

T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TÜRKİYE'DE SATIŞA SUNULAN BAZI YAĞLARDA 3-MCPD VE GLİSİDİL  
ESTERLERİ İLE BAZI OKSİDASYON PARAMETRELERİNİN  
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Ali Osman GÜNDÜZ  
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Ayhan BAŞTÜRK

VAN-2020



T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TÜRKİYE’DE SATIŞA SUNULAN BAZI YAĞLARDA 3-MCPD VE GLİSİDİL  
ESTERLERİ İLE BAZI OKSİDASYON PARAMETRELERİNİN  
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Ali Osman GÜNDÜZ

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **FYL-2019-8058** nolu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2020





## KABUL VE ONAY SAYFASI

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Ayhan BAŞTÜRK danışmanlığında, Ali Osman GÜNDÜZ tarafından sunulan “Türkiye’de Satışa Sunulan Bazı Yağlarda 3-MCPD ve Glisidil Esterleri ile Bazı Oksidasyon Parametrelerinin Belirlenmesi” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 13/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. İsa CAVIDOĞLU

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Bayram YURT

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ayhan BAŞTÜRK

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24./01/2020 tarih ve 2020/6-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Suat ŞENSOY



## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Ali Osman GÜNDÜZ



## ÖZET

### TÜRKİYEDE SATIŞA SUNULAN BAZI YAĞLARDA 3-MCPD VE GLİSİDİL ESTERLERİ İLE BAZI OKSİDASYON PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

GÜNDÜZ, Ali Osman  
Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ayhan BAŞTÜRK  
Ocak 2020, 87 sayfa

Bu tezde, ülkemiz marketlerinde satışa sunulan ve yaygın olarak tüketilen 8 farklı yağdan oluşan, toplamda 46 numunede yağ asidi kompozisyonu, 3-MCPD ve glisidil esterlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca oksidasyon birincil ürünleri olarak peroksit sayısı (PS), konjuge dien (K232), konjuge trien (K270), ikincil oksidasyon ürünleri olarak para-anisidin (p-Ans), toplam oksidasyon değeri olarak totoks ve hidrolitik reaksiyonların göstergesi olarak serbest yağ asitliği (SYA) belirlenmiştir. Natürel sızma zeytinyağı ve 1 adet kapsül balık yağı dışındaki örneklerde 3-MCPD 0.02-2.12 mg/kg aralığında ve glisidil esterleri ise 0.06-6.46 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. Yağ asidi bileşimleri büyük oranda kodekste belirtilen limitler dahilinde bulunmuştur. PS'ları 1.53-32.08 meqO<sub>2</sub>/kg, p-Ans 0.00-60.90 aralığında, totoks değerleri ise 3.54-77.80 aralığında tespit edilmiştir. K232 değerleri 2.07-12.26 ve K270 değerleri ise 0.16-5.60 aralığında değişmiştir. PS en yüksek natürel sızma zeytinyağları (10.37-17.66 meqO<sub>2</sub>/kg), yerfıstığı yağları (9.18-32.08 meqO<sub>2</sub>/kg) ve balık yağlarında (8.45-27.39 meqO<sub>2</sub>/kg) tespit edilmiştir. Örneklerin SYA değerleri 0.11-1.29 (% oleik asit) aralığında belirlenmiştir. SYA değerleri büyük oranda kodekste belirlenen sınırlar içinde bulunmuştur. Oksidasyon parametreleri ve SYA değerleri örneklere ve markalara göre farklılık göstermiştir. Yağlarda, bozulmaları engellemek veya en az düzeye indirebilmek için işleme ve depolama koşulları gibi faktörlerin gözden geçirilerek, optimize edilmesi gerekmektedir. Ayrıca yağlara uygulanan yüksek sıcaklık gerektiren işlemler öncesinde monogliserit ve digliserit gibi öncü maddelerin miktarının azaltılarak 3-MCPD ve glisidil ester oluşumunun sınırlandırılması ile ilgili yeni çalışmaların yapılması gerekmektedir.

**Anahtar kelimeler:** 3-MCPD, Balık yağı, Bitkisel yağ, Glisidil, Margarin, Oksidasyon, Şortening.



## ABSTRACT

### DETERMINATION OF 3-MCPD, GLYCIDYL ESTERS AND SOME OXIDATION PARAMETERS IN EDIBLE OIL OF TURKEY MARKET

GÜNDÜZ, Ali Osman  
M. Sc. Thesis, Department of Food Engineering  
Supervisor: Asist. Prof. Dr. Ayhan BAŞTÜRK  
January 2020, 87 pages

This thesis intends to determine, fatty acid composition, 3-MCPD and glycidyl esters in a total of 46 samples consisting of 8 different edible oils, which are sold in our country's markets and widely consumed. In addition, peroxide number (PV), conjugated diene (K232) and conjugated triene (K270) as primary oxidation products, para-anisidine (p-AV) as secondary oxidation products, totox as total oxidation value, and free fatty acidity (FFA) as an indicator of hydrolytic reactions were determined. Excluding natural extra virgin olive oil and one capsule fish oil, In samples 3-MCPD was detected in the range of 0.02-2.12 mg / kg and glycidyl esters in the range of 0.06-6.46 mg / kg. Fatty acid compositions have been found to a large extent within the limits specified in the codec. PVs were determined in the range of 1.53-32.08 meq O<sub>2</sub> / kg, p-AV in the range of 0.00-60.90, and the totox values in the range of 3.54-77.80. K232 values ranged between 2.07-12.26 and K270 values between 0.16-5.60. The highest PVs were found in natural virgin olive oils (10.37-17.66 meqO<sub>2</sub> / kg), peanut oils (9.18-32.08 meqO<sub>2</sub> / kg) and fish oils (8.45-27.39 meqO<sub>2</sub> / kg). FFA values of the samples were determined in the range of 0.11-1.29 (% oleik asit). SYA values were found to a large extent within the limits determined in the codec. Oxidation parameters and FFA values differed according to samples and brands. In oils, factors such as processing and storage conditions should be reviewed and optimized in order to prevent or minimize deterioration. In addition, before the processes requiring high temperature applied to oils, new studies are needed to limit the formation of 3-MCPD and glycidyl ester by reducing the amount of precursors such as monoglyceride and diglyceride.

**Keywords:** 3-MCPD, Fish oil, Vegetable oil, Glycidyl, Margarine, Oxidation, Shortening.





## ÖN SÖZ

Yağlar insan beslenmesinde hayati öneme sahip gıda bileşenleridir. Yağlar insan vücudundaki hücre, doku ve organların yapılarında yer aldıklarından, yaşamın sürdürülebilmesi ve vücudun değişik işlevlerini sağlıklı bir şekilde yerine getirebilmesi için, mutlaka alınması gereken besin öğeleridir. Bitkisel yağlar bitki tohumlarından veya meyve pulplarından termal mekanik veya kimyasal metotlarla elde edilir. Elde edilen ham yağlara, tüketiciler tarafından kabul edilebilir organoleptik özelliklerin kazandırılması ve istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması için genellikle yüksek sıcaklıklarda rafinasyon işlemi uygulanır. Bu işlemler sırasında 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) gibi istenmeyen bileşikler oluşabilmektedir. 3-MCPD esterlerine benzer şekilde glisidil esterleri epoksi halka yapısına sahip olmalarından dolayı sağlık için yüksek oranda risklidirler. Glisidil yapısının genotoksik ve karsinojen olduğu bilinmektedir. Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından 3-MCPD karsinojen bir bileşik olarak sınıflandırılmaktadır. 3-MCPD'yi "insanlar için potansiyel karsinojen" olarak 2B grubunda sınıflandırmıştır. Glisidilin ise "insanlar için büyük bir olasılıkla karsinojen" olduğu ifade edilerek 2A grubunda sınıflandırılmıştır. Yapılan araştırmaların 3-MCPD ve glisidil esterlerinin sağlık üzerine potansiyel olarak riskli olabileceklerinin anlaşılmasından sonra bu bileşiklerin kantitatif olarak belirlenmesine yönelik yeni metotların geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır. Bu bileşiklerin sağlık üzerine etkileri endişe yarattığından bu kontaminantların oluşumlarının azaltılması önerilmektedir. Bu çalışma ile ülkemiz marketlerinde satışa sunulan ve yaygın olarak tüketilen yemeklik yağlar, margarinler, fırıncılık yağları ve gıda takviyesi olarak kullanılan kapsüllenmiş balık yağlarında 3-MCPD içerikleri ayrıca oksidatif ve hidrolitik bozunma parametreleri de belirlenerek, söz konusu ürünlerde bu kontaminantın oluşumu ve bozunma ürünleri ile ilgili veri tabanı sağlanmıştır.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ayhan BAŞTÜRK'e, teşekkürü

bir borç bilir ve şükranlarımı sunarım. Laboratuvar çalışmalarında değerli bilgilerini ve zamanını benden esirgemeyerek yol gösteren Prof. Dr. Yusuf TUNÇTÜRK, Arş. Gör. Mehmet Murat CEYLAN ve Araş. Gör. Neşe BADAK hocalarıma da teşekkür ve minnetimi özellikle belirtmek isterim. Çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen başta eşim olmak üzere tüm aileme ve çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen Zabıta Müdürüm Tarık FATİH'e ve mesai arkadaşım Gökhan ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



2020

Ali Osman GÜNDÜZ

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	15
3.1. Materyal .....	15
3.2. Yöntem .....	15
3.2.1. Örneklerin hazırlanması .....	15
3.2.2. 3-MCPD ve glisidil esteri analizi .....	16
3.2.2.1. Esterleştirme ve nötralizasyon .....	18
3.2.2.2. Türevlendirme .....	18
3.2.3. Örneklerin yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi .....	19
3.2.4. Bazı oksidasyon parametrelerinin belirlenmesi .....	19
3.2.4.1. Konjuge dien ve konjuge trien analizi .....	19
3.2.4.2. Toplam oksidasyon değeri (TOTOKS) .....	20
3.2.4.3. Peroksit sayısının belirlenmesi .....	20
3.2.4.4. p – Anisidin analizi .....	21
3.2.4.5. Serbest asitlik analizi .....	21
3.2.5. İstatistiksel analiz .....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	23
4.1. 3-MCPD (3-Mono kloropropan 1,2 diol) ve Glisidil Esteri Analizi .....	23
4.1.1. Ayciçek yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları .....	23
4.1.2. Balık yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları .....	25
4.1.3. Fındık yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları .....	26
4.1.4. Margarinerde 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları .....	27
4.1.5. Mısır yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları .....	28

4.1.6. Natürel sızma zeytinyağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları .....	30
4.1.7. Riviera zeytinyağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları.....	30
4.1.8. Yerfıstığı yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları .....	31
4.2. Örneklerin Yağ Asidi Kompozisyonunun Belirlenmesi.....	33
4.2.1. Ayçiçeği yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları.....	33
4.2.2. Fındık yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları.....	37
4.2.3. Riviera zeytinyağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları .....	39
4.2.4. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) .....	42
4.2.5. Yerfıstığı yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları .....	45
4.2.6. Mısır yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları.....	47
4.2.7. Margarin ve şortening örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları .....	50
4.2.8. Balık yağı (kapsül) örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%).....	55
4.3. Oksidasyon Parametreleri.....	56
4.3.1. Ayçiçeği yağı örneklerinde oksidasyon parametreleri .....	56
4.3.2. Balık yağı örneklerinde oksidasyon parametreleri .....	59
4.3.3. Fındık yağı örneklerinde oksidasyon parametreleri .....	60
4.3.4. Margarin örneklerinde oksidasyon parametreleri .....	62
4.3.5. Mısır yağı örneklerinde oksidasyon parametreleri .....	64
4.3.6. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde oksidasyon parametreleri.....	66
4.3.7. Riviera zeytinyağı örneklerinde oksidasyon parametreleri .....	68
4.3.8. Yerfıstığı yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri.....	70
5. SONUÇ.....	73
KAYNAKLAR.....	79
ÖZ GEÇMİŞ.....	87

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan yağlar.....	15
Çizelge 3.2. GC/MS cihazının çalışma koşulları .....	16
Çizelge 3.3. GC/MS cihazının çalışma koşulları .....	19
Çizelge 4.1. Örnek gruplarında belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları .....	23
Çizelge 4.2. Ayçiçeği yağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları.....	24
Çizelge 4.3. Balık yağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları.....	25
Çizelge 4.4. Fındık yağı örneklerinde belirlenen 3-Mcpd ve glisidil esteri miktarları.....	26
Çizelge 4.5. Margarin ve şorteninglerde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları.....	27
Çizelge 4.6. Mısır yağı öneklerinde belirlenen 3-Mcpd ve glisidil esteri miktarları .....	28
Çizelge 4.7. Riviera zeytinyağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları.....	30
Çizelge 4.8. Yerfıstığı yağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları.....	31
Çizelge 4.9. Ayçiçeği yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) .....	35
Çizelge 4.10. Fındık yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) .....	37
Çizelge 4.11. Riviera zeytinyağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%).....	40
Çizelge 4.12. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%).....	43
Çizelge 4.13. Yerfıstığı yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) .....	45
Çizelge 4.14. Mısır yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%).....	48
Çizelge 4.15. Margarin ve şortening örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%).....	53

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.16. Balık yağı (kapsül) örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%).....	55
Çizelge 4.17. Ayçiçek yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri.....	57
Çizelge 4.18. Balık yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri .....	59
Çizelge 4.19. Fındık yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri.....	61
Çizelge 4.20. Margarin örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri .....	62
Çizelge 4.21. Mısır yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri .....	65
Çizelge 4.22. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri .....	67
Çizelge 4.23. Riviera zeytinyağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri.....	69
Çizelge 4.24. Yerfıstığı yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri.....	70
Çizelge 4.25. Örnek gruplarında belirlenen parametreler.....	75

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1.	3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşum mekanizması .....4
Şekil 1.2.	Kloropropanollerin sınıflandırılması ve kimyasal yapıları .....5
Şekil 4.1.	Ayçiçeği yağlarında 3-MCPD ve glisidil esterleri.....24
Şekil 4.2.	Balık yağlarında 3-MCPD ve glisidil esterleri.....25
Şekil 4.3.	Fındık yağı örneklerinde 3-MCPD ve glisidil esterleri.....26
Şekil 4.4.	Margarin ve şorteninglerde 3-MCPD ve glisidil esterleri.....28
Şekil 4.5.	Mısır yağı örneklerinde 3-MCPD ve glisidil esterleri. ....29
Şekil 4.6.	Riviera zeytinyağı örneklerinde 3-MCPD ve glisidil esterleri. ....31
Şekil 4.7.	Yerfıstığı yağı örneklerinde 3-MCPD ve glisidil esterleri.....32
Şekil 4.8.	Ayçiçek yağı örneklerinde palmitik, stearik, oleik ve linoleik asit içerikleri (%). ....36
Şekil 4.9.	Ayçiçek yağı örneklerinde miristik, palmitoleik, margarik, araşidik ve gadoleik asit içerikleri (%). ....36
Şekil 4.10.	Fındık yağı örneklerinde palmitik, stearik, oleik ve linoleik asit içerikleri (%). ....38
Şekil 4.11.	Fındık yağı örneklerinde miristik, palmitoleik, margarik, linolenik, araşidik ve gadoleik asit içerikleri (%). ....38
Şekil 4.12.	Riviera zeytinyağı örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri. ....41
Şekil 4.13.	Riviera zeytinyağı örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri. ....41
Şekil 4.14.	Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri. ....44
Şekil 4.15.	Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri.....44
Şekil 4.16.	Yerfıstığı yağı örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri. ....46
Şekil 4.17.	Yer fıstığı yağı örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri.....46
Şekil 4.18.	Mısır yağı örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri.....49

<b>Şekil</b>		<b>Sayfa</b>
Şekil 4.19.	Mısır yağı örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri. ....	49
Şekil 4.20.	Margarin ve şortening örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri.....	54
Şekil 4.21.	Margarin ve şortening örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri.....	54
Şekil 4.22.	Ayçiçek yağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.....	58
Şekil 4.23.	Balık yağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.....	60
Şekil 4.24.	Fındık yağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.....	61
Şekil 4.25.	Margarin ve şortening örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.....	63
Şekil 4.26.	Mısır örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.....	65
Şekil 4.27.	Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri. ....	67
Şekil 4.28.	Riviera zeytinyağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.....	69
Şekil 4.29.	Yerfıstığı yağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.....	71



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

<b>PS</b>	Peroksit Sayısı
<b>K232</b>	Konjuge Dien
<b>K270</b>	Konjuge Trien
<b>p-Ans</b>	Paraanisidin
<b>SYA</b>	Serbest Yağ Asitlik
<b>g</b>	Gram
<b>mg</b>	Miligram
<b>dak</b>	Dakika
<b>nm</b>	Nanometre
<b>HCl</b>	Hidroklorik
<b>HVP</b>	Hidrolize Sebze Proteini
<b>PBA</b>	Fenil Boronik Asit
<b>Totoks</b>	Toplam Oksidasyon Değeri

### Kısaltmalar

### Açıklama

<b>3-MCPD</b>	3-monokloropropan- 1,2 diol
<b>3-MCPD-d5</b>	3-Kloro-1,2-diol-propan-1,1,2,3,3-d5-diol
<b>2-MCPD</b>	2- monokloropropan- 1,3 diol
<b>3-MBPD</b>	3-bromo-1,2-propandiol
<b>1,3-DCP</b>	1,3-dikloropropan-2-ol
<b>2,3-DCP</b>	2,3- dikloropropan-1-ol
<b>IARC</b>	Uluslararası Kanseri Araştırmaları
<b>GC/MS</b>	Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi

## Kısaltmalar

## Açıklama

**IARC**

Uluslararası Kanser Araştırmaları

**A**

Ayçiçek Yağı

**M**

Mısır Yağı

**B**

Balık Yağı (kapsül)

**N**

Natürel Sızma Zeytinyağı

**F**

Fındık Yağı

**R**

Riviera Zeytinyağı

**G**

Margarin –Şortening

**Y**

Yerfıstığı Yağı

## 1. GİRİŞ

Yağlar insan beslenmesinde hayati öneme sahip gıda bileşenleridir. Uygun olmayan koşullarda depolandıklarında oksidatif ve hidrolitik reaksiyonlar sonucu bozulurlar. Depolama sırasında tüm sıvı ve katı yağlar oksidasyona uğrar. Oksidasyon oranı öncelikle yağ asidi profili, nem ve diğer safsızlıklar ve işleme kalitesi gibi küçük bileşenlerin yanı sıra depolama sıcaklığı, hava (oksijen) konsantrasyonu ve ışık gibi dış faktörlere bağlıdır. Yağ oksidasyonu gıdalarda sadece tat, koku ve renk değişimlerine sebep olmamakta, aynı zamanda bozunma ürünlerinden dolayı beslenme kalitesini ve güvenliğini de azaltarak insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olabilir (Das, 1991). Yağın doğal yağ asidi bileşimindeki değişiklikler ve yağ asitlerinin pozisyonları, oksidasyon sürecine olan duyarlılık ve direnç, yağın kalitesini ve besin değerini etkilemektedir. Daha yüksek doymamış yağ asitleri içeriğine sahip yenilebilir yağlar, özellikle çoklu doymamış yağ asitleri, oksidasyona karşı daha duyarlıdır (Kapich ve ark., 2010). Yemeklik yağların oksidasyonu, triasilgliserol molekülündeki yağ asitlerinin çift bağları ile başlar. Lipid oksidasyonunun ilk ürünleri, tatsız ve kokusuz olan ve bu nedenle yağın duyu kalitesini önemli ölçüde bozmayan hidroperoksitlerdir (Reindl ve Stan, 1982). Hidroperoksitler genellikle kararsız bileşenler olduklarından dolayı ketonlar, aldehitler, alkoller, laktonlar, hidrokarbonlar ve esterler gibi oksidasyonun ikincil ürünlerine dönüşürler. Bu bileşenlerin bazıları çok düşük düzeyde bile ürünün tat ve kokusunu belirgin bir şekilde bozar.

Yağların bozulması genellikle hidrolitik reaksiyonları temsil eden serbest asitlik (SYA); oksidasyon reaksiyonları ise, birincil oksidasyon ürünleri olarak da peroksit sayısı (PS), konjuge dien (K232) ve konjuge trien (K270); ikincil oksidasyon ürünleri olarak p-Anisidin değeri (p-Ans) ve TBARS analizleri ile değerlendirilir (Shahidi, 1998; Abdalla ve Roozen, 1999; Brunton ve ark., 2000;).

Bitkisel yağlar bitki tohumlarından veya meyve pulplarından termal mekanik veya kimyasal yöntemlerle elde edilir. Elde edilen ham yağlara, tüketiciler tarafından kabul edilebilir organoleptik özelliklerin kazandırılması ve istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması için genellikle yüksek sıcaklıklarda rafinasyon işlemi uygulanır. Bu işlemler sırasında 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) gibi istenmeyen bileşenler

oluşabilmektedir. 3-MCPD, glisidil'in hidroklorik asit ile asit hidrolizi, sodyum klorür varlığında glisidil'in termal ayrışması ve 3-MCPD esterlerinin termal ayrışması olmak üzere 3 şekilde oluşmaktadır (Jedrkiewicz ve ark., 2016).

Birinci yol olan asit hidrolizi; ticari olarak, NaOH ile nötralizasyonun ardından 4-24 saat aralığında 100-130°C'de 4-6M HCl kullanılarak gerçekleştirilir. 3-MCPD, yemeklik yağlarla asidin reaksiyonu sırasında şekillenir. Hammaddedeki HCl, triaçilgliseroller, fosfolipitler ve gliserol, kloropropanollerin öncül maddeleridir. HVP üretimi sırasında, HCl ve gliserolden klorhidrinlerin oluşumu ilk olarak Velisek ve ark. (1979) ile Davidek ve ark. (1980) tarafından ileri sürülmüş ve doğrulanmıştır. Fakat daha sonraları Hamlet ve ark. (2004), asidik şartlar altında triaçilgliserollerden kloropropanollerin ısı ile uyarılmasını açıklayan bir mekanizma önermişlerdir. Bu mekanizmadaki önemli basamak, komsu eter gruplarınca aktif konuma getirilen klor iyonlarıyla açıl gruplarının nükleofilik yer değiştirmesini içermektedir. Sonuçta oluşan ara ürün, hidrolitik şartlar altında kloropropanolleri veren kloropropandiol diesterdir (Baer ve ark., 2010).

İkinci yol olan ısı işlem ise; 3-MCPD, HVP proteinlerinin yokluğunda da oluşabilmektedir. Izgara ve fırınlama gibi pişirme prosesleri ve normal üretim sırasında sodyum klorür (doğal olarak bulunan veya eklenmiş) ve lipitlerden oluştuğu ortaya çıkarılmıştır. Trigliseritlerin yüksek sıcaklıktaki hidroliziyle açığa çıkan serbest gliserol de mevcut klor ile tepkime verebilmektedir (Baer ve ark., 2010). Öncü madde olan gliserol ile 3-MCPD üretimi, %30'a kadar nem içeriğiyle artar ancak daha yüksek nem düzeyinde azalır. Bundan başka, yapılan çalışmalarda su içermeyen örneklerde de gliserolün 3-MCPD üretmesi mümkün olabilmektedir (Hamlet ve ark., 2004). Bu nedenle gliserol düşük nem içerikli gıdalarda, yüksek nem içerikli gıdalarda ise lesitin öncül madde olarak görünmektedir. Yapılan çalışmalar 3-MCPD üretiminin 160°C'ye kadar artan sıcaklıklarla birlikte arttığını göstermiştir. Sıcaklık ve nemin yanı sıra 3-MCPD üretimi pH'dan da önemli düzeyde etkilenir ve pH 6 üzerinde stabil değildir (Baer ve ark., 2010). Son olarak esterler ise; kontaminant, lipaz tarafından katalize edilmiş hidrolizle 3-MCPD esterlerinden canlı içerisinde ortaya çıkabilmektedir. Yapılan çalışmalar, ekmek pişirme işlemi sırasında fırın ölçekli lipazla muamele edildiği zaman önemli ölçüde 3-MCPD oluştuğunu göstermiştir (FAO/WHO, 2007). Aynı zamanda hidrolitik enzimler kloropropanol oluşumunda doğrudan yer almaktadır.

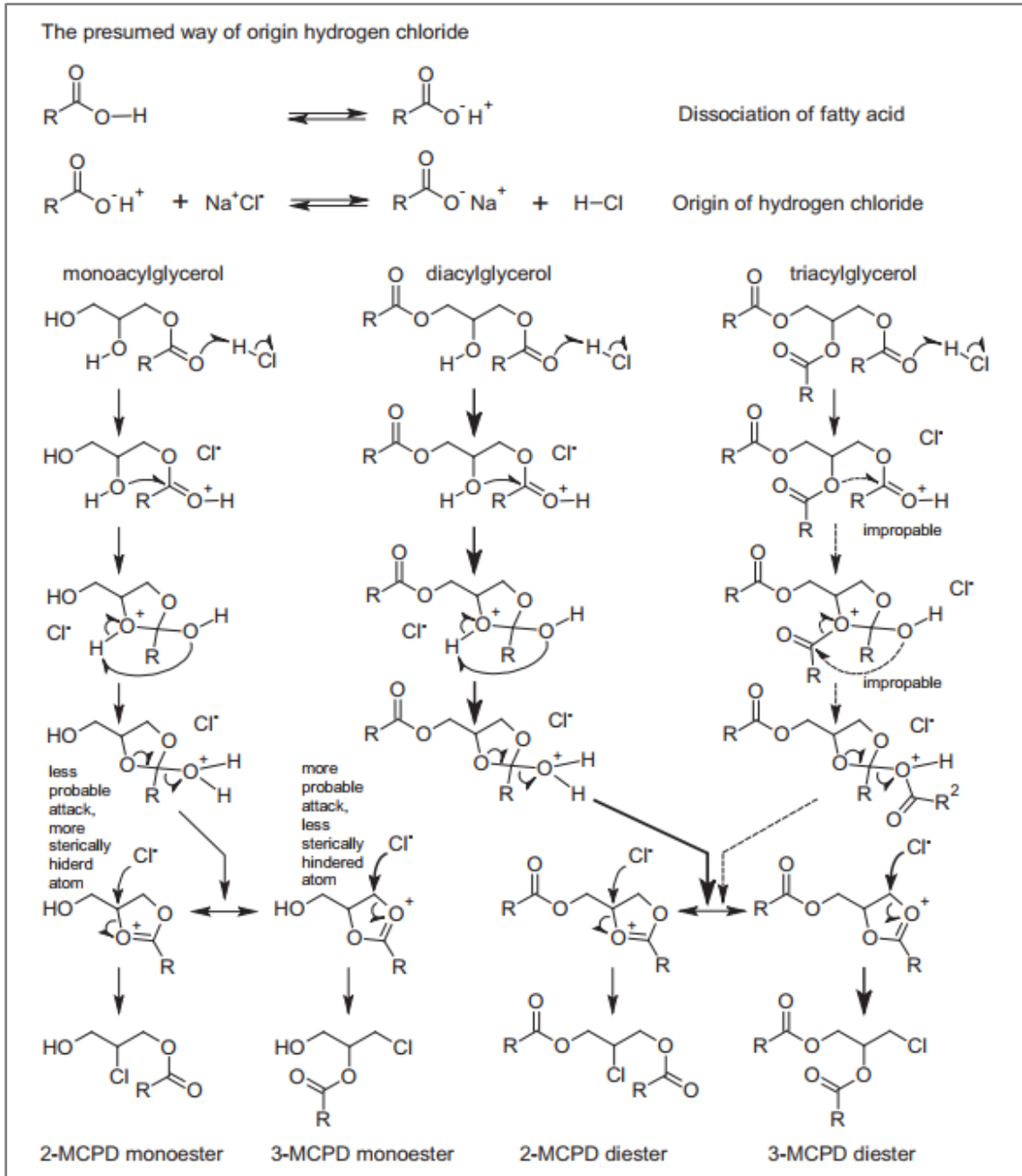
Lipazı kapsayan model çalışmalarında; 3-MCPD oluşumunun yemeklik sıvı ve katı yağlar, su ve sodyum klorür karışımlarındaki lipaz aktivitesiyle orantılı olduğu gösterilmiştir. Tuz ve katı yağ içeren kurutulmuş hoş kokulu gıdalardaki bazı ingredientlerin lipaz aktivitesi, depolama ve işleme süresinden sonra istenmeyen kontaminantların oluşumunu yansıtması açısından kontrol edilmelidir (Baer ve ark., 2010). 3-MCPD esterlerinin oluşum mekanizması Şekil 1.1’de gösterilmiştir. İlk olarak, bir yağ asidi ile sodyum klorür arasındaki denge kurulur ve hidrojen klorür oluşur. Daha sonra gliserol okso grubundan oksijen atomu protonlanır. Daha sonra 1,3-dioksolan döngüsü hidroksil grubunun katılımıyla oluşur. Su ayrıldıktan sonra (monoasilgliserol ve diasilgliserol durumunda), bir siklik oksonyum iyonu oluşur. Klorür anyonu ile nükleofilik ikame edildikten sonra döngü oksonyum (halka açıkken daha az sterik olarak engellenmiş karbon atomu) ya monoester ya da 3-MCPD diester verir (Smidrakal ve ark., 2016). Aynı şekilde, daha az ölçüde de olsa, daha sterik olarak engellenmiş karbon atomundaki nükleofilik süstitüsyon, monoester veya 2-MCPD diester verir (Şekil 1.1).

Ayrıca 3-MCPD esterleri, organik veya inorganik klorlanmış bileşenlerin varlığında 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda açilgliserollerden ve genellikle yağ rafinasyon işleminin deodorizasyon aşaması sırasında oluşma eğilimindedir (Destailats ve ark., 2012).

3-MCPD, 3-karbon iskeletinden oluşan yapılarında bir veya iki atomun klor atomu ile yer değiştirmesi sonucu oluşan, temel olarak 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD), 2-monokloropropan-1,3-diol (2-MCPD), 3-monokloropropan-1-ol, 1,3-dikloropropan-2-ol (1,3-DCP) ve 2,3-dikloropropan-1-ol (2,3-DCP) isimli 5 farklı türeve sahip olan kloropropanoller (Şekil 1.1) sınıfına dahil olan kimyasal bir bileşendir (Lee ve Khor, 2015; Stadler, 2015). 3-MCPD, non-genotoksik olarak bilinen karsinojen bir bileşen olup yapısında 2 adet fonksiyonel alkol grubu ve klor bulundurur.

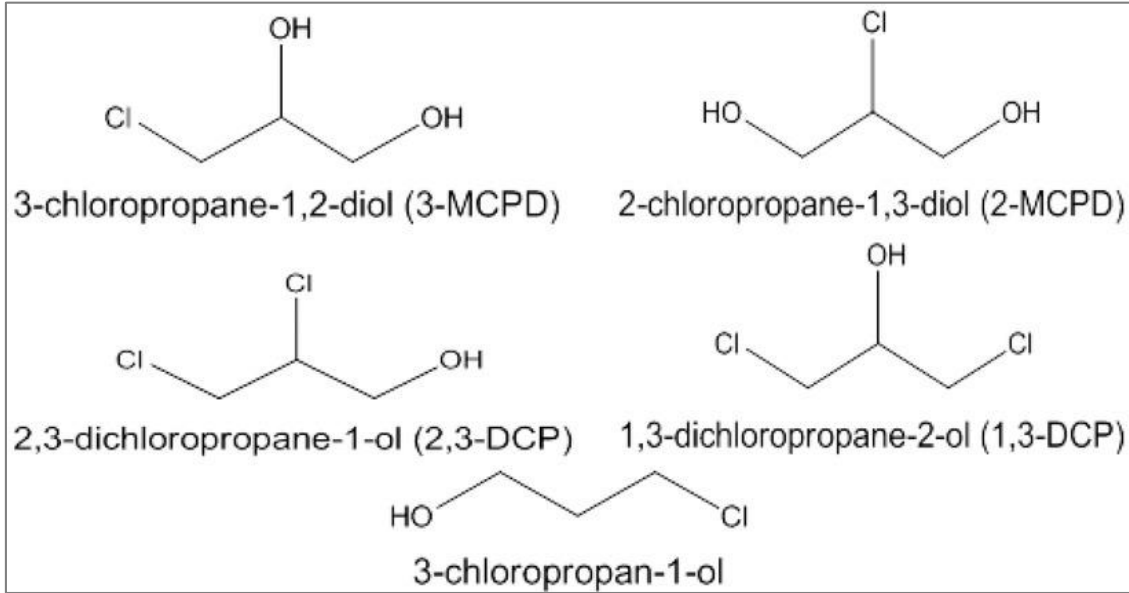
3-MCPD, ilk kez Velisek ve ark. (1979) tarafından gıdalarda lezzet artırıcı olarak kullanılan bir gıda katkı maddesi olan asit ile hidroliz edilmiş bitkisel proteinlerde (HVP) tespit edilmiştir (Rahn ve Yaylayan, 2011). Daha sonraki yıllarda ise ısıtılmış işlem görmüş ekmek kabuğu, tost ve bisküvi gibi tahıl bazlı ürünler (Breitling-Utzmann ve ark., 2003; Hamlet ve Sadd, 2004), kahve (Doležal ve ark., 2005), malt kaynaklı ürünler (Hamlet ve Sadd, 2004), kızartılmış peynirler (Crews ve ark., 2001),

tütsülenmiş bazı gıdalar (Kuntzer ve Weisshaar, 2006), margarin (Becalski ve ark., 2015), tuzlu krakerler (Sadowska-Rociek ve Cieşlik, 2016), pişirilmiş mozarella peyniri, pişirilmiş parmesan peyniri, bulyon, kızartılmış dana etli sandviç (Zelinkova ve ark., 2006), salam, jambon, krlenmiş balık, çorba ve soslar, çay, şekerlemeler ve maltlı içeceklerde (MacMahon ve ark., 2013) 3-MCPD'ye rastlanılmıştır.



şekil 1.1. 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşum mekanizması (Smidrkal ve ark., 2016).

Yapılan birçok araştırmadan elde edilen sonuçlara göre yüksek sıcaklık uygulamasına bağlı olarak en yüksek 3-MCPD miktarı rafine bitkisel yağlarda (palm ve zeytin) tespit edilirken, natürel sızma yağlarda tespit edilebilir düzeylerin altında bulunmuştur (Zelinkova ve ark., 2006).



Şekil 1.2. Kloropropanollerin sınıflandırılması ve kimyasal yapıları (Lee ve Khor, 2015).

3-MCPD'nin sıvı ve renksiz bir bileşen olmasına rağmen renginin açık sarıya dönme eğilimi göstermektedir. Ayrıca 3-MCPD su, alkol, dietil eter ve asetonda çözünebilmektedir (IARC, 2013; Lee ve Khor, 2015). Endüstriyel olarak 3-MCPD, dinamitin donma noktasını düşürme amaçlı, boya ara maddesi, kemirgenlere karşı kemosterilant ve selüloz asetatın çözücüsü olarak kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde ise 3-MCPD asit ile hidroliz edilmiş bitkisel proteinlerin yan ürünü olarak açığa çıkmaktadır. Bitkisel proteinlerin asitle hidrolizi, fermantasyon işlemi olmadan kısa sürede yapay soya sosu üretmek için uygulanmaktadır (Lee ve Khor, 2015). 3-MCPD ve diğer kloropropanol esterlerinin miktarının gıdalarda serbest kloropropanol miktarından genel olarak 5-396 kat daha fazla olmasının anlaşılmasından sonra, bu esterlerin tespitine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır (Zelinkova ve ark., 2006; Karsulinova ve ark., 2007; Zelinková ve ark., 2008; Zelinková ve ark., 2009; Rahn ve Yaylayan, 2011). Farklı araştırmalarda 3-MCPD'nin gıdalarda sadece serbest formda

değil, yağ asitlerinin mono- ve di- esterleri şeklinde bağlı formda da bulunabildiği tespit edilmiştir (Seefelder ve ark., 2008; IARC, 2013; Karl ve ark., 2016).

Kloropropanol esterleri ısı, asit veya mikrobiyal ve intestinallipazlar yardımıyla hidroliz edilerek (Myher ve ark., 1986; Hamlet ve ark., 2004; Seefelder ve ark., 2008) serbest formdaki kloropropanollere dönüştürülebilmektedir (Rahn ve Yaylayan, 2011). Ancak çeşitli kloropropanol esterlerinin tamamıyla serbest forma dönüştürülmesi bazı gıdalarda ek 3-MCPD kaynağı oluşturabilmektedir. Bu durum ise Avrupa Komisyonu tarafından belirlenen ve hidroliz edilmiş bitkisel proteinler ve soya sosu için 20 µg/kg olan üst limiti aşma potansiyeli taşımaktadır (Svejkovska ve ark., 2004; Rahn ve Yaylayan, 2011;). Kloropropanol esterlerinin, proses sırasında üretilen kontaminantlar olmakla birlikte, diyetle tüketilen kaynaklara bağlı olarak memeli hayvanların sütünde de ortaya çıkabildikleri bilinmektedir (Myher ve ark., 1986; Zelinková ve ark., 2008; Rahn ve Yaylayan, 2011).

3-MCPD esterlerine benzer şekilde glisidil esterleri epoksi halka yapısına sahip olmalarından dolayı sağlık için yüksek oranda risklidirler. Glisidil yapısının genotoksik ve karsinojen olduğu bilinmektedir. 2000 yılında ise glisidil, Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (International Agency for Research on Cancer) tarafından karsinojenik bir bileşen olarak sınıflandırılmıştır (Pudel ve ark., 2011). Yapılan araştırmaların 3-MCPD ve glisidil esterlerinin sağlık üzerine potansiyel olarak riskli olabileceklerinin anlaşılmasından sonra (Bakhiya ve ark., 2011), bu bileşenlerin kantitatif olarak belirlenmesine yönelik yeni yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır (Kuhlmann, 2011; Crews ve ark., 2013; Ermacora ve Hrcirik, 2013; Miyazaki ve Koyama, 2016).

