

**T.C.**  
**BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**EKMEKLERDE PİŞİRİLME AŞAMASINDA YAKIT VE FIRIN  
TÜRLERİNDEN KAYNAKLANAN PAH KONTAMİNASYON  
SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KÖKSAL BİLALOĞLU**

**BOLU, KASIM - 2018**

T.C.  
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



EKMEKLERDE PİŞİRİLME AŞAMASINDA YAKIT VE FIRIN  
TÜRLERİNDEN KAYNAKLANAN PAH KONTAMİNASYON  
SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÖKSAL BİLALOĞLU

BOLU, KASIM - 2018

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**KÖKSAL BİLALOĞLU** tarafından hazırlanan “**EKMEKLERDE PİŞİRİLME AŞAMASINDA YAKIT VE FIRIN TÜRLERİNDEN KAYNAKLANAN PAH KONTAMİNASYON SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ**” adlı tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **09/11/2018** tarihinde **BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

Danışman  
Prof. Dr. Duran KARAKAŞ  
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye  
Prof. Dr. İbrahim ÇAKIR  
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Demet ARSLANBAŞ  
Kocaeli Üniversitesi

.....

**Mezuniyet Tarihi** :

**Doç. Dr. Ömer ÖZYURT** .....

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**



**Aileme,**

## ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

**Köksal BİLALOĞLU**



## ÖZET

**EKMEKLERDE PİŞİRİLME AŞAMASINDA YAKIT VE FIRIN  
TÜRLERİNDEN KAYNAKLANAN PAH KONTAMİNASYON  
SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KÖKSAL BİLALOĞLU  
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. DURAN KARAKAŞ)**

**BOLU, KASIM - 2018**

Ekmeklerde ABD Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından öncelikli kirleticiler olan Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) seviyeleri belirlenmiştir. Konvansiyel fırınların, ev tipi fırınların, köy fırınlarının ve kullanılan yakıt türlerinin (odun, kömür, doğal gaz ve elektrik) pişirilen ekmeklerdeki PAH düzeylerine katkıları araştırılmıştır. Pişirilmemiş ekmekler laboratuvar ortamında geleneksel yöntemlere göre hazırlanmış ve un, su, tuz ve maya gibi materyallerden gelebilecek PAH katkıları düzeltilmiştir. Laboratuvarda pişmeye hazırlanan hamurlar fırınlara taşınmış ve fırınlarda kullanılmakta olan rutin yöntemlere göre ekmekler pişirilmiştir. Ekmeklerin pişirildiği yüzeylerde bulunan kül vb kalıntılar süpürülerek örnekler alınmış ve ekmeklerle temas halinde olan bu kalıntıların herhangi bir PAH katkısına sebep olup olmadıkları da araştırılmıştır. Örnekler, daha düşük tayin limiti ve daha yüksek hassasiyete sahip HPLC/FLD sistemi ile analiz edilmiştir. Floresans detektöre paralel olarak DAD (UV) spektrumları da incelenmiştir. Çalışma sonucuna göre insan sağlığını tehdit edebilecek düzeylerde ağır moleküllü PAH bileşik düzeylerine rastlanılmamış daha çok düşük molekül ağırlıklı PAH bileşikleri tespit edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Ekmek, Ekmek fırını, Yakıt türü, PAH, HPLC/FLD

## **ABSTRACT**

### **DETERMINATION OF THE PAH CONTAMINATION LEVELS CAUSED BY THE FUEL AND THE OVEN TYPES ON THE BREADS DURING COOKING**

**MSC THESIS**

**KÖKSAL BİLALOĞLU**

**BOLU ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF  
NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING  
(SUPERVISOR: PROF.DR. DURAN KARAKAŞ)**

**BOLU, NOVEMBER 2018**

US EPA's priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) levels were determined in breads. Effects of types of cooking ovens like commercial bakery ones, domestic ovens and village type (home-made) ovens and cooking fuels, namely, coal, wood, natural gas and electricity were investigated. Traditional procedure was used to prepare the uncooked breads in laboratory conditions in order to prevent the PAHs contributions from the water, salt, flour and yeast. Samples carried to the bakeries and cooked with bakeries' routine procedures. After cooking process, ash and/or dust residues on the ovens' cooking area were also collected to determine the contributions from these residues which are in contact with the bread during cooking. The analyses of samples were carried out by using HPLC/FLD (fluorescence detector) in order to achieve lower detection limits due to the higher sensitivity of the fluorescence detectors. Results from DAD (UV) detector has also been collected in parallel during analyses. According to the results the high molecular weight PAH levels were very low that can not be a threat for human health, however, the light weight PAH compounds were observed in higher concentrations when compared to heavy molecular weight PAHs.

**KEYWORDS:** Bread, Bread bakery, Fuel type, PAH, HPLC/FLD

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ .....	xi
TEŞEKKÜR .....	xiii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER .....</b>	<b>3</b>
2.1 Ekmek ve Beslenmede Yeri .....	3
2.1.1 Makro Besinler .....	4
2.1.2 Mikro Besinler .....	4
2.2 Ekmeğin Tarihçesi.....	5
2.3 Ekmeğin Yapım Aşamaları .....	6
2.3.1 Ekmek Yapımında Kullanılan Temel Maddeler.....	6
2.3.1.1 Un.....	6
2.3.1.2 Su .....	7
2.3.1.3 Tuz.....	7
2.3.1.4 Maya.....	8
2.3.2 Ekmek Yapımında Kullanılan Yardımcı Maddeler .....	8
2.3.3 Ekmek Yapım Aşamaları.....	9
2.3.3.1 Karıştırma.....	9
2.3.3.2 Fermantasyon .....	9
2.3.3.3 Pişirme .....	10
2.4 Kullanılan Fırın Türleri .....	10
2.5 Kullanılan Yakıt Türleri .....	11
2.5.1.1 Katı Yakıtlar.....	11
2.5.1.2 Sıvı Yakıtlar .....	11
2.5.1.3 Gaz Yakıtlar .....	11
2.5.1.4 Elektrik ile Isınan .....	11
2.6 Ekmek Üretimi Sırasında Oluşabilen Kirleticiler .....	12
2.6.1 Fiziksel Kirleticiler .....	12
2.6.2 Kimyasal Kirleticiler.....	12
2.6.3 Biyolojik Kirleticiler.....	13
2.7 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar.....	14
2.8 PAH Kaynakları .....	17
2.9 PAH'ların Sağlığa Etkileri .....	19
2.10 Gıdalarda PAH .....	20
<b>3. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ VE KAPSAMI .....</b>	<b>26</b>
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>27</b>



4.1	Geleneksel Bolu Köy Ekmeklerinin Hazırlanması ve Pişirilme Yöntemleri.....	27
4.2	Çalışma Alanı Örnekleme .....	31
4.2.1	Örneklerin Homojenizasyonu .....	31
4.2.2	Nem Tayini .....	31
4.2.3	Örneklerin Analize Hazırlanması .....	31
4.2.4	Örneklerin Temizlenmesi (Clean up Yapılması) .....	32
4.2.5	Örneklerin Konsantre edilmesi .....	32
4.2.6	HPLC/FLD-DAD ile PAH'ların Tayini .....	32
<b>5.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>35</b>
5.1	PAH Sonuçları.....	35
5.1.1	PAH'ların Diagnostik Oranları .....	43
<b>6.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>46</b>
<b>7.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>47</b>
<b>8.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>52</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 EPA 16 PAH'ın kimyasal yapıları (Dugan, 2001) .....	17
Şekil 4.1 Hamurların hazırlanması.....	29
Şekil 4.2 Kalıntı örnekleri görseli .....	29
Şekil 4.3 Ekmek altı görseli .....	30
Şekil 4.4 Ekmek örnekleri ve pasta dilimi .....	30
Şekil 4.5 Örneklerin homojenizasyonu ve porsiyonlanması.....	31
Şekil 4.6 Agilent 1100 Series modeli HPLC cihazı.....	33
Şekil 4.7 500 ng/L'lik standartta ait örnek kromatogram .....	34
Şekil 5.1 Yakıt tipi doğalgaz olan fırınlarda pişirtilen ekmek dilimleri PAH ortanca sonuçları (ng/g KA).....	36
Şekil 5.2 Yakıt tipi odun olan fırınlarda pişirtilen ekmek dilimleri PAH ortanca sonuçları (ng/g KA) .....	37
Şekil 5.3 Yakıt tipi elektrik olan fırınlarda pişirtilen ekmek dilimleri PAH ortanca sonuçları (ng/g KA) .....	38
Şekil 5.4 Pişme yüzeyine temas eden kısımların PAH ortanca sonuçları (ng/g KA) .	39
Şekil 5.5 Ekmeğin pişirme yüzeyine temas eden kısmı ile kalıntı örneklerinin sonuçlarının karşılaştırılması (Fırın #7).....	39
Şekil 5.6 Ekmeğin pişirme yüzeyine temas eden kısmı ile kalıntı örneklerinin sonuçlarının karşılaştırılması (Fırın #8).....	40

# ÇİZELGE LİSTESİ

## Sayfa

Çizelge 2.1 Ülkelerin kişi başı ekmek tüketim miktarları ve ekmek çeşitleri ....	1
Çizelge 2.2 EPA 16 PAH'ın fiziksel özellikleri(WHO, 1998). ....	16
Çizelge 2.3 Gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen PAH miktarları.....	20
Çizelge 2.4 Sebze ve meyvelerde bulunan PAH miktarları.....	21
Çizelge 2.5 Yağlarda bulunan PAH miktarları .....	21
Çizelge 2.6 Süt ve süt ürünlerinde bulunan PAH miktarları.....	22
Çizelge 2.7 Deniz ürünlerinde bulunan PAH miktarları.....	22
Çizelge 2.8 Tütsülenmiş et ürünlerinde bulunan PAH miktarları.....	22
Çizelge 2.9 Pişmiş gıdalarda bulunan PAH miktarları .....	23
Çizelge 2.10 Tahıl bazlı gıdalarda bulunan PAH miktarları.....	23
Çizelge 4.1 Örnekleme yapılan fırınların yakıt tipleri, örnek türleri ve kalıntı numunesi alınan fırınlar .....	28
Çizelge 4.2 HPLC cihazı çalışma şartları .....	33
Çizelge 5.1 Fırınların içerisinden alınan kalıntı örneklerinin PAH sonuçları...	41
Çizelge 5.2 Diagnostik oranlar (Tobiszewski M. ve Namiesnik J., 2012).....	43
Çizelge 5.3 Diagnostik Oranlar ve PAH Kaynakları .....	44

## KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

<b><math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	: Mikrogram/litre
<b><math>\mu\text{L}</math></b>	: Mikrolitre
<b><math>^{\circ}\text{C}</math></b>	: Santigrat derece
<b>%</b>	: Yüzde
<b>ACN</b>	: Asetonitril
<b>AcPY</b>	: Asenaftilen
<b>Ant</b>	: Antrasen
<b>ATSDR</b>	: Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı
<b>BaA</b>	: Benzo[a]antrasen
<b>BaP</b>	: Benzo[a]piren
<b>BbF</b>	: Benzo[b]floronten
<b>BghiP</b>	: Benzo(g,h,i)Perilen
<b>BkF</b>	: Benzo[k]floronten
<b>Chr</b>	: Krizen
<b>DahA</b>	: Dibenzo[a,h]antrasen
<b>dak</b>	: Dakika
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>DNA</b>	: Deoksi ribonükleik asit
<b>EPA</b>	: Çevre Koruma Ajansı
<b>FAO</b>	: Gıda ve Tarım Örgütü
<b>FL</b>	: Floranten
<b>Flu</b>	: Floren
<b>GC</b>	: Gaz kromatografisi
<b>gr</b>	: Gram
<b>HPLC DAD</b>	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi DAD dedektör
<b>HPLC FLD</b>	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi Floresans dedektör
<b>HPLC</b>	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
<b>IND</b>	: İndeno[1,2,3-cd]piren
<b>JECFA</b>	: Gıda Katkı Maddeleri ve Bulaşanlar Ortak Uzman Komitesi
<b>kg</b>	: Kilogram
<b>KOH</b>	: Potasyum hidroksit
<b>LPG</b>	: Sıvılaştırılmış petrol gazı

<b>m<sup>3</sup></b>	: Metreküp
<b>mg</b>	: Miligram
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mm</b>	: Milimetre
<b>MS</b>	: Kütle spektroskopisi
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sodyum sülfat
<b>NaP</b>	: Naftalin
<b>ng</b>	: Nanogram
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>PAH</b>	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
<b>Phe</b>	: Fenantren
<b>ppb</b>	: Milyarda bir
<b>Pyr</b>	: Piren
<b>USEPA</b>	: Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü

## TEŞEKKÜR

Çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Duran KARAKAŞ'a değerli yorumları ve samimi rehberliği için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalıőmalarındaki yardımları, tez yazım sürecindeki yorum ve önerileri ve tezin üretilmiő olduğu projenin her aőamasındaki katkılarından dolayı Öğr. Gör. Dr. Melike Büőra BAYRAMOĞLU-KARŞI teşekkür ederim.

Projenin ilk gününden itibaren her konudaki destek ve yardımlarını, değerleri yorum ve önerilerini benden hiç esirgemeyen Arő. Gör. Ercan BERBERLER'e çok teşekkür ederim.

Tez konusu olan projedeki örnekleme ve analizlere olan katkısından dolayı Öğr. Gör. Dr. őebnem KURHAN'a teşekkür ederim.

Değerli jüri üyelerinin tezime olan katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman her konuda verdikleri desteklerden dolayı aileme çok teşekkür ederim.

Projeye maddi desteklerinden dolayı Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim (BAP Proje No:2015.09.02.915).

## 1. GİRİŞ

Ekmek tüm insanların diyetinin önemli bir bileşeni olduğu gibi Türk toplumu için ayrıca kutsal bir değere de sahiptir. Ekmek Türk toplumu için alın terini, dayanışmayı, iş hayatını ve yaşamayı simgeler. Türkiye dünyada en fazla ekmek tüketen toplumlar arasında yer almaktadır. Türkiye’de günde yaklaşık olarak 101 milyon, yılda 37 milyar adet ekmek üretilirken, günde yaklaşık olarak 95 milyon, yılda ise 35 milyar adet ekmek tüketilmektedir. Günde 6 milyon adet, yılda ise 2,1 milyar adet ekmek israf edilmektedir, yani üretilen ekmeğin %5,9’u israf edilmektedir (250 g standart ekmek üzerinden hesaplanmıştır) (TMO, 2013). Çizelge 2.1’de Ülkelerin kişi başı ekmek tüketim miktarları ve ekmek çeşitleri gösterilmiştir (Yurdatapan, 2014).

**Çizelge 2.1.** Ülkelerin kişi başı ekmek tüketim miktarları ve ekmek çeşitleri

Ülkeler	Ekmek Tercihleri	Ekmek Tüketimi (g/gün)
Türkiye	Somon, tam buğday, kepekli, çavdar ve mısır ekmeği	319
Almanya	Çavdar ekmeği, kepekli ekmek, beyaz ekmek, soğanlı ekmek	170
Fransa	Taze baget ekmek, gevrek kruvasan	160
İspanya	Çavdar ekmeği, domatesli ekmek, zeytinli ekmek	160
İtalya	Ev yapımı küçük ekmekler, soğanlı ekmek, beyaz ekmek	186
Danimarka	Çavdar ekmeği	195
Finlandiya	Çavdar ekmeği	140
Hollanda	Çavdar ekmeği, beyaz ekmek	160
İngiltere		89

Ekmek her insanın tükettiği temel gıda maddelerindedir. Bolu'nun geleneksel köy ekmeği birçok kesim tarafından bilinmekte ve tercih edilmektedir. Bu çalışmada ekmeği pişirmek için kullanılan farklı yakıt türleri, fırın tipleri ve çalıştırılma prensiplerinden dolayı ortaya çıkabilecek Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Bileşiklerinin (PAH) konsantrasyon seviyelerinin ve amaçlanmış ve öngörülen iş paketleri başarı ile tamamlanmıştır.

