



T.C.  
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**GIDALARDA ERÜSİK ASİDİN EŞ ZAMANLI GC-MS/FID TAYİNİ İÇİN METOT  
GELİŞTİRME VE VALİDASYON ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DİLARA ERKMEN**

**EKİM 2019  
GÜMÜŞHANE**

**T.C.  
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA MÜHENDİSİ ANABİLİM DALI**

**GIDALARDA ERÜSİK ASİDİN EŞ ZAMANLI GC-MS/FID TAYİNİ İÇİN METOT  
GELİŞTİRME VE VALİDASYON ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Dilara ERKMEN**

**Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
“Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı”  
Yüksek Lisans Programında Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :15.08.2019  
Tezin Sözlü Savunma Tarih :23.10.2019**

**AĞUSTOS 2019**



**KABUL ve ONAY**



Doç.Dr. Cemalettin BALTACI danışmanlığında **Dilara ERKMEN** tarafından hazırlanan “**GIDALARDA ERÜSİK ASİDİN EŞ ZAMANLI GC-MS/FID TAYİNİ İÇİN METOT GELİŞTİRME VE VALIDASYON ÇALIŞMALARI**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği** Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak Oy Birliği / Oy Çoğunluğu ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali GÜNDOĞDU

Üye (Danışman) : Doç.Dr. Cemalettin BALTACI

Üye : Doç.Dr. Osman ÜÇÜNCÜ

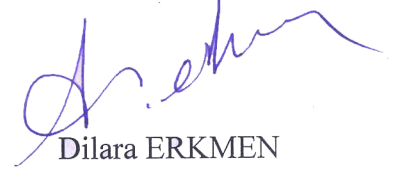
ONAY

Bu tez **13./11/2019** tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

  
Prof.Dr. Ferkan SİPAHİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tezin yazımına ait kurallara uygun olarak hazırladığım "**Gıdalarda Erüsik Asidin Eş Zamanlı GC-MS/FID Tayini için Metot Geliştirme ve Validasyon Çalışmaları**" isimli yüksek lisans tezi çalışmasında; söz konusu tüm bilgi ve belgeleri genel akademik kurallara göre elde ettiğimi, görsel ve yazılı bütün bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak hazırlayıp sunduğumu, başka kaynaklardan yararlandığım bilgileri metin ve kaynaklarda eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksi durumda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 15/08/2019

  
Dilara ERKMEN



**ÖZET**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GIDALARDA ERÜSİK ASİDİN EŞ ZAMANLI GC-MS/FID TAYİNİ İÇİN METOT  
GELİŞTİRME VE VALİDASYON ÇALIŞMALARI**

Dilara ERKMEN

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Cemalettin BALTACI

2019, 99 sayfa

Omega-9 yağları olarak da bilinen Erüsik Asit oranının gıdalarda yüksek olması bazı sağlık risklerini ortaya çıkardığı düşünülmektedir. Literatür de Erüsik Asit seviyelerine maruz kalan insanların kalp damar rahatsızlıkları yaşamaları, miyokardiyal yağlanmaya duyarlı olmaları, diyabete yakalanma oranlarının arttığı ve böbreklerde az düzeyde boşaltım olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA)' da Gıdalarda bulunan Erüsik Asit miktarlarıyla ilgili bazı düzenlemeler mevcuttur ve Ülkemizde de Erüsik Asit ile ilgili Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Tebliğinde gıdalarda % 5, bebek formüllü gıdalarda toplam yağ içeriğinin %1 olarak kısıtlanmıştır.. Ayrıca Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği (TEBLİĞ NO: 2016/4) yayınlanmıştır.

2016/4 nolu tebliğ çerçevesinde yapılan bu çalışmada eşzamanlı çalışacak olan GC-MS/FID analiz metodu geliştirilmiştir. Gıda analizlerinde matris etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle de Erüsik asidin geliş zamanında başka analitlere ait piklerin gelme ihtimali vardır. Her ne kadar standart olarak Erüsik asit verilse de buna rağmen ; GCÇalışma şartlarında değişiklik olmadığı için, analitin geliş zamanına göre karar verilir. Burada MS dedektör ile doğrulanması gereklidir. Erüsik Asit bulunan gıdaların yağları soxlet yöntemiyle ekstrakte edilmiş ve Ekstrakte edilen yağların yağ Asitleri kompozisyonu ve Erüsik Asit miktarına bakılmıştır. Ürünler MS ve FID dedektör bulunan GCcihazına verilmiştir. Eş zamanlı olarak MS ve FID dedektörde tespit edilen Erüsik asidin MS dedektörde doğrulanması FID dedektörde ise hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Bu metotta LOD, LOQ, tekrarlanabilirlik, tekrarüretilebilirlik, geri alma, doğruluk çalışmaları yapılmıştır.

Yapılan çalışmada LOD% 0.11, LOQ% 0.38 ve MDL % 0.11 olarak bulundu. Elde edilen bu değerlerin uygunluğu 5 farklı noktada kontrolü yapıldı. TGK 2016/4 Belirli Gıdalarda Erusik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği' ne göre verilen değerler  $LOD \leq 1 \text{ g/kg}$  ( $\leq 0,1 \%$ );  $LOQ \leq 5 \text{ g/kg}$  ( $\leq 0,5 \%$ ) şeklindedir. Geri alma çalışmalarında geri alma oranları % 98.84 ile % 100.30 arasında değişmiştir. Yapılan çalışmada, geri kazanım iyi analitik performans göstermiştir ve elde edilen üç farklı konsantrasyondaki sonuçlar elde edilmiştir. tekrarlanabilirlik çalışmasında farklı konsantrasyonlardaki katı ve sıvı yağ çalışmaları için birleştirilmiş %  $RSD_r(\text{pool})$  sırasıyla % 1.66 ve % 1.40 olarak hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlar %  $HRSD_r$  olan % 1.91 değerinden küçük olduğundan yapılan çalışmanın uygun olduğu birleştirilmiş relatif standart sapma değerlendirmesi yapılmış oldu. Tekrar üretilirlik çalışmasında farklı konsantrasyonlardaki katı ve sıvı yağ çalışmaları için birleştirilmiş %  $RSD_R(\text{pool})$  sırasıyla % 2.13 ve % 2.51 olarak hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlar %  $HRSD_R$  olan % 2.88 değerinden küçük olduğundan yapılan çalışmanın uygun olduğu birleştirilmiş relatif standart sapma değerlendirmesi yapılmış oldu. Ölçüm sonuçlarını karşılaştırırken ve limitlere uygunluğu açısından karar verirken önemlidir. Erusik asit analizi ile ilgili validasyon çalışmasında ölçüm belirsizliği  $k=2$  %95 güven aralığında genişletilmiş belirsizlik  $\pm \% 0.60$  olarak bulundu. Bulunan tüm sonuçlar Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erusik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2016/4) verilen limitleri

karşılmaktadır.

Sonuç olarak; bu çalışmada Erusik asit bulunan ürünlerde yapılan analizlerin tespit edilmesindeki doğruluk oranı arttırılmış olup, eş zamanlı olarak Erusik asidin hem analizi hemde doğrulanması ile ilgili bir analiz metodu ortaya koyulmuştur. Bu analiz metodu Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erusik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğ (Tebliğ No: 2016/4) çerçevesinde eşzamanlı çalışacak olan GC -MS/FID 'de geliştirilmiştir. Validasyon çalışmaları yapılmış olan bu metodun Erüsik asit analizi yapan laboratuvarlar tarafından kullanılabilir bir hale getirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Erüsik Asit, GC-MS/FID, Halk Sağlığı, Kodeks, Yağ asitleri

**ABSTRACT**

**MS THESIS**

**METHOD DEVELOPMENT AND VALIDATION STUDIES FOR  
SIMULTANEOUS GC-MS / FID DETERMINATION OF ERUCIC ACID IN FOOD**

Dilara ERKMEN

Gümüşhane University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Cemalettin BALTACI

2019, 99 pages

It is thought that the high percentage of Erucic Acid, also known as omega-9 fats, in foods poses certain health risks. It has been reported in the literature that people exposed to erucic acid levels experience cardiovascular disorders, susceptibility to myocardial fat, increased rates of diabetes, and minimal renal excretion. For this reason, the American Food and Drug Administration (FDA) has some regulations regarding the amount of Erucic Acid in Foods and in our country, the Turkish Food Codex Communiqué on Erucic Acid is restricted to 5% in foods and 1% of total fat content in baby formula foods. Turkish Food Codex Communiqué on Sampling and Analysis Method Criteria for Official Control of Erucic Acid Level in Certain Foods (Communiqué NO:2016/4) has been published.

In this study conducted within the framework of Communiqué No 2016/4, GC-MS FID analysis method, which will work simultaneously, was developed. There is matrix effect in food analysis. Therefore, there is a possibility of peaks of other analytes at the time of arrival of erucic acid. Although Erucic acid is given as a standard; Since the GC operating conditions remain unchanged, the time of arrival of the analyte is determined. Here it needs to be verified with the MS detector. The oils of the foods with Erucic Acid were extracted by soxhlet method and the Fatty Acid composition and the amount of Erucic Acid of the extracted oils were examined. The products are supplied to the GC device with MS and FID detector. Simultaneous verification of erucic acid detected in MS and FID detector in MS detector and calculation in FID detector was performed. In this method, LOD, LOQ, reproducibility, reproducibility, retrieval and accuracy studies were performed.

In the study, LOD was found to be 0.11%, LOQ was 0.38% and MDL was 0.11%. The suitability of these values was checked at 5 different points. According to the Turkish Commercial Code 2016/4 Communiqué on Sampling and Analysis Method Criteria for Official Control of Erucic Acid Level in Certain Foods LOD  $0.1 \text{ g / kg}$  ( $\leq 0.1\%$ ); The LOQ is  $\leq 5 \text{ g / kg}$  ( $\leq 0.5\%$ ). In the recovery studies, the recovery rates ranged from 98.84% to 100.30%. In the study, recovery showed good analytical performance and results obtained at three different concentrations. In the repeatability study, the combined% RSDr (pool) for fat and oil studies at different concentrations was calculated as 1.66% and 1.40%, respectively. Since these results were smaller than 1.91% HRSDr%, the combined relative standard deviation was considered appropriate. In the reproducibility study, the combined% RSDR (pool) for fat and oil studies at different concentrations was calculated as 2.13% and 2.51%, respectively. Since these results were smaller than the 2.88% HRSDR, the combined relative standard deviation was evaluated. It is important when comparing measurement results and deciding on compliance with limits. In the validation study for erucic acid analysis, the uncertainty of measurement was found to be extended uncertainty  $\pm 0.60\%$  in the 95% confidence interval of  $k = 2$ . All the results found meet the limits given in the Turkish Food Codex Communiqué on the Sampling and Analysis Methods Criteria for Official Control of Erucic Acid Level in Certain Foods (Communiqué No: 2016/4).

As a result; In this study, the accuracy rate in detecting the analysis of products with erucic acid was increased and an analysis method related to both analysis and verification of erucic acid was put forward simultaneously. This analysis method has been developed in GC-MS / FID which will work concurrently within the framework of the Turkish Food Codex Communiqué on the Sampling and Analysis Method Criteria for Official Control of Erucic Acid Level in Certain Foods (Communiqué No: 2016/4). Validation studies of this method has been made to be used by laboratories performing erucic acid analysis.

**Keywords:** Erucic acid, Codex, GC-MS / FID, Public health, Fatty acids



## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarım sırasında bilgilerimi ve tecrübelerini benden esirgemeyip, hayatımın her alanında karşılaştığım zorluklarda bana yardımcı olan sayın hocam Doç.Dr. Cemalettin BALTACI'ya tezime ve gelecekteki hayatıma sunduğu katkılarından dolayı minnetlerimi ileterek, teşekkür ederim.