Günümüzde çeşitli gıdalarda 3-MCPD esterleri, 2-MCPD esterleri ve glisidil esterlerini analiz etmeye yönelik yöntemler direkt ve indirekt analiz yöntemleri olarak 2 temel başlık altında toplanmıştır (Crews ve ark., 2013; Koyama ve ark., 2016). Direkt analiz yöntemleri temel olarak, ester profili hakkında detaylı bilgi sağlamaları yönünden avantajlı olarak görülmektedir. Ancak her bir esterlin kantitatif olarak belirlenmesi çok fazla referans standart gerektirdiğinden bu yöntemlerin kullanımını sınırlandırmaktadır (Karl ve ark., 2016). 3-MCPD esterleri, 2-MCPD esterleri ve glisidil esterlerini direkt olarak analiz etmeye dayalı yöntemlerde temel olarak örnek maddesi katı-faz ekstraksiyonu ile saflaştırılır ve daha sonra esterler ayrı ayrı sıvı kromatografi-kütle



spektrometresi (ör: LC-MS, LC-MS/MS, LC-TOFMS) ile kantitatif olarak analiz edilir (Jeğrkiewicz ve ark., 2016; Koyama ve ark., 2016). Direkt analiz yöntemlerinde her bir yağ asidi esteri, mono- ve di- esterler de dahil olmak üzere tek tek analiz edilmektedir. 3-MCPD, farklı yağ asitleriyle mono- ve di- esterler oluşturabildiği için direkt yöntemlerde çok fazla standart madde kullanılması ve örnek saflaştırmada farklı prosedürler uygulanması gerekliliği bu yöntemlerin uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Direkt yöntemler genel olarak, her bir bileşenin ayrı ayrı toksikolojik olarak değerlendirilmesi ve her bir bileşenin oluşum mekanizmasının tespitinde daha uygun olarak görülmektedir (Koyama ve ark., 2016). Bu nedenle lipid örneklerinde bulunan 3-MCPD esterlerini indirekt olarak belirleme yöntemleri daha fazla uygulama alanı bulmaktadır.

İndirekt analiz yöntemlerinde, 3-MCPD esterleri ile 2-MCPD esterlerinin hidrolizi sonucu açığa çıkan 3-MCPD ve 2-MCPD miktarları ile glisidil esterlerinin hidrolizi ve brominasyonu sonucu açığa çıkan 3-bromo-1,2-propanediol (3-MBPD) miktarı kantitatif olarak analiz edilmektedir. Örnekler fenilboronik asit (PBA) ile türevlendirildikten sonra 3-MCPD, 2-MCPD ve 3-MBPD miktarları GC-MS kullanılarak belirlenmektedir (Miyazaki ve Koyama, 2016). İndirekt analiz yöntemlerinde temel olarak esterler hidroliz edilmekte ve ortaya çıkan gliserol iskeleti gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile analiz edilmektedir (Koyama ve ark., 2016). İndirekt tespit yöntemleri, direkt tespit yöntemlerine göre uygulama kolaylığı nedeniyle rutin analizler ve kalite kontrolü için daha sıklıkla kullanılmaktadır.

2013 yılında 3 farklı indirekt belirleme yöntemi AOCS tarafından tescil edilmiştir (Cd 29a 13, Cd 29b 13, Cd 29c 13). Yöntemlerin birbirlerinden farkı, 3-MCPD, 2-MCPD ve glisidil esterlerini ayırma işlemlerinde uygulanan farklı prosedürlerden kaynaklanmaktadır (Koyama ve ark., 2016; Miyazaki ve Koyama, 2016). Cd 29a yönteminde, esterlerin hidrolizi asidik koşullarda gerçekleştirilirken, Cd 29b yönteminde hidroliz bazik ortamda gerçekleştirilmektedir. Her iki yöntemde hidroliz süresi 10 saati geçmektedir. Cd 29c yönteminde ise esterlerin hidrolizi bazik koşullarda ve daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Ancak bu yöntem ile 2-MCPD esterleri kantitatif olarak analiz edilememektedir. Bu AOCS yöntemlerinin tümünde ester ayrıştırılmalarının etkinliğini arttırmak ve analitler arasındaki istenmeyen reaksiyonları önlemek için hem referans standart, hem de ester formunda

döteryumlanmış bir iç standart kullanmak gerekmektedir. Ancak ester formunda bir referans standart kullanımı, kalibrasyon grafiği oluşturmak için tıpkı analiz edilecek örnekte olduğu gibi uzun bir hidroliz süresi gerektirmektedir (Koyama ve ark., 2016). İndirekt analiz yöntemlerinde kritik basamak transesterifikasyon reaksiyonudur, çünkü transesterifikasyon sırasında eğer reaksiyon alkali koşullarda gerçekleşiyorsa orijinal 3-MCPD bileşiği kısmen glisidil'e dönüşebilmektedir. Bu sorunun çözümü olarak reaktifin pH'sını düşürme veya transesterifikasyon reaksiyonunu asidik koşullarda gerçekleştirme işlemleri önerilmektedir (Hrncirik ve ark., 2011; Ermacora ve Hrncirik, 2013; Jedrkiewicz ve ark., 2016).

Kloropropanollerin olası toksik etkilerine ilişkin araştırmalar henüz tamamlanmamış olmasına rağmen (Samaras ve ark., 2016), orta ve yüksek düzeyde 3-MCPD tüketiminin özellikle böbreklerin ve üreme organlarının yetmezliğine neden olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından 3-MCPD karsinojen bir bileşen olarak sınıflandırılmaktadır (Lee ve Khor, 2015). Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı 3-MCPD'yi "insanlar için potansiyel karsinojen" olarak 2B grubunda sınıflandırmıştır. Glisidil'in ise mutajenik ve karsinojenik özellikler gösterdiği belirtilmiş ve "insanlar için büyük bir olasılıkla karsinojen" olduğu ifade edilerek 2A grubunda sınıflandırılmıştır (IARC, 2013). Günümüzde düşük miktarda 3-MCPD içeren ancak sıklıkla tüketilen ekmek, makarna, et ürünleri, kek ve bisküvilerin serbest formdaki 3-MCPD'nin temel kaynağı olduğu bilinmektedir (Weißhaar, 2011). Yapılan araştırmalar sonucu hidroliz edilmiş proteinler ve soya sosunda 3-MCPD miktarı için üst limit 0.02 mg/kg olarak belirlenmiş, ayrıca Gıda Katkı Maddeleri FAO/WHO ortak Uzmanlar Komitesi (JECFA) tarafından günlük olarak alınmasına izin verilen limitin 2 µg/kg vücut ağırlığı olduğu belirtilmiştir (Zelinkova ve ark., 2008).

Literatürde 3-MCPD ve glisidil esterlerinin çeşitli ürünlerde tespitine yönelik birçok çalışma bulunmasına rağmen, ülkemizde bu konuda, patates cipslerinde (Çiprut, 2016; Önal ve ark., 2016), zeytinyağlarında buhar distilasyonu sırasında (Özdikicierler ve ark., 2015), bisküvi yapımında pişirme sırasında (Mogol, 2014), kızartma işlemi sırasında (Yıldırım ve Yorulmaz, 2018; Deniz Şirinyıldız, 2019), 3-MCPD ve glisidil esterlerinin tespitine yönelik sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır.

Bu çalışma kapsamında ülkemiz marketlerinde satışı sunulan ve yaygın olarak tüketilen ayçiçek yağı (7 marka), fındık yağı (4 marka), mısır yağı (6 marka), natürel sızma zeytinyağı (7 marka), riviera zeytinyağı (7 marka), margarin ve şortening (9 marka), yer fıstığı yağı (2 marka) ve kapsül balık yağı (4 marka) incelenecektir. Toplamda 46 örnekte, yağ asidi kompozisyonları, 3-MCPD ve glisidil esterleri belirlenecektir. Ayrıca oksidasyon birincil ürünleri olarak peroksit sayısı (PS), konjuge dien (K232), konjuge trien (K270), ikincil oksidasyon ürünleri olarak para-anisidin (p-Ans), toplam oksidasyon değeri olarak totoks ve hidrolitik reaksiyonların göstergesi olarak serbest yağ asitliği (SYA) belirlenecektir. Bu tez çalışması, ülkemizde yaygın olarak tüketilen yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterlerinin belirlenmesine yönelik geniş kapsamlı ilk çalışma olma niteliğindedir. 3-MCPD içerikleri belirlenerek, söz konusu ürünlerde bu kontaminantın oluşumu ile ilgili veri tabanı sağlanmıştır.





## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Custodio-Mendoza ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada 3-MCPD yağ asidi diesterleri gibi kirletici maddelerin oluşumunu değerlendirmek için, İspanya yerel pazarlarından satın alınan farklı yemeklik yağ ve yağlı gıda örnekleri incelenmiştir. Yedi 3-MCPD [2-Dilinoleoil-3-kloropropandiol (LILI), 1-Oleoil-2-linoleoil-3-kloropropandiol (OLLI), 1,2-Dioleoil-3-kloropropandiol (OLOL), 1-Oleoil-2-stearoil-3-kloropoledol (OLOL), 1-Palmitoil-2-linoleoil-3-kloropropanandiol (PALI), 1-Palmitoil-2-oleoil-3-kloropropandiol (PAOL), 1-2-Bispalmitoil-3-kloropropaniol (PAPA)] diesterin verileri, karşılık gelen toplam 3-MCPD eşdeğerleriyle birlikte çalışılmıştır. Zeytinyağı [7 sızma zeytinyağı (EVOO), 12 rafine zeytin 1 °, 15 rafine zeytin 0.4 °, 7 zeytin püresi ve 2 kızarmış EVOO], bitkisel tohum yağı (11 ay çiçeği yağı, 6 susam yağı ve 3 kuyruk yağı, diğer yağlarla karıştırılmış 3 soya fasulyesi, 3 mısır yağı ve 7 tohum yağı), sebze özü yağı (7 yağ) ve yağ bazlı gıda maddeleri (12 margarin ve 6 patates cipsi) olmak üzere dört kategoride sınıflandırılmıştır. Prosedür, QuEChERS (hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli) yaklaşımını ve LC-MS / MS analizini temel almıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek 3-MCPD diester seviyeleri palmiye yağlarında, LILI ve PAPA için 10 mg/kg'a yakın konsantrasyonlarda ve margarinlerin lipid fraksiyonunda (LILI, PAPA ve OLLI için sırasıyla 8.09, 3.77 ve 3.72 mg/kg) bulunmuştur.

Yıldırım ve Yorulmaz (2018) tarafından yapılan çalışmada biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ekstraktının derin yağda kızartma işlemi sırasında oluşan 3-MCPD ve glisidil esterleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışma temel olarak iki aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada patates örnekleri farklı derişimlerde (% 0, 1, 2.5 ve 5) NaCl içeren çözeltilerde bekletilmiş ve farklı derişimlerde (0, 500, 1000 ve 2000 ppm) biberiye içeren ayçiçeği yağında kızartılmıştır. İkinci aşamada ise biberiye ekstraktı (2000 ppm) ile zenginleştirilmiş ayçiçeği yağı ile tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın her iki aşamasında hem kızartma yağları hem de patates yağları 3-MCPD ve glisidil esterleri yönünden DGF C VI 18 (10) yöntemine göre analiz edilmiş; tekrarlı kızartma işlemlerinden elde edilen kızartma yağları toplam polar madde, serbest yağ asitliği, p-anisidin değeri, fotometrik renk indeksi, yağ asidi bileşimi

ve iyot sayısı yönünden incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, kızartma yağında oluşan 3-MCPD ve glisidil esterlerinin miktarının farklı NaCl ve biberiye konsantrasyonlarından istatistiki açıdan önemli düzeyde etkilenmediğini göstermiştir. Tekrarlı kızartma işlemi sonunda ise biberiye ekstraktı içeren örneklerde daha düşük serbest asit miktarı, daha düşük p-anisidin değeri ve daha yüksek iyot sayısı tespit edilmiştir.

Sadowska-Rociek ve Cieşlik (2016) tarafından yapılan çalışmada farklı koşullar altında (kağıt ve polietilen ile ambalajlama ve güneş ışına maruz bırakma) 1 ile 5 ay arasında depolanan tuzlu kraker ve tatlı bisküvilerde serbest 3-MCPD içeriğindeki değişiklikler araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre analiz edilen tüm kraker ve bisküvi örneklerinde depolama sırasında 3-MCPD seviyelerinde bir azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmanın kraker ve bisküvilerde depolama şartlarına bağlı olarak gerçekleşmiştir. Depolama süresinin, 3-MCPD seviyesi üzerinde, kâğıt torbalarda paketlenmiş krakerlerde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. 1 aylık depolamanın sonunda, 3-MCPD seviyelerinde ilk içeriğe kıyasla istatistiksel olarak anlamlı bir değişiklik olmamıştır. 5 aylık depolama sonrasında, polietilen poşette güneş ışığına bırakılan kraker hariç tüm örneklerde önemli bir düşüş gözlenmiştir. Farklı paketlemenin 3-MCPD üzerindeki etkisinde elde edilen sonuçlar göre 3-MCPD seviyesindeki azalma oranı, kağıt torbalarda depolanan örneklerde, polietilen torbalarda depolananlardan daha yüksek olduğu saptanmıştır. Güneş ışığına maruz bırakarak elde edilen sonuçlara göre ise güneş ışığının, krakerlerde 3-MCPD seviyeleri üzerinde bir etkisi olmamasına karşın, bisküvilerde (5. ayda) 3-MCPD'nin bozulması üzerinde güneş ışığının önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Özdikicierler ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada zeytinyağı ve pirina yağına uygulanan su buharı distilasyonu işlem parametrelerinin (sıcaklık, basınç ve su miktarı), 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri oluşumu üzerindeki etkisinin belirlenmesi ve işlem parametrelerinin en düşük 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri oluşumuna neden olacak şekilde optimize edilmesi amaçlanmıştır. Bir rafinasyon tesisinden rengi açılmış zeytinyağı ve ön asitlik giderme ve renk açma işlemleri uygulanmış pirina yağı temin edilmiş, bu yağların bazı kimyasal özellikleri ile 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri içerikleri belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre zeytinyağında 3-MCPD esterleri tespit edilmemiş, pirina yağında ise 4.1 mg/kg 3-MCPD esterleri ve 0.3 mg/kg glisidil esterleri saptanmıştır.

Önal ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada piyasadan elde edilen ve farklı markalardan alınan patates cipslerinin 3-MCPD esterleri ve glisidil esterlerinin miktarları incelenmiştir. Patates cipslerinde bulunan 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarları üzerine üretim yönteminin (markanın) ve kızartma amacıyla kullanılan yağ tipinin etkisi istatistiksel olarak incelenmiştir. Ayrıca ortalama vücut ağırlığına sahip bir bireyin, saptanan miktarlarda 3-MCPD esteri içeren patates cipsi tüketim sınırları ve tolere edilebilir günlük alım miktarları üzerinden hesaplanmıştır. Patates cipslerinin toplam 3- MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarlarının belirlenmesi için DGF C VI 18(10) standart yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen verilere göre en yüksek 3-MCPD esterleri miktarı 2.97 mg/kg olarak B2 markasında bulunurken ve en yüksek glisidil esterleri miktarı ise B2 markasında (6.01 mg/kg) tespit edilmiştir.





### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan farklı yemeklik yağlar, balık yağları, margarinler ve şorteningler yerel marketlerden temin edilmiştir. Bunların çeşitleri ve her üründen kaç farklı marka olduğu Çizelge 3.1’de görülmektedir. 3-MCPD ve 3-kloro-1,2-propan-1,1,2,3,3-d5-diol (3-MCPD-d5), dietil eter, metanol, sodyum hidroksit, sodyum bromür, etil asetat, fenilboronik asit (PBA) ve aseton Sigma–Aldrich firmasından temin edilmiştir. Analizlerde kullanılacak olan diğer tüm kimyasalların analitik saflıkta olmasına özen gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan yağlar

Yağ örneği	Kaç farklı marka olduğu
Ayçiçek yağı	7
Fındık yağı	4
Yer fıstığı yağı	2
Mısır yağı	6
Natürel sızma zeytinyağı	7
Riviera zeytinyağı	7
Pastacılık yağı (Şortening)	3
Margarin (Mutfak)	6
Balık yağı (kapsül)	4
Toplam örnek sayısı	46

#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1. Örneklerin hazırlanması

Çalışmada kullanılan margarinlerin lipid fraksiyonları, ılıtılmış ürünün santrifüjlenmesiyle elde edilmiş ve üst yağ fazı alınarak, susuz sodyum sülfattan geçirilerek filtre edilmiştir. Kapsüllenmiş balık yağları, kapsüllerden steril bir iğne ile alınmıştır. Şişelenmiş balık yağları ve yemeklik yağlar, piyasada depolandıkları şişeden

doğrudan bir pipetle alınmıştır. Tüm yağ örnekleri analizleri yapıncaya kadar 4 °C’de ve karanlıkta muhafaza edilmiştir.

### 3.2.2. 3-MCPD ve glisidil esteri analizi

3-MCPD ve glisidil esterlerinin miktarı, indirekt analiz yöntemlerinden olan ve alkali koşullarda transesterifikasyon temeline dayalı DGF C VI 18 (10) (DFG, 2009) standart yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Bu yöntemde iç standart olarak izotop işaretli 3-MCPD-d5 kullanılmıştır (Anon, 2011). Tüm yağ örneklerine esterleştirme ve nötralizasyon işlemlerin ardından türevlendirme yapılarak GC/MS (Shimadzu GC-2010 Gas Chromatography-QP-2010 Ultra Mass Spectrometry System, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) cihazına enjeksiyon yapılmıştır. Çizelge 3.2.’de GC/MS cihazının çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.2. GC/MS cihazının çalışma koşulları

Cihaz	:	Shimadzu GC-2010
Dedektör	:	EI+, SIM Mode
İç standart	:	m/z = 201 veya 150 (3 – MCPD – d5)
kütle	:	m/z = 196 veya 147 (3 – MCPD)
Kolon	:	TRB - 5MS, 30m × 0.25mm × 0.25µm
Gazlar	:	Helyum 2.1 mL/dak.
Sıcaklık	:	Fırın Programı: 60 °C (1dk), 190 °C’ye 6°C /dk 190 °C – 280 °C’ye 20 °C /dk (10 – 30 dk)
Split	:	20 mL/dk.
Splitless süresi	:	1.5 dakika

Kullanılan DGF C VI 18 (10) standart yöntemi 2 bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde toplam 3-MCPD ve glisidil esterlerinin miktarı, ikinci bölümde ise sadece 3-MCPD esterlerinin miktarı belirlenmektedir. Her iki basamak da hedef analitler olan 3-MCPD ve glisidil’in oda sıcaklığında, alkali katalizörlüğünde esterlerin ayrıştırılması prensibine göre gerçekleştirilmiştir. Bağlı 3-MCPD miktarı aşağıdaki eşitlik (Eş. 3.1) ile hesaplanmıştır:

$$W_{3-MCPD(B)} = \frac{SF_B \times W_{d5-3-MCPD(B)}}{SF_{iB}} \quad (3.1)$$

$W_{3-MCPD(B)}$  = 3-MCPD’nin Deney B’ye ait kütle fraksiyonu (mg/kg)

$W_{d5-3-MCPD(B)}$  = 3-MCPD-d5'in Deney B'ye ait kütle fraksiyonu (mg/kg)

$SF_B$  = Deney B'ye ait 3-MCPD'nin pik alanı

$SF_{iB}$  = Deney B'ye ait 3-MCPD-d5'in pik alanı

3-MCPD ve glisidil esterlerinin toplam miktarı aşağıdaki eşitlik (Eş. 3.2) ile hesaplanmıştır:

$$W_{3-MCPD(A)} = \frac{SF_A \times W_{d5-3-MCPD(A)}}{SF_{iA}} \quad (3.2)$$

$W_{3-MCPD(A)}$  = 3-MCPD'nin Deney A'ya ait kütle fraksiyonu (mg/kg)

$W_{d5-3-MCPD(A)}$  = 3-MCPD-d5'in Deney A'ya ait kütle fraksiyonu (mg/kg)

$SF_A$  = Deney A'ya ait 3-MCPD'nin pik alanı

$SF_{iA}$  = Deney A'ya ait 3-MCPD-d5'in pik alanı

Örneklerin glisidil miktarı ise aşağıdaki eşitliğe (Eş. 3.3) göre belirlenmiştir:

$$W_{Glisidol} = t \times (W_{3-MCPD(A)} - W_{3-MCPD(B)}) \quad (3.3)$$

$W_{Glisidil}$  = Örnekte bulunan glisidil'in kütle fraksiyonu (mg/kg)

$t$  = Kalibrasyon eğrisinden (Şekil 3.1) elde edilen  $y=mx+n$  denkleminde  $y$  hesaplanan transformasyon oranı ( $1/m$ )

$y$  =  $W_{3-MCPD}$ 'nin kütle fraksiyonu

$x$  =  $W_{Glisidil}$ 'in kütle fraksiyonu

Analizde esterleştirme, nötralizasyon ve türevlendirme işleminde kullanılan çözeltiler:

- Metanollü sodyum metilat ( $NaOCH_3$ ) çözeltisi: Sodyum metilatın 0,5 molarlık metanollü çözeltisi (27 gram sodyum metilat tart 1 litre metanolde çözündür)
- Çözgen karışımı A: Tertbütül metil eter ve etil asetatın 8/2 (v/v) oranda karışımı
- Sodyum klorür ( $NaCl$ ) çözeltisi: Sodyum klorürün % 20'lik (m/v) sulu çözeltisi
- Sodyum bromür ( $NaBr$ ) çözeltisi: Sodyum bromürün % 60'lık (m/v) sulu çözeltisi
- Çözgen karışımı B: 30 mL sodyum klorür çözeltisi ile 1 mL asetik asit (v/v) karışımı (günlük hazırlandı)

- Çözgen karışım C: 30 mL sodyum bromür çözeltisi ile 1 mL asetik asit (v/v) karışımı (günlük hazırlandı)
- Türevlendirme çözeltisi: 2.5 gram fenilboronik asit, 19 mL aseton ve 1 mL (m/v) saf su karışımında çözündürüldü
- İç standart stok çözeltisi: 3-MCPD-d5'in 2000mg/L (m/v) etanolde çözündürüldü (buzdolabında 1 yıl kadar saklanabilir)
- İç standart çözeltisi: İç standart stok çözeltisinden tertbütil metil eterde çözündürülerek hazırlandı (20mg/L) buzdolabında 3 ay saklanabilir.
- 3-MCPD kalibrasyon stok çözeltisi: 100 mg 3-MCPD tartılır, 1 litre NaCl (% 20)'lik çözeltisinde (m/v) çözündürülerek hazırlandı

3-MCPD kalibrasyon çözeltileri, her çalışma öncesinde stok çözeltilerden günlük olarak NaCl çözeltisi ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

### 3.2.2.1. Esterleştirme ve nötralizasyon

İki ayrı (X, Y) kapaklı cam deney tüpüne 0.1'er g yağ örneği tartılıp, üzerine A çözeltisinden 0.5 ml eklenerek yağ örneği çözündürüldü. Çözünen örneğin üzerine 100 µl iç standart çözeltisi ve 1 ml sodyum metilat (alkali transesterifikasyon) çözeltisi eklendi. Test tüpünün ağzı sıkıca kapatılarak oda sıcaklığında 5 dakika metillendirmeye bırakıldı. Süre sonunda her iki tüpe hızlıca 3 ml hekzan eklendi. Sonra X tüpüne 3 ml B çözeltisi, Y tüpüne 3 ml C çözeltisi ilave edilip çalkalandı. 5 dakika sonra (faz ayırımından sonra) pipet yardımıyla üst faz (organik faz) olabildiğince çekilip atıldı. Tüplere tekrar 3 ml hekzan eklenerek iyice çalkalanarak faz ayırımından sonra üst faz (hekzan fazı) alınıp atıldı. Bu işlem ile yağ asidi metil esterleri örnekten uzaklaştırıldı.

### 3.2.2.2. Türevlendirme

Tüplerde kalan sulu faza 0.5 ml türevlendirme çözeltisi eklenip ve ağzı sıkıca kapatıldı. 80 °C su banyosunda 20 dk türevlendirmeye bırakılan tüpler daha sonra su banyosundan çıkarılıp oda sıcaklığına soğutuldu. Üzerlerine 3 ml hekzan eklenerek iyice çalkalanan tüplerden faz ayırımı beklenip hekzan ile ekstrakte edilen kısım viale alındı. GC/MS sistemini korumak ve daha yüksek hassasiyette çalışmak için tüpten

alınan hekzan fazı azot altında uçurulup izooktan ile çözündürüldü. Elde edilen çözelti vialle alınarak GC/MS sistemine enjekte edildi.

### 3.2.3. Örneklerin yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi

Yağ asitleri gaz kromatografisi ile tanımlanmadan önce metil esterlerine dönüştürülür (IUPAC, 1992). 0.4 g örnek, 4 ml izooktanda çözündürülüp, 0.2 ml 2M KOH'de metillendirilme işlemi yapıldı. Karışım 30 saniye çalkalanarak, 6 dk karanlıkta bekletildikten sonra, karışıma 1-2 damla metil oranj ve 0.5 ml 1 N (9.1 ml derişik HCl, saf su ile 100 ml'ye tamamlanacak) HCl konulup tekrar karıştırıldı. 20-30 dk bekletildikten sonra, renksiz ve berrak olan üst tabaka, yağ asidi bileşiminin belirlenmesi için kullanıldı. Yağ asitlerinin tayininde FID dedektör donanımlı gaz kromatografi cihazı ile kombine MS dedektörlü QP 2010 Ultra SHIMADZU marka GC-MS kullanıldı. Cihazın çalışma koşulları aşağıda belirtildiği gibi ayarlandı;

Çizelge 3.3. GC/MS cihazının çalışma koşulları

Kolon:	DB-23 (60m x 0.25mm, 0.25 µm)
Taşıyıcı gaz:	Helyum
Toplam akış:	36.6 mL/min
Kolon akış:	0.66 mL/min
Doğrusal hız:	21.2 cm/sec
Split oranı:	50
Başlangıç sıcaklığı:	80°C
Sıcaklık programı:	10 °C/min
Son sıcaklık:	220 °C
İnjesiyon sıcaklığı :	250 °C
Dedektör sıcaklığı:	250 °C
İyon kaynağı sıcaklığı:	200 °C
Toplam analiz süresi	34 k

### 3.2.4. Bazı oksidasyon parametrelerinin belirlenmesi

#### 3.2.4.1. Konjuge dien ve konjuge trien analizi

Bu analiz, AOCS Official Method Ch 5-91'e göre yapılmıştır (AOCS, 1989c). Çoklu doymamış yağ asitlerinden hidroperoksitlerin oluşması konjugasyonun oluşmasına yol açar. Bu oluşum, UV spektrumunda belirlenir. Oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri sırasıyla 232 nm ve 268 nm'de okunur. Konjuge dien oluşumu arttıkça 232 nm'deki özgül soğurma değeri artış göstermekteyken; 270 nm'de özgül

soğurma değeri ise aldehit ve ketonların oluşumuna (acılık ve istenmeyen lezzet bileşenleri) paralel olarak artış göstermektedir.

0.25 gram yağ örneği 25 ml'lik balon jojeye hassas terazi ile tartıldı (okunan değerlere göre uygun seyreltme yapılabilir). Spektrofotometre (Agilent Technologies, Cary 60, UV-Vis, USA) analiz için uygun dalga boyuna ayarlanıp, hazır hale getirildi. Tartımı yapılan yağ örneği balon jode 25 ml'ye iso-oktan ile tamamlanır ve yağın çözünmesi için iyice karıştırıldı. Berrak bir görüntü elde edilmesinin ardından örnekler sırasıyla 232 ve 268 nm dalga boyunda referansa karşı okundu. Referans olarak örneksiz saf izo-oktan kullanıldı.

#### 3.2.4.2. Toplam oksidasyon değeri (TOTOKS)

TOTOKS tüm örneklerin anisidin değeri ile peroksit sayısının 2 katının toplanmasıyla hesaplanır (Stauffer, 1996).

$$\text{Totoks} = (2 \times \text{Peroksit sayısı}) + \text{p-anisidin değeri} \quad (3.4)$$

#### 3.2.4.3. Peroksit sayısının belirlenmesi

Yağ örneklerinin peroksit sayısını tayini AOCS Official Method Cd 8b-90 (AOCS, 1989b)'e göre yapılmıştır. Analiz için yağ örneklerinden 1 gr tartılarak üzerine 25 ml kloroform-asetik asit (2:3) eklenerek iyice karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 1 ml doymuş potasyum iyodür aktarılarak çalkalanır ve 5 dk oda sıcaklığında karanlık ortamda bekletildi. Süre sonunda örneklerin üzerine 30 ml saf su aktarılır ve % 1'lik 1 ml nişasta çözeltisi eklendi. Son olarak 0.01 N sodyum tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ile titre edilerek renk değişimi oluncaya kadar titre edildi. Titrasyon işlemine son verilerek sarfiyat okundu. Örneklerin peroksit sayısı Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{PS} = \frac{V \times N \times 1000}{M} \quad (3.5)$$

PS = Peroksit sayısı (meq  $\text{O}_2$ /kg)

V = Titrasyonda harcanan 0.01 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ml)

N =  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ün normalitesi (0.01 N)

M = Örnek miktarı (g)

#### 3.2.4.4. p – Anisidin analizi

Bu analiz, lipidlerde meydana gelen oksidasyon sonucunda oluşan birincil bozulma ürünleri olan peroksitlerin tekrardan parçalanması ile açığa çıkan ikincil ürünlerin (aldehit, keton vb. gibi) miktarını belirlemede yararlanılan bir yöntemdir. Analiz, 100 ml p-anisidin veya çözücü ile 1 gram yağın reaksiyonu sonucu 350 nm dalga boyunda oluşan absorbansın 100 katı olarak tanımlanır ve reaksiyon ürünü spektrofotometre cihazı ile ölçülür. Bunun için, 0.5 g yağ örneği, 25 ml'lik balon jöjeye tartıldı, hegzan ile tamamlandı. Spektrofotometre (Agilent Technologies, Cary 60, UV-Vis, USA) 350 nm dalga boyuna hazır hale getirildi. Örneksiz hegzanla doldurulan referans hücrenin absorbansına karşı 350 nm'de absorbansı ( $A_1$ ) okundu. 5 ml yağ (m) test tüpüne alınmıştır. 1 ml p-anisidin (0.25g/100 ml glasiyel asetik asit) test tüpüne eklenmiştir. 10 dakika sonra örneğin absorbansı ( $A_2$ ), örneksiz hegzan ve p-anisidin ile hazırlanan referans hücreye karşı 350 nm'de okundu ve aşağıdaki eşitlik (Eş. 3.6) ile p-anisidin değeri hesaplandı (AOCS, 1998a). Okunan değerler çok yüksek ise uygun seyretmeler yapılmalıdır.

$$p - \text{Anisidin} = \frac{25 \times (1,2A_2 - A_1)}{m} \quad (3.6)$$

m: Tartılan örnek miktarı (g)

#### 3.2.4.5. Serbest asitlik analizi

Alınan yağ örneklerinin yüzde serbest yağ asitliği, AOCS Official Method Ca 5a-40'a göre yapıldı (AOCS, 2004). Analiz için yağ numunesinden 5 gram, 0.01 g duyarlılıkta tartılıp, üzerine 50 ml etanol-dietileter (1:1,v/v) karışımı ile çalkalanıp, yağın tamamen çözünmesi sağlandı. Çözünmenin ardından üzerine fenolftalein (% 1) çözeltisinden 5-6 damla damlatılıp, karıştırıldı. Son olarak 0.02 N etanollü sodyum hidroksit çözeltisi ile pembe renk oluşuncaya kadar titrasyon yapıldı ve sarfiyat kullanılarak Eşitlik 3.7'ye göre serbest asitlik hesaplandı. Bu analiz iki tekerrürlü olarak yapılmıştır. Serbest asitlik, yağlarda bağlı olmayan yağ asitleri toplamının oleik asit cinsinden (%) belirtilmektedir.

$$\% \text{ Serbest yağ asitliği} = \frac{V \times T \times Ma}{m} \quad (3.7)$$

V: Harcanan 0.1 N etanollü sodyum hidroksit çözeltisi, ml

m: Örnek ağırlığı, g

Ma: Oleik asitin molekül ağırlığı

T: Etanollü sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

### 3.2.5. İstatistiksel analiz

Çalışmada elde edilen sonuçların değerlendirmesinde SPSS (version 20.0 for Windows, SPSS Inc., Chicago, Illinois) paket programı kullanıldı. Grup ortalamaları arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir farkın olup olmadığı tek yönlü varyans analizi (One-Way ANOVA) ile incelendi. Farklılığın önem derecesi Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılarak tespit edildi.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. 3-MCPD (3-Mono kloropropan 1,2 diol) ve Glisidil Esteri Analizi

3-MCPD ve glisidil esterlerinin miktarı, indirekt analiz yöntemlerinden olan ve alkali koşullarda transesterifikasyon temeline dayalı DGF C VI 18 (10) (DFG, 2009) standart yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Türkiye'deki yerel marketlerden temin edilen 8 çeşit yağ olmak üzere toplamda 46 adet farklı markada 3-Mcpd ve glisidil esteri miktarları belirlenmiştir. Bu yağlar, 7 farklı marka ayçiçeği yağı (A), 6 farklı marka mısır yağı (M), 4 farklı marka balık yağı kapsül (B), 7 farklı marka natürel sızma zeytinyağı (N), 4 farklı marka fındık yağı (F), 7 farklı marka riviera zeytinyağı (R), 6 farklı marka margarin (G1, G2, G3, G4, G5, G6), 3 farklı marka şortening (G7, G8, G9) ve 2 farklı marka yer fıstığı yağı (Y1, Y2)' dir. Genel olarak çalışmada kullanılan örnek gruplarında belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri aralıkları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Örnek gruplarında belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

Örnek	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil (mg/kg)
Ayçiçek yağları (7 marka)	0.02-0.44	0.06-2.42
Balık yağları (4 marka)	0.00-0.11	0.00-0.69
Fındık yağları (4 marka)	0.06-2.12	0.54-2.63
Margarin ve şorteningler (9 marka)	0.12-1.17	0.41-6.46
Mısır yağları (6 marka)	0.05-0.37	0.06-0.95
Natürel sızma zeytinyağları (7 marka)	0.00	0.00
Riviera zeytinyağları (7 marka)	0.16-1.69	0.19-3.53
Yerfıstığı yağları (2 marka)	0.11-0.90	0.45-1.47

#### 4.1.1. Ayçiçek yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

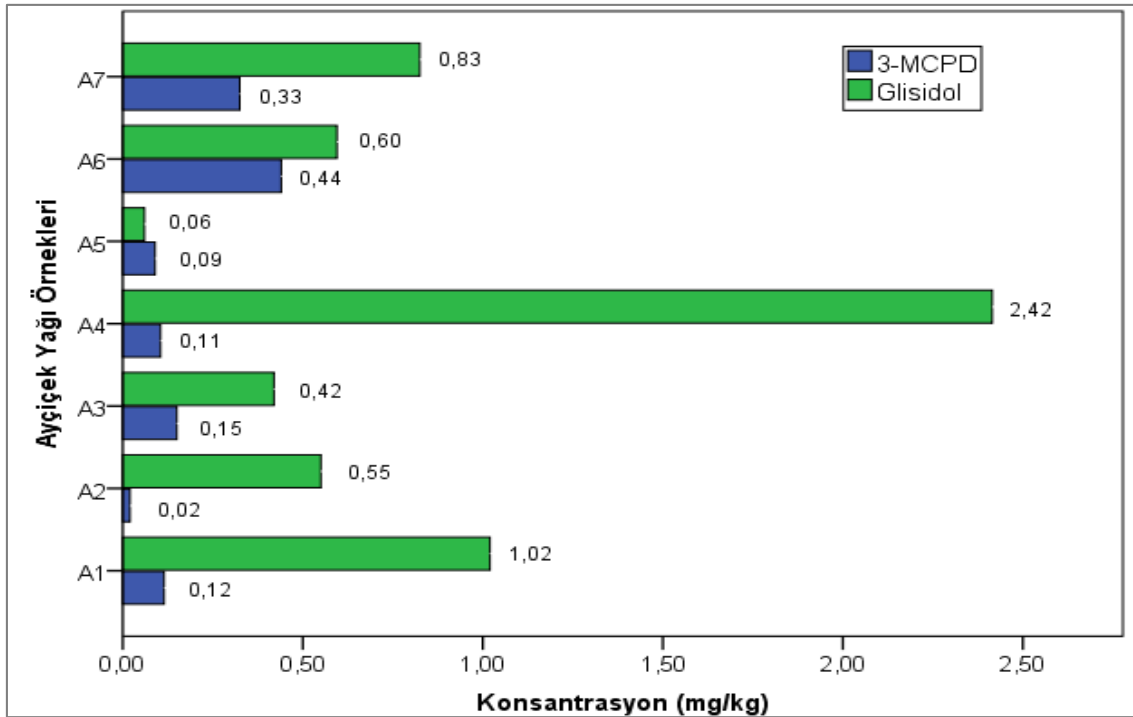
Farklı 7 markaya ait ayçiçeği yağı örneklerinde 3-MCPD miktarları 0.02-0.44 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. 3-MCPD miktarı en yüksek A6 örneğinde, en düşük ise A2 örneğinde saptanmıştır. Glisidil miktarlarının 3-MCPD'ye göre daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır (Çizelge 4.1). En düşük glisidil esteri 0.06 mg/kg değeri ile A5 örneğinde; en yüksek miktarı ise 2.42 mg/kg olarak A4 örneğinde tespit edilmiştir. Ayçiçeği yağı örneklerinde 3-MCPD miktarları; A6>A7>A3>A1>A4>A5>A2 şeklindedir. Glisidil esteri miktarları ise; A4>A1>A7>A6>A2>A3<A5 bu şekilde sıralanabilir (Şekil 4.1). Kuhlmann (2011), farklı yağlarda yaptığı bir çalışmada

ayçiçeği yağlarının 3-MCPD değerlerini 0.1-2.1 mg/kg aralığında ve glisidil esteri değerlerini ise 0.1-0.4 mg/kg aralığında bulmuştur. Zelinkova ve ark. (2006), farklı yağlarda yaptığı bir çalışmada, iki çeşit ayçiçeği yağının 3-MCPD değerlerini <0.1 ve <0.3 mg/kg olarak bulmuştur. Weißhaar ve Perz (2010), farklı yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarlarını incelediği bir çalışmada ayçiçeği yağlarının 3-MCPD değerlerini <1.0 mg/kg olarak ve glisidil esteri değerlerini ise <0.4 mg/kg olarak bulmuştur. Yapılan bu çalışmanın 3-MCPD analiz sonuçları, elde ettiğimiz sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.2. Ayçiçeği yağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

Ayçiçek yağı örnekleri	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil (mg/kg)
A1	0.12 ±0.04 <sup>b</sup>	1.02 ±0.11 <sup>d</sup>
A2	0.02 ±0.00 <sup>a</sup>	0.55 ±0.03 <sup>b</sup>
A3	0.15 ±0.07 <sup>b</sup>	0.42 ±0.06 <sup>b</sup>
A4	0.11 ±0.02 <sup>b</sup>	2.42 ±0.22 <sup>e</sup>
A5	0.09 ±0.00 <sup>ab</sup>	0.06 ±0.00 <sup>a</sup>
A6	0.44 ±0.00 <sup>d</sup>	0.60 ±0.01 <sup>bc</sup>
A7	0.33 ±0.02 <sup>c</sup>	0.83 ±0.05 <sup>cd</sup>

Aynı kolonda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir (p< 0.05).



