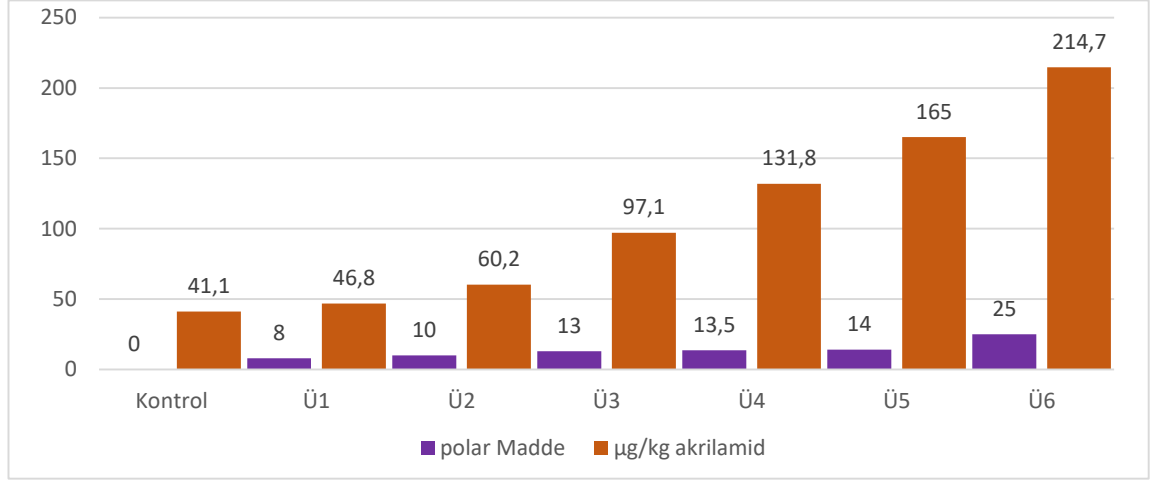
Liu ve ark. (2019) palm yağı ve ayçiçek yağında, trans yağ asitlerinden, C18:1t işlem görmemiş yağlarda % 0,04 iken 40 saat sonrası % 0,20 olduğu, C18:2t'nin ise her iki örnekte de ısıtma işlem sonrası %0,10 olduğu ifade edilmiştir.

Guo ve ark (2020) ısıtma işlem görmemiş yer fıstık yağının trans yağ asidi içeriğini %3,35 olarak saptarken, derin yağda kızartma işlemi sonunda artmış ve %3,58 olarak saptamışlardır.

Ömeroğlu ve Özdal (2020) Türkiye'de satılan bisküvi (n=13), kek ve kruvasan (n=10), kurabiye, pay ve tart (n=4), çikolata, nugat ve çikolatalı bar (n=5) ve wafil (n=3) ürünlerinin trans yağ asidi içeriklerinin, Türk Gıda kodeksi yönetmeliğine göre uygun olarak %1'in altında bulunduğunu bildirmişlerdir.

4.3.2 Akrilamid İçeriği

Kızartılmış ürünlerin akrilamid miktarları ve polar maddeye göre değişimleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Kızartma yağlarındaki akrilamid miktarları ise tayin sınırının altında bulunmuş ve bu nedenle grafiğe yansıtılmamıştır.



Şekil 4.3. Kızartılmış ürünlerin akrilamid içeriğinin polar maddeye göre değişimi

Kızartılmış ürünlerin akrilamid içerikleri 41,1–214,7 µg/kg arasında değişmekte olup, ortalama olarak 108 ± 61 µg/kg bulunmuştur. Beklenildiği gibi derin yağda kızartma işleminde kızartma süre ve sayısı arttıkça ürünlerde oluşan akrilamid miktarları da doğru orantılı olarak artmaktadır. Kızartma işlemi sırasında kullanılan kızartma yağının polar madde değeri %25’e ulaştığında ürünlerdeki akrilamid miktarı kontrole göre beş katı artmıştır ($p < 0,05$). Türk Gıda Kodeksinde gıdaların akrilamid içeriğine yönelik bir kısıtlama bulunmamaktadır. Ancak, EFSA (2015) tarafından akrilamid için tavsiye edilen ‘Gösterge Değerler’ listesinde direkt olarak bir değer bulunmamakla birlikte, ‘bisküvi ve benzeri ürünler için 500 µg/kg ve yemeye hazır patates kızartması gibi ürünler için ise 600 µg/kg olarak önerilmektedir. Çalışmamızda elde edilen sonuçların bu değerlerin çok altında kaldığı görülmektedir.

Literatürde unlu mamüllerin akrilamid içeriklerinin belirlenmesine yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatürde ulaşılan araştırmalar ile çalışmamızda elde edilen veriler karşılaştırıldığında benzerlikler olduğu kadar farklılıklarda gözlemlenmektedir.

Bunların temel kaynağını, kullanılan hammadde, üretimde kullanılan proses koşulları ve tayin metodunda farklılıklar oluşturmaktadır. Genel olarak uygulanan sıcaklık ve sürede artışa paralel olarak ürünlerin akrilamid düzeylerinde artış görülmektedir. Buna karşın araştırmalarda kullanılan gıda maddelerinin içeriklerine, uygulanan ısı işlemin koşullarına, akrilamid analizinde kullanılan cihaz ve metod farklılıklarına bağlı olarak ürünlerin akrilamid içerikleri değişiklik göstermektedir ve bu bağlamda sonuçların karşılaştırılması oldukça zordur.

Morales ve Lorenzo (2008) geleneksel bir İspanyol hamur tatlısı olan Çuroz üretiminde, derin yağda kızartma işleminde ayçiçek yağı kullanmış ve farklı sıcaklık (180, 190 ve 200°C) ve sürelerde (2, 3, 5 ve 7 dk) üretim gerçekleştirmişlerdir. LC-ESI-MS kullanarak yapılan akrilamid analizinde LOQ değerini 18 µg/kg olarak bulmuşlardır. Ürünlerin akrilamid içerikleri, laboratuvar ölçeği üretimlerde <LOQ - 90 µg/kg iken, ticari örneklerde ortalama 46 µg/kg olduğu bildirilmiştir.

Alpözen (2012) İzmir gevreği örneklerini 280°C, 285°C ve 290°C’da 3 farklı sürede pişirmiş ve ortalama akrilamid düzeylerini 68,63 µg/kg olarak belirlemiştir. Sonuç olarak pişirme sıcaklığı ve süresinin artması ile akrilamid oluşumunun arttığını ifade etmiştir. Benzer şekilde Ataç Mogol (2014) bisküvi üretimi sırasındaki zaman ve sıcaklık artışına bağlı olarak akrilamid miktarında yükselme olduğunu belirtmiştir.

Yıldız (2014) Diyarbakır kadayıfının akrilamid içeriğini 130,63- 315,664 µg/kg aralığında olduğunu belirlemiştir. Ayrıca kadayıfların kuru madde içeriğindeki artışa paralel olarak akrilamid miktarının arttığını ifade etmiştir.

Mesias ve ark. (2019) süpermarketlerde satılan patates bazlı hamur atıştırma malzemelerinin akrilamid içerikleri 1252 ile 1393 µg/kg aralığında olduğunu saptamışlardır. Bu değerlerin patates ürünlerinde akrilamid için önerilen 750 µg/kg sınır değerinin çok üzerinde olduğunu rapor etmişlerdir.

Guo ve ark (2020), kavurma ve derin yağda kızartma işlemlerinin akrilamid miktarını önemli ölçüde arttırdığını belirttikleri çalışmalarında, yer fıstığının akrilamid

miktarlarını, fırında 160 °C de 15 dk kavurması sonucunda 35,56 ng/100 mg ve 175 °C de 2 dk derin yağda kızartılması sonrasında ise 39,20 ng/100 mg olarak saptadıklarını bildirmişlerdir.

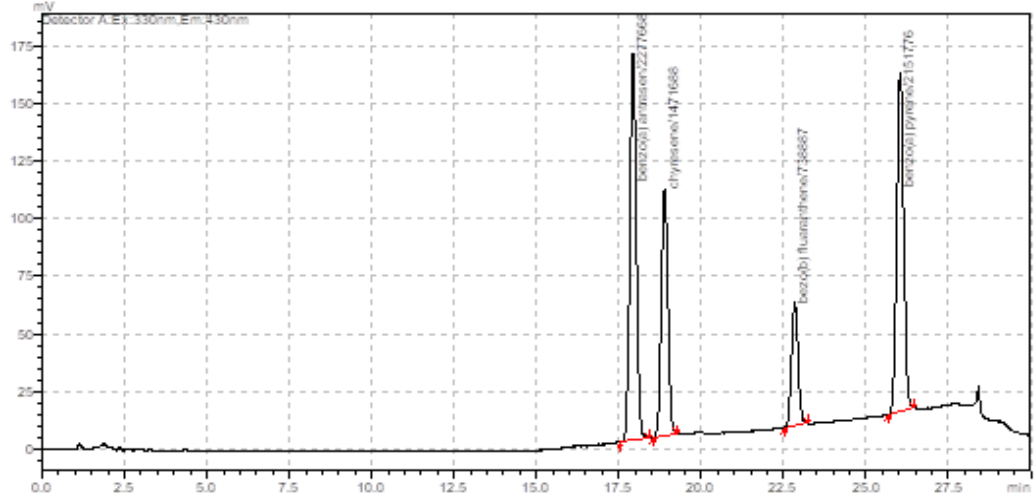
Mesias ve ark. (2020) dış yüzeyi kaplandıktan sonra derin yağda kızartılmış gıdaların akrilamid içeriklerinin araştırıldığı çalışmada, en yüksek akrilamid içeriği 314 µg/kg ile soğan halkalarında saptanmış olup onu, 40 µg/kg ile tavuk kroket, 36 µg/kg ile kalamar halkaları ve 25 µg/kg ile balık çubuklarının izlediğini belirtmişlerdir.

Žilić ve ark. (2020) farklı unlar kullanılarak üretilen 180 °C'de 7, 10 ve 13 dk pişirilen bisküvilerin akrilamid içeriklerini 72,3– 861,7 µg/kg arasında olduğunu saptamışlardır. En yüksek akrilamid içerikleri, yüksek serbest asparagin içeriğine sahip kabuklu yulaf, durum buğdayı ve çavdar unu kullanılarak yapılan bisküvilerde, sırasıyla 859,8 mg/kg, 603,2 mg/kg ve 530,3 mg/kg olarak bulunmuştur.

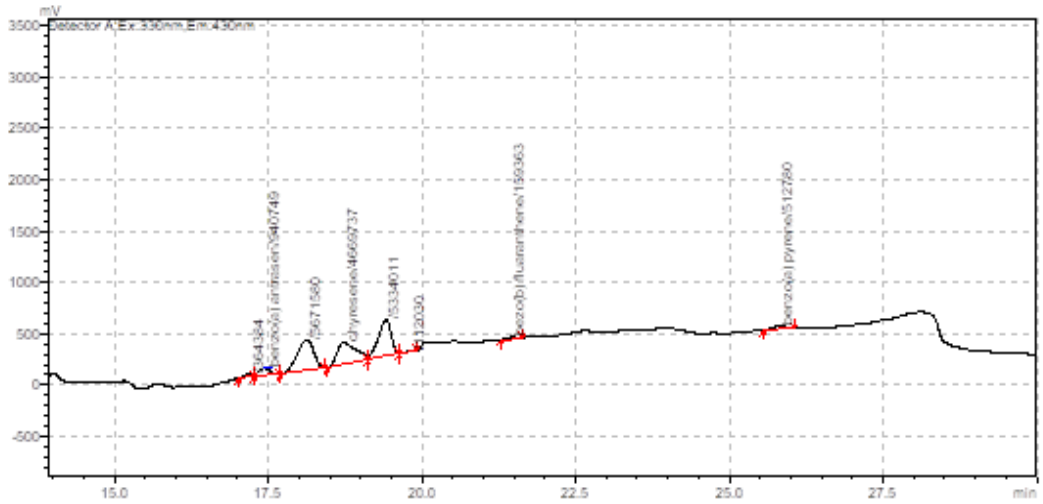
Chen ve ark. (2020) pirinç ve buğday bazlı tereyağlı kurabiyeleri 130 °C 20 dk, 55 dk ve 90 dk süre ile pişirildikten sonra akrilamid miktarlarını araştırmışlardır. Kurabiyelerin akrilamid içerikleri, beyaz pirinç unlular için <LOQ- 204 µg/kg, kahverengi pirinç unlular için < LOQ- 450 µg/kg, beyaz unlular için 155 -661 µg/kg ve tam buğdaylı unlular için ise 306- 982 µg/kg aralığında bulduklarını rapor etmişlerdir. Ayrıca, pişirme süresi artıkça akrilamid miktarının artma eğiliminde olduğunu da bildirmişlerdir.

4.3.3. Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) İÇERİĞİ

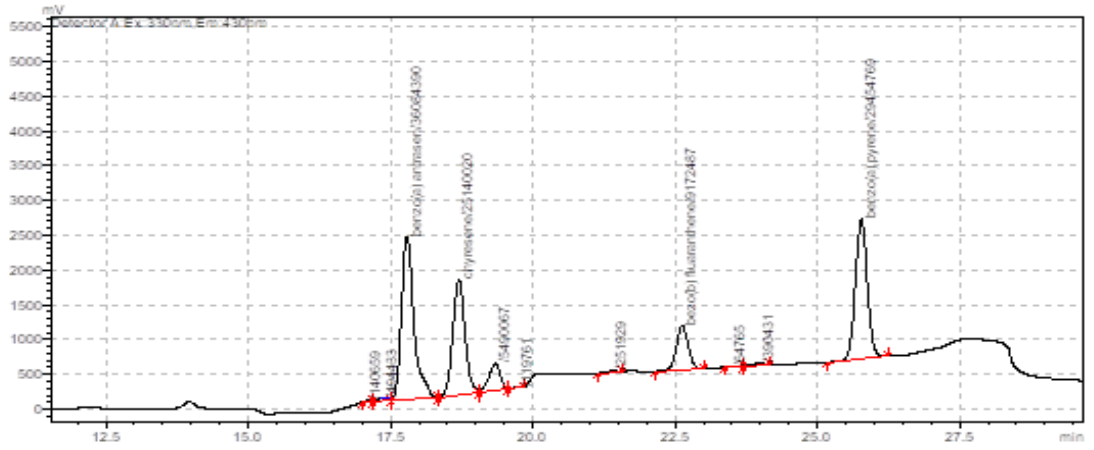
PAH standartı, kızartma yağı, kızartılmış ürün ve geri kazanım çalışmalarına ait kromatogramlar Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.



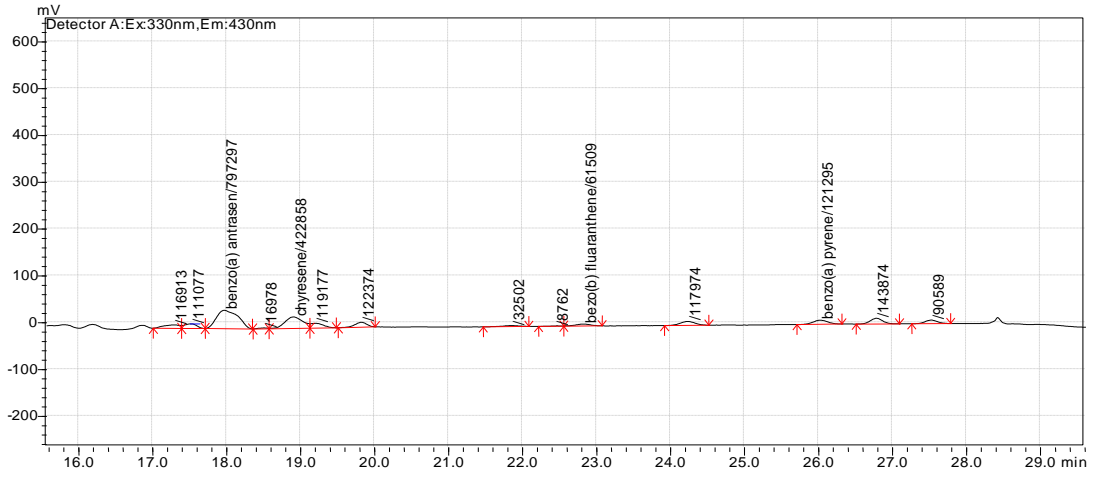
Şekil 4.4. 1 µg /L PAH standart kromatogramı



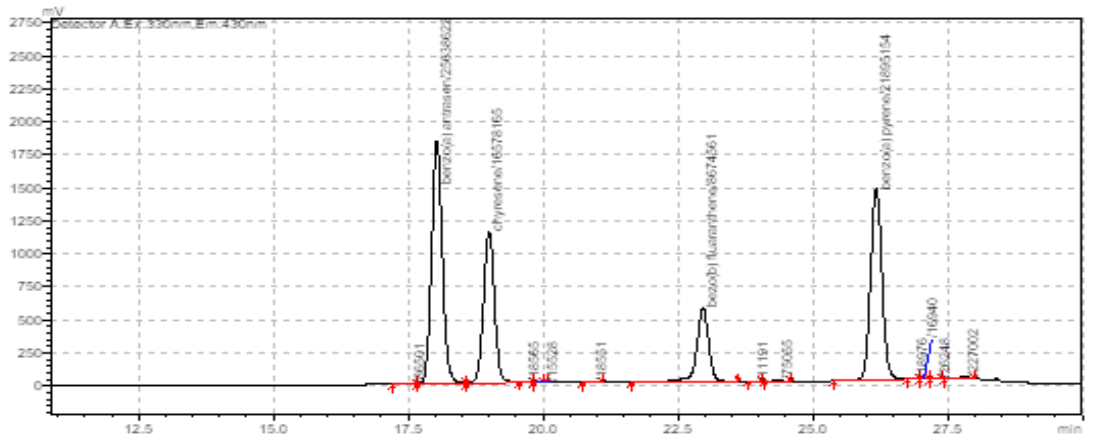
Şekil 4.5. İşlem görmemiş kızartma ait kromatogram