Yine Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Laboratuvar arkadaşlarım Ayşe MUSLU ve Pervin SOYLU'ya tezime buldukları yardımlarından ve psikolojik olarak sundukları destekten dolayı teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca bir an olsun desteğini benden esirgemeyip, arkamda duran, bana inanan, girdiğim hiçbir yolda beni yalnız bırakmayan ve her türlü zorluğa göğüs germeme beni teşvik eden Babam Memduh ERKMEN ve Kardeşim Mustafa ERKMEN'e bana sundukları tüm maddi ve manevi imkanlardan dolayı teşekkür ederim.

Dilara ERKMEN  
Gümüşhane, 2019

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	VIII
TEŞEKKÜR.....	XI
İÇİNDEKİLER.....	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XV
TABLolar DİZİNİ.....	XVI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Yağ Asitleri.....	2
1.1.2. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması.....	3
1.1.2.1. Doymuş Yağ Asitleri.....	4
1.1.2.2. Doymamış Yağ Asitleri.....	5
1.1.2.3. Omega 3 ( $\omega$ -3/ n-3) ve Omega 6 ( $\omega$ – 6).....	9
1.1.2.4. Omega 9 ( $\omega$ -9).....	9
1.1.2.5. Doymamış Yağ Asitlerinin Cis ve Trans İzomeri Yağlar.....	10
1.1.3. Erüsik Asit.....	11
1.1.4. Ayçiçeği Yağı.....	13
1.1.5. Kanola Yağı.....	14
1.1.6. Kolza Yağı.....	15
1.1.7. Fındık Yağı.....	16
1.1.8. Mısır Özü Yağı.....	17
1.1.9. Zeytin Yağı.....	17
1.1.10. Katı Yağ (Margarin).....	18
1.1.11. Tahin Helvası.....	19
1.1.12. Bebek Mamaları.....	19



1.1.13.	Hardal Yağı.....	20
1.1.14.	Aspir Tohumu.....	20
1.1.15.	Latin Çiçeği Tohumu.....	21
1.1.16.	Pul Biber ve İsoot.....	21
1.1.17.	Somon Balığı.....	22
1.1.18.	Kromotografi.....	22
1.1.18.1.	Kromotogram.....	24
1.1.18.2.	Gaz Kromatografisi -Kütle Spektroskopisi (GC-MS).....	24
1.1.18.3.	Gaz Kromatografisi (GC) ve Kısımları.....	25
1.1.18.3.1	Taşıyıcı Gaz.....	26
1.1.18.3.2	Örnek Enjeksiyon Bloğu.....	27
1.1.18.3.3.	Kolon.....	27
1.1.18.3.4.	Kolon Fırını.....	28
1.1.18.3.5.	Dedektörler.....	28
1.1.18.4.	Gaz Kromatografisi Çeşitleri.....	29
1.1.18.4.1.	Gaz – Katı Kromatografisi (GSC).....	29
1.1.18.4.2.	Gaz - Sıvı Kromatografisi (GLC).....	29
1.1.19.	Validasyon ve Verifikasyon.....	30
1.1.19.1.	Doğruluk.....	31
1.1.19.1.1.	Gerçeklik.....	32
1.1.19.1.2.	Kesinlik.....	33
1.1.19.1.2.1	Tekrarlanabilirlik.....	34
1.1.19.1.2.2	Tekrar Üretilirlik.....	34
1.1.19.2.	Lineer Aralık Ve Ölçüm Aralığı.....	35
1.1.19.3.	Tespit Limiti ve Tayin Limiti.....	36
1.1.19.4.	Geri alma (Geri Kazanım).....	37
1.1.19.5.	Spesifiklik ve Seçicilik.....	37
1.1.19.6.	Sağlamlık(Robustness/Ruggedness).....	38
1.1.19.7.	Ölçüm Belirsizliği.....	38
1.1.20.	TGK 2016/4’ de Erüsik Asit Analiz Metodu Performans Kriterleri	39
1.1.21.	Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Tebliği Erüsik Asit.....	40
1.1.22.	Tüketime Hazır Bebek Formüllerinin Temel Bileşimi.....	41

1.2.	Önceki Çalışmalar.....	41
1.3.	Çalışmanın Amacı.....	45
1.4.	Çalışmanın Kapsamı.....	45
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	47
2.1.	Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	47
2.2.	Ürünlerin Hazırlanması.....	47
2.2.1.	Toplam Yağ Analizi.....	48
2.3.	Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Hazırlanması.....	48
2.4.	GC-MS/FID Cihazının Kromotografik Şartlar.....	48
2.5.	Hesaplama.....	49
2.6.	Sonucun Verilmesi.....	50
2.7.	Çalışmada Yapılan Validasyon Parametreleri.....	50
2.7.1.	Spesifiklik ve Seçicilik.....	51
2.7.2.	Tespit Limiti (LOD), Tayin Limiti (LOQ) ve Metot Tespit Limiti (MDL).....	51
2.7.3.	Geri Kazanım.....	52
2.7.4.	Kesinlik.....	53
2.7.4.1.	Tekrarlanabilirlik.....	53
2.7.4.2.	Tekrar Üretilirlik.....	53
2.7.5.	Ölçüm Belirsizliği.....	54
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55
3.1.	Analiz Sonuçları.....	55
3.1.1.	Tespit Limiti (LOD), Tayin Limiti (LOQ) ve Metot Dedeksiyon Limiti (MDL) Sonuçları.....	55
3.1.2.	Geri Alma (Gerçeklik) Analiz Sonuçları.....	57
3.1.3.	Tekrarlanabilirlik Çalışması Analiz Sonuçları.....	64
3.1.4.	Tekrarüretilirlik Çalışması Analiz Sonuçları.....	74
3.1.5.	Toplam Belirsizlik Analizi Sonuçları.....	81
3.1.6.	Erusik Asidin Doğrulanması.....	86
3.1.7.	Katı, Sıvı Yağlar, % 5.00' dan Fazla Yağ İçeren ve Diğer Gıda Maddelerine Ait Erusik Asit Analizi Sonuçları.....	88
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	90

5.	KAYNAKLAR.....	92
6.	EKLER.....	100
	ÖZGEÇMİŞ	



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1.1. Bir yağ asidinin genel formülü.....	2
Şekil 1.2. Bütirik Asit gösterimi.....	3
Şekil 1.3. Palmitik Asit gösterimi.....	3
Şekil 1.4. Laurik Asit gösterimi.....	4
Şekil 1.5. Behenik Asit gösterimi.....	4
Şekil 1.6. Lignoserik Asit gösterimi.....	4
Şekil 1.7. Araşidonik Asit gösterimi.....	6
Şekil 1.8. Erüsik Asit gösterimi.....	6
Şekil 1.9. Oleik Asit gösterimi.....	7
Şekil 1.10. Palmitoleik Asit gösterimi.....	7
Şekil 1.11. Linoleik Asit gösterimi.....	8
Şekil 1.12. Bir Gaz Kromatografisi Cihazının Şeması(Harvey,2000).....	25
Şekil 1.13. Bir GC Cihazı.....	26
Şekil 1.14. Taşıyıcı Gaz Tüpleri.....	27
Şekil 1.15. Kolon Fırını ve Kolon.....	28
Şekil 2.1. Kullanılan Yağ Asitleri Standartları.....	47
Şekil 2.2. Erüsik Asit Metil Esteri Kütle Spektrumu.....	51
Şekil 3.1. Erüsik asidin kütle spektrumu.....	87

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Tespit limiti (LOD), tayin limiti (LOQ) sonuçları ve metot dedeksiyon limiti (MDL) sonuçları.....	56
Tablo 3.2. Katı yağ ( Palm Yağı) Erüsik Asit % 5.00 geri alma.....	58
Tablo 3.3. Katı yağ ( Palm Yağı) Erüsik Asit % 10.00 geri alma.....	59
Tablo 3.4. Katı yağ ( Palm Yağı) Erüsik Asit % 15.00 geri alma.....	60
Tablo 3.5. Sıvı yağ ( Kolza Yağı) Erüsik Asit % 5.00 geri alma.....	61
Tablo 3.6. Sıvı yağ ( Kolza Yağı) Erüsik Asit % 10.00 geri alma.....	62
Tablo 3.7. Sıvı yağ ( Kolza Yağı) Erüsik Asit % 15.00 geri alma.....	63
Tablo 3.8. Katı yağ ( Palm Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarlanabilirlik çalışması....	65
Tablo 3.9. Katı yağ ( Palm Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrarlanabilirlik çalışması...	66
Tablo 3.10. Katı yağ ( Palm Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrarlanabilirlik çalışması....	67
Tablo 3.11. Sıvı yağ ( Kolza Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarlanabilirlik çalışması....	69
Tablo 3.12. Sıvı yağ ( Kolza Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrarlanabilirlik çalışması..	70
Tablo 3.13. Sıvı yağ ( Kolza Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrarlanabilirlik çalışması...	72
Tablo 3.14. Katı yağ ( Palm Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarüretilebilirlik çalışması.....	74
Tablo 3.15. Katı yağ ( Palm Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrarüretilebilirlik çalışması..	75
Tablo 3.16. Katı yağ ( Palm Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrarüretilebilirlik çalışması..	76
Tablo 3.17. Sıvı yağ ( Kolza Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarüretilebilirlik çalışması....	77
Tablo 3.18. Sıvı yağ ( Kolza Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrarüretilebilirlik çalışması..	78
Tablo 3.19. Sıvı yağ ( Kolza Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrarüretilebilirlik çalışması..	79
Tablo 3.20. Katı yağ- Erüsik Asit %5.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu.....	82

Tablo 3.21. Sıvı yağ- Erüsik Asit % 5.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu....	82
Tablo 3.22. Katı yağ- Erüsik Asit % 10.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu...	82
Tablo 3.23. Sıvı yağ- Erüsik Asit %10.00 konsantrasyon Toplam Belirsizlik Sonucu.....	83
Tablo 3. 24. Katı yağ- Erüsik Asit % 15.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu...	83
Tablo 3.25. Sıvı yağ- Erüsik Asit % 15.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu...	83
Tablo 3.26. Katı yağ- Erüsik Asit genişletilmiş toplam belirsizlik sonucu.....	84
Tablo 3.27. Sıvı yağ- Erüsik Asit genişletilmiş toplam belirsizlik sonucu.....	84
Tablo 3.28. Erüsik Asit Analiz Metodunun Genişletilmiş Toplam Belirsizlik Sonucu.	84
Tablo 3.29. Çeşitli Gıdalara Ait Erüsik Asit Analiz Sonuçları.....	88

## SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ml	:Mikrolitre
mg	:Mikrogram
°C	:Santigrad Derece
%	:Yüzde
nm	:Nanometre
mg/kg	:Milyonda Bir Kısım
cm <sup>3</sup>	:Santimetre küp
g	:Gram
L	:Litre
Mg	:Mikrogram
ml	:Mikrolitre
mg	:Miligram
mL	:Mililitre
mm	:Milimetre
mM	:Mili molar

## 1.GENEL BİLGİLER

### 1.1.Giriş

İnsanların yaşam süreklilikleriyle birlikte bir çok davranışları, yaşamsal faaliyetleri değiştiği gibi beslenme alışkanlıkları da değişmektedir. Beslenme; insanın büyümesi, yaşamsal faaliyetine devam edebilmesi ve gelişmesi için gerekli olan besinleri vücuda alınarak vücutta kullanılmasıdır. Bu besinler karbonhidrat, protein, yağ, mineral, vitamin içeriklidirler. Yapılan araştırmalar sonucu edinilen bulgular; beslenme alışkanlıklarının, ortaya çıkan hastalıklarla arasında bir bağ olduğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenden kaynaklı bir çok ülkede insanlar beslenme alışkanlıklarına (karbonhidrat, yağ ve protein alımı) özen göstererek, hayatını düzene koymaktadır.