Şekil 4.1. Ayçiçeği yağlarında 3-MCPD ve glisidil esterleri.

#### 4.1.2. Balık yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

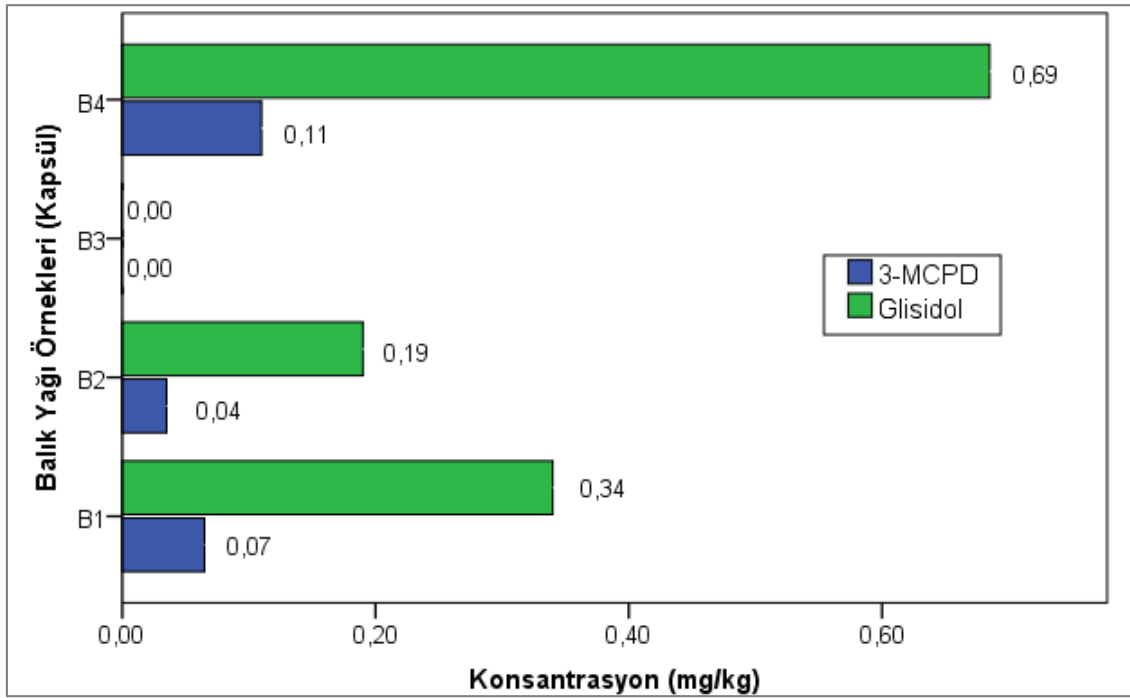
Analiz edilen 4 farklı markaya ait balık yağlarından B3 örneğinde 3-MCPD değeri tespit edilmemiştir. En yüksek 3-MCPD miktarı B4 örneğine ait olup 0.11 mg/kg'dır. Glisidil esteri B3 örneğinde tespit edilemezken; en yüksek miktarı ise 0.69 mg/kg olarak B4 markasında bulunmuştur.

Çizelge 4.3. Balık yağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

Balık yağı örnekleri	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil (mg/kg)
B1	0.07 ±0.01 <sup>ab</sup>	0.34 ±0.01 <sup>bc</sup>
B2	0.04 ±0.01 <sup>a</sup>	0.19 ±0.04 <sup>a</sup>
B3	TED	TED
B4	0.11 ±0.04 <sup>c</sup>	0.69 ±0.04 <sup>c</sup>

Aynı kolonda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir (p<0.05). TED: Tespit edilemeyen düzey

Belirlenen 3-MCPD miktarları büyükten küçüğe doğru sırasıyla; B4, B1, B2 ve B3 şeklindedir. Glisidil esteri miktarları ise büyükten küçüğe sırası ile B4, B1, B2 ve B3 olarak tespit edilmiştir. Kuhlmann (2011), farklı balık yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarlarını sırasıyla <0.05 mg/kg ve < 0.025 mg/kg olarak bildirmiştir.



Şekil 4.2. Balık yağlarında 3-MCPD ve glisidil esterleri.

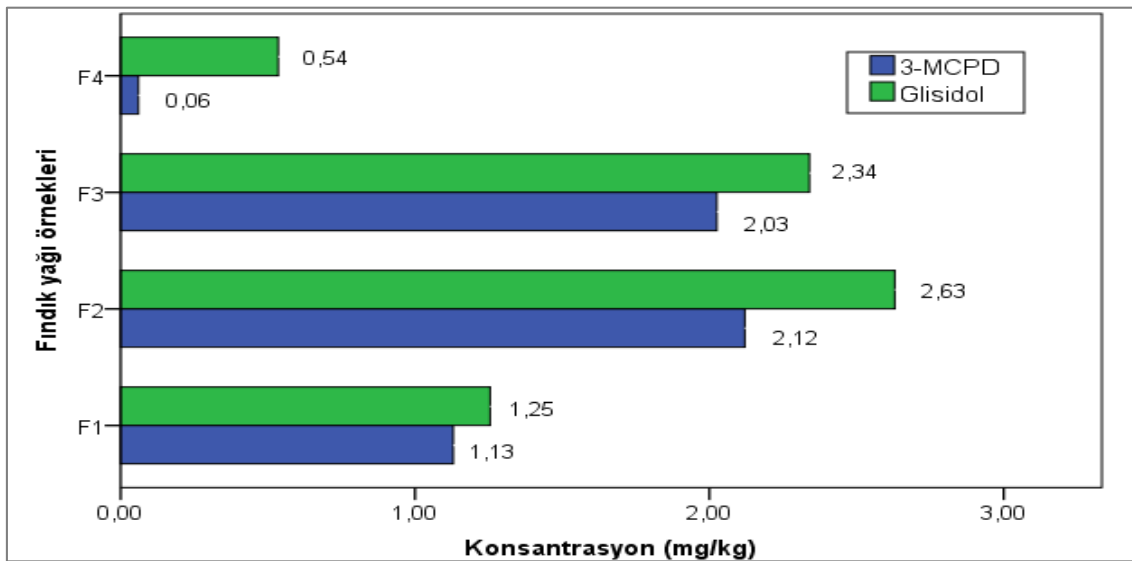
#### 4.1.3. Fındık yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

4 farklı marka fındık yağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları Çizelge 4.4’ de verilmiştir. Şekil 4.3’de de görüldüğü gibi en düşük 3-MCPD miktarı F4 örneğinde, en yüksek içerik ise F2 örneğinde tespit edilmiştir. Glisidil esteri miktarı 0.54-2.63 mg/kg aralığında belirlenmiştir. F2 ve F3 örneklerine ait 3-MCPD değerleri arasında istatistiki olarak önemli fark bulunmazken ( $p>0.05$ ), bu örnekler ve diğerlerine ait 3-MCPD miktarları arasındaki fark önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Örneklere ait glisidil esteri miktarları için de aynı durum söz konusudur. Fındık yağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri sıralaması  $F2 > F3 > F1 > F4$  şeklindedir. Kuhlmann (2011), farklı yağlarda yaptığı bir çalışmada fındık yağlarının 3-MCPD değerini 19 mg/kg olarak ve glisidil esteri değerini ise 0.5 mg/kg olarak bulmuştur. Zelinkova ve ark. (2006), rafine edilmemiş ham fındık yağında 3-MCPD miktarını  $<0.1$  mg/kg olarak bildirmişlerdir.

Çizelge 4.4. Fındık yağı örneklerinde belirlenen 3-Mcpd ve glisidil esteri miktarları

Fındık yağları	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil (mg/kg)
F1	1.13 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup>	1.26 $\pm$ 0.15 <sup>b</sup>
F2	2.12 $\pm$ 0.13 <sup>c</sup>	2.63 $\pm$ 0.23 <sup>c</sup>
F3	2.03 $\pm$ 0.23 <sup>c</sup>	2.34 $\pm$ 0.10 <sup>c</sup>
F4	0.06 $\pm$ 0.00 <sup>a</sup>	0.54 $\pm$ 0.11 <sup>a</sup>

Aynı kolonda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p<0.05$ ).



Şekil 4.3. Fındık yağı örneklerinde 3-MCPD ve glisidil esterleri.

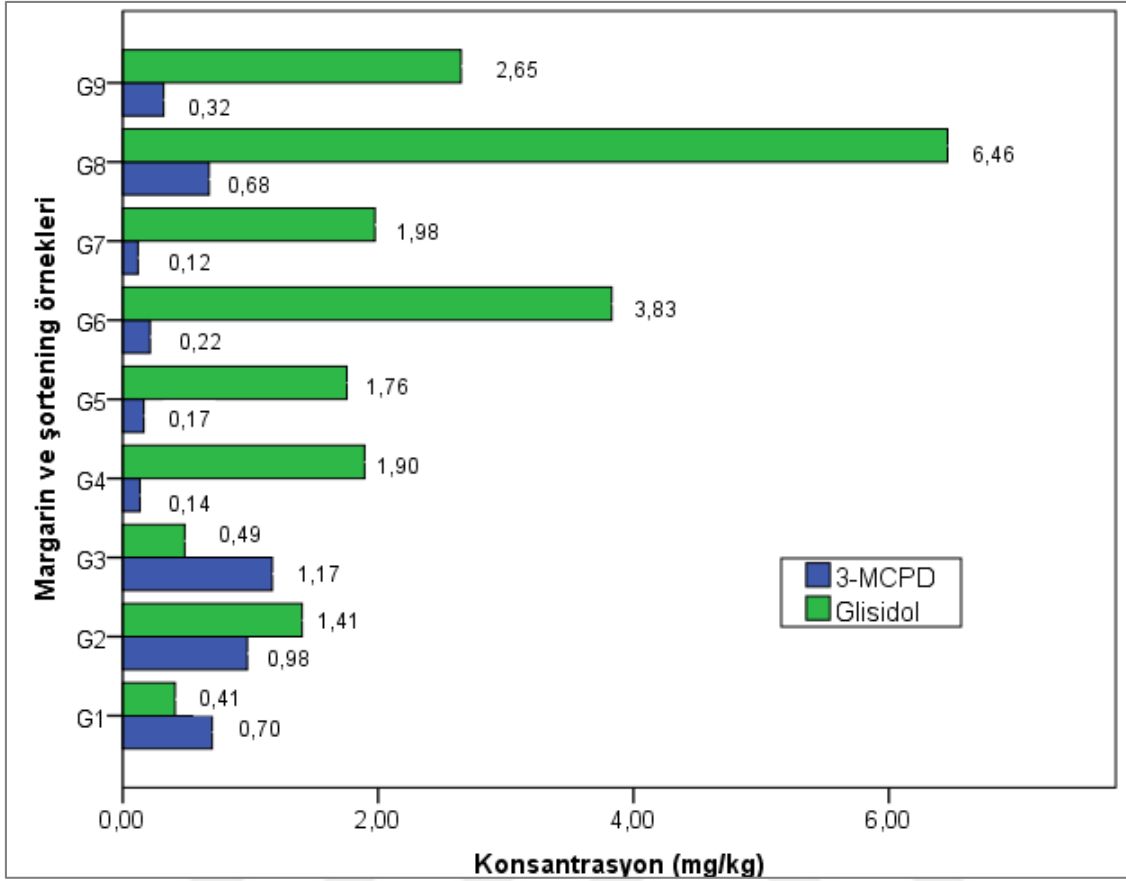
#### 4.1.4. Margarınlerde 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

Analiz edilen 9 farklı markaya ait margarın ve şortening yağlarında belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Glisidil miktarlarının 3-MCPD’ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.4). 3-MCPD değerleri 0.12-1.17 mg/kg aralığında, glisidil esteri değerleri ise 0.41-6.46 mg/kg aralığında değişim göstermiştir. G4, G5, G6, G7, G9 örneklerinin 3-MCPD miktarları arasında istatistiki olarak önemli fark bulunmamıştır. Benzer şekilde G1 ile G8 ve G2 ile G3 örneği 3-MCPD miktarları istatistiki olarak yakın bulunmuştur ( $p>0.05$ ). Bu üç grubun değerleri arasında önemli fark bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Glisidil miktarlarında ise G1 ile G3 ve G4, G5 ile G7 değerleri istatistiki olarak anlamlı farklılık göstermemiştir. Bu iki grup ile diğer örneklerin glisidil miktarları arasındaki fark önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ).

Çizelge 4.5. Margarın ve şorteninglerde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

Margarın ve şorteningler	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil (mg/kg)
G1	0.70 ±0.08 <sup>b</sup>	0.41 ±0.21 <sup>a</sup>
G2	0.98 ±0.12 <sup>c</sup>	1.41 ±0.11 <sup>b</sup>
G3	1.17 ±0.21 <sup>c</sup>	0.49 ±0.05 <sup>a</sup>
G4	0.14 ±0.04 <sup>a</sup>	1.90 ±0.09 <sup>c</sup>
G5	0.17 ±0.04 <sup>a</sup>	1.76 ±0.06 <sup>c</sup>
G6	0.22 ±0.02 <sup>a</sup>	3.83 ±0.04 <sup>e</sup>
G7	0.12 ±0.04 <sup>a</sup>	1.98 ±0.09 <sup>c</sup>
G8	0.68 ±0.05 <sup>b</sup>	6.46 ±0.20 <sup>f</sup>
G9	0.32 ±0.06 <sup>a</sup>	2.65 ±0.14 <sup>d</sup>

Aynı kolonda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p<0.05$ ).



Şekil 4.4. Margarin ve şorteninglerde 3-MCPD ve glisidil esterleri.

#### 4.1.5. Mısır yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

6 farklı marka mısır yağında belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları Çizelge 4.6’da verilmiştir.

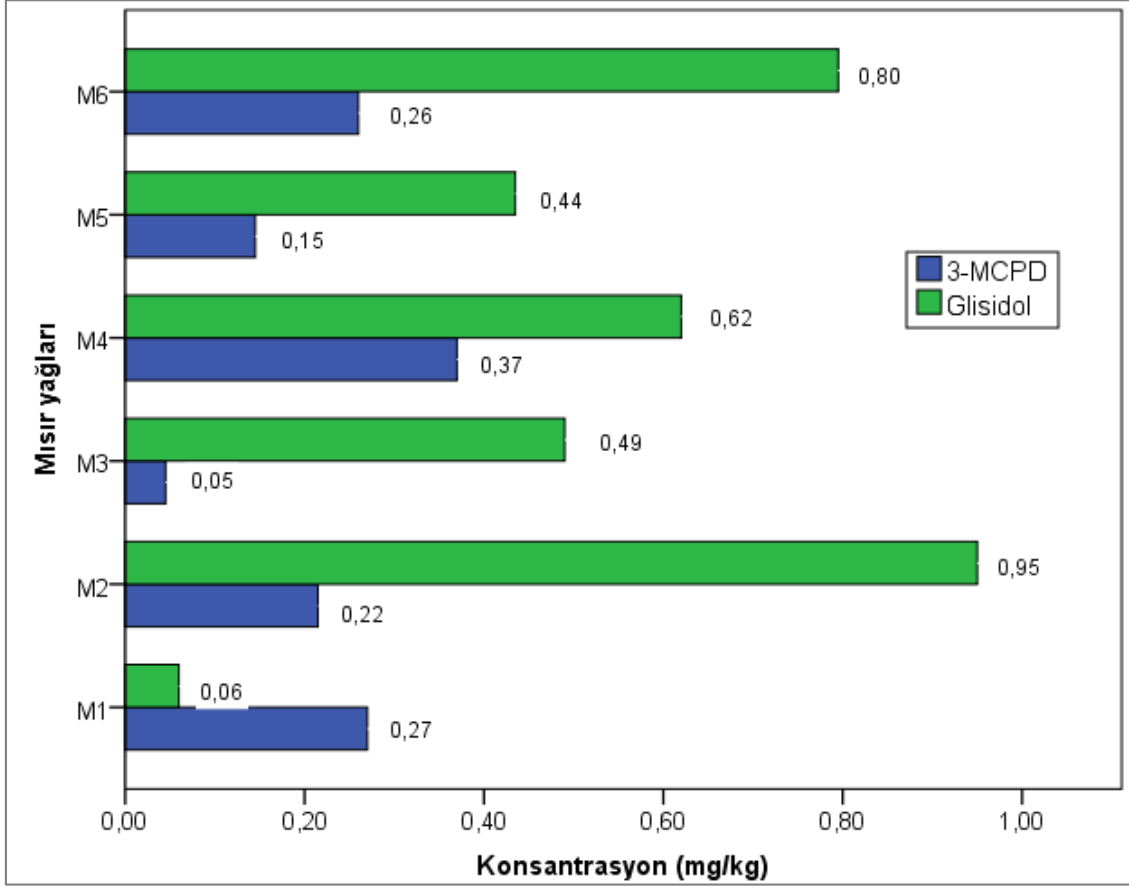
Çizelge 4.6. Mısır yağı örneklerinde belirlenen 3-Mcpd ve glisidil esteri miktarları

Mısır yağları	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil (mg/kg)
M1	0.27 ±0.03 <sup>d</sup>	0.06 ±0.00 <sup>a</sup>
M2	0.22 ±0.01 <sup>c</sup>	0.95 ±0.08 <sup>d</sup>
M3	0.05 ±0.01 <sup>a</sup>	0.49 ±0.04 <sup>b</sup>
M4	0.37 ±0.01 <sup>e</sup>	0.62 ±0.14 <sup>bc</sup>
M5	0.15 ±0.02 <sup>b</sup>	0.44 ±0.02 <sup>b</sup>
M6	0.26 ±0.01 <sup>d</sup>	0.80 ±0.16 <sup>cd</sup>

Aynı kolonda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p < 0.05$ ).

3-MCPD değerleri 0.05-0.37 mg/kg aralığında, glisidil değerleri ise 0.06-0.95 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. Örneklerin ortalama değerleri arasındaki farklılık

istatistiki olarak anlamlı bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Örnekler arasında M1 örneği bu proses kontaminantları açısından daha stabil görünmektedir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Mısır yağı örneklerinde 3-MCPD ve glisidil esterleri.

Kuhlmann (2011), farklı yağlarda yaptığı çalışmada, mısır yağının 3-MCPD değerini 0.2 mg/kg ve glisidil esteri değerini ise 0.7 mg/kg olarak bulmuştur. Elde edilen sonuçlar bu çalışma sonuçları ile benzerlik göstermektedir. 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarlarını incelediği başka bir çalışmada, mısır yağlarının 3-MCPD değerleri <1.7 olarak ve glisidil esteri değerleri ise <0.6 olarak bulunmuştur (Weißhaar, 2011). Bu sonuçlar da bizim bulgularımızla büyük oranda örtüşmektedir. Zelinkova ve ark. (2006), ham ve rafine mısır yağlarında 3-MCPD değerlerini sırasıyla <0.3 ve 0.372 mg/kg olarak bildirmişlerdir.

#### 4.1.6. Natürel sızma zeytinyağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

Çalışmada kullanılan 7 farklı marka natürel sızma zeytinyağlarından 3-MCPD ve glisidil esterleri tespit edilmemiştir. Bu durum natürel sızma zeytinyağlarının, özellikle termal işleme tabi tutulmadıklarının kanıtıdır. Benzer şekilde (Jedrkiewicz ve ark., 2016) tarafından yemeklik yağlarda 3-MCPD esterleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre MCPD esterleri, soğuk preslenmiş ve rafine edilmemiş yenilebilir yağlarda tespit edilmemiştir. Zelinkova ve ark. (2006), natürel sızma zeytinyağlarında 3-MCPD miktarını  $<0.1$  mg/kg olarak, rafine zeytinyağlarında ise 0.3-2.4 mg/kg aralığında belirlemişlerdir.

#### 4.1.7. Riviera zeytinyağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

Riviera zeytinyağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları Çizelge 4.7'de verilmiştir. 3-MCPD değerleri 0.16-1.69 mg/kg aralığında değişim göstermiştir ( $p<0.05$ ). En yüksek düzeyde R3 yağında, en düşük düzeyde ise R7 yağında belirlenmiştir. Glisidil esteri miktarları 0.19-3.53 mg/kg aralığında bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Glisidil ester konsantrasyonundaki varyasyonun, 3-MCPD ester konsantrasyonundaki varyasyondan daha yüksek olduğu dikkat çekicidir (Şekil 4.6).

Çizelge 4.7. Riviera zeytinyağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

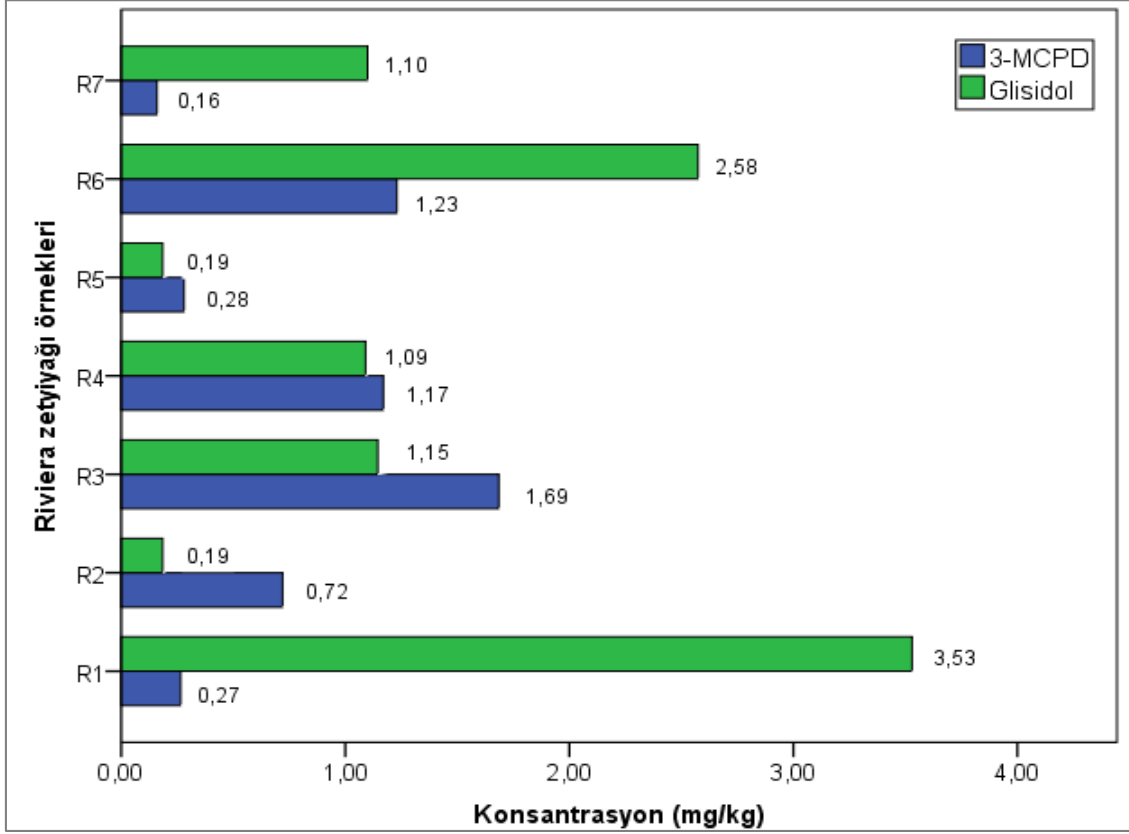
Riviera zeytinyağları	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil (mg/kg)
R1	0.27 $\pm$ 0.06 <sup>b</sup>	3.53 $\pm$ 0.11 <sup>d</sup>
R2	0.72 $\pm$ 0.03 <sup>c</sup>	0.19 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>
R3	1.69 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	1.15 $\pm$ 0.08 <sup>b</sup>
R4	1.17 $\pm$ 0.06 <sup>d</sup>	1.09 $\pm$ 0.08 <sup>b</sup>
R5	0.28 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.19 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>
R6	1.23 $\pm$ 0.07 <sup>d</sup>	2.58 $\pm$ 0.13 <sup>c</sup>
R7	0.16 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>	1.10 $\pm$ 0.08 <sup>b</sup>

Aynı kolonda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p<0.05$ ).

Kuhlmann (2011), riviera zeytinyağlarında 3-MCPD miktarlarını 0.3-1.2 aralığında, glisidil esteri miktarlarını ise 0.1-0.4 mg/kg aralığında bulmuştur. Bu bulgulardan 3-MCPD miktarları, bu çalışmadaki sonuçlarla benzerlik gösterirken, glisidil esteri miktarları ise kısmen örtüşmektedir. Weißhaar ve Perz (2010) 6 riviera



zeytinyağı örneğinde 3-MCPD değerini ortalama 1.2 mg/kg, glisidil esterini ise 0.3 mg/kg düzeyinde tespit etmiştir.



Şekil 4.6. Riviera zeytinyağı örneklerinde 3-MCPD ve glisidil esterleri.

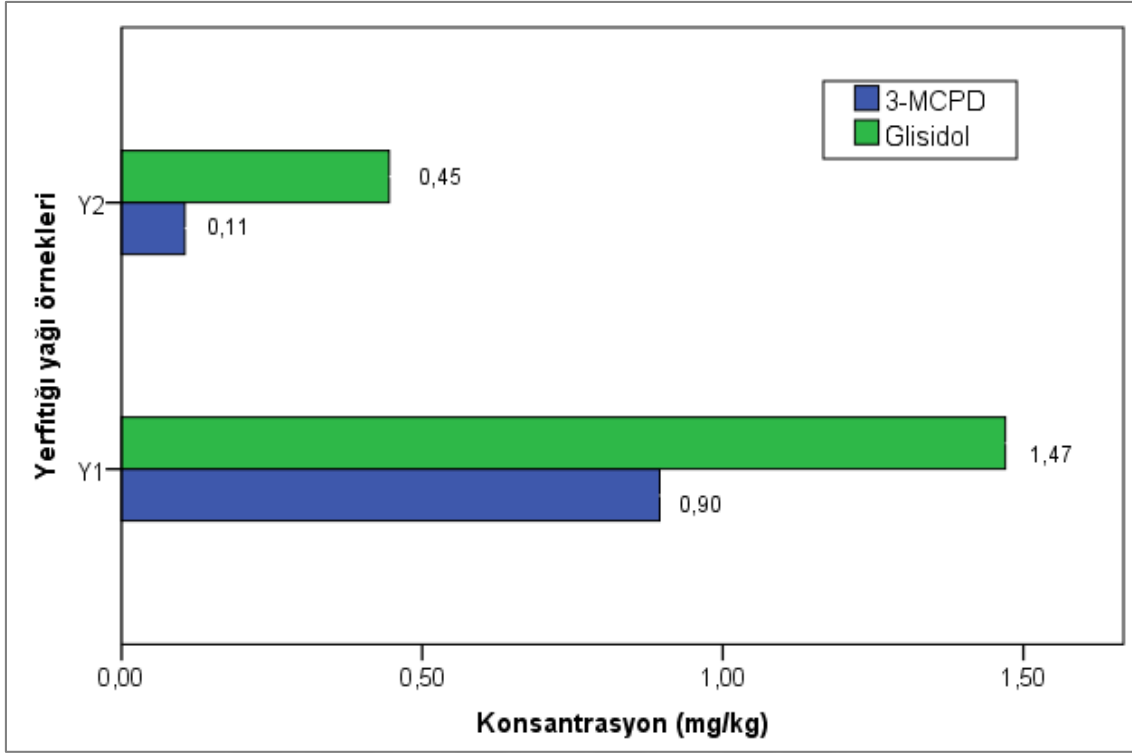
#### 4.1.8. Yerfıstığı yağlarında 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

İki farklı yerfıstığı yağı örneğinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Bu yağlarda belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları istatistiki olarak önemli farklılık göstermiştir ( $p < 0.05$ ). Y1 yağında 3-MCPD miktarı Y2 örneğinden yaklaşık 8 kat, glisidil miktarı ise yaklaşık 3 kat daha fazla bulunmuştur.

Çizelge 4.8. Yerfıstığı yağı örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları

Yerfıstığı yağları	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil (mg/kg)
Y1	0.90 ±0.05 <sup>b</sup>	1.47 ±0.23 <sup>b</sup>
Y2	0.11 ±0.01 <sup>a</sup>	0.45 ±0.09 <sup>a</sup>

Aynı kolonda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p < 0.05$ ).



Şekil 4.7. Yerfiştığı yağı örneklerinde 3-MCPD ve glisidil esterleri.

Genel olarak yağ örneklerinde belirlenen 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarları farklılık göstermiştir. Bunun muhtemel sebebi yağların farklı orijinde olması, bunlara uygulanan rafinasyon işlemlerinde maruz kaldıkları yüksek sıcaklıklar ve klorlu bileşenler kontaminasyonlarıdır (Watkins, 2009). 3-MCPD esterleri çoğunlukla rafinasyon sırasında, özellikle deodorizasyon aşamasında yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir (Pudel ve ark., 2011). Ayrıca ağartma işleminde kullanılan ağartma toprağının yüksek pH'da olması ve degumming işleminde asit kullanımı da 3-MCPD oluşumuna yol açmaktadır (Razak ve ark., 2012).

Mart 2001'de Avrupa Komisyonu, hidrolize sebze proteini (HVP) ve soya sosundaki 3-MCPD seviyesine Nisan 2002'de yürürlüğe giren yönetmelikle sınırlama getirmiştir. 19 Aralık 2006'da Komisyon Yönetmeliği tolere edilebilir günlük alım miktarını vücut ağırlığı başına 2 µg/kg olarak belirlemiştir. Gıda ürünlerindeki maksimum düzey (özellikle HVP ve soya sosunda) ise 20 µg/kg olarak düzenlenmiştir.

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı 3-MCPD bileşenini 2B grubunda (insan üzerinde olası kanser etkileri olan madde), glisidil esterini ise 2A grubunda (insan üzerinde muhtemel kanser etkileri olan madde) tanımlamıştır (IARC, 2000; IARC,

2012). Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi 3-MCPD için tolere edilebilir günlük limiti 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak önermiştir (EFSA, 2018).

## 4.2. Örneklerin Yağ Asidi Kompozisyonunun Belirlenmesi

Yağ asidi kompozisyonu için örneklerin yağ asitleri metil esterleri ve izomerleri FID dedektör donanımlı gaz kromatografi cihazı ile kombine MS dedektörlü QP 2010 Ultra SHIMADZU marka GC-MS kullanılarak her bir yağ örneğine ait yağ asidi bileşimleri (%) belirlenmiştir. DB 23 kolon (60 m, 0.25 mm, i.d. 0.25 mm film kalınlığı, JW) kullanılmıştır.

### 4.2.1. Ayçiçeği yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları

Çalışma kapsamında kullanılan 7 farklı marka ayçiçeği yağı örneklerinde dokuz çeşit yağ asidi tespit edilmiştir (izelge 4.9). Baskın yağ asitlerinin sırasıyla linoleik, oleik, palmitik ve stearik yağ asitleri olduğu anlaşılmaktadır (şekil 4.8). Daha düşük düzeyde bulunan yağ asitleri ise şekil 4.9'da görüldüğü gibi miristik, margarik, palmitoleik, araşidik ve gadoleik yağ asitleridir. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Anonim, 2012) kalite kriterlerine göre ayçiçeği yağlarında olması gereken linoleik asit değer, % 18.7- 74.0 aralığındadır. Örneklerin yağ asidi dağılımlında linoleik asit % 42.59-51.35 aralığında değişim göstermiştir. Aynı tebliğe, oleik asidin % 14.0- 71.8, palmitik asidin % 4.0-7.6 ve stearik asidin % 2.1-6.5 aralığında olması gerektiği belirtilmektedir. Çizelge 4.9'dan da anlaşılacağı üzere margarik asit ve gadoleik asit dışındaki yağ asitleri kodekste belirtilen limitler dahilindedir. A1, A3, A5 ve A6 ayçiçeği yağlarında margarik asit oranı tebliğe belirtilen % 0.2 oranının üzerinde tespit edilmiştir. Gadoleik asit ise A3 rneğinde % 0.31 olarak tespit edilmiştir. Bu değer tebliğe belirtilen % 0.3 oranının biraz üzerindedir. Linoleik asit içeriğinin ortalama oranları A2, A3 rnekleri ve A1, A4, A5, A6 A7 rnekleri arasında istatistiki olarak anlamlı fark göstermemiştir. Ancak bu iki grup arasında oranlar açısından önemli fark olduğu tespit edilmiştir ( $p<0.05$ ). A1, A4, A6, A7 rnekleri, oleik asit oranları açısından, aralarında anlamlı bir fark göstermemiştir. Ayrıca A2 ile A3 sonuçları da birbirine yakın çıkmıştır, bunun yanında A2 ve A3 örneklerinde oleik asit içerikleri linoleik asit içeriklerinden yüksek

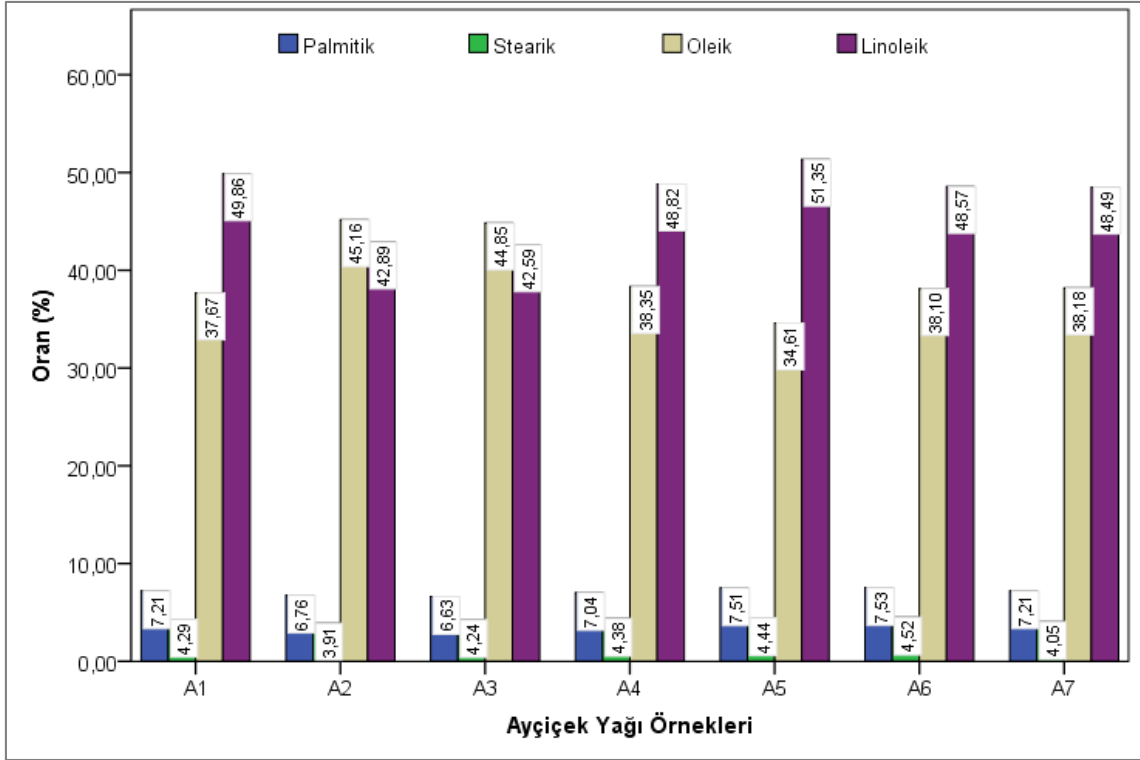
bulunmuştur. Ancak bu gruplar ve A5 örneği arasında oleik asit oranları açısından önemli fark bulunmaktadır ( $p < 0.05$ ). Yapılan önceki çalışmalarda; Ali ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, ayçiçeği yağında palmitik asit % 6.36, stearik asit % 3.58, oleik asit % 26.23, linoleik asit % 62.29, linolenik asit % 0.18 ve araşidik asit % 0.47 olarak belirlenmiştir. Başka bir çalışmada, iki ayçiçek yağında palmitik asit % 8.06 ve 7.42, stearik asit % 4.04 ve 3.35, oleik asit % 30.82 ve 39.68, linoleik asit % 53.93 ve 49.53 olarak bildirmiştir (Anjum ve ark., 2006).



