



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ GIDALARDA KULLANILAN PALM YAĞI ve 3-MCPD
ESTERLERİ SEVİYELERİNİN GC-MS ile BELİRLENMESİ**

ENDER AZAK

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
OCAK-2019**



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ GIDALARDA KULLANILAN PALM YAĞI ve 3-MCPD
ESTERLERİ SEVİYELERİNİN GC-MS ile BELİRLENMESİ

ENDER AZAK

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
OCAK-2019

08.02.2019

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Ender AZAK

ÖZET

ÇEŞİTLİ GIDALARDA KULLANILAN PALM YAĞI ve 3-MCPD ESTERLERİ SEVİYELERİNİN GC-MS ile BELİRLENMESİ

Palm yağı, bitkisel yağ olmasına rağmen yüksek miktarda (% 50) doymuş yağ içeren, oda sıcaklığında yarı katı olan bir yağdır. Gıda sanayinde diğer yağlara göre ucuz olması nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır. Sektörde bisküvi, kek, çikolata gibi pek çok hazır gıda ve margarin yapımında kullanılmaktadır. Palm yağı, tokoferol ve karotenler gibi antioksidanları fazlaca içermesi nedeniyle kalp damar, diyabet, kanser gibi hastalıklardan koruyucu özelliğe sahip olmakla birlikte doymuş yağ içeriğinin yüksek olması nedeniyle hastalık gelişimi açısından risk faktörüdür. Bu nedenle, palm yağının sağlığa olan etkileri tartışmalıdır. Isıl işlemler sırasında oluşan 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) maddesi ise Avrupa Komisyonunun Gıda Bilimsel Komitesi tarafından genotoksik karsinojen olarak belirlenmiş proses tabanlı bir bulaşandır.

Bu çalışmada, günlük hayatta sıkça tüketilen, kek, bisküvi, gofret, çikolata, kraker gibi gıdaların öncelikle yağ asidi içerikleri belirlenmiş, sonrasında da 3-MCPD esterlerinin oluşumu incelenmiştir. Gıdalarda temel yağ asitlerinin palmitik asit ve stearik asit olduğu belirlenmiştir. 3-MCPD esterlerinin miktarları $0.06 - 0.60 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında, glisidil esterlerinin miktarları ise $0.07 - 8.80 \text{ mg kg}^{-1}$ arasında GC-MS aracılığıyla tespit edilmiştir.

2019, 47 sayfa

Anahtar kelimeler: Palm yağı, 3-mcpd esterleri, glisidil esterleri, gıda maddeleri, gc-ms

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE LEVELS OF PALM OIL and 3-MCPD ESTERS USED in VARIOUS FOODS BY GC-MS

Palm oil is an oil with a high amount of saturated fat (50%), even though it is vegetable oil, and is semi-solid at room temperature. Because of being cheaper than other oils, it's commonly used in the food industry. In the sector, it is used for making many ready-made foods such as biscuits, cakes, chocolates and margarine. The reason palm oil contains much antioxidants like tocopherols and carotenes, it has the protective feature from disease like cancer, diabetes, cardiovascular at the same time the reason it contains high saturated fat, it is a risk factor for disease progress. Therefore palm oils effects on health are controversial. The 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) substance formed during the heat treatments is a process-based contamination determined by the Scientific Committee on Food of the European Commission as a genotoxic carcinogen.

In this study, firstly the fatty acid contents of many foods such as cakes, biscuits, waffles, chocolates, cookies products consumed frequently in daily life were determined. Then, 3-MCPD esters formation was examined. The main fatty acids were determined as palmitic acid and stearic acid. The amounts of 3-MCPD esters were found to be between 0.06 and 0.60 mg kg⁻¹, and the amounts of glycidyl esters were found to be between 0.07 and 8.80 mg kg⁻¹.

2019, 47 pages

Keywords: Palm oil, 3-MCPD esters, glycidyl esters, food products, GC-MS.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın belirlenmesinden yazımına kadar, her aőamayı titizlikle takip ederek bilgi ve deneyimini esirgmeden değerli zamanını bana ayıran Danıőman Hocam Sayın Prof. Dr. őana SUNGUR' a

Tez çalıőmalarımnda bilgi ve tecrübelerini benimle paylaőan M.Medeni İPEK ve Osman BOZCA' ya

Maddi destek veren HMKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüęü'ne (Proje No: 17.YL.016) ve isimlerini burada zikredemediğim ama yardımlarını esirgememiş herkese içten teőekkürlerimi sunarım

Tez çalıőmalarımnda sevgileriyle her zaman moralimi yüksek tutan sevgili eőime ve kız kardeőlerime

Hayatımın tamamında maddi ve manevi desteğini esirgmeden her zaman gülyüzle karőılayan sevgili anneme, halama ve babama

Sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
1. GİRİŞ	1
1.1. Palm Yağı	1
1.2. Yağ Asitleri	4
1.3. Trans Yağlar	7
1.4. 3-Monoklopropan- 1,2-Diol (3-mcpd) Esterleri	7
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM	19
3.1. Materyal	19
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	19
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	19
3.2. Yöntem	20
3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	20
3.2.2. Örneklerin Alınması	20
3.2.3. Örneklerden Yağların Elde Edilmesi	21
3.2.4. Yağ Asidi Bileşenlerinin Belirlenmesi	21
3.2.5. GC-MS Analizleri	21
3.2.6. Nem Tayini	22
3.2.7. 3-MCPD Esterleri ve Glisidil Esterlerinin Miktarlarının Belirlenmesi	22
3.2.7.1. Yağ Örneklerinin Hazırlanması	23
3.2.7.2. Esterleştirme ve Nötralizasyon	23
3.2.7.3. Türevlendirme	23
3.2.7.4. GC/MS Çalışma Koşulları	23
3.2.7.5. Sonuçların Hesaplanması	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	26
4.1. Gıda Örneklerinin Nem ve Yağ İçerikleri	26
4.2. Kek Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri	27
4.3. Bisküvi Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri	29
4.4. Çikolata Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri	31
4.5. Gofret Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri	33
4.6. Kraker Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri	36

4.7. 3-MCPD Esterleri ve Glisidil Esterleri	38
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	40
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	47



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Doymuş yağ asidi	5
Çizelge 1.2. Doymamış yağ asidi	6
Çizelge 1.3. CPD ve GLİSİDOL ESTERLERİ	10
Çizelge 4.1. Gıda örneklerinin nem ve yağ içerikleri	26
Çizelge 4.2. Kek örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)	29
Çizelge 4.3. Bisküvilerdeki yağ asidi bileşimleri (%)	31
Çizelge 4.4. Çikolatalardaki yağ asidi bileşimleri (%)	33
Çizelge 4.5. Gofretlerdeki yağ asidi bileşimleri (%)	34
Çizelge 4.6. Krakerlerdeki yağ asidi bileşimleri (%)	36
Çizelge 4.7. 3-MCPD Esteri ve Glisidil Esteri miktarları	38
Çizelge 4.8. Numunelerin bir paketindeki 3-MCPD değerleri	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 3-Kloropropan -1,2- diol molekül yapısı	9
Şekil 1.2. 3-MCPD esterinin oluşum mekanizması a) MAG ile açiloksonyum iyonlarının oluşumu b) TAG, DAG ve MAG yoluyla 3-MCPD ester oluşumu	10
Şekil 3.1. GC için kullanılan sıcaklık programı	22
Şekil 3.2. GC-MS 3-MCPD GC kromatogramı ve MS spektrumu	25



1. GİRİŞ

1.1. Palm Yağı

Palmiye ağacının meyvesinden elde edilen, içerisinde % 50 oranında doymuş yağ içeren, ortam sıcaklığında yarı katı halde bulunan, hidrojenizasyona ihtiyacı olmayan yağa palm yağı denilmektedir (Mukherjee ve Mitra, 2009). Palm yağının margarin, çikolata, şekerleme, dondurma, unlu ve atıştırılabilir gıdalar gibi birçok üründe sıklıkla kullanılmasının en temel sebepleri, ucuz ve uzun raf ömrüne sahip olmasıdır. Malezya ve Endonezya % 31 ve % 54 oranları ile palm yağının ana üreticileridir (Fattore ve Fanelli, 2013).

Palmiye ağacının (*Elaeisguineensis*) ortalama 25-30 yıllık bir ömrü olup, boyuda 30-40 metreyi bulabilmektedir. Batı Afrika, Amerika ve Kuzeydoğu Asya'nın tropikal alanlarında yetiştirilmektedir. Palm yağını diğer bitkisel yağlardan ayıran en önemli faktör, tek bir meyveden iki farklı yağ üretilmesidir. Bunlar, mezokarp (meyvenin taze kısmından elde edilen palm yağı) ve palm bitkisinin çekirdeğinden elde edilen palm çekirdek yağıdır. Gerek mezokarp, gerekse de palm çekirdek yağı ticari değere sahiptir. Meyvenin taze kısmından elde edilen ham palm yağı, toplam palm yağı üretiminin % 55'ini oluşturmaktadır (Frank ve ark., 2011). Hasat ve işleme sırasında kuvvetli enzimatik hidroliz reaksiyonlara maruz kalan palm meyvesi yağının, serbest yağ asidi içeriği % 50'ye kadar yükselebilmektedir. Bu değer, diğer bitkisel kaynaklı yağlardan daha yüksektir. Diğer bitkiler yılda 1 ton ve altında meyve verirken, palm bitkisinin yılda 3-4 ton kadar meyve vermesi de, diğer yağlara oranla veriminin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Yedi milyon hektarlık palm üretim alanı dünyanın yağ ihtiyacının % 24'ünü karşılamaktadır (Wahid ve ark., 2004). Palm yağı pişirme yağı olarak, margarinlerde ve çeşitli hazır gıdalarda kullanılmakta olup, FAO (BM Gıda ve Tarım Örgütü) ve WHO'nün (Dünya Sağlık Örgütü) ortak kuruluşu olan uluslararası CODEX Alimentarius Komisyonu tarafından, 17 yemeklik yağ çeşidinden biri olarak kabul edilmektedir (Aliyu-Paiko ve ark., 2012).

Palm yağı, içerisinde tokoferol ve karotenler gibi antioksidanların fazlaca bulunması nedeniyle diyabet, kalp-damar, kanser gibi hastalıklara karşı koruyucu özelliğe sahiptir. Bununla birlikte, içerisindeki doymuş yağ miktarının fazla olması

sebebiyle de, hastalıkların ilerlemesi açısından risk oluşturabilmektedir. Bu nedenle, palm yağının sağlık üzerine olan etkileri tartışmalıdır. Palm yağının gıda sanayinde yaygınca kullanımı, son yıllarda palm yağına olan ilgiyi arttırmış ve bu konuda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bir kısmında palm yağının sağlığa olumlu etkilerinin olduğu sonucu çıkarılırken, bir kısmında ise palm yağının kardiyovasküler hastalık gelişimine neden olabileceği gibi sonuçlar çıkarılmıştır (Budin ve ark., 2009; Fattore & Fanelli, 2013; Voon ve ark., 2011). Sonuçların çelişkili çıkmasında, en önemli neden olarak palm yağının farklı fraksiyonlarının ve palm yağı ile birlikte farklı yağların kullanılması gösterilmektedir (Khosla, 2006). Palm yağında zengin olarak bulunan karotenoidler, serbest radikalleri daha az aktif hale getirerek hücreleri hasardan ve oksidatif stresten korumaktadırlar. Ayrıca β karoten, A vitaminine dönüşme özelliği en yüksek olan vitamindir ve görmede, hücre epitel farklılaşmasında, genetik regülasyonda, seks steroidlerinin üretiminde, immün cevap ve akciğer gelişiminde görev almaktadır. Palm yağında yüksek oranda bulunan tokoferoller ise, karaciğer enzimleri üzerinde etki göstererek kan kolesterolünü düşürmektedir. Çalışmalar palm tokotrienollerinin platelet agregasyonunu (trombositlerin kümeleşerek pıhtılaşmasını) düşürücü etkisi olduğunu ve felç, ateroskleroz (damarların iç duvarlarında çeşitli maddelerin birikimi sonucunda oluşan kalınlaşmaya bağlı olarak ortaya çıkan rahatsızlık), iskemik kalp hastalığı (kalp kasının çeşitli nedenlerden dolayı beslenememesi durumunda ortaya çıkan rahatsızlık) riskini azalttığını göstermiştir. Ayrıca gama tokotrienoller lipit peroksidleri azaltarak artmış kan basıncını düzenleyebilmektedir (Edem, 2002; Engelbrecht ve ark., 2009; Mukherjee & Mitra, 2009; Oguntibeju ve ark., 2010; Bester ve ark., 2010). Kırmızı palm yağının yüksek doymuş yağ içeriğine rağmen çeşitli çalışmalarda kalbi iskemiden (yeterli kan akımının olmamasından) koruduğu görülmüştür (Engelbrecht ve ark., 2009; Bester ve ark., 2010). Bester ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, ratlara normal diyetlerine ek olarak kırmızı palm yağı ve ayçiçek yağı suplemantasyonu yapılmıştır. Çalışma sonunda kırmızı palm yağının miyokardiyal enfarktüsü azaltmada daha etkin bir görevi olduğu sonucuna varılmıştır. Bunda palm yağının yüksek E vitamini içeriğinin rolü olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca, palm yağının trigliserid seviyesini azalttığı görülmüştür (Bester ve ark., 2010). Budin ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada ise, palm yağı tokoferollerinin plazma glukoz, lipit seviyeleri ve oksidatif strese olan

etkileri araştırılmıştır. Çalışmada fareler tedavi edilen diyabetik, tedavi edilmeyen diyabetik ve diyabetik olmayanlar olarak 3 gruba ayrılmıştır. Farelerin yarısına tokotrienolden zengin diyet (200 ml/kg) verilmiştir. Çalışma sonunda supleman alan grupta ağırlık kaybı ve glikoz ile HbA1c seviyelerinde düşüş gözlenmiştir. Plazma trigliserit ve LDL seviyeleri, supleman almayan diyabetik grupta diyabetik olmayan gruba göre yüksek bulunmuştur. Supleman alan grupta önemli bir antioksidan enzim olan SOD aktivitesi ile supleman almayan grupta oksidatif stres öncüsü olan MDA seviyeleri yüksek bulunmuştur. Ayrıca suplemantasyonun diyabetik grupta MDA seviyelerini düzenlediği görülmüştür. Fareler üzerinde yapılan bir çalışmada, fareler 2 kontrol, 2 çalışma grubu olmak üzere 4'e ayrılmış ve çalışma grubuna günlük beslenmeye ek olarak 4 hafta boyunca 2 ml/kg kırmızı palm yağı verilmiştir. Daha sonra farelerin kalbi izole edilmiş ve perfüzyona sokularak iskemiye uğratılmış ve reperfüze edilmiştir. Çalışma sonunda suplemantasyon alan grubun iskemiden daha az hasar gördüğü ve geriye dönüşün daha yüksek olduğu saptanmıştır (Engelbrecht ve ark., 2009). Yüksek yağlı diyetlerin kanser gelişimine olan etkisi artık kanıtlanmıştır. Ancak tümör gelişiminde tüketilen yağın cinsi de önem taşımaktadır. Palm yağı tüketiminin meme karsinogenezine etkisini araştırmak için fareler üzerinde yapılan bir çalışmada; farelerin diyetlerinde mısırözü yağı, soya yağı, rafine palm yağı ve ham palm yağı kullanılmıştır. Çalışma sonunda tümör gelişiminin mısırözü ve soya yağı alan grupta daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. Bunda doymamış yağların mısırözü ve soya yağında yüksek oranda bulunmasının, palm yağında ise yüksek tokoferol içeriğinin tümör gelişimini engellediği düşünülmüştür (Sundram ve ark., 1989).

Palmitik, miristik ve laurik asit kolesterol seviyelerini yükselttiği düşünülen doymuş yağlardır. Dünya Sağlık Örgütü, palmitik asidin kardiyovasküler hastalık gelişimini arttırdığına dikkat çekmiştir (Mukherjee & Mitra, 2009). Diyetle doymuş yağın artması fosfotidil kolin sentezini arttırarak homosistein ve fosfolipit metabolizmasını etkilemektedir. Bu durum kardiyovasküler hastalık riskini arttırmaktadır (Voon ve ark., 2011). 496 kişi üzerinde yapılan bir çalışmada palm yağı yüksek diyet tüketiminin artmış miyokardiyal enfarktüs riski ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Bu durumda palm yağının yüksek doymuş yağ içeriğinin etkili olabileceği düşünülmüştür (Fattore & Fanelli, 2013). Palm oleinin kan bulguları üzerine etkisini araştırmak için 32 sağlıklı erkek üzerinde, 3 hafta boyunca bir çalışma yapılmıştır.