Şekil 4.6. İşlem görmemiş kızırtma yağına ait geri kazanım (10 ppb standart katma) kromatogramı

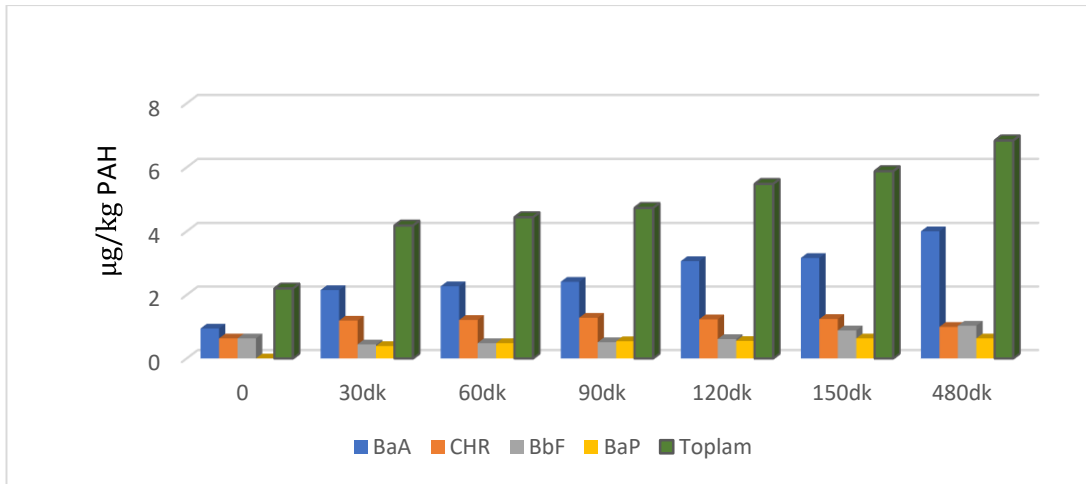


Şekil 4.7. Kızırtma öncesi ürüne ait kromatogram

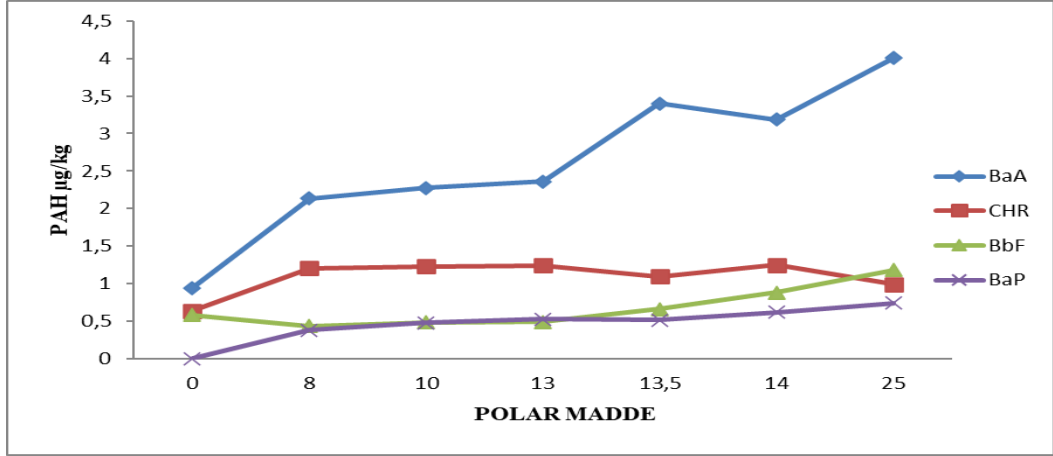


Şekil 4.8. Kızırtma öncesi ürüne ait geri kazanım (10ppb standart katma) kromatogramı

Derin yağda kızartma işleminde kullanılan kızartma yağının PAH içeriğindeki değişim, zamana bağlı olarak Şekil 4.9'da ve polar madde içeriğine bağlı olarak Şekil 4.10'da verilmiştir. Buna göre kızartma süresi arttıkça kızartma yağının PAH içeriğide artmıştır. PAH4 içerisindeki en yüksek artış benzo(a)piren'de görülmüştür. 480 dk'luk kızartma süresi sonunda toplam Σ PAH4 $6,84 \pm 0,27 \mu\text{g}/\text{kg}$ ve benzo(a)piren $0,63 \pm 0,16 \mu\text{g}/\text{kg}$ olarak saptanmıştır. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Tebliği'ne (TGK, 2011-28157) göre katı ve sıvı yağlarda (kakao yağları ve hindistan cevizi yağı hariç) bulunabilecek maksimum benzo(a)piren miktarı $2 \mu\text{g}/\text{kg}$, benzo(a)piren, benzo(a)antrasen, benzo(b)flouranten ve krisen toplamı ise $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ile sınırlandırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen değerler Türk Gıda Kodeksinde verilen en yüksek değerlerin oldukça altında yer almıştır. Kızartma yağının polar madde içeriğine bağlı olarak PAH içeriği incelendiğinde ise benzo(a) antrasenin polar madde içeriğindeki artışa bağlı olarak arttığı, buna karşın benzo(a)piren, benzo(b)flouranten ve krisenin ise değişmediği gözlemlenmiştir.

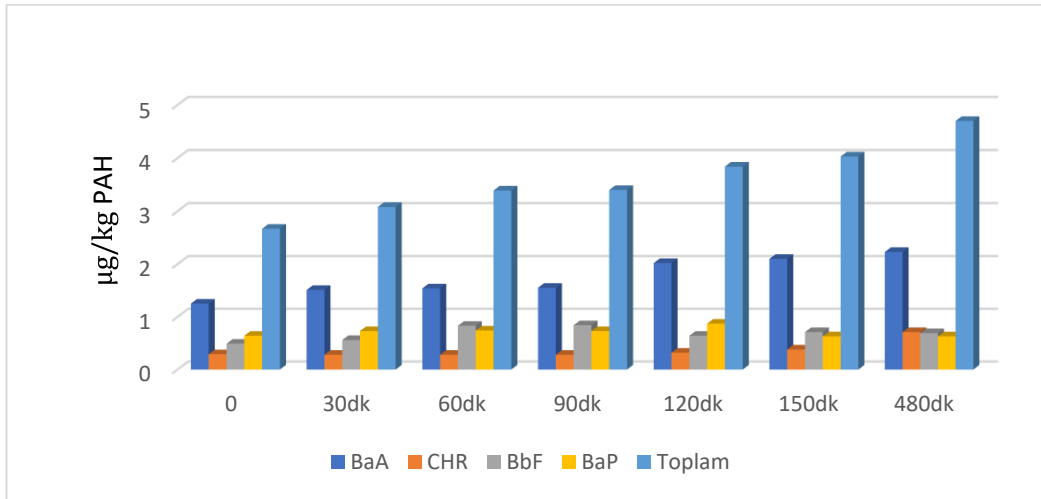


Şekil 4.9. Kızartma yağının zamana bağlı olarak PAH içeriğindeki değişim

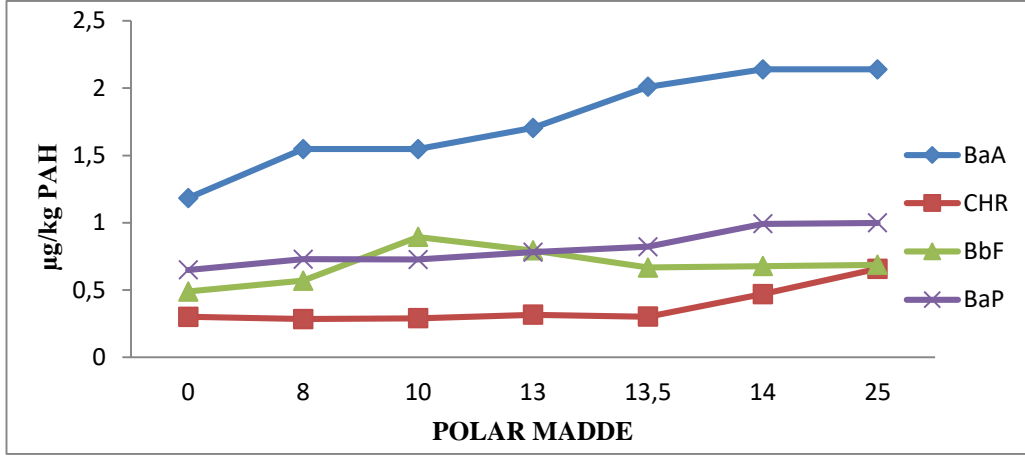


Şekil 4.10. Kızartma yağının polar maddeye göre PAH içeriğindeki değişim

Kızartılmış ürünlerin içerdiği PAH'ın zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.11'de ve polar madde içeriğine göre değişimi ise Şekil 4.12'de görülmektedir. Kızartılmış ürünlerde ise 480 dk sonunda \sum PAH4 $4,70 \pm 0,42$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve BaP konsantrasyonu $0,63 \pm 0,17$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak bulunmuştur. Polar madde içeriğine göre PAH'larda görülen değişim kızartmalık yağdakine benzerdir.



Şekil 4.11. Kızartılmış ürünlerin zamana bağlı olarak PAH içeriğindeki değişim



Şekil 4.12. Kızartılmış ürünlerin polar maddeye göre PAH içeriğindeki değişim

Ciecierska ve Obiedzinski (2013) tahıl, un ve kepekte yapılan 19 PAH toplam içeriğinin 1,07 ila 365 µg/kg arasında değişiklik gösterdiği ve ekmekte pişirme sıcaklığına bağlı olarak 1,59-13,6 µg/kg olarak tespit etmişlerdir.

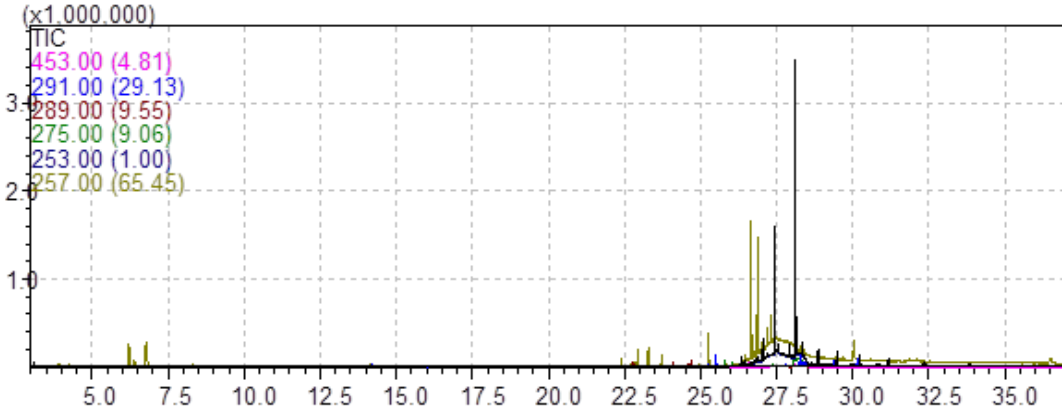
Hao ve ark. (2016) tavuk nuget ve patatesi, kolza yağı, soya yağı, yer fıstığı yağı ve zeytinyağında derin yağda kızartma işlemine tabi tutmuşlar ve bu işlem sırasında oluşan 16 PAH'daki değişiklikleri incelemişlerdir. Sonuçta, en yüksek 4 PAH toplamı, fıstık yağında, patates kızartılması sonrasında belirlenmiş ve 15dk, 30 dk ve 45 dk derin yağ kızartma işlemleri sonrasında toplam PAH4 içeriğini sırasıyla 15,1 -43,0 ve 121,3 µg/kg olarak rapor etmişlerdir. Aynı ürünün zeytinyağında kızartılması ile \sum PAH4 konsantrasyonu 2,1, 55,3 ve 71,7 µg/kg bulunduğu ifade edilmiştir. Kolza yağı ile yapılan çalışmalarda PAH4 bileşeni bulunamamıştır.

Li ve ark., (2016) Çin'de tüketilen geleneksel gıdalardan biri olan Youtiao'nun PAH içeriğini GCMS cihazı ile belirlemiş ve \sum 16 PAH bileşenini 9,90-89,97 µg/kg aralığında bulunduğunu belirtmişlerdir. PAH4 toplamı ise 1,41-26,56 µg/kg aralığında saptanmıştır.

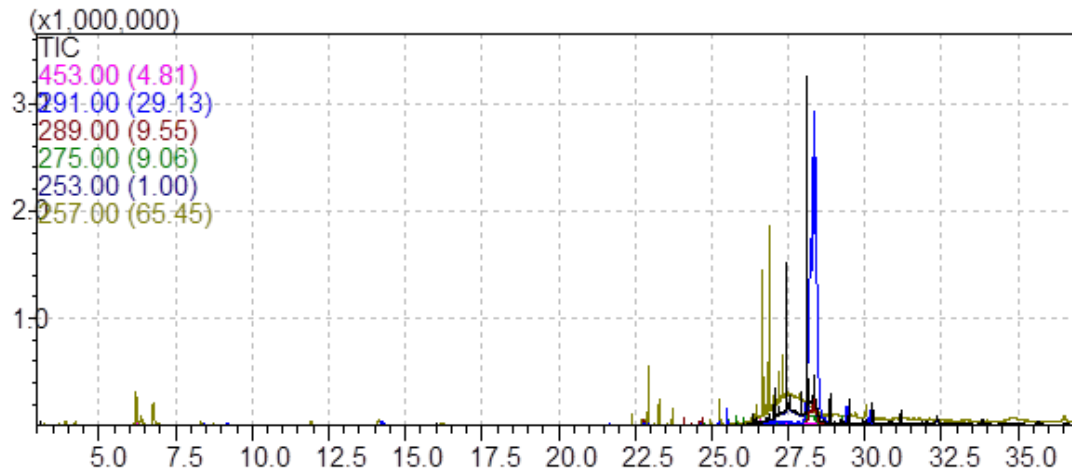
Lee ve ark (2018) tahıllar, fındık, meyve, et, balık ve kabuklu deniz ürünleri, içecek, baharat, sebze ve yumurtaların PAH içeriklerini analizlenmişlerdir. Örneklerin 8 PAH toplamını 0,08 ile 11,97 µg/kg aralığında değiştiğini rapor etmişlerdir.

4.3.4. 3-MCPD İçeriği

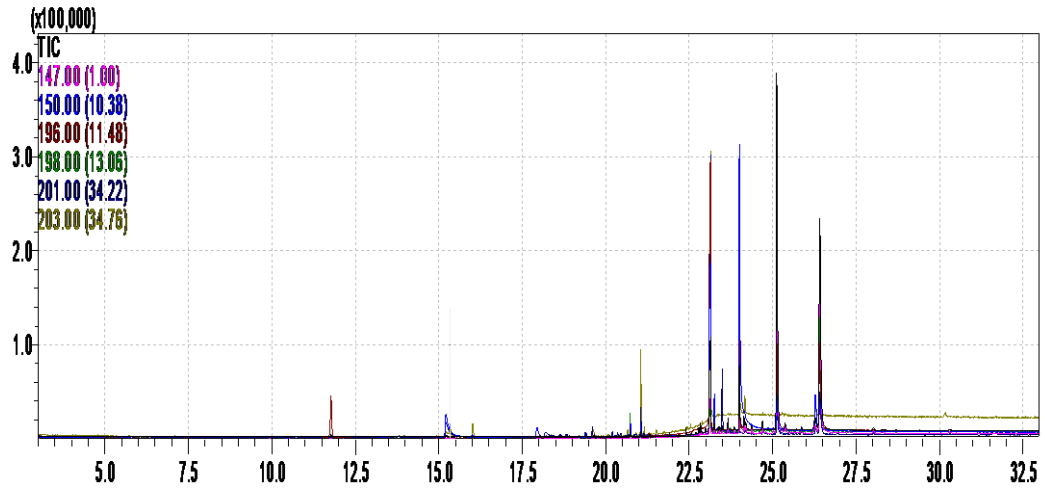
Kızartma yağında ve kızartılmış ürünlerin serbest 3-MCPD içerikleri LOQ değerinin altında bulunmuştur. Kızartılacak ürünün hazırlanması sırasında tuz kullanılmasına rağmen serbest 3-MCPD belirlenememesinin nedeninin burada oluşabilecek olan 3-MCPD'nin ester formunda olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kızartılan ürünün nem içeriğinin düşük olması nedeniyle, 3-MCPD oluşumunun az olabileceğini de öngörülmektedir. Kızartma yağı, kızartılmış ürünlerin ve geri kazanım çalışmalarında elde edilen kromatogramlar kromatogram Şekil 4.13, 4.14 ,4.15 ve 4.16'da verilmiştir.



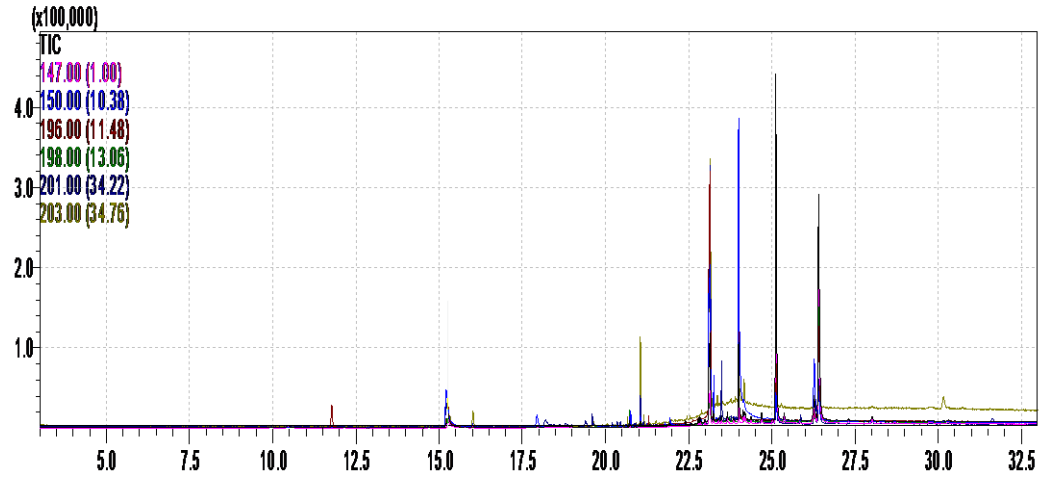
Şekil 4.13. İşlem görmemiş kızartma yağına ait 3-MCPD kromatogramı



Şekil 4.14. İşlem görmemiş kızartma yağına ait 3-MCPD geri kazanım (100 ppb standart katma) kromatogramı



Şekil 4.15. Kızartma öncesi ürüne ait 3-MCPD kromatogramı



Şekil 4.16. Kızartma öncesi ürüne ait 3-MCPD geri kazanım (100 ppb standart katma) kromatogramı

Literatürde, derin yağda kızartma işleminde oluşan 3-MCPD ve G-E oluşumu üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, daha çok gıdalardaki NaCl varlığına bağlı olarak, sıcaklık ve zaman gibi faktörlerin etkisi incelenmiştir.