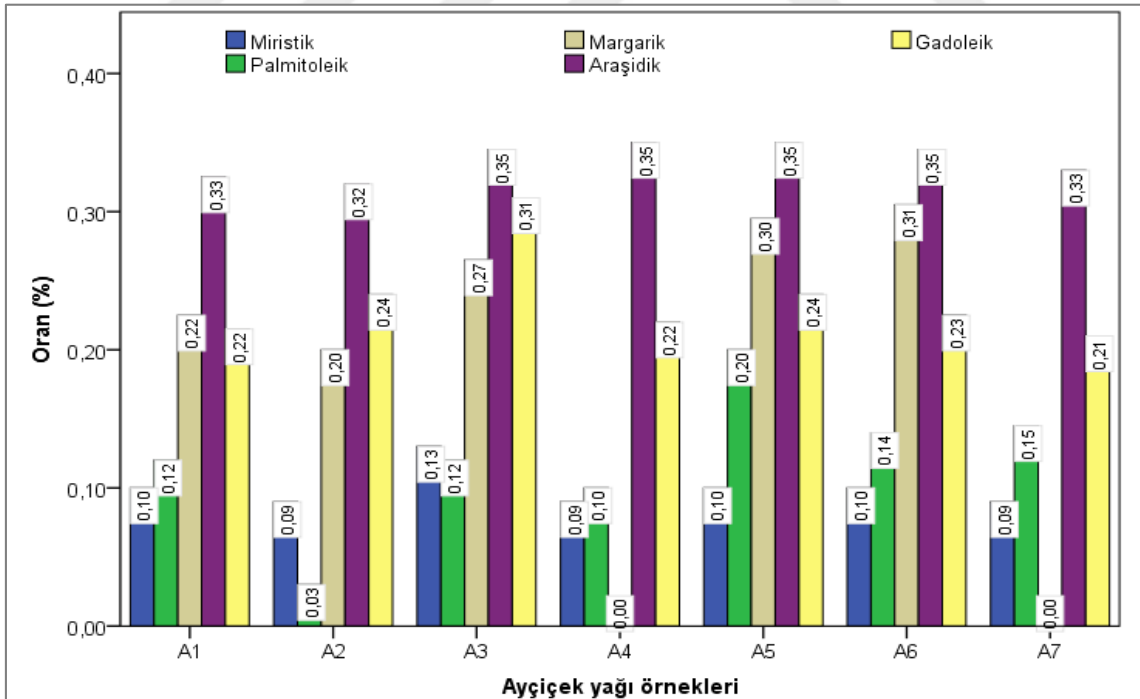
Çizelge 4.9. Ayçiçeği yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asitleri	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	Kodeks*
Miristik (C14:0)	0.10±0.01 <sup>a</sup>	0.09±0.00 <sup>bc</sup>	0.13±0.01 <sup>a</sup>	0.09±0.00 <sup>bc</sup>	0.10±0.01 <sup>a</sup>	0.10±0.01 <sup>a</sup>	0.09±0.01 <sup>a</sup>	TED-0.2
Palmitik asit (C16:0)	7.21±0.11 <sup>cd</sup>	6.76±0.10 <sup>ab</sup>	6.63±0.16 <sup>a</sup>	7.04±0.12 <sup>bc</sup>	7.51±0.18 <sup>d</sup>	7.53±0.15 <sup>d</sup>	7.21±0.13 <sup>cd</sup>	4.0-7.6
Palmitoleik asit (C16:1)	0.12±0.00 <sup>bc</sup>	0.03±0.01 <sup>a</sup>	0.12±0.01 <sup>bc</sup>	0.10±0.01 <sup>b</sup>	0.20±0.01 <sup>d</sup>	0.14±0.01 <sup>c</sup>	0.15±0.01 <sup>c</sup>	TED-0.3
Margarik asit (C17:0)	0.23±0.02 <sup>a</sup>	0.20±0.01 <sup>a</sup>	0.27±0.02 <sup>b</sup>	TED	0.30±0.02 <sup>b</sup>	0.31±0.02 <sup>b</sup>	TED	TED-0.2
Stearik asit (C18:0)	4.29±0.06 <sup>cd</sup>	3.91±0.09 <sup>a</sup>	4.25±0.09 <sup>bc</sup>	4.38±0.08 <sup>cd</sup>	4.44±0.10 <sup>cd</sup>	4.52±0.09 <sup>d</sup>	4.05±0.11 <sup>ab</sup>	2.1-6.5
Oleik asit (C18:1)	37.68±0.33 <sup>b</sup>	45.16±0.11 <sup>c</sup>	44.85±1.20 <sup>c</sup>	38.35±0.56 <sup>b</sup>	34.61±0.93 <sup>a</sup>	38.11±1.49 <sup>b</sup>	38.18±1.13 <sup>b</sup>	14.0-71.8
Linoleik asit (C18:2)	49.86±0.25 <sup>b</sup>	42.89±0.21 <sup>a</sup>	42.59±1.90 <sup>a</sup>	48.82±1.07 <sup>b</sup>	51.35±1.80 <sup>b</sup>	48.57±1.89 <sup>b</sup>	48.49±2.05 <sup>b</sup>	18.7-74.0
Araşidik asit (C20:0)	0.33±0.01 <sup>ab</sup>	0.32±0.01 <sup>a</sup>	0.35±0.01 <sup>ab</sup>	0.35±0.01 <sup>b</sup>	0.35±0.01 <sup>b</sup>	0.35±0.01 <sup>ab</sup>	0.33±0.01 <sup>ab</sup>	0.1-0.5
Gadoleik asit (C20:1)	0.22±0.01 <sup>a</sup>	0.24±0.01 <sup>a</sup>	0.31±0.01 <sup>b</sup>	0.22±0.01 <sup>a</sup>	0.24±0.01 <sup>a</sup>	0.23±0.01 <sup>a</sup>	0.21±0.01 <sup>a</sup>	TED-0.3

\*Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29) yağ asitleri limit değerleri, TED: Tespit edilemeyen düzey ( $\leq$  % 0.05)  
Aynı satırda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p<0.05$ ).



Şekil 4.8. Ayçiçek yağı örneklerinde palmitik, stearik, oleik ve linoleik asit içerikleri (%).



Şekil 4.9. Ayçiçek yağı örneklerinde miristik, palmitoleik, margarik, arachidic ve gadoleic asit içerikleri (%).

#### 4.2.2. Fındık yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları

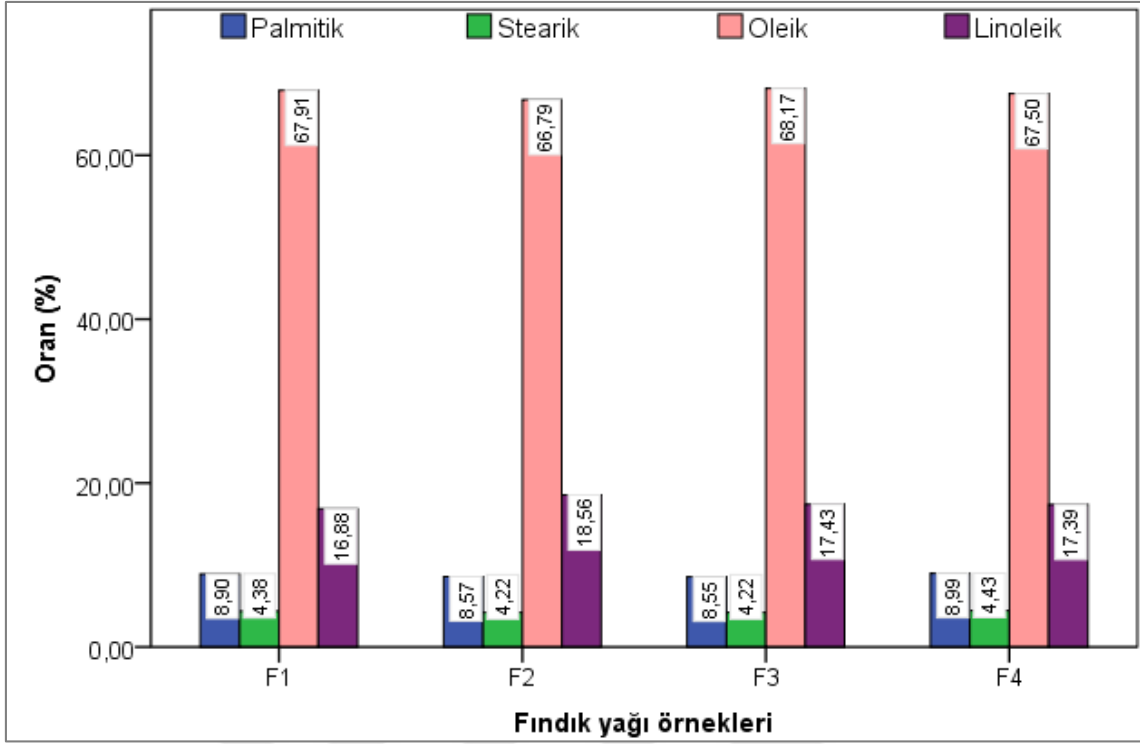
Fındık yağı örneklerinde 10 farklı yağ asidi tespit edilmiştir. Dört adet farklı fındık yağı örneğinde belirlenen yağ asidi oranları Çizelge 4.10'da verilmiştir. En baskın bulunan yağ asitleri sırası ile oleik, linoleik, palmitik ve stearik asitken (Şekil 4.10), daha düşük düzeyde bulunan yağ asitleri ise sırası ile palmitoleik, gadoleik, araşidik, linolenik, margarik ve miristik asittir (Şekil 4.11). Türk Gıda Kodeksinin ilgili tebliğinde (Anonim, 2012) fındık yağında bulunan yağ asitlerinin bulunması gereken limit değerleri verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen oleik asit oranları % 66.79-68.17 aralığında değişim göstererek ( $p<0.05$ ), tebliğde belirtilen sınır değer ( $\% 71$ ) altında bulunmuştur. Linoleik, palmitik, miristik, linolenik, palmitoleik, margarik ve araşidik yağ asitleri tebliğde belirtilen limitler içinde bulunmuştur (Çizelge 4.10). Örneklerin stearik ve gadoleik asit oranları tebliğde belirtilen değerlerin üzerinde bulunmuştur. Örneklerin miristik, margarik, linolenik ve araşidik asit oranları her bir yağ asidi kendi içinde değerlendirildiğinde aralarında anlamlı bir fark bulunmamıştır.

Çizelge 4.10. Fındık yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

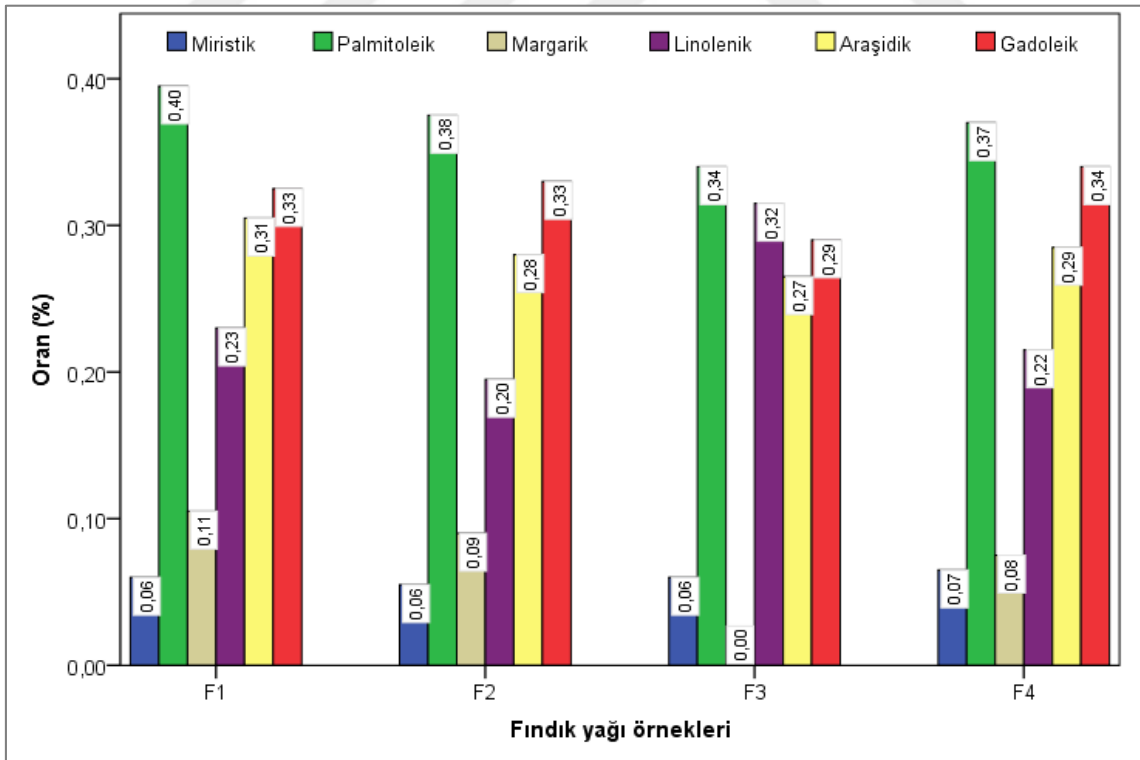
Yağ asitleri	F1	F2	F3	F4	Kodeks
<b>Miristik (C14:0)</b>	0.06±0.00 <sup>a</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>	0.06±0.00 <sup>a</sup>	0.07±0.01 <sup>a</sup>	TED-0.1
<b>Palmitik asit (C16:0)</b>	8.90±0.08 <sup>b</sup>	8.58±0.01 <sup>a</sup>	8.55±0.01 <sup>a</sup>	8.99±0.05 <sup>b</sup>	4.2-8.9
<b>Palmitoleik asit (C16:1)</b>	0.40±0.02 <sup>b</sup>	0.38±0.01 <sup>ab</sup>	0.34±0.00 <sup>a</sup>	0.37±0.03 <sup>ab</sup>	TED-0.5
<b>Margarik asit (C17:0)</b>	0.11±0.01 <sup>a</sup>	0.09±0.00 <sup>a</sup>	TED.	0.08±0.02 <sup>a</sup>	TED-0.1
<b>Stearik asit (C18:0)</b>	4.38±0.05 <sup>ab</sup>	4.23±0.01 <sup>a</sup>	4.23±0.02 <sup>a</sup>	4.43±0.09 <sup>b</sup>	TED-3.2
<b>Oleik asit (C18:1)</b>	67.91±0.52 <sup>b</sup>	66.79±0.24 <sup>a</sup>	68.17±0.10 <sup>b</sup>	67.50±0.44 <sup>ab</sup>	71.0-91.0
<b>Linoleik asit (C18:2)</b>	16.88±0.07 <sup>a</sup>	18.56±0.00 <sup>c</sup>	17.43±0.08 <sup>b</sup>	17.39±0.13 <sup>b</sup>	5.2-22.3
<b>Linolenik asit (C18:3)</b>	0.23±0.04 <sup>a</sup>	0.20±0.02 <sup>a</sup>	0.32±0.12 <sup>a</sup>	0.22±0.02 <sup>a</sup>	TED-0.3
<b>Araşidik asit (C20:0)</b>	0.31±0.02 <sup>a</sup>	0.28±0.03 <sup>a</sup>	0.27±0.01 <sup>a</sup>	0.29±0.01 <sup>a</sup>	TED-0.3
<b>Gadoleik asit (C20:1)</b>	0.33±0.01 <sup>b</sup>	0.33±0.01 <sup>b</sup>	0.29±0.00 <sup>a</sup>	0.34±0.01 <sup>b</sup>	TED-0.2

\*Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29) yağ asitleri limit değerleri, TED: Tespit edilemeyen düzey ( $\leq \% 0.05$ ).

Aynı satırda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p<0.05$ ).



Şekil 4.10. Fındık yağı örneklerinde palmitik, stearik, oleik ve linoleik asit içerikleri (%).



Şekil 4.11. Fındık yağı örneklerinde miristik, palmitoleik, margarik, linolenik, araşidik ve gadoleik asit içerikleri (%).



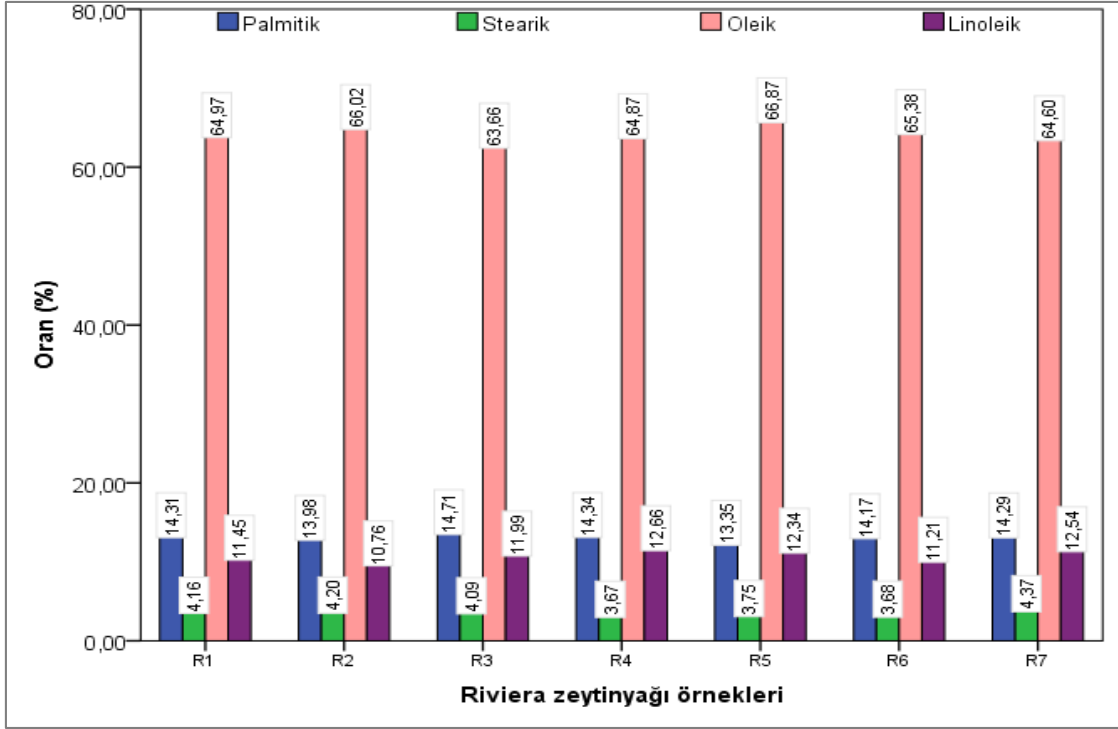
### 4.2.3. Riviera zeytinyağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları

Riviera zeytinyağı; rafine zeytinyağı ile doğrudan tüketime uygun natürel zeytinyağları karışımından oluşan ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1.0 gramdan fazla olmayan zeytinyağıdır (Anonim, 2017). Yedi farklı markadan oluşan riviera zeytinyağı örneklerinde 10 farklı yağ asidi tespit edilmiştir. Örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) Çizelge 4.11’ de verilmiştir. Baskın yağ asitleri sırasıyla oleik, palmitik, linoleik ve stearik asittir (Şekil 4.12). Bunları daha düşük düzeylerde palmitoleik, linolenik, araşidik, margoleik, margarik ve gadoleik asit takip etmektedir (Şekil 4.13). Oleik asit % 63.66-66.87 aralığında, tebliğde belirtilen limitler içinde bulunmuştur. Genel olarak araşidik asit dışındaki yağ asitleri “Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği”nde (Anonim, 2017) belirtilen kalite kriterleri sınırları dahilinde bulunmuştur. Örneklerde araşidik asit % 0.65-0.79 aralığında bulunurken, tebliğde belirtilen limit ise  $\leq 0.6$  olarak bildirilmiştir.

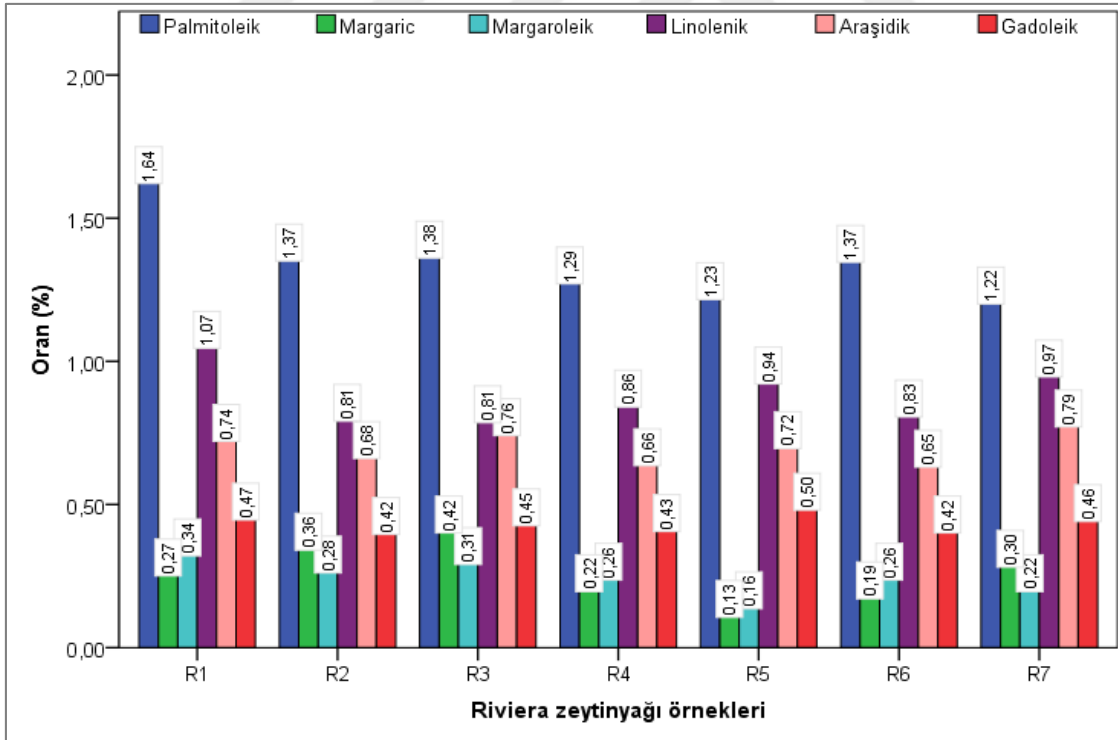
Çizelge 4.11. Riviera zeytinyağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asitleri	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	Kodeks
<b>Palmitik asit (C16:0)</b>	14.31±0.25 <sup>bc</sup>	13.98±0.08 <sup>b</sup>	14.71±0.13 <sup>c</sup>	14.34±0.16 <sup>bc</sup>	13.35±0.27 <sup>a</sup>	14.17±0.13 <sup>b</sup>	14.29±0.25 <sup>bc</sup>	7.5-20.0
<b>Palmitoleik asit (C16:1)</b>	1.64±0.06 <sup>c</sup>	1.37±0.04 <sup>a</sup>	1.38±0.03 <sup>a</sup>	1.29±0.01 <sup>a</sup>	1.24±0.01 <sup>a</sup>	1.37±0.02 <sup>a</sup>	1.22±0.01 <sup>a</sup>	0.3-3.5
<b>Margarik asit (C17:0)</b>	0.27±0.01 <sup>c</sup>	0.36±0.01 <sup>e</sup>	0.42±0.01 <sup>f</sup>	0.22±0.01 <sup>b</sup>	0.13±0.01 <sup>a</sup>	0.19±0.01 <sup>b</sup>	0.30±0.01 <sup>d</sup>	≤0.4
<b>Margoleik asit (C17:1)</b>	0.34±0.01 <sup>f</sup>	0.28±0.00 <sup>d</sup>	0.31±0.01 <sup>e</sup>	0.26±0.01 <sup>c</sup>	0.16±0.01 <sup>a</sup>	0.26±0.01 <sup>c</sup>	0.22±0.01 <sup>b</sup>	≤0.6
<b>Stearik asit (C18:0)</b>	4.16±0.01 <sup>d</sup>	4.20±0.01 <sup>d</sup>	4.09±0.03 <sup>c</sup>	3.67±0.03 <sup>a</sup>	3.75±0.04 <sup>b</sup>	3.68±0.01 <sup>a</sup>	4.37±0.01 <sup>e</sup>	0.5-5.0
<b>Oleik asit (C18:1)</b>	64.98±1.05 <sup>ab</sup>	66.02±1.47 <sup>ab</sup>	63.66±1.31 <sup>a</sup>	64.87±0.08 <sup>ab</sup>	66.87±0.44 <sup>b</sup>	65.38±1.42 <sup>ab</sup>	64.60±0.05 <sup>ab</sup>	55.0-83.0
<b>Linoleik asit (C18:2)</b>	11.45±0.42 <sup>bc</sup>	10.76±0.12 <sup>a</sup>	11.99±0.23 <sup>cd</sup>	12.66±0.28 <sup>e</sup>	12.34±0.16 <sup>de</sup>	11.21±0.18 <sup>ab</sup>	12.54±0.06 <sup>de</sup>	2.5-21.0
<b>Linolenik asit (C18:3)</b>	1.07±0.04 <sup>d</sup>	0.81±0.01 <sup>a</sup>	0.81±0.01 <sup>a</sup>	0.86±0.01 <sup>b</sup>	0.94±0.01 <sup>c</sup>	0.83±0.01 <sup>ab</sup>	0.97±0.02 <sup>c</sup>	≤1.0
<b>Araşidik asit (C20:0)</b>	0.74±0.01 <sup>bc</sup>	0.68±0.01 <sup>a</sup>	0.76±0.01 <sup>cd</sup>	0.66±0.01 <sup>a</sup>	0.72±0.02 <sup>b</sup>	0.65±0.01 <sup>a</sup>	0.79±0.01 <sup>d</sup>	≤0.6
<b>Gadoleik asit (C20:1)</b>	0.47±0.01 <sup>c</sup>	0.42±0.01 <sup>a</sup>	0.45±0.01 <sup>bc</sup>	0.43±0.01 <sup>ab</sup>	0.50±0.01 <sup>d</sup>	0.42±0.01 <sup>ab</sup>	0.46±0.01 <sup>c</sup>	≤0.5

\*Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29) yağ asitleri limit değerleri, Aynı satırda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p<0.05$ ).



Şekil 4.12. Riviera zeytinyağı örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri.



Şekil 4.13. Riviera zeytinyağı örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri.

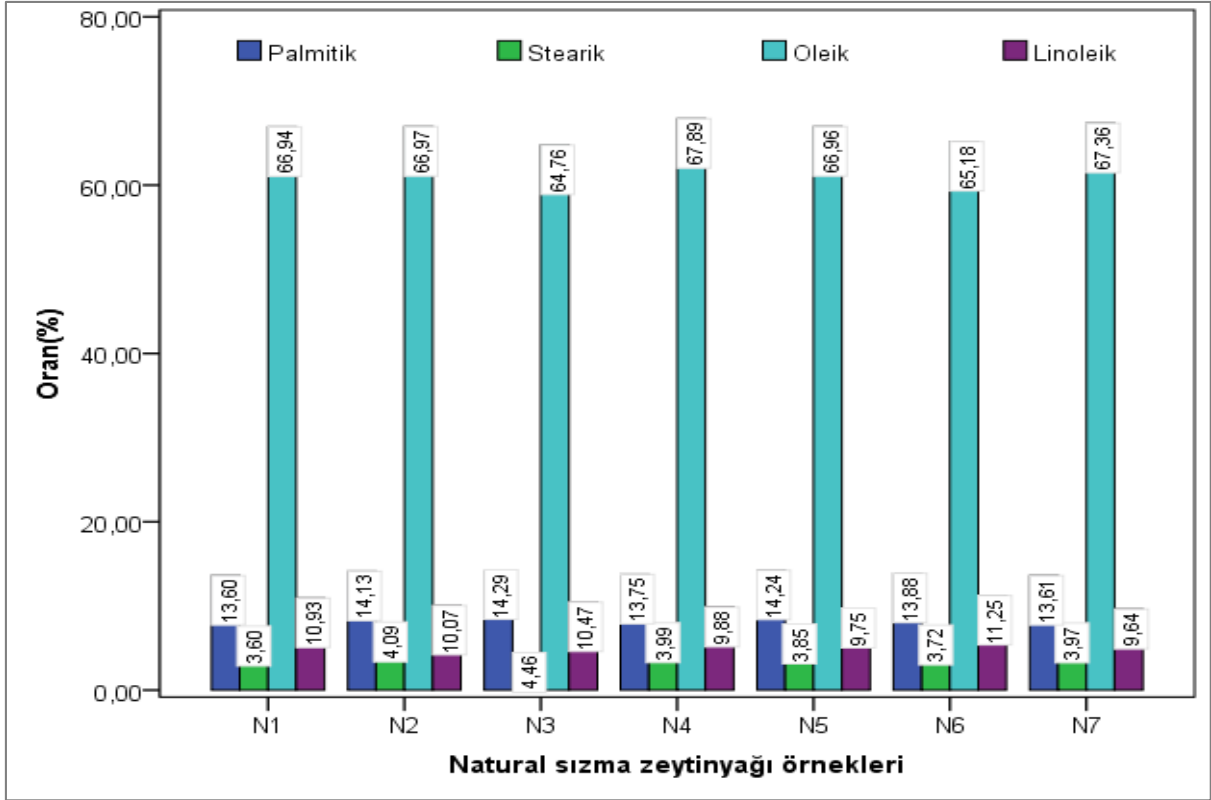
#### 4.2.4. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Natürel zeytinyağı; zeytin meyvesinden doğal niteliklerinde değişikliğe neden olmayacak bir ısı ortamında, sadece yıkama, dekantasyon, santrifüj ve filtrasyon işlemleri gibi mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen; kendi kategorisindeki ürünlerin fiziksel, kimyasal ve duyuşsal özelliklerini taşıyan yağlardır (Anonim, 2017). Aynı tebliğ göre; natürel sızma zeytinyağı ise, doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.8 gramdan fazla olmayan yağlardır. Çalışma kapsamında kullanılan yedi farklı marka natürel sızma zeytinyağı örneklerinde belirlenen yağ asidi kompozisyonları Çizelge 4.12’de verilmiştir. Tüm örneklerde 10 farklı yağ asidi belirlenmiştir. Bunlardan en fazla bulunanları sırasıyla, oleik, palmitik, linoleik ve stearik asitlerdir (Şekil 4.14). Daha düşük düzeyde bulunanlar ise sırası ile palmitoleik, linolenik, araşidik, gadoleik, margaroleik ve margarik asittir (Şekil 4.15). Bunlardan N2, N3, N4 ve N6 örneklerinde belirlenen araşidik asit oranları dışındaki yağ asitleri Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde belirtilen sınırlar dahilindedir (Anonim, 2017). Yağ asidi oranları örneklere göre farklılık göstermiştir ( $p < 0.05$ ). Keramat ve Golmakani (2016) tarafından natürel sızma zeytinyağında yağ asidi profili oleik asit (% 68.21), palmitik asit (% 14.11), linoleik asit (% 11.65), stearik asit (% 4.07) ve linolenik asit (% 1.19) olarak bildirilmiştir.

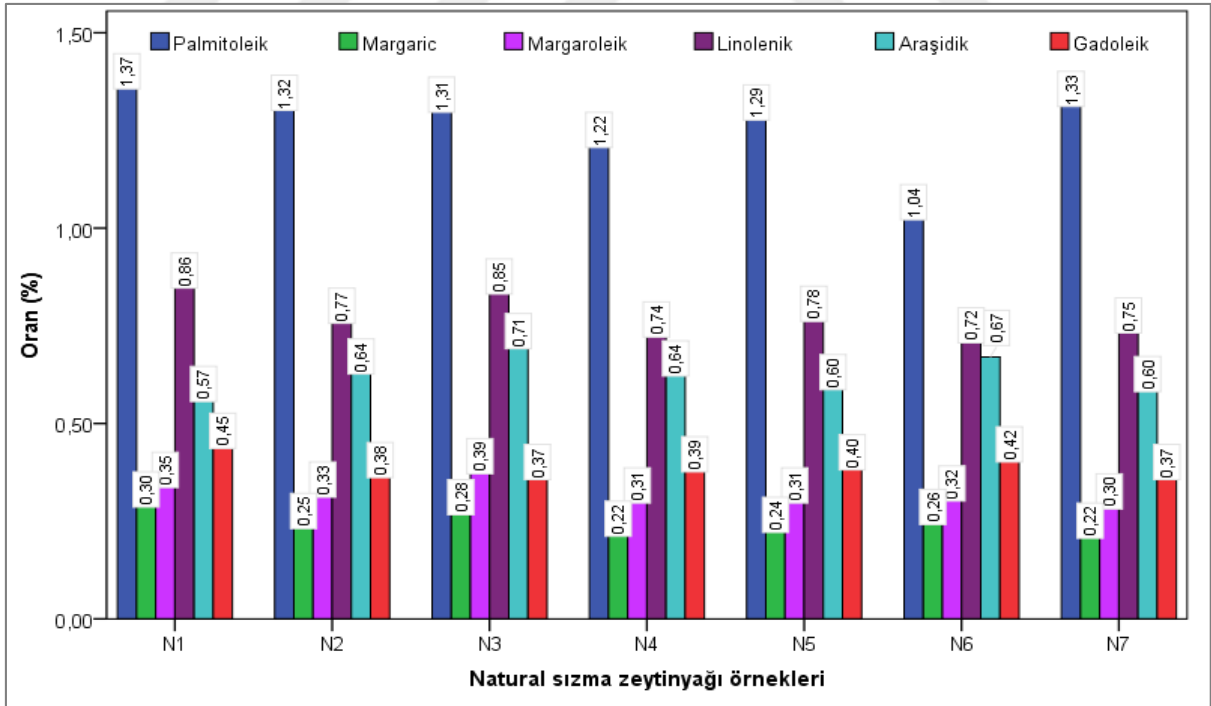
Çizelge 4.12. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asitleri	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	Kodeks
<b>Palmitik asit (C16:0)</b>	13.60 ±0.10 <sup>a</sup>	14.13 ±0.22 <sup>ab</sup>	14.29 ±0.34 <sup>b</sup>	13.75 ±0.03 <sup>ab</sup>	14.24 ±0.23 <sup>ab</sup>	13.88 ±0.33 <sup>ab</sup>	13.61 ±0.40 <sup>a</sup>	7.5-20.0
<b>Palmitoleik asit (C16:1)</b>	1.37 ±0.01 <sup>d</sup>	1.32 ±0.02 <sup>c</sup>	1.31 ±0.01 <sup>c</sup>	1.22 ±0.01 <sup>b</sup>	1.29 ±0.01 <sup>c</sup>	1.04 ±0.02 <sup>a</sup>	1.33 ±0.02 <sup>c</sup>	0.3-3.5
<b>Margarik asit (C17:0)</b>	0.30 ±0.07 <sup>b</sup>	0.25 ±0.01 <sup>ab</sup>	0.28 ±0.01 <sup>ab</sup>	0.23 ±0.02 <sup>ab</sup>	0.24 ±0.02 <sup>ab</sup>	0.26 ±0.02 <sup>ab</sup>	0.22 ±0.01 <sup>a</sup>	≤0.4
<b>Margoleik asit (C17:1)</b>	0.35 ±0.00 <sup>b</sup>	0.33 ±0.02 <sup>ab</sup>	0.39 ±0.02 <sup>c</sup>	0.31 ±0.01 <sup>a</sup>	0.31 ±0.01 <sup>a</sup>	0.32 ±0.01 <sup>a</sup>	0.30 ±0.01 <sup>a</sup>	≤0.6
<b>Stearik asit (C18:0)</b>	3.60 ±0.01 <sup>a</sup>	4.09 ±0.02 <sup>b</sup>	4.46 ±0.32 <sup>c</sup>	3.99 ±0.04 <sup>b</sup>	3.85 ±0.11 <sup>ab</sup>	3.73 ±0.16 <sup>ab</sup>	3.97 ±0.03 <sup>b</sup>	0.5-5.0
<b>Oleik asit (C18:1)</b>	66.94 ±1.04 <sup>abc</sup>	66.97 ±0.06 <sup>abc</sup>	64.76 ±0.59 <sup>a</sup>	67.89 ±0.54 <sup>c</sup>	66.96 ±1.22 <sup>abc</sup>	65.18 ±1.59 <sup>ab</sup>	67.37 ±0.93 <sup>bc</sup>	55.0-83.0
<b>Linoleik asit (C18:2)</b>	10.94 ±0.25 <sup>cd</sup>	10.07 ±0.29 <sup>ab</sup>	10.47 ±0.41 <sup>bc</sup>	9.88 ±0.06 <sup>ab</sup>	9.75 ±0.28 <sup>ab</sup>	11.25 ±0.41 <sup>d</sup>	9.64 ±0.33 <sup>a</sup>	2.5-21.0
<b>Linolenik asit (C18:3)</b>	0.86 ±0.00 <sup>c</sup>	0.77 ±0.03 <sup>ab</sup>	0.85 ±0.02 <sup>c</sup>	0.74 ±0.02 <sup>ab</sup>	0.78 ±0.02 <sup>b</sup>	0.72 ±0.01 <sup>a</sup>	0.75 ±0.02 <sup>ab</sup>	≤1.0
<b>Araşidik asit (C20:0)</b>	0.57 ±0.00 <sup>a</sup>	0.64 ±0.01 <sup>cd</sup>	0.71 ±0.02 <sup>e</sup>	0.64 ±0.02 <sup>bcd</sup>	0.60 ±0.01 <sup>abc</sup>	0.67 ±0.01 <sup>de</sup>	0.60 ±0.02 <sup>ab</sup>	≤0.6
<b>Gadoleik asit (C20:1)</b>	0.45 ±0.03 <sup>b</sup>	0.38 ±0.02 <sup>a</sup>	0.37 ±0.01 <sup>a</sup>	0.39 ±0.01 <sup>a</sup>	0.40 ±0.02 <sup>a</sup>	0.42 ±0.02 <sup>ab</sup>	0.37 ±0.01 <sup>a</sup>	≤0.5

\*Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29) yağ asitleri limit değerleri, Aynı satırda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir (p<0.05).