Tez çalışmasının en önemli amaçlarından bir tanesi; ekmeği pişirme ortamındaki çevre şartlarının (yakıtların yanmasından ve ekmeğilerin ısıtılma işlemlere maruz kalması gibi), ekmeği kompozisyonunda insan sağlığı için olumsuz etkilere sahip PAH bileşiklerinin oluşmasına ve oluşan bu PAH'ların ekmeği kontamine edip etmediğini araştırmaktır.

Fırın tiplerinin ekmeğinin lezzetini etkilediği bilinmektedir. Bu çalışma ile fırın tiplerinin ekmeğinin lezzetinden öte insan sağlığına kanserojen etkileri Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından kabul edilmiş Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Bileşiklerinin fırın ve pişirme yöntemlerine göre hangi düzeylerde üretildiği ve ekmeğilerde bulunma düzeyleri araştırılmıştır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Ekmek ve Beslenmede Yeri

Ekmek, temel bileşen olarak ekmeklik buğday ununa maya, tuz ve içilebilir nitelikteki suyun belirli oranlarda katılmasıyla yapılan ve gerektiğinde bu karışıma Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nde izin verilen katkı maddelerinin de eklenmesiyle hazırlanan hamurun tekniğine uygun olarak yoğrulması ve çeşitli şekiller verilerek belirli bir süre fermantasyona bırakılıp pişirilmesiyle elde edilen temel bir gıda maddesidir (Gıda,2017)

Türk Gıda Kodeksi Ekmek ve Ekmek Çeşitleri Tebliği'ne (Tebliğ no:2012/2 04.01.2012) göre ekmek; buğday ununa, su, tuz, maya (*Saccharomyces cerevisiae*) gerektiğinde şeker, enzimler, enzim kaynağı olarak malt unu, vital gluten ve izin verilen katkı maddeleri ilave edilip bu karışımın tekniğine uygun olarak yoğrulması, şekillendirilmesi, fermantasyona bırakılması ve pişirilmesi ile yapılan üründür (Gıda, 2017).

TS 5000 Ekmek Standardı'na göre ekmek ise, elenmiş buğday ununa (TS 4500), içilebilir su (TS 266), yemeklik tuz (TS 933) ve ekmek mayası (TS 3522) ile mevzuatında katılmasına izin verilen katkı maddeleri ilave edilmesi ile hazırlanan kütleinin, tekniğine uygun bir şekilde işlenip fermantasyona bırakılması ve pişirilmesiyle yapılan bir mamuldür (Atıcı, 2013).

Türk Gıda Kodeksi Ekmek ve Ekmek Çeşitleri Tebliği'ne (Tebliğ no:2012/2 04.01.2012) göre ekmek çeşitleri, ekmek tanımında geçen bileşenlere ilave olarak tahıl ürünlerini ve istenildiğinde çeşni maddelerini de içeren ve tekniğine uygun olarak üretilen ekmekleri ifade eder (Gıda, 2017).

## Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nde ekmek çeşitleri (Gıda, 2017)

1. Çavdarlı Ekmek
2. Kepekli Ekmek
3. Mısırlı Ekmek
4. Yulafli Ekmek
5. Karışık Tahıllı Ekmek
6. Ekşi Hamur Ekmekleri
7. Tam Buğday Ekmeği
8. Tam Buğday Unlu Ekmek

Ekmek insan beslenmesindeki en temel besin kaynağıdır. Ekmekle ilgili yapılan birçok araştırma ekmeğin, besin değerini (makro besin maddeleri: karbonhidratlar, proteinler, yağ ve diyet lifleri, mikro besinler: mineraller ve vitaminler), sağlık destekli biyoaktif bileşiklerini, duyuşal kabul edilebilirliğini, raf ömrünü ve fiyat dengesini sağlamak için yapılmaktadır (Ayele, 2017).

### **2.1.1 Makro Besinler**

Tahılların bileşiminde bulunan karbonhidratlar özel bir öneme sahiptir ve tahıllar kuru ağırlık bazında %50-80 karbonhidrat içermektedir (Shelton ve Lee, 2000). Tahıllarda en bol bulunan polisakkarit nişastadır ve insan beslenmesinde enerji kaynağı olarak kullanılan büyük bir rezervdir (Dewettinck vd., 2008).

Diyet lifi, nişasta, selüloz ve arabinoksilatlar, b-glukanlar, pektinler ve arabinogalaktanlar gibi diğer kompleks polisakkaritleri, lignin ile birlikte içermektedir. Buğday gibi tahıllar, fekal ağırlık, hacim ve yumuşaklığını arttıran, dışkılama sıklığını arttıran ve bağırsak geçiş sürelerini azaltan çözünmez diyet lifi açısından zengindir (Muralikrishna ve Rao, 2007).

### **2.1.2 Mikro Besinler**

Kepekli tahıllar, özellikle de tiamin, riboflavin, niasin ve piridoksin olmak üzere birçok B vitamininin önemli kaynaklarından (Bock, 2000).

Buğday, arpa ve yulaf ayrıca biyotin kaynaklarıdır (10-100 mg / 100 g) ve çavdar ile birlikte folik asit içerirler (FA) (30-90 mg / 100 g) (Truswell, 2002).

Esas olarak tokoferoller ve tokotrienoller olmak üzere tokol türevleri, tahıllardaki E vitamini aktivitesinden sorumludur ve kolesterol biyosentezini inhibe edebilmektedir. (Qureshi vd., 1991a, b).

Hububatlar yaklaşık % 1.5-2.5 mineral içerir (Bock, 2000). Tüm tahıllarda en yüksek konsantrasyondaki mineral (toplam kül içeriğinin % 16-22'si kadar), çoğunlukla kalsiyum ve magnezyum fitat ile ilişkili fosfordur. Buğday, çavdar ve yulaf, zengin bir fosfor kaynağı (200-1200 mg / 100 g) olarak sınıflandırılır. Potasyum düzeyleri buğday, çavdar, arpa ve yulafta yüksektir.

Buğday, çavdar, arpa ve yulaf ayrıca orta derecede kalsiyum (100-200 mg / 100 g), magnezyum (100-200 mg / 100 g), demir (1-5 mg / 100 g), çinko (1) (1-5 mg / 100 g) ve bakır (0.1-1 mg / 100 g) kaynağı olarak sınıflandırılır. Bunların yanı sıra eser miktarda çok sayıda başka element bulunmaktadır (Kent, 1975).

## **2.2 Ekmeğin Tarihçesi**

İnsan, yarım milyon yıl önce ateşi keşfetmiştir ve tahıllar muhtemelen en az 100.000 yıl önce açık ateşte kavrulmuştur. Hububatlar ilk olarak 10,000 yıl önce Orta Doğu'da yetiştirilmiştir. Kazılarda ortaya çıkan en eski fırın M.Ö. 4000 yılına aittir (History of Bread, 2011).

Buğday ve pirinç tahılların en yaygın olanıdır ve hala dünya gıdalarının % 40'ında bulunur. Buğday sağlıklı bir diyet için gerekli olan protein, karbonhidrat ve birçok vitamin içerir ve yüksek oranda besleyicidir. Bu avantajlar diğer hububatlar tarafından paylaşılır, ancak buğday en iyi ekmeği yapma özelliğinden dolayı diğer tahıllardan önemli ölçüde farklıdır (History of Bread, 2011).

Buğday, 8000 yıl öncesine dayanan arkeolojik sit alanlarında bulunmuştur; bilinen en eski değirmen taşı, 7.500 yaşındadır (Cohen, 1987).

İnsanlar tahılları taş ile öğütürken su ile karıştırıldığında macun kıvamına geldiğini ve ateşe verildiğinde sertleşerek birkaç gün boyunca dayanabildiğini

keşfetmişleridir. Bu prosedür en ilkel ekmek formunu oluşturur. Ezilmiş tahıl kazara bakteriyel maya kültürlerine maruz kaldığında, mayalanmış ekmek büyük olasılıkla şans eseri ile gelişmiştir. Milattan yaklaşık 1000 yıl kadar önce, Mısırlılar mayayı izole edip doğrudan ekmeklerine eklemişlerdir (Coriat, 1992)

19. yüzyılda Hollanda'da buğday kökenine dayanan maya bulunmuş ve kullanılmaya başlanmıştır. Bu tarihten sonra ekmekçilikte modern teknikler kullanılmaya başlanmış ve makineleşmenin temelleri atılmıştır, ekmek sektörü hızla sanayileşmiştir (Kalkışım vd., 2012).

### **2.3 Ekmeğin Yapım Aşamaları**

#### **2.3.1 Ekmek Yapımında Kullanılan Temel Maddeler**

##### **2.3.1.1 Un**

Buğday unu, temizlenip tavllanmış buğdayın öğütülmesiyle meydana gelen yarı işlenmiş bir mamüldür ve kaynağı endospermdir. Hamura işlenmeden önce unun kalitesi fiziksel, kimyasal ve teknolojik işlemlerle tayin edilir. Unun kuvvetli un veya kaliteli un olup olmadığı, ekmek yapımında kullanılan unun proteinin miktarı ve proteinin kalitesiyle anlaşılır (Lauterbach ve Albrecht, 1994).

Buğday unu, suyla karıştırıldığında birbiriyle etkileşime giren ve gluten oluşturan proteinler içerir. Gluten elastik bir yapıya sahiptir ve fermantasyon sırasında oluşan karbondioksit gazını tutarak kabarmış fırıncık ürünleri oluşturur (Lauterbach ve Albrecht, 1994).

Bir unun protein içeriği bir hamurun gücünü etkiler. Farklı buğday unu tipleri, gluten oluşturan proteinlerin değişen miktarlarını içerir. Orta Amerika Birleşik Devletleri'nde yetiştirilen sert buğday, yüksek protein içeriğine sahiptir. Güney ABD'de yetiştirilen yumuşak buğday, daha az proteine sahiptir (Lauterbach ve Albrecht, 1994).

Buğdayda protein oranı %6 ile %22 aralığında, proteinin tür, çeşit, çevre koşulları ve üretim tekniğine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Ülkemizde protein oranının topbaş buğdaylarda %9 ile %13, ekmeklik buğdaylarda % 10 ile % 15, makarnalık buğdaylarda % 11 ile %17 aralığında değiştiği belirtilmiştir (Ünal, 2002).

Mayalı ekmeklerde, güçlü bir gluten proteini arzu edilirken, keklerde, hızlı ekmek ve hamur işlerinde, yüksek proteinli bir unun ürüne işlenmesi zordur (Ozan, 2002).

Ekmeklik kalitesi iyi unlar, %70-75 verimli, protein miktarı minimum %11, yaş gluten miktarı minimum %28, düşme sayısı (amilaz aktivitesi) 250-350 saniye olan unlardır (Bulut, 2012).

### **2.3.1.2 Su**

Su, hamur özellikleri ve ekmek kalitesinde etkili olmaktadır ve ekmekçilikte orta sertlikte sular kullanılmaktadır. Ekmek hamurunda yaklaşık %40 oranında su bulunur. Su, hamurda tuz, şeker ve çözünebilir proteinleri çözerken suda çözünmeyen proteinleri hidrate eder. Hamurun viskoelastik bir yapı kazanmasını ve fermantasyonunun meydana gelmesini sağlar. Su hamurları daha yüksek, ekmeği ise daha büyük yapar. Ekmek yapımında kullanılacak su bulanık olmamalı, istenmeyen tat ve koku içermemeli, mikrobiyolojik açıdan insan sağlığını tehdit etmemelidir (Elgün ve Ertugay, 2002).

### **2.3.1.3 Tuz**

Tuzun ekmeğe katılmasının amacı lezzet ve tat kazandırmaktır. Tuz, gluteni kuvvetlendirir, maya gelişimini düzenler, ekmek içi su aktivitesini düşürerek ekmeğin raf ömrünü arttırır. Tuz ilave edilmiş hamurlar ürüne kolay işlenir ve tekstürü düzgünleştirir. Süne-kıvımlı zararı görmüş tanelerden elde edilen unların ürüne işlenmesi sonucu oluşan yumuşak hamurların yapışkanlığını azaltır (Lauterbach ve Albrecht, 1994).

### 2.3.1.4 Maya

Ekmek mayası, *Saccharomyces* cinsine ait yuvarlağımsı, tek hücreli mikroorganizmalar olan *Saccharomyces cerevisiae* türleridir. Tek hücreli mayanın kuru maddesinin %82'sini protein ve glikojen oluşturmaktadır. Maya yeterli besin ögesi bulunan ortamda basit şekerleri aerobik ve anaerobik olarak metabolize eder. Ekmek mayası, fermantasyonun başlamasına ve gelişmesine katkı sağlar. Hamurda bulunan basit şekerleri fermante ederek karbondioksit gazı açığa çıkarır ve hamurun kabarmasını sağlar. Hamurun olgunlaşmasına katkıda bulunarak hoşça giden tat, koku ve aromanın oluşumunu sağlar (Elgün ve Ertugay, 2002).

### 2.3.2 Ekmek Yapımında Kullanılan Yardımcı Maddeler

Ekmeğe yapımında kullanılan yardımcı katkı maddeleri ekmeğin besin değerini, hacmini ve raf ömrünü artırır. Ekmek teknolojisinde kullanılan yardımcı katkı maddeleri şunlardır (Elgün ve Ertugay, 2002).

1. Maya Gelişme Faktörü: Amonyum tuzları
2. Enzimatik Katkılar:  $\alpha$ - ve  $\beta$ - amilazlar, maltaz, zimaz, proteazlar, lipoksidazlar.
3. Oksidantlar: Askorbik asit, atmosfer oksijeni.
4. İndirgen Maddeler: Sorbik asit, askorbik asit, L-sistein.
5. Yağlar: Hayvansal ve bitkisel kaynaklı katı ve sıvı yağlar.
6. Yüzey Aktif Maddeler: Mono ve digliseritler, süksine edilmiş monogliseritler, sorbitan esterleri.
7. Antimikrobiyel Katkı Maddeleri: Benzoik asit, sodyum benzoat, sorbatlar, propiyonatlar, laktik asit.
8. Tatlandırıcılar: Ham şeker, granül şeker, pudra şekeri, dekstroz, malt ürünleri, ksitol, sorbitol, mannitol.
9. Süt ve Süt Ürünleri: Yağsız süt tozu, tam süt tozu, yarı yağlı süt tozu, peynir altı suyu tozu.
10. Soya Unu veya Soya Ürünleri: Soya unu, soya protein konsantratu.
11. Vitamin ve Mineraller: Tiamin, riboflavin, niasin, kalsiyum, demir.

### **2.3.3 Ekmek Yapım Aşamaları**

Ekmek yapım süreci üç ana aşamadan oluşmaktadır: karıştırma, fermantasyon ve pişirme. Modern ticari ekmek yapım süreçlerinde bölme, kalıplama, şekil verme gibi basamaklarda farklılıklar gözlenebilir.