Svejkovska ve ark. (2004) turşu, zeytin, kavrulmuş kahve ve fıstık, açık ve koyu malt, ekmek, tuzlu kraker, çörek, patates cipsi, patates kızartması, salam, jambon, ızgara tavuk, füme uskumru, salamura ringa ve peynirlerin serbest ve bağlı 3-MCPD miktarları analiz etmişlerdir. Sonuçta serbest 3-MCPD miktarlarını 9,6-82,7 µg/kg aralığında bağlı 3-MCPD miktarını (monoesterleri ve diesterleri) ise 1,1 - 36,8 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Hamlet ve ark. (2004) beyaz ekmekte yapılan 3-MCPD analizinde en yüksek miktarda kabukta (547 µg/kg) ve kızarmış ekmek diliminde (160 µg/kg) belirlerken, ekmek içinde oldukça düşük (26 µg/kg) olduğunu bildirmişlerdir. Serbest 3-MCPD miktarları ise sırasıyla; 477 µg/kg, 93 µg/kg ve 0,5 µg/kg olarak tespit edilmişlerdir.

Zelinková ve ark. (2009) palm yağı kullanılarak 180°C de 3 dk yapılan patates kızartmasının 3-MCPD içeriğini 100-258 µg/kg olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, kızartma yağı olarak kullanılan palm yağının bağlı 3-MCPD seviyelerini 654 ila 1920 µg/kg arasında değiştiğini ifade etmişlerdir. Bunlara ilave olarak, serbest 3-MCPD bütün örneklerde LOQ (9 µg/kg) altında bulunduğunu rapor etmişlerdir.

Hrncirik ve van Duijn (2011) rafine palm yağında 3-MCPD esterleri 3,5-4,9 mg/kg arasında bulunduğunu ifade etmişlerdir.

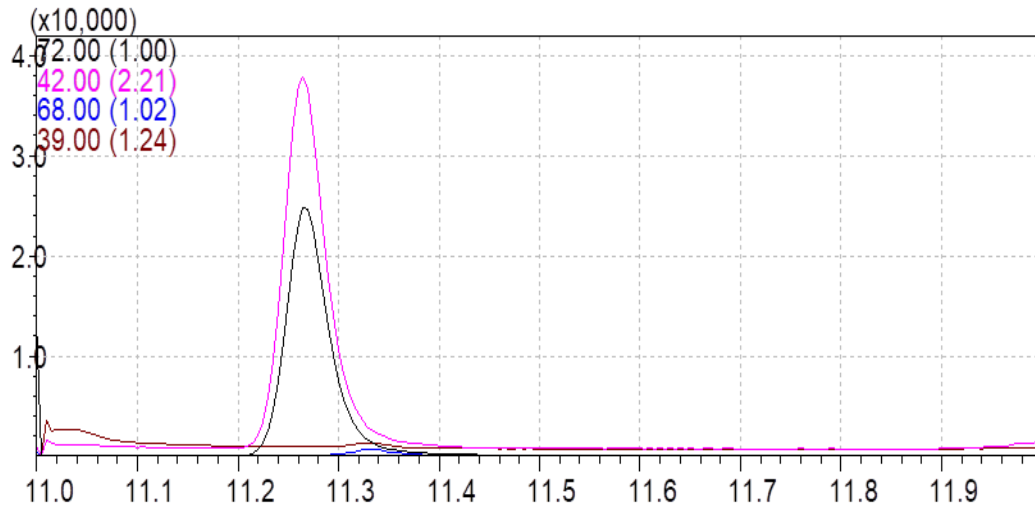
Zhou ve ark. (2014) kızartma yağı olarak kullanılan palm yağında, 3-MCPD'nin oluşumunun NaCl ilavesi, su içeriği, ısıtma sıcaklığı ve ısıtma sürelerine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. 2 saatlik ısıtma süresi 3-MCPD içeriğini belirgin bir şekilde yükseltirken, su içeriğinin % 7'den % 10'a yükselmesinin 3-MCPD'nin oluşumu 1,260 ila 2,950 mg/kg arasında değiştirdiği ve yaklaşık %130'luk bir artışa neden olduğunu belirtmişlerdir.

Wong ve ark. (2017) farklı NaCl konsantrasyonuna sahip, patates cipslerini palm olein yağı kullanarak, farklı sıcaklıklarda 100 dk/gün kızartma döngüsü ile 5 gün ara vermeden derin yağda kızartma işlemine tabi tutmuşlar ve 3-MCPD ve GE içeriğini araştırmışlardır. Başlangıçta ısıtılmadan önce 3,02 mg/kg 3-MCPD-E bulunurken 10 dk'lık kızartma işlemi sonucunda 160°C de 3,27 mg/kg, 180°C de 3,53 mg/kg 3-MCPD ester bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça 3-MCPD miktarının arttığını ifade etmişlerdir. 3-MCPD

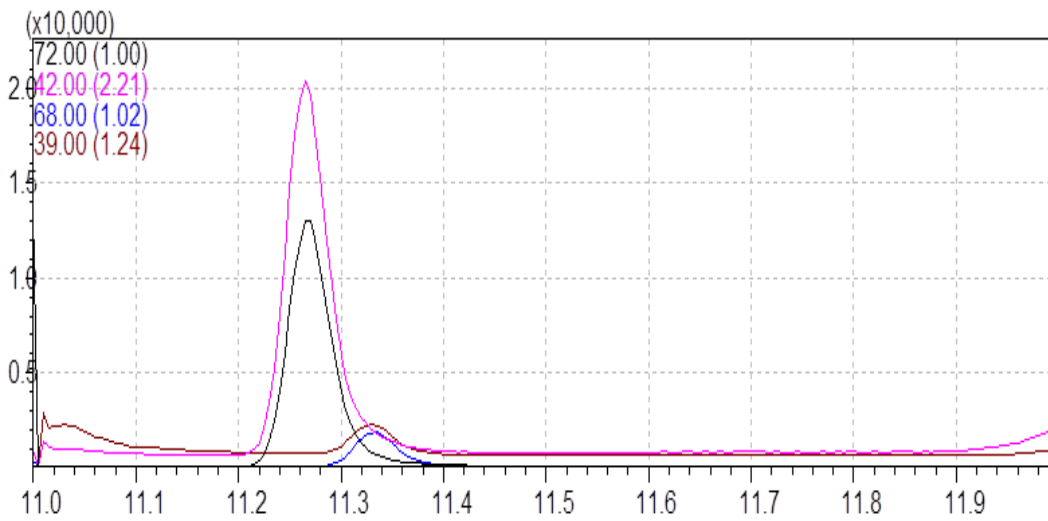
esterlerinin ve glisidil esterlerinin oluşumu üzerinde etkileri, kızartma sıcaklığı > kızartma süresi > NaCl olarak rapor etmişlerdir.

4.3.5. Furan İçeriği

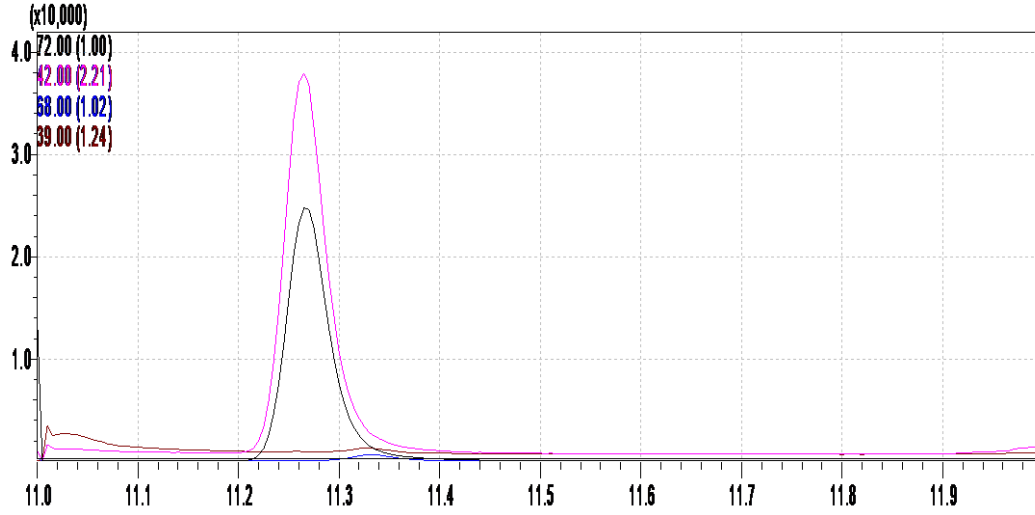
Yapılan çalışmada kızartma yağı ve kızartılmış ürünlerdeki furan konsantrasyonu LOQ değerinin altında bulunmuştur. Kızartma yağı, kızartılmış ürünlerin ve geri kazanım çalışmalarında elde edilen kromatogramlar kromatogram Şekil 4.17, 4.18 ,4.19 ve 4.20’de verilmiştir.



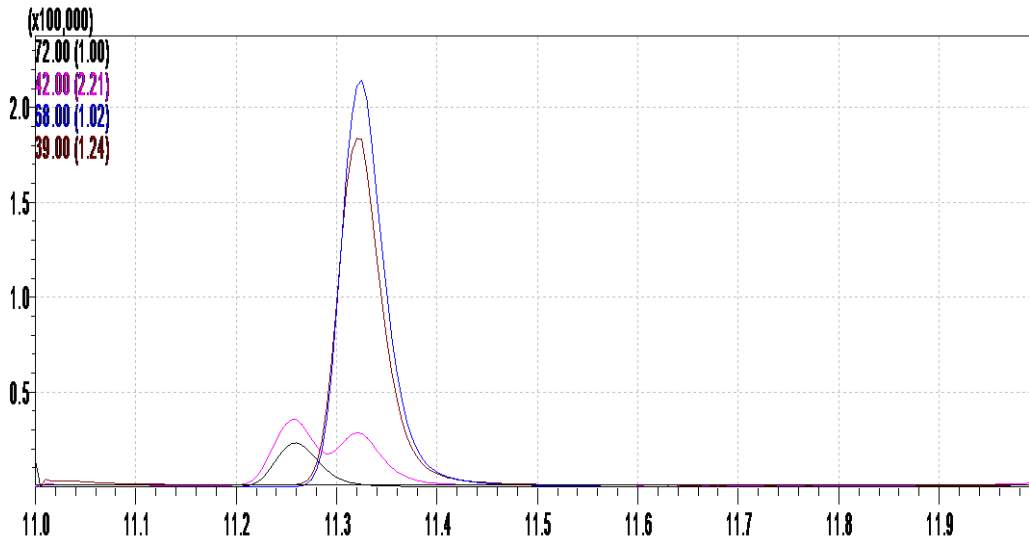
Şekil 4.17. İşlem görmemiş kızartma yağına ait furan kromatogramı



Şekil 4.18. İşlem görmemiş kızartma yağına ait furan geri kazanım (100 ppb standart katma) kromatogramı



Şekil 4.19. Kızartma öncesi ürüne ait furan kromatogramı



Şekil 4.20. Kızartma öncesi ürüne ait Furan geri kazanım (100 ppb standart katma) kromatogramı

Literatürde, gıdaların furan içeriği ve furan oluşumuna etki eden faktörlerle ilgili yapılmış çalışmalar bulunmakta olup aşağıda bazılarına yer verilmiştir.

Pérez ve ark. (2012) kaplanmış balıkları, ayçiçek yağı kullanarak 180 °C de 4 dk derin yağda kızartma işlemine tabi tutmuşlar ve sonuçta 5,59 µg/g furan içeriği saptamışlardır.

Mariotti ve ark. (2012) hamur ürününe %0,5 oranında askorbik asit ilave ederek, 200-170°C de 5, 7, 9 dk larda kızartma ve fırınlama tekniği uygulayarak furan oluşumunu

araştırmışlardır. Sıcaklık, yağ alımı, askorbik asit ve kuru madde miktarındaki artışa bağlı olarak furan miktarlarının artış gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Owczarek-Fendor ve ark. (2012) çeşitli şekerler içeren nişasta jellerinde furan miktarının pH artışına bağlı olarak yükseldiğini göstermişlerdir. Furan miktarları; karbonhidrat içermeyen örnekte pH 4'te 1,59 iken pH 6'da 4,55 µg/kg; glukoz içeren örnekte pH 4'te 4,54 iken pH 6'da 10,36 µg/kg ve laktoz içeren örnekte pH 4'te 4,83 iken pH 6'da 38,57 µg/kg olarak rapor etmişlerdir.

Juániz ve ark. (2016) sebzelerin düşük sıcaklıkta (<115 °C, 10 dk) kızartması sonucu furan tespit edememişlerdir. Ayrıca, düşük furan miktarının, gıda bileşimindeki düşük karbonhidrat ve yağ içeriği ile bağlantılı olabileceğini ifade etmişlerdir. 190 °C, 6 dk derin yağda kızartılmış soğan halkalarında 115 µg/kg furan tespit edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, furan oluşumunda yağın yeniden kullanılmasının etkisini incelemek için, 20.kez kızartma işlemine tabi tutulmuş zeytinyağında, polar maddeleri miktarları ile furan içerikleri arasındaki ilişki araştırılmıştır. İşlem görmemiş zeytinyağının polar maddesi %3 iken furan miktarı 2,5 µg/kg olarak belirlenirken, zeytinyağı polar maddesi %20,3'e çıktığında furan miktarı 17 µg/kg olarak ölçüldüğü bildirilmiştir.

Guo ve ark. (2020) yer fıstığını kaynatma (100 °C de 25 dk), kavurma (fırında 160 °C de 15 dk) ve derin yağ kızartma (175 °C de 2 dk) işlemlerine tabi tutmuş ve furan miktarlarını sırasıyla 0,011 ng/100 mg, 0,088 ng/100 mg ve 0,042 ng/100 mg olarak belirlemişlerdir. Derin yağ kızartma işleminin furan miktarını önemli ölçüde arttırdığını ifade etmişlerdir.

4.4. Korelasyon ve Regresyon Analizleri

Kızartma yağı ve kızartılmış ürünlerde yapılan analiz sonuçlarının korelasyonları belirlenmiş ve Çizelge 4.7 ve 4.8'de verilmiştir. Korelasyon ve regresyon analizlerinde bağımlı değişken olarak süre kullanılmıştır.

Çizelge 4.7. Kızartma yağı analizlerinin korelasyonu

		süre	PM	T	SAFA	MUFA	PUFA	TFA	Peroksit s.	Yoğunluk	SYA	BaA	CHR	BbF	BaP
süre	r	1,000	,991**	-,148	-,429	0,000	,429	,991**	,964**	,374	,906**	1,000**	,357	,964**	,991**
	p		,000	,751	,337	1,000	,337	,000	,000	,408	,005	,955	,432	,000	,000
PM	r		1,000	-,150	-,396	,036	,396	,982**	,991**	,378	,865*	,991**	,396	,955**	,982**
	p			,749	,379	,939	,379	,000	,000	,403	,012	,000	,379	,001	,000
Sıcaklık	r			1,000	,889**	-,074	-,889**	-,168	-,148	-,491	-,368	-,148	,408	-,334	-,112
	p				,007	,875	,007	,718	,751	,264	,417	,751	,364	,465	,811
SAFA	r				1,000	,143	-1,000**	-,414	-,357	-,709	-,630	-,429	,393	-,607	-,378
	p					,760	0,93	,355	,432	,074	,129	,337	,383	,148	,403
MUFA	r					1,000	-,143	,018	,071	-,355	-,158	0,000	,750	,036	,090
	p						,760	,969	,879	,435	,736	1,000	,052	,939	,848
PUFA	r						1,000	,414	,357	,709	,630	,429	-,393	,607	,378
	p							,355	,432	,074	,129	,337	,383	,148	,403
TFA	r							1,000	,955**	,308	,915**	,991**	,342	,937**	,982**
	p								,001	,501	,004	,000	,452	,002	,000
Peroksit s.	r								1,000	,374	,808*	,964**	,429	,929**	,955**
	p									,408	,028	,000	,337	,003	,001
Yoğunluk	r									1,000	,337	,374	-,256	,512	,278
	p										,460	,408	,579	,240	,546
SYA	r										1,000	,906**	,020	,906**	,895**
	p											,005	,967	,005	,007
BaA	r											1,000	,357	,964**	,991**
	p												,432	,000	,000
CHR	r												1,000	,286	,432
	p													,535	,333
BbF	r													1,000	,955**
	p														,001
BaP	r														1,000
	p														

PM: Polar Madde, T: Sıcaklık, p: anlamlılık, r: Korelasyon, ** Korelasyon: 0,01 düzeyinde anlamlıdır. * Korelasyon: 0,05 düzeyinde anlamlıdır. SAFA: Doymuş yağ asitleri, MUFA: Tekli doymamış yağ asitleri, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri, SYA: Serbest yağ asitliği, BaA: benzo[a]antrasen, CHR: Krisen, 3) BbF: benzo[b]fluoranten, BaP: benzo[a]piren