İnsan beslenmesinin sağlıkla olan ilişkisi günümüze kadar araştırmalara konu olmuştur. Bazı hastalıkların nedenleri araştırılırken özellikle hastaların tükettiği gıdalarda bulunan yağlar dikkate alınır. Çünkü yağların orantısız tüketilmesi başta kilo olmak üzere vücuda zarar verir. Yağlar günlük hayatımızda birçok yerde karşımıza çıkmaktadır. Bunlar tükettiğimiz gıdalar başta olmak üzere, bitkiler, hayvanlar ve insan vücududur.

Karbonhidrat, protein ve yağlar organizmaların yaşamsal faaliyetlerine devam edebilmesi için önemli bir enerji kaynağıdır. Yağlar yüksek enerji kaynaklarıdır ve vücutta depolanması bakımından oldukça önemlidir. Vücutta depolanan yağlar, vücudun ihtiyacı olduğunda yakılır ve enerjiye dönüştürür. Bu durumda yağlar karbonhidratlardan sonra ikinci sırada enerji vericiler olarak yer alırlar. Vücudun yağ depolama kapasitesi sınırsız durumdadır. Yağlar aynı zamanda insan organizmasının yaşamını devam ettirmesi için etkili rol oynarlar. Vücuda alınan yağlar deri altında ve organların dışına sarılı bir şekilde saklanır ve bu sayede vücut ısısı düzenlenmiş, organlarımız gelecek olan zararlara karşı korunmuş olur. Yağlar kaba bir tabirle katı ve sıvı yağlar olarak ayrılabilir.

Yağların yapısında yağ Asitleri bulunmaktadır. Yağ Asitlerinin bazıları vücutta sentezlenmemektedir ve dışarıdan alınmalıdır. Böyle yağ Asitlerine elzem (esansiyel) yağ asidi adını verilir. Bu yağ Asitlerinin vücuda alınması açısından da yağlar büyük önem kazanır.Yağlar; suda çözünme göstermezler ancak eter ve benzen gibi çözücülerde çözünebilirler. Ayrıca suda çözünmeyen A, D, E ve K vitaminleri de yağlarda çözünür. Yağlar ayrıca; gıda, kozmetik ve endüstri alanlarında kullanılmaktadır.



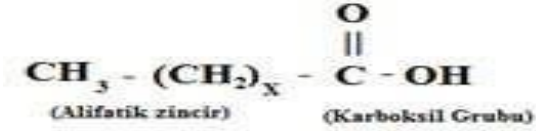
### 1.1.1.Yağ Asitleri

Yağ Asitlerinin hepsi farklı uzunluklarda düz zincirlerden meydana gelmiş mono bazik organik Asitlerdir. 4 ile 24 arası C (Karbon) taşırlar. Yağ Asitleri birleşerek yağları meydana getirirler.

Bitkisel kökenli yağlar; hangi bitkiden elde ediklerine, kaç karbonlu olduklarına, kaç zincirli olduklarına, tüketimde gıda için uygun olup olmadıklarına, zararlarına veya yararlarına, bozulma şekillerine bakılarak ve muhafaza koşulları belirlenerek tüketime sunulması gerekir. Şimdilik yapısı tanımlanmış yağ Asitlerinin 200' den fazla olduğu bilinmektedir.

Yağı oluşturan gliserol, yağın elde edildiği bütün bitkilerde aynıdır. Lakin yağı oluşturan yağ Asitleri ise her bitkide farklı şekilde bulunmaktadır. Ayrıca yağ Asitlerinin yapılarında bulunan düz zincirli karboksil grubu (-COOH) da yağın kullanım alanını belirler.

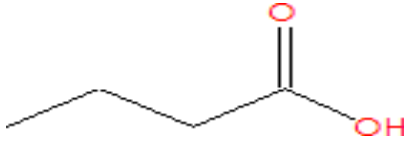
Bir yağ asidi molekülü bir alkil (R-) ve bir karboksil (-COOH) grubundan meydana gelir. Yağ Asitlerinin genel formülü;  $CH_3 - (CH_2)_n - COOH$  'dir. Bileşiğe asidik özellik kazandıran karboksil grubudur.



Şekil 1.1. Bir yağ asidinin genel formülü

Bir yağın karakteri (fiziksel, kimyasal ve fizyolojik yapısı) o yağın içinde bulunan yağ Asitlerine ve içinde bulunma oranlarıyla aynı doğrultudadır. Yağ Asitleri zincir uzunluğu, hidrokarbon zincirindeki karbon sayıları, bu karbon atomları arasında ki çift bağ olup olmaması eğer varsa çift bağların sayısı ve yeri bakımından incelenerek birbirlerinden ayrılırlar. Yağ Asitleri buldukları karbon sayılarına göre;

**Kısa Zincirli Yağ Asitleri:** 2-4 C atomlu (Birçok süt ürününde bulunur). Örnek olarak; Bütirik Asit (4:0) [ $C_4H_8O_2$ ], Laurik Asit (12:0) [ $C_{12}H_{24}O_2$ ], Hindistan Cevizi Yağı ve Tereyağı.



Şekil 1.2. Bütirik Asit gösterimi

**Orta Zincirli Yağ Asitleri:** 6 – 10 C atomlu Örnek olarak Kaprilik Asit (8:0) [ $C_8H_{16}O_2$ ]

**Uzun Zincirli Yağ Asitleri:** 12 – 28 C (Diyette yaygın olarak bulunur). Örnek olarak; Palmitik Asit (16:0) [ $CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$ ], Stearik Asit (18:0) [ $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ ], Oleik Asit (18:1) [ $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ ] ve Linoleik (18:2) [ $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ ]



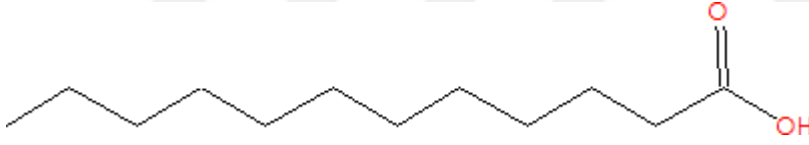
Şekil 1.3. Palmitik Asit gösterimi

### 1.1.2. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması

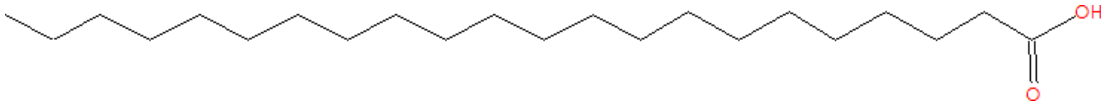
Zincir yapıları dikkate alındığında yağ Asitleri 4 grupta incelenir. Düz zincirli Yağ Asitleri, Sübstitüe olmuş Yağ Asitleri, Dallanmış Zincirli Yağ Asitleri, Halka içeren Yağ Asitleridir. Tek bir düzlem üzerine yerleşmiş yağ Asitlerine Düz Zincirli Yağ Asitleri denir ve 2 ye ayrılır bunlar doymuş ve doymamış yağ Asitleridir.

### 1.1.2.1. Doymuş Yağ Asitleri

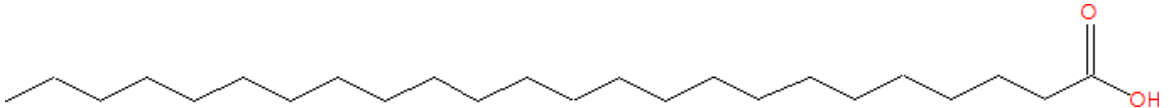
Doymuş yağ Asitlerinde çift bağlar ya da herhangi fonksiyonel gruplar bulunmaz. C atomları arasında tek bir kovalent bağdan oluşur (-C-C-). Bu yağlar genelde oda sıcaklığında katıdır. Doymuş terimi Hidrojenle ilişkili oluşundan meydana gelir. Doymuş yağ Asitlerinin sonuna *-anoik* eki getirilir. Bu gruptaki yağ Asitlerinin genel formülü:  $C_nH_{2n}O_2$  veya  $C_nH_{2n+1}COOH$  'dır. Bitkisel yağlarda bulunan en önemli yağ Asitleri; Bütirik Asit (C-4:0) [  $C_4H_8O_2$  ], Kaproik Asit (hekzanoik Asit) (C-6:0) [  $C_6H_{12}O_2$  ], Kaprilik Asit (C-8:0) [  $C_8H_{16}O_2$  ], Kaprik Asit (C-10:0) [  $C_{10}H_{20}O_2$  ], Stearik Asit (C18:0) [  $C_{18}H_{36}O_2$  ], Laurik Asit (C12:0) [  $C_{12}H_{24}O_2$  ], Arasidonik Asit (C20:0) [  $C_{20}H_{32}O_2$  ], Behenik Asit (C22:0) (  $C_{22}H_{44}O_2$  ), Lignoserik Asit (24:0) [  $C_{24}H_{48}O_2$  ]' tir. Hayvansal kaynaklı yağ Asitleri; Palmitik Asit (C16:0) [  $C_{16}H_{32}O_2$  ], Stearik Asit (C17:0) [  $C_{18}H_{36}O_2$  ]. Hem hayvansal hem bitkisel kaynaklarda bulunan yağ Asiti ise Miristik Asit (C14:0) [  $C_{14}H_{28}O_2$  ] 'tir.



Şekil 1.4. Laurik Asit gösterimi



Şekil 1.5. Behenik Asit gösterimi



Şekil 1.6. Lignoserik Asit gösterimi

Doymuş yağ Asitlerinde bulunan kalori, diğer yağ Asitlerinde bulunan kalori düzeyiyle eşdeğer olmasına rağmen; vücutta kilo alımı ve yağ birikimine neden olur (Altunkaynak ve Özbek, 2006). Kalp damar hastalıkları riski altında olan insanların doymuş yağ tüketimini azaltması ve alınan doymuş yağ miktarında ki toplam enerjinin % 7'sinden az olması gerektiği belirtilmektedir (Samur, 2006). Ayrıca; doymuş yağ Asitleri kanda oluşan düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL, kötü kolesterol) temizlenmesini engeller (Baysal, 2004). Doymuş yağ Asitleri, kandaki yağ oranını ve LDL kolesterol düzeyini yükselttiği bilinmekte, diyabete eğilimi de arttırdığı belirtilmektedir (Samur, 2006).

### 1.1.2.2. Doymamış Yağ Asitleri

Doymamış yağ Asitleri yapılarında çift zincir ve bazı fonksiyonel grupları barındırır. C atomları aralarında çeşitli sayıda ve konumda bir yada daha fazla çift bağ içerirler (C=C). Bu yağlar oda sıcaklığında sıvı halde bulunurlar. Bulundurdukları çift bağlar nedeniyle doymuş yağlara göre daha reaktif bir konumdadırlar.

Bu yağlara vücut tarafından gereksinim duyulmaktadır ve bundan dolayı zorunlu yağ Asitleridir. Çokludoymamış yağ Asitleri insan vücudunda sentezlenemezler bu nedenle dışarıdan alınmalıdırlar (Mol, 2008).

Büyük çoğunlukla bu Asitler bitkisel kaynaklıdır. Ayrıca doymamış yağ Asitleri oksijenli ortamda okside olurlar bu durum sonunda ise yağda acılaşıma meydana gelir. Doymamış yağ Asitlerinin sonuna *-enoik* eki getirilir.

Yaygın olarak gıdalarda bulunan tekli doymamış yağ Asiti Oleik Asittir. Buna karşın çoklu doymamış yağ Asiti ise Linoleik Asittir (Semma, 2002).

Doymamış yağ Asitleri; Zeytin Yağı, Fındık Yağı, Mısır Yağı, Soya Yağı, Kanola Ayçiçeği Yağı gibi bitkisel içerikli ürünlerdeki yağlarda ayrıca; Uskumru, Ton, Somon, Ringa gibi balıklarda fazla miktarda bulunmaktadır. (Şahingöz2007).