Şekil 4.14. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri.



Şekil 4.15. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri.

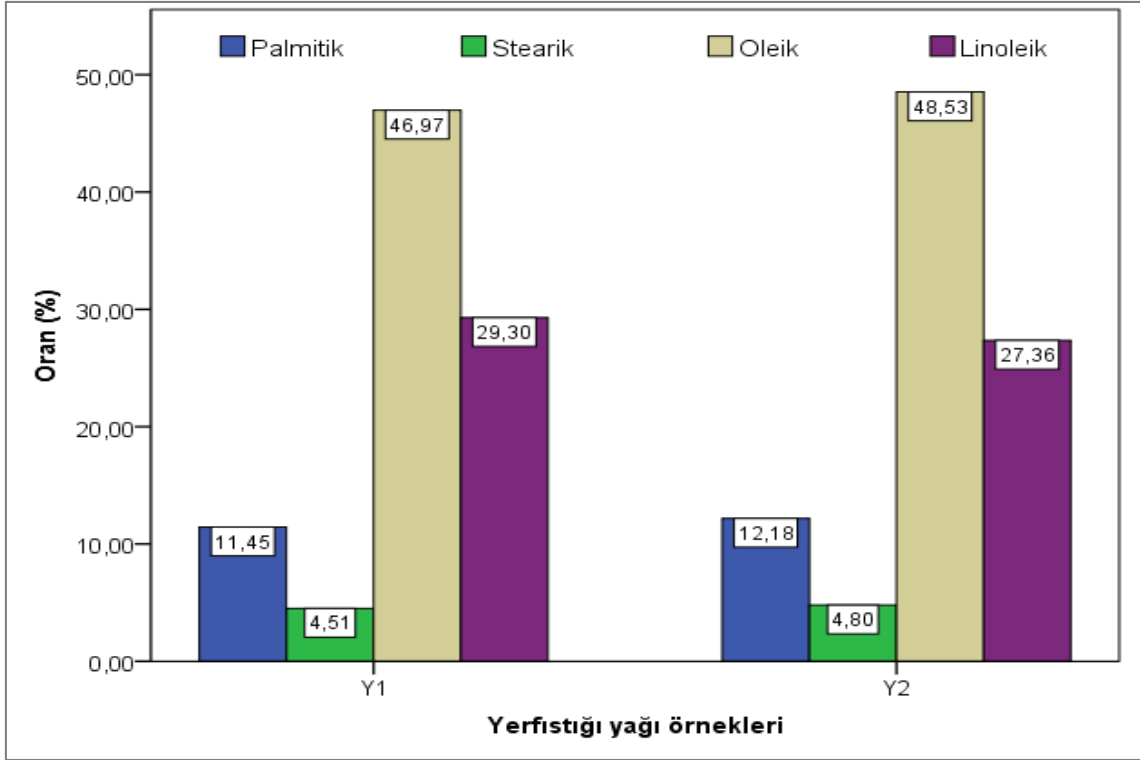
#### 4.2.5. Yerfıstığı yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları

Çalışmada kullanılan iki farklı marka yerfıstığı yağı örneğine ait yağ asidi bileşimi Çizelge 4.13’de verilmiştir. Örneklerde 9 çeşit yağ asidi bulunmuştur. Bunlardan baskın olanları sırasıyla, oleik, linoleik, palmitik ve stearik asittir (Şekil 4.16). Bunları daha düşük düzeyde sırasıyla, araşidik, margarik, gadoleik, linolenik ve palmitoleik asitler takip etmiştir (Şekil 4.17). Y1 örneğinde margarik, stearik, linolenik ve araşidik asitler tebliğde belirtilen limit değerlerin üzerinde bulunmuştur. Y2 örneğinde ise palmitik, oleik ve linoleik asit dışındaki yağ asitleri tebliğde belirtilen limit değerlerin üzerinde çıkmıştır. Y1 ve Y2 örneklerinde; palmitik, linoleik, linolenik ve gadoleik asit oranları her bir yağ asidi kendi içinde değerlendirildiğinde önemli farklılık göstermiştir ( $p<0.05$ ). Tanrıverdi (2011) tarafından, yerfıstığı yağının yağ asidi kompozisyonu C16:0 (% 8.92), C18:0 (% 2.98), C18:1(% 59.37), C18:2 (% 25.42) ve C18:3 (% 2.48) olarak belirlenmiştir. de Camargo ve ark. (2016) ise yağ asitlerini, C16:0 (% 12.5), C18:0 (% 2.12), C18:1(% 46.7), C18:2 (% 34.9) ve C22:1 (% 1.69) olarak bildirmişlerdir.

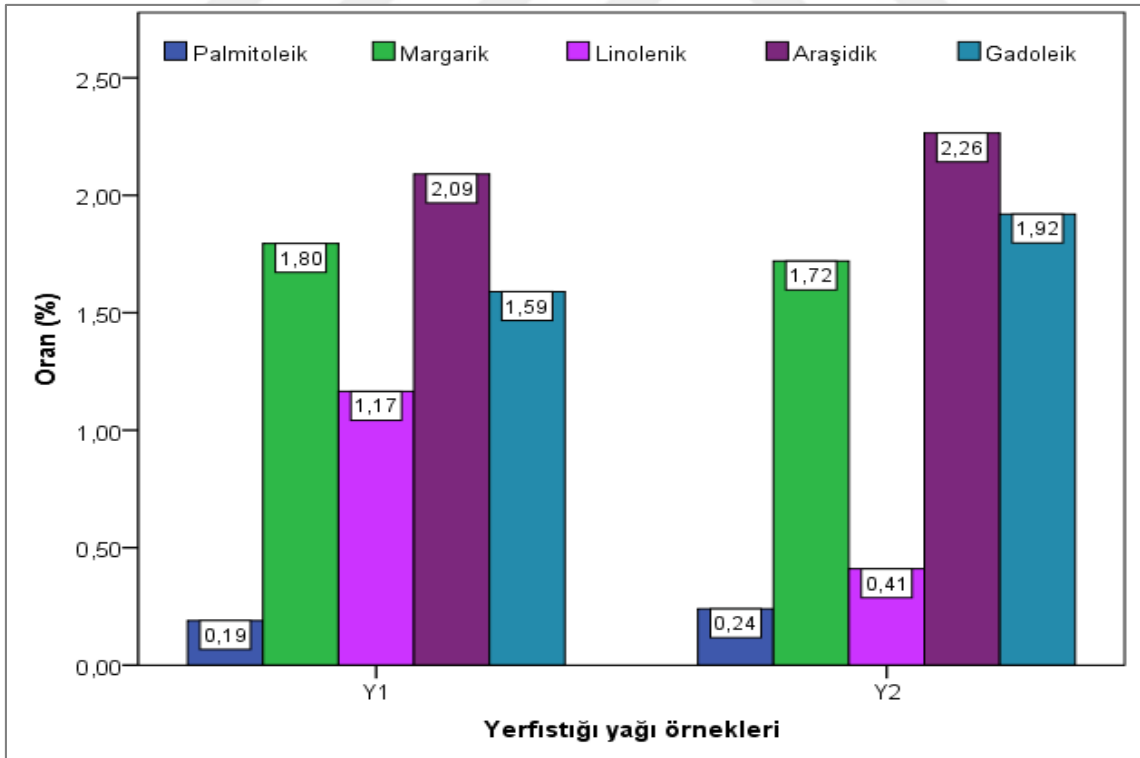
Çizelge 4.13. Yerfıstığı yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asitleri	Y1	Y2	Kodeks
<b>Palmitik asit (C16:0)</b>	11.45 ±0.06 <sup>a</sup>	12.18 ±0.08 <sup>b</sup>	8.0-14.0
<b>Palmitoleik asit (C16:1)</b>	0.19 ±0.03 <sup>a</sup>	0.24 ±0.00 <sup>a</sup>	TED-0.2
<b>Margarik asit (C17:0)</b>	1.80 ±0.02 <sup>a</sup>	1.72 ±1.34 <sup>a</sup>	TED-0.1
<b>Stearik asit (C18:0)</b>	4.51 ±0.04 <sup>a</sup>	4.80 ±0.13 <sup>a</sup>	1.0-4.5
<b>Oleik asit (C18:1)</b>	46.98 ±1.36 <sup>a</sup>	48.53 ±0.24 <sup>a</sup>	35.0-69.0
<b>Linoleik asit (C18:2)</b>	29.30 ±0.35 <sup>b</sup>	27.36 ±0.13 <sup>a</sup>	12.0-43.0
<b>Linolenik asit (C18:3)</b>	1.17 ±0.01 <sup>b</sup>	0.41 ±0.00 <sup>a</sup>	TED-0.3
<b>Araşidik asit (C20:0)</b>	2.09 ±0.03 <sup>a</sup>	2.27 ±0.49 <sup>a</sup>	1.0-2.0
<b>Gadoleik asit (C20:1)</b>	1.59 ±0.01 <sup>a</sup>	1.92 ±0.01 <sup>b</sup>	0.7-1.7

\*Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29) yağ asitleri limit değerleri, TED: Tespit edilemeyen düzey ( $\leq$  % 0.05). Aynı satırda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p<0.05$ ).



Şekil 4.16. Yerfıstığı yağı örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri.



Şekil 4.17. Yer fıstığı yağı örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri.



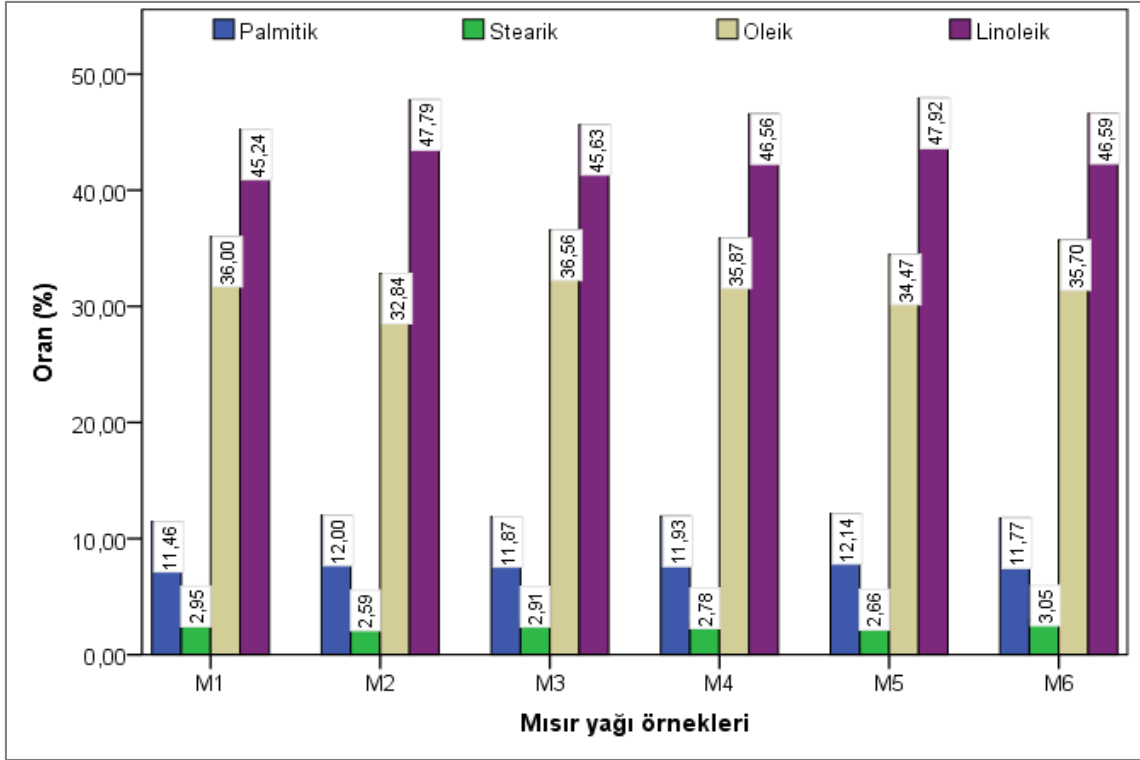
#### 4.2.6. Mısır yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları

Mısır yağı örneklerinin (6 farklı marka) yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.14'de verilmiştir. Mısır yağı örneklerinde 10 çeşit yağ asidi tespit edilmiştir. En fazla bulunan yağ asitleri sırasıyla, linoleik, oleik, palmitik ve stearik asit olmuştur (Şekil 4.18). Bunları genel olarak daha düşük düzeyde bulunan linolenik, araşidik, gadoleik, margoleik, palmitoleik ve margarik asit izlemiştir (Şekil 4.19). Margoleik asit M3 ve M6 örneklerinde tespit edilmezken, M1, M2, M4, M5 ve M7 örneklerinde Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliğinde (Anonim, 2012) belirtilen limitin üzerinde bulunmuştur. Margarik ve margoleik asit dışındaki yağ asitlerinde tespit edilen oranlar, tebliğde belirtilen limitler dâhilinde bulunmuştur. Palmitik, margarik, margoleik, linolenik ve gadoleik yağ asitleri, örnekler arasında her biri kendi içinde anlamlı farklılık göstermiştir ( $p < 0.05$ ). Ali ve ark. (2016) mısır yağında başlıca yağ asitlerini linoleik asit (% 55.08), oleik asit (% 29.51), palmitik asit (% 11.3), stearik asit (% 2.1) ve araşidik asit (% 1.18) olarak belirlemişlerdir. Benzer sonuçlar El Boulifi ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada ortaya konmuştur. Linoleik asit (% 55.8), oleik asit (% 27.3), palmitik asit (% 12.0) stearik asit (% 2.4) baskın yağ asitleri olarak tespit edilmiştir. Bir diğer çalışmada mısır yağında en fazla bulunan yağ asitleri linoleik asit (% 56.59), oleik asit (% 26.73), palmitik asit (% 12.07) ve stearik asit (% 1.22) olarak rapor edilmiştir (Farhoosh ve ark., 2008).

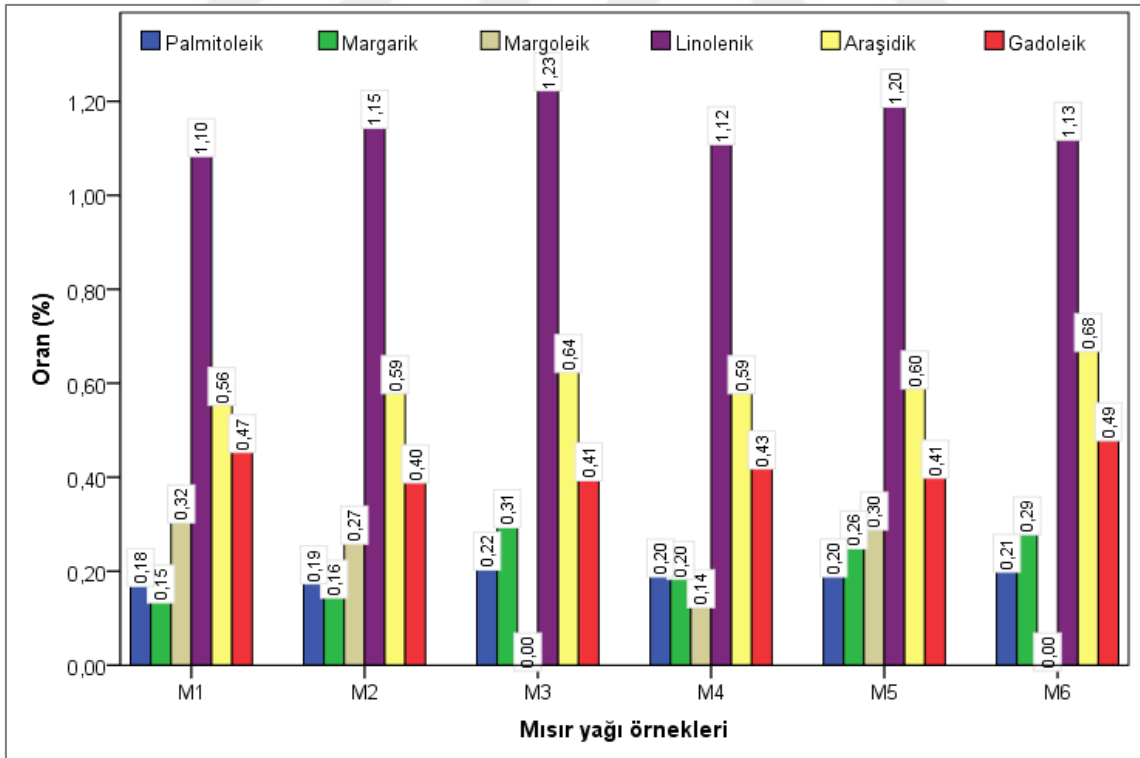
Çizelge 4.14. Mısır yağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asidi	M1	M2	M3	M4	M5	M6	Kodeks
<b>Palmitik asit (C16:0)</b>	11.46±0.04 <sup>a</sup>	12.00±0.04 <sup>ab</sup>	11.87±0.06 <sup>a</sup>	11.93±0.05 <sup>a</sup>	12.14±0.59 <sup>a</sup>	11.77±0.79 <sup>a</sup>	8.6-16.5
<b>Palmitoleik asit (C16:1)</b>	0.18±0.01 <sup>a</sup>	0.19±0.01 <sup>a</sup>	0.22±0.01 <sup>a</sup>	0.20±0.00 <sup>a</sup>	0.20±0.01 <sup>a</sup>	0.21±0.02 <sup>a</sup>	TED-0.5
<b>Margarik asit (C17:0)</b>	0.15±0.01 <sup>a</sup>	0.16±0.01 <sup>a</sup>	0.31±0.02 <sup>c</sup>	0.20±0.02 <sup>ab</sup>	0.26±0.04 <sup>bc</sup>	0.29±0.05 <sup>c</sup>	TED-0.1
<b>Margoleik asit (C17:1)</b>	0.32±0.02 <sup>b</sup>	0.27±0.01 <sup>b</sup>	TED	0.14±0.01 <sup>a</sup>	0.30±0.04 <sup>b</sup>	TED	TED-0.1
<b>Stearik asit (C18:0)</b>	2.95±0.02 <sup>a</sup>	2.59±0.01 <sup>a</sup>	2.91±0.03 <sup>a</sup>	2.78±0.01 <sup>a</sup>	2.66±0.33 <sup>a</sup>	3.05±0.43 <sup>a</sup>	TED-3.3
<b>Oleik asit (C18:1)</b>	36.00±0.33 <sup>a</sup>	32.84±1.27 <sup>a</sup>	36.56±0.86 <sup>a</sup>	35.87±0.13 <sup>a</sup>	34.47±3.27 <sup>a</sup>	35.70±5.07 <sup>a</sup>	20.0-42.2
<b>Linoleik asit (C18:2)</b>	45.24±2.29 <sup>a</sup>	47.79±1.49 <sup>a</sup>	45.63±0.91 <sup>a</sup>	46.56±0.08 <sup>a</sup>	47.92±4.29 <sup>a</sup>	46.59±3.33 <sup>a</sup>	34.0-65.6
<b>Linolenik asit (C18:3)</b>	1.10±0.02 <sup>a</sup>	1.16±0.04 <sup>ab</sup>	1.24±0.02 <sup>b</sup>	1.12±0.01 <sup>ab</sup>	1.20±0.08 <sup>ab</sup>	1.13±0.05 <sup>ab</sup>	TED-2.0
<b>Araşidik asit (C20:0)</b>	0.57±0.01 <sup>a</sup>	0.59±0.01 <sup>a</sup>	0.64±0.02 <sup>a</sup>	0.59±0.00 <sup>a</sup>	0.60±0.10 <sup>a</sup>	0.68±0.08 <sup>a</sup>	0.3-1.0
<b>Gadoleik asit (C20:1)</b>	0.47±0.02 <sup>ab</sup>	0.40±0.01 <sup>a</sup>	0.41±0.01 <sup>a</sup>	0.43±0.00 <sup>ab</sup>	0.41±0.04 <sup>a</sup>	0.49±0.05 <sup>b</sup>	0.2-0.6

\*Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29) yağ asitleri limit değerleri, TED: Tespit edilemeyen düzey ( $\leq$  % 0.05). Aynı satırda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir ( $p < 0.05$ ).



Şekil 4.18. Mısır yağı örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri.



Şekil 4.19. Mısır yağı örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri.

#### 4.2.7. Margarin ve şortening örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%) analiz sonuçları

Çalışmada kullanılan 6 farklı marka mutfak margarini (G1-G6) ve 3 farklı marka pastacılık yağı/şortening'in (G7-G9) yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.15'de verilmiştir. Bu örneklerde 12 farklı yağ asidi tespit edilmiştir. En baskın bulunan yağ asitleri sırasıyla palmitik, oleik, linoleik, stearik, miristik ve laurik asit olduğu saptanmıştır (Şekil 4.20). Daha düşük düzeyde bulunanlar ise kaprik, araşidik, palmitoleik, margarik, gadoleik ve kaprik asittir (Şekil 4.21). Bu yağların bileşimini büyük oranda doymuş yağ asitlerinden pamitik ve steark asit, doymamışlardan ise oleik ve linoleik asit teşkil etmektedir. Emülsiyon niteliğinde olan bu katı yağların formülasyonunda süt yağı kullanıldığı için kaprik ve miristik yağ asitleri de bulunmaktadır. Yağ asitlerinin tümü örnekler bazında istatistiki olarak önemli farklılık göstermektedir ( $p<0.05$ ).

Bu çalışmada margarin ve şortening örneklerinde kaprik asit içeriği % 0.03- 1.03 aralığında tespit edilmiştir. Çıraklı (2011), margarinlerdeki kaprik asit içeriğini % 0.26-0.92 aralığında ve Kayahan ve Tekin (1994), 17 farklı margarinin yağ asidi profilini belirledikleri çalışmada sadece iki örnekte kaprik asit içeriğini % 0.18 ve 0.32 olarak tespit etmişlerdir. Başol (2006), 15 adet şortening örneğinde kaprik asit miktarını % 0.1 olarak belirlemiştir. Bu çalışmada tespit edilen içerikler, belirtilen literatürdeki bulgular ile uyum içindedir. Gerçekleştirilen bu çalışmada margarin ve şorteninglerde laurik asit % 0.33-10.58 aralığında bulunmuştur. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda (Kayahan ve Tekin, 1994; Çıraklı, 2011) benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada miristik asit içeriği % 1.64 ile 4.43 aralığında tespit edilmiştir. Çıraklı (2011) margarinlerde miristik asit içeriğini % 1.80-5.11 aralığında, Kayahan ve Tekin (1994) ise % 0.16-1.58 aralığında tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde belirtilen sonuçlarla büyük oranda uyum göstermektedir. Şorteninglerde miristik asit içeriği Başol (2006) tarafından 15 örnekte % 0.5-1.2 aralığında, Kayahan ve Tekin (1994) tarafından % 0.5-0.83 aralığında saptanmıştır. Bizim 3 adet şorteningde belirlediğimiz miristik asit oranı (% 1.73-3.07 aralığında) bu sonuçlardan daha yüksek çıkmıştır. Çıraklı (2011), margarinlerdeki palmitik asit içeriğini % 12.40-40.61 aralığında, Kayahan ve Tekin (1994) % 12.28- 28.48 aralığında tespit etmişlerdir. Bu çalışmada saptanan palmitik asit oranları (% 28.40-38.63 aralığında) Çıraklı (2011)'nin bulguları ile uyum içerisindeyken, Kayahan ve Tekin (1994)'nin bulgularından ise bir örneğin sonucu ile örtüşmüştür. Çalışmamızda kullanılan şortening örneklerinde (G7, G8, G9) palmitik asit

oranları % 29.65- 37.11 aralığındadır. Bu sonuç Başol (2006)'ün (% 18.9-42.5) ve Kayahan ve Tekin (1994)'nin (% 23.8- 31.04 aralığı) tespitleri ile büyük oranda uyum içerisinde. Bu çalışmada margarin örneklerinde palmitoleik asit oranları %0.19-0.37 aralığında bulunmuştur. Margarinler üzerine yapılan önceki çalışmalarda, palmitoleik % 0.11-0.45 (Çıraklı, 2011) ve % 0.22-0.34 (Kayahan ve Tekin, 1994) aralıklarında tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar bu bulgularla uyum içindedir. Şortening örneklerinde palmitoleik asit içeriği % 0.18-0.44 aralığında tespit edilmiştir. Bu sonuç Başol (2006) tarafından belirlenen % 0.2-0.5 aralığı ve Kayahan ve Tekin (1994) tarafından belirlenen % 0.05-0.44 aralığındaki oranlarla örtüşmektedir.

Margarin örneklerinde stearik asit % 8.00-12.71 aralığında tespit edilmiştir. Bu oran Çıraklı (2011) tarafından % 4.35-12.9 aralığında, Kayahan ve Tekin (1994) tarafından ise % 5.25-10.33 aralığında bulunmuştur. Elde edilen bulgular bu çalışmanın sonuçlarıyla uyum göstermiştir. Şortening örneklerinde ise stearik asit % 7.31-10.27 aralığındadır. Şorteninglerdeki stearik asit miktarını Başol (2006), % 4.4-9.6 aralığında, Kayahan ve Tekin (1994) % 5.06-7.12 aralığında tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar, bu çalışmanın sonuçlarıyla büyük oranda örtüşmektedir.

Margarin örneklerinde oleik asit, % 22.93-40.27 aralığında, şortening örneklerinde ise % 31.88-39.49 aralığında bulunmuştur. Çıraklı (2011) bu oranı margarinlerde % 24.98-35.34 aralığında tespit etmiştir. Kayahan ve Tekin (1994) margarinlerde % 24.13-38.14 aralığında, şorteninglerde % 28.09-38.86 aralığında rapor etmişlerdir. Başol (2006) şorteninglerde oleik asit içeriğini % 17.8-39.0 aralığında tespit etmiştir. Çetin ve ark. (2003), 10 adet margarinde oleik asit içeriğini % 21.8-35.7 aralığında bulmuşlardır. Bu çalışmanın sonuçları bu bulgularla uyum içindedir.

Çalışmamızda margarin örneklerinin linoleik asit oranı % 12.66-18.56 aralığında değişim göstermiştir. Önceki çalışmalarda bu oran % 10.90-36.06 aralığında (Çıraklı, 2011) ve % 7.37-44.00 aralığında (Kayahan ve Tekin, 1994) tespit edilmiştir. Bu çalışmada şortening örneklerinde ise linoleik asit içeriği % 13.64-18.48 aralığında tespit edilmiştir. Bu sonuç Başol (2006) (% 5.6-33.8) ve Kayahan ve Tekin (1994)'in (% 13.02-16.29) sonuçları ile uyum göstermiştir.

Linolenik asit içeriği margarin örneklerinde % 0.10-2.10 aralığında, şortening örneklerinde % 0.25-0.49 aralığında belirlenmiştir. Çıraklı (2011) margarinlerde linolenik içeriğini % 0.24-5.64 aralığında bulmuştur. Kayahan ve Tekin (1994)

margarinlerde % 0.10-2.10 aralığında, şorteninglerde ise % 0.35-1.17 aralığında tespit etmiştir. Bir diğer araştırmacı şorteninglerde linolenik asit içeriğini % 0.2-1.4 aralığında tespit etmiştir (Başol, 2006). Bu çalışmanın sonuçları büyük ölçüde uyum göstermektedir.

Araşidik asit, margarin örneklerimizde %0.39-0.82 aralığında, şortening örneklerinde % 0.45-0.64 aralığında bulunmuştur. Diğer araştırmacılar araşidik asit içeriğini, margarinlerde % 0.28-0.75 (Çıraklı, 2011) ve % 0.13-0.66 (Kayahan ve Tekin, 1994) aralığında, şorteninglerde ise % 0.2-0.6 (Başol, 2006) ve % 1.19-1.52 (Kayahan ve Tekin, 1994) aralığında bulmuşlardır. Kayahan ve Tekin (1994) tarafından şorteninglerde tespit edilen oran dışındaki bulgularla bu çalışmanın sonuçlarıyla örtüşmektedir.

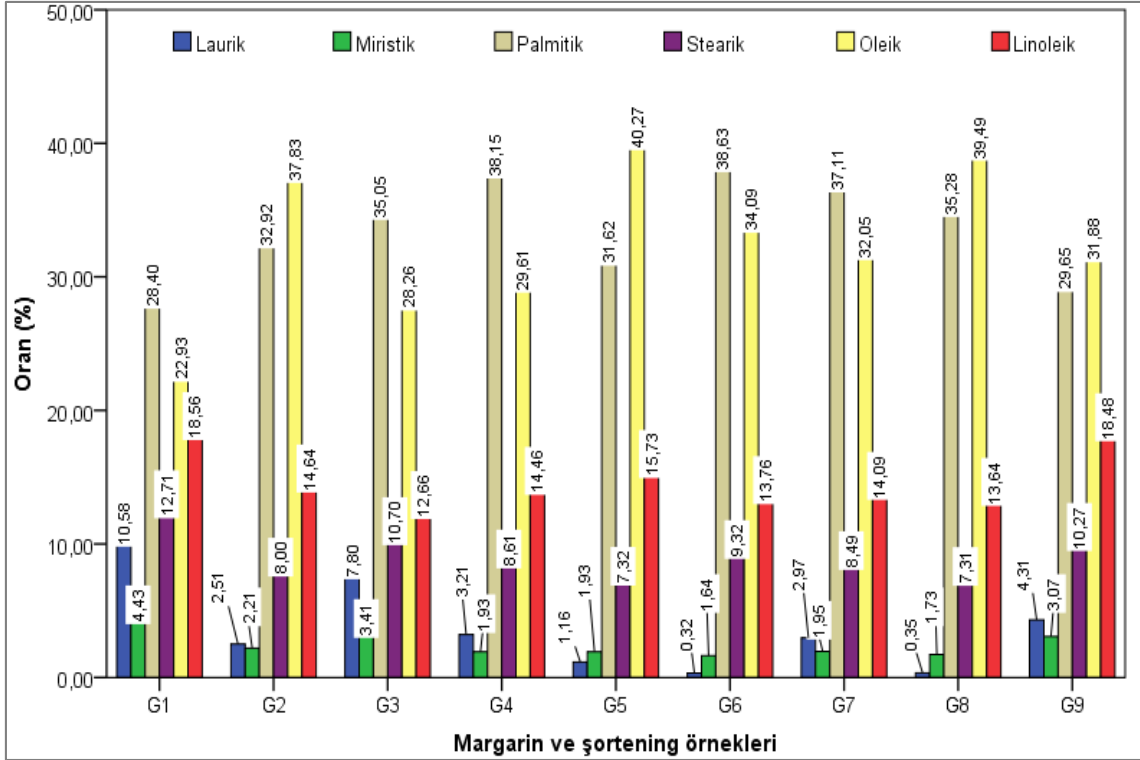
Margarik asit çalışmada kullanılan margarinlerde % 0.10-0.22 ve şorteninglerde % 0.13-0.18 aralıklarında bulunmuştur. Çıraklı (2011) margarinlerde margarik asit içeriğini % 0.06-0.27 aralığında bulmuştur. Hernandez-Martinez ve ark. (2011), Meksika pazarında temin ettikleri 22 adet margarinde margarik asit içeriğini % 0.08-0.59 aralığında tespit etmişlerdir. Bir diğer çalışmada Pakistan marketlerinde satışı sunulan 10 adet margarinin yağ asidi kompozisyonunun araştırıldığı çalışmada, 3 örnekte margarik asit tespit edilmezken, diğerlerinde % 0.1-2.7 aralığında tespit edilmiştir (Kandhro ve ark., 2008).

Gadoleik asit (cis-11-Eicosenoic asit) margarin örneklerinde % 0.09-0.22 ve şortening örneklerinde % 0.12-0.23 aralığında tespit edilmiştir. Çıraklı (2011) 16 marka şortening örneğinin 8 tanesinde gadoleik aside rastlamazken, diğer 8 markada ise % 0.49'un altındaki oranlarda bulunmuştur. Çetin ve ark. (2003), yağ asidi kompozisyonunu belirledikleri 10 adet margarinin 5'inde % 0.1-0.4 aralığında gadoleik asit tespit ederken, diğer 5 örnekte gadoleik aside rastlamamışlardır. Kandhro ve ark. (2008) Pakistan'da 10 farklı marka margarinin 2 tanesinde gadoleik aside rastlamazken, diğer örneklerde % 0.1-0.7 aralığında bulunduğunu bildirmişlerdir.

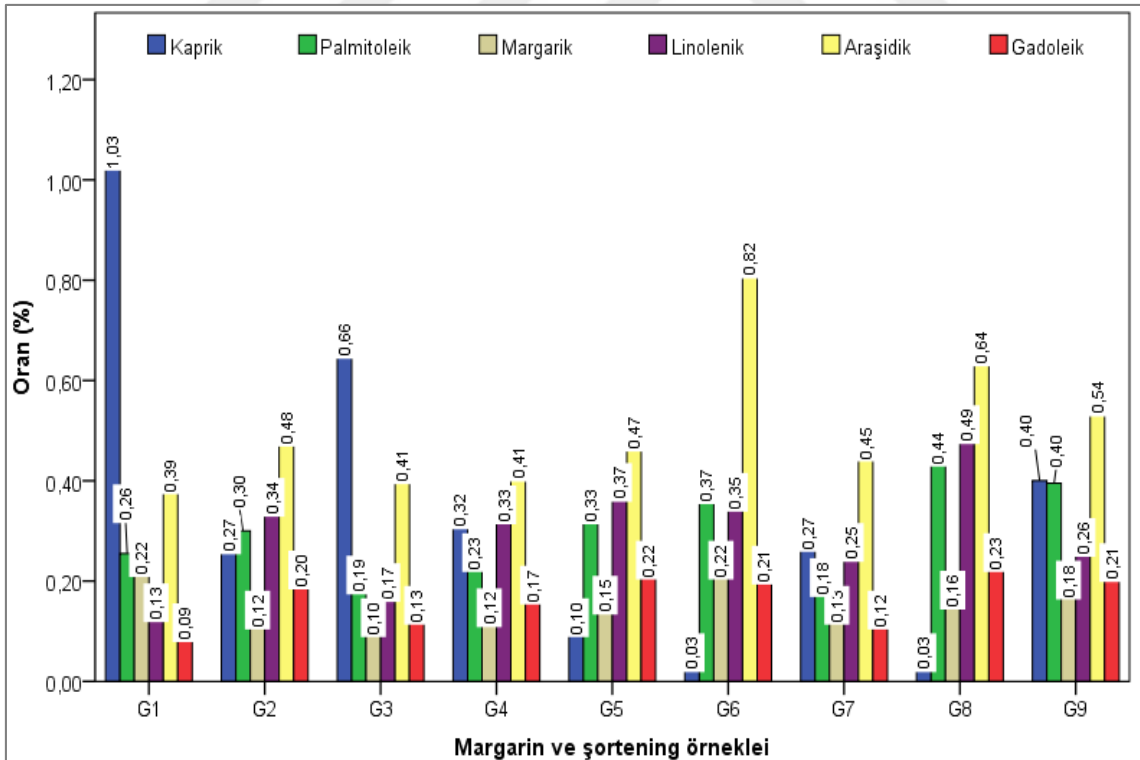
Çizelge 4.15. Margarin ve şortening örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asitleri	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9
<b>Kaprik asit (C10:0)</b>	1.03±0.01 <sup>f</sup>	0.27±0.06 <sup>c</sup>	0.66±0.04 <sup>e</sup>	0.32±0.01 <sup>c</sup>	0.10±0.01 <sup>b</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.27±0.01 <sup>c</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.40±0.01 <sup>d</sup>
<b>Laurik asit (C12:0)</b>	10.58±0.13 <sup>g</sup>	2.51±0.70 <sup>c</sup>	7.80±0.30 <sup>f</sup>	3.21±0.11 <sup>d</sup>	1.16±0.17 <sup>b</sup>	0.33±0.04 <sup>a</sup>	2.97±0.23 <sup>cd</sup>	0.35±0.01 <sup>a</sup>	4.32±0.11 <sup>e</sup>
<b>Miristik (C14:0)</b>	4.43±0.00 <sup>d</sup>	2.21±0.57 <sup>b</sup>	3.41±0.19 <sup>c</sup>	1.93±0.06 <sup>ab</sup>	1.93±0.16 <sup>ab</sup>	1.64±0.11 <sup>a</sup>	1.96±0.08 <sup>ab</sup>	1.73±0.05 <sup>ab</sup>	3.07±0.08 <sup>c</sup>
<b>Palmitik asit (C16:0)</b>	28.40±0.11 <sup>a</sup>	32.93±8.28 <sup>abc</sup>	35.05±1.57 <sup>abc</sup>	38.15±0.54 <sup>c</sup>	31.62±3.92 <sup>abc</sup>	38.63±0.80 <sup>c</sup>	37.11±1.67 <sup>bc</sup>	35.28±0.22 <sup>abc</sup>	29.65±1.79 <sup>ab</sup>
<b>Palmitoleik asit (C16:1)</b>	0.26±0.05 <sup>abc</sup>	0.30±0.17 <sup>abcd</sup>	0.19±0.02 <sup>a</sup>	0.23±0.04 <sup>ab</sup>	0.33±0.02 <sup>abcd</sup>	0.37±0.06 <sup>bcd</sup>	0.18±0.01 <sup>a</sup>	0.44±0.01 <sup>d</sup>	0.40±0.01 <sup>cd</sup>
<b>Margarik asit (C17:0)</b>	0.22±0.14 <sup>a</sup>	0.12±0.05 <sup>a</sup>	0.10±0.01 <sup>a</sup>	0.12±0.03 <sup>a</sup>	0.15±0.02 <sup>a</sup>	0.22±0.01 <sup>a</sup>	0.13±0.01 <sup>a</sup>	0.16±0.01 <sup>a</sup>	0.18±0.02 <sup>a</sup>
<b>Stearik asit (C18:0)</b>	12.71±0.62 <sup>d</sup>	8.00±0.22 <sup>ab</sup>	10.70±0.39 <sup>c</sup>	8.61±0.24 <sup>ab</sup>	7.32±1.18 <sup>a</sup>	9.32±0.54 <sup>bc</sup>	8.49±0.16 <sup>ab</sup>	7.31±0.06 <sup>a</sup>	10.27±0.87 <sup>c</sup>
<b>Oleik asit (C18:1)</b>	22.93±0.37 <sup>a</sup>	37.83±2.74 <sup>e</sup>	28.26±1.02 <sup>b</sup>	29.61±0.72 <sup>bc</sup>	40.27±2.91 <sup>e</sup>	34.09±0.04 <sup>d</sup>	32.05±0.22 <sup>cd</sup>	39.49±0.02 <sup>e</sup>	31.88±1.54 <sup>cd</sup>
<b>Linoleik asit (C18:2)</b>	18.56±0.10 <sup>b</sup>	14.64±3.30 <sup>a</sup>	12.66±0.32 <sup>a</sup>	14.46±0.08 <sup>a</sup>	15.73±1.69 <sup>ab</sup>	13.76±0.25 <sup>a</sup>	14.09±0.46 <sup>a</sup>	13.64±0.12 <sup>a</sup>	18.48±1.02 <sup>b</sup>
<b>Linolenik asit (C18:3)</b>	0.13±0.00 <sup>a</sup>	0.34±0.25 <sup>abc</sup>	0.17±0.00 <sup>ab</sup>	0.33±0.01 <sup>abc</sup>	0.37±0.04 <sup>cd</sup>	0.35±0.03 <sup>cd</sup>	0.25±0.00 <sup>ab</sup>	0.49±0.01 <sup>c</sup>	0.26±0.03 <sup>ab</sup>
<b>Araşidik asit (C20:0)</b>	0.39±0.04 <sup>a</sup>	0.48±0.00 <sup>ab</sup>	0.41±0.02 <sup>a</sup>	0.41±0.03 <sup>a</sup>	0.47±0.08 <sup>ab</sup>	0.82±0.05 <sup>d</sup>	0.45±0.00 <sup>ab</sup>	0.64±0.01 <sup>c</sup>	0.54±0.04 <sup>b</sup>
<b>Gadoleik asit (C20:1)</b>	0.09±0.00 <sup>a</sup>	0.20±0.08 <sup>c</sup>	0.13±0.01 <sup>ab</sup>	0.17±0.01 <sup>bc</sup>	0.22±0.04 <sup>cd</sup>	0.21±0.01 <sup>c</sup>	0.12±0.01 <sup>ab</sup>	0.23±0.00 <sup>c</sup>	0.21±0.01 <sup>c</sup>

\*Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29) yağ asitleri limit değerleri, Aynı satırda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir (p<0.05).