Çizelge.4.8. Kızartılmış ürün analizlerinin korelasyonu

	süre	P	T	SFA	MUFA	PUFA	TFA	T. Yağ	TEA	BaA	CHR	BbF	BaP	T.şeker	KM	Akrilamid	
Süre	r	0	,964*	-	-321	-,436	,107	,906**	1,000**	,906**	1,000**	,811*	,429	-,306	-,414	,286	1,000**
	p		,000		,0482	,328	,819	,005	,005	,005	,05	,027	,337	,504	,355	,535	0,05
P	r	1,000			-,357	-,436	,143	,808*	,964**	,808*	,964**	,757*	,571	-,378	-,505	,179	,964**
	p				,432	,328	,760	,028	,000	,028	,000	,049	,180	,403	,248	,702	,000
T	r		1,00		-,685	-,596	,649	-,388	-,144	-,388	-,144	-,645	,505	,373	-,482	,306	-,144
	p				,090	,158	,115	,390	,758	,390	,758	,117	,248	,410	,274	,504	,758
SFA	r			1,000	0,982**	-,964**	-,059	-,321	-,059	-,321	,108	-,750	-,198	,559	,107	-,321	
	p				,000	,000	,900	,482	,900	,482	,818	,052	,670	,192	,819	,482	
MUFA	r				1,000	-,927**	-,201	-,436	-,201	-,436	-,009	-,727	-,193	,578	,073	-,436	
	p					,003	,666	,328	,666	,328	,984	,064	,174	,877	,328		
PUFA	r					1,000	-,118	,107	-,118	,107	-,234	,643	,252	-,414	-,286	,107	
	p						,801	,819	,801	,819	,613	,119	,585	,355	,535	,819	
TFA	r						1,000	,906**	1,000**	,906**	,915**	,039	-,497	-,060	,315	,906**	
	p							,005	0,04	,005	,004	,933	,256	,899	,491	,005	
T. Yağ	r							1,000	,906**	1,000**	,811*	,429	-,306	-,414	,286	1,000**	
	p								,005	,002	,027	,337	,504	,355	,535	0,07	
TEA	r								1,000	,906**	,915**	,039	-,497	-,060	,315	,906**	
	p									,005	,004	,933	,256	,899	,491	,005	
BaA	r									1,000	,811*	,429	-,306	-,414	,286	1,000**	
	p										,027	,337	,504	,355	,535	0,002	
CHR	r										1,000	-,036	-,564	,109	,054	,811*	
	p											,939	,188	,816	,908	,027	
BbF	r											1,000	,162	-,901**	-,179	,429	
	p												,728	,006	,702	,337	
BaP	r												1,000	-,300	,054	-,306	
	p													,513	,908	,504	
T.Şeker	r													1,000	-,036	-,414	
	p														,939	,355	
KM	r														1,000	,286	
	p															,535	
Akrilamid	r															1,000	

PM: Polar Madde, T: Sıcaklık, p: anlamlılık, r: Korelasyon, ** Korelasyon: 0,01 düzeyinde anlamlıdır. * Korelasyon: 0,05 düzeyinde anlamlıdır. SFA: Doymuş yağ asitleri, MUFA: Tekli doymamış yağ asitleri, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri, TEA: Titre edilebilir asitlik, KM: Kuru madde, BaA: benzo[a]antrasen, CHR: Krisen, 3) BbF: benzo[b]fluoranten, BaP: benzo[a]piren

Korelasyon analizinde iki değişken arasındaki ilişkinin yönü ve şiddeti hesaplanmaktadır. Korelasyon analizi için parametrik olmayan Sperman rho metodu kullanılmıştır. Bu metoda göre korelasyon katsayısı r harfiyle gösterilmektedir. r değeri -1 ile +1 arasında değerler almaktadır. Eğer r değeri -1'e yakın değerler alıyor ise değişkenler arasında negatif yönde, +1'e yakın değerler alıyor ise pozitif yönde bir ilişki olduğu belirlenmektedir. Eğer r değeri sıfıra yakın değerler alıyor ise iki değişken arasında bir ilişki olmadığı sonucuna varılmaktadır (Çolak 2014; Akoglu 2018). Çizelge 4.9'da Sperman rho korelasyon katsayısının yorumlanmasında kullanılan değerler görülmektedir.

Çizelge.4.9. Sperman rho Korelasyon Katsayısının Yorumu

Korelasyon (r)	İlişki
0.00	ilişki yok
0.01 -0.29	düşük düzeyde ilişki
0.30 -0.70	orta düzeyde ilişki
0.71 -0.99	yüksek düzeyde ilişki
1.00	mükemmel ilişki

4.4.1. Kızartma yağı analizlerinde korelasyon ve regresyon

Kızartma yağlarına uygulanan analizlerin birbirleriyle ilişkisinin belirlenmesi amacıyla korelasyon analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Derin yağda kızartma işleminde uygulan süre, trans yağ asidi içeriği, polar madde, BaP, serbest yağ asitliği, peroksit sayısı ve BbF'nin korelasyonu yüksek düzeyde pozitif yönde ilişkilidir ($p<0,01$).

Polar madde içeriği, peroksit sayısı ile pozitif yönde mükemmel ilişkili ($p<0,01$) iken, trans yağ asidi içeriği, BaA, BbF ve BaP bileşenleri ile pozitif yönde ve yüksek düzeyde ($p<0,01$) ilişkili olduğu görülmektedir. SFA parametresinin sıcaklık parametresi arasında

pozitif yönde, buna karşın PUFA parametresinin sıcaklık ile negatif yönde yüksek düzeyde ilişkili ($p<0,01$) olduğu saptanmıştır.

Trans yağ asidi içeriği, BaA ile pozitif yönde mükemmel ilişki ($p<0,01$) içerisinde, peroksit, BbF ve BaP parametreleri ile yüksek düzeyde ilişki ($p<0,01$) söz konusudur.

Yağların bozulma parametreleri açısından korelasyonlar incelendiğinde; peroksit sayısı, serbest yağ asitliği ile yüksek düzeyde ($p<0,05$) ilişki gösterirken, BaA, BbF, BaP yüksek düzeyde ilişkili ($p<0,01$) oldukları görülmektedir. Aynı zamanda serbest yağ asitliği ile BaA, BbF ve BaP'da yüksek düzeyde ilişki ($p<0,01$) söz konusudur.

PAH bileşenlerinin kendi arasındaki ilişki incelendiğinde ise; BaA ile BbF ve BaP bileşenleri arasında yüksek düzeyde ilişki ($p<0,01$), BbF ile de BaP arasında yüksek düzeyde ilişki($p<0,01$) olduğu saptanmıştır.

Çizelge.4.10. Kızartma yağına uygulanan analiz sonuçlarının korelasyonu

Parametre	İlişki	Şiddeti	Yönü
Süre	Trans yağ, polar madde, SYA, BaP, BbF	Yüksek düzeyde	Pozitif
Polarmadde	Peroksit	Mükemmel	Pozitif
	Trans yağ , BaA, BaP, BbF,CHR	Yüksek düzeyde	
Sıcaklık	SFA	Yüksek düzeyde	Pozitif
	PUFA	Yüksek düzeyde	Negatif
TFA	BaA	Mükemmel	Pozitif
	Peroksit, SYA, BaA, BbF, BaP	Yüksek düzeyde	
Peroksit	SYA, BaA, BbF, BaP	Yüksek düzeyde	Pozitif
Asitlik	BaA, BbF,BaP	Yüksek düzeyde	Pozitif
BaA	BbF, BaP	Yüksek düzeyde	Pozitif
BbF	BaP	Yüksek düzeyde	Pozitif

SFA:Doymuş yağ asitleri, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri, TFA: Trans yağ asidi, SYA: Serbest yağ asitliği, BaA: benzo[a]antrasen, CHR: Krisen, 3) BbF: benzo[b]fluoranten, BaP: benzo[a]piren

Çizelge 4.11'de kızartma yağına uygulanan analiz sonuçlarının çoklu regresyonu görülmektedir. Regresyon analizi, değişkenler arasındaki neden-sonuç ilişkisini

bulmamıza imkan veren bir analiz yöntemidir. Regresyon analizinde anlamlı olanların polar madde, sıcaklık, serbest yağ asitliği ve BaP bileşenleri olduğu, pozitif bir regresyon görülmektedir. Bu bulgular parametreler arasında gözlenen korelasyonlar ile paralellik göstermektedir.

Çizelge 4.11. Kızartma yağına uygulanan analiz sonuçlarının çoklu regresyonu

Model	Standart dışı katsayılar		Standart katsayı		
	B	Std. Hata	Beta	t	Anlamlılık
(t)	11104,727	32066,685		,346	,735
Polar madde	7,505	1,277	,350	5,878	,000
Sıcaklık	-,358	,099	-,141	-3,615	,003
Yoğunluk	-11866,300	35258,836	-,045	-,337	,742
Serbest yağ asitliği	402,877	118,584	,428	3,397	,005
Peroksit sayısı	6,413	6,467	,126	,992	,339
SFA	-7,156	5,205	-,049	-1,375	,192
MUFA	-9,520	6,632	-,032	-1,435	,175
PUFA	9,348	6,395	,049	1,462	,168
Trans yağ asidi	64,109	164,090	,012	,391	,702
BaA	2,801	6,055	,019	,463	,651
CHR	5,434	20,701	,009	,262	,797
BbF	1,057	13,619	,002	,078	,939
BaP	110,218	26,347	,164	4,183	,001

SFA:Doymuş yağ asitleri, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri, SYA: Serbest yağ asitliği, BaA: benzo[a]antrasen, CHR: Krisen, 3) BbF: benzo[b]fluoranten, BaP: benzo[a]piren

Model	R	R ²	Ayarlanmış R	Tahmini.Std. Hata	İstatistik Değişimi			Anlamlılık Değişim	
					R Değişim	F Değişim	df1		df2
1	1,000 ^a	,999	,999	5,676	,999	1385,349	14	13	,000

Model %99,9 süre ile açıkladığını f: 1385,349, p:0,000 anlamlılık göstermektedir.

Süre=11104,727 + 0,350 polarmadde -0,141 Sıcaklık + 0,428 serbest yağ asitliği + 0,164 BaP denkleminde oluşmaktadır.

Kızartma yağının uzun süre kullanılması durumunda, polar madde, serbest yağ asitliği ve BaP düzeyinde gözlenen artış yağ kalitesinde kayıplar meydana geldiğini ortaya koymuştur. Diğer yandan, zamana bağlı olarak sıcaklık bakımından ise negatif bir regresyon değeri gözlenmiştir. Bu durum ise kızartma yağının ilerleyen zaman içerisinde, kızartma yağına kızartılacak ürün ilave edilmesine paralel olarak sıcaklığında düşüş olduğunu göstermektedir. Bu da yağ kalitesi açısından istenmeyen bir durum olup, yağ sıcaklığında düşüş ve ardından kızartmaya bağlı sıcaklığın artışı yağda bozulmaya ve yağın kalite özelliklerinde (polar madde, serbest yağ asitliği ve BaP) kayıplara neden olduğu anlaşılmıştır.

4.4.2. Kızartılmış ürün analizlerinde korelasyon ve regresyon

Kızartılmış ürünlere uygulanan analizlerin birbirleriyle ilişkisinin belirlenmesi amacıyla korelasyon analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Kızartılmış ürünlere uygulanan analiz sonuçları, süreye bağlı olarak incelendiğinde; toplam yağ, BaA ve akrilamid bileşeni ile pozitif yönde mükemmel ilişki ($p<0,01$), trans yağ asitleri, polar madde, BbF ve BaP korelasyonunun yüksek düzeyde pozitif yönde ilişkili ($p<0,01$) olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12. Kızartılmış ürünlere uygulanan analiz sonuçlarının korelasyonu

Parametre	İlişki	Şiddeti	Yönü
Süre	Toplam yağ, BaA, akrilamid	Mükemmel	Pozitif
	Trans yağ, polar madde, TEA, BaP, BbF	Yüksek düzeyde	Pozitif
Polar madde	Trans yağ, BaA, BaP, CHR, BbF	Yüksek düzeyde	Pozitif
SFA	MUFA, PUFA*	Yüksek düzeyde	Pozitif, Negatif*
MUFA	PUFA	Yüksek düzeyde	Negatif
TFA	Titre edilebilir asitlik	Mükemmel	Pozitif
	Toplam yağ, BaA, CHR, akrilamid	Yüksek düzeyde	Pozitif
Toplam yağ	BaA, akrilamid,	Mükemmel	Pozitif
	CHR, titre edilebilir asitlik,	Yüksek düzeyde	Pozitif
TEA	BaA, CHR, akrilamid	Yüksek düzeyde	Pozitif

BaA	Akrilamid	Mükemmel	Pozitif
	CHR	Yüksek düzeyde	Pozitif
BbF	Toplam şeker	Yüksek düzeyde	Negatif

SFA:Doymuş yağ asitleri, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri, TFA: Trans yağ asidi, TEA: Titre edilebilir asitlik, BaA: benzo[a]antrasen, CHR: Krisen, 3) BbF: benzo[b]fluoranten, BaP: benzo[a]piren

Polar madde parametresinin, trans yağ asidi içeriği ve CHR ile yüksek düzeyde pozitif yönde ilişkili ($p<0,05$) iken, BaA, BaP ve BbF ile yüksek düzeyde pozitif yönde ilişkili ($p<0,01$) olduğu görülmektedir.

SFA, MUFA ile pozitif yönde, ayrıca PUFA ile negatif yönde yüksek düzeyde ilişkili içerisindedir ($p<0,01$). MUFA, PUFA ile negatif yönde yüksek düzeyde ilişkilidir ($p<0,01$).

Trans yağ asitleri, titre edilebilir asitlik ile mükemmel düzeyde pozitif yönde ilişkili ($p<0,01$) iken, toplam yağ, BaA, BbF ve akrilamid ile ise yüksek düzeyde pozitif yönde ilişki ($p<0,01$) söz konusudur.

Toplam yağ, BaA ve akrilamid ile mükemmel düzeyde pozitif yönde ilişkili ($p<0,01$), titre edilebilir asitlik ile yüksek düzeyde pozitif yönde ilişkisi bulunmaktadır ($p<0,01$). CHR ile ise $p<0,05$ düzeyinde yüksek düzeyde pozitif yönde ilişkilidir.

Titre edilebilir asitlik, BaA, CHR ve akrilamid ile yüksek düzeyde pozitif ilişki ($p<0,01$) söz konusudur.

PAH içerikleri açısından değerlendirildiğinde ise; BaA, akrilamid ile mükemmel düzeyde pozitif yönde ilişkili ($p<0,01$) iken, CHR ile de yüksek düzeyde pozitif yönde ilişkisi bulunmaktadır($p<0,05$). BbF ise toplam şeker ile negatif yönde yüksek düzeyde ilişkili içerisindedir. ($p<0,01$).

Çizelge 4.13'de kızartılmış ürünlere uygulanan analiz sonuçlarının çoklu regresyonu görülmekte olup, regresyon açısından anlamlı olanlar polar madde, kuru madde, asitlik, BaP, SFA, PUFA ve trans yağ asitleridir.

Çizelge 4.13. Kızartılmış ürünlere uygulanan analiz sonuçlarının çoklu regresyonu

Model	Standart dışı katsayılar		Standart katsayı		
	B	Std. Hata	Beta	t	Anlamlılık
Sabit	1543,518	524,671		2,942	,011
Polar madde	8,829	1,890	,412	4,673	,000
Kuru Madde	-13,631	4,722	-,200	-2,887	,013
Asitlik	344,585	33,573	,507	10,264	,000
Toplam Şeker	9,650	7,356	,047	1,312	,212
Toplam Yağ	2,275	1,885	,145	1,207	,249
BaA	2,235	9,757	,006	,229	,822
CHR	-51,087	37,142	-,054	-1,375	,192
BbF	20,832	14,879	,027	1,400	,185
BaP	58,381	28,193	,064	2,071	,059
SFA	-18,276	4,899	-,125	-3,731	,003
MUFA	,045	5,245	,000	,009	,993
PUFA	-13,432	4,310	-,150	-3,116	,008
TFA	194,630	64,216	,111	3,031	,010
Akrilamid	,035	,029	,030	1,207	,249

SFA:Doymuş yağ asitleri, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri, TFA: Trans yağ asidi, TEA: Titre edilebilir asitlik, BaA: benzo[a]antrasen, CHR: Krisen, 3) BbF: benzo[b]fluoranten, BaP: benzo[a]piren

Model	R	İstatistik Değişimi							
		Ayarlanmış R ²	Tahmini.Std. Hata	R Değişim	F Değişim	df1	df2	Anlamlılık Değişim	
1	,999a	,998	,997	8,752	,998	582,185	14	13	,000

Model %99,8 süre ile açıkladığını F: 582,185, p:0,000 anlamlılık göstermektedir.

Süre=1543,518 + 0,412 polarmadde -0,200 kuru madde + 0,507 TEA + 0,064 BaP -0,125 SFA -0,150 PUFA + 0,111 TFA denkleminde oluşmaktadır.

Kızartılmış ürünlere yağın uzun süreli kullanımına bağlı gözlenen değişimler korelasyonlar ile saptanan değişimlerle paralellik göstermektedir. Sürenin ilerlemesine bağlı olarak kızartılmış ürünlere polar madde, asitlik, BaP ve trans yağ asitleri bakımından önemli artışlar gözlenmiştir. Diğer yandan, kızartılmış ürünlerin kuru madde, SFA ve PUFA içeriklerinde ise negatif regresyon gözlenmiştir. Bu artış ve düşüşler, ürün kalitesi bakımından istenmeyen değişimler olarak ifade edilebilir ve sonuç olarak ürün kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

5. SONUÇ

Gıda güvenliği, gıda üretici ve tüketicisini doğrudan ilgilendiren ve son yıllarda üzerinde önemle durulan bir konudur. Günümüzde artan sağlıklı beslenme trendi ile birlikte insanlar gıda güvenliğine daha çok önem vermeye başlamışlardır. Özellikle başta obezite ve kalp-damar rahatsızlıkları vakalarının artması ve beslenme ile ilişkili kanser gibi hastalıkların çoğalması nedeniyle her gün tükettiğimiz gıdalardaki sağlığa zararlı etkileri bilinen maddelerin tespit edilmesi ve gerekli önlemlerin alınması büyük önem taşımaktadır.