Bu yağ Asitleri;

KaprOleik Asit (10:1  $\Delta^9$ ) [ $C_{17}H_{33}-COOH$ ] Tereyağında,

LaurOleik Asit (12:1  $\Delta^9$ ) [ $C_{19}H_{37}-COOH$ ] Deniz hayvanlarının yağında,

Miristoleik Asit (14:1  $\Delta^9$ ) [ $C_{13}H_{27}-COOH$ ] Balık Yağında,  
Palmitoleik Asit (16:1  $\Delta^9$ ) [ $C_{15}H_{29}-COOH$ ] Balık yağı ve Tereyağı,  
Erüsik Asit (22:1  $\Delta^{13}$ ) [ $C_{21}H_{41}-COOH$ ] Kolza ve Hardal Yağı  
Linoleik Asit ( 18:2  $\Delta^{9,12}$  ) [ $C_{17}H_{31}-COOH$ ] Keten, Ceviz, Ay 5 içeği,

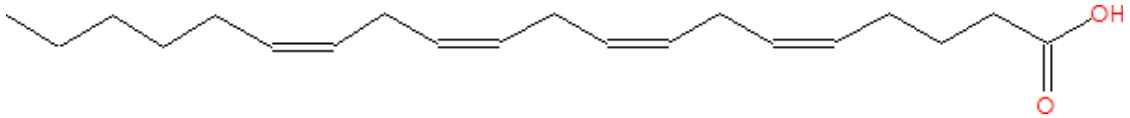
Fındık, Zeytinyağları,

$\alpha$ -Linolenik Asit (18:3  $\Delta^{9,12,15}$  ) [ $C_{17}H_{29}-COOH$ ] Keten Tohumu ve Yeşil yapraklı Sebzelerde,

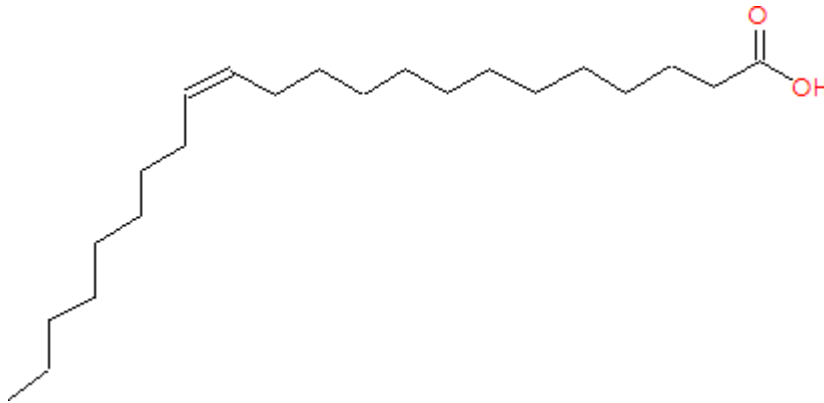
Oleik Asit (18:1  $\Delta^9$  ) [ $C_{17}H_{33}-COOH$ ] bir çok bitki ve hayvan yağında, en fazla Zeytinyağında,

Araşidonik Asit (20:4  $\Delta^{5,8,11,14}$  ) [ $C_{19}H_{31}-COOH$ ] Fıstık, Karaciğer, Beyin, Böbrek ve Yumurta, (Güler Çelik, 2017)

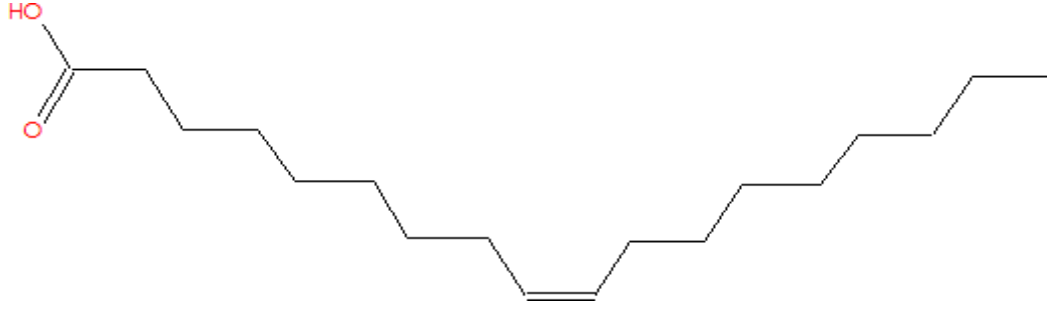
Elaidik Asit (18:1  $\Delta^9$ ), Vaksenik Asit (18:1  $\Delta^{11}$ ), Petroselinik Asit (18:1  $\Delta^6$ ), Gadoleik Asit (20:1  $\Delta^9$ ) 'dir.



Şekil 1.7. Araşidonik Asit gösterimi



Şekil 1.8. Erüsik Asit gösterimi



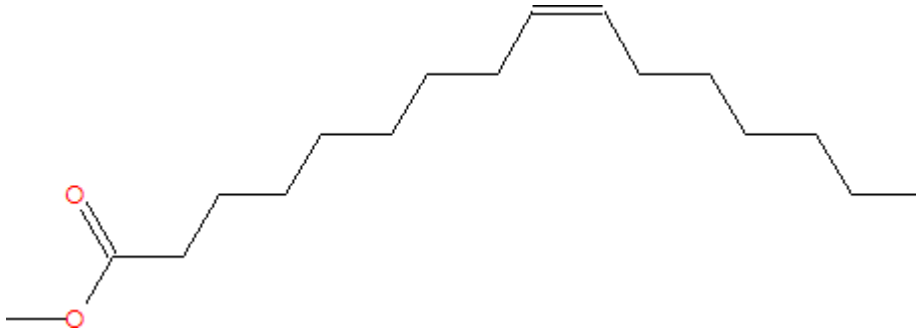
Şekil 1.9. Oleik Asit gösterimi

Doymamış yağ Asitleri iki grupta incelenmektedir.

### **Tekli Doymamış Yağ Asitleri (Mono Unsaturated Fatty Acid; MUFA)**

Yapılarında tek bir çift bağ içeren yağ Asitleri, tekli doymamış yağ Asitleri veya *monoenoik yağ Asitleri* olarak isimlendirilir.

Bu grubun en önemli iki üyesi, Palmitoleik Asit (16:1  $\Delta^9$ ) [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ] ile Oleik Asittir (18:1 $\Delta^9$ ) [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ].



Şekil 1.10. Palmitoleik Asit gösterimi

### **Çoklu Doymamış Yağ Asitleri (Poly Unsaturated Fatty Acid; PUFA)**

Yapılarında Birden fazla çift bağ içeriği mevcutsa böyle yağ Asitlerine çoklu doymamış yağ Asitleri veya *polyenoik yağ Asitleri* denir. Çoklu doymamış yağ Asitleri beslenmede önemli esansiyel yağ Asitleridir. Beslenme için en önemli

yağ Asitleri statüsünü alır.

Bu yağ Asitlerinin en önemlileri ( $C_{18}$ ,  $C_{20}$  ve  $C_{22}$ ) aşağıda sıralanmıştır;

Linoleik Asit (LA); [ $C_{18}:2$  (n-6 Omega)],

$\alpha$ -Linolenik Asit ( $\alpha$ -LN); [ $C_{18}:3$  (n-3 Omega)],

Araşidonik Asit (AA); [ $C_{20}:4$  (n-6 Omega)],

Eikosapentaenoik Asit (EPA); [ $C_{20}:5$  (n-3 Omega)],

Dokosahekzaenoik Asit (DHA); [ $C_{22}:6$  (n-3 Omega)].



Şekil 1.11 Linoleik Asit gösterimi

Çoklu doymamış yağ Asitleri; Karbonlarının metil grubuna bağlanma yerlerine göre sınıflandırılırlar; Bunlar Omega 3 ( $\omega$ -3/ n-3), Omega 6 ( $\omega$ -6/ n-6), ve Omega 9 ( $\omega$ -9/ n-9) dur.

### 1.1.2.3. Omega 3 ( $\omega$ -3/ n-3) ve Omega 6 ( $\omega$ – 6 / n-6)

Omega-3 yağ Asitleri 18-22 karbonlu uzun zincirli yağ Asitleridir. Adlarının Omega-3 olma nedeni; zincir yapısında ilk çift bağ 3. karbon atomundan sonra başladığı içindir. Zincirde Karbon atomlarının sayısı arttıkça doymamışlık derecesi de artar.

Omega-3 ve Omega-6 yağ Asitleri insan vücudunda sentezlenmezler bunun için dışarıdan alınmaları gerekir.  $\omega$ -3 yağ Asitleri insan vücuduna sağlıklı ve uzun bir ömür için gereklidir.

Omega 3 yağ Asitleri insanlarda kalp-damar hastalıkları ve kansere karşı koruyucu bir etkisi olduğu için bu yağ Asitleri insan hayatında önemli bir yere sahiptir (Bhaskar vd., 2006). Ayrıca; kalp krizine, depresyona, eklem romatizmalarına, migren türü baş ağrılarına, kalp ve damar hastalıklarına, şeker hastalığına, hiper kolesterol ve tansiyona, karşı birçok hastalıktan korunma etkisi olduğu bildirilmiştir (Kaya vd., 2004)

Omega-3; balık (Uskumru, ringa, tuna, somon, sardalya) midye, istiridye, karides ve soğuk su balıklarında ayrıca; fındık, ceviz, tohumlar ve susamda, keten tohumu ve soya fasulyesi, kanola ve zeytin gibi bitkisel yağlarda bulunur.

Başlıca Omega-3 yağ Asitleri ise alfa-Linolenik Asit, Eikosapentaenoik (EPA) ve Dokosaheksaenoik (DHA) Asittir.

$\alpha$  Linolenik Asit (ALA) (18:3); bu yağ Asiti 3 çift bağ içeren 18 C atomlu bir yapıya sahiptir. Açık formülü [(C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>) (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-COOH)] şeklindedir. ALA insanlarda sentezlenmez çünkü insanlar, desaturaz enziminden yoksundurlar ve bir tek bu enzim bitkilerde bulunur. (Boudrault vd., 2009) ALA' nın bulunduğu bitkiler; kanola, mısır, keten, ceviz, soya, fındık, badem ve kurufasülyedir.

Eicosapentaenoic Asit (EPA) (20:5); bu yağ Asiti 5 çift bağ içeren 20 C atomlu bir yapıya sahiptir. Açık Formülü [(C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>) (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CHCH<sub>2</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH)] şeklindedir. EPA diyetle alınabilmektedir. Ayrıca ALA' nın elongasyonu ve desatürasyonu ile de sentezlenebilir (Boudrault vd., 2009). Balık, deniz kabuklularında ve anne sütünde bol miktarda mevcuttur.

Docosahexaenonic Asit (DHA) (22:6); Bu yağ Asiti 6 çift bağ içeren 22 C atomlu bir yapıya sahiptir. Açık Formülü [(C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH) ] şeklindedir. DHA' da, EPA

gibi diyetle alınmakta veya ALA' nın elongasyonu ve desatürasyonu ile sentezlenmektedir. Ancak burada DHA'yı EPA'dan ayıran özellik ALA' nın %2 sinden daha azının DHA'ya dönüşmesidir (Boudrault vd., 2009).