Katılımcıların total yağ alımı % 35 olacak şekilde, günlük enerjilerinin % 17'si palm oleini, domuz yağı ve zeytinyağından karşılanmıştır. Bu yağlar günlük olarak tükettikleri kek, çörek gibi yiyeceklerin içine katılmıştır. Çalışma sonunda zeytinyağı alan grupta ağırlık kazanımı fazla iken, bu grupta total kolesterol ve LDL kolesterol seviyeleri anlamlı olarak düşük bulunmuştur. Palm yağı alan grupta ise trigliserit seviyelerinin düştüğü saptanmıştır. Ancak bu grupta LDL kolesterol seviyeleri zeytinyağı alan gruba göre daha yüksek bulunmuştur. Üç yağ tipinin de HDL kolesterol, insülin, glukoz, total kolesterol / HDL kolesterol seviyelerine etkisi olmadığı belirlenmiştir (Tholstrup ve ark., 2011). Palm yağının içinde bulunan palmitik asit hayvansal yağlarda bulunan palmitik aside göre farklı etkiler gösterebilmektedir. Bunun nedeni, palm yağındaki palmitik asidin gliserole 1 ve 3. pozisyondan bağlanırken, hayvansal yağlarda 2. pozisyondan bağlanmasıdır (Clifton, 2011). Palmitik asidin 1, 3 ve 2. pozisyonlardaki formlarının kolesterolemik etkilerini araştırmak için 8 sağlıklı erkek üzerinde yapılan bir çalışmada enerjinin % 8'i palmitik asitten karşılanmıştır. Palmitik asidin 1,3 pozisyonu palm stearinden karşılanırken palmitik asidin 2. pozisyon formu için domuz yağı kullanılmıştır. Domuz yağı alan grupta anlamlı olarak daha düşük trigliserit seviyeleri gözlenmiştir. Ayrıca bu grupta total kolesterol / HDL kolesterol seviyeleri daha düşük bulunmuştur. Bu çalışmada palm stearin alan gruptaki yüksek trigliserit ve total kolesterol/HDL seviyelerine palm stearinin yüksek 16:0 ve 18:0 bileşiminin neden olabileceği düşünülmüştür (Forsythe ve ark., 2007).

1.1. Yağ Asitleri

Yağ asitleri, genellikle çift sayıda C atomu içeren, düz zincirli ve değişik uzunlukta mono bazik organik asitlerdir. Bilinen yağ asitleri en az iki, en çok yirmi altı karbon atomu içermektedir. Trigliseritlerin yapı taşlarını oluştururlar. Bu nedenle yağların karakterleri sahip oldukları yağ asitlerine ve bunların bulunma oranlarına bağlıdır. Yağ asidi molekülü, bir alkil (R-) ve bir karboksil (-COOH) grubundan oluşmaktadır. Zincir yapıları dikkate alındığında yağ asitleri 4'e ayrılır.

1. Düz zincirli yağ asitleri

- a) Doymuş yağ asitleri
- b) Doymamış yağ asitleri
2. Substitüe olmuş yağ asitleri
3. Halka içeren yağ asitleri
4. Dallanmış yağ asitleri

Doymuş yağ asitleri et, süt vb. hayvansal kaynaklı yağlarda ve palm çekirdeği, hindistan cevizi gibi bitkisel kaynaklı yağlarda yani doğal yağlarda genellikle bulunabilmektedir. Doymuş yağ asitlerinde karbon atomları arasında tek bağ bulunmakta ve genellikle de 4-18 C atomunu kapsamaktadırlar. Doymuş yağ asitlerinin saflıklarının belirlenmesinde en önemli kriter erime noktasıdır.

Doymamış yağ asitleri, zeytinyağı, ayçiçeği, palm, susam, yer fıstığı, aspir, kanola, fındık, ceviz vb. bitkisel kaynaklı yağlarda ve balık, deniz ürünleri vb. hayvansal kaynaklı yağlarda bulunmaktadır. Doymamış yağ asitlerinde ise, karbon atomları arasında çift bağ bulunmakta ve genellikle 16-20 karbon atomunu kapsamaktadırlar. Doğal olarak bulunan yağ asitleri çift sayıda karbon atomu içerirler. Moleküldeki çift bağların sayısı arttıkça erime noktası düşer. Yağ asitlerindeki çift bağlar genellikle -cis konfigürasyonundadır. Karbon sayısı 10'a kadar olan (10 dahil) tüm doymuş yağ asitleri oda sıcaklığında sıvı veya uçucudurlar. Karbon sayısı 10'dan büyük olan doymuş yağ asitleri katı formdadır. Doymuş yağ asitlerinin erime noktaları karbon sayısı (zincir uzunluğu) arttıkça yükselir. 2-4 karbonlu yağ asitleri su ile her oranda karışırlar. Karbon sayısı arttıkça su ile karışma yeteneği azalır. Karbon sayısı 10'dan büyük olan doymuş yağ asitleri suda hiç çözünmezler. Doymamış yağ asitlerinin tamamı oda sıcaklığında sıvıdırlar ve suda çözünmezler. Yağ asitlerinin çoğu eter, benzen, kloroform vb. organik çözücülerde çözünürler.

Çizelge 1.1. Doymuş yağ asidi

Yağ asitleri	Sistemantik adı	Karbon Sayısı	Erime Nok. (°C)	Yoğunluk	Viskozite
Bütirik asit	Butanoik asit	C-4:0	-8		
Kaproik asit	Hekzanoik asit	C-6:0	-3	AZALIR	ARTAR
Kaprilik asit	Oktanoik asit	C-8:0	16		

Çizelge 1.1. (Devam) Doymuş yağ asidi

Kaprik asit	Dekanoik asit	C-10:0	31		
Laurik asit	Dodekanoik asit	C-12:0	44		
Miristik asit	Tetradekanoik asit	C-14:0	54		
Palmitik asit	Hegzadekanoik asit	C-16:0	63		
Stearik asit	Oktadekanoik asit	C-18:0	70		
Araşidik asit	Aykosanoik asit	C-20:0	76		
Behenik asit	Dokosanoik asit	C-22:0	80		
Lignoserik asit	Tetrakosanoik asit	C-24:0	84		

Çizelge 1.2. Doymamış yağ asidi

Yağ asitleri	Sistemantik adı	Karbon sayısı ve çift bağın yeri	Erime Nok. (°C)	Kaynak
Kaproleik asit	9-desenoik asit	10-C, 9.C'dan bağlı	-	Süt yağı
Lauroleik asit	9-dodesenoik asit	12-C, 9.C'dan bağlı	-	Süt yağı
Miristoleik asit	9-tetradesenik asit	14-C, 9.C'dan bağlı	-5	İnek sütü, balina depo yağı
Palmitoleik asit	9-hexadesenoik asit	16-C, 9.C'dan bağlı	1	Balık, Hayvan ve Bitki Yağları
Petroselinik asit	6-octadesenoik asit	18-C, 6.C'dan bağlı	30	Maydanoz tohumu
Oleik asit	9-octadesenoik asit	18-C, 9.C'dan bağlı	13	Hayvan ve Bitki Yağları
Elaidik asit	Trans 9-octadesenoik asit	18-C, 9.C'dan bağlı, trans	44	Hayvan ve Bitki Yağları
Vaksenik asit	11-octadesenoik asit	18-C, 11.C'dan bağlı	40	Hayvan depo ve süt yağları
Linoleik asit	9,12-octadecadienoik asit	18-C, 9,12. C'dan bağlı	-6	Soya Yağı

Çizelge 1.2. (Devam) Doymamış yağ asidi

α-Linolenik asit	9,12,15-octa deca trienoik asit	18-C, 9.12. 15.C'dan bağlı	-11	Keten ve Soya Yağı
Gadoleik asit	9-eicosenoik asit	20-C, 9.C'dan bağlı	24	Deniz hayvanları yağları
Araşidonik asit*	5,8,11,14eicosa tetraenoik asit	20-C, 5.8.11. 14.C'dan bağlı	-50	Hayvan yağları
Erüsik asit	13-docosenoik asit	22-C, 13.C'dan bağlı	34	Kolza tohumu

1.3. Trans Yağlar

Trans yağlar, kısmi hidrojenasyon prosesi esnasında doymamış yağ asitlerinde oluşmaktadır. Bu işlemle, yağlar doymamış yapıda kalsalar da erime noktaları doymuş yağlara benzemektedir. Kısmi hidrojenlenmiş yağların plastisitesi ve raf ömrü, ilk üretilen yağa göre artmaktadır.

Trans yağlar kraker, bisküvi, hazır gıda gibi ürünlerin yapıldığı bazı margarinler ve hayvansal yağlar içerisinde bulunmaktadır. Kısmi hidrojenasyon ile elde edilen bitkisel yağlar endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak üretilen trans yağların sağlıksız olma sebebi ise metabolizmada parçalayacak uygun enzimler olmadığı içindir.

Hayvanlarda ve insanlarda yapılan çalışmalar, trans yağların iyi kolesterolü (HDL) düşürdüğünü, kötü kolesterolü (LDL), kalp krizi ve diyabet riskini arttırdığını ve bazı kanser oluşumlarına neden olduğunu göstermiştir.

1.4. 3-Monokloropropan - 1,2-Diol (3-mcpd) Esterleri

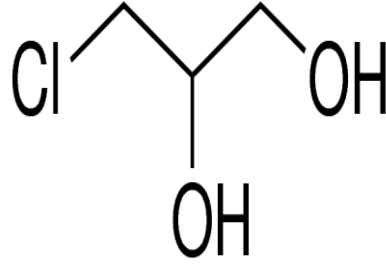
3-monokloropropan- 1,2-diol (3-MCPD) maddesi gıda kaynaklı bulaşanlardandır. 3-MCPD, Avrupa Komisyonu'nun Gıda Bilimsel Komitesi tarafından genotoksik karsinogen olarak belirlenmiş ve İngiltere Gıda Danışma Komitesi tarafından gıda ve gıda maddelerinde minimum düzeylere indirilmesi önerilen proses tabanlı bulaşan olarak tanımlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda, işlenmiş gıdalarda birincil tepkime reaksiyonları sonucunda oluşan lipid ve klorid maddelerinin meydana gelmesi sonucu, 3-MCPD maddesinin oluştuğu rapor edilmiştir (Önal ve ark., 2016). Bu reaksiyon, yüksek yağ ve tuz içeriğine sahip gıdaların yüksek ısı işlem koşullarında işlenmesi sırasında gerçekleşmektedir (Chung ve ark., 2013). Son yıllarda yapılan çalışmalar, 3-MCPD oluşumuna ana etkenin Cl- iyonu, gliserol esterleri, monogliserit, digliserit ve trigliseritlerin varlığının yanı sıra proses koşullarının (sıcaklık, süre gibi) etkili olduğunu vurgulamaktadır (EFSA, 2013). 3-MCPD esterleri, asitle hidrolize edilmiş bitkisel proteinler, soya sosu, rafine bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar, tütsülenmiş gıdalar, patates ürünleri, atıştırmalık cipsler, çerezler, bebek mamaları, kahvaltılık mısır gevreği, işlenmiş meyve ve sebzeler, çorbalar, bisküvi ve fırıncılık ürünleri, süt ve süt ürünleri, alkollü içecekler gibi işlem görmüş gıdalarda tespit edilmiştir. 3-MCPD bulaşanı, gıda kompozisyonu içerisinde serbest formda ve yağ asitleri ile esterleşmiş olmak üzere iki farklı formda bulunabilmektedir.

2000 yılında İngiltere’de yapılan çalışmalara göre (Committee on Mutagenicity of Chemicals in Foods, Committee on Carcinogenicity of Chemicals in Foods) 3-MCPD’nin karsinojen ve muhtemel genotoksik etkisi olduğu belirlenmiştir.

Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda; tümörlerde artış, uzun vadede kanser ve aynı zamanda memelilerde kronik hormonal dengesizlikler meme bezi fibromaları, kronik böbrek tümörlerine yol açtığı rapor edilmiştir. Mutajen etki üzerine yapılan *in vitro* bir çalışmada *Salmonella typhimurium*, *Mouse lymphoma* ve bazı maya tiplerinde pozitif sonuçlar bulgulanmıştır. (Sunahara et. al., 1993). 2001 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ile Avrupa Komisyonu (EC) bu çalışmaları yayınlamıştır (Anon, 2001).

Kloropropan esterleri açilgliserollerle benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Çoğunlukla oda sıcaklığında katı formdadırlar. Dietileter, hekzan, aseton, etil asetat gibi çözümlerde çözümlenirler. Kloropropan esterleri sıcaklık, asitlik ve çözümlenme etkisi ile açil migrasyonu gösterirler. 3-MCPD’nin molekül yapısı Şekil 1.4.1’de görülmektedir.



Şekil 1.1. 3-Kloropropan -1,2- diol molekül yapısı.

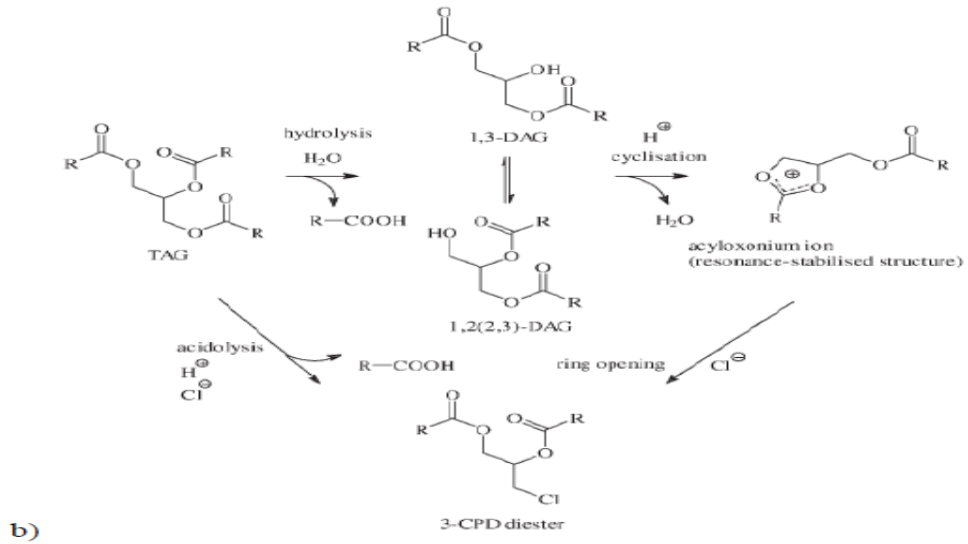
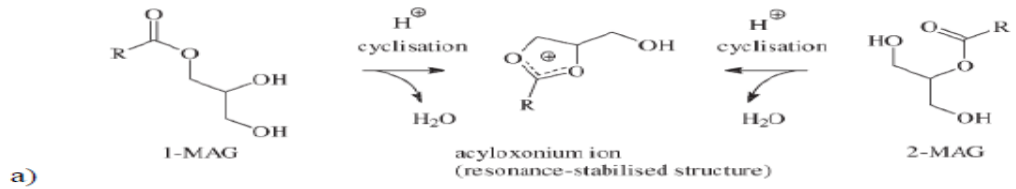
3-MCPD oluşumunda ana etken Cl^- iyonu, gliserol, gliserol esterleri, MAG, DAG ve TAG varlıkları olarak bilinmektedir. Beraberinde, süre ve sıcaklık da bu ester oluşumunu etkilemektedir (Calta et al., 2004).

Gıdalarda 3-MCPD oluşum mekanizması üzerine yapılan bir çalışmada; gliserol, triolein, soya lesitini ve sodyum klorür varlığında farklı su aktivitesine sahip sıcaklık işlemi görmüş ürünlerin simülasyonu sonucu oluşan 3-MCPD miktarları araştırılmıştır. Oluşturulan modelde gliserol, triolein, lesitin bileşiklerinin farklı oranlarda su ve NaCl ile karışımı kullanılmıştır. Bu karışımlara farklı sıcaklıklar uygulanarak 3-MCPD miktarları belirlenmiştir. Çalışmada, % 4-7 aralığında NaCl varlığında 3-MCPD miktarının maksimum değere ulaştığı, su oranlarında ise % 13-17 aralığında 3-MCPD miktarının maksimum değere ulaştığı gözlenmiştir. Çalışma sonucunda 3-MCPD miktarının büyük oranda NaCl içeriğine bağlı olduğu kanısına varılmıştır. Sıcaklık artışının 100–200 °C aralığında gerçekleştirildiği durumlarda 3-MCPD miktarında artış gözlenmiştir. Oluşturulan model sistem salam, bisküvi, işlenmiş peynir, kraker gibi seçilen ürünlerle karşılaştırıldığında benzer sonuçlara ulaşıldığı tespit edilmiştir (Calta et al, 2004) .

Yüksek sıcaklıklarda mono ve digliseritlerden siklik açiloksonyum iyonlarının meydana gelmesi ile 3-MCPD ester oluşumu başlamaktadır. Kararlı yapıda bulunmayan açiloksonyum iyonları klor iyonları ile birleşerek 3-MCPD maddesine dönüşmektedir. Açiloksonyum iyonlarının varlığında ortamda yeteri kadar klor iyonunun bulunmaması veya reaksiyon sırasında klor açığı gerçekleşmesi durumunda, daha kararlı yapıdaki glisidil esterlerine dönüşmektedir. Glisidil esterleri ortamında ise klor varlığında 3-MCPD esterlerini oluşturabilmektedir (Rahn and Yaylayan, 2011).