Şekil 4.20. Margarin ve şortening örneklerinde baskın bulunan yağ asitleri.



Şekil 4.21. Margarin ve şortening örneklerinde düşük düzeyde bulunan yağ asitleri.



#### 4.2.8. Balık yağı (kapsül) örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Çizelge 4.16. Balık yağı (kapsül) örneklerinin yağ asidi bileşimleri (%)

Yağ asidi	B1	B2	B3	B4
Laurik asit	0.15 ±0.00 <sup>ab</sup>	0.16 ±0.01 <sup>b</sup>	0.14 ±0.01 <sup>a</sup>	0.20 ±0.01 <sup>c</sup>
Miristik asit	7.61 ±0.28 <sup>b</sup>	6.80 ±0.40 <sup>ab</sup>	5.52 ±0.64 <sup>a</sup>	9.28 ±0.57 <sup>c</sup>
Tridecanoic acid, 4,8,12-trimethyl-	0.42 ±0.01 <sup>a</sup>	0.26 ±0.01 <sup>a</sup>	6.18 ±0.14 <sup>b</sup>	0.29 ±0.01 <sup>a</sup>
Pentadekanoik asit metil ester	0.95 ±0.01 <sup>c</sup>	0.88 ±0.04 <sup>b</sup>	0.80 ±0.01 <sup>a</sup>	1.01 ±0.00 <sup>d</sup>
Palmitik asit	17.09 ±0.47 <sup>b</sup>	14.77 ±0.42 <sup>a</sup>	14.70 ±0.04 <sup>a</sup>	17.83 ±1.07 <sup>b</sup>
Palmitoleik asit	10.27 ±0.14 <sup>c</sup>	9.28 ±0.22 <sup>b</sup>	8.35 ±0.03 <sup>a</sup>	10.38 ±0.17 <sup>c</sup>
Hexadecanoic acid, 14-methyl-	0.47 ±0.00 <sup>b</sup>	0.51 ±0.01 <sup>c</sup>	0.42 ±0.00 <sup>a</sup>	0.51 ±0.01 <sup>c</sup>
6,9-Octadecadienoic acid	0.46 ±0.01 <sup>b</sup>	0.45 ±0.00 <sup>b</sup>	0.36 ±0.01 <sup>a</sup>	0.47 ±0.01 <sup>b</sup>
6-Hexadecenoic acid, 7-methyl	0.46 ±0.00 <sup>ab</sup>	0.52 ±0.01 <sup>b</sup>	0.41 ±0.00 <sup>a</sup>	0.61 ±0.04 <sup>c</sup>
9,12-Hexadecadienoic acid	2.43 ±0.01 <sup>c</sup>	2.03 ±0.05 <sup>b</sup>	1.83 ±0.01 <sup>a</sup>	2.40 ±0.08 <sup>c</sup>
Heksidekatrienoik asit	1.98 ±0.03 <sup>c</sup>	1.79 ±0.03 <sup>b</sup>	1.50 ±0.01 <sup>a</sup>	2.15 ±0.05 <sup>d</sup>
Methyl 6,9,12,15-hexadecatetraenoate	2.32 ±0.03 <sup>c</sup>	2.21 ±0.02 <sup>b</sup>	1.70 ±0.00 <sup>a</sup>	2.35 ±0.07 <sup>c</sup>
Stearik asit	4.46 ±0.01 <sup>b</sup>	3.62 ±0.03 <sup>a</sup>	4.23 ±0.02 <sup>b</sup>	4.44 ±0.18 <sup>b</sup>
Oleik asit	10.02 ±0.19 <sup>b</sup>	9.32 ±0.06 <sup>a</sup>	13.36 ±0.06 <sup>c</sup>	9.56 ±0.30 <sup>ab</sup>
Vaksenik asit	3.32 ±0.16 <sup>c</sup>	2.99 ±0.13 <sup>b</sup>	2.35 ±0.04 <sup>a</sup>	3.18 ±0.08 <sup>bc</sup>
Linoleik asit	2.77 ±0.02 <sup>b</sup>	2.73 ±0.01 <sup>b</sup>	7.88 ±0.04 <sup>c</sup>	2.17 ±0.24 <sup>a</sup>
Gamma.-Linolenic acid	0.28 ±0.00 <sup>b</sup>	0.27 ±0.00 <sup>b</sup>	0.22 ±0.00 <sup>a</sup>	0.28 ±0.01 <sup>b</sup>
Linolenik asit	0.93 ±0.04 <sup>a</sup>	1.14 ±0.02 <sup>b</sup>	9.15 ±0.03 <sup>c</sup>	1.12 ±0.04 <sup>b</sup>
Methyl stearidonate	2.57 ±0.01 <sup>b</sup>	3.90 ±0.04 <sup>d</sup>	2.37 ±0.01 <sup>a</sup>	2.96 ±0.10 <sup>c</sup>
Methyl 8,11,14,17-eicosatetraenoate	0.29 ±0.01 <sup>b</sup>	0.34 ±0.01 <sup>c</sup>	0.19 ±0.00 <sup>a</sup>	0.27 ±0.01 <sup>b</sup>
Araşidik asit	0.37 ±0.01 <sup>a</sup>	0.35 ±0.01 <sup>a</sup>	0.33 ±0.01 <sup>a</sup>	0.62 ±0.04 <sup>b</sup>
Gadoleik asit	2.47 ±0.00 <sup>c</sup>	2.16 ±0.10 <sup>b</sup>	1.95 ±0.04 <sup>ab</sup>	1.77 ±0.18 <sup>a</sup>
Araşidonik asit	1.71 ±0.02 <sup>b</sup>	1.66 ±0.06 <sup>b</sup>	1.27 ±0.01 <sup>a</sup>	1.26 ±0.03 <sup>a</sup>
Methyl 8,11,14,17-eicosatetraenoate	0.83 ±0.01 <sup>b</sup>	1.20 ±0.04 <sup>c</sup>	0.68 ±0.01 <sup>a</sup>	0.80 ±0.03 <sup>b</sup>
5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid (EPA)	18.61 ±0.51 <sup>b</sup>	24.36 ±0.86 <sup>c</sup>	14.88 ±0.05 <sup>a</sup>	18.13 ±0.43 <sup>b</sup>
Erusik asit	3.11 ±0.27 <sup>c</sup>	1.86 ±0.12 <sup>b</sup>	1.84 ±0.04 <sup>b</sup>	1.31 ±0.13 <sup>a</sup>
cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexanoic acid(DHA)	0.92 ±0.02 <sup>b</sup>	1.19 ±0.06 <sup>c</sup>	0.72 ±0.00 <sup>a</sup>	0.89 ±0.04 <sup>b</sup>
Methyl 4,7,10,13,16-docosapentaenoate	0.53 ±0.01 <sup>c</sup>	0.56 ±0.02 <sup>c</sup>	0.35 ±0.01 <sup>a</sup>	0.46 ±0.01 <sup>b</sup>

\*Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29) yağ asitleri limit değerleri, Aynı satırda üs olarak gösterilen farklı küçük harfler ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu gösterir (p<0.05).

Balık yağları bitkisel yağlarla kıyaslandığında daha karmaşık bir yağ asidi profili sergilemektedirler. Bünyelerinde özellikle çoklu doymamış uzun zincirli yağ asitleri bulundurulur. 4 farklı marka balık yağı örneklerinde belirlenen yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Her bir örnekte 29 çeşit yağ asidi tespit edilmiştir. Bunların içinde en baskın olanları sırasıyla, 5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid (EPA), palmitik asit, palmitoleik asit, oleik asit, miristik asit ve steraik asittir.

### 4.3. Oksidasyon Parametreleri

Çalışma kapsamında 7 farklı orijinli yağda, toplamda 46 örnekte, oksidasyon parametreleri olarak peroksit sayısı (PS), p-Ans (p-anisidin), toplam oksidasyon değeri (totoks), konjuge dien (K232), konjuge trien (K270) ve serbest yağ asitliği (SYA)'ne bakılmıştır. Oksidasyon parametreleri, farklı markalardan oluşan her bir çeşit yağa ait başlıklar halinde ele alınmıştır.

#### 4.3.1. Ayçiçeği yağı örneklerinde oksidasyon parametreleri

7 farklı marka ayçiçeği yağı örneklerinde belirlenen PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir. Örneklerde PS'ları 2.99-7.60 meqO<sub>2</sub>/kg aralığında belirlenmiştir (p<0.05). Bu değerler Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliğ'in'de (Anonim, 2012) belirtilen PS üst limit değeri olan 10 meq O<sub>2</sub>/kg'ın altındadır (Şekil 4.22). PS, yağların uygun olmayan şartlarda (ısı, ışık, ağır metal iyonu vb. faktörlere maruz kalma) depolamasıyla oluşan birincil oksidasyon ürünüdür. p-Ans değeri, p-Ans reaktifi ile ikincil oksidasyon bileşenleri (aldehitler, ketonlar, alkoller ve asitler) arasındaki reaksiyonla oluşan renk değişimine dayanan bir kolorimetrik ölçümdür (350 nm). p-Ans yağlarda oksidasyonun ilerleyen aşamalarında peroksitlerin parçalanması sonucu oluşan ikincil oksidasyon parametresidir. Örneklerde p-Ans değerleri 3.99-10.73 aralığında değişim göstermiştir. En yüksek düzeyde A5 örneğinde en düşük düzeyde ise A6 örneğinde tespit edilmiştir. Örneklerde totoks değeri 10.21-25.93 aralığında bulunmuştur. Önceki çalışmalarda PS, p-Ans ve totoks değerleri sırasıyla; 4.6 meq O<sub>2</sub>/kg, 5.12 ve 14.32 (Ali ve ark., 2013), 1.19 meq O<sub>2</sub>/kg, 2.59 ve 4.97 (Ali ve ark., 2014) olarak bildirmiştir. Anjum ve ark. (2006) iki farklı ayçiçeği yağında PS'larını 3.77 ve 2.60 meqO<sub>2</sub>/kg ve p-Anisidin değerlerini sırasıyla

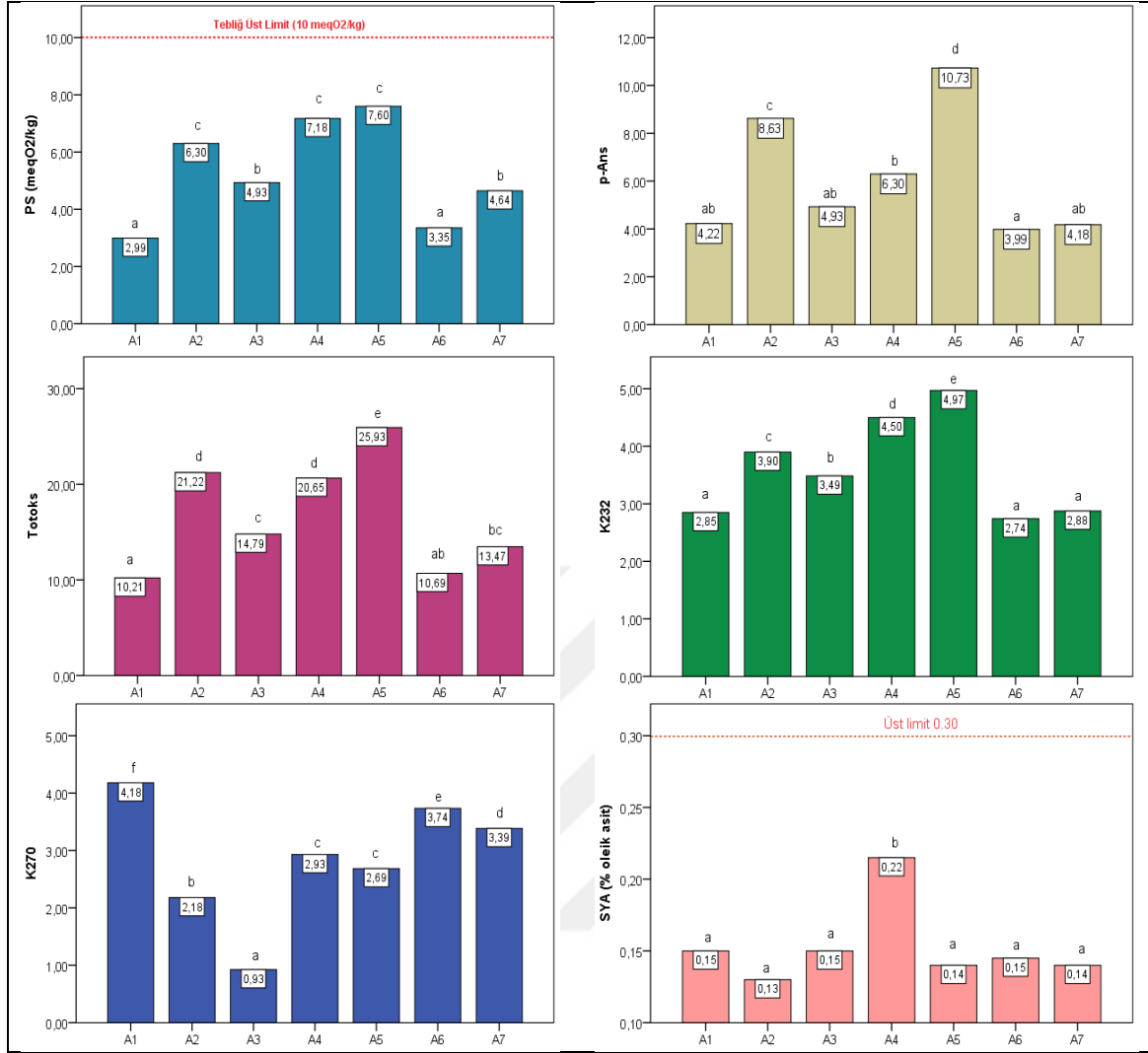
3.24 ve 4.99 olarak belirlemiştir. Bu bulgular, bu çalışmanın sonuçlarıyla doğrular niteliktedir. Javidipour ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, ayçiçeği yağında PS'nı 7.12 meqO<sub>2</sub>/kg olarak rapor etmişlerdir. SYA % oleik asit cinsinden 0.13-0.22 aralığında bulunmuştur. Bu değerler Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği'nde (Anonim, 2012) tebliğinde belirtilen 0.6 KOH/g yağ (% oleik asit cinsinden 0.3) limiti dahilindedir (Şekil 4.22).

Çizelge 4.17. Ayçiçek yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri

Örnek	PS (meqO <sub>2</sub> /kg)	p-Ans	Totoks (2PS + p-Ans.)	K232	K270	SYA (% oleik asit)
A1	2.99±0.30 <sup>a</sup>	4.23±0.13 <sup>ab</sup>	10.21±0.73 <sup>a</sup>	2.85±0.00 <sup>a</sup>	4.18±0.00 <sup>f</sup>	0.15±0.01 <sup>a</sup>
A2	6.30±0.93 <sup>c</sup>	8.63±0.23 <sup>c</sup>	21.22±1.63 <sup>d</sup>	3.90±0.01 <sup>c</sup>	2.18±0.01 <sup>b</sup>	0.13±0.04 <sup>a</sup>
A3	4.93±0.21 <sup>b</sup>	4.93±1.95 <sup>ab</sup>	14.79±1.53 <sup>c</sup>	3.49±0.19 <sup>b</sup>	0.93±0.22 <sup>a</sup>	0.15±0.01 <sup>a</sup>
A4	7.18±0.66 <sup>c</sup>	6.30±0.28 <sup>b</sup>	20.65±1.60 <sup>d</sup>	4.50±0.06 <sup>d</sup>	2.93±0.04 <sup>c</sup>	0.22±0.02 <sup>b</sup>
A5	7.60±0.51 <sup>c</sup>	10.73±0.98 <sup>d</sup>	25.93±0.04 <sup>e</sup>	4.97±0.03 <sup>e</sup>	2.69±0.05 <sup>c</sup>	0.14±0.03 <sup>a</sup>
A6	3.35±0.54 <sup>a</sup>	3.99±0.06 <sup>a</sup>	10.69±1.01 <sup>ab</sup>	2.74±0.31 <sup>a</sup>	3.74±0.28 <sup>e</sup>	0.15±0.01 <sup>a</sup>
A7	4.65±0.25 <sup>b</sup>	4.18±0.52 <sup>ab</sup>	13.47±1.02 <sup>bc</sup>	2.88±0.01 <sup>a</sup>	3.39±0.01 <sup>d</sup>	0.14±0.01 <sup>a</sup>

Aynı kolonda üst karakter olarak gösterilen farklı küçük harfler örneklerin ortalama değerleri arasındaki farklılığı göstermektedir (P<0.05). PS: Peroksit sayısı, p-Ans: para-anisidin, Totoks: Toplam oksidasyon değei, K232: Konjuge dien, K270: Konjuge trien, SYA: Serbest yağ asitliği.

Serbest yağ asitliği (SYA) ayçiçeği yağı örneklerinde oleik asit cinsinden % 0.13-0.22 aralığında belirlenmiştir. TS 886 Yemeklik Ayçiçeği Yağı Standardına (Anonim, 2011) göre, yemeklik ayçiçeği yağlarında serbest yağ asitleri, (oleik asit cinsinden, %), en çok 0.3 olmalıdır. Bu durumda ayçiçeği yağı örneklerinin tamamı SYA açısından standarda uygun bulunmuştur (Şekil 4.22). Ali ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada bu değeri % 0.16 olarak belirlemiştir. Anjum ve ark. (2006) iki farklı ayçiçeği yağında SYA'yı % oleik asit cinsinden 0.8 ve 0.745 olarak belirlemiştir. Javidipour ve ark. (2017) Ayçiçeği yağında SYA'ni % 0.10 (oleik asit cinsinden) olarak tespit etmişlerdir. Sonuçlarımız bu bulgularla örtüşmektedir.



Şekil 4.22. Ayçiçek yağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.

Ayçiçeği yağı örneklerinde K232 değeri 2.74-4.97 aralığında, K270 ise 0.93-4.18 aralığında tespit edilmiştir. Örneklerin hem K232, hem de K270 ortalama değerleri önemli farklılık göstermiştir ( $p < 0.05$ ). Ayçiçeği yağında, K232 ve K270 Ali ve ark. (2014) tarafından sırasıyla 1.14 ve 0.55 olarak bulunmuştur. Javidipour ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, ayçiçeği yağında K232 ve K270 değerlerini sırası ile 13.18 ve 1.66 olarak rapor etmişlerdir. Anjum ve ark. (2006) farklı iki ayçiçeği yağında K232 değerini 4.10 ve 9.66 olarak, K270 değerini ise 0.60 ve 0.58 olarak belirlemiştir. Bu çalışmanın sonuçları Anjum ve ark. (2006)'nın K232 değerleri ile uyum göstermiştir. Diğer sonuçlara göre elde edilen sonuçların daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.17).

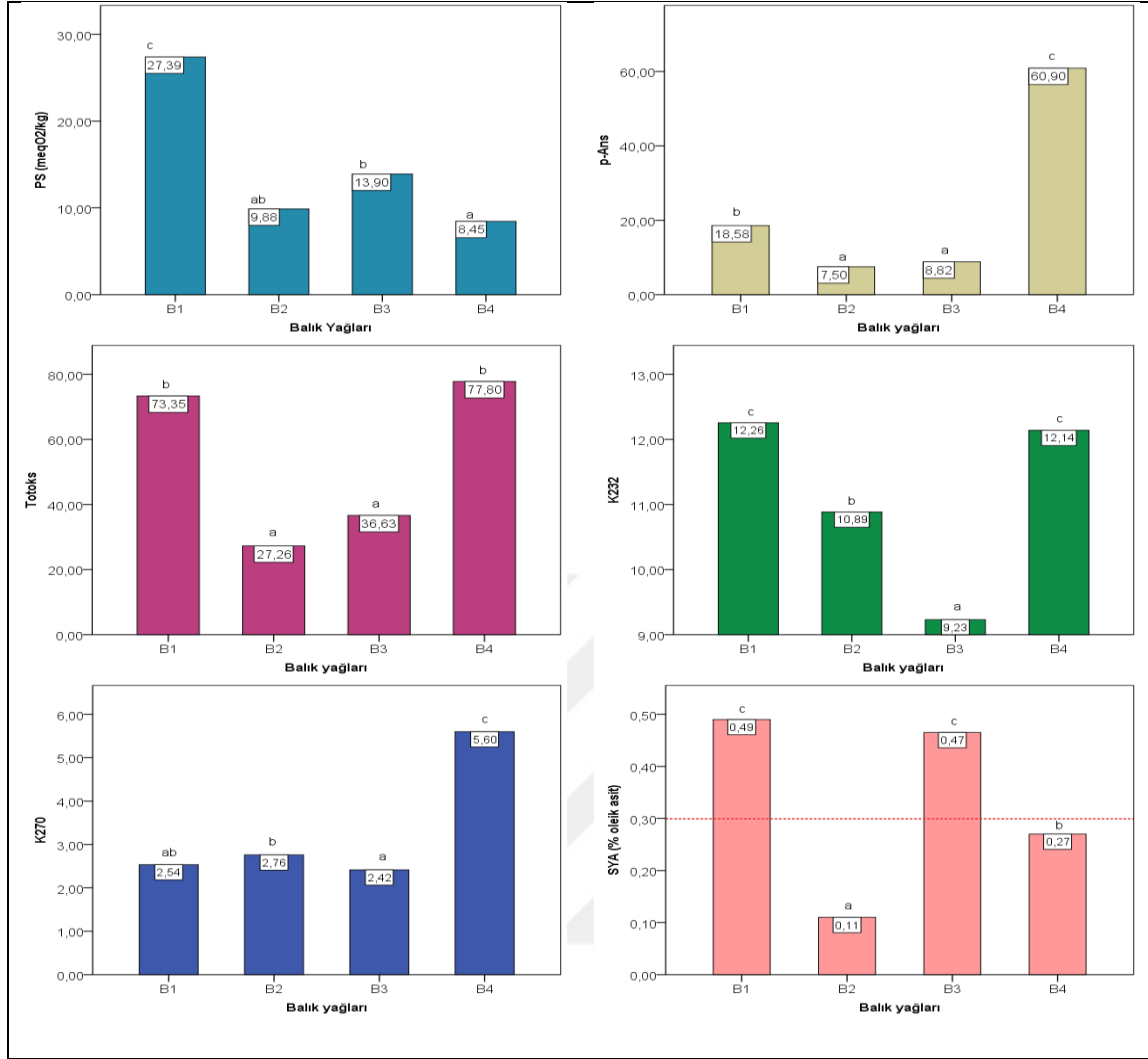
#### 4.3.2. Balık yağı örneklerinde oksidasyon parametreleri

Kapsül halinde çalışma kapsamında kullanılan 4 farklı marka balık yağında belirlenen PS, p-Ans, totoks, K232, K268 ve SYA değerleri Çizelge 4.18 ve Şekil 4.23'de verilmiştir. Örneklere ait tüm parametreler kendi içlerinde önemli farklılık göstermiştir ( $p < 0.05$ ). PS'ları 8.45-27.39 meqO<sub>2</sub>/kg, p-Ans 7.50-60.90, K232 9.23-12.26, K270 2.42-5.60 ve SYA 0.1-0.49 aralığında bulunmuştur. Bu parametrelerden bazılarının yüksek düzeyde çıkmasının muhtemel sebebi, balık yağlarının çoklu doymamış yağ asitlerince zengin olması ve dolayısıyla oksidasyona karşı daha duyarlı olmasındandır. Fazel ve ark. (2009) İran'ın kuzeyinde bulunan Hazar Denizi'nde iki önemli ticari ve endüstriyel balık olan sazan (carp) ve tuna (kilka) balıklarında PS'larını 2.7 ve 2.3 meqO<sub>2</sub>/kg olarak belirlemişlerdir. Kindleysides ve ark. (2012) tarafından Yeni Zelanda hoki balığı yağında p-Ans değerini 1.12, totoks değerini ise 2.48 olarak rapor etmişlerdir. Amerikada en çok satılan 3 farklı diyet takviyesi balık yağının PS, p-Ans ve totoks oksidasyon ürünlerinin saptandığı bir çalışmada bu değerler sırası ile; 25-60 meqO<sub>2</sub>/kg, 15-85 ve 55-210 aralığında tespit edilmiştir (Mason ve Sherratt, 2017). Aghbashlo ve ark. (2012) balık yağının PS'ını 5 meqO<sub>2</sub>/kg olarak rapor etmişlerdir. Norveç'te bulunan çeşitli deniz ürünü omega-3 takviyelerindeki lipit oksidasyon ürünlerinin içeriğinin değerlendirildiği çalışmada PS'ları 1.04-10.38 meq/kg aralığında bulunmuştur (Halvorsen ve Blomhoff, 2011). Ritter ve ark. (2013) tarafından Amerikan pazarında en çok satılan sıvı balık yağı ürünlerinin 16'sı analiz edilmiş ve PS'ları 1.0-14.8 meq/kg aralığında bulunmuştur. Yeni Zelanda'da pazarlanan tüm kapsüllenmiş balık yağı takviyelerinde yapılan analizlerde PS 1.09-33.34 ve p-anisidin 3.14-72.63, totoks 16.17-82.58 aralığında tespit edilmiştir (Albert ve ark., 2015).

Çizelge 4.18. Balık yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri

Örnek	PS (meqO <sub>2</sub> /kg)	p-Ans	Totoks (2PS + p-Ans.)	K232	K270	SYA (% oleik asit)
B1	27.39±2.34 <sup>c</sup>	18.58±0.45 <sup>b</sup>	73.35±5.13 <sup>b</sup>	12.26±0.08 <sup>c</sup>	2.54±0.08 <sup>ab</sup>	0.49±0.04 <sup>c</sup>
B2	9.88±2.76 <sup>ab</sup>	7.50±0.88 <sup>a</sup>	27.26±6.39 <sup>a</sup>	10.89±0.01 <sup>b</sup>	2.76±0.00 <sup>b</sup>	0.11±0.00 <sup>a</sup>
B3	13.90±0.37 <sup>b</sup>	8.83±0.33 <sup>a</sup>	36.63±1.07 <sup>a</sup>	9.23±0.01 <sup>a</sup>	2.42±0.01 <sup>a</sup>	0.47±0.08 <sup>c</sup>
B4	8.45±0.23 <sup>a</sup>	60.90±1.45 <sup>c</sup>	77.80±1.00 <sup>b</sup>	12.14±0.34 <sup>c</sup>	5.60±0.17 <sup>c</sup>	0.27±0.03 <sup>b</sup>

Aynı kolonda üst karakter olarak gösterilen farklı küçük harfler örneklerin ortalama değerleri arasındaki farklılığı göstermektedir ( $P < 0.05$ ). PS: Peroksit sayısı, p-Ans: para-anisidin, Totoks: Toplam oksidasyon değeri, K232: Konjuge dien, K270: Konjuge trien, SYA: Serbest yağ asitliği.



Şekil 4.23. Balık yağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.

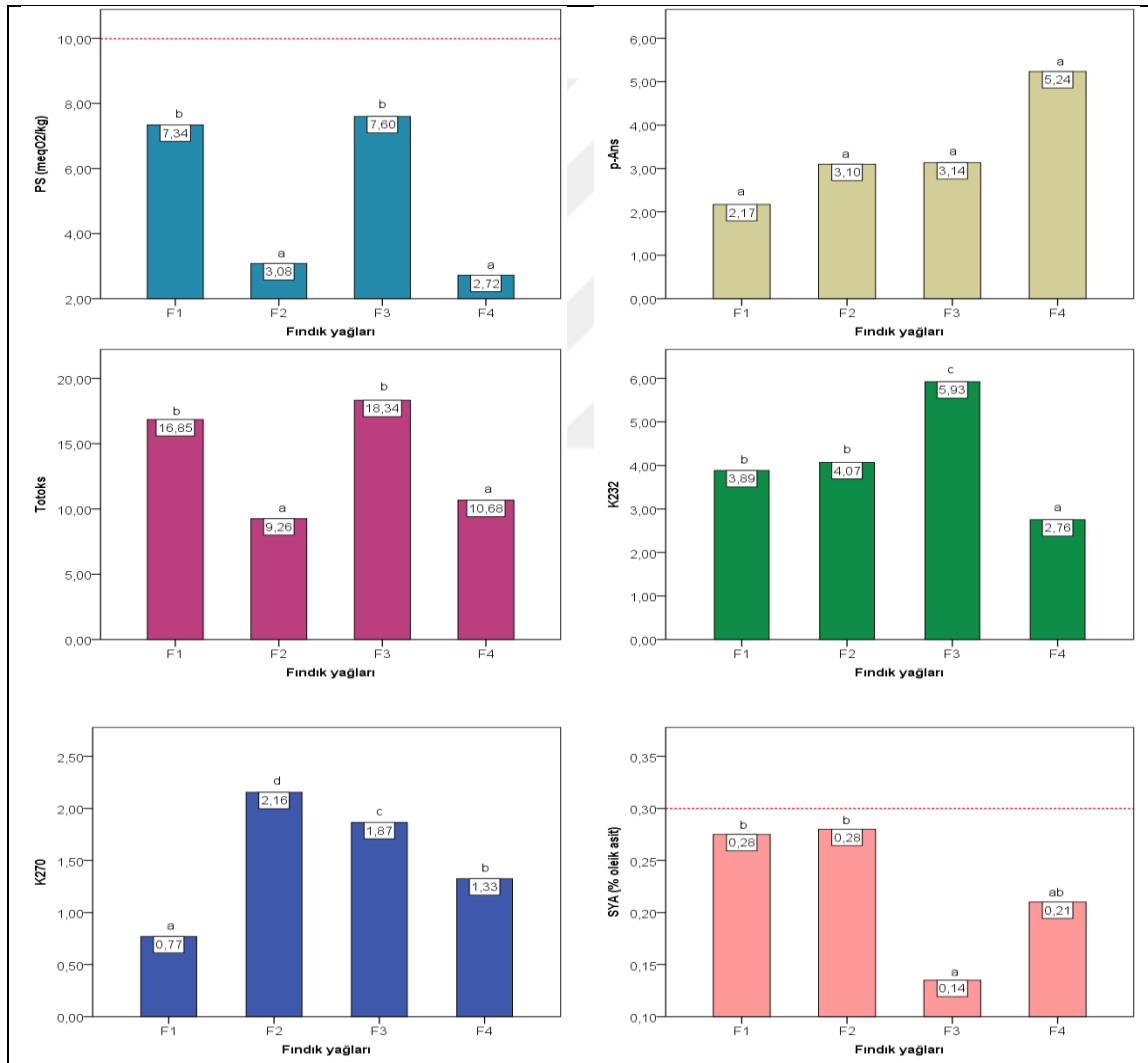
#### 4.3.3. Fındık yağı örneklerinde oksidasyon parametreleri

Fındık yağı örneklerinde belirlenen PS, p-Ans, totoks, K232, K268 ve SYA değerleri Çizelge 4.19’da verilmiştir. Örneklerde belirlenen p-Ans dışındaki parametrelerin ortalama değerleri arasındaki fark istatistiki olarak önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). PS ve totoks değerleri F1 ile F3 ve F2 ile F4 örneklerinde birbirine yakın bulunmuştur. PS’ları, Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Anonim, 2012)’inde belirtilen üst limiti (10 meq O<sub>2</sub>/kg) aşmamıştır (Şekil 4.24), diğer ifadeyle kodekse uygun bulunmuştur. p-Ans değerleri 2.17-5.24 aralığında değişmiştir, ancak örnekler arasındaki bu farklılık önemli bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ).

Çizelge 4.19. Fındık yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri

Örnek	PS (meqO <sub>2</sub> /kg)	p-Ans	Totoks (2PS + p-Ans.)	K232	K270	SYA (% oleik asit)
F1	7.34±0.47 <sup>b</sup>	2.17±0.17 <sup>a</sup>	16.85±0.76 <sup>b</sup>	3.89±0.02 <sup>b</sup>	0.77±0.00 <sup>a</sup>	0.28±0.04 <sup>b</sup>
F2	3.08±0.33 <sup>a</sup>	3.10±0.34 <sup>a</sup>	9.26±0.31 <sup>a</sup>	4.07±0.18 <sup>b</sup>	2.16±0.19 <sup>d</sup>	0.28±0.06 <sup>b</sup>
F3	7.60±0.24 <sup>b</sup>	3.14±0.33 <sup>a</sup>	18.34±0.15 <sup>b</sup>	5.93±0.08 <sup>c</sup>	1.87±0.05 <sup>c</sup>	0.14±0.02 <sup>a</sup>
F4	2.72±0.45 <sup>a</sup>	5.24±2.27 <sup>a</sup>	10.68±3.17 <sup>a</sup>	2.76±0.01 <sup>a</sup>	1.33±0.01 <sup>b</sup>	0.21±0.03 <sup>ab</sup>

Aynı kolonda üst karakter olarak gösterilen farklı küçük harfler örneklerin ortalama değerleri arasındaki farklılığı göstermektedir (P<0.05). PS: Peroksit sayısı, p-Ans: para-anisidin, Totoks: Toplam oksidasyon değeri, K232: Konjuge dien, K270: Konjuge trien, SYA: Serbest yağ asitliği.



Şekil 4.24. Fındık yağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.

Totoks değeri en yüksek olan örnek F3 kod'lu fındık yağı olmuştur. K232 değerleri tüm örneklerde K270'ten daha yüksek çıkmıştır. SYA değerleri % oleik asit cinsinden 0.14-0.28 aralığında tespit edilmiştir. F1 ve F2 örneklerinin serbest asitlik değerleri eşit bulunmuştur. Tekin ve ark. (2009), yaptığı çalışmada fındık yağında SYA, PS ve K232 değerlerini sırası ile % 0.33, 1.02 meqO<sub>2</sub>/kg ve 0.09 olarak belirlemiştir. Tohma ve Turan (2015) fındık yağında SYA, p-Ans ve K232 değerlerini sırası ile 0.07 (% oleik asit), 2.0 ve 0.11 olarak rapor etmişlerdir. Javidipour ve ark. (2017), fındık yağında SYA'yı 0.08 (% oleik asit), PS'nı 3.29 meqO<sub>2</sub>/kg, K232'yi 5.38 ve K270'i 1.4 olarak tespit etmişlerdir. Karakaya ve Simsek (2011) fındık yağında PS'ını 10.17 meqO<sub>2</sub>/kg olarak belirlemiştir. SYA dışındaki bulgularımız bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uyum göstermiştir.

#### 4.3.4. Margarin örneklerinde oksidasyon parametreleri

Margarinler diğer yemeklik yağlarda olduğu gibi uygun olmayan depolama koşullarında bazı faktörlerin (sıcaklık, ışık, ağır metal iyonları... vb.) etkisiyle oksidasyona uğrayarak bozulabilirler. Bozulma sonucu margarinlerde renk, koku ve tad gibi özellikler bozulur.