#### 1.1.1.1. Omega 9 ( $\omega$ -9 / n-9)

Hayvansal ve bitkisel yağlarda en fazla bulunan yağ Asitidir. Omega 9 yağ Asitleri; Oleik Asit[18:1 (9)], Erüsik Asit [22:1 (13)] nervonik Asit [24:1 (15)] dir. n-9 kaynakları: zeytinyağı fındık yağı kanola yağı aspir yağı avokado, badem, yer fıstığı, susam yağı, pecan



findığı, antep fıstığı, mahun cevizidir. 9. Karbon atomundan sonra çift bağ içeren Linoleik,

Tablo 1.1. Yağ Asitlerinin başlıca kaynakları

Yağ Asidi	Başlıca Kaynakları
<b>n-3</b>	
$\alpha$ - Linolenik Asit (ALA)	Kolza, keten tohumu yağı, kanola yağı, kuş üzümü yağı, yeşil yapraklar
<b>n-6</b>	
EPA (Eicosapentenoik)	Su ürünleri
DHA (Docosahexaenoik)	Su ürünleri
Linoleik Asit	Bitkisel yağlar (mısır, yer fıstığı, pamuk, soya yağı) ve bitkiler
<b>n-9</b>	
Araşidonik Asit	Karaciğer, beyin, et, yer fıstığı yağı
Oleik Asit	Zeytinyağı, fındık yağı
Eicosatrienoik Asit	Hayvan ve bitki dokusunda çok az
Miristoleik Asit	Süt ve balıkta az miktarda
Palmitoleik Asit	Süt ve balıkta az miktarda

### 1.1.1.2. Doymamış Yağ Asitlerinin Cis ve Trans İzomeri Yağlar

Doymamış yağ Asitleri hidrojenasyon esnasında farklı formlara dönüşebilirler. Bu esnada yağ Asitleri doymamış yağ olarak kalsalar bile özellikleri doymuş yağ Asitlerine benzer. Bir tek bitkisel değil hayvansal yağlarda da trans yağ bulunur. Günümüzde trans yağlar çok tüketilir hale gelmiştir. Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından 1 Ocak 2006' dan itibaren trans yağ bulunan gıdalara etiket yapıştırılması gerektiğini yayınlamıştır. Doğal gıdalarda yağ Asiti şekli bakımından cis konumundadır.

Sadece Organik bileşiklerde bulunan izomeri, aynı kapalı formüle sahip bileşiklerin düzlemde veya üçlü boyutta farklı molekül yapılarına sahip olmasına denir. Doymamış yağ Asitlerinde bulunan önemli izomerler pozisyon ve geometrik olarak iki şekilde incelenir (Kayahan, 2002; Kayahan, 2003).

Geometrik izomeri çift bağların ucunda bulunan karbon atomlarına bağlı, hidrojen atomlarının konfigürasyonuna göre şekil alır. Bu durumda cis ve trans olarak iki izomer meydana gelir. Mevcut Hidrojen atomları karbon zincirinin aynı yönünde ise cis, farklı yönlerde ise trans adını alır. Molekül içinde çift bağların yer değiştirmesine ise pozisyon izomeri denir (Mensink ve Katan, 1990). Örnek verilecek olursa cis durumda olan Oleik Asit (9-cis-C18:1) trans pozisyona geçtiği zaman Elaidik Asit (9-trans-C18:1) konumuna geçer.

Trans konfigürasyonu 't' harfi ile gösterilirken cis 'c' harfi ile gösterilir. Ayrıca cis formu bükülmeye neden olurken, trans formu düz zincirle benzerlik gösterir. *Cis* formuna sahip yağ Asitlerinin erime noktaları düşüktür, *trans* yağ Asitlerinin ise oldukça yüksektir. (Sema, 2002).

Trans yağlar yalnızca geniş getiren hayvanların yağ Asitlerinde az miktarda bulunmaktadır (Smith vd., 1978).

### 1.1.3. Erüsik Asit

Erüsik Asitin kimyasal formülü  $CH_3 - (CH_2)_6 - HC=CH - (CH_2)_{11} - COOH$ 'tır. Erüsik Asit 22 karbonlu ve dallanmamış, Omega 9 pozisyonunda bir tane çift bağ içeren tek bağlı doymamış bir yağ asididir.

Erüsik Asit, Aspir Çiçeğinde %20-80, Kolza Tohumunda % 22-60 oranında, Şebboy Çiçeği içerisinde bulunan toplam yağ içeriğinin %30-60 oranlarında, Latin Çiçeği içerisinde ise toplam yağ asidi içeriğinin %80 oranlarında, bazı deniz hayvanlarında (Somon ve Ringa) bulunmaktadır. (Ersungur, 2008) (URL1).

Erüsik Asit; Hardal Yağı içerisinde %42, Kolza Tohumu içerisinde ise %54 oranında mevcut olduğu bilinmektedir. (Sahasrabudhe, 1977). Bu durum plastidlerde sentezlenen Oleik Asitin elongasyonu yoluyla sitozolde Erüsik Asite dönüşmesinin bir sonucudur.

Erüsik Asit, plastidlerde (bitki hücrelerinde ve alglerde bulunan temel görevi besin depolamak olan organeller.) sentezlenen Oleik Asitin endoplazmik retikulum içerisinde

oleil-koenzim A ve malonil-koenzim A yardımıyla elongasyonu (uzaması) sonucunda oluşur. Ispanak, brüksel lahanası ve brokoli benzeri birçok yeşil bitkide doğal yağ Asitleriyle birlikte oluşurlar.

Erüsik Asit biyosentezi ile ilgili olarak ortaya atılan ikinci hipoteze göre plastidlerde sentezlenmiş Oleik Asit (18:1) sitozole geçtikten sonra malonil koenzim A ile etkileşim halinde olan elongaz enzimleriyle 20 karbonlu ve daha uzun zincirli yağ Asitlerine dönüşür. Erüsik Asit Oleik Asite malonil koenzim A yapısından 2 karbonun eklenmesi sonucu oluşur. Yapılan farklı araştırmalarda ise Erüsik Asitin nova sentez yoluyla da oluştuğu ortaya koyulmuştur (Downey ve CRAIG,1964; Appleby vd., 1974; Ohlrogge vd., 1978 ve Pollard ve Stumpf, 1980).

Oleik Asit elongasyonunun plastidler dışındaki yağlar ve mikrozomal sistemlerle ilişkili olduğu birçok çalışmayla ortaya koyulmuştur (Von Wettstein-Knowles, 1993; İmai vd., 1995 ve Creach vd., 1993).

Doymuş yağlar vücuttaki serum kolesterol seviyesinin artmasına neden olduğundan dolayı, Günümüz diyetlerinde gıdalarda doymuş yağ Asiti oranlarını düşürmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Yüksek miktarda doymuş yağ asidi içeren gıdalar, koroner kalp hastalıkları riskini ortaya çıkardığı bilinmektedir.

1960'larda Erüsik Asitin vücut için zararlı olduğu anlaşılmış buna karşın Kanada' da Erüsik Asit miktarı eser miktarda olan rapeseed varyetelerinin üretimine başlanmıştır (Kanola Yağı). Ülkemizde de kolza yağı olarak bilinen bitkinin insan sağlığına zararlı olan Erüsik Asite sahip olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı Ülkemizde ekimi ve yemeklik yağ olarak kullanımı yasaklanmıştır. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından da, Erüsik Asit miktarı belli standartlara oturtulmuştur.

İnsanlarda ve farelerde Kolza Yağının sindirilebilirlik oranlarının değişkenlik gösterdiği farklı çalışmalarla ortaya koyulmuştur (Deuel vd., 1949; Vaisey vd., 1973). Bu oranlar insanlarda %99'a civarından iken farelerde yalnızca %77'dir. Farelerdekinin aksine Domuzlarda Kolza Yağının sindirilebilirlik oranının insanlardaki kadar yüksek olduğu belirlenmiştir (Sauer ve Kramer, 1938).

Fareler ve Tavşan gibi farklı hayvanlar üzerinde Erüsik asidin etkilerinin araştırıldığı çalışmaların birinde; Erüsik Asitin en fazla bu canlıların miyokardiyumunda biriktiği gözlenmiştir. Bu çalışmada Erüsik Asitin yoğun şekilde bulunduğu Kolza Yağı ile kendi kalorilerinin %30 ile beslenen farelerde ilk 7 gün içerisinde %34 oranında Erüsik Asit birikimi tespit edilmiş, sonraki 28 günde ise bu oranın %20'ye düştüğü gözlenmiştir.

Uzun süreli olarak kolza yağı ile beslenen farelerin miyokardiyal lipitlerinde biriken Erüsik Asitin yavaşça azaldığı görülmüştür. Yani Erüsik Asitin; kalplerinde, kaslarında ve bu hayvanların büyüme hızlarında istenmeyen bazı özellikleri gösterdiğine rastlanmıştır (Ziemiński vd., 1974).

Erüsik Asitçe (C22:1) zengin kolza yağı, memeli canlılarda *myokardial* lezyonlara neden verdiğinden dolayı alternatif bir yağ üretimine başvurulmuştur. Yarım tohum tekniği olarak bilinen yöntem; geri melezleme ıslahı ile Erüsik Asit miktarını düşüren genler Kolza bitkisine aktarılmıştır ve Oleik Asit içeriğince (C18:1) yüksek, Erüsik içeriğince (C22:1) düşük kanola yağı üretilmiştir. Ülkemizde ise Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı tarafından 2001 yılından sonra desteklenmeye başlanmış ve ekimine izin verilmiştir (Aybal, 2007).

Ayrıca; Crambe tohumlarının yağında bulunan yüksek miktardaki Erüsik Asit, bu tohumların insan sağlığını etkilemesinden dolayı endüstri sanayisinde kullanılmıştır. Bu tohumlarda %37 yağ seviyesi mevcuttur, bu değer %57 kadarı ise Erüsik Asittir (Parke ve Parke, 1999; West vd., 2002). Uzun zincir yapısına sahip Erüsik Asit (C 22:1) yüksek değeri olan bir endüstri ham maddesidir. Bu sebepten kaynaklı plastik yapımında ve makine yağlarının yapılmasında kullanılmaktadır (Leonard, 1992). Günümüzde de Crambe tohumunun yağları endüstri ham maddesi olarak kullanılmaktadır.

Genelde gıda ambalajlarında, plastik torba yapımında, poyolefin filmlerde yapıştırıcı özelliğe sahip olmayan bir madde olarak kullanılmaktadır (Carlson ve Van Dyne, 1992). Yüksek miktarda Erüsik Asit içeren yağlar sanayide ayrıca; kayganlaştırıcı, plastik ve köpük engelleyici üretiminde de yer alır (Princen, 1983).

Mevcut veriler ışığında Erüsik Asit ihtiva eden kolza yağı gibi ürünler gıda sektöründe kullanılmaları halinde içeriklerindeki Erüsik Asit miktarının tayini gıda güvenliği açısından oldukça büyük önem taşımaktadır.

#### **1.1.4. Ayçiçeği Yağı**

Compositae familyasına ait Ayçiçeği *Helianthus annuus* L. adına sahiptir. Ayçiçek yöresel adlarıyla çiğdem veya gündöndü olarak bilinir. Bu bitkinin çiçekli olmakla birlikte 67 farklı türü vardır, birçok bölgede tek mevsimlik yetiştirilmektedir.

Ayçiçek yağı ise, ayçiçek tohumlarından elde edilir. Elde edilmiş yöntemi presleme ve ekstraksiyondur. İşlem sırasında, yağla beraber, çiçeğin yaklaşık yarısı da ekstrakte edilir. İçerisinde bulundurduğu Yüksek iyot bu yağın “yarı kuruyan yağ” ismini kazandırır.

Yağ ilk elde edildiğinde (ham halde) rengi açık kehribardır. Rafinasyon işleminden sonra rengi açık sarıya dönmektedir. Ayçiçeği yağının içeriğinde fazla miktarda Linoleik Asit, az miktarda da Oleik Asit mevcuttur. Ayçiçeği yağının doymuş yağ Asiti içeriği %15'den azdır. Ayçiçeği yağının ham maddesi olan ay çiçeği tohumun genel bileşimi, yetiştirildiği bölge ve yağ asidi bileşimi ile farklılık gösterir.