Çizelge 1.3. CPD ve GLİSİDOL Esterleri

3-MCPD		2-MCPD		GLİSİDOL ESTERLERİ
Mono-ester	Di-ester	Mono-ester	Di-ester	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{COR} \\ \\ \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{COR}_1 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{COR}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{COR} \\ \\ \text{CH} - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{COR}_1 \\ \\ \text{CH} - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{COR}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COR} \\ \\ \text{CH} \diagdown \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{COR} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{Cl} \end{array}$				



Şekil 1.2. 3 –MCPD esterinin oluşum mekanizması a) MAG ile açiloksonyum iyonlarının oluşumu b) TAG, DAG ve MAG yoluyla 3-MCPD ester oluşumu

3-MCPD maddesinin gıdalardaki formu serbest ya da esterleşmiş olarak bulunmaktadır. 3-MCPD'nin mono ve diesterlerinin sindirim sisteminde bulunan lipaz tarafından substrat olarak kullanıldığı, bu nedenle toksisite açısından serbest ve esterleşmiş formdaki 3-MCPD ile arasında farklılık olmadığı bilinmektedir (Hamlet and Sadd, 2009). Rafine bitkisel yağlarda diesterlerinin, 3-MCPD monoesterlerine göre çok daha yüksek oranda bulunduğu saptanmıştır (Larsen, 2009).

Bitkisel yağların rafinasyonunda deodorizasyon ve su buharı distilasyonu kademelerinde yüksek sıcaklıklar uygulanmaktadır. Bu yüksek sıcaklıklar 3-MCPD esterlerinin oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır.

Su buharı distilasyonu yağlardaki tat, koku bileşenlerinin uzaklaştırılmasıyla birlikte serbest yağ asidi içeriğinin azaltılması için 230-260 °C yüksek sıcaklıkta, düşük basınçta ve yağa su buharı enjekte edilerek yapılan fiziksel rafinasyonun son aşaması olarak bilinmektedir. Bu aşama esnasında 3-MCPD ester oluşumunu tetikleyecek bir etken de kullanılan su buharının oluşumundaki suyun klor içeriğinin etkisidir. Diğer bir etken ise, rafine edilen yağların içerisinde trigliseritlerin parçalanma ürünleri olan mono ve digliseritlerin yüksek miktarda bulunmasıdır.

İlk kez 2006 yılında rafine bitkisel yağların farklı miktarlarında 3-MCPD esterinin varlığı tespit edilmiştir. Naturel sızma veya soğuk sıkım yağlarda kayda değer miktarda 3-MCPD esterleri bulunmazken, rafine bitkisel yağlarda ise 0,2-13 mg/kg kadar yüksek oranda bulunmuştur. Çalışmalardaki en düşük miktar kolza yağı içerisinde 0,3-1,5 mg/kg kadar, en yüksek miktar ise palm yağını içerisinde 4,5-13 mg/kg olarak belirlenmiştir (Zelinkova ve ark., 2006).

Franke ve arkadaşları (2009), kimyasal yöntemle ön rafine olmuş palm yağını ve ham kolza yağını rafine etmiştir. Yağlara öncelikle yapışkan maddelerin giderilmesi için su ve sitrik asit işlemi, asitlik gidermek için stokiyometrik olarak hesaplanandan %70 daha fazla sodyum hidroksit çözeltisi işlemi ve renk açmak için bentonit işlemi uygulanmıştır. Deodorizasyon işlemi; atmosferik basınç altında, 180-270°C sıcaklıkta, 20-60 dakikada gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucu, rafinasyonda deodorizasyonun 3-MCPD oluşumu üzerinde en etkili aşama olduğu kanısına varılmıştır. Çalışma sonucunda rafine edilmiş palm yağında 5 mg/kg kadar 3-MCPD saptanmıştır. Palm yağında renk açma işlemi 3-MCPD miktarını bir miktar düşürürken, deodorizasyon

işleminde tekrardan bir miktar yükseltmektedir. Yapılan bu çalışma, bitkisel yağ rafinasyon aşamalarında 3-MCPD oluşumunu inceleyen ilk çalışma niteliğindedir.

Palm yağı, yüksek oranda mono ve digliserit içerdiği için hidroliz reaksiyonuna yatkındır. Palm yağının bu özelliğinden dolayı yağlarda rafinasyon kademelerinin 3-MCPD oluşumu üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalarda genellikle kullanılmıştır.

Hrncirik ve Dujin (2011), 3-MCPD oluşumunu, palm yağının rafinasyonundaki aşamalardan, en yüksek sıcaklığa sahip olan deodorizasyon işleminin uygulandığı sırada ortaya çıktığı sonucuna varmışlardır. Palm yağı; 4 mbar basınçta, 180-230 °C sıcaklıkta, 5 saat süre içerisinde, %1 oranında sürükleyici buhar kullanılarak deodorize edilmiştir. Deodorizasyon işlemi sırasında 3-MCPD miktarının 3.5-4.7 mg/kg seviyelerine ulaştığını birinci saatinde, işlem sırasında süre arttırmanın 3-MCPD miktarını kayda değer miktarda arttırmadığını ama bu 5 saatlik işlem süresi glisidil ester miktarında sürekli artışın olduğu saptanmıştır. Deodorizasyon işlemi sırasında palm yağının serbest yağ asidi içeriği 230°C sıcaklıkta 3 saat süre içerisinde uygulanması ile %0,1 değerinin altına düşerken, 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deodorizasyon işlemi ile serbest yağ asitliğinin en fazla %20 oranında azaltılabildiği bulgulanarak deodorizasyon işlemi sırasında sıcaklıkların bir kez daha ne kadar önemli olduğunu bu çalışma ile ortaya çıkmıştır. Palm yağına uygulanan deodorizasyon süresi, sanayideki yağlara uygulanan süreden daha uzun olduğu için, piyasada satılan rafine yağlara göre, deodorize palm yağı içerisindeki 3-MCPD miktarı çok daha fazla olduğu belirtilmiştir.

Zulkarnain et al. (2013) çalışmalarında, deodorizasyon işlemi öncesinde uygulanan yapışkan maddelerin giderilmesi ve renk açma aşamalarını, deodorizasyonda en düşük düzeyde 3-MCPD oluşumunu hedeflemiştir. Deodorizasyonda, su miktarının arttırılarak palm yağındaki yapışkan maddelerinin giderilmesinde, kademesinde ağartma toprağı miktarının yükseltilmesi renk açma aşamalarında oluşan 3-MCPD esterleri miktarında azalma tespit edilmiştir. Ayrıca renk açma aşamasında bir miktar magnezyum silikat kullanılması, deodorizasyonda oluşan 3-MCPD ester miktarını azalttığı belirlenmiştir. Araştırmacılar, rafinasyon sırasında oluşan 3-MCPD ester miktarının işlem kademelerinin optimizasyonu ile minimize edilebileceğini belirtmişlerdir.

Zhou et al. (2014), palm yağı ile yapılan model kızartma işlemleri sırasında 3-MCPD esterleri oluşumunu NaCl miktarı, su miktarı ve sıcaklık seviyelerinin etkilerini araştırmıştır. Bu çalışmada kızartma ortamı, 100°C-200°C ısıtılan yağa, farklı konsantrasyonlardaki NaCl çözeltisi eklenerek oluşturulmuştur. Kızartma sistemi, NaCl çözeltisi eklenerek zaman kaybetmeden düzgünce kapatılarak buhar çıkışı engellenmiştir. Isıtma işlemi 4 saat kadar uygulanmıştır. Palm yağında ilk iki saatte 3-MCPD ester miktarının yükseldiği, devamında 3-MCPD miktarının azaldığı saptanmıştır. İşlem sırasında su miktarının %7'den %10'a çıkarılmasının ardından 3-MCPD esterleri oluşumunu %130 artırdığı (1,26 mg/kg miktarını 2,95 mg/kg miktarına kadar) belirlenmiştir. Sıcaklığın yükselmesi de yakın oranda 3-MCPD esterleri oluşumunu artırmıştır.

Mogol et al. (2014), 3-MCPD ester oluşumunu farklı sıcaklıklarda pişirilen bisküvilerde, olması gereken tuz miktarı ve pişirme sıcaklığına göre farklılığını incelemişlerdir. Pişirme işlemi; 180°C, 200°C ve 220°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıklarda uygulanmıştır. 2-MCPD ve 3-MCPD esterlerinin oluşumunda yüksek pişirme sıcaklıklarında arttığı belirlenmiştir. Bisküvi formülasyonunda NaCl miktarının artışı da, 2-MCPD ve 3-MCPD oluşum hızını arttırmıştır.

Li et al. (2016), farklı pH (4-8) oranlarına ayarlanan ham ve rafine bitkisel yağları, 70-250°C arasında farklı sıcaklıklarda, 0,5ml NaCl eklenerek, 1 saat kadar ısıl işlem uygulanmıştır. Bu işlemler sonrasında kavurma işlemi uygulanan yağlı tohumlardan elde edilen ham yağlarda, daha yüksek 3-MCPD ester oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir. Isıl işleme devam edilerek yağa ilave edilen NaCl miktarının artırılmasından sonra 3-MCPD ester miktarının yükseldiği, yağın pH oranının yükselmesi ile bazik ortamda (pH 4-8) daha düşük seviyelerde 3-MCPD oluşumu, pH oranının düşmesi ile asidik ortamda ise 3-MCPD esterlerinin oluşumunun hızlandığı gözlenmektedir.

Li et al. (2016), 3 farklı bölgeye ait yerfistiklerini çözgen ekstraksiyonu ile elde ettikleri ham yağları laboratuvarında kimyasal rafinasyon aşaması ile, 3-MCPD ester oluşumu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Rafinasyon işlemi sırasında yıkama uygulamasının yağa etanol-su karışımı ile, deodorizasyon işlemi öncesinde yağa belirli oranlarda diasetilen eklenmesinin 3-MCPD oluşum seviyesini düşürücü etkisi olduğu saptanmıştır. Renk açma işleminde yağdaki 3-MCPD ester miktarının azaldığı,

deodorizasyon işlemi sırasında (2 mbar basınç, 240°C sıcaklık, 1 saat) ise 6 kat yükseldiği saptanmıştır.

Ulusal ve uluslararası mevzuatta, vücut ağırlığı olarak 3-MCPD'nin günlük alım limiti 2µg/kg belirlenmiştir. F344 farklı cinslerdeki farelerin uzun süre beslenmeleri sadece 3-MCPD içeren gıdalarla yapılarak, böbreklerde renal tümör oluşumu gözlenmiştir (JECFA, 2002). Başka bir deney faresi cinslerinde de, 3-MCPD esterlerinin benzer olumsuz etkileri gözlemlenmiştir (Cho et al, 2008). Abraham ve arkadaşları (2013), sindirim sırasında 3-MCPD esterlerinin serbest hale geçerek aynı karsinojenik etkiyi gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

3-MCPD ile ilgili Avrupa Birliği komisyonlarında yayınlanmış birçok raporları bulunmaktadır. İlgili komisyonlar tarafından hazırlanan ilk değerlendirme raporu 1994 yılında yayınlanmıştır. 2001 yılında Avrupa Birliği Gıda Bilimsel Komitesi tarafından rapora güncelleme yapılarak 3-MCPD'nin; soya sosları ve asitle hidrolize edilmiş sebze proteinlerinde eser miktarda, farklı gıda gruplarında ise genotoksik bir karsinojenin daha yüksek miktarlarda olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca raporda, 3-MCPD'nin genotoksitesisi ile ilgili yapılmakta olan *in vivo* çalışmalar vurgulanarak, günde 2µg/kg vücut ağırlığını aşmayacak şekilde 3-MCPD'nin tüketiminin yapılabileceği belirtilmiştir.

Avrupa Birliği Sağlık ve Gıda Güvenliği Komisyonu tarafından 2004 yılında hazırlanan raporda ise 3-MCPD'nin yanı sıra bir izomer olan 2-monokloropropan 1,3 diol (2-MCPD) maddesinin de benzer karsinojen özelliklere sahip olabileceği belirtilmiştir. 10 ülkenin de katılımını sağlayarak, soya sosları başta olmak üzere farklı gıda ve katkı maddelerinin de içerisinde bulunan 3-MCPD ester miktarlarının ortaya konduğu ve bu konuda yayınlanmış en geniş rapor niteliğine sahiptir. Bu raporda incelenen gıda ürünleri; soya sosları, hidrolize sebze proteinleri, süt ve süt ürünleri, bitkisel yağlar kullanılarak üretilen emülsiyon ürünleri, farklı sebze ve meyveler, çikolatalar ve kakao ürünleri, tahıllar, pastacılık ve fırıncılık ürünleri, işlenmemiş et veya işlem görmüş et ürünleri, balık ve diğer deniz ürünleri, şeker, tuz, baharatlar, alkollü ve alkolsüz içecekler, patates cipsleri ve benzeri hazır gıdalardır. 3-MCPD içeriği en fazla soya soslarında (yaklaşık 15 mg/kg) bulunmuştur. Bu raporda süt içerenlerde, çikolata kaplamalarında, tahıl ve tahıl ürünleri içerenlerde, pastacılık ürünlerinde, balık dahil deniz ürünlerinde, alkollü ve alkolsüz içeceklerde 3-MCPD

miktarının 0,05 mg/kg oranının altında olduğu tespit edilmiştir. Etlerde yenilebilen kılıflarda 24 mg/kg, emülsifiye olmayan soslarda 25 mg/kg 3-MCPD miktarları tespit edilmiştir. Ham yağlardaki 3-MCPD miktarı 1,5 mg/kg miktarını geçmediği belirtilmiştir (EFSA, 2004).

Avrupa Birliği Sağlık ve Gıda Güvenliği Komisyonu, 2009 yılında Belçika'da düzenlenen çalıştay raporunda riskli gıda grupları için 3-MCPD düzeylerinde güncelleme yaparak bu maddenin toksisitesi hakkında bilgilerde verilmiştir (EFSA, 2009). Aynı komisyonun 2013 yılında yayınladığı raporda bitkisel yağların içerisindeki 3-MCPD esteri hakkında bilgiye yer vermemiş ama gıdalarla 3-MCPD alımının en fazla 1,5µg/kg vücut ağırlığı olduğu, kişi başı alımın limit değeri aşmadığı (2µg/kg vücut ağırlığı) belirtilmektedir (EFSA, 2013).

Avrupa Birliği Sağlık ve Gıda Güvenliği Komisyonu tarafından 2014 yılında yayınlanan raporda ise 3-MCPD esterlerinin de sindirim sisteminde tamamen serbest hale geçtiği ve 3-MCPD ile aynı toksisiteye sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, glisidil esterleri, toksikolojik etkileri üzerinde yeterli bilgiye ulaşamamasına rağmen, gıdalarda glisidil ester miktarının azaltılması gereken bir bileşen olarak belirtilmiştir. Bu raporda 2-MCPD bileşeninin de 3-MCPD ve glisidil esterleri gibi benzer bir mekanizma oluşabildiği ve toksikolojik etkilere sahip olabileceği belirtilmiştir (EFSA, 2014). Avrupa Birliği Sağlık ve Gıda Güvenliği Komisyonu tarafından 2015 yılında yayınlanan güncel raporda ise farklı gıda gruplarında 3-MCPD miktarının belirlenmesinde kullanılacak analiz metotları değerlendirilmiş, en uygun metodun gaz kromatografisi/ kütle spektrometresi (GC/MS) ile yapılabilecek dolaylı değerlendirme metodu olduğu kanısına varılmıştır (EFSA, 2015).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Dağlıoğlu ve arkadaşları (2002), Türkiye’de üretilen 13 adet tahıl bazlı gıdanın yağ asidi bileşimini ve trans yağ asidi içeriğini belirlemişlerdir. Örneklerin toplam yağ içeriklerinin % 1.8 ile % 37.9 arasında değiştiğini, en düşük yağ içeriğine sahip ürünlerin beyaz ekmek ve bulgur, en yüksek yağ içeriğine sahip ürünün ise gofret olduğunu belirtmişlerdir. Örneklerdeki ana yağ asitlerini C 16:0 palmitik asit, C 18:0 stearik asit, C 18:1 oleik asit ve C 18:2 linoleik asit olarak tespit etmişler ve toplam doymamış yağ asitleri içeriğinin % 49.0 – 80.3 arasında değiştiğini ifade etmişlerdir. Trans yağ asidi içeriğini de % 0.1 – 31.0 arasında belirlemişlerdir.

Çakmak (2007), Türkiye’deki marketlerde satılan çikolata ve çikolatalı gofretlerin yağ asidi bileşimini ve trans yağ asidi içeriğini belirlemiştir. 12 farklı markaya ait 35 çikolata (sütlü, bitter, fındıklı, antepfıstıklı, bademli) ve 27 çikolatalı gofret incelemiştir. Genel olarak C 16:0 palmitik asit, C 18:0 stearik asit ve C 18:1 oleik asit major yağ asidi olarak tespit edilmiştir. Trans yağ asitleri ise çikolatalarda % 0.01 - 6.23, çikolatalı gofretlerde ise % 0.03 - 7.92 arasında dağılım göstermiştir.

Chung ve arkadaşları (2008), Hong Kong’da marketlerde satılan yerel gıdalardan 318 örnek toplayarak, bu gıdaların kloropropanol içeriklerini GC-MS aracılığıyla incelemişlerdir. İnceledikleri gıdaların 101 tanesinde 3 - 66 µg/kg arasında 3-monokloropropan-1,3-diol (3-MCPD) tespit etmişlerdir. En yüksek 3-MCPD içeriklerini hazır ve atıştırmalık gıdalarda saptamışlardır. Sadece 15 örnekte 1.0 – 9.5 µg/kg arasında 1,3-dikloropropanol (1,3-DCP) bulmuşlardır. En yüksek konsantrasyonlarda 1,3-DCP domuz ürünlerinde tespit edilmiştir. Kloropropanollerin, yağda kızartma işlemi sonucunda, buharda pişirme yöntemine kıyasla daha yüksek seviyelerde oluştuklarını ileri sürmüşlerdir.