#### **2.3.3.1 Karıştırma**

Un ve diğer maddelerin karıştırılması, yani, hidrasyon ve harmanlama, hamur geliştirme ve hamurun parçalanma aşamalarını içerir. Karıştırma işlemi, ekmek formülü bileşenlerinin hidrasyonu ile başlar. Un hidrate olurken karıştırma ile gluten ağının hamur içinde gelişmesi sağlanır. Ekmek hamuru daha tutarlı hale gelir, ıslak ve topaklı görünümünü kaybeder. Bu noktadan sonra hamur maksimum tutarlılık veya minimum hareketlilik noktasına ulaşır. Üstün kaliteli ekmek üretmek için hamurun karıştırılarak ulaşılması gereken nokta budur. Bu aşamada hamur, kalın ve yapışkan bulamaçtan bir viskoelastik kütleye dönüştürülür ve gluten fırın ürünlerine işlemek için uygun bir yapıya dönüşür. Karıştırma bu noktadan sonra devam ederse, hamur ağının parçalanmasıyla sonuçlanan hamurun mekanik olarak bozulması meydana gelir. Sonunda hamur, ıslak, yapışkan ve aşırı derecede uzayabilir ve uzun ipliklere dönüşür. Bu genellikle hamurun "parçalanması" olarak adlandırılır ve işlem kayıplarına yol açar (Khatkar, 2001).

#### **2.3.3.2 Fermantasyon**

Uygun şekilde karıştırılmış hamur, uygun bir süre boyunca fermente edilerek ekmeğin hafif havalandırılmış gözenekli yapısının elde edilmesi sağlanır. Hamurdaki maya, şekeri karbondioksite ve etanole ayırır. Fermantasyon sırasında üretilen gaz, hamuru köpükten arındırır. Hamurun köpük yapısı ayırdır ve fermantasyon sırasında stabiliteye sahiptir. Mayalanmış hamur pişirildiğinde, köpük yapısı ekmek kırıntısının havalandırılmış yapısından sünger yapısına dönüşür. Fermantasyonun gerçekleştiği koşullar, hamurda karbondioksit üretimi ve lezzet gelişimini etkiler. Sıcaklık ve bağıl nem koşulları maya faaliyeti ve gaz üretimi için özellikle önemlidir. 20 ila 40°C sıcaklık aralığında maya fermantasyon hızı, her 10°C'lik sıcaklık artışı için ikiye katlanır. Maya 30-35°C'de ve % 85 ve üzeri bağıl nemde iyi performans

gösterir. Maya için optimum pH aralığı 4 ila 6'dır. pH 4'ün altında maya aktivitesi azalmaya başlar ve pH 3'ün altında inaktif hale gelir. Ozmotik basınç ayrıca mayanın aktivitesini de etkiler (Khatkar, 2001).

### **2.3.3.3 Pişirme**

Ekmek teknolojisinde pişirme son ve en önemli aşamadır. Pişirme ile ekmek hamuru hafif gözenekli, kolayca sindirilebilen aromatik bir ürüne dönüşür (Khatkar, 2001).

Pişirme sıcaklığı genellikle fırına ve ürün tipine bağlı olarak değişir, ancak genellikle 220-250°C aralığında tutulur. Pişirme sırasında ürün yapısının tam olarak ayarlandığından emin olmak için hamur merkezinin sıcaklığı yaklaşık 95°C'ye ulaşır. Ekmek pişirme süresi, ekmek somununun boyutuna bağlı olarak 25 ila 30 dakika arasında değişebilir. Pişirme işleminden sonra, dilimlemeyi kolaylaştırmak ve nem yoğunlaşmasını önlemek için ekmek ambalajlamadan önce soğutulur (Khatkar, 2001).

## **2.4 Kullanılan Fırın Türleri**

Tüm fırınların ortak özelliği eşit ısı dağılımı sayesinde ürünün homojen pişmesidir. Ayrıca fırınlarda dikkat edilen diğer özellikler buhar üretim kapasitesi, enerji tasarrufu, kullanım kolaylığı ve üretiminde birinci sınıf malzeme kullanılmasıdır (Ekmek Pişirme, 2013).

Ekmek yapımında kullanılan fırın türleri,

1. Döner arabalı ekmek fırınları
2. Katlı (Matador) ekmek fırınları
3. Tünel tip ekmek fırınları
4. Kara (Odunlu) Fırınlar
5. Modüler Fırınlar



## **2.5 Kullanılan Yakıt Türleri**

Fırınlarda kullanılan yakıtlar cinslerine göre: Katı, sıvı, gaz yakıtlar ve elektrik enerjili olmak üzere sıralanabilir (Fırın, 2013).

### **2.5.1.1 Katı Yakıtlar**

Katı yakıt olarak fırınlarda genellikle kömür ve odun kullanılır. Odunun yakıt olarak kullanılmasında ekmekçilikte yararlanır. Odunların yakıldığı fırınlar ateşe dayanıklı tuğlalarla örülüdür. Odunlar fırının bir köşesinde yığılarak yakılır ve odunun yanması bitip fırının istenilen sıcaklığa gelmesi sağlanır. Fırında yakıt olarak kömür kullanılacaksa metalurjik kok olarak tanımlanan, kükürt oranı ve kül oranı düşük, kaliteli kok kömürleri kullanılır (Fırın, 2013).

### **2.5.1.2 Sıvı Yakıtlar**

Fırınlarda sıvı yakıt olarak genellikle fuel oil kullanılmaktadır. Fuel oil, fırının yan duvarlarından tabana yakın yere konumlandırılmış brülör aracıyla fırının içine gönderilir (Fırın, 2013).

### **2.5.1.3 Gaz Yakıtlar**

Fırınlarda gaz yakıt olarak çoğunlukla LPG (sıvı petrol gazı) ile çalışmaktadır. Evlerimizde kullandığımız fırınlar bunlara örnektir. Mutfak tipi fırınlarda, yüksek ısıya ihtiyaç olmadığı için, fırının içi ısıya dayanıklı tuğlalarla kaplanmaz. Sanayide birçok kurutma ve pişirme işlemlerinin yapıldığı fırınlar, LPG ile ısıtılmaktadır. Bunlardan bir kısmı ateşe dayanıklı tuğlalarla kaplanmaktadır (Fırın, 2013).

### **2.5.1.4 Elektrik ile Isınan**

Bu fırınlar, fırın içerisinde döşenen rezistansların üzerinden elektrik akımının geçmesiyle ısınmaktadır (Fırın, 2013).

Elektrikli fırında, pişirme havası sirkülasyon fanı vasıtasıyla ısıtıcı grubu rezistanslarını yalayarak fırın içinde dolaştırılmaktadır (Ekmek Pişirme, 2013).

## **2.6 Ekmek Üretimi Sırasında Oluşabilen Kirleticiler**

Ekmek, tüketimden önce fazla işlem gerektirmeyen önemli bir temel besin kaynağıdır. Hükümet, herkesin tüketimi için kaliteli ekmek temin edilmesini sağlamaya yönelik yarattığı farkındalık ve çabalara rağmen, ekmeğin kontamine olduğu birkaç yol vardır. Ekmeğin üretimi sırasında meydana gelen kontaminasyon kaynakları fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilir (Erbaş vd., 2013).

### **2.6.1 Fiziksel Kirleticiler**

Ekmekte görülen fiziksel kirleticilerin birçok nedeni olabilir. Ham maddenin fabrikaya almasından, ürüne işlenmesine kadar geçirilen basamaklarda herhangi bir fiziksel bulaşı son üründe istenmeyen görüntü, lezzet, aroma ya da tekstüre neden olabilir (Erbaş vd., 2013).

Buğday ununda fiziksel kirleticiler olarak böcek ve böcek parçaları ile kalıntıları, hayvansal atık ve kalıntıları, yabancı ot tohumları gibi organik maddeler ile taş, kum, toprak ve metal gibi inorganik maddeler bulunabilir. Unda bulunan yabancı maddelerin fabrikaya alınmadan önce analizinin yapılması ve ürüne işlenmeden önce unun mikro eleklerden geçirilmesi gerekir.

Ham maddeden kaynaklanan fiziksel kirleticilerin yanı sıra üretim sırasında ortam koşullarına dikkat edilmediği takdirde metal bulaşısı, taş, plastik gibi kirleticiler ekmeğe kontamine olabilmektedir (Erbaş vd., 2013).

### **2.6.2 Kimyasal Kirleticiler**

Ekmekte kimyasal kirleticiler ham madde kaynaklı pestisit kalıntıları, işletmede kullanılan böcek ve kemirgen ilaçları, fabrikada kullanılan cihazların temizliği sonrasında oluşan deterjan ya da kimyasal temizleyici kalıntıları, kişisel temizlik malzemeleri, metaller, boyalar, ekmeğin pişirilmesinde kullanılan yakıtlar,

fumigasyon, küflerin oluşturduğu mikotoksinler, böcek dışkı ve döküntülerindeki kimyasallar ve yabancı ot tohumlarının alkaloidleri kaynaklı olabilmektedir (Erbaş vd., 2013).

Buğday ununun üretiminde ve depolanmasında pek çok pestisit kullanılmaktadır. Kullanılan pestisitlerin Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde yer alan hükümlere uyulması gerekmektedir. Ham maddede pestisit kalıntılarının analizi mutlaka yapılmalıdır (Kavak, 2013).

Buğdaylarda bulunabilen delice, karamuk ve pelemir gibi yabancı ot tohumları yeterince temizlenmeden una öğütülüp ekmeğe işlendiğinde bu tohumların içerdiği toksik maddeler insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Erbaş vd., 2013).

### **2.6.3 Biyolojik Kirleticiler**

Unda biyolojik kirleticiler olarak mikroorganizmalar ve haşereler bulunabilir. Tahıllar; toplama, işleme ve taşıma aşamasında mikroorganizma ve haşere kontaminasyonu riski altındadır. Bu oluşabilecek kirlilik sebebiyle tahılların üzerinde önemli miktarda bakteri, maya ve küf yükü bulunmaktadır. Küfler, yapıları nedeniyle düşük su aktivitesi ve sıcaklık şartlarında büyüyebildikleri ve ısı direnci yüksek tehlikeli mikotoksinler oluşturabildikleri için un güvenliği açısından daha fazla tehlike arz etmektedir (Erbaş vd., 2013).

Ekmek üretiminde uygun olmayan sıcaklık ve rutubet koşullarında da mikroorganizmalar gelişmektedir. Ekmekte mikrobiyal kaynaklı hastalıklar şunlardır (Ekmek Hastalıkları, 2011):

1. Rope Hastalığı: İplikleşme veya sünme hastalığı olarak da bilinir. Rope hastalığına *Bacillus mesentericus* adlı bakterinin sporları neden olmaktadır. Ekmeğin pişirilmesi sırasında ekmek içinin 99°C'yi geçmemesi nedeniyle ekmek soğurken bakteri sporları açılarak salgıladığı enzimlerle ekmek içindeki nişasta ve proteini parçalayarak ekmek içinin yapışkan bir hal almasına neden olur.

2. Kanayan Ekmek: Bu hastalığın etkeni *Serratia marcescens*'dir. Ekmek piştikten sonra soğuyan ekmekte kırmızı lekelere neden olur.
3. Tebeşir Hastalığı: Tebeşir hastalığının faktörü *Endomyces fibuliger* ve *Trichosporo variable*'dir. Ekmekte beyaz tebeşirimsi lekelere neden olur.
4. Küflenme: Fırından yeni çıkmış bir ekmekte canlı küf sporu yoktur. Havada, fırınlarda konsantre bir şekilde küf sporu mevcuttur. Soğuyan bir ekmek, küf sporlarının etkisine uğrar ve yaklaşık üç gün içerisinde ekmekte küflenme oluşur.

## 2.7 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

PAH ilk kez Percival Pott tarafından tanımlanmıştır. Çok küçük yaşlardan beri çalışan baca temizlikçilerinde iste bulunan benzo-(a)-pyren'in neden olduğu cilt kanserine ilk defa 1775'te rastlanmıştır. Almanya'da ise 1875 yılında katran endüstrisinde çalışan işçilerde deri kanseri gözlenmiştir. Daha sonra 1872 ve 1947'de gaz endüstrisi ve katran işçilerinde kanser araştırması yapılmıştır (Alloway ve Ayres, 1997). Günümüzde PAH'larla ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır ve tehlike boyutu büyük olduğu için araştırmalar devam etmektedir.

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, yapısında aromatik halkalar içeren ve yalnızca karbon ve hidrojen atomlarını içeren bileşiklerdir (Al-Rashdan vd., 2010). PAH'lar, özellikle en yaygın çalışılan benzo[a]piren, kömür, yağ, gaz, çöp ve tütün veya ızgarada pişmiş etler gibi diğer organik malzemelerin tam yanmaması sonucu oluşan en az yüz farklı kimyasaldan oluşan gruptur (Marti-Cid vd., 2008). PAH'ların doğal (volkanlar ve orman yangınları gibi) ve antropojenik kaynakları bulunmaktadır (Orecchio vd., 2009).

Amerika Birleşik Devletleri, Çevre Koruma Ajansı (EPA) benzo[a]antrasen, benzo[a]piren, benzo[b]floranten, krizen, benzo[k]florantren, dibenz[a,h]antrasen ve indeno[1,2,3-c,d]piren bileşiklerini insan için olası kanserojen madde olarak sınıflandırmıştır (Martorell vd., 2010). İnsanların PAH'lara maruziyetleri sigara

içiminden, çalışma ortamı, kirli hava (trafik emisyonları, endüstriyel emisyonlar ve şehir havası), gıda tüketimi ve ilaçlardan kaynaklanabilmektedir (Simioli vd., 2004).

Yoğun ısıtma işleme maruz kalmış gıdaların PAH ile kirlenmelerinin sebebi gıda bileşenlerinin direkt pirolizinden ve aynı zamanda duman üreten diğer termal ajanların (yakıtlar) tam yanmamasından kaynaklanmaktadır (Orecchio vd., 2009).

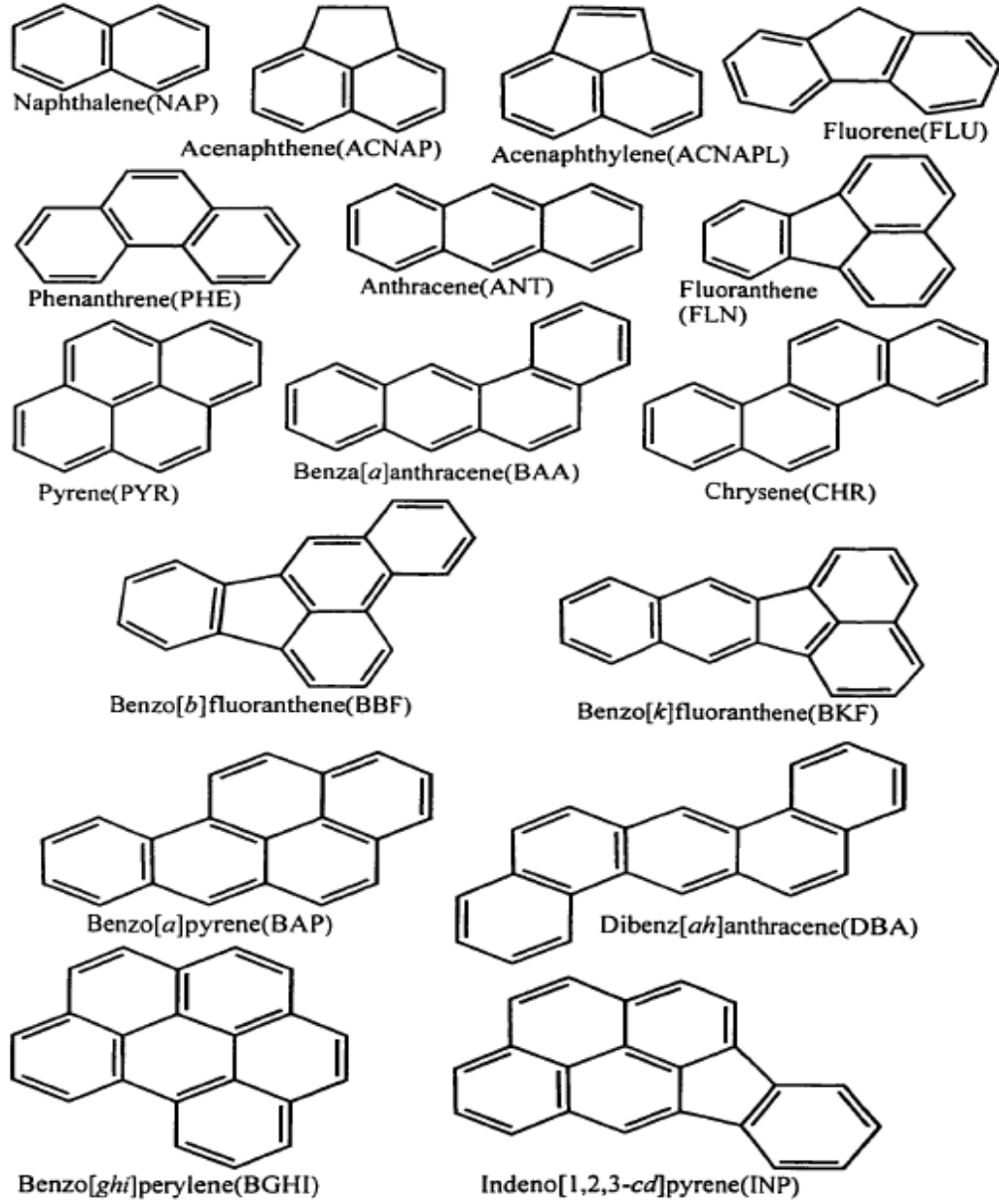
Ekmek insanlar için enerji, vitamin, protein, yağ ve mineraller içerdiği için beslenmede en önemli yiyeceklerdendir (Orecchio vd., 2009). Birçok ülkede maalesef pişmiş ve paketlenmiş ekmeklerin tüketimi hızla artmaktadır fakat hala PAH'ın ekmekler için maksimum kabul edilebilir sınır değeri belirlenmemiştir (Martorell vd., 2010).