Ham Ayçiçek yağı içinde; trigliseritleri, az miktarlarda fosfolipidi, tokoferolü, sterolu ve vaksı bulundurur. Ayçiçek yağındaki esas tokoferol  $\alpha$ - şeklidir. Bu da ayçiçek yağını yüksek sıcaklıklarda, daha az antioksidan aktivite göstermesine neden olur. Tokoferol miktarı her ayçiçeğinde farklılık göstermektedir. Bunun nedeni; tohumların olgunluk derecesi ve yetiştirme koşullarıdır. Öte yandan, Ayçiçek yağında yüksek miktarda E vitamini mevcuttur.

Rafinasyondan sonra yağ kendi özelliğini ancak 1 yıl süreyle korumaktadır. Bunun nedeni; yağın içinde Linoleik Asitin ve E vitaminin fazla olmasıdır. Buna ek yağ kendi içinde A, D ve K vitaminlerini de barındırır (Kurt, 1997).

### **1.1.5. Kanola Yağı**

Kanola, *Brassica* türlerinin genetik olarak modifiye edilmiş bir varyasyonu olan rapeseed adı çatısında toplanan ve Kanadalı üreticiler tarafından üretilmiş bir bitkidir. Her, rapeseed söylenildiğinde Kanola Yağının anlaşılması gerekir. Çünkü, "Kanola" terimi bir ticari addır. Canola (Canada, Oil Low Acid) kısaltmasıdır eğer bu yağ kullanılacaksa ürün paketinin üstünde çiçeklerin resmi kullanılması ve kanola standartlarına uyulması gerekmektedir (Vaaisey-Genser ve Ylimaki, 1989).

Bu bitki Özellikle Batı Kanada'da yetiştirilmekte olup tohumu yağlı bir bitkidir. Bu yağ kolza tohumunun ıslahıyla elde edilmektedir.

Islah için, Batı Kanada olmak üzere, Ontario ve Pasifik Okyanusunun Kuzeybatısı, Güneydoğu Amerika, Kuzey Avrupa, Avustralya ve Asya'da ve en çok Kuzey Yarıkürenin ılıman ve serin bölgelerinde yetişen bitkiler gereklidir. Bunlar, küçük çalı tipinde olan ve çoğu otsu Brassicaceae (Cruciferae) familyasının türleri olan *Brassica napus* (Argentine varyetesi, Rape, Swede, Kolza), *Brassica rapa* (Polish varyetesi, Turnip, Şalgam) kullanılmaktadır (Tosun ve Özkal, 2000).

Dünya'da en çok yetiştirildiği ve kullanıldığı ülke Kanada'dır. Kanada Kanola Yağını kalitesine göre ayırır. Düşük kalitelisi yakıt elde etmek için, yakıt fabrikalarına

gönderilir. Bu yağdan elde edilen yakıtın çevre kirliliğine neden olmadığı ve büyük bir ölçüde azalttığı bildirilmektedir. Yüksek kalitesi ise; yem fabrikalarına ya da rafinelere gönderilir. Rafine edilen ham Kanola Yağı; sıvı yemeklik yağ ve margarin üretilmek için kullanılır. Yağ elde edildikten sonra çıkan küspe ise yem fabrikalarında değerlendirilir.

Bitkisel yağlar arasında en az doymuş yağ Asitleri oranına sahip olan yağ Kanola yağıdır. Az oranda doymuş yağ Asiti ve fazla oranda tekli doymamış yağ Asiti (Oleik Asit) içeriğiyle, Zeytin Yağına benzediği bildirilmektedir (Stanton, 1993, Vaaisey-Genser ve Ylimaki, 1989.). Kanola Yağının; ıslah edilmiş formlarından ve genetiği değiştirilmiş şekliyle elde edilen yağın Ayçiçek ve Aspir Yağına benzediği de belirtilmiştir (Stanton, 1993).

Kanola yağının içeriğinde %21 oranında Linoleik Asit ve %11 oranında alfa-Linolenik Asit mevcuttur. Bu yağ Asitleri insan vücuduna zararlı etki vermemektedir (büyüme, görme, üreme, derinin hasar görmesi) ayrıca hücre büyümesinde ve kolesterolün metabolize olmasında etkilidir (URL2, URL3). Tüm bu durumlardan dolayı Kanola Yağı önem kazanmaktadır.

Yapılan bir çalışmada; Balık yemlerinde bulunan yağlar, balıklarda enerjiyi ve esansiyel yağ Asitlerinin oluşumunu sağladığı bildirilmiştir. Balıkların büyümeleri, üremeleri ve sağlıkları için çoklu doymamış yağ Asitlerine (PUFA) ihtiyaçları vardır. Balıklar, PUFA'yı sentezleyemezler ve bu yüzden dışarıdan almaları gerekir. Deniz suyunda yaşayıp henüz olgunlaşmamış, Atlantik somonların yemlerine Kanola Yağı ve saf menhaden yağı eklenmiştir. Yemin balıklar üzerinde tüm vücut kompozisyonları, et kaliteleri (kas ve lipid kompozisyonu) ve büyüme performansı incelenmiştir. Bu yemin etkisinin araştırıldığı çalışmada, balıkların performansı için gerekli yüksek enerjili büyütme yemlerinin içeriğinde Kanola Yağının, tek başına %47'lik bir kısmı oluşturabileceği bildirilmiştir (Dosañh vd., 1998).

#### **1.1.6. Kolza Yağı**

Ülkemizde Kolzanın üretimi çok az miktardadır. Türkiye bitkisel yağ ihtiyacının çoğunu ayçiçeği ve zeytinden karşılanmaktadır. Ancak bunlar yetersiz olmaktadır, bunun için alternatif olabilecek farklı yağ bitkilerine de ihtiyacımız vardır. Kolza Yağı olarak bilinen yağ bu bakımdan önemlidir. Ancak bu bitkinin bileşenlerinde bulunan Erüsik Asit, insan sağlığı için zararlı bir etkiye sahiptir. Bu nedenle bu yağın yemeklik yağ olarak

kullanımı yasaklanmıştır. Kullanımının kontrolü bakımından günlük çekilmemesi adına daha sonra bu bitkinin Ülkemizde ekimi de yasaklanmıştır. Aynı zamanda Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından da Erüsik Asit miktarına belli standartlar konulmuştur.

Türk Standartları Enstitüsünce, yemeklik Rapiska Yağı ile ilgili tanımlamalar mevcuttur. Standartta bu yağ; *Brassica campestris* L., *B. napus* L., *B. tournefortii* Gouan. Bitkilerinin tohumlarından elde edilen; (Kolza Yağı, Rapistra Yağı) rafine edilmiş kendisine has renk, tad ve kokuda, oda sıcaklığında (25°C 'de) sıvı olan ve besin olarak kullanılan yağdır (TSE, 1970).

### 1.1.7. Fındık Yağı

Fındık bitkisi kış aylarında çiçeklenmesi ve döllenişmesiyle göze çarpan tek bitkidir, bu bitkinin olgunlaşması ise Ağustos Ayında gerçekleşir. Yetiştiriciliği Dünya'da ve en çok Türkiyede (fazlaca Ordu, Trabzon, Giresun, Rize) yapılmaktadır. Fındık kabuk ve yenilebilen kısım olarak ayrılmaktadır ve %50 si yenilebilen iç kısmıdır. Fındığın tadı, bileşimi ve kalitesi yetiştiği bölgeye, o bölgedeki iklim koşullarına, toprak türüne bağlı olarak farklılık gösterir. Vücutta sentezlenmeyen esasnsiyel yağ Asitlerinin fındıkta fazla bulunması bu yağı önemli bir konuma taşımaktadır.

Ayrıca, tokoferol ve sterol bileşiklerinin varlığı da fındığın sağlık açısından faydalı bir ürün haline getirmektedir. Fındık, fitosteroller (özellikle  $\beta$ -sitosterol) ve antioksidan fenolik bileşikler açısından oldukça zengindir. Fenolik bileşiklerin vücuttaki serbest radikalleri yakalama özellikleri olmasından kaynaklı bir çok hastalıktan (kanser, damar sertliği ve diyabetten) koruma özellikleri olduğu bildirilmiştir (Alaşalvar vd., 2003)

Fındık Yağı, Fındık meyvesinin belli fiziksel veya ekstraksiyonlarıyla elde edilmektedir. Fındık Yağı analiz sonuçları bize %71 – 85 oranında Oleik Asit ve %7– 22 Linoleik Asit içerdiğini bildirmiştir. Ayrıca vitamince (özellikle E vitamini) ve mineralce zengin olduğu da bilinmektedir. Eser miktarda Bütirik Asit, Galaktronik, Sitrik, Asetik, Süksinik ve Levulinik Asit bulunduran yağ, %1-3 oranında selülozik bileşikler ve pektin (diyet lifleri) içerir. İçinde en fazla yer alan aminoAsitler; Glutamik Asit ve 5 Arginin, en az yer alanda Lisindir (Şimşek ve Aslantaş, 1999). Bu yağın vücutta parçalanması ve sindirimi rahattır. Erime noktası düşük olduğundan dolayı ise oksitlenme ve acılaşıma süreleri diğer yağlara göre daha uzundur.

Fındık Yağı içerisinde düşük (%10) düzeyde doymuş yağ asidi ve fazla miktarda

tekli doymamış yağ asidi barındırır. Bu yağ asidi içeriginden dolayı da önemli bir gıda maddesi olarak kabul edilir. Kolesterol seviyesini düşürücü etkiye sahip olan Oleik Asitte yüksek miktarda fındıkta yer almaktadır. Yine damar içi daralmalarını engelleyen Linoleik Asit yer alır. Kandaki lipid seviyelerini kontrol eden bir çok çalışmada doymuş yağ asidi düşük ve çoklu doymamış yağ Asitleri yüksek diyetlerin sonucunda kalp hastalıklarına neden olan risklerin azalttığı gösterilmiştir (Alaşalvar vd., 2003; Özdemir, 1997; Parcerisa vd., 1998; Şimşek ve Aslantaş, 1999).

### **1.1.8. Mısır Özü Yağı**

Mısırözü yağı yaklaşık %60 oranında çoklu doymamış %30-35 civarında tekli doymamış ve % 10 -15 civarında doymuş yağları içerir. Yani yüksek miktarda çoklu doymamış, az miktarda doymuş yağ asidi barındırır. Ayrıca Linoleik Asit bakımından ve E vitamini açısından zengin bir kaynak olup yanında A, B ve K vitaminleri ile Kalsiyum, Potasyum, Magnezyum, Fosfor, Çinko, Demir ve Bakır Mineralleri açısından da zengin bir besindir.

Mısır Yağı, tokoferoller içerdiğinden önemlidir. Mısır yağında bulunan tokoferoller; alfa-tokoferol, beta-tokoferol, beta- tokoferol, gama-tokoferol ve delta tokoferoldür. Sindirim sisteminin çalışmasında çok önemli bir yol izler ve kabızlığı önler. Bağırsakları yumuşatır ve mide şikayetlerini azaltır

### **1.1.9. Zeytin Yağı**

Zeytin Yağı (*olivae oleum*); Zeytin Ağacının meyvesidir ve bu meyve doğrudan sıkılma işlemine tabi tutularak içine herhangi bir katkı maddesi ilave edilmeden, kimyasal işlem görmeden elde edilir. Oda sıcaklığında sıvıdır. Ayrıca; yeşilimsi, sarımtırak renkte, sıvı bir yağdır. Diğer bitkisel kaynaklı yağlardan farkı, doğal yollardan üretilmesidir. Zeytin Yağının eldesi, Zeytin Ağacının meyvesinin çekirdeğiyle birlikte sıkılmasıyla elde edilir. Bu süreçte çekirdeğinde ki yağlar patlar ve suyunu dışarıya verir. Zeytin Yağı duyasal ve kimyasal etkilerinden dolayı en çok tercih edilen yağdır. Zeytin Yağının elde edildiği ağaçlar narindir. Çok zahmetli büyümektedirler lakin çok uzun ömürlüdürler. Yaklaşık ömrü 300-400 yıl olduğu bilinmekle birlikte bin yaşında zeytin ağaçları olduğuna da rastlanmıştır. Zeytinin içerisinde, antioksidan olan Oleuropein, Hidroksitirozolün fazla



miktarda yer almaktadır.