Çağlav (2008), Türkiye’deki marketlerde satılan keklerin trans yağ asidi bileşimini ve yağ asidi kompozisyonunu belirlemiştir. 5 farklı markaya ait toplam 50 adet kek (kakolu, mozaik, çikolatalı, kremalı, fındıklı-kakaolu, meyveli) incelemiş ve yapılan analizler sonucunda keklerde 24 farklı yağ asidi tespit etmiştir. C 18:1 oleik asit (% 35.07-38.70) bütün numunelerde major yağ asidi olarak bulunmuştur. C 16:0 palmitik asit (% 29.68 - 33.56) ve C 18:2n6 linoleik asit (% 17.42 - 21.06) diğer yüksek yüzdeye sahip yağ asitleridir. Doymuş yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitleri ve aşırı

doymamış yağ asitleri sırasıyla % 39.83 - 44.97, % 35.31 - 39.13 ve % 18.73 - 22.10 olarak belirlenmiştir. Kek numunelerinde trans yağ asitleri ise % 0.51 - 1.61 arasında dağılım göstermiştir.

Razak ve arkadaşları (2012), Malezya'daki farklı rafinerilerden toplam 324 adet ham palm yağı, ağartılmış yağ, tamamen rafine edilmiş palm yağı, palm olein ve palm stearin ile çeşitli marketlerden yemeklik yağlar toplayarak, bu yağların 3-MCPD ester içeriğini GC-MS aracılığıyla analiz etmişlerdir. Ham palm yağlarında 3-MCPD esterlerini tespit edemezken, ağartılmış yağda 0.25 - 0.9 mg kg⁻¹ arasında, tamamen rafine edilmiş palm yağında 2.25 - 3.7 mg kg⁻¹ arasında, palm oleinde 3.0 - 3.8 mg kg⁻¹ arasında ve palm stearinde 1.6 - 1.8 mg kg⁻¹ arasında saptamışlardır. En düşük ester seviyelerini soya, mısır, pirinç kepeği ve sızma zeytinyağında (0.25 - 0.35 mg kg⁻¹ arasında), en yüksek ester seviyelerini ise yer fıstığı ve susam yağlarında (1.65 - 2.45 mg kg⁻¹ arasında) bulmuşlardır. İnceledikleri kanola ve ayçiçeği yağlarının da 0.6 mg kg⁻¹ civarında 3-MCPD içerdiğini belirtmişlerdir.

Chung ve arkadaşları (2013), Hong Kong'daki marketlerden et ve et ürünleri, balık ve balık ürünleri, tavuk ve tavuk ürünleri, süt ürünleri, yağlar, bisküvi, mısır gevreği, çorba, alkolsüz içecekler ve soslardan oluşan 290 ürün toplamışlar ve bu ürünlerin 3-MCPD içeriklerini incelemişlerdir. Ürünlerde 0 - 2500 µg kg⁻¹ arasında 3-MCPD tespit etmişler ve en yüksek 3-MCPD miktarlarını yağlarda, en düşük 3-MCPD miktarlarını ise mısır gevreği ve çorbalarda saptamışlardır. Ayrıca, bu tür gıdaları tüketen insanların günlük maruz kalacakları 3-MCPD miktarlarını hesaplamışlar ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenen günlük maksimum alınabilecek doz miktarı (2 µg / kg vücut ağırlığı / gün) ile karşılaştırmışlardır.

Mogol ve arkadaşları (2014), değişik süre (5, 10, 15 ve 20 dakika) ve sıcaklıklarda (180, 200 ve 220 °C) pişirilmiş bisküvilerde 3-MCPD oluşumunu ve tuz ve yağ tipinin 3-MCPD oluşumu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Sıcaklık arttıkça 3-MCPD oluşumunun da arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca, tuz eklenen bisküvilerde eklenmeyenlere kıyasla 3-MCPD miktarlarının daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Yağ olarak kanola, mısır, yerfıstığı, fındık ve zeytinyağı kullanmışlar ancak 3-MCPD oluşumu üzerinde yağ çeşidinin önemli bir etkisinin olmadığını görmüşlerdir.

Vicente ve arkadaşları (2015), Brezilyadaki marketlerden çeşitli gıda örnekleri (soya sosu, ekmek, mısır gevreği, tahıl gevreği, kraker, çorba, sucuk, sosis, hindi, balık)

toplayarak 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) içeriklerini GC-MS aracılığı ile tespit etmişlerdir. İncelemiş oldukları 232 adet örneği kendi aralarında gruplandırmışlar ve bu gruplar içerisinde en yüksek 3-MCPD içeriğini baharatlı tüketime hazır gıdalarda (ortalama 2529 $\mu\text{g kg}^{-1}$) ve soya soslarında (ortalama 4405 $\mu\text{g kg}^{-1}$) saptadıklarını belirtmişlerdir. En düşük 3-MCPD konsantrasyonlarını ise malt türevi içeceklerde (ortalama 156 $\mu\text{g kg}^{-1}$), ekmeklerde (ortalama 716 $\mu\text{g kg}^{-1}$) ve füme tarzı gıdalarda (ortalama 49 $\mu\text{g kg}^{-1}$) belirlemişlerdir.

Arisseto ve arkadaşları (2015), Brezilyadaki çeşitli market ve restoranlardan bol kızgın yağda kızartılan gıda maddelerinden (patates, tavuk, biftek, soğan, sarımsak, balık, karides, kalamar) 85 adet toplayarak 3-MCPD içeriklerini GC-MS aracılığıyla belirlemişlerdir. 3-MCPD miktarlarını 0 – 0.99 mg kg^{-1} arasında belirlemişlerdir. Bazı patates cipslerinde 3-MCPD tespit edemediklerini, kızarmış soğan ve sarımsak çeşitlerinde ise en yüksek değerleri saptadıklarını belirtmişlerdir. Tespit edilen miktarların şu an için insan sağlığı açısından büyük bir risk oluşturmadığını ileri sürmüşlerdir.

Önal ve arkadaşları (2016), Türkiyedeki marketlerde satılan patates cipslerinin 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri içeriklerini GC-MS aracılığıyla incelemişlerdir. En yüksek 3-MCPD esterleri miktarını 2.97 mg kg^{-1} olarak, en yüksek glisidil esterleri miktarını da 6.01 mg kg^{-1} olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca, patates cipslerinde bulunan 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarları üzerine üretim yönteminin ve kızartma amacıyla kullanılan yağ tipinin etkisini incelemişlerdir. Palm yağı ve ayçiçeği yağının 3-MCPD esterleri üzerine etkisinin olduğu görülmüş ve istatistiksel açıdan anlamlı farklılık saptanmıştır ($p < 0.05$). Kızartmalık yağ olarak kullanılan palm olein yağı ve ayçiçeği yağının glisidil esterleri üzerine ise, istatistiksel açıdan anlamlı bir sonuç tespit edilememiştir ($p > 0.05$).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalar yapılırken aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır. Analizler yapılırken, kimyasal maddeleri kullanma aşamasından önce herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Kimyasal maddelerin adı, formülü, alındıkları firma ve katalog numaraları aşağıda verilmiştir.

<u>Kimyasal madde adı</u>	<u>Firma adı ve katalog numarası</u>
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck 106462
n-Heptan (C ₇ H ₁₆)	Merck 104390
Metanol (CH ₃ OH)	Merck 106009
Sodyum metilat (NaOCH ₃)	Merck 806538
Tersiyer bütül metil eter (CH ₃) ₃ COCH ₃	Sigma-Aldrich 306975
Etil asetat (CH ₃ COOC ₂ H ₅)	Merck 100789
Sodyum klorür (NaCl)	Merck 106400
Asetik asit (CH ₃ COOH)	Merck 100063
Fenilboronik asit (C ₆ H ₅ B(OH) ₂)	Sigma-Aldrich P20009
Aseton (CH ₃ COCH ₃)	Merck 100014
İç standart 3-MCPD-d5 (C ₃ D ₅ H ₂ ClO ₂)	Sigma-Aldrich 32401
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	Merck 101590
n-Hekzan (C ₆ H ₁₄)	Merck 104374
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	Merck 100731
Tetrahidrofuran (C ₄ H ₈ O)	Merck 107025

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Analizlerde kullanılan cihazların adı ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

<u>Cihazın adı</u>	<u>Özellikleri (Marka/Model)</u>
GC-MS	Agilent 6890

GC-MS	Shimadzu QP2010-Ultra Model
Ultra saf su cihazı	New Human Power I model
pH metre	İnoLab wtw serisi
Analitik terazi	Sartorius BL210S
Isıtıcı	IKA RH basic 2
Rotary Evaporatör	Buchi R serisi

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

- a) Sodyum hidroksit çözeltisi: 0.5 N NaOH çözeltisi suda hazırlandı.
- b) Metanollü sodyum metilat çözeltisi: Sodyum metilatın 0,5 M'lık çözeltisi metanolde hazırlandı.
- c) Sodyum klorür çözeltisi: Sodyum klorürün % 20'lik (w/v) sulu çözeltisi hazırlandı.
- d) Çözgen A karışımı: Tersiyer bütül metil eter ve etil asetatın 8:2 (v/v) oranında karıştırılması ile hazırlandı.
- e) Çözgen B karışımı: 30 ml sodyum klorür çözeltisi ile 1 ml asetik asidin karıştırılması ile hazırlandı.
- f) Türevlendirme çözeltisi: 2,5 g fenilboronik asidin 19 ml aseton ve 1 ml su ile karıştırılmasıyla hazırlandı.
- g) İç standart stok çözeltisi: 3-MCPD-d5'in 2000 mg/L'lik etanoldeki çözeltisi hazırlandı.
- h) İç standart çözeltisi: Stok çözeltiden tBME ile seyreltilerek 20 mg/L'lik iç standart çözeltisi hazırlanmıştır.
- i) 3-MCPD kalibrasyon stok çözeltisi: 3-MCPD'nin 100 mg/L'lık sodyum klorürdeki çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.2. Örneklerin alınması

Çalışmada incelenecek olan gıdaların tümü yerel marketlerden temin edilmiştir. Kek, kraker, çikolata, bisküvi, gofret örneklerinin her birinden 5 farklı marka alınmıştır.

3.2.3. Örneklerden Yağların Elde Edilmesi

Gıda örneklerinin nem içeriğinin % 10'un altında olması için örnekler öncelikle 80 °C'nin altındaki etüvde kurutulmuştur. Daha sonra, örneklerden 5-10 g tartılıp, iyice ezildikten sonra selülozik kartuşlara aktarılarak sokshelet düzeneğinin ekstraktörüne yerleştirilmiştir. Sabit tartıma getirilerek darası alınmış balonlara yaklaşık 150 ml petrol eteri eklenmiştir. Balon, ekstraktör ve soğutucu birbirine bağlanarak ve ısıtma işlemi uygulanarak 4-6 saat süreyle ekstraksiyon sürdürülmüştür. İşlem sonunda çözücünün büyük kısmı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Kalan az miktardaki çözücünün uzaklaştırılması için balon 105 °C'deki etüve konulmuş, sonrasında da desikatörde soğutulularak tartılmıştır (Özdemir, 2011).

$$\% \text{ Yağ } \left(\frac{g}{100g} \right) = \frac{M_2 - M_1}{m} \times 100 \quad (3.1)$$

m = Alınan örneğin ağırlığı (g) / M_1 = Sabit tartıma getirilmiş balonun ağırlığı (g)

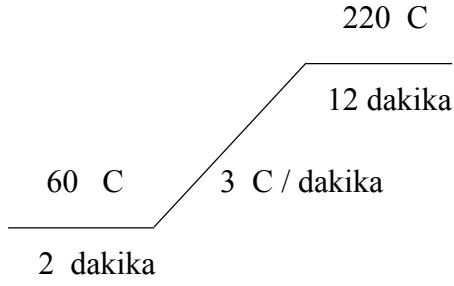
M_2 = Balonda son tartımda bulunan toplam yağ miktarı (g)

3.2.4. Yağ Asidi Bileşenlerinin Belirlenmesi

Elde edilen yağlardan 0.15'er gram alınarak üzerlerine 5'er ml heptan eklenmiştir. Sonra 2 N metanolde çözülmüş KOH çözeltisinden 1'er ml eklenerek 1 dakika süreyle vorteks edilmiştir. Üsteki heptan fazından 1-2 ml alınarak, 0.45 µm'lik filtreden geçirilmiş ve GC-MS aracılığıyla yağ asidi bileşenleri belirlenmiştir (TSE 4664 EN ISO 5508).

3.2.5. GC-MS Analizleri

GC- MS cihazı olarak Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Shimadzu Marka, QP2010 - Ultra Model cihaz, Rt-2560 (erimiş silika) kolon (100 m x 0.25 mm, 0.20 µm) kullanılmıştır. Akış hızı 1 ml/dak, basınç 0.8 psi, enjeksiyon bloğu sıcaklığı ise 240 °C olmuştur. Sıcaklık programı ise, şekil 3.2.5.1.'deki gibi uygulanmıştır.



Şekil 3.1. GC için kullanılan sıcaklık programı

3.2.6. Nem Tayini

Gıda örneklerinden 10'ar gram tartılarak sabit tartıma getirilmiş petri kaplarına konmuştur. Etüvün sıcaklığı 105 °C'ye ayarlanmıştır. Numuneler etüvde 3-4 saat bekletildikten sonra desikatöre alınarak soğutulmuş ve sonrasında da tartılmıştır (Özdemir, 2011).

$$\% Nem = \frac{(M_2 - M_1)}{m} \times 100 \quad (3.2)$$

M_2 = Son tartım / M_1 = İlk tartım / m = Örneğin ağırlığı

3.2.7. 3-MCPD Esterleri ve Glisidil Esterlerinin Miktarlarının Belirlenmesi

Örneklerde toplam 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarı, DGF C VI 17(10) standart yöntemi kullanılarak GC-MS ile belirlenmiştir. Bu yöntemde esterifikasyon alkali ortamda gerçekleştirilmiş ve iç standart olarak izotop işaretli 3-MCPD-d5 kullanılmıştır (Anon, 2011). Tüm analiz çalışmaları ISO 17025 akreditasyonu olan, Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsünde gerçekleştirilmiştir. Metodun laboratuvar içi doğrulama çalışmalarında uluslararası geçerliliği olan sertifikalı referans materyal (CRM-palm yağı) kullanılmıştır. Ayrıca, her çalışma sırasında incelenen örneklerle birlikte kontrol örneği olarak bu sertifikalı materyal de analize alınmıştır.

3.2.7.1. Yağ Örneklerinin Hazırlanması

Katı örnekler erime sıcaklığının yaklaşık 10°C üzerinde bir sıcaklıkta eritilip homojen hale getirilmiştir. Safsızlık veya nem içeren ham yağ örnekleri nem tutucu olarak susuz sodyum sülfat ile muamele edilerek filtreden süzülmüştür.

3.2.7.2. Esterleştirme ve Nötralizasyon

0,1 gram yağ örneği üzerine çözügen A karışımından 0,5 ml eklenerek, yağ örneği çözülmüştür. Çözünen örneğin üzerine 100 µl iç standart çözeltisi ve 1 ml sodyum metilat çözeltisi eklenmiştir. Test tüpünün ağzı sıkıca kapatılarak oda sıcaklığında 5-10 dakika metillendirmeye bırakılmıştır. Süre sonunda hızlıca 3 ml hekzan ve 3 ml çözügen B karışımı ilave edilip iyice çalkalanmıştır. Faz ayırımından sonra pipet yardımıyla üst faz (organik faz) olabildiğince çekilip atılmıştır. Tüpe tekrar 3 ml hekzan eklenerek iyice çalkalanarak faz ayırımından sonra üst faz (hekzan fazı) alınıp atılmıştır. Bu işlem ile yağ asidi metil esterleri örnekten uzaklaştırılmıştır.

3.2.7.3. Türevlendirme

Tüpte kalan sulu faza 0,5 ml türevlendirme çözeltisi eklenip ağzı sıkıca kapatılmıştır. 80 °C su banyosunda 20 dakika türevlendirmeye bırakılan tüpler daha sonra su banyosundan çıkarılıp oda sıcaklığına soğutulmuştur. Üzerlerine 3 ml hekzan eklenerek iyice çalkalanan tüplerde faz ayrımı gerçekleştikten sonra hekzan ile ekstrakte edilen kısım viale alınmıştır. GC/MS sistemini korumak ve daha yüksek hassasiyette çalışmak için tüpten alınan hekzan fazı azot altında uçurulup heptan ile çözülmüştür. Elde edilen çözelti viale alınarak GC/MS sistemine enjekte edilmiştir.

3.2.7.4. GC/MS Çalışma Koşulları

GC/MS cihazı olarak Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsünde bulunan Agilent 6890 marka gaz kromatografisi kütle spektrometresi ve HP 5 MS (30 m

x 0.25 mm, 0,25µm) gaz kromatografi kolonu kullanılmıştır. GC/MS' te uygulanan çalışma koşulları aşağıda yer almaktadır;

Enjeksiyon hacmi: 2 µl

Splitless süresi: 1,5 dk.

Split akışı: 20 ml/dk.

Taşıyıcı gaz: Helyum 2,1 ml/dk.