Karbonize olmuş gıda numunelerinde PAH tayinleri oldukça kompleks aşamalar içermektedir çünkü oluşan aktif karbonlar, PAH'lar için ideal bir adsorplayıcı ortam oluşturmaktadırlar ki bu durum da ekstraksiyonu zorlaştırmaktadır (Salgueiro vd., 2008). Sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyon, katı faz mikro ekstraksiyon gibi farklı ekstraksiyon ve konsantre etme tekniklerini takiben GC ve/veya LC teknikleri ile numune analizleri yapılmaktadır (Aragon vd., 2015). Gıda örneklerinde PAH tayinleri genel olarak metanol-su karışımında bulunan alkali ile muameleden sonra, sıvı-sıvı ekstraksiyon ve gerekli ise temizleme (clean-up) basamağı ile devam etmektedir. Örneklerin temizlenmesi (Clean-up yapılması) basamağında örnekler alümina, silika ve florosil içeren kolonlardan geçirilmektedir (Sayadi vd., 2015).

US EPA aracılığıyla 16 çeşit PAH öncelikli kirleticiler olarak belirlenmiştir. Bu ayrımın temelini kirleticilerin çevrede dağılımı ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri oluşturmuştur. EPA Metod 610 tarafından önerilen 16 PAH şunlardır; Naftalin (Nap), Asenaftilen (AcPy), Asenaften (Acp), Floren (Flu), Fenantren (PA), Antrasen (Ant), Floranten (FL), Piren (Pyr), Benz(a)Antrasen (BaA), Krizen (Chr), Benzo(b)Floranten (BbF), Benzo(k)Floranten (BkF), Benzo(a)Piren (BaP), İndeno(1,2,3-cd)Piren (IND), Dibenz(a,h)Antrasen (DBA), Benzo(g,h,i)Perilen (BghiP) (USEPA-TO13A, 1999). Bu bileşiklerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de ve kimyasal yapıları Şekil 2.1'de verilmiştir (WHO, 1998; Dugan, 2001).

**Çizelge 2.2.** EPA 16 PAH'ın fiziksel özellikleri(WHO, 1998)

<b>PAH Bileşikleri</b>	<b>Molekül Ağırlığı (g/mol)</b>	<b>Erime Noktası (°C)</b>	<b>Kaynama Noktası (°C)</b>	<b>Sudaki Çözünürlüğü (mg/L)</b>
Naftalin	128,16	81	218	32
Asenaftelin	152,20	92-93	280	3,93
Asenaften	152,20	95	279	3,4
Floren	166,20	115-116	295	1,9
Fenantren	178,20	100,5	340	1,1
Antrasen	178,20	216,4	342	0,05-0,07
Floranten	202,30	108,8	375	0,26
Piren	202,30	150,4	393	0,14
Benzo(a)antrasen	228,30	160,7	400	0,01
Krizen	228,30	253,8	448	0,002
Benzo(b)floranten	252,32	168,3	481	0,0015
Benzo(k)floranten	252,32	215,7	480	0,0008
Benzo(a)piren	252,32	178,1	496	0,0038
İndeno(1,2,3cd)piren	276,34	163,6	536	0,062
Dibenzo(a,h)antrasen	278,35	266,6	524	0,0005
Benzo(g,h,i)perilen	276,34	278,3	545	0,00026



Şekil 2.1. EPA 16 PAH'ın kimyasal yapıları (Dugan, 2001).

## 2.8 PAH Kaynakları

PAH antropojenik kaynaklardan ve doğal kaynaklardan dolayı oluşmaktadır. Fakat en çok fosil ve akaryakıt türevlerinin yanması sonucu oluşur. PAH kaynakları ısı, güç üretimi, endüstriyel proses, yakma, taşıt trafiği, sigara dumanı, volkanik patlama ve orman yangınlarıdır (Bartle vd., 1980).

İnsanlar için, sigara dumanı minimum PAH kaynağı olmasına rağmen çok büyük tehlike kaynağıdır. PAH'lara atmosferde, suda, toprakta, gıdalarda rastlanmıştır (Alloway ve Ayres, 1997).

PAH'lar belirli bir amaç için üretilmemektedir. Bu bileşikler kömür, fueloil, akaryakıt, odun gibi maddelerden enerji elde edilirken yanma ya da tam yanmama sonucu oluşur. Bu nedenle bu maddeler atmosferde sürekli bulunurlar (Seifert, 1986). Çevresel etmenlerle havadaki oranı farklılık gösterir. Örneğin; sigara içilmeyen evlerde PAH oranı 0,1-0,6 ng/m<sup>3</sup> iken içilen evlerde 0,4-1,8 ng/m<sup>3</sup>'tür. Sigara dumanında nikotin, asetaldehid, aseton, benzen, formaldehid, benzo-[a]-piren gibi maddeler bulunmaktadır. Sigara içilen ortamlarda PAH oranı içilmeyen yerlerdekilere göre ortalama 5 kat daha fazladır (Alloway ve Ayres, 1997).

Antropojen etkilerle meydana gelen PAH birikiminin yanı sıra topraklarda doğal yollarla da PAH oluşabilmektedir. Aromatik bileşikler toprağın organik bünyesinde doğal olarak bulduklarından belirli koşullar altında PAH'lara dönüşebilmektedir (Ellwardt, 1976 ).

Toprağa gelen PAH'ların toprakta tutunması topraktaki humuslu maddeler tarafından olmaktadır. Bu maddelerin bağlanma güçleri moleküldeki benzen halkasının sayısının artması ile artmaktadır. Organik maddelerle olan bu kuvvetli bağlanma nedeni ile PAH'lar organik maddenin fazla olduğu topraklarda birikim göstermektedir (Hermann, 1981 ).

Otomobil motorlarında kullanılan yakıtlar da birer kirleticidir. Binaların ısıtılmasında hala kömür yakılmaktadır. Bu yanmalarda yüksek oksijen varlığında ve düşük tutuşma sıcaklığı nedeni ile yakıt ve havadaki zayıf karışımlara rağmen yine de organik bileşenler oluşmaktadır. Evde kullanılan yakıtlarda PAH oluşma faktörlerini çalışmış ve evlerde oluşan PAH' ın endüstride oluşandan daha önemli olduğunu bulmuştur. Bazı araştırmacılar evde yakılan odun parçaları, çeşitli odun tipleri ve gazete yakılmasından oluşan PAH'ları karşılaştırmış ve odunun gazeteye göre daha mutajenik PAH oluşturduğunu gözlemlemiştir. Burada dikkate değer diğer bir nokta oluşan bileşenler sülfürleşmiş, oksitlenmiş ve nitrojenlenmiş olduklarından PAH'lar daha kanserojendirler (Davies vd., 1992).



PAH'lar insanların yaptıkları bazı işlemlerden, trafikten ve antropojenik kaynaklardan oluştukları için PAH çalışmaları bu proseslere, kullanılan reaktörün, yakıtın cinsine vb. gibi değişkenlere bağlı olarak çok büyük farklılıklar göstermektedir. Atmosferik PAH'ların en önemli kaynakları yanma prosesleri ile karbon ve hidrojen içeren maddelerin pirolizidir. Bu tür işlemlerin yapıldığı ortamlarda çalışanlar yüksek miktarda PAH'lara maruz kalmaktadırlar. PAH'ların kanserojenik potansiyeli nedeni ile yüksek miktarda cilt ve akciğer kanseri görülmektedir (Mastral vd., 2000).

## 2.9 PAH'ların Sağlığa Etkileri

İnsanlar PAH'lara çeşitli şekillerde maruz kalırlar. PAH içeren aerosoller ve partiküller solunduktan sonra solunum sistemiyle akciğerlerden, kirlenmiş besin veya su içeren besinlerle beslendikten sonra sindirim sistemi yoluyla ve diğeri PAH'la kirlenmiş materyallerle temas sonucu deri yoluyla alınmasıdır (Kurada, 2015).

PAH bileşiklerinin insan sağlığına etkilerini araştırmak için yapılan çalışmalarda, PAH'ların solunum sistemi, sinir sistemi, bağışıklık sistemi, üreme sistemi ve ciltte kanserojenik ve mutajenik etkileri olduğu belirlenmiştir (Liang vd., 2007).

PAH bileşiklerinin insan sağlığına etkilerini araştırmak için yapılan çalışmalarda, PAH bileşiklerinin kısa ve uzun dönemde olmak üzere meydana gelen sağlık sorunları belirlenmiştir. Kısa dönemde meydana gelen sağlık sorunları bulantı ve kusma, göz ve cilt tahrişi, iltihaplanma, uzun dönemde meydana gelen sağlık sorunları ise akciğer kanseri, mesane kanseri, cilt kanseri, gastrointestinal kanseri, DNA hasarı, katarakt hasarı, böbrek ve karaciğer hasarı, hücre hasarı ve gen mutasyonudur (Kim vd., 2013).

EPA tarafından PAH'lar insan sağlığına muhtemel kanserojenik etkisi olan ve olmayan olmak üzere iki grupta incelenmiştir. Bu PAH bileşiklerinden toksisite karakterizasyonu en iyi belirlenmiş ve üzerinde en çok çalışılmış olan benzo[a]pyrene referans kimyasal olarak seçilmiş ve toksisite denklik faktörü 1 olarak kabul edilmiştir (ATSDR, 1995; USEPA, 1984).

JECFA (Joint FAO/WHO Commission Expert on Food Additives) tarafından 13 PAH bileşiminin kanserojen ve genotoksik olduğu belirtilmektedir. JECFA'ya göre bu 13 genotoksik ve kanserojen PAH bileşikleri içerisinde benzo[a]piren marker olarak kullanılabilmesinin yanı sıra benzo[c]florein'in de ratlarda yapılan deneylerde akciğer tümörlerine neden olduğu için gıdalarda bulunma sıklığı düşük olmasına rağmen kömür katranına maruz kalan gıdaların analizi için standart olarak kullanılabilmesini bildirmektedir (Anonim, 2008).

Yapılan çalışmalar, PAH'ların akut toksik etkisinin düşük olduğunu göstermektedir. NOEL tarafından gerçekleştirilen 90 gün süren çalışmada günlük 3 mg/kg vücut ağırlığı oranında benzo[a]piren'e maruz bırakılan ratların karaciğerinde toksisite tespit edilmiştir (Anonim, 2008).

## 2.10 Gıdalarda PAH

Gıda tüketimi yoluyla vücuda alınan PAH bileşikleri kanserojenik ve mutajenik etkileri nedeniyle, gıdalarda PAH analizi önem arz etmektedir. PAH bileşikleri gıdalarda çevre kirliliği (hava, su, toprak) ve gıdaların işlenmesi (kurutma, tütsüleme) ve pişirilmesi (ızgara, kızartma, kavurma) esnasında olmak üzere iki başlıca sebep ile bulunmaktadır (Yurttagül vd., 2008; Ceylan, 2015).

Türkiye'de gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen maksimum PAH (Benzo(a)piren) miktarları Çizelge 2.3'te gösterilmiştir (Anon, 2008).

**Çizelge 2.3.** Gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen PAH miktarları

Gıda Maddesi	Maksimum limit (µg/kg yaş ağırlık)
<b>Benzo(a)piren</b>	
Katı ve sıvı yağlar	2,0
Tütsülenmiş et ve tütsülenmiş et ürünleri	5,0
Tütsülenmiş balık eti, tütsülenmiş su ürünleri ve tütsülenmiş kabuklular	5,0
Balık eti	2,0
Tütsülenmişler hariç kafadan bacaklılar ve kabuklular	5,0
Çift kabuklu yumuşakçalar	10,0
Bebek ve küçük çocuk ek gıdaları	1,0
Bebek formülleri ve devam formülleri	1,0
Bebekler için özel tıbbi amaçlı diyet gıdalar	1,0

Çizelge 2.4'te Sebze ve meyvelerde bulunan PAH miktarları gösterilmiştir (Kazerouni vd., 2001).

**Çizelge 2.4.** Sebze ve meyvelerde bulunan PAH miktarları

<b>Ürün Adı</b>	<b>PAH Miktarı (ng/g) veya (ppb)</b>	<b>Porsiyon büyüklüğü (g)</b>
Buğday özü	0,31	160
Mısır unu	0,17	160
Kepek	0,03	28
Yulaf ezmesi	0,18	160
Pirinç	0,12	131
Elma/Armut	0,10	138
Muz	0,16	119
Portakal	0,16	145
Havuç	0,15	75
Karnabahar	0,12	90
Çilek	0,01	120
Greyfurt	0,02	185
Lahana	0,47	90
Şeftali/kayısı kompostosu	0,17	100
Ispanak	0,10	41
Bal kabağı	0,18	123
Tatlı patates	0,17	100
Domates	0,19	121

Çizelge 2.5'te Yağlarda bulunan PAH miktarları gösterilmiştir (Kazerouni vd., 2001).

**Çizelge 2.5.** Yağlarda bulunan PAH miktarları

<b>Yağ Türü</b>	<b>PAH Miktarı (ng/g) veya (ppb)</b>	<b>Porsiyon büyüklüğü (g)</b>
Mısırözü yağı	0,00	15
Margarin	0,12	14
Mayonez	0,03	32
Fıstık ezmesi	0,00	18

Çizelge 2.6'da Süt ve süt ürünlerinde bulunan PAH miktarları gösterilmiştir (Kazerouni vd., 2001).

**Çizelge 2.6.** Süt ve süt ürünlerinde bulunan PAH miktarları

Ürün Adı	PAH Miktarı (ng/g) veya (ppb)	Porsiyon büyüklüğü (g)
Süzme peynir	0,07	113
Kaymak	0,16	15
Mayonez	0,03	32
Süt	0,02	244

Çizelge 2.7'de Deniz ürünlerinde bulunan PAH miktarları gösterilmiştir (Juhasz vd., 2001).