Zeytin Yağına, aroma tadını veren ve acılaşmayı önleyen Hidroksitirosol ayrıca en güçlü serbest radikalleri bağlar. Zeytin Yağı üretimi yapılırken işlemenin son sırasında zamanla oleuropein miktarı azalır, hidroksitirosol miktarı artar. Üretimi yönünden zeytin yağının fazla elde edilmesi Zeytin Yağını kullanma imkanımızı arttırmaktadır.

Zeytin Yağının bileşimi; elde edildiği zeytinin çeşidi, yetiştirildiği iklim koşulları, zeytinin olgunlaşma derecesi gibi birçok etkene bağlı olarak değişiklik gösterir (Gümüskesen vd., 2003). Zeytin Yağı; sindirimi rahat, iştah açıcı bir yağdır. Yanma derecesinin yüksek oluşuda, kızartmaya uygun en önemli yağ olduğunu göstermektedir. Ayrıca A, D, E ve K vitaminlerinin deposu olarakta bilinmektedir.

#### **1.1.10. Katı Yağ (Margarin)**

Margarin, sertleştirilmiş yağ, su, süt fazı ve katkı maddelerinden oluşan emülsiyondur. Margarin içerisinde su fazı yağ fazı içerisinde dağıtılmış halde bulunur. Türk Gıda Kodeksi tanımlamasına göre ise sürülebilir yağlar ve margarin: İnsan tüketimine uygun bitkisel veya hayvansal yağlar ve süt yağından elde edilen temelde yağ içinde su emülsiyonu tipinde, süt veya süt ürünleri içerebilen şekillendirilebilir ürün grubu olarak tarif edilir. Margarin içerisinde en az %80, en fazla %90 oranında yağ bulunmalıdır.

Margarinler bitkisel yağ kökenli (Bitkisel margarin) ve hayvansal yağ kökenli olmak üzere ikiye ayrılır.

Bitkisel margarin, çeşitli bitkisel yağların kısmi hidrojenasyonu sonucu elde edilen sertleştirilmiş rafine yağlardan veya bu yağlara çeşitli bitkisel rafine yağların karıştırılmasıyla elde edilen ve içerisinde emülsiyon halinde su, süt veya sıvı süt ürünleri bulunabilen yağlardır.

Margarinin kompozisyonu genellikle ulusal standartlara ve margarin çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Codex Alimentarius Committee and World Health Organisation (WHO) tarafından belirlenen limitlere göre Margarinin yağ oranı en az %80, su içeriğinin ise en fazla %16 olması gerektiği bildirilmektedir. Su fazının bir kısmını ise süt veya peynir altı suyu oluşturmaktadır. Yağ içeriği %39-41, su içeriği ise en az %50 olan, sürülebilirlik özelliği gösteren su/yağ emülsiyonu şeklindeki margarinler ise düşük kalorili margarin ya da minarin olarak adlandırılmaktadır.

Margarin kullanım yerlerine göre, kahvaltılık margarin, mutfak margarini ve gıda

sanayi margarini olmak üzere 3'e ayrılır.

Margarinlere renk verici maddeler, vitamin, koruyucu maddeler, antioksidan maddeler, sinerjist maddeler ve emülsiyonlaştırıcı maddeler katılabilir. Renk verici madde olarak Beta Karoten sınırsız miktarda kullanılabilir, vitamin olarak kahvaltılık margarinin her gramında en az 1 uluslararası ünite D vitamini ve 20 Uluslararası ünite A vitamini katılmalıdır. Koruyucu madde olarak, Sorbik Asit ve Sorbik Asitin Na, K veya Ca tuzu herbiri veya karışım halinde toplam olarak 1kg margarinde en çok 1 mg bulunabilir. Antioksidan madde olarak doğal ve sentetik tokoferollersınırsız miktarlarda kullanılabilir. Sinerjist madde olarak, Sitrik Asit, Laktik Asit ve bunların K ve Na tuzları sınırsız miktarda kullanılabilir. Emülsiyonlaştırıcı madde olarak ise yağ Asitlerinin mono, digliseritleri ve lesitin bileşikleri sınırsız miktarlarda kullanılabilir.

#### **1.1.11. Tahin Helvası**

100 gr Tehin helvası içerisinde % 2,5-3 su, % 11-12 protein, % 32-35 yağ, % 40-45 şeker bulunmaktadır ve kalori değeri 520-530 dur. Kavru lan susamın öğütülmesi, içme suyuna beyaz şeker katılıp içine Sitrik Asit, Tartarik Asit ve gerekli görüldüğünde yenilebilir Glikoz Şurubu eklenmesi sonra pişirme işlemine tabi tutulmasıyla renk beyaza, şekli ağdaya döndükten sonra yine ihtiya halinde katkı maddelerini ekleyip, çeşnilerin ilavesi ile son bulan bir gıdadır. Lifli bir görünüme sahiptir. Tahin helvası sadece Türkiye de değil Balkan Ülkelerinde (İsrail), Orta Doğu Ülkelerinde (Rusya, Polonya), Doğu Avrupa Ülkelerinde (İngiltere, Amerika) tüketilmektedir.

#### **1.1.12. Bebek Mamaları**

Bebek mamaları içlerinde; Linoleik Asit, Linoleik Asit, Çoklu Doymamış Yağ Asitleri, orta zincirli yağ Asitleri bulundurmalarıdır, burada önemli olan anne sütüyle aynı pozisyonda bulunmalarıdır. Anne sütü Palmitik Asit içermektedir. Bebek mamalarında ise daha çok bitkisel kaynaklı yağ Asitleri bulunmaktadır.

Anne sütünün yağ Asitlerine benzer yağ Asiti dizilimini yakalamak ancak; Palmitik Asitten elde edilen Tripalmitin ile bitkisel yağlardan elde edilen Oleik Asitin spesifik lipaz enzimi varlığında transesterifikasyonu ile gerçekleştirilebilmektedir. Ancak bu durumda ideal bir bebek mamasına ulaşılmaktadır (Wills vd., 1998).

### 1.1.13. Hardal Yağı

Türkiye’ de Hardal Yağının gıda alanında kullanımı mevcut değildir. Damak tadımıza yabancı olan bu yağ aynı zamanda Erüsik Asit içeriğine sahiptir. Bu sebeplerden kaynaklı Hardal Bitkisi nadir olarak yetiştirilmektedir.

Hardal Bitkisi bakımı düzgün şekilde yapılmayan tarlalarda ve çoğunlukla çemen yetiştirilen yerlerde kendiliginden yetişir. Bundan kaynaklı Hardal Bitkisi tohumlarına çemen tohumları karışır, ayrıştırma eleme yöntemi ile yapılır. Hardal Bitkisinin en çok bilinen iki çeşidi vardır bunlar; Ak Hardal ve Kara Hardaldır. Bunun yanı sıra kırmızı ve sarı gibi çeşitleri de mevcuttur. Hardal Yağı birçok sanayide kullanılmaktadır (baharat, kozmetik, biyodizel). Ak Hardal tohumunun yağ oranı %27.8, Kara Hardal tohumunun ise %32.8 dir (Altuntaş, 2006)

Hardal bitkisi 30-120 cm kadar uzanabilir. 40-50 cm boyunda kökleri mevcuttur. Yetiştirmesi için fazla sıcak olmamalıdır. Serin iklim kuşaklarında yetişebilir ama kuraklığa dayanıklılığı mevcuttur. Asid oranı yüksek topraklarda yetişmez, bunun dışında her tür toprakta yetişebilir. Nisan Ayının ortalarında ekimi gerçekleştirilir. Çabuk büyüyen bu bitki 3-4 ay sürede olgunluğa ulaşır ( Altuntaş, 2006).

### 1.1.14. Aspir Tohumu

Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Dünya’da 30-150 cm boyuna, Türkiye’de ise daha çok 50- 100 cm boya sahip olan bir bitkidir. Yüksek dal uzunluğuna, dikenli veya dikensiz geniş yapraklara mevcut olan papatyagiller familyasına ait bir bitkidir. Sarı, turuncu, krem, kırmızı renkte çiçeklere sahip olan Aspir kuraklığa bir hayli dayanıklı olup tek yıllık yetişen bir bitkidir. Tohumları ise % 30-50 oranında yağ içerir (Geçioğlu, 2016).

Aspir; eski çağlardan günümüze bir çok alanda kullanılan ve tıp alanında da kabul görmüş çok yönlü bir bitkidir. Dünyada çok yaygın kullanım alanı vardır. Aspirin en fazla mevcut olduğu yer Arabistan Yarımadasıdır.

Aspirin Amerika’ya yayılışı; Hindistan, İran, Pakistan gibi ülkelerden Akdeniz Ülkeleri aracılığıyla gerçekleşmiştir (Weiss, 1971).

Aspir yağı, Dünya çapında yağlı tohum üretiminin % 0,5’ini oluşturmaktadır. %25-47 civarında içinde yağ barındırması ve yağ içeriğinin yaklaşık %90’ının Oleik ve Linoleik Asit gibi (doymamış yağ) yağlar olması Aspir Yağını önemli bir yere getirmiştir.

Aspir Bitkisi üretimi kolay bir bitkidir. Yemelik yağlarda kullanımı açısından değerlendirilecek olursa, yağ içeriğinin zeytin yağına benzediği ileri sürülmektedir. Bu özelliği göz önüne alınacak olursa Aspir Yağı üretimi sonucunda dış ülkelere yağ bakımından bağımlılığımızın azalacağı ileri sürülmektedir. Diğer yemelik yağlara alternatif olarak kullanılacağı ileri sürülen Aspir Yağı, ekimi Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından teşvik edilmektedir.

Bu durumda Erüsik Asit içeriğine sahip Aspir Yağının gıda sektöründe yaygın olarak kullanılacağı göz önünde tutulursa, içeriğinde yüksek Oleik ve Linoleik Asitin dışında Erüsik Asit olduğu unutulmadan toksik açıdan değerlendirilmesi ve öyle tüketime sunulması gerektiği unutulmamalıdır.

#### **1.1.15. Latin Çiçeği Tohumu**

Latin çiçeği; Tropaeolaceae Familyasına ait, *Tropaeolum L.* Cinsinde ve *Tropaeolum majus L.* tür ismi ile bilinmektedir.

Latin çiçeği, Ülkemizde tüketimi bilinmeyen egzotik bir bitkidir. Ülkemizde bu bitki sadece bahçe süslenmesinde kullanılmaktadır, Lakin bu bitkinin yapraklarının ve çiçeklerinin tüketildiği bilinmektedir ayrıca Türkiye’ de pek çok bölgede yetişir. Ülkemizde de bu bitkiyle ilgili yapılan bir çok araştırma mevcuttur (Boylu vd., 2012).

Bu bitkinin morfolojik yapısını incelediğimiz zaman; kazık bir köke sahip ve bu kökün kırmızımsı renge sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca kökün ucunda zayıf saçak kökleri de mevcuttur. Bitkinin gövde yapısı , 0,5-2 m’ye kadar uzayabilen, sürünücü ve yayılıcı özellik gösteren bir yapıya sahiptir. Yapraklarının ebatı 3-10 cm çapındadır ve kalkan şeklinde yaprak formuna sahiptir. Yaprak rengi farklılık gösterebilir (parlak-yeşil veya alacalı sarı-yeşil) (Eryılmaz ve Açıkgöz, 2018).