Dünyada derin yağda kızartma işlemi ile üretilen ürünlerin sayısı, çeşitliliği ve bu ürünlerin tüketim sıklığı gittikçe artmaktadır. Bu nedenle, derin yağda kızartma işlemi süresince gıdalarda oluşan ısıl proses kirleticilerinin belirlenmesi ve birbirleri ile ilişkilerinin ortaya koyulması, gıda güvenliği açısından gereklidir. Derin yağda kızartma işleminde meydana gelen değişiklikler, kullanılan yağın ve kızartılan gıdanın özellikleri, kızartma koşulları, kızartma sonrası uygulanan işlemler gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bu nedenle kızartılan ürünlerin güvenilirliğinin sağlanması için, hızlı, basit ve emniyetli metotların ortaya konulması gereklidir.

Bu çalışmada, derin yağda kızartma işlemi sırasında hem kızartmalık yağlarda hem de kızartılmış üründe trans yağ asidi, akrilamid, PAH, 3-MCPD ve furan gibi ısıl proses kirleticileri belirlenmiştir. Ayrıca yağın bozulma parametreleri ile bu kirleticilerin oluşumları arasındaki ilişki korelasyon ve regresyon analizleri kullanılarak saptanmıştır.

Kızartma yağı, bozulma parametreleri açısından incelendiğinde, beklenildiği gibi kızartma yağının serbest yağ asitliği, peroksit sayısı ve polar madde içeriği, kızartma süresindeki artışa paralel olarak göstermiştir. Polar madde değeri 25 olduğunda, kızartma başlangıcına göre, serbest yağ asitliği değeri 2 kat, peroksit sayısı değeri ise yaklaşık 3 kat artmıştır. Türk Gıda Kodeksinde kızartma yağları ile ilgili bir limit değeri bulunmamasıyla birlikte kullanılan kızartma yağının palm yağı ağırlıklı olması nedeniyle bu yağ baz alınarak bir değerlendirme yapılmış ve elde edilen değerler palm yağı için verilen limit değerlerin altında bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar ısıl proses kirleticileri açısından değerlendirildiğinde, hem kızartma yağı hemde kızartılmış ürünlerin, 3-MCPD ve furan konsantrasyonları tayin sınırının altında kalmıştır. Ayrıca belirlenen diğer tüm proses kirleticilerinin seviyeleri kızartma süresi artışına paralel olarak yükselmekle birlikte, tavsiye edilen limitleri oldukça altında kaldığı belirlenmiştir.

Derin yağda kızartma işleminde kullanılan kızartma yağı analizlerine göre, kızartma süresi ile polar madde, trans yağ asidi içeriği, serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, BaP, ve BbF'nin korelasyonu yüksek düzeyde ve pozitif yönde ilişkili olduğu saptanmıştır. Regresyon analizinde ise bu parametrelerden polar madde, sıcaklık, serbest yağ asitliği ve BaP'ın anlamlı olduğu gözlemlenmiştir.

Kızartılmış ürünlerin analiz sonuçları süreye bağlı olarak incelendiğinde ise, toplam yağ, akrilamid ve BaA ile pozitif yönde mükemmel ilişki saptanırken, trans yağ asitleri, polar madde, BbF ve BaP korelasyonunun pozitif yönde yüksek düzeyde ilişkili olduğu belirlenmiştir. Regresyon analizinde ise polar madde, kuru madde, asitlik, BaP, SFA, PUFA ve trans yağ asitleri anlamlı olarak saptanmıştır.

Çalışma sonuçları, derin yağda kızartılmış ürünlerin gıda güvenliği açısından değerlendirilmesine ve bu alanda üretim yapan kurum ve kuruluşlar için ürünlerin kalite özelliklerinin ve raf ömürlerinin belirlenmesinde yol gösterici olacaktır.

KAYNAKLAR

- Akoglu, H. 2018.** User's guide to correlation coefficients. *Turkish Journal of Emergency Medicine*, 18(3):91-93.
- Albuquerque, T. G., Santos, J., Silva, M. A., Oliveira, M. B. P., Costa, H. S. 2018.** An update on processed foods: Relationship between salt, saturated and trans fatty acids contents. *Food Chemistry*, 267:75-82.
- Alım, H. 1978.** Derin yağda kızartma işlemi ve kızartma yağında oksidatif değişimler. *Gıda Dergisi*, 6(1):233-236.
- Alpözen E. 2012.** İzmir gevreğinde akrilamid düzeylerinin belirlenmesi ve pişirme koşullarının akrilamid oluşumu üzerine etkileri. *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alvis, A., Vilez, C., Rada-Mendoza, M., Villamiel, M., Villada, H.S., 2009.** Heat transfer coefficient during deep-fat frying. *Food Contr.* 20 (4):321-325.
- Alzahrani, H. A. S., 2011.** Protective effect of l-carnitine against acrylamide- induced DNA damage in somatic and germ cells of mice. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 18(1):29-36.
- Ameur, L. A., Mathieu, O., Lalanne, V., Trystram, G. and Birlouez-Aragon, I. 2007.** Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures. *Food Chemistry*, 101(4):1407-1416.
- Andačić, I. M., Tot, A., Visualisation, M. I., Visualisation, A. K., Thirumdas, R., Barba, F. J., ... & Brnčić, S. R. 2020.** Exposure of the Croatian adult population to acrylamide through bread and bakery products. *Food Chemistry*, 126:771.
- Anonim 1990a.** Total fat .Official methods of analysis of association of official analytical chemists(AOAC), Washington, DC, USA.
- Anonim 1990b.** Dry matter. Official methods of analysis of association of official analytical chemists(AOAC), Washington, DC, USA.
- Anonim 2007a.** Determination of titratable acidity. Official methods of analysis of association of official analytical chemists (AOAC), Washington, DC, USA.
- Anonim, 2011.** “Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği ”. Resmi Gazete Tebliğ No.2011 28157
- Anonim, 2012.** “Kızartmada Kullanılmakta Olan Katı ve Sıvı Yağlar İçin Özel Hijyen Kuralları Yönetmeliği”. Resmi Gazete.
- Anonim. 2010.** Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği.

Anonim. 2012a. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği.

Anonim. 2017. Türk Gıda Kodeksi Beslenme ve Sağlık Beyanları Yönetmeliği.

Ansorena, D., Echarte, A., Ollé, R., & Astiasarán, I. 2013. No trans fatty acids in Spanish bakery products. *Food Chemistry*, 138(1):422-429.

Arisseto, A. P., and Vicente, E., 2015. Estimate of acrylamide intake from coffee and health risk assessment in Coffee in Health and Disease Prevention. *Academic Press*, 575-584.

Arisseto, A.P., Marcolino, P.F.C., Augusti, A.C., Scaranelo, G.R., Berbari, S.A.G., Miguel, A.M.R.O., Morgano, M.A., Vicente, E., 2017. Contamination of fried foods by 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters during frying. *J. Am. Chem. Soc.*, 94: 449-455.

Ataç Mogol, B. 2014. Alternatif teknolojiler ile termal proses kontaminatlarının azaltılması. *Doktora Tezi*, Hacettepe Ün. Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Avcı, B. 2015. Effect of deep-frying on the quality parameters of vegetable oils. *Master's thesis*, Izmir Institute of Technolog. Izmir

Ayaz, A., Yurttagül, M. 2008. Besinlerdeki toksik öğeler. *II. Sağlık Bakanlığı Yayını*, s:727.

Aydın, Ö.Ş., Şahan, Y. 2018. Bazı et türlerinde polisiklik aromatik hidrokarbon oluşumuna farklı pişirme yöntemlerinin etkisi. *Akademik Gıda Dergisi* 16(4):387-394.

Azabağaoğlu Ö., Demiraslan V. 2011. Türkiye'deki un ve unlu mamul işletmelerinin pazarlama yönetimleri açısından incelenmesi: Edirne ili örneği. 3. Trakya Bölgesi Kalkınma ve Girişimcilik Sempozyumu. Tam Metin Bildiri, 24 Ekim 2011.

Baer, I., De La Calle, B., Taylor, P. 2010. 3-MCPD in food other than soy sauce or hydrolysed vegetable protein (HVP). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(1):443-456.

Bansal, G., Zhou, W., Tan, T. W., Neo, F. L., Lo, H. L., 2009. Analysis of trans fatty acids in deep frying oils by three different approaches. *Food Chemistry*, 116(2):535-541.

Bansal, V., Kim, K. H. 2015. Review of PAH contamination in food products and their health hazards. *Environment International*, 84:26-38.

Becalski, A., Seaman, S. 2005. Furan precursors in food: a model study and development of a simple headspace method for determination of furan. *Journal of AOAC International*, 88(1):102-106.

Bensadoun, R. J., Allavena, C., Chauvel, P., Dassonville, O., Demard, F., Dieu-Bosquet, L., Reyt, E. 2003. Update of standards, options and recommendations for

management of patients with salivary gland malignant tumors (excluding lymphoma, sarcoma and melanoma)(summary report). *Bulletin du Cancer*, 90(7):629-642.

Bhardwaj, S., Passi, S. J., Misra, A. 2011. Overview of trans fatty acids: biochemistry and health effects. *Diabetes & Metabolic Syndrome: Clinical Research & Reviews*, 5(3):161-164.

Bou, R., Navas, J. A., Tres, A., Codony, R., Guardiola, F. 2012. Quality assessment of frying fats and fried snacks during continuous deep-fat frying at different large-scale producers. *Food Control*, 27(1): 254-267.

Boskou, D. 2011. Frying Fats. In Frying fats, in chemical, biological and functional aspects of food lipids. Ed. Zdzislaw Z., E. Sikorski, Kolakowska A. *CRC Press*. 428- 448.

Breitling-Utzmann, C. M., Hrenn, H., Haase, N. U., Unbehend, G. M. 2005. Influence of dough ingredients on 3-chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) formation in toast. *Food Additives and Contaminants*, 22(2):97-103.

Burka, L. T., Washburn, K. D. and Irwin, R. D., 1991. Disposition of [¹⁴C] furan in the male F344 rat. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 34(2):245-257.

Chen, W. A., Chiu, C. P., Cheng, W. C., Hsu, C. K., Kuo, M. I., 2013. Total polar compounds and acid values of repeatedly used frying oils measured by standard rapid methods. *Journal of Food and Drug Analysis*, 21(1):58–65.

Chen, Y., Wu, Y., Fu, J., Fan, Q. 2020. Comparison of different rice flour-and wheat flour-based butter cookies for acrylamide formation. *Journal of Cereal Science*, s:103086

Choe, E., Min, D.B., 2007. Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of Food Science*, 72(5).

Ciecierska, M., Obiedziński, M. W. 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bakery chain. *Food chemistry*, 141(1):1-9.

Claus, A., Carle, R., Schieber, A. 2008. Acrylamide in cereal products: A review. *Journal of Cereal Science*, 47(2):118-133.

Condurso, C., Cincotta, F., Verzera, A., 2018. Determination of furan and furan derivatives in baby food. *Food Chemistry*, 250:155-161.

Costa, N., Cruz, R., Graça, P., Breda, J., Casal, S. 2016. Trans fatty acids in the Portuguese food market. *Food Control*, 64:128-134.

Crews, C. and Castle, L. 2007. A review of the occurrence, formation and analysis of furan in heat-processed foods. *Trends in Food Science & Technology*, 18(7):365-372.

Crews, C., Chiodini, A., Granvogl, M., Hamlet, C., Hrncirik, K., Kuhlmann, J., Lampen, A., Scholz, G., Weisshaar, R., Wenzl, T., Jasti, P.R., Seefelder, W. 2013. Analytical approaches for MCPD esters and glycidyl esters in food and biological samples: a review and future perspectives. *Food and Additives and Contaminants: Part A*, 30(1):11-45.

Curtis, T. Y., Postles, J., & Halford, N. G. 2014. Reducing the potential for processing contaminant formation in cereal products. *Journal of Cereal Science*, 59(3), 382-392.

Çolak, E. 2014. Korelasyon analizi. Erişim adresi: <http://www.eczfak.anadolu.edu.tr>,(Erişim tarihi: 22.01. 2016).

Davila, D. R., Mounho, B. J., Burchiel, S. W.,1997. Toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to the human immune system: models and mechanisms. *Toxicology and Ecotoxicology News*, 4:5-9.

Dearfield, K. L., Abernathy, C. O., Ottley, M. S., Brantner, J. H., and Hayes, P. F. 1988. Acrylamide: its metabolism, developmental and reproductive effects, genotoxicity, and carcinogenicity. *Mutation Research/reviews in Genetic Toxicology*, 195(1):45-77.

Delatour, T., Huertas-Pérez, J. F., Dubois, M., Theurillat, X., Desmarchelier, A., Ernest, M., Stadler, R. H. , 2020. Thermal degradation of 2-furoic acid and furfuryl alcohol as pathways in the formation of furan and 2-methylfuran in food. *Food Chemistry*, 303:125406.

EC, 1999. Directive 1999/3/EC of the European Parliament and of the Council of 22 February 1999 on the establishment of a community list of foods and food ingredients treated with ionizing radiation. Brussels: *Official Journal of the European Communities*.([http://www.tarim.gov.tr/files/ab tarim/ab_mevzuat/gida/ab_mevzuat/99_3.pdf](http://www.tarim.gov.tr/files/ab_tarim/ab_mevzuat/gida/ab_mevzuat/99_3.pdf). Accessed 15.08.2012)

EC (European Commission). 2005. Commission Regulation (EC) No. 208/2005 of 4 February 2005 amending Regulation (EC) No. 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons. *Official Journal of the European Union*, 34, 3-4.

European Commission, E. 2011a. Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, 215(4): 1-5.

EFSA, 2004a. Report of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on provisional findings on furan in food. *EFSA J.*, 137: 1-20.

EFSA, 2004b. Report of the CONTAM Panel on provisional findings on furan in food.

EFSA, 2006. European Food Safety Authority .Invitation to submit data on furan in food and beverages. *EFSA Journal*, 2(12): 137.

EFSA, 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain *EFSA Journal*, 724:1-11.

EFSA, 2010. Update of results on the monitoring of furan levels in food. *EFSA Journal*, 8(7):1702.

EFSA 2011. Scientific report of EFSA, Results on acrylamide levels in food from monitoring years 2007-2009 and exposure assessment. *EFSA J*, 9 (4): 2133.

EFSA, 2012. Scientific report of European Food Safety Authority, Update on acrylamide levels in food from monitoring years 2007 to 2010, Parma, Italy.

EFSA, 2013. Analysis of occurrence of 3-monochloropropane1,2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. *EFSA Journal*, 11(9): 3381.

EFSA, 2015. Wenzl, T., Samaras, V., Giri, A., Buttinger, G., Karasek, L., & Zelinkova, Z. (2015). Development and validation of analytical methods for the analysis of 3-MCPD (both in free and ester form) and glycidyl esters in various food matrices and performance of an ad-hoc survey on specific food groups in support to a scientific opinion on comprehensive risk assessment on the presence of 3-MCPD and glycidyl esters in food. *EFSA Supporting Publications*, 12(3):779E.

EFSA, 2016. Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. *EFSA Journal*, 14(5):04426.

EFSA, 2018. “Revised safe intake for 3-MCPD in vegetable oils and food“. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM).

Emektar, K., Erdoğ an, M. N. K., Tekin, A. 2020. Bitkisel Yağlarda 3-Monokloropropan-1, 2-diol (3-MCPD) ve Glisidil Esterleri Oluş umu ve Azaltılması. *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 18(1).

Ergönül, P. G., Göldeli T., 2013. Gıdalarda 3-Monokloropropan-1, 2-Diol 3-MCPD ve Esterlerinin Varlığı, Oluş um Mekanizmaları ve Tespit Yöntemleri. *Akademik Gıda*, 2013, 11(2):102-109.

Erkkila, A., V. D. F. De Mello, U. Riserus, D. E. Laaksonen 2008. Dietary Fatty Acids and Cardiovascular Disease: An Epidemiological Approach. *Progress in Lipid Research*, 47:172–187.

Eslamizad, S., Kobarfard, F., Tsitsimpikou, C., Tsatsakis, A., Tabib, K., Yazdanpanah, H. 2019. Health risk assessment of acrylamide in bread in Iran using LC-MS/MS. *Food and Chemical Toxicology*, 126:162-168.

Exon, J. H. 2006. A review of the toxicology of acrylamide. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 9(5):397-412.

Fan, X. 2005. Formation of furan from carbohydrates and ascorbic acid following exposure to ionizing radiation and thermal processing. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(20): 7826-7831.

Fan, X., Huang, L., & Sokorai, K. J. 2008. Factors affecting thermally induced furan formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(20):9490-9494.

FAO (1994). Fats and oils in human nutrition. Report of a JointFAO/WHO Expert Consultation. FAO Food and Nutrition PaperNo. 57. Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome.WHO Scientific Update on trans fatty acids:Summary and conclusions. Available from: https://www.researchgate.net/publication/232771171_WHO_Scientific_Update_on_trans_fatty_acids_Summary_and_conclusions [accessed Oct 30 2020].

FSA 2012. A rolling programme of surveys on process contaminants in UK retail foods, Acrylamide & Furan: Survey 4.

FSA, 2006. Update on chemical contaminants legislation. *UK Food Standards Agency*, s.82-2.

Ganesan, K., Xu, B. 2020. Deep frying cooking oils promote the high risk of metastases in the breast-A critical review. *Food and Chemical Toxicology*, 11164.

Gertz, C. 2014. Fundamentals of the frying process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(6):669-674.

Gökmen, V., Açar, Ö. Ç., Köksel, H. and Acar, J. 2007. Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies. *Food Chemistry*, 104(3):1136-1142.

Guo, C., Xie, Y. J., Zhu, M. T., Xiong, Q., Chen, Y., Yu, Q., Xie, J. H. 2020. Influence of different cooking methods on the nutritional and potentially harmful components of peanuts. *Food Chemistry*, 316:126269

Hamlet, C. G., Sadd, P. A. 2004. Effects of yeast stress and organic acids on chloropropanols formation in cereal products. *Czech Journal of Food Sciences*, 22(I):255.