**Çizelge 2.7.** Deniz ürünlerinde bulunan PAH miktarları

Deniz Ürünü	BaP (ng/g)	Toplam PAH (ng/g)
Balık	7-21	14-315
Yumuşakçalar	5-21	198-205
Kabuklu deniz ürünü	0-25	129-367
Deniz süngeri	8	769
Tek hücreli alg	25	454
Deniz yosunu	2-20	456-2964

Çizelge 2.8'de Tütsülenmiş et ürünlerinde bulunan PAH miktarları gösterilmiştir (Simko, 2002).

**Çizelge 2.8.** Tütsülenmiş et ürünlerinde bulunan PAH miktarları

Tütsülenmiş et ürünleri	BaP miktarı (µg/kg)	
	En Düşük	En Yüksek
Balık ve ürünleri	0,1	11,3
Domuz pastırması	0,2	56,5
Fazla tütsülenmiş jambon	0,03	>10
Koyun eti	0,1	5,6
Salam	0,1	9,5
Sosis	0,6	100

Çizelge 2.9’da Pişmiş gıdalarda bulunan PAH miktarları gösterilmiştir (Kazerouni vd., 2001).

**Çizelge 2.9.** Pişmiş gıdalarda bulunan PAH miktarları

Ürün Adı	Metot	Piştirme seviyesi	PAH Miktarı (ng/g) veya (ppb)
Hamburger	Izgara/barbekü	Çok iyi	1,52
Biftek	Izgara/barbekü	Çok iyi	4,86
Derili ve kemikli tavuk	Izgara/barbekü	İyi	4,57
Tüm tavuk	Kısıık ateşte	Standart	0,01
Levrek fletosu	Izgara/barbekü	İyi	0,15
Füme balık			0,10
Pastırma	Tavada kızartılmış	İyi	0,2
Salam			0,01
Sucuk			0,02
Tütsülenmiş jambon			0,13
Hot dog	Tavada kızartılmış	Çok iyi	0,03
Hot dog	Izgara/barbekü	Çok iyi	0,05
Domuz pirzolası	Tütsülenmiş		0,16
Sosis (domuz)	Izgara/barbekü	İyi	0,05
Tavuk göğsü	Derin kızartılmış		0,08
Balıklı sandviç	Derin kızartılmış		0,03

Bisküviler üzerine yapılan bir çalışmada 15 PAH bileşiği tayin edilmiş. Bisküvilerden elde edilen sonuçlara göre 8 ağır PAH bileşiğinin konsantrasyonu 2ng/g'dan yüksek çıkmamış ve toplam PAH bileşiklerinin konsantrasyonu 25 ng/g'ın altında bulunmuştur. Sonuçların yasalara uygun olduğu belirtilmiştir (Hernández-Póveda vd., 2008).

Yapılan başka bir çalışmada sandviç ekmeklerinin kızartılmasıyla ortaya çıkan PAH bileşiklerinin tayini amaçlanmıştır. Sandviç ekmeleri alev kızartıcı, kömür ızgarası, gazlı ve elektrikli fırınlarda pişirilmiştir. Ekmeklerden PAH bileşikleri SLE (katı-sıvı özütleme) yöntemiyle elde edilip LC-FD ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre işlem görmüş ekmeklerin PAH seviyelerinin işlem görmemiş olanlara göre yüksek olduğu belirtilmiştir (Rey-Salgueiro vd., 2008).

Polonya'da yapılan bir çalışmada, hammaddeden ürüne kadar kullanılan buğday ve çavdar tahıllarının ve bunlardan elde edilen un ve kepeğin ayrıca bu un ve kepekten yapılan ekmeğin PAH bileşikleri incelenmiştir. PAH'ları belirleyebilmek için, HPLC-FLD / DAD kullanılmış ve GC / MS ile belirlenen 19 PAH bileşiği doğrulanmıştır. Ekmek çeşidine ve pişirme sıcaklığına bağlı olarak elde edilen sonuçlar 1.07-3.65 µg/kg arasında değişiklik göstermiştir. Analiz edilen ekmek ve tahıl ürünlerinin sonuçlarına göre tüketici sağlığı için endişe verici olmadığı sonucuna ulaşılmıştır (Ciecierska vd., 2013).

Nijerya'da bisküviler üzerine yapılan çalışmalarda 16 PAH bileşiği tayin edilmiştir. 16 PAH bileşiği için bulunan sonuçlar 18.4- 880.3 µg/kg şeklindedir. Sonuçların değişken olmasının nedeninin pişirme yöntemi farklılığı, yakıt türü, hammadde farklılığı ve sıcaklık değişimlerinden kaynaklandığını belirtilmiştir. Çalışmada incelenen 40 farklı marka bisküvinin %75'inin BaP konsantrasyonunun Avrupa Komisyonu tarafından izin verilen değerden 1µg/kg'dan az olduğunu bildirmiştir (Iwegbue vd., 2015).

İspanya'da yapılan araştırmalarda kurabiye, mısır ve buğday unu, makarna, kahvaltılık gevrek, pirinç ve ekmek gibi 22 farklı gıda ürünüde PAH bileşenleri tayini amaçlanmış elde edilen sonuçlar Çizelge 2.10'da gösterilmiştir (Rascon vd., 2018).

**Çizelge 2.10.** Tahıl bazlı gıdalarda bulunan PAH miktarları

PAH Bileşikleri (ng/kg)	Gıda Ürünleri					
	Pirinç	Un	Makarna	Ekmek	Kahvaltılık Gevrek	Kurabiye
Nap	0,352	0,360	0,408	0,404	0,368	0,368
Ap	0,380	0,412	0,396	0,368	0,388	0,360
Ac	0,408	0,384	0,384	0,378	0,412	0,380
F	0,380	0,360	0,370	0,404	0,378	0,408
Phe	0,384	0,378	0,408	0,388	0,388	0,380
Ant	0,388	0,384	0,360	0,368	0,400	0,404
Flu	0,404	0,400	0,384	0,392	0,392	0,370
Pyr	0,392	0,408	0,388	0,400	0,360	0,364
BaA	0,380	0,392	0,378	0,368	0,370	0,378
Chry	0,392	0,400	0,404	0,392	0,384	0,360
BbF	0,396	0,404	0,392	0,400	0,380	0,380
BkF	0,400	0,396	0,380	0,392	0,400	0,370
BaP	0,388	0,400	0,384	0,396	0,368	0,404
DBahA	0,378	0,388	0,368	0,412	0,384	0,400
BP	0,408	0,368	0,388	0,400	0,360	0,396
IP	0,384	0,384	0,400	0,396	0,378	0,404

### 3. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ VE KAPSAMI

Bu çalışma ile 2016 yılının Kasım ayında şehir merkezinde bulunan 6 farklı fırında toplam 40 adet örnek, 2017 yılının Mart ayında ise 5 farklı köy tipi fırından 25 adet örnek ve 2 adet elektrikli ev tipi fırından 10 adet köy ekmeği örnekleri hazırlanmıştır. Ayrıca ekmeğin pişirilen 8 fırından süpürme yöntemi ile fırın tabanlarından kalıntı numuneleri toplanmıştır.

Örneklerin hazırlanması, fırınlara taşınması, ekmeğin pişirilmesi ve laboratuvar örneklerinin hazırlanması ve analizlerini kapsayan çalışmalar Materyal ve Yöntem bölümünde detaylıca açıklanmıştır.

Çalışmanın amacı;

- Farklı fırınlarda pişirilmiş geleneksel Bolu Köy Ekmeğinde pişirme esnasında kullanılan yakıt türleri, fırın tipleri ve pişirme yöntemlerinden kaynaklanan ve insan sağlığını doğrudan etkileyebilecek polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) konsantrasyon düzeylerinin belirlenmesinden oluşmaktadır.



## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1 Geleneksel Bolu Köy Ekmeklerinin Hazırlanması ve Pişirilme Yöntemleri

Ekmek hamurları örnekleme dönemlerinde proje ekibi tarafından hazırlanmıştır. Pişirtilmek üzere hazırlanan aynı özellikteki hamurlar porsiyonlara ayrılıp fırınlara götürülmüştür. Örnekler arası farklılığı engellemek için hamuru hazırlarken kullanılan un, maya, su ve tuz tüm örneklerde aynı bileşenlerden hazırlanmıştır (Şekil 4.1). Bu sayede kontrollü koşullarda, ekmeklerde PAH düzeyleri belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de ekmek örneklerinin pişirildiği fırın tipleri, yakıt tipleri, örnek sayıları, fırın tabanından kül ve kalıntı örneklerinin alınıp alınmadığı ve son olarak da bulamaçlı ve bulamaçsız ekmek örneklerine ait detaylı bilgiler verilmiştir. Çalışmamızda 13 tane fırın kullanılmıştır. Bunların 6 tanesi (1, 2, 3, 4, 5 ve 6. fırınlar) ticari fırın, 5 tanesi köy tipi fırın (7, 8, 11, 12 ve 13. fırınlar) ve 2 tanesi ev tipi (9 ve 10. fırınlar) fırın olarak bahsedilmiştir. Ekmek örneklerinin pişirildiği fırınlardan 7 tanesi yakıt olarak odun kullanıyorken, 4 tanesi doğalgaz, iki tanesi de elektrik enerjisi kullanmaktadırlar. Çizelge 4.1’de görüleceği üzere mümkün olduğunca çok sayıda tekrar örnekleri alınmıştır.

**Çizelge 4.1.** Örnekleme yapılan fırınların yakıt tipleri, örnek türleri ve kalıntı numunesi alınan fırınlar

Fırın no	Fırın Türü	Yakıt türü	Örnek adedi	Kalıntı numunesi	Örnek türü
1. Fırın	Matador	Doğalgaz	6	K3	Bulamaçsız
2. Fırın	Döner Arabalı	Odun	6	K2	Bulamaçsız
3. Fırın	Döner Arabalı	Odun	12	K1	Bulamaçsız
4. Fırın	Matador	Doğalgaz	6	-	Bulamaçsız
5. Fırın	Döner Arabalı	Doğalgaz	5	-	Bulamaçsız
6. Fırın	Matador	Doğalgaz	5	-	Bulamaçsız
7. Fırın	Kara Fırın	Odun	2	K4	Bulamaçsız
7. Fırın	Kara Fırın	Odun	5	K4	Ekmeğin altı
7. Fırın	Kara Fırın	Odun	3	K4	Bulamaçlı
8. Fırın	Kara Fırın	Odun	5	K5	Bulamaçsız
8. Fırın	Kara Fırın	Odun	5	K5	Ekmeğin altı
9. Fırın	Konvensiyonel	Elektrik	5	-	Bulamaçsız
10. Fırın	Konvensiyonel	Elektrik	5	-	Bulamaçsız
11. Fırın	Kara Fırın	Odun	2	K6	Bulamaçsız
11. Fırın	Kara Fırın	Odun	3	K6	Bulamaçlı
12. Fırın	Kara Fırın	Odun	5	K7	Bulamaçsız
13. Fırın	Kara Fırın	Odun	5	K8	Bulamaçsız

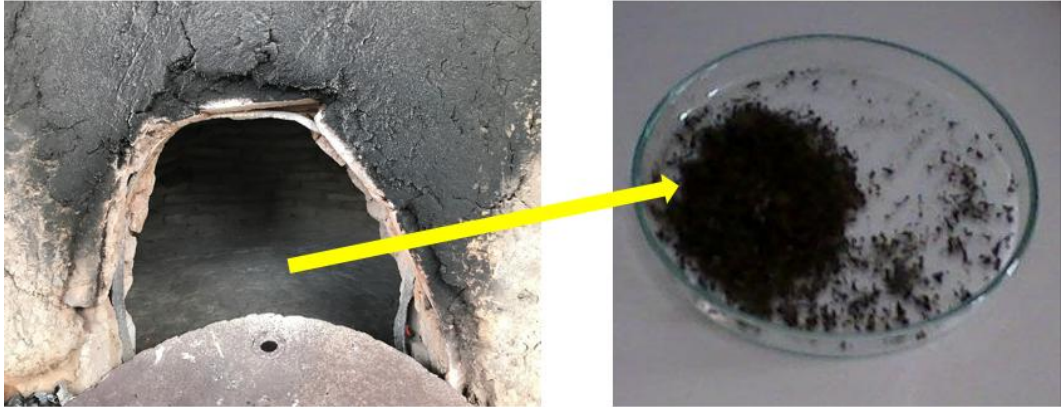
Bazı fırınlarda ekmeğin pişirirken üzerlerine bulamaç sürülmektedir. Yedi ve 11 numaralı fırınlardan alınan numunelerin üçer tanesine bulamaç sürülmüştür. Yedi numarada bulamaç içeriği salça, un, yumurta, çörek otu ve tuz iken 11 numaralı fırının bulamaç içeriği susam, çörek otu, yoğurt, yumurta ve sudan oluşmaktadır. Bu sayede ekmeğin üst kabuğunun daha kızarık olması amaçlanmıştır. Bu örnekler de aynı hamur kullanılarak hazırlanmış ancak bulamaçsız örneklerden ayrı analiz edilmiştir ve ekmeğin üzerine sürülen bulamaçlar sebebi ile ekmeğin ekstra bir PAH katkısı olup olmadığı araştırılmıştır.

Örnekler laboratuvara ayrı ayrı poşetlenerek getirilmiştir. Her fırında en az 5 ekmeğin pişirilmiş ve bu ekmeğin her birinden pasta dilimi şeklinde bir örnek alınmıştır (Şekil 4.4).



**Şekil 4.1.** Hamurların hazırlanması.

Fırınlardan süpürme yolu ile yüzeyde bulunan kalıntı numuneleri de toplanmış ve bu sayede ekmeklerde bulunan PAH konsantrasyonlarına fırındaki kalıntılardan kaynaklı bir katkı olup olmadığı araştırılmıştır. Şekil 4.2’de köy tipi fırına ait kalıntı örneği görülmektedir.



**Şekil 4.2.** Kalıntı örnekleri görseli.

Ayrıca pişirilen ekmeklerin pişirme yüzeyine temas eden alt bölümlerinden de ayrı örnekler alınmış ve kalıntı numuneleri ile aralarındaki PAH seviyeleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.3).



**Şekil 4.3.** Ekmek altı görseli.

Aynı özelliklere sahip ekşi hamurlardan yapılan ve 13 farklı fırında pişirilen geleneksel Bolu köy ekmekleri kullanılmış ve her fırından en az 5'er adet numune alınmıştır.



**Şekil 4.4.** Ekmek örnekleri ve analiz için alınan numune dilimi.

Ekmeklerin hepsi ayrı ayrı alüminyum folyoya sarıldıktan sonra kilitli poşetlere konulmuş ve etiketlendikten sonra laboratuvara getirilmiştir. Analizlere kadar +4°C'de muhafaza edilmiştir.

## 4.2 Çalışma Alanı Örnekleme

### 4.2.1 Örneklerin Homojenizasyonu

Ekmekler aseton: hekzan (1:1) karışımı ile ardından saf su ile iyice yıkanmış bıçak ile bölündükten sonra blender ile küçük parçalara ayrılmıştır. Homojenizasyon işleminden sonra her bir örnek 6 eşit porsiyona bölünüp ayrı ayrı poşetlenip saklanmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Örneklerin homojenizasyonu ve porsiyonlanması.

### 4.2.2 Nem Tayini

Her bir fırın tipinde pişirilen ekmeklerden bir tanesinde klasik yöntemle nem tayini yapılmıştır. Böylelikle sonuçlar kuru ağırlık cinsinden hesaplanabilmıştır.