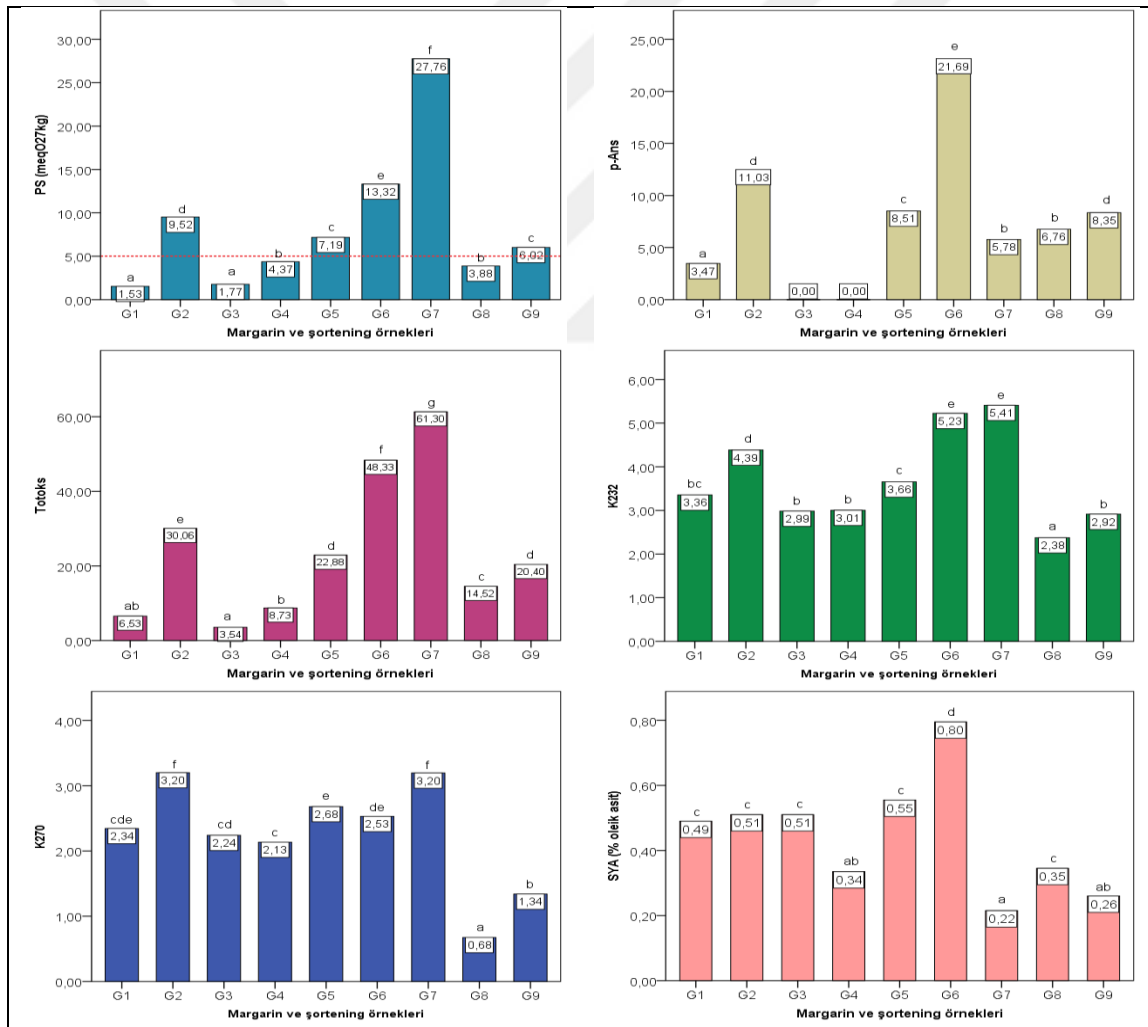
Çizelge 4.20. Margarin örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri

Örnek	PS (meqO <sub>2</sub> /kg)	p-Ans	Totoks (2PS + p-Ans.)	K232	K270	SYA (% oleik asit)
G1	1.53±0.30 <sup>a</sup>	3.47±0.17 <sup>a</sup>	6.53±0.76 <sup>ab</sup>	3.36±0.11 <sup>bc</sup>	2.35±0.06 <sup>cde</sup>	0.49±0.04 <sup>c</sup>
G2	9.52±0.84 <sup>d</sup>	11.03±0.62 <sup>d</sup>	30.06±2.31 <sup>e</sup>	4.39±0.50 <sup>d</sup>	3.20±0.35 <sup>f</sup>	0.51±0.04 <sup>c</sup>
G3	1.77±0.30 <sup>a</sup>	----	3.54±0.59 <sup>a</sup>	2.99±0.02 <sup>b</sup>	2.24±0.01 <sup>cd</sup>	0.51±0.07 <sup>c</sup>
G4	4.37±0.33 <sup>b</sup>	----	8.73±0.66 <sup>b</sup>	3.01±0.22 <sup>b</sup>	2.14±0.21 <sup>c</sup>	0.34±0.05 <sup>ab</sup>
G5	7.19±0.98 <sup>c</sup>	8.51±0.59 <sup>c</sup>	22.88±1.37 <sup>d</sup>	3.66±0.01 <sup>c</sup>	2.68±0.00 <sup>e</sup>	0.56±0.05 <sup>c</sup>
G6	13.32±0.79 <sup>e</sup>	21.69±0.63 <sup>e</sup>	48.33±2.21 <sup>f</sup>	5.23±0.04 <sup>e</sup>	2.53±0.03 <sup>de</sup>	0.80±0.08 <sup>d</sup>
G7	27.76±0.08 <sup>f</sup>	5.78±0.29 <sup>b</sup>	61.30±0.46 <sup>g</sup>	5.41±0.01 <sup>e</sup>	3.20±0.02 <sup>f</sup>	0.22±0.04 <sup>a</sup>
G8	3.88±0.20 <sup>b</sup>	6.76±1.64 <sup>b</sup>	14.52±2.04 <sup>c</sup>	2.38±0.12 <sup>a</sup>	0.68±0.15 <sup>a</sup>	0.35±0.05 <sup>c</sup>
G9	6.02±0.27 <sup>c</sup>	8.35±0.51 <sup>d</sup>	20.40±0.04 <sup>d</sup>	2.92±0.22 <sup>b</sup>	1.34±0.10 <sup>b</sup>	0.26±0.03 <sup>ab</sup>

Aynı kolonda üst karakter olarak gösterilen farklı küçük harfler örneklerin ortalama değerleri arasındaki farklılığı göstermektedir (P<0.05). PS: Peroksit sayısı, p-Ans: para-anisidin, Totoks: Toplam oksidasyon değei, K232: Konjuge dien, K270: Konjuge trien, SYA: Serbest yağ asitliği.



Çalışmada kullanılan 6 adet margarin (G1-G6) ve 3 adet şortening (G7-G9) örneklerinde belirlenen PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir. Belirlenen tüm parametrelerin ortalama değerleri arasındaki fark istatistik olarak önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). PS’ları 1.53-27.76 meqO<sub>2</sub>/kg aralığında değişim göstermiştir ( $p < 0.05$ ). TS 2812 Bitkisel Margarin Standardı’nda peroksit değeri en çok 5 meq O<sub>2</sub>/kg olarak belirlemiştir. Buna göre G2, G5, G6, G7 ve G9 örnekleri standartta belirlenen PS limitinin üzerinde bulunmuştur (Şekil 4.25). Bu muhtemelen uygun olmayan koşullarda nakliye veya depolamadan kaynaklanmaktadır. p-Ans G3 ve G4 örneklerinde tespit edilmezken diğer örneklerde 3.47-21.69 aralığında farklılık göstermiştir ( $p < 0.05$ ).



Şekil 4.25. Margarin ve şortening örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.

Toplam oksidasyonu temsil eden totoks değeri margarin ve şortening örneklerinde 3.54-61.30 aralığında tespit edilmiştir ( $p<0.05$ ). Oksidatif tepkimeler sırasında özellikle konjuge dien oluşumundaki artış, yağların bozulmuşluk durumu hakkında bilgi verdiği için, önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir (Bozkurt ve Baştürk, 2018). K232 2.38-5.41 aralığında, K270 ise 0.68-3.20 aralığında belirlenmiştir. Bozkurt ve Baştürk (2018) Iğdır ili marketlerinden temin ettikleri, beş farklı marka mutfak margarininde K232 değerini % 2.55-5.72 aralığında tespit etmişlerdir. Örneklerin SYA değerleri % 0.22-0.80 aralığında değişmiştir ( $p<0.05$ ). Engler Ribeiro ve ark. (2017), Brezilyada yaptığı çalışmada kullandığı margarinde PS, p-Ans, K232 ve K270 değerlerini sırasıyla 0.24 meqO<sub>2</sub>/kg, 1.38, % 3.54 ve % 0.20 olarak rapor etmiştir. Başka bir çalışmada, Tahran marketlerinde satışa sunulan iki farklı margarinde PS'larını 1.69 ve 1.47 meqO<sub>2</sub>/kg, p-Anisidin değerini yaklaşık 1.5 ve 1.6 olarak tespit edilmiştir (Bahmaei ve Eshratbadi, 2016). SYA % oleik asit cinsinden 0.22-0.80 aralığında değişim göstermiştir ( $p<0.05$ ).

#### 4.3.5. Mısır yağı örneklerinde oksidasyon parametreleri

Altı farklı marka mısır yağı örneklerinde belirlenen peroksit sayısı, p-Ans, totoks, K232, K268 ve serbest asitlik değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Anonim, 2012) kalite kriterlerine göre mısır yağlarında olması gereken PS, en çok 10 meq O<sub>2</sub>/kg'dır. Buna göre örneklerde 2.86-5.36 meqO<sub>2</sub>/kg aralığında değişen ( $p<0.05$ ) PS'ları tebliğe uygun bulunmuştur (Şekil 4.26). Önceki çalışmalarda mısır yağında PS, 0.8 meqO<sub>2</sub>/kg (Ahmad ve ark., 2011), 2.55 meqO<sub>2</sub>/kg (Inanc ve Maskan, 2013), 4.34 meqO<sub>2</sub>/kg (Ali ve ark., 2016), 10.2 meqO<sub>2</sub>/kg (Bantchev ve ark., 2011), 9.96 meqO<sub>2</sub>/kg (Baştürk ve ark., 2018), 2.26 meqO<sub>2</sub>/kg (El Boulifi ve ark., 2010), 3.3 meqO<sub>2</sub>/kg (Günç Ergönül ve Nergiz, 2014) ve 3.02 meqO<sub>2</sub>/kg (Karakaya ve Simsek, 2011) olarak rapor edilmiştir. Bu bulgular, bizim sonuçlarımızla kısmen örtüşmektedir.

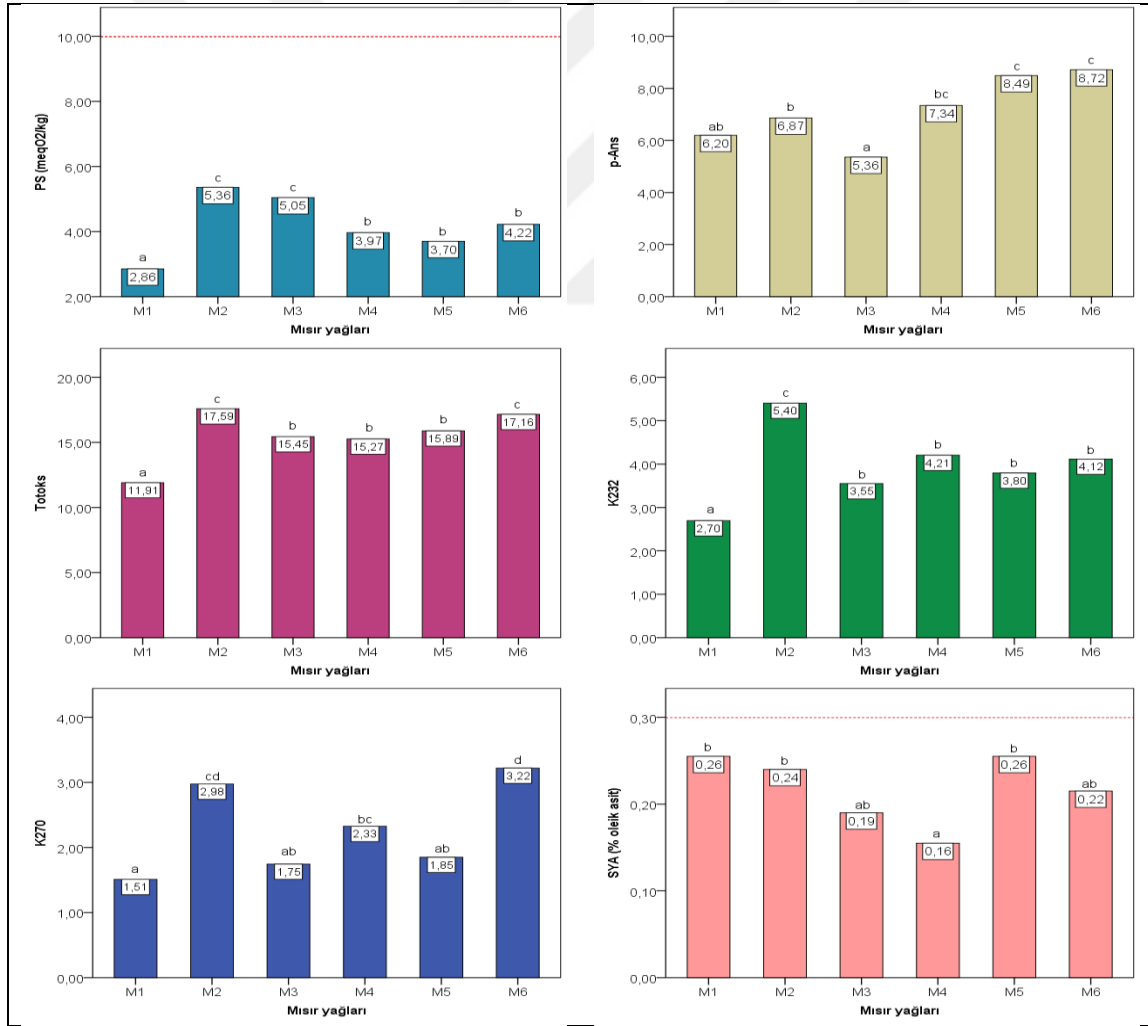
p-Ans değerleri 5.36-8.72 aralığında bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Mısır yağında p-Ans değeri Inanc Horuz ve Maskan (2015) tarafından 2.85 olarak, Günç Ergönül ve Nergiz (2014) tarafından 1.44 ve Inanc ve Maskan (2013) tarafından 1.36 olarak tespit edilmiştir. Totoks değerleri M3, M4 ve M5 örneklerinde totoks değerleri önemli

farklılık göstermemiştir. Örneklerde totoks değerleri 11.91-17.59 aralığında belirlenmiştir.

Çizelge 4.21. Mısır yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri

Örnek	PS (meqO <sub>2</sub> /kg)	p-Ans	Totoks (2PS + p-Ans.)	K232	K270	SYA (% oleik asit)
M1	2.86±0.21 <sup>a</sup>	6.20±0.28 <sup>ab</sup>	11.91±0.14 <sup>a</sup>	2.70±0.06 <sup>a</sup>	1.51±0.04 <sup>a</sup>	0.26±0.01 <sup>b</sup>
M2	5.36±0.38 <sup>c</sup>	6.87±0.28 <sup>b</sup>	17.59±0.49 <sup>c</sup>	5.41±0.45 <sup>c</sup>	2.98±0.47 <sup>cd</sup>	0.24±0.03 <sup>b</sup>
M3	5.05±0.36 <sup>c</sup>	5.36±0.23 <sup>a</sup>	15.45±0.94 <sup>b</sup>	3.55±0.20 <sup>b</sup>	1.75±0.08 <sup>ab</sup>	0.19±0.03 <sup>ab</sup>
M4	3.97±0.18 <sup>b</sup>	7.34±0.54 <sup>bc</sup>	15.27±0.19 <sup>b</sup>	4.21±0.28 <sup>b</sup>	2.33±0.23 <sup>bc</sup>	0.16±0.02 <sup>a</sup>
M5	3.70±0.31 <sup>b</sup>	8.49±1.22 <sup>c</sup>	15.89±0.59 <sup>b</sup>	3.80±0.15 <sup>b</sup>	1.85±0.11 <sup>ab</sup>	0.26±0.04 <sup>b</sup>
M6	4.22±0.23 <sup>b</sup>	8.72±0.31 <sup>c</sup>	17.16±0.13 <sup>c</sup>	4.12±0.39 <sup>b</sup>	3.22±0.37 <sup>d</sup>	0.22±0.02 <sup>ab</sup>

Aynı kolonda üst karakter olarak gösterilen farklı küçük harfler örneklerin ortalama değerleri arasındaki farklılığı göstermektedir (P<0.05). PS: Peroksit sayısı, p-Ans: para-anisidin, Totoks: Toplam oksidasyon değei, K232: Konjuge dien, K270: Konjuge trien, SYA: Serbest yağ asitliği.



Şekil 4.26. Mısır örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.

Ali ve ark. (2016) mısır yağında PS, p-Ans ve totoks değerlerini sırası ile 4.34 meqO<sub>2</sub>/kg, 1.22 ve 8.90 olarak belirlemişlerdir. K232 değerleri M3, M4, M5 ve M6 örneklerinde birbirine yakın bulunmuştur. K270 değerleri 1.51-3.22 aralığında farklılık göstermiştir (p<0.05). Tüm mısır örneklerinde K232 değerleri K270 değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Baştürk ve ark. (2018) mısır yağında K232 değerini 1.96 olarak, K270 değerini ise 0.05 olarak belirlemişlerdir. SYA % 0.16-0.26 (% oleik asit) aralığında tespit edilmiştir. Bu değerler Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği'nde (Anonim, 2012) belirtilen 0.3 (% oleik asit) limit değerinin altındadır (Şekil 4.26). Mısır yağında SYA % oleik asit cinsinden Ali ve ark. (2016) tarafından % 0.15, Inanc ve Maskan (2013) tarafından % 0.12 olarak belirlemiştir.

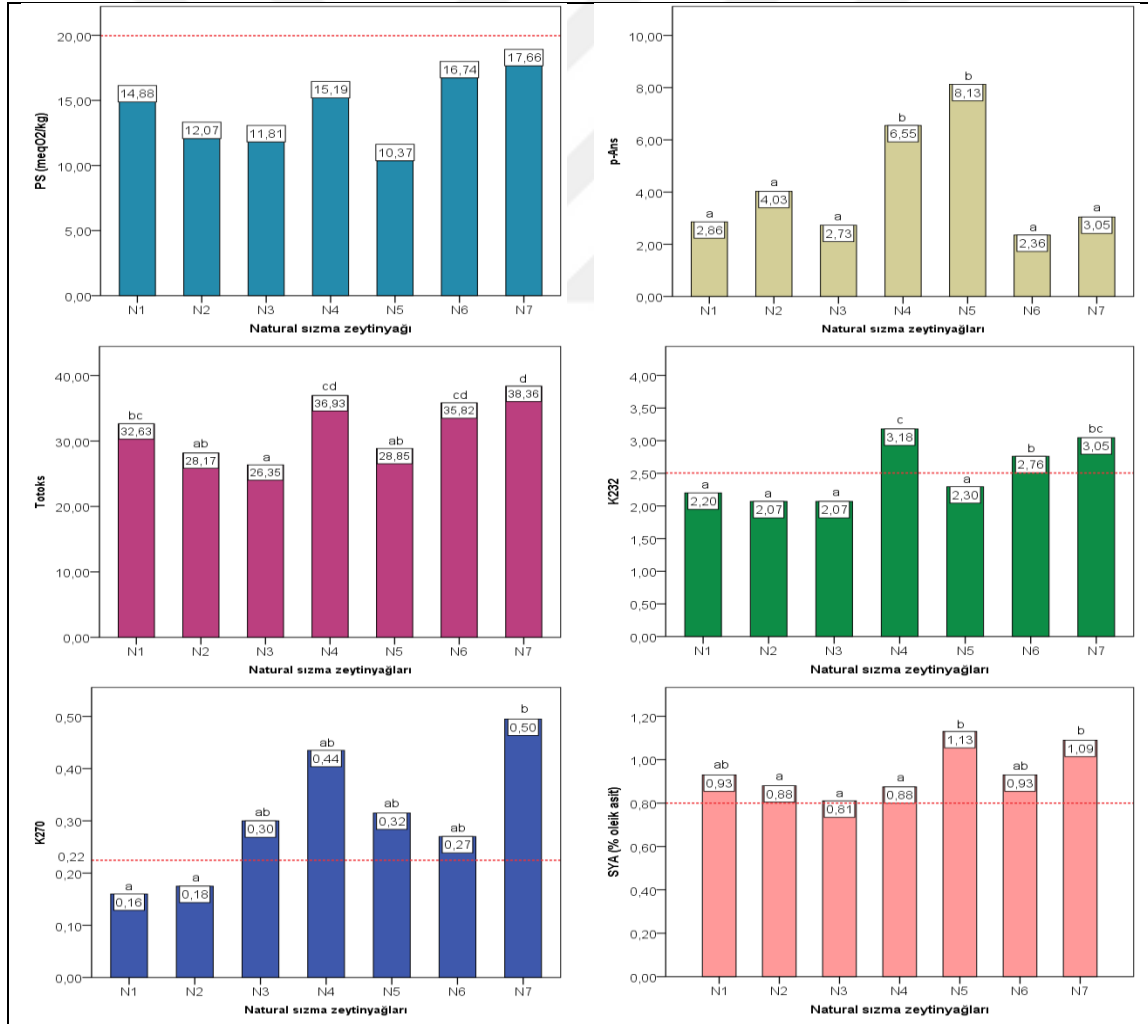
#### **4.3.6. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde oksidasyon parametreleri**

Çalışma kapsamında incelenen natürel sızma zeytinyağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri Çizelge 4.22'de görülmektedir. Örneklerin PS'ları 10.37-17.66 meqO<sub>2</sub>/kg aralığında farklılık göstermiştir (p<0.05). Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne (Anonim, 2017) göre natürel sızma zeytinyağlarının peroksit sayısı değeri en çok 20 meq O<sub>2</sub>/kg'dır. Buna göre, çalışmada kullanılan natürel sızma zeytinyağlarının PS değerleri kalite kriteri olarak belirlenen limiti aşmamıştır (Şekil 4.27). Örneklerde p-Ans değerleri 2.36-8.13 aralığında tespit edilmiştir. N4 ve N5 dışındaki örneklerde p-Ans değerleri yakın düzeylerde bulunmuştur (p>0.05). Totoks değerleri 26.35-38.37 aralığında belirlenmiştir (p<0.05). Örneklerde K232 değerleri 2.07 ile 3.18 aralığında farklılık gösterirken, K270 değerleri daha düşük düzeyde 0.16-0.50 aralığında seyretmiştir (p<0.05). Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne (Anonim, 2017) göre natürel sızma zeytinyağlarında K232 için üst limit 2.5, K270 için ise 0.22'dir. K232 açısından N1, N2, N3 ve N5 örnekleri, K270 açısından ise N1 ve N2 örnekleri tebliğe uygun bulunmuştur. Aynı tebliğde natürel sızma zeytinyağlarında serbest asitlik (% oleik asit cinsinden) ≤0.8 olmalıdır. Buna göre, tüm örneklerimiz mevzuatta belirlenen limitin üzerinde serbest yağ asitliği göstermiştir (Şekil 4.27). Keramat ve Golmakani (2016) tarafından natürel sızma zeytinyağında PS, p-Ans, K232, K270 ve SYA sırasıyla, 4.36 meqO<sub>2</sub>/kg, 3.92, % 1.49, % 0.14 ve % 1.75 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.22. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri

Örnek	PS (meqO <sub>2</sub> /kg)	p-Ans	Totoks (2PS + p-Ans.)	K232	K270	SYA (% oleik asit)
N1	14.88±1.34 <sup>b</sup>	2.86±0.07 <sup>a</sup>	32.63±2.62 <sup>bc</sup>	2.20±0.01 <sup>a</sup>	0.16±0.03 <sup>a</sup>	0.93±0.08 <sup>ab</sup>
N2	12.07±1.61 <sup>a</sup>	4.03±0.35 <sup>a</sup>	28.17±2.88 <sup>ab</sup>	2.07±0.00 <sup>a</sup>	0.18±0.01 <sup>a</sup>	0.88±0.08 <sup>a</sup>
N3	11.81±1.12 <sup>a</sup>	2.73±0.96 <sup>a</sup>	26.35±3.20 <sup>a</sup>	2.07±0.07 <sup>a</sup>	0.30±0.16 <sup>ab</sup>	0.81±0.04 <sup>a</sup>
N4	15.19±0.16 <sup>bc</sup>	6.55±0.03 <sup>b</sup>	36.93±0.28 <sup>cd</sup>	3.18±0.14 <sup>c</sup>	0.44±0.13 <sup>ab</sup>	0.88±0.11 <sup>a</sup>
N5	10.37±0.22 <sup>a</sup>	8.13±0.28 <sup>b</sup>	28.86±0.16 <sup>ab</sup>	2.30±0.13 <sup>a</sup>	0.32±0.12 <sup>ab</sup>	1.13±0.13 <sup>b</sup>
N6	16.74±0.84 <sup>bc</sup>	2.36±1.18 <sup>a</sup>	35.82±0.51 <sup>cd</sup>	2.76±0.24 <sup>b</sup>	0.27±0.17 <sup>ab</sup>	0.93±0.00 <sup>ab</sup>
N7	17.66±0.82 <sup>c</sup>	3.05±1.29 <sup>a</sup>	38.37±2.93 <sup>d</sup>	3.05±0.05 <sup>bc</sup>	0.50±0.02 <sup>b</sup>	1.09±0.04 <sup>b</sup>

Aynı kolonda üst karakter olarak gösterilen farklı küçük harfler örneklerin ortalama değerleri arasındaki farklılığı göstermektedir (P<0.05). PS: Peroksit sayısı, p-Ans: para-anisidin, Totoks: Toplam oksidasyon değci, K232: Konjuge dien, K270: Konjuge trien, SYA: Serbest yağ asitliği.



Şekil 4.27. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.

Bozdogan Konuskan ve Mungan (2016) yaptıkları çalışmada Hatay bölgesinde yetiştirilen Gemlik zeytinlerinden elde edilen zeytinyağlarında PS ve SYA'ni sırasıyla 8.05-18.12 meqO<sub>2</sub>/kg ve 1.56-2.49 (% oleik asit) aralıklarında, Halhalı zeytinyağlarında ise 7.1-18.6 meqO<sub>2</sub>/kg ve 0.34-1.65 (% oleik asit cinsinden) aralıklarında belirlemişlerdir. Benmoussa ve ark. (2016), zeytinyağında SYA, PS, K232 ve K270 değerlerini sırasıyla, 0.30 meqO<sub>2</sub>/kg, 2.50, 1.75 ve 0.09 olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışmalarda elde edilen bulgularla bizim sonuçlarımız büyük oranda uyum göstermektedir. Tanrıverdi (2011) sızma zeytinyağında PS ve SYA değerlerini sırası ile 15.37 meqO<sub>2</sub>/kg ve 1.45 (% oleik asit) olarak belirlemiştir.

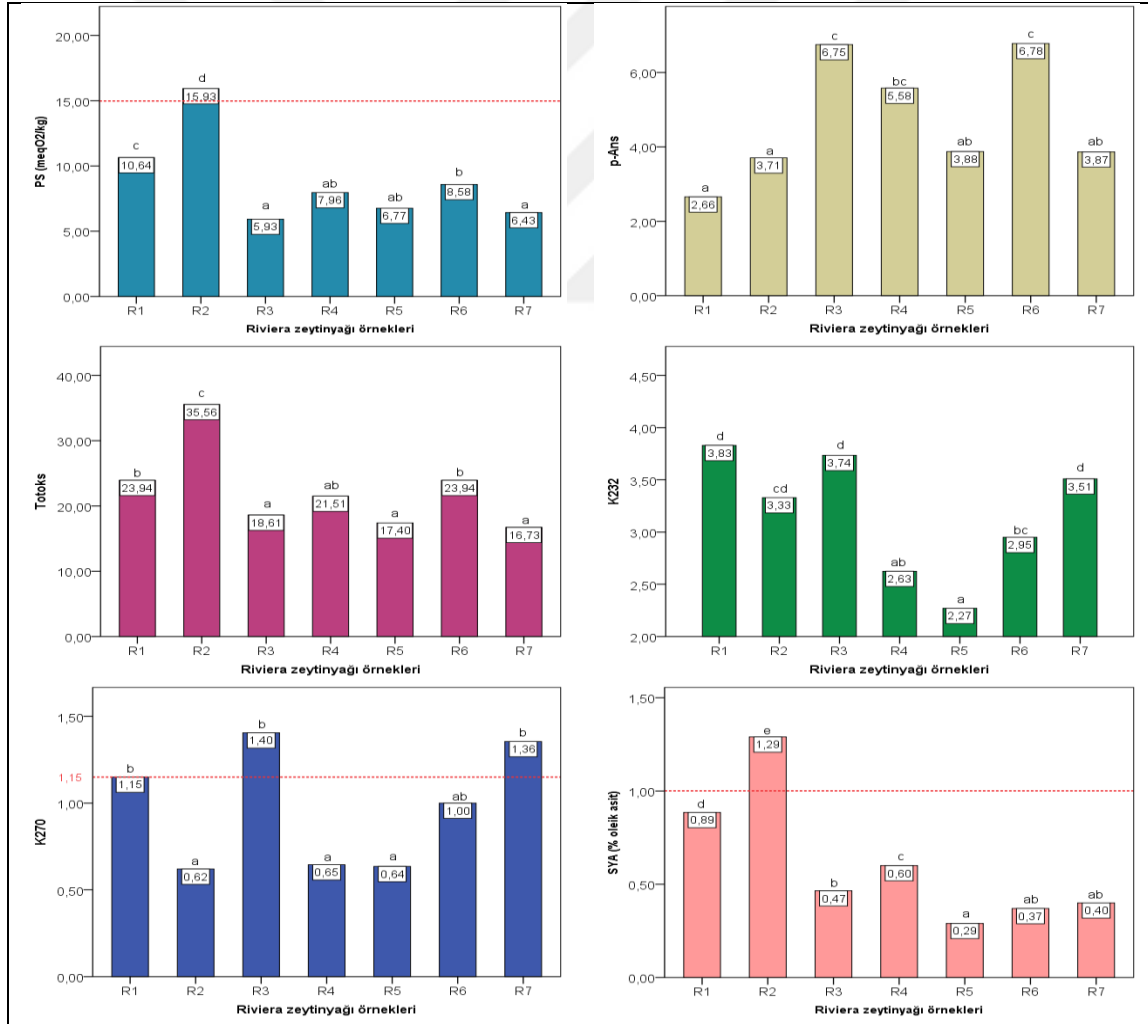
#### 4.3.7. Riviera zeytinyağı örneklerinde oksidasyon parametreleri

Ülkemiz marketlerinde satılan 7 farklı marka riviera zeytinyağı çalışma kapsamında incelenmiştir. PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA gibi yemeklik yağlarda önemli kalite kriterleri incelenmiştir. Belirlenen kalite parametreleri Çizelge 4.23'de verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne (Anonim, 2017) göre, riviera zeytinyağında bazı kriterlerin limit değerleri; PS  $\leq 15$  meqO<sub>2</sub>/kg, SYA (% oleik asit cinsinden)  $\leq 1$  ve K270  $\leq 1.15$  şeklindedir. Örneklerin PS'ları 5.93-15.93 aralığında farklılık göstermiştir ( $p < 0.05$ ). R2 kod'lu riviera zeytinyağı dışındaki örnekler, PS açısından tebliğe uygun bulunmuştur (Şekil 4.28). Karakaya ve Simsek (2011), zeytinyağında PS'ını 8.85 meqO<sub>2</sub>/kg olarak tespit etmiştir. İkincil oksidasyon ürünlerinin göstergesi olan p-Ans değerleri 2.66-6.78 aralığında belirlenmiştir ( $p < 0.05$ ). PS ve p-Ans değerlerinden hesaplanan totoks değerleri ise 16.73-35.56 aralığında değişmiştir ( $p < 0.05$ ). Örneklerin hepsinde K232 değerleri, K270 değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. K270 değeri, R3 ve R7 örneklerinde tebliğde belirtilen limitin ( $\leq 1.15$ ) üzerinde çıkmıştır (Şekil 4.28). SYA değerleri oleik asit cinsinden % 0.29-1.29 aralığında belirlenmiştir. R2 dışındaki örneklerde SYA tebliğe göre uygun bulunmuştur. R2 örneği hem PS, hem de SYA açısından tebliğe uygun bulunmamıştır. Bunun muhtemel sebebi, uygun olmayan koşullarda nakliye ve depolanma olabilir.

Çizelge 4.23. Riviera zeytinyağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri

Örnek	PS (meqO <sub>2</sub> /kg)	p-Ans	Totoks (2PS + p-Ans.)	K232	K270	SYA (% oleik asit)
R1	10.64±1.47 <sup>c</sup>	2.66±0.15 <sup>a</sup>	23.94±3.09 <sup>b</sup>	3.83±0.06 <sup>d</sup>	1.15±0.11 <sup>b</sup>	0.89±0.06 <sup>d</sup>
R2	15.93±1.48 <sup>d</sup>	3.71±0.59 <sup>a</sup>	35.56±3.54 <sup>c</sup>	3.33±0.27 <sup>cd</sup>	0.62±0.23 <sup>a</sup>	1.29±0.10 <sup>e</sup>
R3	5.93±0.26 <sup>a</sup>	6.75±0.20 <sup>c</sup>	18.61±0.73 <sup>a</sup>	3.74±0.04 <sup>d</sup>	1.41±0.04 <sup>b</sup>	0.47±0.05 <sup>b</sup>
R4	7.96±0.40 <sup>ab</sup>	5.58±0.14 <sup>bc</sup>	21.51±0.64 <sup>ab</sup>	2.63±0.01 <sup>ab</sup>	0.65±0.01 <sup>a</sup>	0.60±0.03 <sup>c</sup>
R5	6.77±0.12 <sup>ab</sup>	3.88±0.87 <sup>ab</sup>	17.40±1.12 <sup>a</sup>	2.27±0.11 <sup>a</sup>	0.64±0.11 <sup>a</sup>	0.29±0.03 <sup>a</sup>
R6	8.58±0.13 <sup>b</sup>	6.78±1.57 <sup>c</sup>	23.94±1.83 <sup>b</sup>	2.95±0.41 <sup>bc</sup>	1.00±0.41 <sup>ab</sup>	0.37±0.06 <sup>ab</sup>
R7	6.43±0.37 <sup>a</sup>	3.87±0.33 <sup>ab</sup>	16.73±1.07 <sup>a</sup>	3.51±0.17 <sup>d</sup>	1.36±0.21 <sup>b</sup>	0.40±0.01 <sup>ab</sup>

Aynı kolonda üst karakter olarak gösterilen farklı küçük harfler örneklerin ortalama değerleri arasındaki farklılığı göstermektedir (P<0.05). PS: Peroksit sayısı, p-Ans: para-anisidin, Totoks: Toplam oksidasyon değeri, K232: Konjuge dien, K270: Konjuge trien, SYA: Serbest yağ asitliği.



Şekil 4.28. Riviera zeytinyağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.