Hamlet, C. G., Sadd, P. A., Gray, D. A. 2004. Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. 2. Unleavened doughs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(7):2067-2072.

Hao, X., Li, J., Yao, Z.2016. Changes in PAHs levels in edible oils during deep-frying process. *Food Control*, 66: 233-240.

Hayakawa, K., Y. Linko, P. Linko 2000. The Role of Trans Fatty Acids in Human Nutrition. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102:419-425

Hogervorst, J. G., Schouten, L. J., Konings, E. J., Goldbohm, R. A., and Van den Brandt, P. A., 2008. Dietary acrylamide intake and the risk of renal cell, bladder, and prostate cancer. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 87(5):1428-1438.

Hossain, M. A., Salehuddin, S. M. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3):391-396.

Hossain, M. A., & Salehuddin, S. M. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3):391-396.

Hrncirik, K., van Duijn, G. 2011. An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3):374-379.

Hu, Q., Xu, X., Fu, Y., Li, Y. 2015. Rapid methods for detecting acrylamide in thermally processed foods: A review. *Food Control*, 56:135-146.

IARC, 1994. Acrylamide in some industrial/chemicals; IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. *International Agency for Research on Cancer: Lyon, France*, 60:389–433.

IARC, 2000. International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Some industrial chemicals. 77:469–486.

IARC, 2005. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals, 63:443-465. www.monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol101/mono101-010.pdf (Accessed: 03 March 2018).

IARC, 2012. . International Agency for Research on Cancer. 2012. 3-Monochloro-1, 2-propanediol. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 101, 586.

ICG, 2020. International Grains Council (IGC), <https://www.igc.int/en/default.aspx>.

Iwegbue, C. M., Osijaye, K. O., Igbuku, U. A., Egobueze, F. E., Tesi, G. O., Bassey, F. I., Martincigh, B. S. 2020. Effect of the number of frying cycles on the composition, concentrations and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in vegetable oils and fried fish. *Journal of Food Composition and Analysis*, 103633.

Jackson, L. S., Al-Taher, F. 2010. Processing issues: acrylamide, furan and trans fatty acids. *In Ensuring Global Food Safety*, s:383-410

JECFA, 2010. Seventy-second meeting, Rome 16–25 February 2010 – Contaminants (Acrylamide, Arsenic, Deoxynivalenol, Furan, Mercury, Perchlorate) 72, 1.4 Furan.

JECFA, 2016. Evaluations of contaminants. Summary report of the eighty-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives(JECFA), 83:5-7.

Jędrkiewicz, R., Glowacz, A., Gromadzka, J., Namieśnik, J., 2016. Determination of 3-MCPD and 2-MCPD esters in edible oils, fish oils and lipid fractions of margarines available on Polish market. *Food Control*, 59:487-492.

Juaniz, I., Zocco, C., Mouro, V., Cid, C., De Peña, M. P. 2016. Effect of frying process on furan content in foods and assessment of furan exposure of Spanish population. *LWT-Food Science and Technology*, 68:549-555.

Judd, J.T., Clevidence, B.A., Muesing, R.A., Wittes, J., Sunkin, M.E., Podezasy, J., 1994. Dietary trans fatty acids: Effects on plasma lipids and lipoproteins of healthy men and women. *American Journal Clinical Nutrition*, 29:1-8

Kalkan O., 2018. Bazı kızartma yağlarında bulunan 2-Mcpd, 3-Mcpd ve GE miktarlarının kromatografik metotlarla tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniv. Kimya Anabilim Dalı, Konya.

Karabulut M., 2015. Rafinasyon kademelerinin 3-MCPD ve Glisidol esterleri oluşum etkisi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniv. Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Katan, M. B. 1998. Health effects of trans fatty acids. *European Journal of Clinical Investigation*, 28:257 – 258.

Kayahan, M. 2003. Yağ kimyası. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve Yayınları, Ankara. 220 s.

Kızılaslan, H. ve Kösal, Ö.F., 2013. Kocaeli merkez ilçede un ve unlu ürünler sanayisinin yapısal özellikleri, üretim ve pazarlama sorunları. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 2:41-59.

Kumar, J., Das, S., and Teoh, S. L., 2018. Dietary acrylamide and the risks of developing cancer: Facts to ponder. *Frontiers in nutrition*, 5:14.

Lee, J., Jeong, J. H., Park, S., Lee, K. G. 2018. Monitoring and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in processed foods and their raw materials. *Food Control*, 92:286-292

Li, C., Li, L., Jia, H., Wang, Y., Shen, M., Nie, S., Xie, M., 2016a. Formation and reduction of 3- monochloropropane-1,2-diol esters in peanut oil during physical refining. *Food Chem.*, 199:605–611.

Li, C., Nie, S., Zhou, Y., Xie, M., 2015. Exposure assessment of 3-monochloropropane-1,2-diol esters from edible oils and fats in China. *Food Chem. Toxicol*, 75:8-13.

Li, C., Zhou, Y., Zhu, J., Wang, S., Nie, S., Xie, M. 2016. Formation of 3-chloropropane-1, 2-diol esters in model systems simulating thermal processing of edible oil. *LWT-Food Science and Technology*, 69:586-592.

Li, G., Wu, S., Wang, L., Akoh, C. C. 2016. Concentration, dietary exposure and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in youtiao, a Chinese traditional fried food. *Food Control*, 59:328-336.

Li, G., Wu, S., Wang, L., Akoh, C. C. 2016. Concentration, dietary exposure and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in youtiao, a Chinese traditional fried food. *Food Control*, 59:328-336.

Lichtenstein, A. 1993. Trans Fatty Acids, Blood Lipids, and Cardiovascular Risk: Where Do We Stand? *Nutrition Reviews*. 51(11):340-343.

Liu, Y., Li, J., Cheng, Y., Liu, Y., 2019. Effect of frying oils' fatty acid profile on quality, free radical and volatiles over deep-frying process: A comparative study using chemometrics. *LWT*, 101:331-341.

Liu, Z. M., Tse, L. A., Ho, S. C., Wu, S., Chen, B., Chan, D., and Wong, S. Y. S. 2017. Dietary acrylamide exposure was associated with increased cancer mortality in Chinese elderly men and women: a 11-year prospective study of Mr. and Ms. OS Hong Kong. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 143(11):2317-2326.

LoPachin, R. M. 2004. The changing view of acrylamide neurotoxicity. *Neuro Toxicology*, 25(4):617-630.

Mancini-Filho, J., Smith, L. M., Creveling, R. K., Al-Shaikh, H. F. 1986. Effects of selected chemical treatments on quality of fats used for deep frying. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 63(11):1452-1456.

Mansour, M. P., Sinclair, A. J. 1993. The trans fatty acid and positional (sn-2) fatty acid composition of some Australian margarines, dairy blends and animal fats. *Asia Pac J Clin Nutr*, 3(155):63.

Marangoni, A. G., S. H. J. Idziak, J. W. E. Rush 2008. Controlled release of food lipids using monoglyceride gel phases regulates lipid and insulin metabolism in humans. *Food Biophysics*, 3:241-245

Mariotti, M., Cortés, P., Fromberg, A., Bysted, A., Pedreschi, F., Granby, K. 2015. Heat toxicant contaminant mitigation in potato chips. *LWT-Food Science and Technology*, 60(2): 860-866.

Mariotti, M., Granby, K., Fromberg, A., Risum, J., Agosin, E., Pedreschi, F. 2012. Furan occurrence in starchy food model systems processed at high temperatures: effect of ascorbic acid and heating conditions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(40):10162-10169.

Mariotti-Celis, M. S., Zúñiga, R. N., Cortés, P., Pedreschi, F. 2017. A kinetic study of furan formation in wheat flour-based model systems during frying. *Journal of food science*, 82(1):232-239.

- Martin, C. A., Carapelli, R., Visantainer, J. V., Matsushita, M., de Souza, N. E. 2005.** Trans fatty acid content of Brazilian biscuits. *Food Chemistry*, 93(3):445-448
- Martin, C. A., Milinsk, M. C., Visantainer, J. V., Matsushita, M., & De-Souza, N. E. 2007.** Trans fatty acid-forming processes in foods: a review. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 79(2): 343-350.
- MEGEP 2012.** Çevre sağlığı modülü. Un ve Unlu Mamuller Ders Notu, Ankara.
- MEGEP 2014.** Milli Eğitim Bakanlığı, Gıda Teknolojisi Modülü. Un ve Unlu Mamullerdeki Analizler Ders Notları, Ankara. http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Un%20Ve%20Unlu%20Mamullerdeki%20Analizler%203.pdf
- Mensink, R. P., Katan, M. B. 1990.** Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. *New England Journal of Medicine*, 323(7):439-445.
- Merkle, S., Ostermeyer, U., Rohn, S., Karl, H., Fritsche, J. 2018.** Mitigation strategies for ester bound 2-/3-MCPD and esterified glycidol in pre-fried breaded and frozen fish products. *Food Chemistry*, 245: s.196-204.
- Mesias, M., Delgado-Andrade, C., Morales, F. J. 2019.** Risk/benefit evaluation of traditional and novel formulations for snacking: Acrylamide and furfurals as process contaminants. *Journal of Food Composition and Analysis*, 79:114-121
- Mesias, M., Delgado-Andrade, C., Morales, F. J. 2020.** Process contaminants in battered and breaded foods prepared at public food service establishments. *Food Control*, 107217.
- Mogol, B. A., Gökmen, V., 2016.** Thermal process contaminants: acrylamide, chloropropanols and furan. *Current Opinion in Food Science*, 7:86-92.
- Morales, F. J., Arribas-Lorenzo, G. 2008.** The formation of potentially harmful compounds in churros, a Spanish fried-dough pastry, as influenced by deep frying conditions. *Food Chemistry*, 109(2):421-425.
- Moravcova, E., Vaclavik, L., Lacina, O., Hrbek, V., Riddellova, K., Hajslova, J. 2012.** Novel approaches to analysis of 3-chloropropane-1, 2-diol esters in vegetable oils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(9):2871-2883.
- Multari, S., Marsol-Vall, A., Heponiemi, P., Suomela, J. P., Yang, B., 2019.** Changes in the volatile profile, fatty acid composition and other markers of lipid oxidation of six different vegetable oils during short-term deep-frying. *Food Research International*, 122:318-329.
- Nerin, C., Aznar, M., Carrizo, D., 2016.** Food contamination during food process. *Trends in Food Science & Technology*, 48:63-68.

Nizamhoğlu, N.M., Nas, S. 2019. Gıdalarda akrilamid oluşum mekanizmaları, gıdaların akrilamid içeriği ve sağlık üzerine etkileri. *Akademik Gıda* 17(2): 232-242.

Omar, M. M. A., Elbashir, A. A., Schmitz, O. J. 2015. Determination of acrylamide in Sudanese food by high performance liquid chromatography coupled with LTQ Orbitrap mass spectrometry. *Food Chemistry*, 176:342-349.

Omeroglu, P. Y., Ozdal, T. 2020. Fatty acid composition of sweet bakery goods and chocolate products and evaluation of overall nutritional quality in relation to the food label information. *Journal of Food Composition and Analysis*, 88:103438.

Owczarek-Fendor, A., De Meulenaer, B., Scholl, G., Adams, A., Van Lancker, F., Eppe, G., De Kimpe, N., 2012. Furan formation in starch-based model systems containing carbohydrates in combination with proteins, ascorbic acid and lipids. *Food Chemistry*, 133(3):816-821.

Ötles, S., ve Ötles, S. 2004. Acrylamide in food. *EJEAF che*, 3(5):723-730.

Pérez-Palacios, T., Petisca, C., Melo, A., Ferreira, I. M. P. L. V. O. 2012. Quantification of furanic compounds in coated deep-fried products simulating normal preparation and consumption: Optimisation of HS-SPME analytical conditions by response surface methodology. *Food Chemistry*, 135(3):1337-1343.

Priego-Capote, F., Ruiz-Jiménez, J., De Castro, M. L. 2007. Identification and quantification of trans fatty acids in bakery products by gas chromatography–mass spectrometry after focused microwave Soxhlet extraction. *Food Chemistry*, 100(2):859-867.

Priego-Capote, F., Ruiz-Jiménez, J., De Castro, M. L. 2007. Identification and quantification of trans fatty acids in bakery products by gas chromatography–mass spectrometry after focused microwave Soxhlet extraction. *Food Chemistry*, 100(2):859-867.

Purcaro, G., Morrison, P., Moret, S., Conte, L. S., Marriott, P.J., 2007. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils using solid-phase microextraction–comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1161(1-2):284-291.

Ratyanake, W.M.N., Gagnon, C., Dumais, L., Lillycrop, W., Wong, L., Meleta, M., Calway, P. 2007. Trans fatty acid content of Canadian margarines prior to mandatory trans fat labelling. *Journal of American Oil Chemists Society*, 84:817-825.

Rojo Camargo, M. C., Antonioli, P. R., Vicente, E., Tfouni, S.A.V., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian commercial soybean oils and dietary exposure. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 4(2):152-159.

Rose, M., Holland, J., Dowding, A., Petch, S. R., White, S., Fernandes, A., Mortimer, D., 2015. Investigation into the formation of PAHs in foods prepared in the home to

determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting. *Food and Chemical Toxicology*, 78:1-9.

Saadeh, C., Toufeili, I., Habbal, M. Z., Nasreddine, L. 2015. Fatty acid composition including trans-fatty acids in selected cereal-based baked snacks from Lebanon. *Journal of Food Composition and Analysis*, 41:81-85.

Safari, A., Salamat, R., Baik, O.D., 2018. A review on heat and mass transfer coefficients during deep-fat frying: Determination methods and influencing factors. *Journal of Food Engineering*, 230:114-123.

Sahin, S., Sastry, S., Bayindirli, L., 1999. Heat transfer during frying of potato slices. *LWT-Food Sci. Technol.* 32 (1): 19-24.

Sanchez-Castillo, C.P., Dewey, P.J.S.,Lara, J.J., Henderson, D.L., Solano, M.L.,James, W.P.T,2000. The starch and sugar content of some mexican cereals, cereal products, pulses, snack foods, fruits and vegetables, *Journal of Food Composition and Analysis*, 13(2):157-170.

Sansano, M., Heredia, A., Peinado, I., & Andrés, A. 2017. Dietary acrylamide: What happens during digestion. *Food chemistry*, 237:58-64.

Santos, L. A. T., Cruz, R., & Casal, S. 2015. Trans fatty acids in commercial cookies and biscuits: An update of Portuguese market. *Food control*, 47:141-146.

Sarıkaya, R., Arıca, Ş. Ç. 2018. Food contaminants and food safety. *Journal of Current Researches on Health Sector*, 8(2):233-248.

Seruga, B., Budzaki, S., 2005. Determination of thermal conductivity and convective heat transfer coefficient during deep fat frying of “Krostula” dough. *Eur. Food Res. Technol.* 221 (3-4): 351-356.

Singh, L., Agarwal, T. 2018. PAHs in Indian diet: Assessing the cancer risk. *Chemosphere*, 202: 366-376.

Smidrkal, J., Tesarova, M., Hradkova, I., Bercikova, M., Adamcikova, A., Filip, V., 2016. Mechanism of formation of 3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining. *Food Chem*, 211: 124-129.

Stadler, R.H., Lineback, D.R. 2009. Introduction to food process toxicants. Process-induced food toxicants occurrence, formation, mitigation, and health risks. 2009, (eds: Stadler, R. H.; Lineback, D. R.), A John Wiley & Sons, Inc, Publications, 3-19.

Stevenson, S. G., Vaisey-Genser, M., Eskin, N.A.M., 1984. Quality control in the use of deep frying oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(6):1102-1108.

Svejkovska, B., Novotny, O., Divinova, V., Reblova, Z., Dolezal, M., 2004. Esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in foodstuffs. *Czech Journal of Food Sciences-UZPI* (Czech Republic).

Taşan, M., Dağhoğlu, O. 2005. Trans yağ asitlerinin yapısı, oluşumu ve gıdalarla alınması. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*. 79-88.

TMO, 2019. Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü. 2019 yılı hububat sektör raporu <http://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/sektorraporlari/hububat2019.pdf>

Trattner, S., Becker, W., Wretling, S., Öhrvik, V., & Mattisson, I. 2015. Fatty acid composition of Swedish bakery products, with emphasis on trans-fatty acids. *Food Chemistry*, 175:423-430.

TSE. 1986. Hayvansal ve bitkisel yağlar- Özgül ağırlık tayini. TS 4959.

TSE. 2005. Gıda maddeleri - Gc/ms yöntemi ile 3-Monoklorpropan-1,2-Diol'ün tespiti. TS EN 14573

TSE. 2010a. Hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlar- Peroksit değerinin tayini - Potansiyometrik uç nokta tayini. TS EN ISO 27107.

TSE. 2010b. Hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlar - Asit sayısı ve asitlik tayini .TS EN ISO 660.

TSE. 2015. Hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlar- Yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografisi -Bölüm 4: Kapiler gaz kromatografisi ile tayin. TS EN ISO 12966-4.

TSE. 2017. Hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlar-benzo(a)piren içeriği tayini-ters fazlı yüksek performanslı sıvı kromatografi yöntemi. TS EN ISO 15302.

Turan, S., Yalcuk, A. 2013. Regeneration of Used Frying Oil. *J Am Oil Chem Soc*, 90,1761–1771.

Turan, S., Solak, R., Keskin, Ş. 2018. Gıdalarda monokloropropan-1,2-Diol esterlerinin oluşumu ve belirlenmesi. *Akademik Gıda* 16(2); 210-217.

US-FDA, 2004 . 69 FR 25911 - Furan in food, thermal treatment; request for data and information.

US FDA. 2006. Estimating dietary intake of substances in food, available: <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2cg8.html>). Accessed: 24 January 2007

Üçüncü, M. , 2000. Ege Üniversitesi Basımevi, Gıdaların ambalajlanması, S:696.