### 4.2.3 Örneklerin Analize Hazırlanması

Ekmekler 50 gramlık porsiyonlara ayrılarak 10 saat boyunca 200 mL n-hekzan ile sokslet yöntemi kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen bu örnekler dönel buharlaştırıcı yardımı ile 2 mL'ye kadar konsantre edilmiştir. Konsantre edilen bu örnekler balonlara alınmış ve üzerlerine 100 mL metanolik KOH (30 mL saf su da çözülmüş 30 gr KOH ve 270 mL metanol) çözeltisi ilave edilmiştir. Olası yağ kalıntısına karşı örnekler 2 saat daha reflux işlemine tabii tutulmuştur. Karışım ayırma hunisine alındıktan sonra, 100 mL metanol-saf su karışımı ve 100 mL n-hekzan eklenerek faz ayırımına dayanan yöntem ile ekstrakte edilmiştir. Ayırma hunisi 5 dakika boyunca şiddetli bir şekilde çalkalanmış ve

fazların ayrılması için dinlenmeye bırakılmıştır. Sulu faz ayrılmış ve 100 mL n-hekzan ile tekrar ekstrakte edilmiştir. Bu işlemten sonra organik faz alınmış ve d6nel buharlaştırıcıda konsantre edilmiştir.

#### **4.2.4 6rneklerin Temizlenmesi (Clean up Yapılması)**

Ekstraksiyondan sonra konsantre edilen 6rnekler alifatik hidrokarbonlardan ve diğer bileşenlerden arınması için kolondan geğirme işleml yapılmıştır. Temizleme kolonu; 14 gram alüminyum oksit, 14 gram silika jel ve 2 gram susuz sodyum sülfat ile hazırlanmış (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en üstte kalmak üzere) ve n-hekzan ile kolon yıkandıktan sonra 6rnekler yüklenmiştir. 50 mL toluen ile 6rnekler yürütülmüştür. 6rnekler kapaklı şişeye alınmış ve +4°C'de karanlıkta analize kadar muhafaza edilmiştir.

#### **4.2.5 6rneklerin Konsantre edilmesi**

6rnekler, yüksek saflıktaki azot atmosferi altında 1 mL kalana kadar uçurulmuştur ve üzerlerine 50 µL DMF eklenmiş, vorteks karıştırıcıda 30 saniye karıştırılmış ve DMF hariç tüm çözücü kurutuluncaya kadar uçurulmuştur. Son olarak üzerlerine 950 µL ACN eklenerek hacimler 1 mL'ye tamamlanmıştır.

#### **4.2.6 HPLC/FLD-DAD ile PAH'ların Tayini**

6rneklerin analizi Floresans Dedekt6rle donatılmış Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi HPLC cihazı ile yapılmıştır (Şekil 4.6). Çizelge 4.2'de HPLC cihazına ait çalışma şartları verilmiştir.

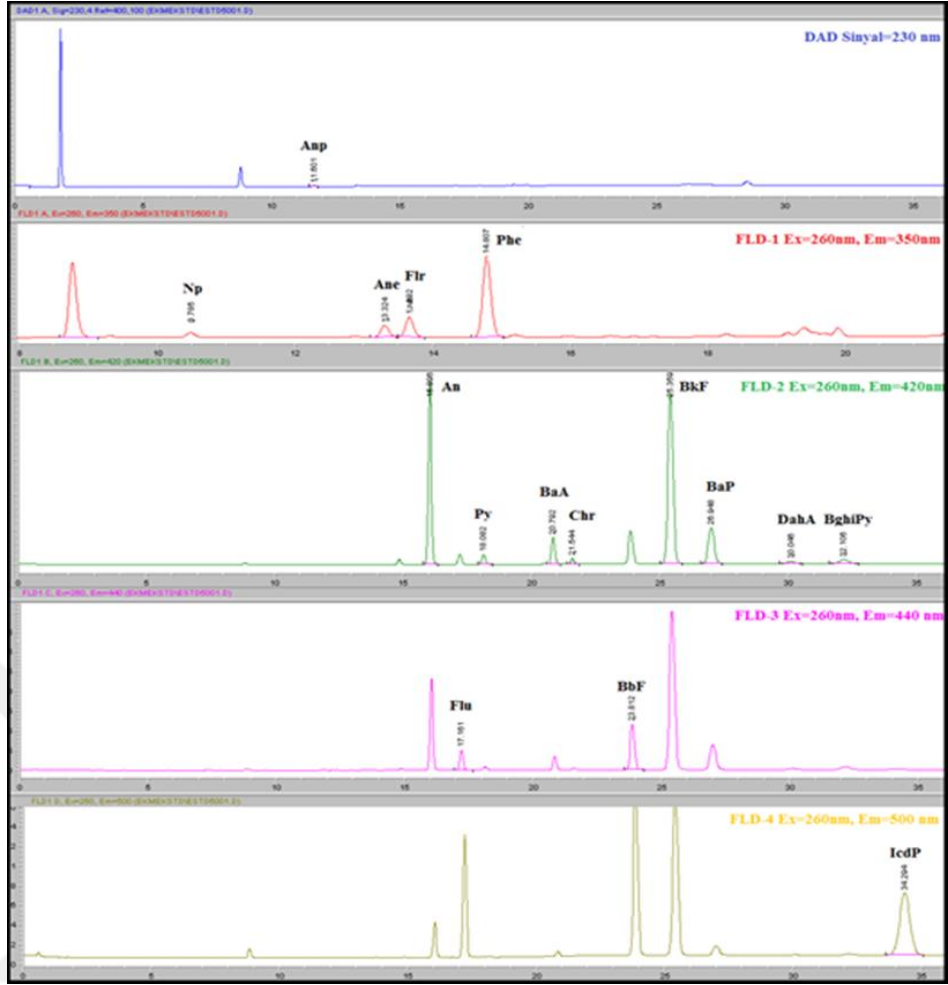
**Çizelge 4.2.** HPLC cihazı çalışma şartları

Parametreler	Açıklama
<b>Kolon</b>	Zorbax Eclipse PAH 4.6x250mm, 5 µm
<b>Dedektör</b>	DAD-FLD
<b>Dalgaboyu</b>	DAD: 230 nm, reference 400 nm FLD: Multisignal acquisition, set at $\lambda_{ex} = 260$ and $\lambda_{em} = 350$ (FLD A), 420 (FLD B), 440 (FLD C), 500 (FLD D)
<b>Enjeksiyon hacmi</b>	3 µL
<b>Fırın Sıcaklığı</b>	40°C
<b>Mobil Faz</b>	A: Su, B: Asetonitril 0-20 dak 60:40 akış: 1,5 mL/dak 20-40 dak 5:95 akış: 1,5 mL/dak 40 dak 5:95 akış: 1,5 mL/dak

Analizler sırasında DAD dedektöründen elde edilen spektrumlar da paralel olarak toplanmış ve floresan olmayan Anp konsantrasyonları hesaplanmıştır. Floresans dedektörün yüksek hassasiyetinden faydalanılarak çok daha düşük dedeksiyon limitlerine inilip, düşük konsantrasyonlar da tespit edilebilmiştir. Şekil 4.7’de standartlara ait örnek kromatogram verilmiştir.



**Şekil 4.6.** Agilent 1100 Series modeli HPLC cihazı.



Şekil 4.7. 500 ng/L'lik standarta ait örnek kromatogram

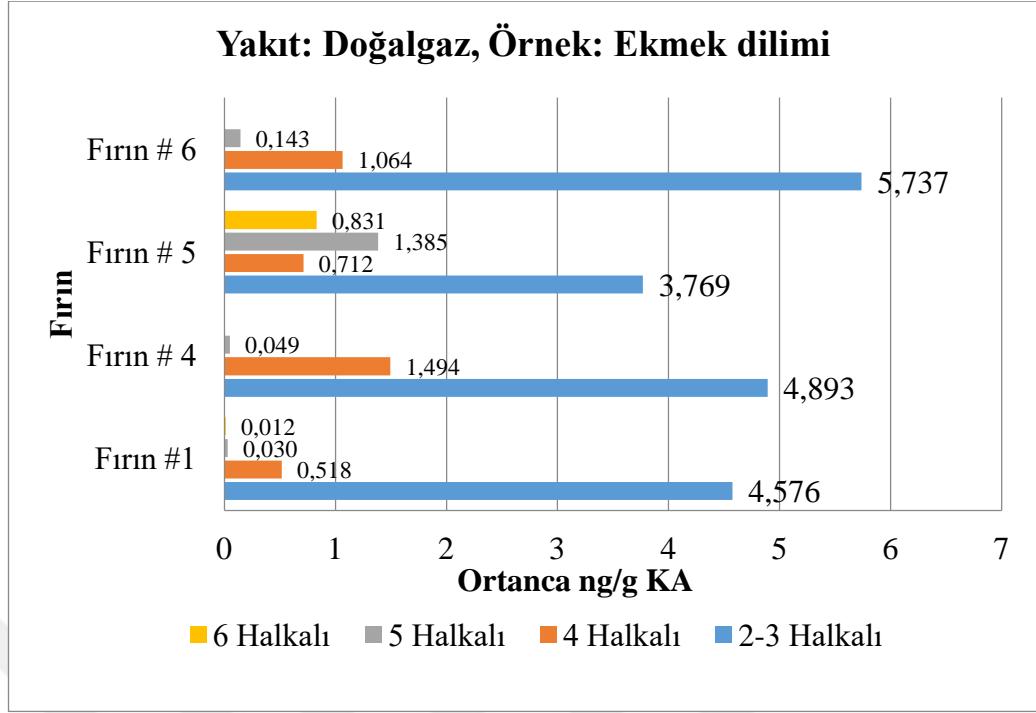


## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1 PAH Sonuçları

On üç fırından toplanan 69 adet bulamaçsız, 6 adet bulamaçlı ekmek örnekleri, 8 adet kalıntı numunesi ve 2 ayrı fırından toplanan toplamda 10 adet ekmeğin alt kısmı ayrı ayrı PAH içerikleri açısından analiz edilmiştir. Sonuçlar yakıt tiplerine göre gruplandırılmış ve kıyaslanmıştır.

Yakıt olarak doğal gaz kullanılan ticari fırınlarda pişirilen ekmeklerde ölçülen en yüksek toplam PAH değeri 5 numaralı fırında bulunmuştur. Doğalgazlı fırınlarda pişirilen ekmeklerdeki PAH konsantrasyon seviyeleri  $\sum 15$  PAH; tayin limitinde ve 6,53 ng/g KA aralığında bulunmuştur. Şekil 5.1'de bu fırınlara ait örneklerde halka sayılarına göre PAH dağılımları verilmektedir.

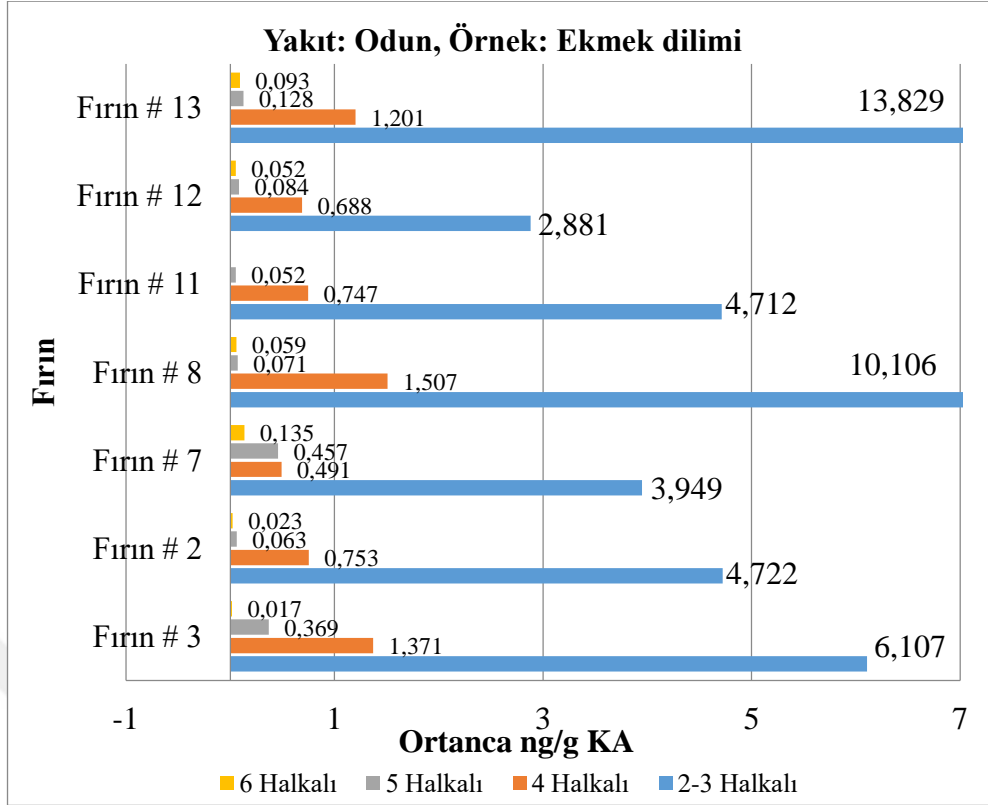


Fırın numarası	Fırın tipi	N
1	Ticari	6
4	Ticari	6
5	Ticari	5
6	Ticari	5

**N: Tekrar sayısı**

**Şekil 5.1.** Yakıt tipi doğalgaz olan fırınlarda pişirilen ekmek dilimleri PAH ortanca sonuçları (ng/g KA).

Yakıt olarak odun kullanılan ticari ve köy tipi fırınlarda pişirilen ekmeklerde ölçülen en yüksek toplam PAH değeri 8 numaralı köy tipi fırında bulunmuştur. Yakıt olarak odun kullanan fırınlarda pişirilen ekmeklerdeki PAH konsantrasyon seviyeleri  $\Sigma 15$  PAH: Tayin limitinde ve 8,86 ng/g KA aralığında bulunmuştur (Şekil 5.2).

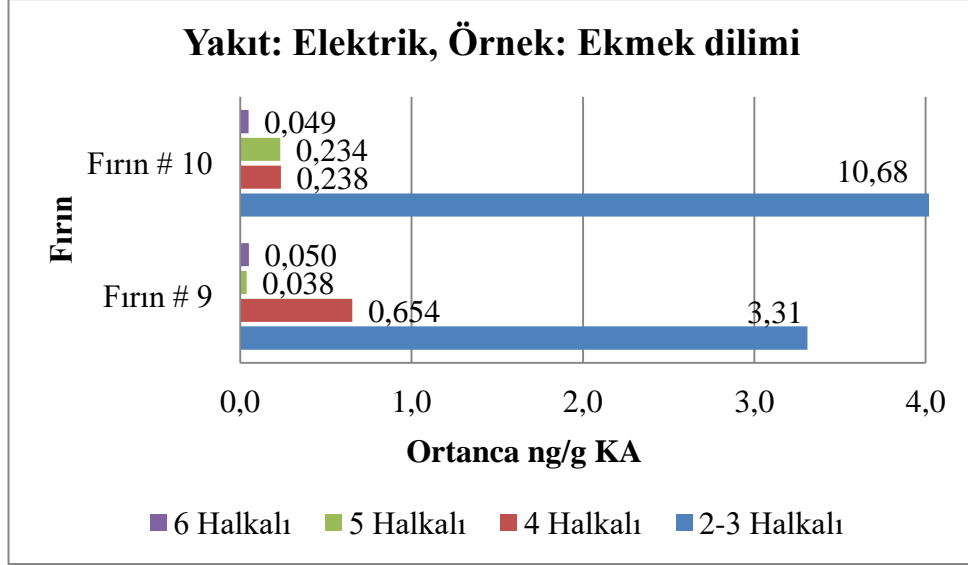


Fırın numarası	Fırın tipi	N
2	Ticari	6
3	Ticari	12
7	Köy	5
8	Köy	5
11	Köy	5
12	Köy	5
13	Köy	5

**N: Tekrar sayısı**

**Şekil 5.2.** Yakıt tipi odun olan fırınlarda pişirilen ekmek dilimleri PAH ortanca sonuçları (ng/g KA).

Yakıt olarak elektrik kullanılan fırınlarda pişirilen ekmeklerde ölçülen en yüksek toplam PAH değeri 10 numaralı fırında bulunmuştur. Elektrikli fırınlarda pişirilen ekmeklerdeki PAH konsantrasyon seviyeleri  $\Sigma 15$  PAH: 0,26 ve 9,77 ng/g KA aralığında bulunmuştur. Şekil 5.3'te bu fırınlara ait örneklerde halka sayılarına göre PAH dağılımları görülmektedir.