#### 4.3.8. Yerfıstığı yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri

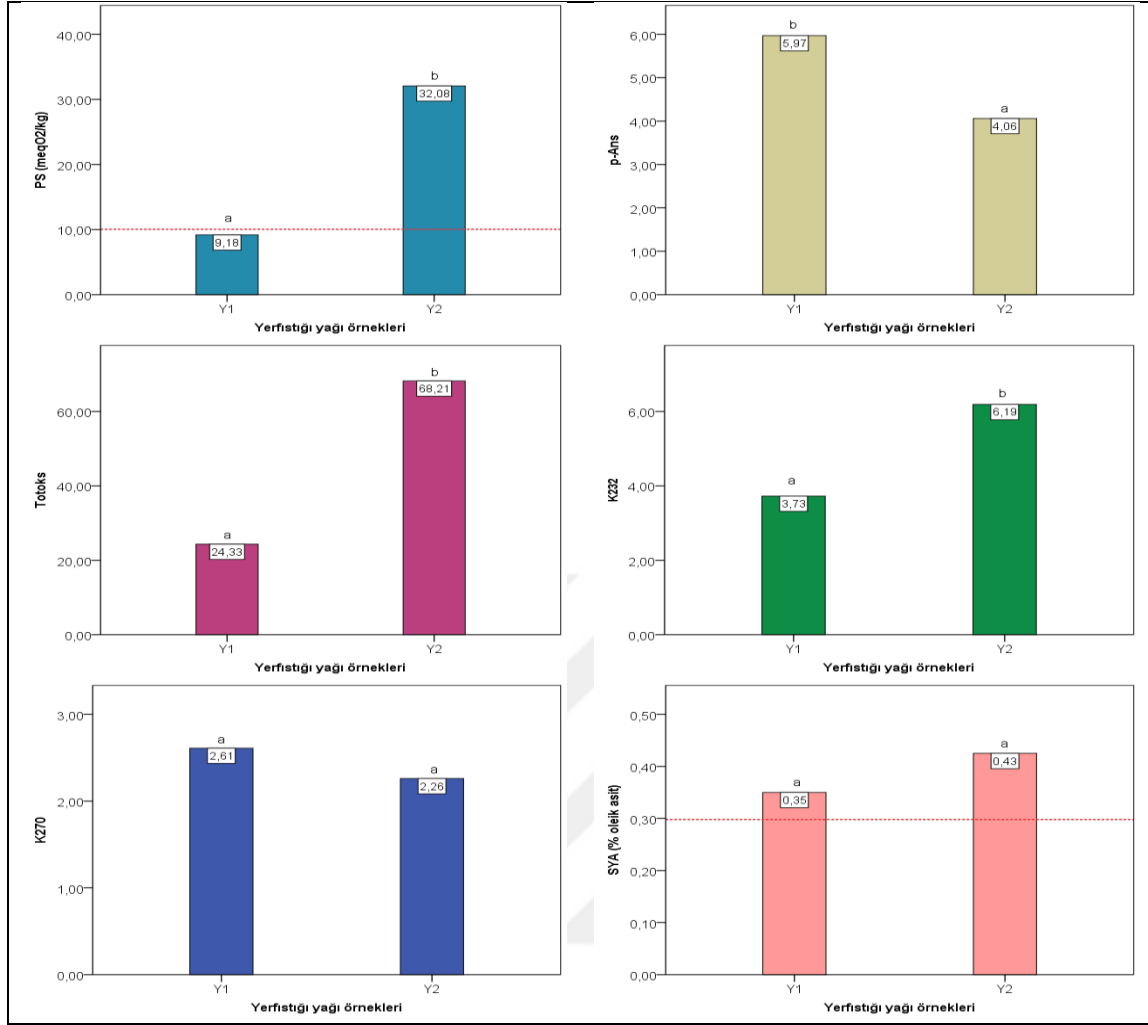
Yerfıstığı yağı Ülkemiz pazarında 2 farklı marka olarak temin edilebilmiştir. Bu örneklere ait PS, p-Ans, totoks, K232, K268 ve SYA değerleri Çizelge 4.24’de verilmiştir. K270 ve SYA dışındaki parametrelerde ortalamalar arasındaki fark önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (Anonim, 2012) kalite kriterlerine göre yerfıstığı yağlarında olması gereken PS, en çok 10 meq O<sub>2</sub>/kg’dır. Buna göre Y2 örneği tebliğe uygun bulunmamıştır. Totoks değeri Y2 örneğinde Y1’in yaklaşık 2.8 katı kadar çıkmıştır. K232 değeri de buna yakın bir seyir izleyerek Y2 de Y1’in yaklaşık 2 katı kadar tespit edilmiştir. Örneklerde SYA % oleik asit cinsinden 0.35 ve 0.45 olarak belirlenmiştir. Her iki yerfıstığı yağında SYA, Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliğinde (Anonim, 2012) belirtilen üst limiti (% 0.3 ) aşmıştır (Şekil 4.29). Tanrıverdi (2011) yerfıstığı yağında PS ve SYA değerlerini sırası ile 9.41 meq O<sub>2</sub>/kg ve 16.67 (% oleik asit cinsinden) olarak tespit etmiştir. Shi ve ark. (2015), yerfıstığı yağında K232 ve K270 değerlerini sırasıyla 2.28 ve 0.32 olarak bildirmişlerdir. Özcan ve Seven (2003) iki farklı yerfıstığı yağında SYA ve PS değerlerini sırası ile, 1.45-1.53 (% oleik asit) ve 2.08-2.49 meq O<sub>2</sub>/kg olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 4.24. Yerfıstığı yağı örneklerinde belirlenen oksidasyon parametreleri

Örnek	PS (meqO <sub>2</sub> /kg)	p-Ans	Totoks (2PS + p-Ans.)	K232	K270	SYA (% oleik asit)
Y1	9.18±1.03 <sup>a</sup>	5.97±0.04 <sup>b</sup>	24.33±2.10 <sup>a</sup>	3.73±0.15 <sup>a</sup>	2.61±0.13 <sup>a</sup>	0.35±0.03 <sup>a</sup>
Y2	32.08±0.54 <sup>b</sup>	4.06±0.11 <sup>a</sup>	68.21±0.98 <sup>b</sup>	6.19±0.01 <sup>b</sup>	2.26±0.00 <sup>a</sup>	0.43±0.08 <sup>a</sup>

Aynı kolonda üst karakter olarak gösterilen farklı küçük harfler örneklerin ortalama değerleri arasındaki farklılığı göstermektedir ( $P<0.05$ ). PS: Peroksit sayısı, p-Ans: para-anisidin, Totoks: Toplam oksidasyon değeri, K232: Konjuge dien, K270: Konjuge trien, SYA: Serbest yağ asitliği.





Şekil 4.29. Yerfıstığı yağı örneklerinde PS, p-Ans, totoks, K232, K270 ve SYA düzeyleri.



## 5. SONUÇ

Çalışma kapsamında Türkiye marketlerinde satışı sunulan yağların 3-MCPD ve glisidil eterleri belirlenmiştir. Proses kontaminantı olarak adlandırılan bu bileşenler, yüksek sıcaklık uygulamaları ve klorürlü bileşenlerin varlığında, genellikle rafine yağlarda ortaya çıkmaktadır. Natürel sızma zeytinyağı örneklerinde ve bir adet kapsül balık yağı örneğinde bu kontaminantlar tespit edilmemiştir. Ayçiçeği yağı örneklerinde, 3-MCPD miktarları 0.02-0.44 mg/kg, glisidil esterleri ise 0.06-2.42 mg/kg düzeylerinde tespit edilmiştir. Kapsül halindeki balık yağı örneklerinden birinde bu kontaminantlara rastlanmazken, diğer 3 örnekte 3-MCPD düşük düzeylerde ( $\leq 0.11$  mg/kg), glisidil esterleri ise 0.19-0.69 mg/kg düzeylerinde bulunmuştur. Fındık yağlarında bir tanesi dışındaki örneklerde 3-MCPD ve glisidil esterleri daha yüksek düzeyde bulunmuştur. Margarin ve şorteninglerde glisidil esteri miktarları (0.41-6.46 mg/kg), 3-MCPD'ye (0.12-1.17 mg/kg) göre yüksek düzeyde bulunmuştur. Mısır yağı örneklerinde 3-MCPD  $\leq 0.37$  mg/kg, glisidil esterleri ise  $\leq 0.95$  mg/kg düzeylerinde tespit edilmiştir. Riviera zeytinyağı örneklerinde 3-MCPD 0.16-1.69 mg/kg aralığında, glisidil esterleri 0.19-3.53 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. İki adet yerfıstığı yağı örneğinde 3-MCPD 0.11-0.90 ve glisidil esteri 0.45-1.47 mg/kg olarak bulunmuştur. Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi 3-MCPD için tolere edilebilir günlük limiti 2  $\mu$ g/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir (EFSA, 2018). Bu durumda ortalama 70 kg'lık bir insan için günlük tolere edilebilir miktar 0.14 mg'dır.

Çalışma kapsamında araştırılan yağ örneklerinin büyük çoğunluğu, yağ asitleri bileşimi açısından Türk Gıda Kodeksinde belirlenen limitler dahilindedir. Ayçiçeği yağı örneklerinde baskın yağ asitlerinin sırasıyla linoleik, oleik, palmitik ve stearik yağ asitleri olduğu, fındık yağında oleik, linoleik, palmitik ve stearik asit, natürel sızma ve riviera zeytinyağlarında oleik, palmitik, linoleik ve stearik asit, yerfıstığı yağı örneklerinde oleik, linoleik, palmitik ve stearik asit, mısır yağlarında linoleik, oleik, palmitik ve stearik asit, margarinlerde palmitik, oleik, linoleik, stearik, miristik ve laurik asit, balık yağlarında EPA, palmitik, palmitoleik, oleik, miristik ve stearik asit olduğu saptanmıştır.

Yağlarda bozulmanın başlıca sebeplerinden olan oksidasyonun düzeyini PS, p-Ans, totoks, K232 ve K270 değerleri, hidrolitik bozulma ise SYA değerlerine bakılarak belirlenmiştir. Ayçiçek yağı örneklerinde PS mevzuatta belirlenen limiti (10 meqO<sub>2</sub>/kg) aşmamıştır. p-Ans değerleri 3.99-10.73 aralığında, totoks değerleri 10.21-25.93 aralığında tespit edilmiştir. SYA açısından tüm ayçiçeği yağları TS 886 Yemeklik Ayçiçek Yağı Standardında belirtilen üst limit olan % 0.3 değerinin altında bulunmuştur.

4 adet balık yağı örneğinde PS'ları 8.45-27.39 meqO<sub>2</sub>/kg, p-Ans 7.50-60.90, K232 9.23-12.26, K270 2.42-5.60 ve SYA 0.1-0.49 aralığında bulunmuştur. Fındık yağı örnekleri PS açısından kodekse uygun bulunmuştur, yani üst limit olan 10 meqO<sub>2</sub>/kg değerini aşmamıştır. p-Ans değerleri 2.17-5.24 aralığında, SYA değerleri % oleik asit cinsinden 0.14-0.28 aralığında bulunmuştur.

Margarin ve şortening örneklerinde PS'ları 1.53-27.76 meqO<sub>2</sub>/kg aralığında değişim göstermiştir (p< 0.05). TS 2812 Bitkisel Margarin Standardı'nda peroksit değeri en çok 5 meq O<sub>2</sub>/kg olarak belirlemiştir. Buna göre G2, G5, G6, G7 ve G9 örnekleri standartta belirlenen PS limitinin üzerinde bulunmuştur. Bu durum muhtemelen uygun olmayan koşullarda nakliye veya depolamadan kaynaklanabilir. p-Ans G3 ve G4 örneklerinde bulunmazken, diğer örneklerde 47-21.69 aralığında tespit edilmiştir. Totoks 3.54-61.30 aralığında, K232 2.38-5.41 aralığında, K270 ise 0.68-3.20 aralığında belirlenmiştir.

Çizelge 4.25. Örnek gruplarında belirlenen parametreler

Örnek	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil (mg/kg)	PS (meqO <sub>2</sub> /kg)	p-Ans	Totoks	K232	K270	SYA (% oleik asit)
Ayçiçek yağları (7 marka)	0.02-0.44	0.06-2.42	2.99-7.60	3.99-10.73	10.21-25.93	2.74-4.97	0.93-4.18	0.13-0.22
Balık yağları (4 marka)	0.00-0.11	0.00-0.69	8.45-27.39	7.50-60.90	27.26-77.80	9.23-12.26	2.42-5.60	0.11-0.49
Fındık yağları (4 marka)	0.06-2.12	0.54-2.63	2.72-7.60	2.17-5.24	9.26-18.34	2.76-5.93	0.77-2.16	0.14-0.28
Margarin ve şorteningler (9 marka)	0.12-1.17	0.41-6.46	1.53-27.76	0.00-21.69	3.54-61.30	2.38-5.41	0.68-3.20	0.22-0.80
Mısır yağları (6 marka)	0.05-0.37	0.06-0.95	2.86-5.36	5.36-8.72	11.91-17.59	2.70-5.41	1.51-3.22	0.16-0.26
Natürel sızma zeytinyağları (7 marka)	0.00	0.00	10.37-17.66	2.36-8.13	26.35-38-37	2.07-3.18	0.16-0.50	0.81-1.13
Riviera zeytinyağları (7 marka)	0.16-1.69	0.19-3.53	5.93-15.93	2.66-6.78	16.73-35.56	2.27-3.83	0.62-1.41	0.29-1.29
Yerfıstığı yağları (2 marka)	0.11-0.90	0.45-1.47	9.18-32.08	4.06-5.97	24.33-68.21	3.73-6.19	2.26-2.61	0.35-0.43

Mısır yağı örneklerinde 2.86-5.36 meqO<sub>2</sub>/kg aralığında değişen (p<0.05) PS'ları tebliğe uygun bulunmuştur. p-Ans değerleri 5.36-8.72 aralığında, totoks değerleri 11.91-17.59 aralığında, K232 değerleri 2.70-5.41 aralığında, K270 değerleri 1.51-3.22 aralığında değişmiştir.

Natürel sızma zeytinyağlarında PS'ları Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde (Anonim, 2017) belirtilen üst limiti (20 meq O<sub>2</sub>/kg) aşmamıştır. p-Ans değerleri 2.36-8.13 aralığında, totoks değerleri 26.35-38.37 aralığında, K232 değerleri 2.07 ile 3.18 aralığında, K270 değerleri daha düşük düzeyde 0.16-0.50 aralığında bulunmuştur. SYA mevzuatta belirtilen sınırı ( $\leq 0.8$ ) aşmamıştır.

Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne (Anonim, 2017) göre, riviera zeytinyağında bazı kriterlerin limit değerleri; PS  $\leq 15$  meqO<sub>2</sub>/kg, SYA (% oleik asit cinsinden)  $\leq 1$  ve K270  $\leq 1.15$  şeklindedir. Riviera zeytinyağı örneklerinde PS'ları 5.93-15.93 aralığında farklılık göstermiştir (p<0.05). R2 kod'lu riviera zeytinyağı dışındaki örnekler, PS açısından tebliğe uygun bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne (Anonim, 2017) göre, riviera zeytinyağında bazı kriterlerin limit değerleri; PS  $\leq 15$  meqO<sub>2</sub>/kg, SYA (% oleik asit cinsinden)  $\leq 1$  ve K270  $\leq 1.15$  şeklindedir. Örneklerin PS'ları 5.93-15.93 aralığında farklılık göstermiştir (p<0.05). R2 kod'lu riviera zeytinyağı dışındaki örnekler, PS açısından tebliğe uygun bulunmuştur.

Çalışmada kullanılan 2 farklı marka yerfıstığı yağından Y1 örneği PS açısından tebliğe uygun bulunmuştur. Totoks değeri Y2 örneğinde Y1'in yaklaşık 2.8 katı kadar çıkmıştır. K232 değeri Y2'de Y1'in yaklaşık 2 katı kadar tespit edilmiştir.

Sonuç olarak yemeklik yağlarda oksidasyon ve hidrolitik reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan bozulma parametreleri, genel olarak proses aşamaları, ambalaj malzemesinin özelliği ve depolama koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Yağlarda, bozulmaları engellemek veya en az düzeye indirebilmek için söz konusu faktörlerin gözden geçirilerek, optimize edilmesi gerekmektedir. 3-MCPD ve glisidil esterleri, karsinojenik ve genotoksik etkileri olan proses kontaminantlarıdır. Çalışma kapsamına incelenen yağ gruplarında farklı konsantasyonlarda tespit edilmişlerdir. Yağlarda hidroliz reaksiyonları sonucu oluşan mono ve diglisiditler yüksek sıcaklıklarda glisidil esterlerine, klor iyonu varlığında ise 3-MCPD'ye dönüşürler. Bu kontaminantların azaltılabilmesi için, bitkisel yağlara uygulanan yüksek sıcaklıktaki

işlemler öncesinde monogliserit ve digliserit gibi öncü maddelerin miktarının azaltılarak 3-MCPD ve glisidil esteri oluşumunun sınırlandırılması ile ilgili yeni çalışmaların yapılması gerektiği düşünülmektedir.







## KAYNAKLAR

- Abdalla, A. E., Roozen, J. P., 1999. Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. *Food Chem*, **64** (3): 323-329.
- Aghbashlo, M., Mobli, H., Madadlou, A., Rafiee, S., 2012. Influence of wall material and inlet drying air temperature on the microencapsulation of fish oil by spray drying. *Food and Bioprocess Technology*, **6** (6): 1561-1569.
- Ahmad, F., Al Kanhal Mohamad Ahmad, A. Z., Tariq, H., Marc, A., Achille, T. F., Mory, G., Siriuthane, T., 2011. The effect on growth and lipid profile in rats fed microwave heated corn oil. *Pakistan Journal of Nutrition*, **10** (12): 1104-1108.
- Albert, B. B., Derraik, J. G., Cameron-Smith, D., Hofman, P. L., Tumanov, S., Villas-Boas, S. G., Cutfield, W. S., 2015. Fish oil supplements in New Zealand are highly oxidised and do not meet label content of n-3 PUFA. *Sci Rep*, **5**: 7928.
- Ali, M. A., Bin Mesran, M. H., Abd Latip, R., Othman, N. H., Mahmood, N. A. N., 2016. Effect of microwave heating with different exposure times on the degradation of corn oil. *International Food Research Journal*, **23** (2): 842-848.
- Ali, M. A., Najmaldien, A. H. A., Latip, R. A., Othman, N. H., Majid, F. A. A., Salleh, L. M., 2013. Effect of heating at frying temperature on the quality characteristics of regular and high-oleic acid sunflower oils. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, **12** (2): 159-167.
- Ali, M. A., Nouruddeen, Z. B., Muhamad, I. I., Abd Latip, R., Othman, N. H., 2014. Effect of microwave heating on oxidative degradation of sunflower oil in the presence of palm olein. *Sains Malaysiana*, **43** (8): 1189-1195.
- Anjum, F., Anwar, F., Jamil, A., Iqbal, M., 2006. Microwave roasting effects on the physico-chemical composition and oxidative stability of sunflower seed oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **83** (9): 777-784.
- Anonim, 2011. *TS 886 Yemeklik Ayçiçek Yağı Standardı. 26213 sayılı Resmi Gazete.*
- Anonim, 2012. *Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği, Tebliğ no. 2012/29 Resmi Gazete, S. 28262.*
- Anonim, 2017. *Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği, Tebliğ No: 2017/26. Resmi Gazete. Sayı. 30183.*
- AOCS, 1989b. *Official Method Cd 8b-90. Peroxide Value, Acetic Acidisooctane Method. In Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (4th ed.).* AOCS Champaign, IL, USA.
- AOCS, 1989c. *Official Method Ch 5-91. Specific Extinction of Oils and Fats, Ultraviolet Absorption.* AOCS, Champaign, IL, USA.
- AOCS, 1998a. *Official Method Cd 18-90. p-Anisidine Value.* AOCS Champaign, IL, USA.
- AOCS, 2004. *Official Method Ca 5a-40. Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils.*
- Baer, I., de la Calle, B., Taylor, P., 2010. 3-MCPD in food other than soy sauce or hydrolysed vegetable protein (HVP). *Anal Bioanal Chem*, **396** (1): 443-456.
- Bahmaei, M., Eshratabadi, P., 2016. Comparison of Physicochemical Characteristics of Margarine and Butter in Iranian Market During Storage. *Journal of Pharmaceutical & Health Sciences*, **4** (3): 181-191.

- Bakhiya, N., Abraham, K., Gurtler, R., Appel, K. E., Lampen, A., 2011. Toxicological assessment of 3-chloropropane-1,2-diol and glycidol fatty acid esters in food. *Mol Nutr Food Res*, **55** (4): 509-521.
- Bantchev, G. B., Biresaw, G., Mohamed, A., Moser, J., 2011. Temperature dependence of the oxidative stability of corn oil and polyalphaolefin in the presence of sulfides. *Thermochim Acta*, **513** (1-2): 94-99.
- Başol, B. 2006. *Ülkemizde Üretilen Bazı Şorteninglerin Yağ Asiti Bileşimlerinin Ve Trans Yağ Asiti İçeriklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma A Study On Determination Of Fatty Acid Compositions And Trans Fatty Acid Contents Of Shortenings Produced In Turkey*. Food Engineering, Trakya University Academic Open Access System
- Baştürk, A., Ceylan, M. M., Çavuş, M., Boran, G., Javidipour, I., 2018. Effects of some herbal extracts on oxidative stability of corn oil under accelerated oxidation conditions in comparison with some commonly used antioxidants. *LWT-Food Sci Technol*, **89**: 358-364.
- 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.
- Benmoussa, H., Elfalleh, W., Farhat, A., Servili, M., Algabr, M., Romdhane, M., 2016. Impact of microwave assisted infusion on the quality and volatile composition of olive oil aromatized with rosemary leaves. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **93** (7): 921-928.
- Bozdogan Konuskan, D., Mungan, B., 2016. Effects of variety, maturation and growing region on chemical properties, fatty acid and sterol compositions of virgin olive oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **93** (11): 1499-1508.
- Bozkurt, F., Baştürk, A., 2018. Farklı depolama sıcaklıklarının kahvaltılık ve mutfak margarinerinin oksidatif stabiliteleri üzerine etkileri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, **28** (1): 103-111.
- Breitling-Utzmann, C., Köbler, H., Herbolzheimer, D., Maier, A., 2003. 3-MCPD: Occurrence in bread crust and various food groups as well as formation in toast. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **99** (7): 280-285.
- Brunton, N. P., Cronin, D. A., Monahan, F. J., Durcan, R., 2000. A comparison of solid-phase microextraction (SPME) fibres for measurement of hexanal and pentanal in cooked turkey. *Food Chemistry*, **68** (3): 339-345.
- Crews, C., Brereton, P., Davies, A., 2001. The effects of domestic cooking on the levels of 3-monochloropropanediol in foods. *Food Additives Contaminants*, **18** (4): 271-280.
- Crews, C., Chiodini, A., Granvogl, M., Hamlet, C., Hrnčirik, K., Kuhlmann, J., Seefelder, W., 2013. Analytical approaches for MCPD esters and glycidyl esters in food and biological samples: a review and future perspectives. *Food Additives Contaminants Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, **30** (1): 11-45.
- Custodio-Mendoza, J. A., Carro, A. M., Lage-Yusty, M. A., Herrero, A., Valente, I. M., Rodrigues, J. A., Lorenzo, R. A., 2019. Occurrence and exposure of 3-monochloropropanediol diesters in edible oils and oil-based foodstuffs from the Spanish market. *Food Chem*, **270**: 214-222.

- Çetin, M., Yıldırım, A., Şahin, A. M., 2003. Determination of fatty acids and some undesirable fatty acid isomers in selected Turkish margarines. *Eur J Lipid Sci Technol*, **105** (11): 683-687.
- Çiprut, İ., 2016. *Monitoring the Quality of Potato Crisps and Occuring Processing Contaminants*. İstanbul Technical University.
- Çıraklı, O., 2011. *Ülkemizde üretilen bazı margarinlerin yağ asidi bileşiminin ve trans yağ asidi içeriklerinin belirlenmesi*. Namık Kemal Üniversitesi.
- Das, U., 1991. Lipids, lipid peroxidation and human health. *Trends in Food Science & Technology*, **2**: 44-45.
- Davidek, J., Velišek, J., Kubelka, V., Janíček, G., Šimicová, Z., 1980. Glycerol chlorohydrins and their esters as products of the hydrolysis of tripalmitin, tristearin and triolein with hydrochloric acid. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, **171** (1): 14-17.
- de Camargo, A. C., Regitano-d'Arce, M. A. B., de Alencar, S. M., Canniatti-Brazaca, S. G., de Souza Vieira, T. M. F., Shahidi, F., 2016. Chemical changes and oxidative stability of peanuts as affected by the dry-blanching. *J Am Oil Chem Soc*, **93** (8): 1101-1109.
- Deniz Şirinyıldız, D., 2019. *Siğ (Temaslı) Kızartma İşleminin Yemeklik Yağlarda 3-MCPD ve Glisidil Ester İçeriğine Etkisi*. Adnan Menderes Üniversitesi.
- Destailats, F., Craft, B. D., Sandoz, L., Nagy, K., 2012. Formation mechanisms of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, **29** (1): 29-37.
- DFG, 2009. *German Standard Methods for the Analysis of Fats and other Lipids: C-VI 18 (09) A & B, Ester-bound 3-chloropropane-1,2-diol (3MCPDEsters) and glycidol (glycidyl esters): Determination in fats and oils by GC-MS, WVG*.
- Doležal, M., Chaloupská, M., Divinová, V., Svejková, B., Velišek, J., 2005. Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol and its esters in coffee. *European Food Research and Technology*, **221** (3-4): 221-225.
- EFSA, 2018. Revised safe intake for 3-MCPD in vegetable oils and food. *EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM)*.
- El Boulifi, N., Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J., 2010. Process optimization for biodiesel production from corn oil and its oxidative stability. *International Journal of Chemical Engineering*, **2010**: 1-9.
- Engler Ribeiro, P. C., de Britto Policarpi, P., Dal Bo, A., Barbetta, P. A., Block, J. M., 2017. Impact of pecan nut shell aqueous extract on the oxidative properties of margarines during storage. *Journal Sci Food Agric*, **97** (9): 3005-3012.
- Ermacora, A., Hrnčirik, K., 2013. A novel method for simultaneous monitoring of 2-MCPD, 3-MCPD and glycidyl esters in oils and fats. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **90** (1): 1-8.
- FAO/WHO. 2007. *Discussion paper on chloropropanols derived from the manufacture of acid-HVP and the heat processing of food*. Paper presented at the Proc 1st Session of Codex Committee on Contaminants in Foods. Beijing, China. 16-20 April 2007.
- Farhoosh, R., Esmaeilzadeh Kenari, R., Poorazrang, H., 2009. Frying stability of canola oil blended with palm olein, olive, and corn oils. *J Am Oil Chem Soc*, **86** (1): 71-76.

- Fazel, M., Sahari, M. A., Barzegar, M., 2009. Comparison of tea and sesame seed oils as two natural antioxidants in a fish oil model system by radical scavenging activity. *Int J Food Sci Nutr*, **60** (7): 567-576.
- Günç Ergönül, P., Nergiz, C., 2014. The effect of different filter aid materials and winterization periods on the oxidative stability of sunflower and corn oils. *CyTA - Journal of Food*, **13** (2): 174-180.
- Halvorsen, B. L., Blomhoff, R., 2011. Determination of lipid oxidation products in vegetable oils and marine omega-3 supplements. *Food Nutr Res*, **55**.
- Hamlet, C., Sadd, P., 2004. Chloropropanols and their esters in cereal products. *Czech J Food Sci*, **22** (1): 259.
- Hamlet, C. G., Sadd, P. A., Gray, D. A., 2004. Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. 2. Unleavened doughs. *J Agric Food Chem*, **52** (7): 2067-2072.
- Hernandez-Martinez, M., Gallardo-Velazquez, T., Osorio-Revilla, G., 2011. Fatty acid profile including trans fatty acid content of margarines marketed in Mexico. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **88** (10): 1485-1495.
- Hrncirik, K., Zelinkova, Z., Ermacora, A., 2011. Critical factors of indirect determination of 3-chloropropane-1,2-diol esters. *Eur J Lipid Sci Technol*, **113** (3): 361-367.
- IARC, 2000. Glycidol. Some Industrial Chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. *International Agency for Research on Cancer, Lyon, France*, **77**: 469-486.
- IARC, 2012. 3-Monochloro-1, 2-propanediol. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, **101**.
- IARC, 2013. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, **101**: 9.
- Inanc Horuz, T., Maskan, M., 2015. Effect of the phytochemicals curcumin, cinnamaldehyde, thymol and carvacrol on the oxidative stability of corn and palm oils at frying temperatures. *J Food Sci Technol*, **52** (12): 8041-8049.
- Inanc, T., Maskan, M., 2013. Testing the antioxidant effect of essential oils and BHT on corn oil at frying temperatures: A response surface methodology. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **90** (12): 1845-1850.
- IUPAC, 1992. *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*. Blackwell, International Union of Pure and Applied Chemistry. Oxford, England.
- Javidipour, I., Erinc, H., Basturk, A., Tekin, A., 2017. Oxidative changes in hazelnut, olive, soybean, and sunflower oils during microwave heating. *Int J Food Prop*, **20** (7): 1582-1592.
- Jędrkiewicz, R., Głowacz-Różyńska, A., Gromadzka, J., Kloskowski, A., Namieśnik, J., 2016. Indirect determination of MCPD fatty acid esters in lipid fractions of commercially available infant formulas for the assessment of infants' health risk. *Food Analytical Methods*, **9** (12): 3460-3469.
- Jędrkiewicz, R., Głowacz, A., Gromadzka, J., Namiesnik, J., 2016. Determination of 3-MCPD and 2-MCPD esters in edible oils, fish oils and lipid fractions of margarines available on Polish market. *Food Control*, **59**: 487-492.

- Jedrkiewicz, R., Kupska, M., Glowacz, A., Gromadzka, J., Namiesnik, J., 2016. 3-MCPD: A worldwide problem of food chemistry. *Crit Rev Food Sci Nutr*, **56** (14): 2268-2277.
- Kandhro, A., Sherazi, S. T., Mahesar, S. A., Bhangar, M. I., Younis Talpur, M., Rauf, A., 2008. GC-MS quantification of fatty acid profile including trans FA in the locally manufactured margarines of Pakistan. *Food Chem*, **109** (1): 207-211.
- Kapich, A. N., Korneichik, T. V., Hatakka, A., Hammel, K. E., 2010. Oxidizability of unsaturated fatty acids and of a non-phenolic lignin structure in the manganese peroxidase-dependent lipid peroxidation system. *Enzyme and Microbial Technology*, **46** (2): 136-140.
- Karakaya, S., Simsek, S., 2011. Changes in total polar compounds, peroxide value, total phenols and antioxidant activity of various oils used in deep fat frying. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **88** (9): 1361-1366.
- Karl, H., Merkle, S., Kuhlmann, J., Fritsche, J., 2016. Development of analytical methods for the determination of free and ester bound 2-, 3-MCPD, and esterified glycidol in fishery products. *Eur J Lipid Sci Technol*, **118** (3): 406-417.
- Karsulinova, L., FoLpreChtoVá, B., Dolezal, M., DoStáLoVá, J., Velisek, J., 2007. Analysis of the lipid fractions of coffee creamers, cream aerosols, and bouillon cubes for their health risk associated constituents. *Czech J Food Sci*, **25** (5): 257.
- Kayahan, M., Tekin, A., 1994. Türkiye’de üretilen bazı margarinlerdeki trans yağ asitleri ve konjuge yağ asitleri miktarları üzerine araştırma. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, *Gıda Dergisi*, **19** (3).
- Keramat, M., Golmakani, M. T., 2016. Effect of Thymus vulgaris and Bunium persicum essential oils on the oxidative stability of virgin olive oil. *Grasas Aceites*, **67** (4): 162.
- Kindleysides, S., Quek, S. Y., Miller, M. R., 2012. Inhibition of fish oil oxidation and the radical scavenging activity of New Zealand seaweed extracts. *Food Chem*, **133** (4): 1624-1631.
- Koyama, K., Miyazaki, K., Abe, K., Egawa, Y., Kido, H., Kitta, T., Watanabe, Y., 2016. Collaborative study of an indirect enzymatic method for the simultaneous analysis of 3-MCPD, 2-MCPD, and glycidyl esters in edible oils. *J Oleo Sci*, **65** (7): 557-568.
- Kuhlmann, J., 2011. Determination of bound 2,3-epoxy-1-propanol (glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *Eur J Lipid Sci Technol*, **113** (3): 335-344.
- Kuntzer, J., Weisshaar, R., 2006. The smoking process-: A potent source of 3-chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) in meat products. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **102** (9): 397-400.
- Lee, B. Q., Khor, S. M., 2015. 3-Chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in Soy Sauce: A Review on the Formation, Reduction, and Detection of This Potential Carcinogen. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **14** (1): 48-66.
- MacMahon, S., Begley, T. H., Diachenko, G. W., 2013. Analysis of processing contaminants in edible oils. Part 2. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the direct detection of 3-monochloropropanediol and 2-monochloropropanediol diesters. *J Agric Food Chem*, **61** (20): 4748-4757.

- Mason, R. P., Sherratt, S. C. R., 2017. Omega-3 fatty acid fish oil dietary supplements contain saturated fats and oxidized lipids that may interfere with their intended biological benefits. *Biochem Biophys Res Commun*, **483** (1): 425-429.
- Miyazaki, K., Koyama, K., 2016. Application of indirect enzymatic method for determinations of 2-/3-MCPD-Es and Gly-Es in foods containing fats and oils. *J Am Oil Chem Soc*, **93** (7): 885-893.
- Mogol, B. A. 2014. *Mitigation of Thermal Process Contaminants by Alternative Technologies*. Institute of Sciences of Hacettepe University.
- Myher, J., Kuksis, A., Marai, L., Cerbulis, J., 1986. Stereospecific analysis of fatty acid esters of chloropropanediol isolated from fresh goat milk. *Lipids*, **21** (5): 309-314.
- Önal, B., Özdikicierler, O., Yemişçioglu, F., 2016. Türkiye piyasasında satışı sunulan patates cipslerinde 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarları. *Akademik Gıda*, **17** (3): 267-274.
- Özcan, M., Seven, S., 2003. Physical and chemical analysis and fatty acid composition of peanut, peanut oil and peanut butter from ÇOM and NC-7 cultivars. *Grasas Aceites*, **54** (1): 12-18.
- Özdikicierler, O., Yemişçioglu, F., Saygın Gümüşkesen, A., 2015. Effects of process parameters on 3-MCPD and glycidyl ester formation during steam distillation of olive oil and olive pomace oil. *European Food Research and Technology*, **242** (5): 805-813.
- Pudel, F., Benecke, P., Fehling, P., Freudenstein, A., Matthäus, B., Schwaf, A., 2011. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. *Eur J Lipid Sci Technol*, **113** (3): 368-373.
- Rahn, A. K. K., Yaylayan, V. A., 2011. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation. *Eur J Lipid Sci Technol*, **113** (3): 323-329.
- Razak, R. A. A., Kuntom, A., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Ramli, M. R., Hussein, R., Nesaretnam, K., 2012. Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils. *Food Control*, **25** (1): 355-360.
- Reindl, B., Stan, H. J., 1982. Determination of volatile aldehydes in meat as 2, 4-dinitrophenylhydrazones using reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J Agric Food Chem*, **30** (5): 849-854.
- Ritter, J. C., Budge, S. M., Jovica, F., 2013. Quality analysis of commercial fish oil preparations. *J Sci Food Agric*, **93** (8): 1935-1939.
- Sadowska-Rociek, A., Cieślík, E., 2016. Changes of 3-monochloropropane-1,2-diol levels in crackers and biscuits during storage. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, **11** (4): 317-324.
- 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. *J Chromatogr A*, **1466**: 136-147.
- Seefelder, W., Varga, N., Studer, A., Williamson, G., Scanlan, F. P., Stadler, R. H., 2008. Esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, **25** (4): 391-400.
- Shahidi, F., 1998. *Indicators for evaluation of lipid oxidation and off-flavor development in food*. 55-68.

- Shi, R., Guo, Y., Vriesekoop, F., Yuan, Q. P., Zhao, S. N., Liang, H., 2015. Improving oxidative stability of peanut oil under microwave treatment and deep fat frying by stearic acid-surfactant-tea polyphenols complex. *Eur J Lipid Sci Technol*, **117** (7): 1008-1015.
- Smidrkal, J., Tesarova, M., Hradkova, I., Bercikova, M., Adamcikova, A., Filip, V., 2016. Mechanism of formation of 3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining. *Food Chem*, **211**: 124-129.
- Stadler, R. H., 2015. Monochloropropane-1,2-diol esters (MCPDEs) and glycidyl esters (GEs): an update. *Current Opinion in Food Science*, **6**: 12-18.
- Stauffer, C. E., 1996. *Fats and oils*. Eagan Press.
- Svejkovska, B., Novotny, O., Divinova, V., Reblova, Z., Dolezal, M., 2004. Esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in foodstuffs. *Czech Journal of Food Sciences-UZPI (Czech Republic)*.
- Tanrıverdi, E. 2011. *Kızartma yağlarının stabilitesi üzerine bazı baharat uçucu yağlarının etkisi*. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tekin, L., Aday, M. S., Yilmaz, E., 2009. Physicochemical changes in hazelnut, olive pomace, grapeseed and sunflower oils heated at frying temperatures. *Food Science and Technology Research*, **15** (5): 519-524.
- Tohma, S., Turan, S., 2015. Rosemary plant (*Rosmarinus officinalis* L.), solvent extract and essential oil can be used to extend the usage life of hazelnut oil during deep frying. *Eur J Lipid Sci Technol*, **117** (12): 1978-1990.
- Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V., Bartosova, J., Tuckova, A., Hajslova, J., Janicek, G., 1979. Formation of volatile chlorohydrins from glycerol (triacetin, tributyrin) and hydrochloric acid. *Lebensmittel-Wissenschaft Technologie. Food science technology*.
- Watkins, C., 2009. Chloroesters in Foods: An Emerging Issue. Inform Magazine. April edition. *AOCS. Urbana*.
- Weißhaar, R., 2011. Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence and exposure estimates. *Eur J Lipid Sci Technol*, **113** (3): 304-308.
- Weißhaar, R., Perz, R., 2010. Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils. *Eur J Lipid Sci Technol*, **112** (2): 158-165.
- Yıldırım, A., Yorulmaz, A., 2018. The effect of rosemary extract on 3-MCPD and glycidyl esters during frying. *Grasas Aceites*, **69** (4): 273.
- Zelinková, Z., Doležal, M., Velíšek, J., 2008. Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in infant and baby foods. *European Food Research and Technology*, **228** (4): 571-578.
- Zelinková, Z., Doležal, M., Velíšek, J., 2009. 3-Chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in potato products. *Czech J Food Sci*, **27** (Special Issue 1): S421-S424.
- Zelinkova, Z., Novotny, O., Schurek, J., Velisek, J., Hajslova, J., Dolezal, M., 2008. Occurrence of 3-MCPD fatty acid esters in human breast milk. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, **25** (6): 669-676.
- Zelinkova, Z., Svejkovska, B., Velisek, J., Dolezal, M., 2006. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. *Food Addit Contam*, **23** (12): 1290-1298.





## ÖZ GEÇMİŞ

Van'ın Erciş ilçesinde 1992 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van'nın Erciş ilçesinde tamamladı. 2011 yılında girdiği Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nden 2016 yılında mezun oldu. 2017 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2017'de Erciş Belediyesi Zabıta Müdürlüğünde Gıda Denetim ekibinde Gıda Mühendisi olarak başladı ve halen devam etmektedir.



T.C  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 30/01/2020

Tez Başlığı / Konusu:

**Türkiye’de Satışa Sunulan Bazı Yağlarda 3-Mcpd ve Glisidil Esterleri ile Bazı Oksidasyon Parametrelerinin Belirlenmesi.**


Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 87 sayfalık kısmına ilişkin, 29/01/2020 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %14 (on dört) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

  
Ali Osman GÜNDÜZ  
30/01/2020

Adı Soyadı: Ali Osman GÜNDÜZ

Öğrenci No: 169101132

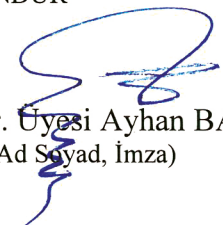
Anabilim Dalı: Gıda Mühendisliği

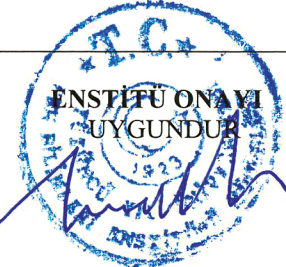
Programı: Gıda Mühendisi.

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

**DANIŞMAN ONAYI**  
UYGUNDUR

  
Dr. Öğr. Üyesi Ayhan BAŞTÜRK  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)



(Unvan, Ad Soyad, İmza)