Vinci, R. M., Mestdagh, F., De Meulenaer, B., 2012. Acrylamide formation in fried potato products—Present and future, a critical review on mitigation strategies. *Food Chemistry*, 133(4):1138-1154.

Wang, H., Feng, F., Guo, Y., Shuang, S., Choi, M. M., 2013. HPLC-UV quantitative analysis of acrylamide in baked and deep-fried Chinese foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 31(1):7-11.

Wang, H., Feng, F., Guo, Y., Shuang, S., Choi, M. M., 2013. HPLC-UV quantitative analysis of acrylamide in baked and deep-fried Chinese foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 31(1): 7-11.

Wang, H., Huang, P., Lie, T., Li, J., Hutz, R. J., Li, K., and Shi, F., 2010. Reproductive toxicity of acrylamide-treated male rats. *Reproductive Toxicology*, 29(2):225-230.

Wang, S., Tian, W., Liu, Y., Yan, G., Fang, S., Wang, Y., & Yu, B. 2020. Temporal trend of circulating trans-fatty acids and risk of long-term mortality in general population. *Clinical Nutrition*.

Wenzl, T., Samaras, V., Giri, A., Buttinger, G., Karasek, L., & Zelinkova, Z. 2015. Development and validation of analytical methods for the analysis of 3-MCPD (both in free and ester form) and glycidyl esters in various food matrices and performance of an ad-hoc survey on specific food groups in support to a scientific opinion on comprehensive risk assessment on the presence of 3-MCPD and glycidyl esters in food. *EFSA Supporting Publications*, 12(3):779E.

Wilson, D. M., Goldsworthy, T. L., Popp, J. A. and Butterworth, B. E., 1992. Evaluation of genotoxicity, pathological lesions, and cell proliferation in livers of rats and mice treated with furan. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 19(3):209-222.

Wong, Y. H., Muhamad, H., Abas, F., Lai, O. M., Nyam, K. L., Tan, C. P., 2017. Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. *Food Chemistry*, 219:126-130.

Wong, Y.H., Lai, O.M., Abas, F., Nyam, K.L., Nehdi, I.A., Muhamad, H., Tan, C.P., 2017a. Factors impacting the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters during deep fat frying of chicken breast meat. *J Am Oil Chem Soc*, 94:759- 765.

Yamazaki, K., Ogiso, M., Isagawa, S., Urushiyama, T., Ukena, T., Kibune, N. 2013. A new, direct analytical method using LC-MS/MS for fatty acid esters of 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD esters) in edible oils. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(1):52-68.

Yang, Y., Achaerandio, I., Pujolà, M., 2016. Influence of the frying process and potato cultivar on acrylamide formation in French fries. *Food control*, 62:216-223.

Yıldırım, A., Yorulmaz, A. 2017. Gıdalarda bulunan 3-monokloropropan-1,2-diol ve glisidil esterlerinin analiz yöntemleri, azaltılmalarına yönelik çalışmalar ve sağlık üzerine etkilerine ilişkin güncel gelişmeler. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(12): 1497-1507.

Yıldız A., B. 2014. Katı faz ekstraksiyon metodu ile LC/MSMS cihazı kullanılarak işlenmiş gıdalarda akrilamid tayini ve çeşitli ön işlemlerin patates kızartmasındaki akrilamid oluşumu üzerindeki etkisi. *Doktora Tezi*, Dicle Üniv. Kimya Bölümü, Diyarbakır.

Zamani, E., Shokrzadeh, M., Fallah, M., and Shaki, F. 2017. A review of acrylamide toxicity and its mechanism. *Pharmaceutical and Biomedical Research*, 3(1):1-7.

Zelinková, Z., Doležal, M., Velíšek, J. 2009. 3-Chloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in potato products. *Czech J Food Sci*, 27: S421-S424.

Zhang, Q., Saleh, A. S., Chen, J., Shen, Q., 2012. Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: a review. *Chemistry and physics of lipids*, 165(6):662-681.

Zhang, Y., Dong, Y., Ren, Y., Zhang, Y., 2006. Rapid determination of acrylamide contaminant in conventional fried foods by gas chromatography with electron capture detector. *Journal of Chromatography A*, 1116(1-2):209-216.

Zhou, H., Jin, Q., Wang, X., Xu, X. 2014. Effects of temperature and water content on the formation of 3-chloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in palm oil under conditions simulating deep fat frying. *European Food Research and Technology*, 238(3):495-501.

Žilić, S., Aktağ, I. G., Dodig, D., Filipović, M., Gökmen, V. 2020. Acrylamide formation in biscuits made of different whole grain flours depending on their free asparagine content and baking conditions. *Food Research International*, 132:109.

EKLER

EK 1 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağına Ait PAH Kromatogramı

EK 2 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait PAH Kromatogramı

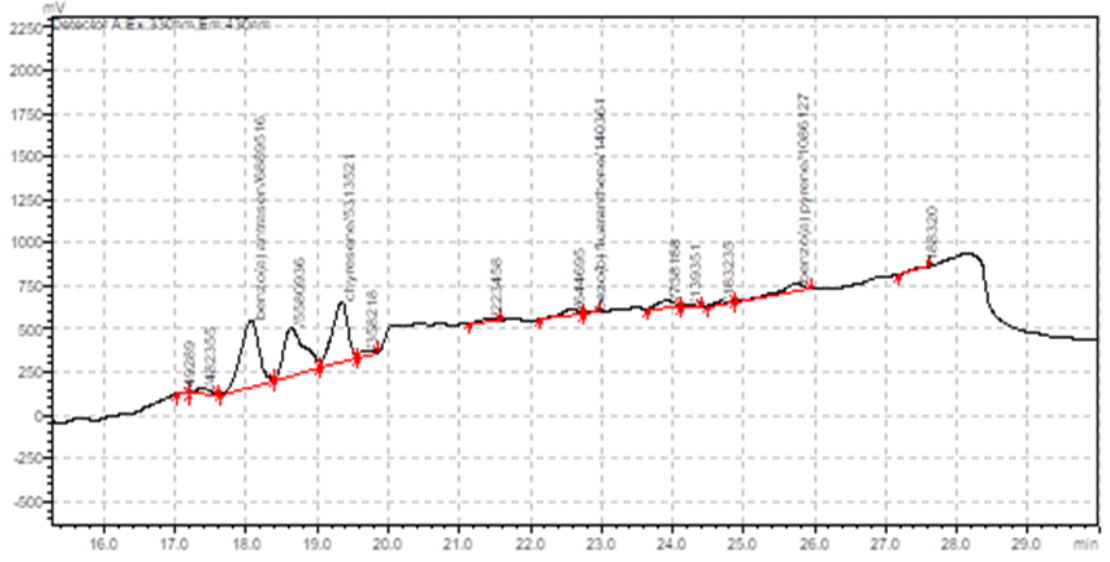
EK 3 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağına Ait 3-MCPD Kromatogramı

EK 4 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait 3-MCPD Kromatogramı

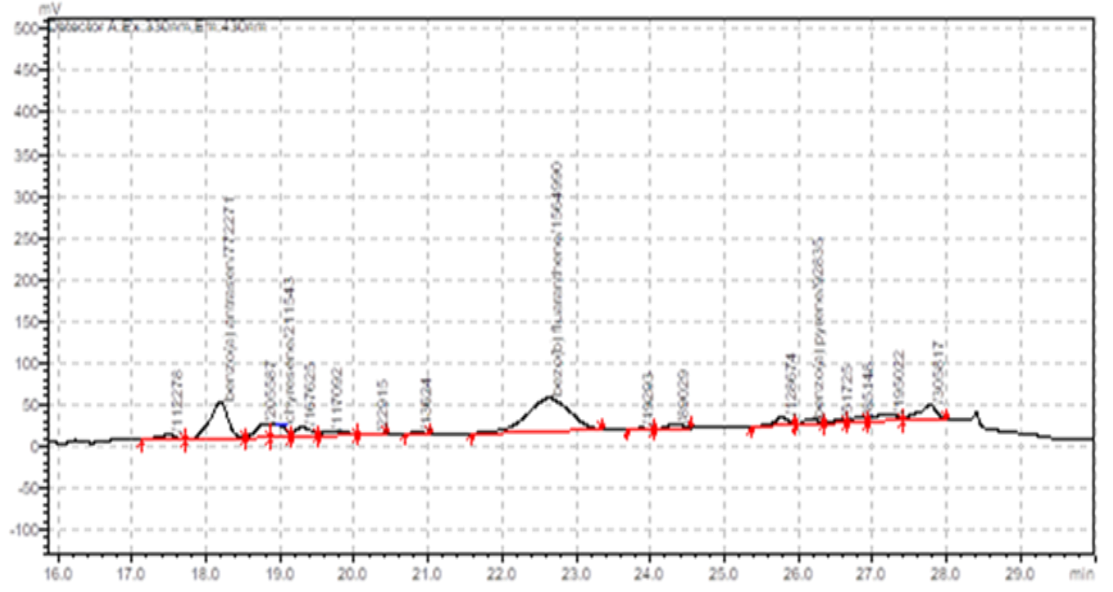
EK 5 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağına Ait Furan Kromatogramı

EK 6 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait Furan Kromatogramı

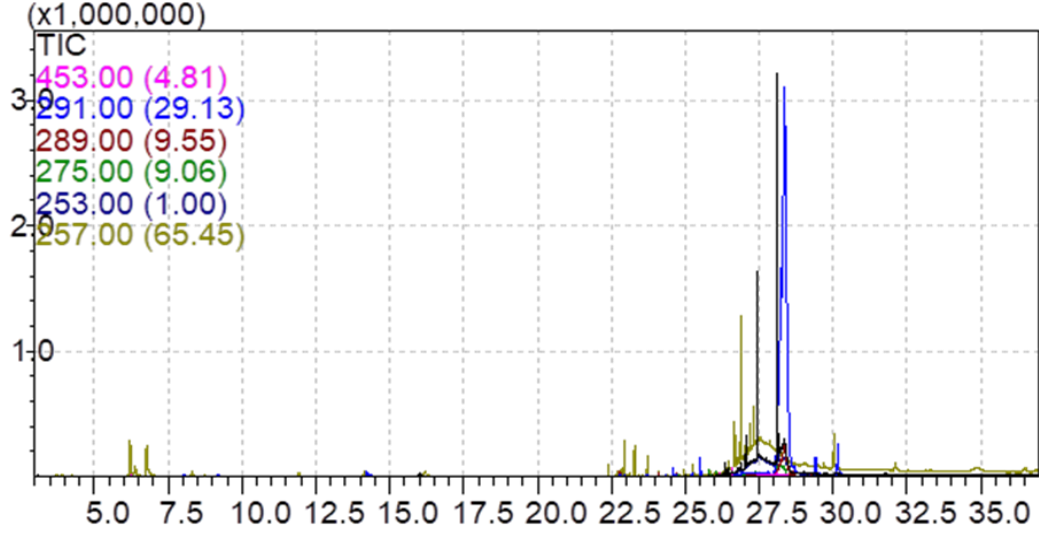
EK 1 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağına Ait PAH Kromatogramı



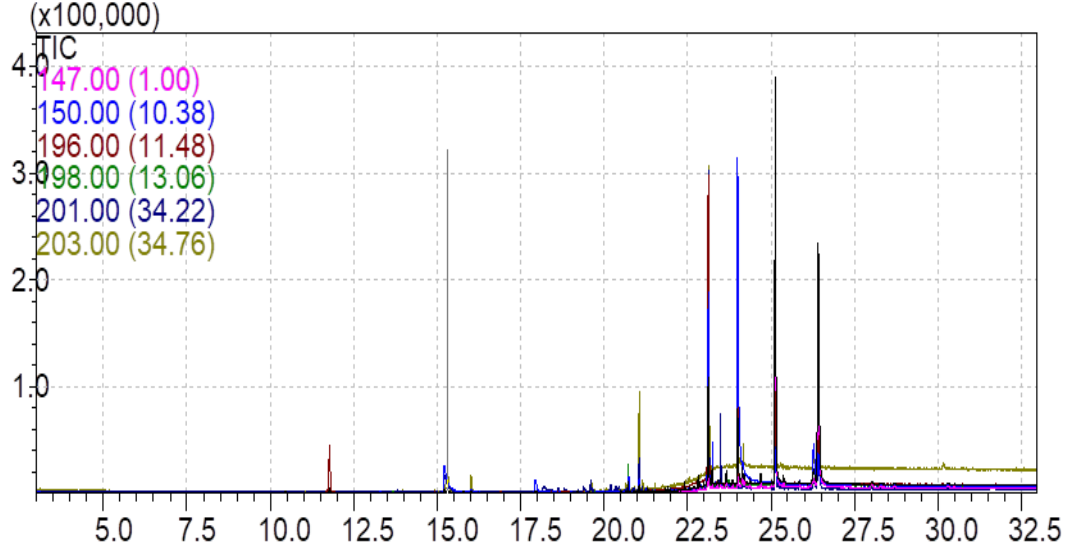
EK 2 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış(Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait PAH Kromatogramı



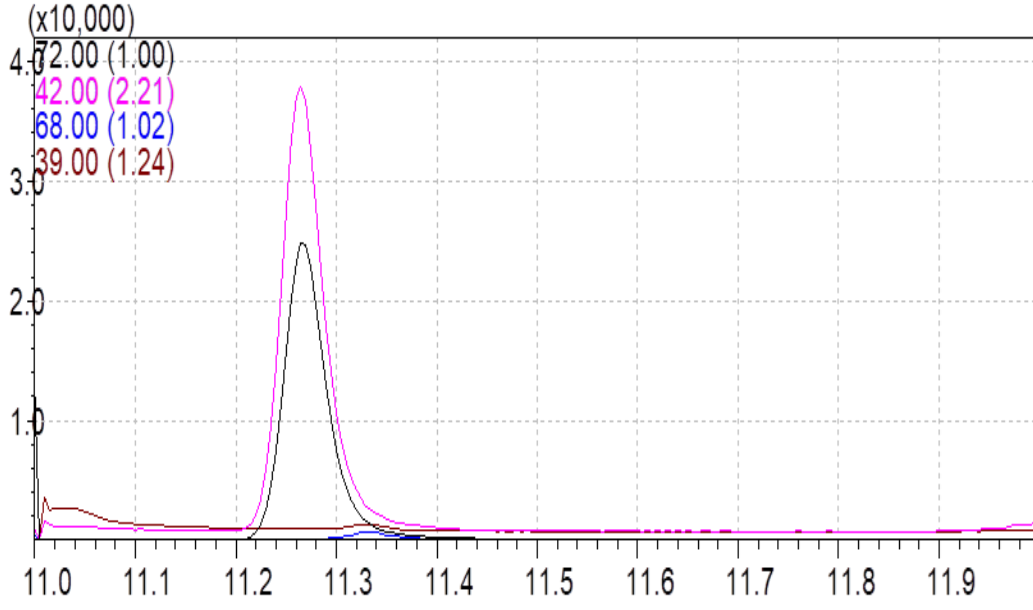
EK 3 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağına Ait 3-MCPD Kromatogramı



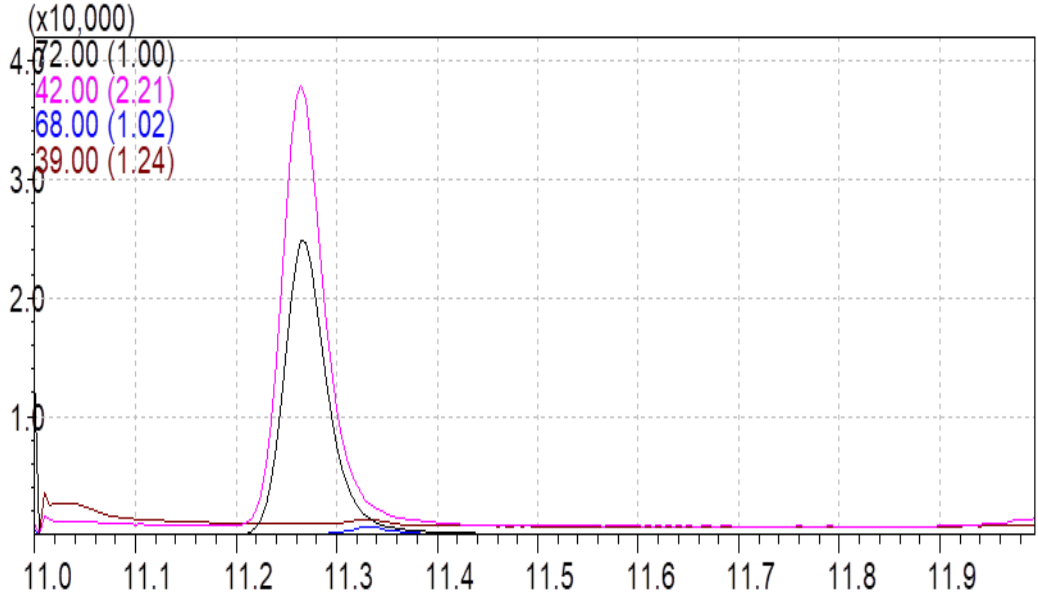
EK 4 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış(Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait 3-MCPD Kromatogramı



EK 5 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış (Y6) Kızartma Yağına Ait Furan Kromatogramı



EK 6 Uzun Süre Isıl İşleme Maruz Kalmış(Y6) Kızartma Yağında Kızartılan Ürüne (Ü6) Ait Furan Kromatogramı



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Güler ÇELİK
Doğum Yeri ve Tarihi : KIRCALI- 19.05.1974
Yabancı Dili : İngilizce (82.5) (YÖKDİL2020)

Eğitim Durumu

Lise : Atatürk Endüstri Meslek Lisesi, 1988-1991
Lisans : Akdeniz Üniversitesi, 1992-1996
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, 2014-2016

Çalıştığı Kurumlar : TÜBİTAK BUTAL / 1997-halen
ASF Sönmez /1997-9 ay
İletişim : guler.celik@tubitak.gov.tr
Yayımları :

YAYINLAR (Ulusal/ Uluslararası Hakemli Dergiler, Sözlü ve Poster Bildirileri)

Çelik G., Taskesen S. , Şahan Y., 2020. Sızma zeytinyağlarında polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiklerinin (PAH) belirlenmesi. Türkiye 13. Gıda Kongresi, 21-23 Ekim 2020, Çanakkale.