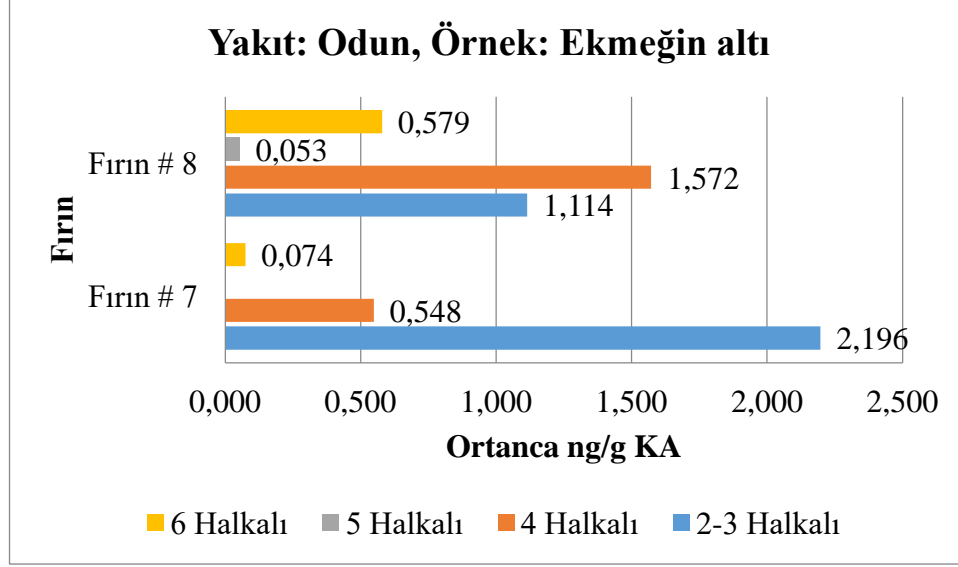


Fırın numarası	Fırın tipi	N
9	Ev	5
10	Ev	5

**N: Tekrar sayısı**

**Şekil 5.3.** Yakıt tipi elektrik olan fırınlarda pişirtilen ekmek dilimleri PAH ortanca sonuçları (ng/g KA).

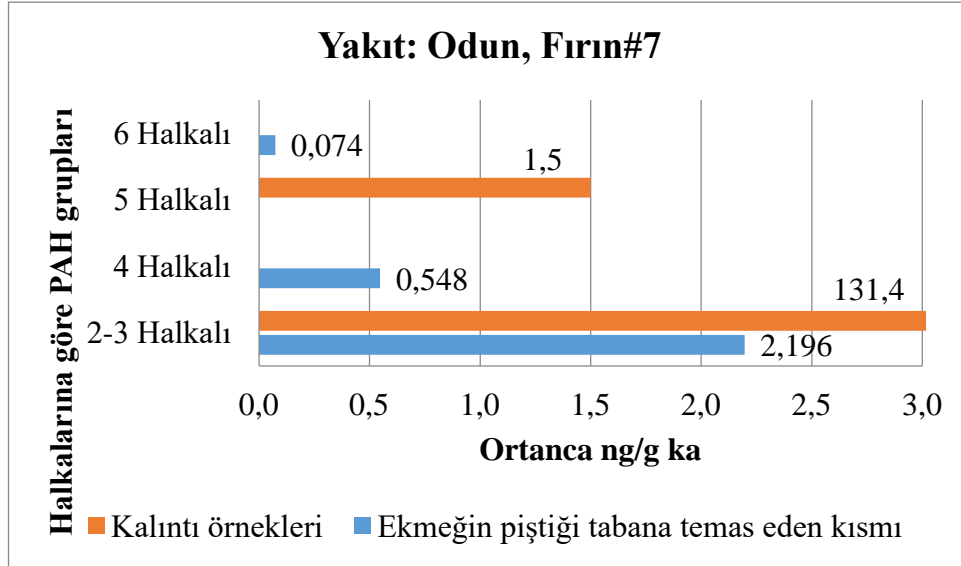
İki farklı fırında yapılan toplamda 10 örnekte pişirme yüzeyine temas eden kısım ile pişirme yüzeyine temas etmeyen üst kısımlar ayrı ayrı analiz edilip pişirme yüzeyine temas ile örneklerde PAH kontaminasyonunun artıp artmadığı araştırılmış ve sonuç olarak pişirme yüzeyine temas eden kısımlara ait örneklerde tespit edilen PAH konsantrasyonları, ait oldukları normal örneklerle aynı düzeylerde bulunmuştur. Dolayısı ile fırınlarda ekmeklerin temas ettikleri yüzeylerdeki kalıntıların fazladan PAH bileşiklerine neden olmadıkları tespit edilmemiştir (Şekil 5.4).



Fırın numarası	Fırın tipi	N
7	Köy	5
8	Köy	5

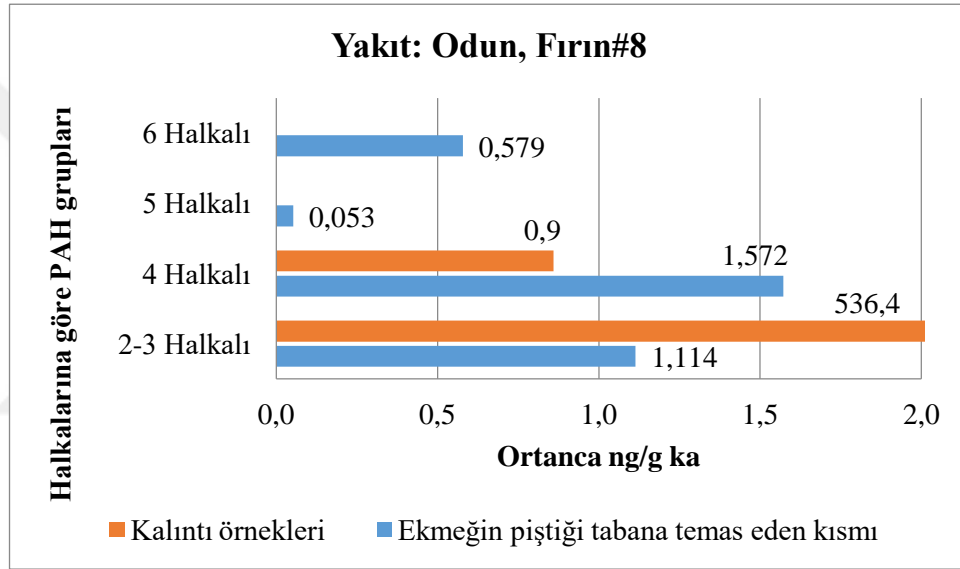
N: Tekrar sayısı

Şekil 5.4. Pişirme yüzeyine temas eden kısımların PAH ortanca sonuçları (ng/g KA).



Şekil 5.5. Ekmeğin pişirme yüzeyine temas eden kısmı ile kalıntı örneklerinin sonuçlarının karşılaştırılması (Fırın #7).

Ekmeklerin tabanlarının temas ettiği yüzeylerden toplanan kalıntı örneklerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'te 7 ve 8 numaralı fırınlardan toplanan örneklerin alt kısımlarının sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçları Şekil 5.5 ve 5.6'da gösterilmiştir. Kıyaslamalar sonucunda kalıntı örneklerinin ve ekmeğin piştiği tabana temas eden kısmı arasında PAH bileşikleri açısından bir benzerlik veya istatistiksel bir ilişki tespit edilememiştir. Sonuç olarak, yukarıda da bahsedildiği üzere ekmeklerin pişirildiği yüzeylerde bulunan kalıntıların (kül, yanmış un ve ekmek kırıntıları) ekmeklerdeki PAH konsantrasyonuna herhangi bir katkı yapmadıkları belirlenmiştir.



**Şekil 5.6.** Ekmeğin pişirme yüzeyine temas eden kısmı ile kalıntı örneklerinin sonuçlarının karşılaştırılması (Fırın #8).

Bulamaçlı ve bulamaçsız olarak ayrı ayrı pişirilen örneklerde herhangi bir konsantrasyon farkına rastlanmamıştır. Geleneksel Bolu Köy Ekmeklerinde kullanılan bulamaçların ekmekler üzerinde PAH açısından herhangi bir olumsuzluğa neden olmadığı anlaşılmıştır.

Fırınlardan toplanan kalıntı örneklerine ait PAH bileşiklerinin konsantrasyonları (ng/g KA), fırın ve yakıt türlerine göre Çizelge 5.1'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Fırınlardan alınan kalıntı örneklerinin PAH sonuçları

PAH	Fırın#1	Fırın#2	Fırın#3	Fırın#7	Fırın#8	Fırın#11	Fırın#12	Fırın#13
Bileşenleri	Doğalgaz	Odun	Odun	Odun	Odun	Odun	Odun	Odun
ng/g KA	K3	K2	K1	K4	K5	K6	K7	K8
Np	ND	ND	0,54	7,30	92,60	ND	ND	ND
Anp	65,50	ND	ND	124,10	401,00	ND	ND	ND
Ane	ND	ND	ND	ND	42,80	4,26	ND	ND
Flr	160,70	5,60	3,75	ND	ND	ND	ND	ND
Phe	1848,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
An	2622,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flu	5348,60	13,80	0,87	ND	ND	ND	27,00	ND
Py	7612,40	13,50	0,35	ND	ND	ND	ND	0,50
BaA	3377,70	ND	ND	ND	0,86	ND	688,20	ND
Chr	4645,80	ND	ND	ND	ND	3,34	ND	ND
BbF	3828,70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BkF	323,80	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND
BaP	ND	ND	ND	0,17	ND	ND	79,10	ND
DahA	4136,30	ND	ND	1,33	ND	ND	ND	ND
BghiPy	2299,70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IcdP	586,10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Σ(16 PAH)</b>	<b>36855,8</b>	<b>32,9</b>	<b>5,5</b>	<b>132,9</b>	<b>537,3</b>	<b>7,6</b>	<b>794,3</b>	<b>0,50</b>

\*ND: Tayin Limitinin Altında/ Tayin Edilememiştir

Çizelge 5.1’de görüldüğü üzere, bir numaralı fırından (doğalgaz yakıtlı) toplanan kalıntı örneklerinde, diğer fırınlara göre oldukça yüksek konsantrasyonlarda PAH bileşiklerine rastlandığı gibi, Np, Ane ve BaP hariç tüm PAH bileşikleri yalnızca bu kalıntılarda gözlemlenmiştir. Diğer fırınlardan toplanan kalıntı örneklerinde, analizler öncesi tahmin edilen düzeylerde PAH seviyelerine rastlanılmamıştır. Bir numaralı fırına ait kalıntı örneğinde ölçülen yüksek PAH seviyelerinin yine beklenenin aksine ekmek üzerinde herhangi bir PAH katkısına neden olmadığı da tespit edilmiştir.

Çalışma sonuçlarına göre; ekmekleri pişirmek için yakıt olarak doğalgaz, odun ve elektrik kullanan fırınlarda pişirilen ekmek örneklerinde tespit edilen PAH konsantrasyon seviyelerinin toplamları (Np hariç) ortalama değerleri doğalgazlı fırınlar için  $2,66 \pm 1,76$  ng/g KA, elektrikli fırınlar için  $2,30 \pm 3,29$  ng/g KA ve odunlu fırınlar için  $2,90 \pm 2,55$  ng/g KA olarak bulunmuştur.

Ortalama değerlere ve standart sapmalara bakıldığında 3 yakıt türü içinde fırın tipleri farklı olsa da istatistiksel olarak benzer ortalamalara sahip sonuçlar elde edilmiş, ciddi bir farklılık görülmemiştir. Sonuçlardaki bu benzerliğin en önemli nedenini, yakıtların veya yakıt emisyonlarının ekmeklerin pişirildiği alana ulaşmamasıdır. Çalışma öncesinde proje ekibince düşünülen; bir yanda yakıt yanıyorken, karşısında ekmeğin pişirildiği düşüncesinin doğru olmadığı, bu tür pişirme yönteminin pide pişirilen fırınlarda kullanıldığı anlaşılmıştır. Bu çalışma ile, ekmek örneklerinin tüm fırınlarda yakıtlara ve bu yakıtların emisyonlarına doğrudan maruz kalmadıkları, yalnızca elde edilen ısıdan faydalandığı öğrenilmiştir.

Dünya Sağlık Örgütü'nün kabul ettiği tolere edilebilir BaP konsantrasyon değeri  $7,3 \mu\text{g/gün}$ 'dür (Oreccihio ve Papuzza, 2009). Yapılan araştırmalara göre sağlıklı bir insan günde 6-8 dilim ekmek (75-105 gram) tüketmektedir (Diyette ekmek tüketimi, 2012). Bu miktar kişinin yaşına, cinsiyetine, kilosuna ve çalışma ortamına göre değişiklik gösterebilmektedir. Örneklerde tespit edilen en yüksek BaP değeri, aşağıda açıklandığı üzere, bir kişinin günlük tükettiği ekmek değerine oranlandığında Dünya Sağlık Örgütü'nün belirttiği sınır değer aşılmamaktadır.

Çalışma sonucuna göre, Geleneksel Bolu Köy Ekmeğinde yakıt ve pişirme farklılığından kaynaklanan insan sağlığına zararlı olabilecek düzeyde PAH birikiminin olmadığı tespit edilmiştir. Bunun en önemli nedeninin de pişirme yönteminden kaynaklandığı ve sonuç olarak fırınların sağlık açısından doğru yöntemle dizayn edilmiş oldukları anlaşılmaktadır. Ancak aynı sonuçların ülkemizde yoğun olarak kullanılan pide fırınlarında görülemeyeceği tahmin edilmektedir. Çünkü pide pişirilen fırınlarda, fırın tabanının bir tarafında yakıt yakılıyorken, bir tarafında da pideler pişirilmekte ve bu pişirme yönteminde yakıtlardan kaynaklanan kül ve duman gibi tüm emisyonlar pişirilen pideleri etkileyebilmektedir. Dolayısı ile bu çalışmada verilen sonuçların pide pişirilen fırınlar için de kullanılması veya yorumlanması ciddi sorunlara neden olabilecektir.



Örneklerde tespit edilen en yüksek BaP konsantrasyonu 0,19 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bir kişinin günde yaklaşık olarak 105 gram ekmek tükettiği düşünüldüğünde, ekmekten alınan BaP miktarının WHO'nün belirttiği sınır değerden yaklaşık olarak 350 kat daha düşük olduğu belirlenmiştir.