Fırın programı: 60 °C (1 dk) 190 °C/ dakikada 6 °C artışla

190 °C 280 °C/ dakikada 20 °C artışla (10-30 dk)

Dedektör: EI+, SIM Mode

İç standart kütle (3-MCPD-d5): m/z= 201 veya 150

3-MCPD: m/z= 196 veya 147

Piklerin değerlendirilmesinde 3-MCPD-d5 için m/z 150, 3-MCPD için m/z 147 kullanılmıştır. Her bir test 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.7.5. Sonuçların Hesaplanması

Kalibrasyon eğrisi 6 farklı noktada ve örnekte beklenen seviyeye göre (örneğin; 0,025-1,0-2,0-3,0-4,0-5,0 mg/kg) ve başlangıç noktası tespit limitini içerecek şekilde her çalışmada yeniden hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi çizmek için; ilk olarak cam tüplere 100 µl iç standart çözeltisi eklenip çözgen azot gazı altında uçurulmuştur. Daha sonra tüplere uygun miktarda kalibrasyon çözeltisi eklenerek NaCl çözeltisi ile 3 ml' ye tamamlanmıştır. 500 µl türevlendirme çözeltisi eklenip ağzı kapatılan tüpler 80 °C'deki su banyosunda 20 dakika türevlendirmeye bırakılmıştır. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulup üzerlerine 3 ml hekzan ilave edilerek çalkalanmıştır. Faz ayırımından sonra üst fazdan vial alınarak azot gazı altında çözgen uçurulmuştur. Vial içeriği heptan ile çözülerek GC/MS sistemine enjekte edilmiştir.

Kalibrasyon eğrisi; 3-MCPD pik alanının, iç standart (3-MCPD-d5) pik alanı oranına (A147/A150) karşılık gelen ilgili kalibrasyon çözeltisi konsantrasyonu ile oluşturulmuştur.

$$Q = A(147) / A(150)$$

Q:Pik alanlarının oranı / A:Pik alanı

Kalibrasyon eğrisinin formülü aşağıdaki gibidir.

$Q = a.M(3mcpd) + b$ / Q: Pik alanları oranı

M(3mcpd): Türevlendirilmiş kısımdaki 3-MCPD miktarı (mg)

a: Kalibrasyon eğrisinin eğimi / b: Kalibrasyon eğrisinin y eksenini kesim noktası

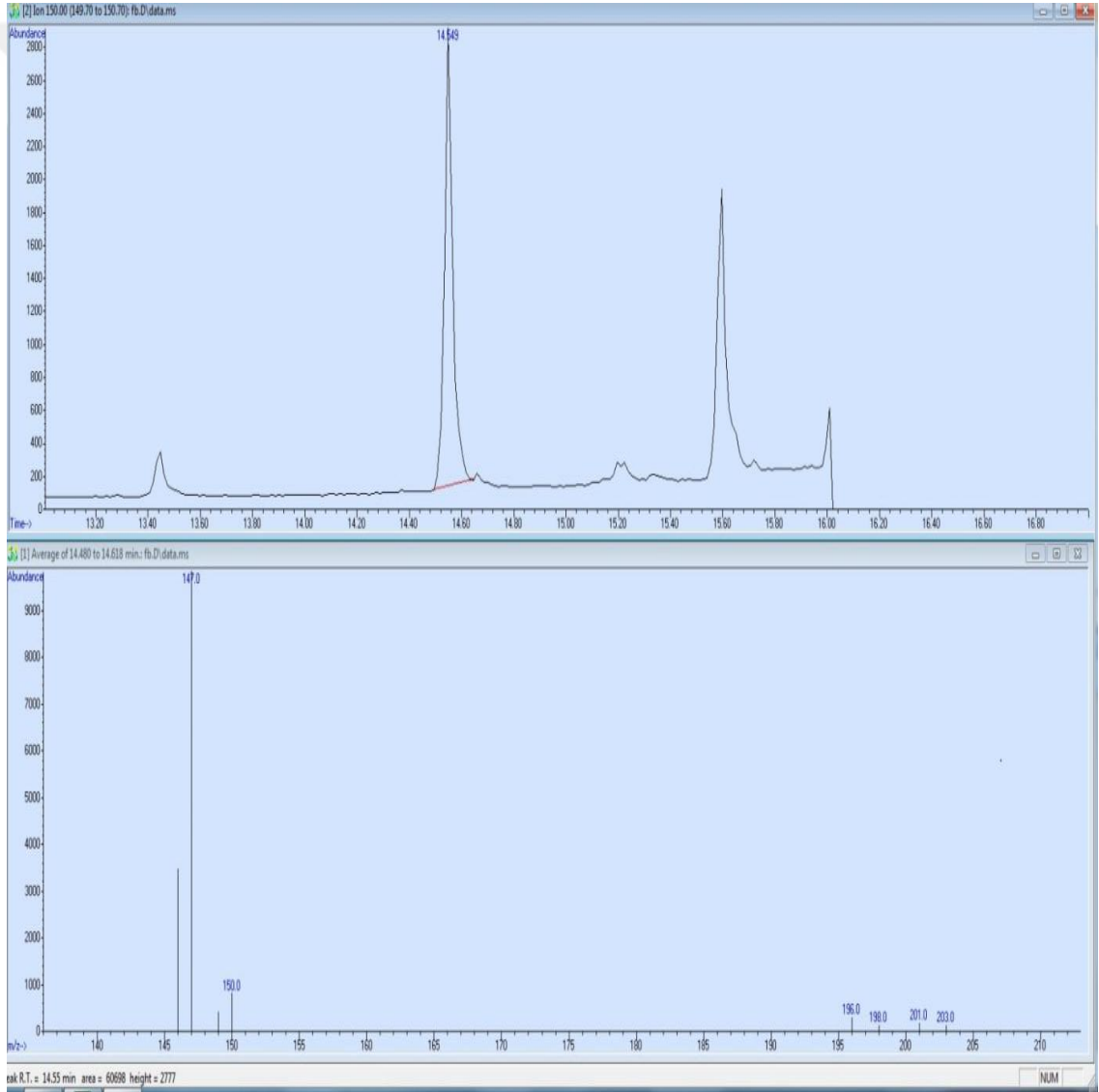
Örnek olarak 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$W3-mcpd = (Qörnek - b / a.m) * 1000$

W3-mcpd: Örneğin 3-mcpd esterleri ve glisidil esterleri miktarı (mg/kg yağ)

Q örnek: Örneğin iç standart pik alanının (A147) 3-MCPD pik alanına oranı

m: Örneğin miktarı (g)



Şekil 3.2. GC-MS 3-MCPD GC Kromatogramı ve MS spektrumu

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Gıda Örneklerinin Nem ve Yağ İçerikleri

İncelenen örneklerin nem ve yağ içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Kraker, bisküvi, çikolata ve gofret örneklerinin nem içerikleri hemen hemen benzer bulunurken, kek örneklerinin nem içerikleri daha yüksek bulunmuştur. Yağ oranları kuru madde üzerinden hesaplanmıştır. Krakerler en düşük yağ oranına sahipken, kekler biraz daha yüksek, bisküvi, çikolata ve gofret örnekleri ise hem daha yüksek, hem de benzer yağ oranlarına sahiptir.

Çizelge 4.1. Gıda örneklerinin nem ve yağ içerikler

Örnek	Nem (%)	Yağ (%)
Kek1	13.18 ± 0.011	14.03 ± 0.012
Kek2	11.25 ± 0.010	13.86 ± 0.011
Kek3	10.28 ± 0.010	14.22 ± 0.011
Kek4	11.52 ± 0.011	13.57 ± 0.012
Kek5	12.08 ± 0.011	15.06 ± 0.013
Kraker1	4.69 ± 0.006	4.59 ± 0.006
Kraker2	4.52 ± 0.005	5.03 ± 0.006
Kraker3	3.68 ± 0.004	4.68 ± 0.005
Kraker4	3.74 ± 0.004	4.88 ± 0.005
Kraker5	3.86 ± 0.004	4.45 ± 0.005
Bisküvi1	2.78 ± 0.002	22.40 ± 0.018
Bisküvi2	3.06 ± 0.003	22.09 ± 0.016
Bisküvi3	3.48 ± 0.004	23.30 ± 0.018
Bisküvi4	2.95 ± 0.003	23.60 ± 0.018
Bisküvi5	3.55 ± 0.004	22.62 ± 0.017
Çikolata1	1.89 ± 0.001	25.42 ± 0.018
Çikolata2	1.64 ± 0.001	24.89 ± 0.017
Çikolata3	2.04 ± 0.001	25.36 ± 0.018
Çikolata4	1.96 ± 0.001	24.92 ± 0.017
Çikolata5	2.10 ± 0.001	25.56 ± 0.018

Çizelge 4.1. (Devam) Gıda örneklerinin nem ve yağ içerikleri

Gofret1	4.85 ± 0.006	27.91 ± 0.018
Gofret2	5.02 ± 0.007	27.08 ± 0.017
Gofret3	4.96 ± 0.006	28.12 ± 0.018
Gofret4	3.98 ± 0.005	28.45 ± 0.018
Gofret5	4.66 ± 0.005	27.87 ± 0.017

4.2. Kek Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri

İncelenen kek örneklerinin yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Kek örneklerinde belirlenen başlıca doymuş yağ asitleri, kaprilik asit, kaprik asit, laurik asit, miristik asit, palmitik asit, margarik asit, stearik asit ve arakidik asittir. Çizelgeden de görüleceği gibi, keklerde bulunan temel yağ asitleri palmitik asit ve stearik asittir. Kek örneklerinde palmitik asit oranı % 35.88 – 41.58 arasında değişirken, stearik asit oranı % 28.85 – 40.34 aralığındadır. En düşük yağ asidi yüzdeleri ise, kaprilik asit, kaprik asit, margarik asit ve arakidik asitte saptanmıştır. Kek örneklerinin toplam doymuş yağ asidi oranları % 77.49 – 88.38 arasında tespit edilmiştir. Doymamış yağ asidi oranlarının ise çok daha düşük olduğu görülmektedir (% 9.98 – 22.41). Kek örneklerinde doymamış yağ asitlerinden palmitoleik asit, oleik asit ve gadoleik asit bulunmuştur. Doymamış yağ asitleri içerisinde de en yüksek yüzdeye oleik asidin (% 9.98 – 22.08) sahip olduğu görülmektedir. İncelenen kek örneklerinin hiçbirisinde aşırı doymamış yağ asidi tespit edilememiştir. Örneklerin iki tanesinde trans yağ asitlerinden elaidik asit belirlenirken, bir örnekte de linolelaidik asit bulunmuştur. Örneklerin toplam trans yağ asidi içerikleri % 0.15 – 1.64 arasında değişmektedir. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından 23.08.2007 tarihinde yayımlanan “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinin Genel Etiketleme ve Beslenme Yönünden Etiketleme Kuralları” Tebliğinde (tebliğ no:40) gıda maddelerinin içindeki toplam yağın 100 gramında 1 gramdan az trans yağ bulunabileceği belirtilmiştir. İncelenen örneklerde tespit edilen trans yağ miktarlarından sadece bir tanesi limit değer üzerinde bulunmuştur.

Kadıoğlu’nun 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada, kek yağlarında palmitik asit oranı % 33.67 – 37.00 arasında, oleik asit seviyesi % 29.12 – 34.03 arasında, linoleik asit oranı % 15.58 – 21.97 arasında, trans elaidik asit seviyeleri de % 0.71 – 4.05 arasında tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızda, kek örneklerinde tespit edilen palmitik asit değerleri benzer olmakla birlikte, oleik asit ve trans elaidik asit miktarları daha

düşük olarak bulunmuştur. Linoleik asit ise, incelenen örneklerin hiçbirisinde saptanamamıştır. Çağlav (2008), incelediği keklerde 24 farklı yağ asidi tespit etmiştir. C 18:1 oleik asit (% 35.07-38.70) bütün numunelerde major yağ asidi olarak bulunmuştur. C 16:0 palmitik asit (% 29.68 - 33.56) ve C 18:2n6 linoleik asit (% 17.42 - 21.06) diğer yüksek yüzdeye sahip yağ asitleridir. Kek numunelerinde trans yağ asitleri ise % 0.51 - 1.61 arasında dağılım göstermiştir. Bizim çalışmamızda ise, keklerde bulunan temel yağ asitleri, palmitik asit ve stearik asit olarak saptanmıştır. Trans yağ asitleri de, benzer miktarlarda tespit edilmiştir. Othman ve arkadaşlarının (2018) yapmış olduğu çalışmada, keklerdeki başlıca yağ asitleri palmitik (% 31.10 – 37.85), stearik (% 5.08 – 12.57), miristik (% 2.90 – 13.86) ve laurik asit (% 1.46 – 6.34) olarak belirlenmiştir. İnceledikleri örneklerde trans yağ asidine rastlamamışlardır. Bizim bulduğumuz sonuçlarla karşılaştırıldığında, palmitik asit ve laurik asit değerlerinin benzer olduğu, stearik asit değerlerinin çok daha düşük, miristik asit değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmalar, yağ elde edilen bitkilerde, yağ asidi bileşimlerinin çevresel faktörlerden etkilendiğini göstermiştir. Örneğin, aspir bitkisinde tohum olgunlaşması sırasındaki sıcaklık artışları, linoleik asit içeriğini azaltırken, oleik, palmitik ve stearik asit içeriğini arttırmıştır (Samancı ve Özkaynak, 2003). Kolzada, düşük sıcaklık ve az yağış, oleik asit içeriğinin azaltmasına neden olmuştur (Pritchard ve ark., 2006). Genellikle, yüksek sıcaklıklar bitkilerde linoleik ve linolenik asit sentezi üzerine olumsuz, buna karşın oleik asit sentezi üzerine olumlu etki yapmaktadır (Weiss, 1983; Stryer, 1986; Röbbelen ve ark., 1989). Minimum sıcaklık ve güneş ışığı, ayçiçeğinde oleik asit konsantrasyonunu arttırırken, linoleik asit konsantrasyonunu düşürmüştür (Harris ve ark, 2006). Yağ asidi bileşimleri üzerinde ekim zamanının da etkili olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Farklı ekim tarihlerinde 3 farklı aspir çeşidinde ekim tarihlerinin gecikmesiyle oleik asit, palmitik asit ve stearik asit oranının azaldığı, linoleik asit oranının ise arttığı görülmüştür (Samancı ve Özkaynak, 2003). Akdeniz Bölgesinde yetiştirilen ayçiçeği bitkilerinde erken ekimle birlikte, oleik ve palmitik asit içeriği azalırken, linoleik ve linolenik asit oranları artmıştır (Flagella ve ark., 2002). Yağ asidi bileşimleri üzerinde etkili olan parametrelerden bir tanesi de kuraklıktır. Akdeniz Bölgesinde yetiştirilen ayçiçeklerinde, sulamalı koşullarda linoleik ve palmitik asit oranlarında artış, oleik asitte ise azalış belirlenmiştir (Flagella ve ark, 2002).

Kuraklıktan etkilenen bölgelerdeki kolza çeşitlerinde oleik asit miktarı diğer bölgelere göre daha düşük, linoleik asit ve linolenik asit miktarları ise daha yüksek bulunmuştur (Naveed ve ark., 2006). Yağ asidi kompozisyonu, toprak özellikleri tarafından da etkilenmektedir. Yağ asitleri kompozisyonuna azot gübrelemesinin etkisi üzerine yapılmış çalışmalardan farklı sonuçlar alınmıştır (Önder ve Aktümsek, 1995).