Sahan, Y., Aydın, E., Dundar, A.N., Dulger, D., Celik, G.,Gocmen, D.2019. Effects of flour supplementation in total phenolic contents, antioxidant capacities and their bioaccessibility of cookies *Food science and biotechnology*, 28(5):1401-1408.

Çelik G., Taskesen S. , Şahan Y., 2019. Determination of inulin and sugar fractions in *Brassica Oleracea Species* Process. 3. ICAFOP 2019 International Conference on Agriculture, Food, Veterinary and Pharmacy Sciences, 16-18 Nisan 2019 ,Trabzon.

Çelik, G., Şahan, Y. 2019. Determination of the polycyclic aromatic hydrocarbons formed during deep fat frying process. 1. Uluslararası Koruyucu Hekimlik Kongresi, Ekim 2019, Fırat Üniversitesi, Antalya.

Taskesen S., Celik G., Sahan Y., 2019. Determination of etanol in egg samples by head-space gas chromatography. 3. International Congress on Food, Technology, 10-12 Ekim 2018 , Nevşehir.

Sahan, Y., Aydın, E., Dundar, A.N., Dulger, D., Celik, G.,Gocmen, D.2019 Effects of flour supplementation in total phenolic contents, antioxidant capacities and their bioaccessibility of cookies *Food science and biotechnology*, 28(5): 1401-1408.

Dündar,A. N. Çelik G.,Aydın E.,Dülger D., , ŞahanY., Göçmen D., Cansev A.2018 Some chemical properties of cookies supplemented with oleaster flour. 4.Traditional Foods from Adriatic to Caucasus, 19-21- Nisan 2018, Kıbrıs.

Çelik, G., Şahan, Y. 2018. Effect of egg production systems on cholesterol and fatty acids composition 11. Aegean Analytical Chemistry Days, 25-29 Eylül 2018, Girit.

Şahan, Y., Çelik, G., Doğangün E., Ş., 2018. Comparision of some phenolic compounds of organic and conventional extra-virgin olive oil. *Uludag University Journal of The Faculty of Engineering* Vol:22 No.3 179-186 DOI:10:17482-uumfd.372458 Dergisi: 41-51.

Cansev A., Şahan Y., Çelik G, Taşkesen S., İpek M. 2017. Bioaccessibility of mineals in some currants genotypes. International Symposium on Biodiversity and Edible Wild Species, 3-5- Nisan 2017, Antalya.

Altner.D., Aydın E., DünderA.N., ŞahanY.,Çelik G., Göçmen D.2017. Antioksidant properties of cookie supplemented with oleaster flour. 17 th International Nutrition &Dioanostics Conference, 9-12- Ekim 2017, Prag.

Çelik, G., Şahan, Y. 2017. Comparision of chromatographic methods for cholestrol in different chicken eggs. 17 th International Nutrition &Dioanostics Conference, 9-12- Ekim 2017, Prag.

Şahan Y., Cansev A., Çelik G, Taşkesen S., İpek M.2017. Minerals composition and bioaccessibiliy in goosebery genotypes. International Symposium on Biodiversity and Edible Wild Species, 3-5- Nisan 2017, Antalya.

Çelik G., Doğangün E., Taskesen S., Şahan Y., 2016. Tavuk yumurtalarının d vitamini içeriklerinin uplc ile belirlenmesi. Türkiye 12. Gıda Kongresi, 05-07 Ekim 2016, Edirne.

Taskesen S., Doğangün E., Çelik G., Şahan Y., 2016. Determination of caffeine in different brands of coffee by ultra high performance liquid chromatography. 28. Ulusal Kimya Kongresi, 15-21 Ağustos 2016, Mersin.

Sahan Y, Göçmen, D, Cansev A, Çelik G, Dünder AN., Aydın E, Dülger D., Kaplan, HB, Kilci, A, Güçer, Ş. 2015. chemical and techo functional properties pf florrs from peeled and unpeeled oleaster. *Journal of applied Botany and food Qulaity*.88:34-41.

Cansev A., Dülger D., Çelik G., Dünder A.N., Aydın E., Şahan Y., Göçmen D.2015. Determination of various chemical properties of oleaster. (*Elaegnus angustifolia L*) 3.Traditional Foods from Adriatic to Caucasus, 01-04- Ekim 2015, Bosna Hersek.

Cansev, A., İpek ,M., Çelik,G., Taşkesen, S., Şahan, Y. 2015. Kızılcık meyvelerinin mineral içeriklerinin biyoalnabilirliği. 2. İç Anadolu Tarım ve Gıda Kongresi, 28-30 Nisan 2015, Nevşehir.

Taşkesen,S., Çelik, G., Şahan, Y. 2015. *Salvia Hispanica L.* tohumlarının yağ asidi içeriklerinin araştırılması. 27.Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale.

Celik G., Sahan Y., Taskesen, S. 2014. Biosccessibility of selenium in commercial and fortified eggs. 9th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Eylül -3 Ekim 2014, Chios, Greece.

Taşkesen, S., Sözcü,A.,Çelik, G., Şahan, Y. 2014. Farklı yetiştirme sistemlerinde (organik ve konvansiyonel) yetiştirilen tavuklardan elde edilen yumurtaların yağ asitleri içeriğinin karşılaştırılması.7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 01-05 Eylül 2014, K. Maraş.

Çelik, G., Şahan Y., Taskesen S, Cansev, A. 2013. Bioaccessibility of some metals in pekmez (molasses) produced different fruits. 2.Traditional Foods from Adriatic to Caucasus, 24-26- Ekim 2013, Makedonya.

Çelik, G., Taskesen, S., Şahan,Y. 2013. Tereyağlarında konjuge linoleik asit miktarlarının belirlenmesi. Kromotografi 2013 Kongresi, 19-22- Haziran 2013, Bursa.

Şahan Y, Dundar, AN, Aydın E, Kilci, A, Dulger D, Kaplan, FB, Gocmen, D., Çelik, G. 2013. Characteristics of cookies supplemented with oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) flour . I Physicochemical, Sensorial and Textural Properties. *Journal of Agricultural Science*; 5(2):160-168.

Şahan Y, CansevA.,Çelik, G., Göçmen, D. 2013. Novel food ingredient : oleastear flour. Eurofoodchem. XVII, 07-10 Mayıs 2013, İstanbul.

Taşkesen, S., ,Çelik , G., Şahan, Y. 2012. Bazı yeşil yapraklı sebzelerin demir, bakır, çinko, mangan içerikleri ve biyoyararlılık düzeyleri. 6 .Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 3-7 Eylül 2012, M.Kemal Ün., Elazığ.

Cansev, A., Şahan, Y., Dülger, D., Çınar, A., Çelik, G. 2012. Konvansiyonel ve organik olarak yetiştirilen kiraz meyvelerinin antioksidan kapasite ve organik asit içerikleri bakımından karşılaştırılması. Türkiye 11. Gıda Kongresi, 10-12 Ekim 2012, Hatay.

Şahan Y., Cansev A.,İnkaya ,A.N., Aydın,E., Dülger , D., Kaplan,B., Kilci, A. , Çelik ,G., Göçmen, D., Güçer, Ş. 2012 . Functional food ingredient oleaster flour. International Conference on Nutraceutical and Cosmetic Sciences, 22-23 October 2012, Malezya.

Cansev A, Gülen, H, Çelik, G., Eriş. A. 2012. Alterations in total phenolic content and antioxidant capacity in pesponse to low temperatures in olive (*Olea Europae* L. Gemlik). *Plant Archives*, 12(1):489-494.

Çelik, G., Dülger, D., . Taskesen, S., Şahan,Y. 2012. Siyah çayların organik asit içerikleri ve antioksidan kapasiteleri. 26 .Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla.

Şahan, Y, Cansev A, Çelik, G, Cınar, A. 2012. Determination of various chemical properties, total phenolic contents, antioxidant capacity and organic acids in *Laurocerasus Officinalis* Fruits. XXVIIIth IHC, IS on Emerging Health Topics in Fruits and Vegetables (Ed.: Y. Desjardins) *Acta Horticulturae*, 939:359-366.

Sahan,Y., Cansev,A., Dündar ,A.N., Aydın, E., Dülger ,D., Kaplan, B., Kılıcı, A., Çelik ,G., Göçmen,D., Güçer, S. 2012. İğde ununun kimyasal ve mineral içeriğinin belirlenmesi. Türkiye 11. Gıda Kongresi, 10-12 Ekim 2012 ,Hatay.

Sahan,Y.,Cansev, A., Dündar ,A.N., Aydın,E., Dülger ,D., Kaplan, B., Kılıcı, A., Çelik ,G., Göçmen, D., Güçer.,S. 2012. Studies on bioactivities of pericarp ve mesocarp froction of fresh *Eleagnus angustifolia. L. Fruit.* 3 rd. PAK-TÜRK Conference on Chemical Science, 13-15 September 2012, Uludağ Üniv., Bursa.

Çimenoğlu, M.A. ,Çelik , G., Taşkesen, S., Güçer, Ş . 2011. Hayvan yemlerinde mangan ve çinko düzeylerinin enerji dağılımlı x-ışını flüoresans spektrofotometresi ile tayini. XII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 18-22 Mayıs 2011, Antalya.

Sahan, Y., Çelik , G., Taşkesen, S.2011. Determination of organic acids in oleaster fruits grown in Turkey. 4th International Congress on Food and Nutrition together with 3 rd SAFE, Consortium International Congress on Food Safety, 12-14 October 2011, İstanbul.

Şahan Y, Çelik, G, Taşkesen S, Özbey,H.2011. Chemical properties and antioxidant capacity of *Elaeagnus angustifolia L. Fruits.* *Assian Journal of Chemistry*, 23 (6):2661-2665.

Şahan Y, Çelik G, Çınar, A. 2011. Determination of organophosphorus pesticide residues in olives grown in Bursa. XXVIII th IHC Olive Trends Symposium (Eds.: Tous J. Tous et al.), *Acta Horticulturae*, 924:157-160.

Taşkesen, S., Çelik , G., Şahan, Y. 2011. Organik ve geleneksel tarımla yetiştirilmiş brokolilerde uygulanan farklı pişirme tekniklerinin toplam polifenol, antioksidan kapasite ve askorbik asit içeriğindeki etkileri. Türkiye VI. Bahçe Bitkileri Kongresi, 04-08 Ekim 2011, Şanlı Urfa.

Taşkesen, S., Çelik ,G., Güçer, Ş. 2010. Elemental analiz izotop oranı kütle spektrofotometresi ile ballarda yapılan tağşişin belirlenmesi.V. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 21-25 Haziran 2010, Erzurum.

Şahan, Y., Çelik, G., Taşkesen., S. 2010. Antioxidant activities and total phenolic contents of some aromatic edible plants. Workshop On Antioxidant Measurement Assay Methods, Nisan 2010, İstanbul Üniversitesi. İstanbul.

Cansev, A., Gulen , H., Çelik , G., Eris, A.2010. Changes in total phenolic content and antioksidant capacity in response to low temperatures in olive. Workshop On Antioxidant Measurement Assay Methods, Nisan 2010,İstanbul Üniversitesi. İstanbul.

Arpadjan, S., Çelik, G., Taşkesen,S., İzgi, B., Güçer. Ş. 2010. Fractionation analyses of copper , iron , manganese and zinc in herbal infusions. *Assian Chemistry Letters Journal*, 14(3):193-200.

Cansev,A., Şahan, Y., Çelik ,G., Çınar, A. 2010. Determination of organophosphorus pesticide residues in olives grown in Bursa, 28th International Horticultural Congress, 22-27 Ağustos 2010, Lizbon, Portekiz.

Cansev, A., Şahan, Y., Çelik, G., Özbey, H. 2010. Determination of various chemical properties and mineral content in *Eleagnus angustifolia L.* Fruit. 5 th Central European Congress on Food , 19-22 Mayıs 2010, Bratislava, Slovak Republic.

Şahan,Y., Cansev ,A., Çelik , G., Çınar, A.2010. Determination of various chemical properties , total phenolic contents, properties, antioxidant capacity and organic acids in *Laurocetasus officinalis* fruits. 28th International Horticultural Congress, 22-27 Ağustos 2010 ,Lizbon, Portekiz.

Arpadjan , S., Çelik , G.,Şahan ,Y., Taşkesen, S., Güçer, Ş. 2009. Fractionation analyses of copper, iron, manganese and zinc in herbal infusions. 3rd International IUPAC Sypmposium on Trace Elements in Food, 1-3 Nisan 2009, Roma, İtalya .

Özer, E.T., Çelik, G., Güçer , Ş. 2009. Plastik ambalajlarda kalite ve analitik problemler. *Ambalaj 2009 Sempozyumu Dergisi*, 41-51.

Tümay, E., Çelik , G., Güçer. Ş. 2009. Plastik ambalajlarda kalite ve analitik problemler, *Ambalaj 2009 Sempozyumu*, 13 Kasım 2009,İzmir.

Şahan,Y., Çelik ,G., Güçer, Ş. 2008. Meyvelerde kullanılan klorlu pestisitlerin gaz kromotografisi ile belirlenmesi. Türkiye 10. Gıda Kongresi, 21-23 Mayıs 2008 ,Erzurum.

Taşkesen, S., Çelik , G., Güçer, Ş. 2008. Brokolilerde nitrat düzeylerinin iyon kromotografisi ile belirlenmesi. IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 25-27 Haziran 2008 ,Elazığ.

Arpadjan, S., Çelik, G., Taşkesen, S., Güçer, Ş. 2008. Arsenic,cadmium and lead in medicinal herbs and their fractionation. *Food and Chemical Toxicology Journal*.

Çelik, G., Şahan ,Y., Taşkesen, S., Güçer, Ş. 2008. Portakal üretiminde kullanılan organo fosforlu pestisitlerin GC-NPD ile belirlenmesi. XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 06-10 Ekim 2008, Kıbrıs.

Seven , Ü., Çelik , G., Güçer, Ş.2007. Deri örneklerinde Cr, Zr, Al, P düzeylerinin indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrofotometrisi ile tayini. 21.Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, Malatya.

Seven , Ü., Çelik , G., Güçer, Ş.2007.Yemlerdeki demir, kurşun, magnezyum, mangan ve selenyum düzeylerinin indüktif eşleşmiş plazma teknikleri ile tayini X.Ulusal Spektroskopi Kongresi, 4-7 Temmuz 2007, İzmir.

Tümay, E ., Çelik , G., Güçer, Ş. 2007.Gıda ambalajlarında kullanılan plastik malzemelerde antimom, civa, kadmiyum, krom ve kurşun taşınımalarının indüktif eşleşmiş plazma (ICP) teknikleri ile incelenmesi. XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, Malatya.

Seven ,Ü., Çelik ,G., Güçer, Ş. 2007. Determination of free fluoride content of green tea (*camellia sinensis* l.) infusions by ion chromatography. 4th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 19-23 September 2007, Sunny Beach-Bulgaria.

Şahan Y, Çelik, G, Başoğlu F, Güçer, Ş. 2006. Zeytin örneklerinde elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AAS) ile kurşun ve kadmiyum tayininde örnek hazırlama metodlarının karşılaştırılması. *Gıda ve Yem Bilimleri Dergisi*, 5 (9):13-18.

Şahan, Y, Çelik G, Başoğlu F., Güçer. Ş. 2005. Atomik absorpsiyon spektrometresi ile zeytin örneklerinde demir bakır, çinko ve civa analizleri örnek hazırlama basamağının optimizasyonu. *Gıda Dergisi*, 30 (2):89-95.

Şahan, Y., Çelik , G., Başoğlu ,F., Güçer, Ş.2004. Zeytin örneklerinde ETAAS ile kurşun ve kadmiyum örnek hazırlama metodlarının karşılaştırılması. II. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 2-4 Eylül 2004, Bursa.

Karaaslan, S., Çelik, G., Çetinoğlu, A., Güçer. Ş. 2004. Determination and fraction techniques of zinc and copper in grape juice by AAS. XVIII. National Conference on Chemistry, 5-9 July 2004, Kars.

Karaaslan, S., Çelik, G., Güçer, Ş. 2004. Investigation of trace elements contents of rice by ETAAS and ICPMS. 4th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 September -3 October 2004, Kuşadası.

Şahan,Y., Çelik, G., Başoğlu ,F., Güçer, Ş. 2004. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile zeytin örneklerinde demir, bakır, çinko ve civa analizleri örnek hazırlama basamağının optimizasyonu. Türkiye 8. Gıda Kongresi, 26-28 Mayıs 2004, Bursa.

Çelik, G., Çetinoğlu, A., Güçer., Ş. 2003. Determination of trace elemnts in packing samples by AA. III. International Packing Congress & Exhibition, 3-6 December 2003, İzmir.

Çelik, G., Güçer, Ş. 2003. Determination of some toxic elements in potassium sorbate by AAS. 2 nd Black Sea Basin Conference on Anaytical Chemistry, 14-17 September 2003, Şile.

Kowalewska , Z., Saraçoğlu, Ş., Çelik, G., Çetinoğlu, A., İzgi ,B., Güçer., Ş. 2002. Some aplication of seperation /enricment and fraction techniques for trace elements determination in vegetable oils. National conference on analytical chemistry. 3-5 July 2002, Bursa.

Patentler

Sahan Y, Gocmen, D, Cansev, A, Celik, G, Inkaya, A.N., Aydin, E., Dulger , D., Kaplan, FB. İğde Unundan Mamül Bisküvi. Türk Patent Enstitüsü (2014). 7 p. TR 2012 06816 B.

Sahan, Y, Gocmen, D, Cansev, A, Celik, G, Inkaya, AN, Aydin , E, Dulger, D., Kaplan, FB. İğde Unu Üretimi ve Yöntemi. Türk Patent Enstitüsü (2015). 7 p. TR 2011 10333 B.