### 5.1.1 PAH'ların Diagnostik Oranları

Tespit edilen PAH miktarları ile literatürde belirlenen diagnostik oranlar kullanılarak kaynak tespiti yapılmıştır (Çizelge 5.3). Kullanılan oranlara ait oranlar Çizelge 5.13 ile verilmiştir (Tobiszewski ve Namiesnik, 2012). Diagnostik oranların bu çalışmada kullanılması ile; ölçülen PAH bileşiklerinin pirojenik mi yoksa yakıt kaynaklı mı olduğunun belirlenmesi hedeflenmiştir. Çizelge 5.2'de literatürdeki tanımlamalar, Çizelge 5.3'te ise bu çalışmada elde edilen oranlar ve oranların işaret ettiği PAH kaynakları verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Diagnostik oranlar (Tobiszewski M. ve Namiesnik J., 2012)

<b>Flr/(Fl+Py)</b>	<0,5 Petrol	0,5> Dizele
<b>An/(An+Phe)</b>	<0,1 Petrojenik	0,1> Pirojenik
<b>Flu/(Flu+Py)</b>	<0,4 Petrojenik	0,4-0,5 Fosil Yakıt Yanması 0,5> Ot, Odun veya Kömür Yanması
<b>BaA/(BaA+Chr)</b>	0,2-0,35 Kömür Yanması; >0,35 ise Taşıt Emisyonu <0,2 Petrojenik >0,35 Yanma	
<b>IcdP/(IcdP+BghiPy)</b>	<0,2 Petrojenik 0,2-0,5 Petrol Yanması >0,5 Ot, Odun ve Kömür Yanması	
<b>BbF/BkF</b>	2,5-2,9 Alüminyum Smelter Emisyonu	
<b>BaP/BghiPy</b>	<0,6 Trafik olmayan; >0,6 Trafik Emisyonu	

Çizelge 5.3. Diagnostik Oranlar ve PAH Kaynakları

	Fırın tipi	Yakıt Tipi	An/(An+Phe)	Flu/(Flu+Py)	BaA/(BaA+Chr)	IcdP/(IcdP+BghiPy)	BaP/BghiPy
<b>Fırın #1</b>	Ticari	Doğalgaz	Pirojenik	Fosil yakıt, odun, kömür yanması	Yanma	Petrol yanması	x
<b>Fırın #4</b>	Ticari	Doğalgaz	Pirojenik	Odun, kömür yanması	x	X	x
<b>Fırın #5</b>	Ticari	Doğalgaz	Pirojenik	Odun, kömür yanması	Yanma	Petrol yanması	Trafik olmayan
<b>Fırın #6</b>	Ticari	Doğalgaz	Pirojenik	Odun, kömür yanması	x	X	x
<b>Fırın #2</b>	Ticari	Odun	Pirojenik	Odun, kömür yanması	x	X	x
<b>Fırın #3</b>	Ticari	Odun	Pirojenik	Odun, kömür yanması	x	X	x
<b>Fırın #7</b>	Köy	Odun	x	x	Kömür yanması, petrojenik	X	x
<b>Fırın #8</b>	Köy	Odun	x	Odun, kömür yanması	Kömür yanması	Petrojenik	x
<b>Fırın #11</b>	Köy	Odun	x	Odun, kömür yanması	x	X	x
<b>Fırın #12</b>	Köy	Odun	x	x	Kömür yanması	Odun, kömür yanması	Trafik olmayan
<b>Fırın #13</b>	Köy	Odun	x	Fosil yakıt yanması	x	Petrojenik	x
<b>Fırın #9</b>	Ev	Elektrik	x	Fosil yakıt, odun, kömür yanması	Yanma	X	x
<b>Fırın #10</b>	Ev	Elektrik	Pirojenik	Odun, kömür yanması	Yanma	X	x

x: Kaynağı Bilinmeyen

Çizelge 5.3'te görüleceği üzere bazı PAH diagnostik oranları için petrol kökenli (petrojenik veya petrol kökenli gibi) kaynakları işaret eden oranlar hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve hesaplana diagnostik oranlar doğrudan kaynakta ölçülen bileşikler için yapıldığından, sanki petrol kirlenmesi gibi sonuçlara rastlanmıştır. Bu sonuçlar tamamen tesadüf eseri sayısal olarak bu seviyelerde çıktığından dikkate alınmamalıdır. Elde edilen sonucun raporlanması hedefine yönelik olarak bu sonuçlar da tabloda verilmiştir. Bu şekilde literatürde çok sık kullanılan bu diagnostik oranların her koşulda doğru çalışmadıklarının da gösterilmesi açısından önemlidir.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma, Proje kapsamında farklı fırın tip ve yakıt türleri kullanılan fırınlardan örnekler toplanmış, analize hazırlanmış ve ardından HPLC/FLD sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan bu çalışma ile yoğun olarak tüketilen Geleneksel Bolu Köy Ekmeğinde PAH seviyeleri belirlenmiş ve ekmeklerin bir kısmının üzerine bulamaç sürülmüş ve bu örneklerin ayrı ayrı analizi ile bulamaçların PAH miktarına katkılarının olmadığı da tespit edilmiştir. Ayrıca fırınların ekmeğin altına temas ettiği yüzeylerinden toplanan kül numunelerinde de yapılan PAH analizleri sonucunda ekmeğe temas ettiği yüzeyden PAH katkısı olmadığı anlaşılmıştır.

Yapılan bu çalışma, yüksek derecede özgünlüğe sahip olup, Türkiye’de benzer bir çalışmanın yapılmadığı tespit edilmiştir. Özellikle çok sayıda farklı fırın ve yakıt türlerinin PAH katkılarının araştırılmış olması da geniş kapsam açısından oldukça önemlidir. Çalışma sonucu ülkemizde yapılacak benzer çalışmalara referans teşkil edecek olup, veriler açısından da önemli bir boşluğu dolduracaktır.

## 7. KAYNAKLAR

- Al-Rashdan A, Helaleh MIH, Nisar A, Ibtisam A, Al-Ballam Z (2010). Determination of the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread using gas chromatography mass spectrometry. *International Journal of Analytical Chemistry*.
- Alloway BJ, Ayres DC (1997). *Chemical Principles of Environmental Pollution*, 2. baskı, Chapman & Hall, 381s.
- Anon (2008). Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ. Tebliğ No: 2008/26. T. C. Resmi Gazete, 17.05.2008 Tarih ve 26879 Sayı.
- Anonim (2008), EFSA Scientific Panel, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *The EFSA Journal* vol. (724), pp. 1-114.
- Aragon A, Toledano R, Vázquez A, Villén J, Cortés J (2015) "Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples by large volume injection gas chromatography–mass spectrometry using the through oven transfer adsorption desorption interface", *Talanta*, 139:1-5.
- Atıcı A (2013). "Baş Tacımız Ekmek ve TS 5000 "Ekmek" Standardı." *Standart Ekonomik ve Teknik Dergi*: 26-29.
- ATSDR (1995) Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Ayele HH (2017). "Nutritional and sensory quality of wheat bread supplemented with cassava and soybean flours." *Cogent Food & Agriculture* 3(1): 1331892.
- Bartle KD, Lee ML, Wise SA (1980). *Modern Analytical Methods for Environmental Polycyclic Aromatic Compounds*:113-158.
- Bock MA (2000). Minor constituents of cereals. In: Kulp, K., Ponte Jr., J.G. (Eds.), *Handbook of Cereal Science and Technology*, second ed. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 479-504.
- Bulut S (2012). "Ekmeklik buğdayda kalite", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5):441-446
- Ceylan Z, Şengör ÜGF (2015). Tütsülenmiş Su Ürünleri Ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH's), *Gıda ve Yem Bilimi - Teknolojisi Dergisi*. 2015; 15: 27-33.

- Ciecierska M , Obiedzinski MW (2013) ‘Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bakery chain’, Food Chemistry, 141: 1-9.
- Cohen S (1987). “A Labour Process to Nowhere?” New Left Review 165 (September/October): 34 – 50.
- Coriat B (1992). “The Revitalization of Mass Production in the Computer Age.” Pathways to Industrialization and Regional Development Ed. Michael Storper & Allen J. Scott. New York, NY: Routledge. 137 - 156.
- Davies M, Rantell TD, Stokes BJ, Williamson F (1992). Characterization of Trace Hydrocarbon Emissions from Coal Fired Appliances, Coal Research Establishment: Cheltenham, U. K., 18s.
- Dewettinck K, Van Bockstaele F, Kuhne B, Van de Walle D, Courtens TM, Gellynck X (2008). “Nutritional value of bread: Influence of processing, food interaction and consumer perception” Journal of Cereal Science 48 (2008) 243e257
- Dugan KP (2001). The Analysis of vapor phase PAH in atmospheric samples using liquid chromatography with fluorescence detection and gas chromatography with mass spectrometric detection, PhD Thesis, Dalhousie University.
- Ekmek Hastalıkları (2011), Ferun Un Teknolojileri San ve Tic. Ltd. Şti., <http://www.ferun.com.tr/konu/9-ekmek-hastaliklari.html>
- Ekmek Pişirme (2013), T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Gıda Teknolojisi, s.4-9 Ankara, Türkiye
- Elgün A, Ertugay Z (2002), “Tahıl İşleme Teknolojisi”, 4. Baskı, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Ziraat Fakültesi, Erzurum, Türkiye
- Ellwardt P (1976).- Ch. Telma 6, 135-144.
- Erbaş M, Arslan S, Durak AN (2013), “Unlarda Gıda Güvenliği Riskleri ve Güvenli Un Üretimi için Un Fabrikalarında Hijyen ve Sanitasyon”, Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya, Türkiye
- FAO/WHO (1991). Protein Quality Evaluation Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation. Food and Agriculture Organization, Rome.
- Gıda, T. v. H. B. (1 Aralık 2017). "Türk Gıda Kodeksi Ekmek Ve Ekmek Çeşitleri Tebliği (Tebliğ No: 2012/2)'nde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğ (Tebliğ No:2017/23)." From <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/12/20171201-4.html>
- Hermann R (1981). Catena 8., 171- 189.

- Hernández-Póveda GF, Morales-Rubio A, Pastor-García A and Guardia M (2008) "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from cookies: A comparative study of ultrasound and microwave assisted procedures", *Food Additives and Contaminants*, 03: 356-363.
- Iwegbue CMA, Onyonyewoma UA, Bassey FI, Nwajei GE and Martincigh BS (2015) "Concentrations and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Brands of Biscuits in the Nigerian Market", *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 21: 338–357.
- Juhasz AL, Naidu R (2000). Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]piren. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 45(1-2): 57-88.
- Kalkışım Ö, Özdemir M, Bayram O (2012), "Ekmek Yapım Teknolojisi", Gümüşhane Üniversitesi
- Kavak A (2013), "Buğday Unu Mevzuatı", Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ankara, Türkiye
- Kayali-Sayadi MN, Rubio-Barroso S, García-Iranzo R, Polo-Díez LM (2015) Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread by supercritical fluid extraction and hplc with fluorimetric detection, *Journal of Liquid Chromatography*, 2015
- Kazerouni N, Sinha R, Han-Hsu C, Greenberg A, Rothman N (2001). Analysis of 200 food items for benzo[a]pyren and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food and Chemical Toxicology*. 39(5): 423-36.
- Kent NL (1975). *Chemical Composition of Cereals. Technology of Cereals with Special Reference to Wheat*, second ed. Pergamon Press Ltd., Oxford, New York, pp. 43e73.
- Kim KH, Jahan SA, Kabir E ve Brown RJC (2013) "A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects", *Environment International*, 60:71–80.
- Khatkar BS (2001), "Bread Industry And Processes", Post Graduate Diploma In Bakery Science And Technology, Directorate Of Distance Education Guru Jambheshwar University, India
- Kurada B (2015) Ev İçi Ortamlarında Pah Kirlenici Düzeyinin Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, HÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Lauterbach S and Albrecht JA (1994). "NF94-186 functions of baking ingredients."
- Liang Y, Tse MF, Young L, Wong MH (2007). Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong. *Water Res.*, 41, 1301-1311.

- Martí-Cid R, Llobet JM, Castell V, Domingo JL (2008). Evolution of the dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in Catalonia, Spain. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 3163e3171.
- Martorell I, Perelló G, Martí-Cid R, Castell V, Llobet JM, Domingo JL (2010). Environment International Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods and estimated PAH intake by the population of Catalonia, Spain: Temporal trend, *Environment International* 36 (2010)424-432.
- Mastral AM, Callen MS (2000). A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions From Energy Generation. *Environmental Science & Technology*, 34(15):3051-3056.
- Muralikrishna G, Rao MVSST (2007). Cereal non-cellulosic polysaccharides: structure and function relationship e an overview. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 47, 599e610.
- Orecchio S, Ciotti VP, Culotta L (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources, *Food and Chemical Toxicology* 47 (2009) 819-826
- Orecchio S, Papuzza V (2009). Levels, fingerprint and daily intake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bread baked using wood as fuel, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 876-883
- Ozan AN (2002). Buğday kalitesini geliştirme çalışmaları ve buğday kalitesini etkileyen faktörler. Un Sanayi - Sorunları ve Çözüm Yolları Toplantısı Tebliğler-Panel, Eskişehir.
- Qureshi AA, Qureshi N, Haslerrapacz JO, Weber FE, Chaudhary V, Crenshaw TD, Gapor A, Ong ASH, Chong YH, Peterson D, Rapacz J (1991a). Dietary tocotrienols reduce concentrations of plasma cholesterol, apolipoprotein B, thromboxane B2, and platelet factor 4 in pigs with inherited hyperlipidemias. *American Journal of Clinical Nutrition* 53, S1042eS1046.
- Qureshi AA, Qureshi N, Wright JJK, Shen Z, Kramer G, Gapor A, Chong YH, Dewitt G, Ong ASH, Peterson DM, Bradlow BA (1991b). Lowering of serum-cholesterol in hypercholesterolemic humans by tocotrienols (palmvite). *American Journal of Clinical Nutrition* 53, S1021eS1026.
- Rascon AJ, Azzouz A, Ballesteros E (2018) “Assessing polycyclic aromatic hydrocarbons in cereal-based foodstuffs by using a continuous solid-phase extraction system and gas chromatography-mass spectrometry”, *Food Control*, 92: 92-100.
- Rey-Salgueiro L, Garcı MS, Elena F, Carballo M, Simal-Gandara J (2008). Effects of toasting procedures on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread, *Food Chemistry* 108 (2008) 607-615



- Seifert B (1986). Luftferunreinigung Durch Kraftfahrzeuge, Fisher, Stuttgart, 255s.
- Shelton DR, Lee WJ (2000). Cereal carbohydrates. In: Kulp, K., Ponte Jr., J.G. (Eds.), Handbook of Cereal Science and Technology, second ed. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 385e416.
- Simioli P, Lupi S, Gregorio P, Siwinska E, Mielzynska D, Clonfero E, Pavanello S (2004) "Non-smoking coke oven workers show an occupational PAH exposure-related increase in urinary mutagens", Mutation Research, 562: 103-110
- Simko P (2002). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences. 770(1-2): 3-18.
- Tobiszewski M, Namiesnik J (2012) "PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources", Environmental Pollution, 162: 110-119.
- Truswell AS (2002). Cereal grains and coronary heart disease. European Journal of Clinical Nutrition 56, 1e14.
- Türk Gıda Kodeksi Buğday Unu Tebliği, (Tebliğ No: 2013/9), Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Resmi Gazete, 2 Nisan 2013
- USEPA Metod TO 13A (1999) "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", Second Edition.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1984. Carcinogen assessment of coke oven emissions, Final Report. EPA-600/6-82-003F.
- Ünal S (2002) Buğdayda kalitenin önemi ve belirlenmesinde kullanılan yöntemler. Hububat Ürünleri Teknolojisi Kongre ve Sergisi. 3-4 Ekim 2002, s. 25-37. Gaziantep
- WHO, World Health Organisation Environmental Health Criteria 202, Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IPCS, International Programme on Chemical Safety. World Health Organisation, Geneva, 1998.
- Yurttagül M, Ayaz A (2008) Besinlerdeki Toksik Öğeler 2, Sağlık Bakanlığı Yayın No: 727 Ankara

## 8. ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Köksal BİLALOĞLU

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Pazar/RİZE 16.04.1989

**Lisans Üniversite** : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik  
Fakültesi Çevre Mühendisliği

**Elektronik Posta** : [koksal.bilaloglu@gmail.com](mailto:koksal.bilaloglu@gmail.com)

**İletişim Adresi** : Karamanlı Mah. Mutlu Sok. Ceylan Apt. Dış  
Kapı No:13 İç Kapı No:16 Merkez/BOLU