Bütün bu bilgilerden de anlaşılacağı gibi, ürünlerde kullanılan yağın cinsi, yağ asidi bileşimleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Elde edilen sonuçlar ile literatür arasındaki farklılıkların bu etkilere bağlanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.2. Kek örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asidi	1	2	3	4	5
C 8:0	-	-	0.21 ± 0.01	-	0.34 ± 0.01
C 10:0	1.97 ± 0.01	1.04±0.01	0.96 ± 0.01	1.08 ± 0.01	1.33 ± 0.01
C 12:0	0.87 ± 0.01	6.93±0.03	0.55 ± 0.01	3.38 ± 0.02	4.25 ± 0.04
C 14:0	1.16 ± 0.01	3.29±0.02	1.08 ± 0.01	2.27 ± 0.01	1.36 ± 0.01
C 16:0	41.58±0.08	36.78±0.07	38.56±0.07	40.12±0.08	35.88±0.07
C 17:0	1.00 ± 0.01	-	0.88 ± 0.01	-	-
C 18:0	31.69±0.06	40.34±0.08	35.35±0.06	30.64±0.05	33.46±0.06
C 20:0	1.39 ± 0.01	-	-	-	1.05 ± 0.01
Σ DYA*	79.66±0.10	88.38±0.11	77.59±0.09	77.49±0.09	77.67±0.10
C 16:1	-	-	0.25 ± 0.01	0.32 ± 0.01	-
C 18:1	20.34±0.05	9.98 ± 0.04	22.08±0.05	22.04±0.05	21.75±0.05
C 20:1	-	-	0.08±0.001	-	0.10±0.001
Σ DMYA*	20.34±0.05	9.98 ± 0.04	22.41±0.05	22.36±0.05	21.85±0.05
C 18:2	-	-	-	-	-
C 18:3	-	-	-	-	-
Σ ADMYA*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C 18:1 t9	-	1.64 ± 0.01	-	-	0.48 ± 0.01
C 18:2 t9t12	-	-	-	0.15±0.001	-
Σ Trans	0.00	1.64 ± 0.01	0.00	0.15±0.001	0.48 ± 0.01

4.3. Bisküvi Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri

İncelenen bisküvi örneklerinin yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Bisküvi örneklerinde belirlenen başlıca doymuş yağ asitleri, kaprilik asit, kaprik asit, andesilik asit, laurik asit, miristik asit, pentadesilik asit, palmitik asit, margarik asit, stearik asit, arakidik asit ve behenik asittir. Çizelgeden de görüleceği gibi, bisküvilerde

bulunan temel yağ asitleri palmitik asit ve stearik asittir. Bisküvi örneklerinde palmitik asit oranı % 27.82 – 43.29 arasında değişirken, stearik asit oranı % 10.48 – 19.09 aralığındadır. En düşük yağ asidi yüzdeleri ise, kaprilik asit, andesilik asit, margarik asit, behenik asit ve arakidik asitte saptanmıştır. Bisküvi örneklerinin toplam doymuş yağ asidi oranları % 53.83 – 73.60 arasında tespit edilmiştir. Doymamış yağ asidi oranlarının ise çok daha düşük olduğu görülmektedir (% 26.40 – 35.15). Bisküvi örneklerinde doymamış yağ asitlerinden palmitoleik asit, oleik asit bulunmuştur. Doymamış yağ asitleri içerisinde de en yüksek yüzdeye oleik asidin (% 26.40 – 35.15) sahip olduğu görülmektedir. İncelenen bisküvi örneklerinin bazılarında % 9.97 – 12.89 arasında aşırı doymamış yağ asidi (linoleik asit) tespit edilmiştir. Örneklerin sadece bir tanesinde trans yağ asitlerinden linolelaidik asit (% 0.38) belirlenirken, hiçbir örnekte elaidik asit bulunmamıştır. İncelenen örneklerde tespit edilen trans yağ miktarları limit değerinin altında bulunmuştur.

Kadioğlu'nun 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada, bisküvi yağlarında palmitik asit oranı % 41.27 – 56.91 arasında, oleik asit seviyesi % 21.31 – 38.02 arasında, linoleik asit oranı % 6.88 – 11.98 arasında, trans elaidik asit seviyeleri % 0.68 – 3.11 ve trans linolelaidik asit miktarları da % 0.13 – 1.08 arasında tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızda, bisküvi örneklerinde tespit edilen oleik asit değerleri benzer olmakla birlikte, palmitik asit ve trans linolelaidik asit miktarları daha düşük olarak bulunmuştur. Trans elaidik asit ise hiçbir örnekte tespit edilememiştir. Dias ve arkadaşlarının (2015) Brezilyada yapmış oldukları çalışmada, tuzlu bisküvilerde başlıca yağ asitleri, palmitik asit (% 35.31 – 50.64), oleik asit (% 27.50 – 48.94), linoleik asit (% 10.87 – 31.18) olarak, tatlı bisküvilerde ise değişen yüzdelerle benzer şekilde, palmitik asit (% 22.73 – 44.43), oleik asit (% 17.10 – 59.49), linoleik asit (% 8.51 – 22.60) olarak belirlenmiştir. Genel olarak, yağ asidi yüzdeleri tuzlu bisküvilerde daha yüksek bulunmuştur. Tuzlu bisküvilerde trans yağ asitlerinden elaidik asit miktarlarını % 0.006 – 0.16 arasında, trans linolelaidik asit miktarlarını da % 0.02 – 0.16 arasında tespit etmişlerdir. Tatlı bisküvilerde ise, elaidik asit miktarını (% 0.02 – 0.86) daha yüksek bulurken, linolelaidik asit miktarını (% 0.01 – 0.03) daha düşük bulmuşlardır. Bizim çalışmamızda da, tuzlu örneklerde tespit edilen yağ asitlerinin yüzdeleri, tatlı örneklere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. İncelenen örneklerin bir tanesinde saptanan trans linolelaidik asit miktarı (% 0.38), Dias ve arkadaşlarının belirlemiş olduğu

değerlere benzerdir. Koczon ve arkadaşlarının (2016) Polonya’da tüketilen bisküviler üzerinde yapmış oldukları çalışmada, başlıca yağ asitleri, palmitik (% 12.8 – 35.6), oleik (% 24.9 – 48.3) ve linoleik asit (% 11.5 – 38.2) olarak belirlenmiştir. Bisküvilerdeki toplam trans yağ içeriği ise % 1.2 – 2.5 arasında bulunmuştur. Ayrıca, çalışmalarında depolama koşullarının yağ asitleri üzerindeki etkisini incelemişler ve 10 ay süreyle bekletilen bisküvilerin yağ asidi içeriklerinin değiştiğini ortaya koymuşlardır.

Çizelge 4.3. Bisküvilerdeki yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asidi	1	2	3	4	5
C 8:0	-	0.46 ± 0.01	0.88±0.01	-	-
C 10:0	1.17 ± 0.01	0.50 ± 0.01	2.19 ± 0.01	3.12 ± 0.01	5.53 ± 0.03
C 11:0	-	-	0.43±0.01	-	-
C 12:0	0.53 ± 0.01	5.26 ± 0.03	7.8 ± 0.06	4.06 ± 0.02	4.51 ± 0.02
C 14:0	1.23 ± 0.01	3.41 ± 0.01	4.58±0.02	3.24±0.01	3.92 ± 0.01
C 15:0	-	0.07±0.001	-	-	2.99 ± 0.01
C 16:0	40.63±0.08	32.49±0.07	27.82±0.06	43.29±0.08	39.57±0.07
C 17:0	-	0.17±0.001	-	-	8.78 ± 0.04
C 18:0	14.09 ±0.05	10.60±0.04	10.48±0.04	19.09±0.05	-
C 20:0	0.56 ± 0.01	0.74 ± 0.01	-	0.80 ± 0.01	4.98 ± 0.02
C 22:0	-	0.13±0.001	0.72 ± 0.01	-	-
Σ DYA*	58.21±0.09	53.83±0.09	54.90±0.09	73.60±0.09	70.28±0.10
C 16:1	-	0.03±0.001	-	-	-
C 18:1	31.44±0.07	35.12±0.07	32.17±0.07	26.40±0.06	29.72±0.06
Σ DMYA*	31.44 ±0.07	35.15±0.07	32.17±0.07	26.40±0.06	29.72±0.06
C 18:2	9.97 ± 0.05	11.02±0.04	12.89±0.04	-	-
C 18:3	-	-	-	-	-
ΣADMYA*	9.97 ± 0.05	11.02±0.04	12.89±0.04	0.00	0.00
C 18:1 t9	-	-	-	-	-
C 18:2t9t12	0.38 ± 0.01	-	-	-	-
Σ Trans	0.38 ± 0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

4.4. Çikolata Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri

İncelenen çikolata örneklerinin yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çikolata örneklerinde belirlenen başlıca doymuş yağ asitleri, kaprilik asit, kaprik asit, andesilik asit, laurik asit, tridesilik asit, miristik asit, pentadesilik asit, palmitik asit, margarik asit, stearik asit, arakidik asit ve behenik asittir. Çizelgeden de görüleceği gibi, çikolatalarda bulunan temel yağ asitleri palmitik asit ve stearik asittir. Çikolata

örneklerinde palmitik asit oranı % 21.89 – 29.04 arasında değişirken, stearik asit oranı % 0.69 – 32.05 aralığındadır. En düşük yağ asidi yüzdeleri ise, kaprilik asit, kaprik asit, andesilik asit, tridesilik asit, pentadesilik asit, margarik asit ve behenik asitte saptanmıştır. Çikolata örneklerinin toplam doymuş yağ asidi oranları % 37.42 – 68.81 arasında tespit edilmiştir. Doymamış yağ asidi oranlarının ise daha düşük olduğu görülmektedir (% 22.18 – 46.51). Çikolata örneklerinde doymamış yağ asitlerinden palmitoleik asit, oleik asit ve gadoleik asit bulunmuştur. Doymamış yağ asitleri içerisinde de en yüksek yüzdeye oleik asidin (% 20.43 – 46.51) sahip olduğu görülmektedir. İncelenen çikolata örneklerinin tamamında aşırı doymamış yağ asitlerinden linoleik asit (% 8.53 – 16.07) ve sadece bir örnekte de linolenik asit (% 0.30) tespit edilmiştir. Örneklerin hiçbirisinde trans yağ asitlerine rastlanılmamıştır.

Çakmak'ın 2007 yılında yapmış olduğu çalışmada, Türkiye'deki marketlerde satılan 12 farklı markaya ait 35 çikolata (sütlü, bitter, fındıklı, antepfıstıklı, bademli) örneği incelemiştir. Palmitik asit (% 16.97 – 29.98), stearik asit (% 16.97 – 37.06) ve oleik asidi (% 31.23 – 53.34) major yağ asidi olarak tespit etmiştir. Toplam doymuş yağ asidi miktarlarını % 51.32 – 62.81 arasında tespit ederken, toplam doymamış yağ asidi miktarlarını % 32.16 – 41.10 arasında, toplam aşırı doymamış yağ asidi miktarlarını da % 4.25 – 7.04 arasında tespit etmiştir. Trans yağ asitlerinden palmitelaidik asit % 0.04 – 0.11 arasında, elaidik asit % 0.06 - 4.77 arasında, linolelaidik asit ise % 0.01 – 1.23 arasında dağılım göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, bizim çalışmamızdaki sonuçlara son derece benzer olmakla birlikte, bizim incelediğimiz örneklerde trans yağ asitlerine rastlanılmamıştır. Suzuki ve arkadaşları (2011), Brezilya'da tüketilen çikolataların yağ asidi bileşimlerini incelemişler ve temel yağ asitlerinin palmitik (% 4.86 – 6.93), stearik (% 5.63 – 8.05) ve oleik asit (% 5.81 – 8.42) olduğunu belirlemişlerdir. Örneklerde trans yağ asitlerinden sadece elaidik asidi (% 0.06 - 0.1) tespit etmişlerdir. Sonuçlar, bizim çalışmamızda belirlediğimiz değerlerden çok daha düşüktür. Aftab ve arkadaşlarının (2013) Pakistan'da yapmış oldukları çalışmada, başlıca yağ asitleri palmitik asit (% 34.51 – 47.70), stearik asit (% 17.87 – 30.41) ve oleik asit (% 2.26 – 19.17) olarak bulunmuştur. Trans yağ asitlerinden elaidik asit miktarını % 3.98 – 8.14 arasında, linolelaidik asit miktarını da % 0.20 – 2.62 arasında saptamışlardır. Belirlemiş oldukları stearik asit değerleri bizim çalışmamızdaki sonuçlara benzer olmakla birlikte, palmitik asit değerleri daha yüksek, oleik asit değerleri ise daha düşüktür.

Çizelge 4.4. Çikolatalardaki yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asidi	1	2	3	4	5
C 8:0	0.61±0.01	2.52±0.01	0.19 ±0.001	0.45±0.01	0.52±0.01
C 10:0	0.69±0.01	2.93±0.01	0.45 ± 0.01	0.58±0.01	0.74±0.01
C 11:0	-	0.16±0.001	-	-	0.05±0.001
C 12:0	6.09±0.03	13.95±0.04	1.61 ± 0.01	1.59±0.01	4.08±0.02
C 13:0	-	0.24±0.001	-	-	-
C 14:0	3.83±0.01	7.87 ± 0.03	3.47 ± 0.01	3.02±0.01	2.99±0.01
C 15:0	0.08±0.001	-	-	-	-
C 16:0	27.28±0.06	21.89±0.06	29.04 ±0.07	26.33±0.06	28.14±0.07
C 17:0	-	-	0.38 ± 0.01	-	-
C 18:0	15.30±0.04	17.26±0.05	0.69 ± 0.01	24.58±0.06	32.05±0.07
C 20:0	1.01 ± 0.01	1.99 ± 0.01	1.57 ± 0.01	-	-
C 22:0	0.15±0.001	-	0.02 ±0.001	-	-
Σ DYA*	55.04±0.08	68.81±0.09	37.42 ±0.07	56.55±0.08	68.57±0.10
C 16:1	0.05± 0.001	-	-	0.16±0.001	-
C 18:1	31.72±0.07	20.43±0.06	46.51 ±0.08	30.48±0.07	22.18±0.06
C 20:1	-	2.23 ± 0.01	-	-	-
Σ DMYA*	31.77±0.07	22.66±0.06	46.51 ±0.08	30.64±0.07	22.18±0.06
C 18:2	12.89±0.04	8.53 ± 0.03	16.07 ±0.04	12.81±0.04	9.25 ± 0.03
C 18:3	0.30 ± 0.01	-	-	-	-
ΣADMYA*	13.19 ± 0.04	8.53 ± 0.03	16.07 ±0.04	12.81±0.04	9.25 ± 0.03
C 18:1 t9	-	-	-	-	-
C 18:2t9t12	-	-	-	-	-
Σ Trans	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

4.5. Gofret Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri

İncelenen gofret örneklerinin yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Gofret örneklerinde belirlenen başlıca doymuş yağ asitleri, kaprilik asit, kaprik asit, laurik asit, tridesilik asit, miristik asit, pentadesilik asit, palmitik asit, margarik asit, stearik asit, arakidik asit ve behenik asittir. Çizelgeden de görüleceği gibi, gofretlerde bulunan temel yağ asitleri palmitik asit ve stearik asittir. Gofret örneklerinde palmitik asit oranı % 23.58 – 30.01 arasında değişirken, stearik asit oranı % 9.36 – 37.29 aralığındadır. En düşük yağ asidi yüzdeleri ise, tridesilik asit, pentadesilik asit, margarik asit, behenik asit ve arakidik asitte saptanmıştır. Gofret örneklerinin toplam doymuş yağ asidi oranları % 49.79 – 78.95 arasında tespit edilmiştir. Doymamış yağ asidi oranlarının ise daha düşük olduğu görülmektedir (% 21.05 – 45.70). Gofret örneklerinde doymamış yağ asitlerinden palmitoleik asit, oleik asit ve gadoleik asit

bulunmuştur. Doymamış yağ asitleri içerisinde de en yüksek yüzdeye oleik asidin (% 21.05 – 43.74) sahip olduğu görülmektedir. İncelenen gofret örneklerinde aşırı doymamış yağ asitlerinden linoleik asit % 3.34 – 12.76 arasında saptanırken, sadece bir örnekte % 0.52 oranında linolenik asit tespit edilmiştir. Örneklerin bir tanesinde trans yağ asitlerinden linolelaidik asit (% 0.86) belirlenmiş olup, onun miktarı da limit değerinin altında bulunmuştur.

Çakmak (2007) yapmış olduğu çalışmada, Türkiye'deki marketlerde satılan 27 adet çikolatalı gofretin yağ asidi bileşimini incelemiştir. Örneklerde palmitik asit (% 14.10 – 35.02), stearik asit (% 11.48 – 29.41) ve oleik asidi (% 8.40 – 44.01) başlıca yağ asitleri olarak belirlemiştir. Toplam doymuş yağ asidi miktarlarını % 45.09 – 83.68 arasında tespit ederken, toplam doymamış yağ asidi miktarlarını % 8.45 – 44.58 arasında, toplam aşırı doymamış yağ asidi miktarlarını da % 4.34 – 13.61 arasında tespit etmiştir. Trans yağ asitlerinden palmitelaidik asit miktarlarını % 0.01 – 0.07 arasında, elaidik asit miktarlarını % 0.05 – 2.66 arasında, linolelaidik asit miktarlarını da % 0.05 – 0.10 arasında bulmuştur. İnceledikleri örneklerin bazılarında belirlenen trans yağ asidi miktarları, limit değerlerin üzerinde bulunmuştur. Elde ettikleri sonuçların neredeyse tamamı bizim çalışmamızdaki sonuçlara benzer olmakla birlikte, sadece trans yağ asitleri değerleri farklılık göstermektedir. Stroher ve arkadaşlarının (2012) Brezilya'da yapmış oldukları çalışmada, gofret örneklerinde başlıca yağ asitleri palmitik asit (% 11.52 – 38.72), stearik asit (% 8.73 – 17.37), oleik asit (% 20.80 – 33.81) ve linoleik asit (% 2.18 – 15.57) olarak belirlenmiştir. Toplam trans yağ içeriği ise % 0.055 – 0.154 arasında bulunmuştur. Elde edilen değerler, bizim sonuçlarımıza yakındır.

Çizelge 4.5. Gofretlerdeki yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asidi	1	2	3	4	5
C 8:0	1.86 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.75 ± 0.01	1.15 ± 0.01	1.91 ± 0.01
C 10:0	1.93 ± 0.01	1.57 ± 0.01	2.18 ± 0.01	1.33 ± 0.01	2.75 ± 0.01
C 12:0	15.06±0.04	3.19 ± 0.01	6.10 ± 0.02	4.97 ± 0.02	8.80 ± 0.03
C 13:0	-	-	-	0.31 ± 0.01	0.08±0.001
C 14:0	8.43 ± 0.03	2.33 ± 0.01	2.55 ± 0.01	3.71 ± 0.01	9.93 ± 0.03

Çizelge 4.5. (Devam) Gofretlerdeki yağ asidi bileşimleri (%)

C 15:0	0.05±0.001	0.57 ± 0.01	-	0.39 ± 0.01	0.31 ± 0.01
C 16:0	25.50±0.06	29.00±0.06	30.01±0.06	25.59±0.06	23.58±0.06
C 17:0	0.15±0.001	-	-	-	1.57 ± 0.01
C 18:0	9.36 ± 0.03	13.5 ± 0.04	11.83±0.04	37.29±0.07	4.51 ± 0.01
C 20:0	0.59 ± 0.01	2.94 ± 0.01	-	2.59 ± 0.01	-
C 22:0	0.19±0.001	0.54 ± 0.01	-	1.62 ± 0.01	0.86 ± 0.01
Σ DYA*	63.12±0.09	54.13±0.08	53.42±0.08	78.95±0.09	49.79±0.08
C 16:1	0.15±0.001	2.06 ± 0.01	-	-	1.96 ± 0.01
C 18:1	23.17±0.06	32.23±0.07	40.95±0.07	21.05±0.06	43.74±0.08
C 20:1	0.28 ± 0.01	-	2.29 ± 0.01	-	-
Σ DMYA*	23.60±0.06	34.29±0.07	43.24±0.07	21.05±0.06	45.70±0.08
C 18:2	12.76±0.04	10.72±0.04	3.34 ± 0.01	-	-
C 18:3	0.52 ± 0.01	-	-	-	-
ΣADMYA*	13.28±0.04	10.72±0.04	3.34 ± 0.01	0.00	0.00
C 18:1 t9	-	-	-	-	-
C 18:2 t9t12	-	0.86±0.01	-	-	-
Σ Trans	0.00	0.86±0.01	0.00	0.00	0.00

4.6. Kraker Örneklerin Yağ Asidi Bileşimleri

İncelenen kraker örneklerinin yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Kraker örneklerinde belirlenen başlıca doymuş yağ asitleri, kaprilik asit, kaprik asit, laurik asit, miristik asit, pentadesilik asit, palmitik asit, margarik asit, stearik asit, arakidik asit ve behenik asittir. Çizelgeden de görüleceği gibi, krakerlerde bulunan temel yağ asitleri palmitik asit ve stearik asittir. Kraker örneklerinde palmitik asit oranı % 28.90 – 40.08 arasında değişirken, stearik asit oranı % 14.98 – 25.15 aralığındadır. En düşük yağ asidi yüzdeleri ise, kaprilik asit, kaprik asit, pentadesilik asit, margarik asit, behenik asit ve arakidik asitte saptanmıştır. Kraker örneklerinin toplam doymuş yağ asidi oranları % 50.90 – 65.97 arasında tespit edilmiştir. Doymamış yağ asidi oranlarının ise daha düşük olduğu görülmektedir (% 28.74 – 38.80). Kraker örneklerinde doymamış yağ asitlerinden palmitoleik asit, oleik asit bulunmuştur. Doymamış yağ asitleri içerisinde de en yüksek yüzdeye oleik asidin (% 28.42– 38.52) sahip olduğu görülmektedir. İncelenen kraker örneklerinde % 2.95 – 12.80 oranında aşırı doymamış yağ asitlerinden linoleik asit ve sadece bir örnekte de linolenik asit (% 0.10) tespit edilmiştir. Hiçbir örnekte trans yağ asidi bulunamamıştır.

Kadıoğlu'nun (2009) yapmış olduğu çalışmada, kraker yağlarında palmitik asit oranı % 39.95 – 43.95 arasında, oleik asit seviyesi % 33.07 – 38.50 arasında, linoleik

asit oranı % 10.62 – 12.96 arasında, trans elaidik asit seviyeleri % 0.71 – 3.72 ve trans linolelaidik asit miktarları da % 0.15 – 0.33 arasında tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçların, bizim sonuçlarımıza benzer olduğu görülmektedir. Tek fark, bizim incelediğimiz örneklerde trans yağ asidi bulunmamasıdır. Stroher ve arkadaşlarının (2012) Brezilya’da yapmış oldukları çalışmada, kraker örneklerinde başlıca yağ asitleri palmitik asit (% 35.98 – 39.74), stearik asit (% 4.20 – 6.74), oleik asit (% 20.70 – 40.19) ve linoleik asit (% 0.16 – 26.21) olarak belirlenmiştir. Toplam trans yağ içeriği ise % 0.010 – 0.115 arasında bulunmuştur. Stearik asit değerleri bizim bulduğumuz değerlerden daha düşüktür. Santos ve arkadaşlarının (2015) Portekiz’de yapmış oldukları çalışmada, kraker örneklerinde toplam doymuş yağ asidi içeriği % 43.1 – 59.6 arasında, toplam mono doymamış yağ asidi içeriği % 28.7 – 41.0 arasında ve toplam poli doymamış yağ asidi içeriği ise % 9.8 – 15.5 arasında bulunmuştur. Toplam trans yağ asidi içeriği ise % 0.44 – 1.99 arasında saptanmıştır.

Çizelge 4.6. Krakerlerdeki yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asidi	1	2	3	4	5
C 8:0	0.12±0.001	-	0.23 ± 0.01	-	0.31 ± 0.01
C 10:0	0.26 ± 0.01	0.08±0.001	0.12±0.001	0.27 ± 0.01	0.16±0.001
C 12:0	1.17 ± 0.01	2.08 ± 0.01	1.98 ± 0.01	1.48 ± 0.01	2.19 ± 0.01
C 14:0	1.58 ± 0.01	1.25 ± 0.01	1.33 ± 0.01	1.42 ± 0.01	1.54 ± 0.01
C 15:0	0.10±0.001	0.05±0.001	-	0.02±0.001	-
C 16:0	28.90±0.06	32.16±0.07	40.08±0.07	34.50±0.07	30.88±0.07
C 17:0	0.29 ± 0.01	0.08±0.001	-	-	-
C 18:0	25.15±0.06	14.98±0.04	22.08±0.06	20.56±0.05	18.44±0.05
C 20:0	0.16±0.001	0.22 ± 0.01	-	-	-
C 22:0	0.22 ± 0.01	-	0.15±0.001	-	0.12±0.001
Σ DYA*	57.95±0.09	50.90±0.08	65.97±0.09	58.25±0.09	53.64±0.09
C 16:1	0.41 ± 0.01	0.16±0.001	0.32 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.14±0.001
C 18:1	33.98±0.07	36.14±0.07	28.42±0.06	38.52±0.07	34.56±0.07
Σ DMYA*	34.39±0.07	36.30±0.07	28.74±0.06	38.80±0.07	34.70±0.07
C 18:2	7.56 ± 0.02	12.80±0.04	5.29 ± 0.02	2.95 ± 0.01	11.66±0.04
C 18:3	0.10±0.001	-	-	-	-
ΣADMYA*	7.66 ± 0.02	12.80±0.04	5.29 ± 0.02	2.95 ± 0.01	11.66±0.04
C 18:1 t9	-	-	-	-	-

Çizelge 4.6. (Devam) Krakerlerdeki yağ asidi bileşimleri (%)

C 18:2 t9t12	-	-	-	-	-
Σ Trans	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

4.7. 3-MCPD Esterleri ve Glisidil Esterleri

Elde edilen veriler incelenerek, her bir gruptaki numunelerden (kek, gofret, çikolata, bisküvi, kraker) palm yağı içeriği en fazla olan, tek bir markaya ait ürün alınarak soğuk ekstraksiyon yöntemi ile yağı çıkartılmıştır. Elde edilen yağlardaki 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarları DGF C VI 17(10) standart yöntemi kullanılarak GC-MS ile belirlenmiş ve bulunan değerler Çizelge 4.7.1’de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi en yüksek 3-MCPD miktarları bisküvi ve kek örneklerinde, en düşük 3-MCPD değeri ise kraker örneklerinde tespit edilmiştir. Glisidil ester miktarları birbirine yakın bulunurken, bisküvi örneklerinde çok yüksek bulunmuş, çikolata örneklerinde ise tespit edilememiştir. 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri analizleri son derece zahmetli ve pahalı analizler oldukları için ülkemizde bu konuda yapılmış çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Sadece ayçiçek yağında, rafine yağlarda ve patates cipslerinde 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile de, kraker, kek, bisküvi, çikolata ve gofret örneklerinin 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarları belirlenerek, literatüre kazandırılmıştır. Ülkemize kıyasla yurtdışında bu konuda yapılmış çok daha fazla sayıda çalışma bulunmakla birlikte, kraker, kek, bisküvi, çikolata ve gofret cinsi ürünlerin 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri analizlerini içeren az sayıda çalışma bulunmaktadır. Chung ve arkadaşlarının (2008) Hong Kong’da yapmış oldukları çalışmada, mısır gevreği, bisküvi, et, balık, tavuk, yağ, erişte, süt ürünleri, çorba, atıştırmalık ürünler, pasta, alkolsüz içecekler, unlu mamuller, sos gibi 14 farklı yiyecek grubunun 3-MCPD seviyeleri incelenmiş ve en yüksek seviyeler bisküvi (ortalama 440 $\mu\text{g kg}^{-1}$), yağ (ortalama 390 $\mu\text{g kg}^{-1}$), atıştırmalık ürünler (ortalama 270 $\mu\text{g kg}^{-1}$) ve Çin pastasında (ortalama 270 $\mu\text{g kg}^{-1}$) tespit edilmiştir. Bisküviler için elde edilen değer, bizim çalışmamızda saptadığımız değere (ortalama 0.6 mg kg^{-1}) benzerdir. Mogol ve arkadaşları (2014), değişik süre (5, 10, 15 ve 20 dakika) ve sıcaklıklarda (180, 200 ve 220 °C) pişirilmiş bisküvilerde 3-MCPD oluşumunu ve tuz ve yağ tipinin 3-MCPD

oluşumu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bisküvilerde 3-MCPD seviyelerinin 0.018 – 0.074 mg kg⁻¹ arasında değiştiğini, sıcaklık arttıkça 3-MCPD oluşumunun da arttığını, 220 °C’de 11 dakika tutulduktan sonra bu değerlerin 4 katına çıktığını, tuz eklenen bisküvilerde eklenmeyenlere kıyasla 3-MCPD miktarlarının daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Yağ olarak kanola, mısır, yerfıstığı, fındık ve zeytinyağı kullanmışlar ancak 3-MCPD oluşumu üzerinde yağ çeşidinin önemli bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Buldukları değerler, bizim sonuçlarımızdan daha düşüktür. Becalski ve arkadaşları (2015), Kanada’da gerçekleştirdikleri çalışmada önce farklı tip yemeklik yağlardaki, daha sonra da bu yağlarla yapılan krakerlerdeki 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarlarını belirlemişlerdir. Krakerlerde 3-MCPD esterleri seviyelerini 29 – 470 ng g⁻¹ arasında, glisidil esterleri seviyelerini ise 17 – 339 ng g⁻¹ arasında tespit etmişlerdir. Bizim çalışmamızda, kraker örneklerinde ortalama 3-MCPD seviyesi 0.06 mg kg⁻¹, ortalama glisidil esteri seviyesi de 0.07 mg kg⁻¹ olarak bulunmuş olup, Becalski ve arkadaşlarının tespit ettikleri minimum değerlere yakındır. Samaras ve arkadaşları (2016) Belçika’da yapmış oldukları çalışmada, margarin, gofret, patates cipsi, mısır gevreği gibi örneklerin 3-MCPD esterleri içeriklerini incelemişlerdir. Gofret örneklerinin ortalama 3-MCPD seviyelerini 250 µg kg⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Bu değer, bizim bulduğumuz değere oldukça yakındır.

Çizelge 4.7. 3-MCPD Esteri ve Glisidil Esteri miktarları

Örnek	3-MCPD Esteri (mg kg⁻¹)	Glisidil Esteri (mg kg⁻¹)
Kek	0.50 ± 0.01	0.10 ± 0.001
Kraker	0.06 ± 0.001	0.07 ± 0.001
Çikolata	0.20 ± 0.001	---
Gofret	0.20 ± 0.001	0.10 ± 0.001
Bisküvi	0.60 ± 0.01	8.80 ± 0.05

EFSA (2013) tarafından belirtildiği üzere 3-MCPD’nin maksimum tolere edilebilir günlük alım limiti 2µg 3-MCPD/kg vücut ağırlığıdır. Buna göre, 70 kg ağırlığındaki bir bireyin günlük alabileceği maksimum miktar 0.14 mg’a karşılık gelmektedir. İncelenen numunelerin etiketinde yazan bilgilerden ve Çizelge 4.7.1’de elde edilen verilerden yararlanılarak Çizelge 4.7.2 oluşturulmuştur. Çizelgeden de görüleceği gibi, numunelerin birer paketindeki 3-MCPD esteri değerleri, limit değer

altında kalmakla birlikte, fazla tüketildiklerinde doz aşılacaktır. Bu da kek, kraker, bisküvi, çikolata, gofret gibi ürünleri fazlaca tüketmenin sağlık açısından risk yaratabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.8. Numunelerin bir paketindeki 3-MCPD değerleri

Numune	1 paketinin gramajı	1 paketteki 3-MCPD esteri miktarı (mg)
Kek	55	0.0275
Kraker	40	0.0024
Çikolata	70	0.0140
Gofret	35	0.0070
Bisküvi	110	0.0660

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Gıda güvenliği, gıda üreticisini ve tüketicisini doğrudan ilgilendiren ve özellikle son yıllarda üzerinde önemle durulan bir konudur. Çağımızın hastalığı haline gelen kanser sürekli artış göstermekte ve her yıl dünyada kansere 12 milyon kişi yakalanmaktadır. Bu nedenle, her gün tükettiğimiz gıdalardaki kanserojen maddelerin tespit edilmesi ve gerekli önlemlerin alınması büyük önem taşımaktadır. Palm yağının sağlık üzerine etkileri henüz netlik kazanmamış olmasına rağmen, ucuz olması nedeniyle kek, bisküvi, gofret, çikolata, şekerleme, atıştırmalık gıdalar, unlu mamuller gibi çok sayıdaki üründe kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklık uygulanan bütün bu ürünlerde kanserojen olduğu kabul edilen 3-MCPD oluşumu da söz konusudur.

İncelenen gıda örneklerinin tamamında, temel yağ asitleri palmitik asit ve stearik asit olarak tespit edilmiştir. Palmitik asit değerleri keklerde % 35.88 – 41.58 arasında, bisküvilerde % 27.82 – 43.29 arasında, çikolatalarda % 21.89 – 29.04 arasında, gofretlerde % 23.58 – 30.01 arasında ve krakerlerde % 28.90 – 40.08 arasında bulunmuştur. Bu da kek, bisküvi, kraker, çikolata, gofret gibi ürünlerde yüksek oranlarda palm yağı ve türevlerinin kullanıldığını göstermektedir. Palm yağı son yıllarda artan üretim ve tüketim miktarı ile dikkat çeken bir yağ haline gelmiştir. Palm yağının bileşiminin % 50'sini doymuş yağların oluşturuyor olması nedeniyle hala kardiyovasküler hastalıkların gelişimine olan etkisi tartışılmaktadır. Palm yağı tokoferoller ve karotenleri de yüksek miktarda içeren bir yağdır. Tokoferoller ve karotenler, karaciğerde kolesterol sentezini inhibe etme ve antioksidan aktivite gösterme gibi önemli etkilere sahiptir. Ancak rafinasyon işlemleri sonucunda bu yararlı bileşenlerin miktarlarının azalması ve aksine zararlı kimyasalların oluşması sağlık açısından büyük sıkıntılara yol açmaktadır. Özellikle son yıllarda, birçok gıda ürününde palm yağının kullanıldığı bilinmekle birlikte, bu gıdaların hangi miktarlarda palm yağı içerdikleri bilinmemektedir. Bu nedenle, gıdalarda kullanılan yağların içeriklerinin belirlenmesi son derece önem arz etmektedir.

Trans yağ asitleri de, doymuş yağ asitleri gibi LDL kolesterol miktarını arttırırken, HDL kolesterol miktarını azaltmakta ve kalp hastalıkları riskini arttırmaktadır. Bu nedenle, gıda maddelerinin içerdiği yağlardaki trans asit oranının % 1'den fazla olmaması gerektiği Türk Gıda Kodeksi tarafından belirtilmiştir. İncelenen

gıda örneklerinin sadece bir tanesinde (% 1.64) bu değerin üzerinde trans yağ asidine rastlanılmıştır.

EFSA (Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi) tarafından 2016 yılında yayımlanan raporda, bitkisel yağların rafinasyonu sırasında ve kızartma işlemi sırasında ortaya çıkan 3-MCPD ve glisidil esterlerin insan sağlığı açısından karsinojenik etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Yapılan çalışmalarla, 3-MCPD ve glisidil esterlerin ısıl işlem görmüş yağlar, bitkisel protein, soya sosu, kraker, ekmek, unlu mamuller, malt, çorbalar, kızartma yağları gibi birçok gıdada bulunduğu tespit edilmiş ve bu türlerin genotoksik ve karsinojenik olduğu kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, bu konuda yapılan çalışma sayısı hala oldukça azdır. Ülkemizde sadece ayçiçek yağında, rafine yağlarda ve patates cipslerinde 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile de, kraker, kek, bisküvi, çikolata ve gofret örneklerinin 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarları belirlenmiştir. İncelenen gıdalarda 3-MCPD esterlerinin miktarları 0.06 – 0.60 mg kg⁻¹ arasında, glisidil esterlerinin miktarları ise 0.07 – 8.80 mg kg⁻¹ arasında tespit edilmiştir. Numunelerin birer paketi için elde edilen değerler her ne kadar limit değerlerin altındaysa da, biraz fazlaca tüketildiklerinde limit değer kolayca aşılabilmektedir. Bu tür gıdalar özellikle çocuklar tarafından sıkça tüketildiği için risk oluşturmaktadır. Bu türlerin sağlık üzerine etkilerini daha net bir şekilde ortaya koyabilmek ve gerekli önlemlerin alınmasını sağlayabilmek için çok daha fazla sayıda örneklerin incelenmesi gerekmektedir. Ancak, analizlerin çok zahmetli ve pahalı olması büyük bir sorun teşkil etmektedir. Daha kolay ve düşük maliyetli tayin metotlarının geliştirilmesine büyük bir ihtiyaç bulunmaktadır. Bu çalışmanın, konunun hassasiyetine dikkat çekeceği ve yeni tayin metotlarının geliştirilmesini hızlandıracağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abraham K., Appel K.E., Berger-Preiss E., Apel E., Gerling S., Mielke H., Lampen A. 2013. "Relative oral bioavailability of 3-MCPD from 3-MCPD fatty acid esters in rats", **Archives of Toxicology**, 87(4), 649–59.
- Aftab A.K., Sherazi S.T.H, Rubina S., Razia S., Ambrat Y., Arfa, Y. 2013. "Consequence of fatty acids profile including trans fat in chocolate and pastry samples", **International Food Research Journal**, 20(2), 601-605.
- Aliyu - Paiko M., Hashim R., Shu - Chien A.C. 2012. "Crude palm oil is a sustainable alternative to the growing fish oil scarcity particularly for the aquaculture of warm freshwater fish species", **Aquaculture Asia**, 30-36.
- Altan N., Dinçel A.S., Koca C. 2006. "Diabetes mellitus ve oksidatif stres", **Turk J Biochem**, 31(2), 51–56.
- Andreu-Sevilla A.J, Hartmann A., Burló F., Poquet N., Carbonell-Barrachina A.A. 2009. "Health benefits of using red palm oil in deep-frying potatoes: Lowacrolein emissions and high intake of carotenoids", **Food Science and Technology International**, 15, 15.
- Anon. 2001. European Commission, Commission Regulation (EC) No. 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Oj No. L77,16.3.2001, 1–13 pp.
- Anon. 2011. Ester- bound 3- chloropropane-1,2 diol (3-MCPD ester) and glycidol (glycidyl ester), Summation method for the determination in fats and oils by GC-MS.
- Arisseto A.P., Marcolino P.F.C., Vicente E. 2015. " 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in commercial deep-fat fried foods", **Food Additives & Contaminants: Part A**, 32(9), 1431–1435.
- Ayeleso A.O. 2012. "Influence of two plant products (red palm oil and rooibos) on streptozotocin-induced hyperglycaemia and its implications on antioxidant status and other biochemical parameters in an animal model", Thesis submitted in fulfilment of the requirements for the doctor of technology, Cape Peninsula University of Technology, Belville.
- Becalski A., Feng S., Lau B.P.Y., Zhao T. 2015. "A pilot survey of 2- and 3-monochloropropanediol and glycidol fatty acid esters in foods on the Canadian market 2011–2013", **Journal of Food Composition and Analysis**, 37, 58–66.
- Bester R.D.J, Kupai K., Csont T., Szucs G., Csonka C., Esterhuysen A.J., Ferdinandy P., Van Rooyen J. 2010. "Desieeartchary red palm oil supplementation reduces myocardial infact size in an isolated perfused rat heart model", **Lipids in Health and Disease**, 9, 64.
- Budin S.B., Othman F., Raj Louis S., Abu Bakar M., Das S., Mohamed J. 2009. "The effects of palm oil tocotrienol-rich fraction supplementation on biochemical parameters, oxidative stress and the vascular wall of streptozotocin-induced diabetic rats", **Clinics**, 64(3), 235-244.
- Calta P., Velisek J., Dolezal M., Hasnup S., Crews C., Reblova Z., 2004. "Formation of 3-chloropropane-1,2-diol in systems simulating processed foods", **European Food Research and Technology**, 218, 501–506.
- Cho W.S., Han B.S., Nam K.T., Park K., Choi M., Kim S.H., Jeong J., Jang D.D. 2008. "Carcinogenicity study of 3-monochloropropane-1, 2-diol in Sprague–Dawley rats", **Food Chem Toxicol.**, 46(9), 3172-3177.

- Chuang W.H., Chiu C.P., Chen B.H. 2006. "Analysis and formation of acrylamide in French fries and chicken legs during frying", **Journal of Food Biochemistry**, 30, 497–507.
- Chung S.W.C., Kwong K.P., Yau J.C.W., Wong A.M.C., Xiao Y. 2008. "Chloropropanols levels in foodstuffs marketed in Hong Kong", **Journal of Food Composition and Analysis**, 21, 569-573.
- Chung H.Y., Chung S.W.C., Chan B.T.P., Ho Y.Y., Xiao Y. 2013. "Dietary exposure of Hong Kong adults to fatty acid esters of 3-monochloropropane-1,2-diol", **Food Additives & Contaminants: Part A**, 30(9), 1508-1512.
- Clifton P.M. 2011. "Palm oil and LDL cholesterol", **Am J Clin Nutr**, 94, 1392–1393.
- Çağlav G. 2008. "Marketlerde satılan keklerdeki trans yağ asitlerinin belirlenmesi", Selçuk Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.
- Çakmak Y.S. 2007. "Marketlerde satılan çikolatalardaki trans yağ asitlerinin belirlenmesi", Selçuk Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.
- Dağlıoğlu O., Taşan M., Tunçel B. 2002. "Determination of fatty acid composition and total trans fatty acids in cereal-based Turkish foods", **Turk J Chem**, 26, 705-710.
- Dias F.S.L., Passos M.E.A., Carmo M.G.T., Lopes M.L.M., Mesquita V.L.V. 2015. Fatty acid profile of biscuits and salty snacks consumed by Brazilian college students, **Food Chemistry**, 171, 351-355.
- Divinova V., Svejtkovska B., Dolezal M., Velisek J. 2004. "Determination of free and bound 3-chloropropane-1,2-diol by gas chromatography with mass spectrometric detection using deuterated 3-chloropropane-1,2-diol as internal standard", **Czech J. Food Sci.**, 22(5), 182-189.
- Edem D.O. 2002. "Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review", **Plant Foods for Human Nutrition**, 57, 319–341.
- EFSA 2004. "Collection and collation of data on levels of 3-monochloropropanediol (3-MCPD) and related substances in foodstuffs", European Food Security Agency, Directorate-General Health and Consumer Protection, 1-56.
- EFSA 2009. "3-MCPD Esters in Food Products", European Food Security Agency, Summary Report of a Workshop held in February 2009 in Brussels, Belgium 1-36.
- EFSA 2013. "Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment", **EFSA Journal**, 11(9), 3381.
- EFSA 2014. "Commission Recommendation of 10 September 2014 on the monitoring of the presence of 2 and 3-monochloropropane-1,2-diol (2 and 3-MCPD), 2- and 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in food", **Official Journal of the European Union**, L 271/93, 1-3.
- EFSA 2015. "Opinion of the scientific committee on food on 3 monochloropropan 1,2diol (3-MCPD)", European Food Security Agency, Scientific Committee on Food, 1-5. Engelbrecht A.M., Odendaal L., F Du Toit E., Kupai K., Csont T., Ferdinandy P., Van
- Rooyen J. 2009. "The effect of dietary red palm oil on the functional recovery of the ischaemic/reperfused isolated rat heart: the involvement of the PI3-Kinase signaling pathway", **Lipids in Health and Disease**, 8, 18.

- Fattore E. ve Fanelli R. 2013. "Palm oil and palmitic acid: a review on cardiovascular effects and carcinogenicity", **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, 64(5), 648–659.
- Flagella Z., Rotunno T., Tarantino E., Caterina A., De Caro A. 2002. "Changes in seed yield and oil fatty acid composition of high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrids in relation to the sowing date and the water regime", **European Journal of Agronomy**, 17, 221-230.
- Forsythe C.E., French M.A., Goh Y.K., Clandinin M.T. 2007. "Cholesterolaemic influence of palmitic acid in the sn-1,3 v. The sn-2 position with high or low dietary linoleic acid in healthy young men", **British Journal of Nutrition**, 98, 337-344.
- Frank N.E.G., Albert M.M.E., Laverdure D.E.E., Paul K. 2011. "Assessment of the quality of crude palm oil from smallholders in Cameroon", **Journal of Stored Products and Postharvest Research**, 2(3), 52-58.
- Franke K., Strijowski U., Fleck G., Pudiel F. 2009. "Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil", **Food Science and Technology**, 42, 1751–1754.
- Hamlet C.G., Sadd P.A. 2004. "Chloropropanols and their esters in baked cereal products", **Czech. J. Food Sci.** 22, 259–262.
- Harris H.C., McWilliam J.R., Mason W.K. 2006. "Influence of temperature on oil content and composition of sunflower seed", **Australian Journal of Agricultural Research**, 29(6), 1203-1212.
- Hrcirik K., Van Dujin, G. 2011. "An initial study on the formation of 3 – MCPD esters during refining", **European Journal Lipid Science and Technology**, 113, 374 – 379.
- JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). 2002. "3 – Monochloro-propane – 1.2 – diol, In: Food safety evaluation of certain food additives and contaminants", prepared by 57th meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Food Additives Series.
- Johansen J.S., Harris A.K., Rychly D.J., Ergül A. 2005. "Oxidative stress and the use of antioxidants in diabetes: Linking basic science to clinical practice", **Cardiovaskuler Diabetology**, 4, 5.
- Kadioğlu Y. 2009. "Türkiye’de tüketilen bisküvi ve kek tipi ürünlerde kullanılan yağların bileşim, reolojik ve mikroskopik özellikleri", Ankara Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.
- Khosla P. 2006. "Palm oil: a nutritional overview", **AgroFOOD**, 17, 3.
- Koczon P., Lipinska E., Piatkowska E.C., Mikula M., Bartyzel B.J. 2016. "The change of fatty acids composition of Polish biscuits during storage", **Food Chemistry**, 202, 341-348.
- Lam M.K., Tan K.T., Lee K.T. ve Mohamed A.R. 2009. "Malaysian palm oil: Surviving the food versus fuel dispute for a sustainable future", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 13, 1456–1464.
- Larsen J.C. 2009. "3-MCPD esters in food products", ILSI Europe Report Series, Belgium. Li C., Li L., Jia H., Wang Y., Shen M., Nie S., Xie M. 2016. "Formation and reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in peanut oil during physical refining", **Food Chemistry**, 199, 605-611.
- Memişoğulları R. 2005. "Diyabette serbest radikallerin rolü ve antioksidanların etkisi", **A.İ.B.Ü Düzce Tıp Fak Der**, 3, 30-39.

- Mogol B.A., Pye C., Anderson W., Crews C., Gökmen V. 2014. " Formation of monochloropropane-1,2-diol and its esters in biscuits during baking", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 62, 7297-7301.
- Muchtaridi L.J., Rahayu D., Rahmi H. 2012. "Influence of using coconut, palm, and corn oils as frying medium on concentration of acrylamide in fried tempe", **Food and Public Health**, 2(2), 16-20.
- Mukherjee S. ve Mitra A. 2009. "Health effects of palm oil", **J Hum Ecol**, 26(3), 197-203.
- Naveed A., Cowling W., Bayliss K., Nelson M., Kailis S. 2006. "Influence of genotype and environment on fatty acid composition in canola (*Brassica napus*)". www.grdc.com.au/growers/res_upd/west/w04/naveed.htm - 18k .
- Oguntibeju O.O., Esterhuyse A.J., Truter E.J. 2010. "Possible role of red palm oil supplementation in reducing oxidative stress in HIV/AIDS and TB patients", **Journal of Medicinal Plants Research**, 4(3), 188-196.
- Othman N.A., Manaf M.A., Harith S., Ishak W.R.W. 2018. "Influence of Avocado Puree as a Fat Replacer on Nutritional, Fatty Acid, and Organoleptic Properties of Low-Fat Muffins", **Journal of the American College of Nutrition**, 37(7), 583-588.
- Önal B., Özdikicierler O., Yemişcioğlu F. 2016. "Türkiye piyasasında satışa sunulan patates cipslerinde 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarları", **Akademik Gıda**, 14(3), 267-274.
- Önder M., Aktümsek A. 1995. "Farklı azot dozlarının Westar yazlık kolza çeşidinin yağ asitleri bileşimi üzerine etkileri", **S. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi**, 7(9), 102-108.
- Özdemir T. 2011. "Hatay bölgesinde aktarlarda satılan bazı baharatların kalite özelliklerinin incelenmesi", Mustafa Kemal Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.
- Pritchard F.M., Eagles H.A., Norton R.M., Salisbury P.A., Nicolas M. 2006. "Environmental effects on seed composition of Victorian canola", **Australian Journal of Experimental Agriculture**, 40(5), 679-685.
- Rahn A.K.K., Yaylayan V.A. 2011. "What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation?", **Eur J Sci Technol**, 113, 323-329.
- Razak R.A.A., Kuntom A., Husein R. 2012. "Analytical Methods for the determination of 3 – MCPD esters in Oils/Fats", *Palm Oil Development*, 57(12), 11 – 20.
- Röbbelen G., Downey R.K., Ashri A. 1989. "Oilcrops of the World", McGraw Hill, USA.
- Samancı B., Özkaynak E. 2003. "Effect of planting date on seed yield, oil content and fatty acid composition of safflower (*Carthamus tinctorius L.*) cultivars grown in the Mediterranean region of Turkey", **J. Agronomy & Crop Science**, 189, 359-360.
- Samaras V.G., Giri A., Zelinkova Z., Karasek L., Buttinger G., Wenzl T. 2016. "Analytical method for the trace determination of esterified 3- and 2-monochloropropanediol and glycidyl fatty acid esters in various food matrices", **Journal of Chromatography A**, 1466, 136-147.
- 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.
- Stroher G.L., Rodrigues A.C., Gohara A.K., Visentainer J.V., Matsushita M., Souza N.E. 2012. "Fatty acid quantification in different types of cookies with

- emphasis on trans fatty acids”, **Acta Scientiarum. Technology**, 34(1), 105-110.
- Stryer L. 1986. “Biochemistry”, 30 th press. W. H. Freeman Comp. Inc., New York.
- Sunahara G., Perrin I., Marchessini M. 1993. “Carcinogenicity study on 3-monochloropropane 1,2,-diol (3-MCPD) administered in drinking water to Fischer 344 rats”, Report No RE-SR93003 Nestec Ltd, Research and Development Switzerland.
- Sundram K., Khor H.T., Augustune S. H. 1989. “Effect of dietary palm oils on mammary carcinogenesis in female rats induced by 7,12-Dimethylbenz(a)anthracene”, **Cancer Research**, 49, 1447-1451.
- Suzuki R.M., Montanher P.F., Visentainer J.V., Souza N.E. 2011. “Proximate composition and quantification of fatty acids in five major Brazilian chocolate brands”, **Cienc. Tecnol. Aliment., Campinas**, 31(2), 541-546 .
- Tholstrup T., Hjerpsted J., Raff M. 2011. “Palm olein increases plasma cholesterol moderately compared with olive oil in healthy individual”, **Am J Clin Nutr**, 94, 1426-1432.
- TSE 4664 EN ISO 5508. Hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlar- yağ asitleri metilesterlerinin gaz kromatografisi ile analizi.
- Vicente E., Ariseto A.P., Furlani R.P.Z., Monteiro V., Gonçalves L.M., Pereira A.L.D., Toledo M.C.F. 2015. “Levels of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in selected processed foods from the Brazilian market”, **Food Research International**, 77, 310-314.
- Voon P.T., Wai Ng T.K., Lee V.K.M., Nesaretnam K. 2011. “Diets high in palmitic acid (16:0), lauric and myristic acids (12:0 + 14:0), or oleic acid (18:1) do not alter postprandial or fasting plasma homocysteine and inflammatory markers in healthy Malaysian adults”, **Am J Clin Nutr**, 94, 1451–1457.
- Wahid M.B., Abdullah S.N.A. ve Henson I.E. 2004. “Oil palm – achievements and potential”, Proceedings of the 4th International Crop Science Congress, Brisbane, Australia.
- Weiss E.A. 1983. “Oilseed Crops”, Tropical Agriculture Series., Pub. By Longman Inc., Leonard Hill Boks, New York.
- Zelinkova Z., Svejtkovska B., Velisek J., Dolezal M. 2006. “Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils”, **Food Addit. Contam.** 23, 1290–1298.
- Zhou H., Jin Q., Wang X., Xu X. 2014. “Direct measurement of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in oils and fats by HPLC method”, **Food Control**, 36, 111-118.
- Zulkarnain M., Lai O.M., Tan S.C., Abdul Latip R., Tan C. P., 2013, "Optimization of palm oil physical refining process for reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) ester formation", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 61 (13), 3341–3349.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Hatay da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Hatay da tamamladım. Lisans eğitimimi 2010-2015 yıllarında Adıyaman üniversitesinin kimya bölümünde tamamladım. 2015 yılı itibariyle özel bir petrol laboratuvarında kimyagerlik yapmaktayım.