Latin çiçeği içeriğinde yüksek oranda antioksidan aktiviteye sahiptir. Kırmızı renge sahip olan Latin çiçeği sarı ve turuncu renge sahip olan Latin çiçeğine göre daha fazla antioksidan aktivitesine sahiptir (Friedman vd., 2007).

#### **1.1.16. Pul Biber ve İsoot**

İsoot; Kırmızı acı yada tatlı biberin temizlenip kurutulmasıyla elde edilen üründür. İsoot; kırmızı biberler alınıp temizlendikten sonra, naylon poşetlere sarılarak güneşli hava altında terletilerek kendine has rengi olan koyu mor rengini almak üzere

bekletilir. 1 defalık tuzlanan bu biberler 7 ile 10 gün arasında bekletilir. Bekletilip, rengini alan biberler toz haline gelmesi için öğütülür ve sıvı yağla yağlanarak kullanıma hazır hale getirilir. Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yoğunlukta yapılır.

Pul biber ise Kırmızı Biberlerin fabrika ortamında fırınlanarak kurutulmuş ve öğütülmüş halidir. Güneşte beklememesinden kaynaklı açık renkli oluşu göze batmaktadır. İnsanların damak zevkine göre acı yada tatlı biberden elde edilir.

### **1.1.17. Somon Balığı**

Su ürünleri yetiştiriciliği; Dünyada artmaktadır ve buna eşdeğer olarak Türkiye’de tarımsal faaliyetlere ek su ürünleri yetiştiriciliğinde önemi bir yer tutmaktadır. Dünya’da birçok su ürünleri farklı ülkelerin pazarlarına girmektedir ama tür bazında incelendiğinde

Bunlar %39 düzeyini Sazan Balıkları, Kabuklu Deniz Ürünleri, Eklem Bacaklılar ve Somon Balıkları oluşturmaktadır (FAO, 2008).

Yapılan bir araştırmada birçok balık türleri geliştirilerek, genetiği değiştirilmiş halde pazara gireceği belirtilmiştir ve bu balık türlerinin başında Somon Balığı yer almaktadır (Le Curieux-Belfond vd., 2009).

Somon balığı içerisinde; çoklu doymamış yağ Asitleri, Omega 3 yağ Asitleri DHA/EPA bulundurulur. Bu da Koroner kalp hastalık riskini azaltır, ayrıca zihnin gelişmesini durdurmaya ve görme yeteneğinin kaybolmamasına etki eder (Açıkgöz ve Önenç, 2006).

DHA ve EPA özellikle soğuk su balıklarında bulunur. Somon Balığı da bu balıklardan biridir. DHA ve EPA da soğuk su balıklarında fazla bulunan Omega-3 yağ Asitleridir. (Covington, 2004).

### **1.1.18. Kromatografi**

Farklı bileşenlere sahip karışımların, birbirlerinden etkilenmeden tayin edilmesi oldukça zor bir durumdur. Spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemler uygulanırken de bu zorluklarla karşılaşmaktadır. Her bir karışım içinde bulunan bileşenlerin özel olarak ayrı ayrı reaktiflerinin bulunması, karışım içindeki bileşenlerin tek tek saflaştırılmasını zorlaştırır. Bundan dolayı Buharlaştırma, Adsorpsiyon, Kristallendirme, Fraksiyonlu Destilasyon gibi bazı fiziksel yöntemler kullanılır. Lakin kromatografi ayırma gücü

yüksekliğine sahiptir, ayrıca kromatografide kantitatif ve kalitatif analizlerin yapılması da bu yöneme önem kazandırır (Özçimder vd., 2012).

Kromatografi; Hareketli ve sabit faza dayandırılarak bir karışım içindeki maddelerin birbirlerine karışmadan, iki fazlı bir yapıda ayrılması, tanınması ve saflaştırılmasıdır. Burada sabit faz daima katı veya bir katı destek üzerine emdirilmiş bir sıvı tabakasıdır. Hareketli faz ise daima bir sıvı veya gazdan oluşur.

### **Kromatografi' nin Sınıflandırılması**

Kolon kromatografisi 3 e ayrılmaktadır. Bunlar;

#### 1-Uygulama Biçimine Göre

##### a- Düzlemsel kromatografi

- Kağıt kromatografisi
- İnce tabaka kromatografisi (TLC)

##### b- Kolon kromatografisi

- Gaz kromatografisi (GC)
- Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)
- Süperkritik akışkan kromatografisi

#### 2-Ayrılma Mekanizmalarına Göre

##### a-Adsorpsiyon kromatografisi

##### b -Dağılma kromatografisi

##### c-İyon değiştirme kromatografisi

##### d- Jel filtrasyon (Moleküler eleme) kromatografisi

##### e- İyon çifti kromatografisi

##### f-Afinite kromatografisi

#### 3-Faz Tiplerine Göre

##### a-Sıvı kromatografisi

- Sıvı-Katı kromatografisi
- Sıvı-Sıvı kromatografisi

##### b-Gaz kromatografisi

- Gaz-Katı kromatografisi
- Gaz-Sıvı kromatografisi

Kolon kromatografisinde durgun faz bir kolon içine hapis edilmiş durumdadır ve

hareketli faz yüksek basınç altında bu kolondan geçirilir. Hareketli faz Sıvı ise, Sıvı Kromatografisi; gaz ise Gaz Kromatografisi; süper kritik akışkan ise Süperkritik Akışkan kromatografisi ismini alır.

#### **1.1.18.1.Kromotogram**

Kolon çıkışına, çözünen maddeyi algılamaya uygun bir dedektör yerleştirilmiştir. Bu dedektör sinyali elde eder ve bu sinyalin geliş zamanına göre pik verir. Oluşan pikli grafiğe kromotogram adı verilmektedir. Bir madde içinde birden fazla ürüne ait pik bulunabilir. Bunun önüne geçebilmek için cihazın verdiği pik zamanlarından, hangisinin aradığımız madde olduğunun bilinmesi gerekir. Bu aradığımız maddenin geliş zamanını bilmemizle alakalı bir durumdur. Ayrıca cihazın verdiği pikin alanı da o bileşenin miktarını bize söylemektedir.

#### **1.1.18.2. Gaz Kromatografisi -Kütle Spektroskopisi (GC-MS)**

Bu cihaz; iki güçlü analitik cihazın bileşimidir. GC-MS; karışım içindeki maddelerin, bileşenlerini gaz fazından ayırımını gerçekleştirerek hem bu bileşenlerin kimliklerini doğrulayıp hemde mevcut olan diğer bileşenlerin kimliklerini tespit etmek için kullanılır (Özkan, 2017).

GC-MS de yüksek basınç altında analitin iyonizasyonu, kütle analizi ve iyon belirleme gerçekleşir. Küçük olan turbo moleküller pompa yardımı ile boşaltılır ve mekanik yangın pompası tarafından da desteklenir. İyon ile molekül arasında oluşabilecek tepkimeleri, iyonların olası bir şekilde dağılmasını ve nötralizasyonunu en aza indirir. Kütle Spektrometrelerinin en yüksek verimde çalışması için  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  Pa basınç uygulanmaktadır. Burada pompalamanın yapıldığı iki farklı vakum kısmı vardır; bu kısımlar iyon kaynağı ve analizör olarak ayrılır (Özkan, 2017).

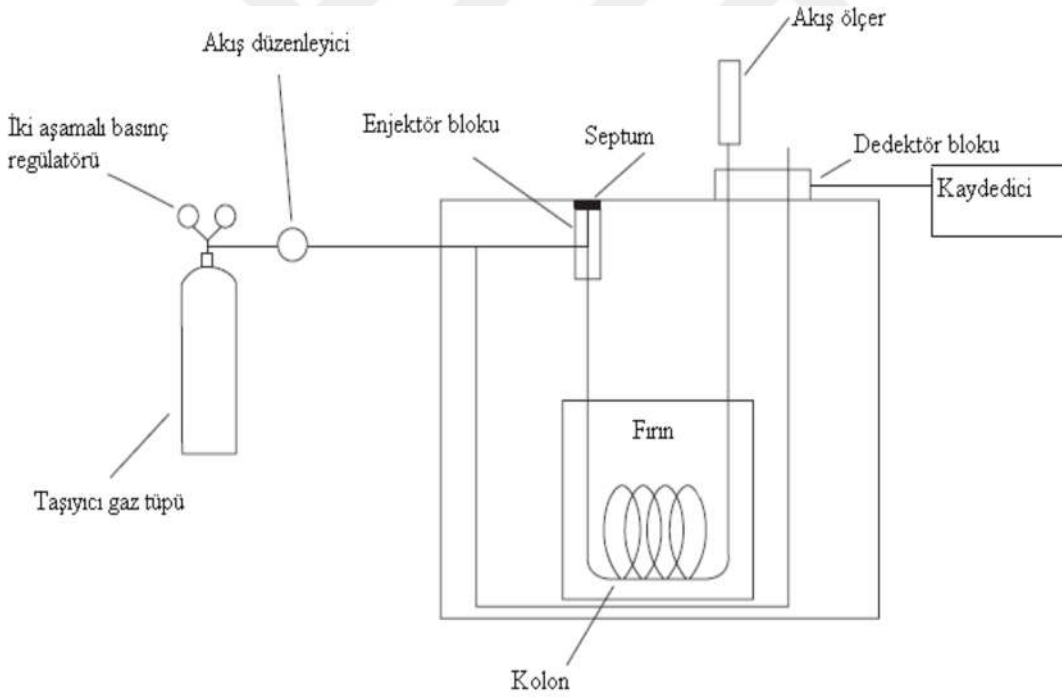
GC-MS düzeneginde analize başlanmadan önce kütle analizörü ve dedektör kısımlarının kalibrasyonunun yapılması gerekmektedir. Bu kalibrasyon sonucu analiz esnasında çıkabilecek sorunlar yok edilmiş olur. Ayrıca kalibre yapıldığında cihazda herhangi bir kaçak olup olmadığı ortaya çıkmaktadır. Bunu cihaz kalibre yaparken kendiliğinden sunmaktadır.

### 1.1.18.3. Gaz Kromatografisi (GC) ve Kısımları

GC, karışıma sahip bileşenlerin bir hareketli fazın bir sabit faz üzerinden geçişiyle elde edilen fiziksel olarak seçici bir ayırma sistemidir.

Burada numune buharlaştırılır, kromatografi kolonuna enjekte edilir. Numune hareketli gaz fazı ile kolondan geçer. Diğer kromatografik yöntemlerin aksine taşıyıcı gaz faz ile analit molekülleri etkileşim göstermez. Burada gazın tek amacı, hareketli gaz fazını kolon boyunca taşımaktır.

Genel olarak bir gaz kromatografi cihazının oluştuğu kısımlar; taşıyıcı gaz, sağlayıcı ve kontrol kısmı, kromatografik kolon ve fırın, örnek enjeksiyonunun yapıldığı enjektör bloku, sinyal işleyici, dedektör, bilgisayar ve sağlayıcıdan oluşur (Akdoğan, 2011).



Şekil 1.12. Bir Gaz Kromatografisi Cihazının Şeması (Harvey, 2000).





Şekil 1.13. Bir GC Cihazı

#### 1.1.18.3.1. Taşıyıcı Gaz

Bu ünitesi, akış hızını ve enjektör boyunca gaz akışının sahip olduğu basınç kontrolünü yapmaktadır.

Gaz seçimi önemlidir çünkü taşıyıcı gaz, dedektörün performansını ve kolon ayırma prosesini etkilemektedir. Taşıyıcı analit bileşenlerine ve kolonun dolgu maddesine karşı inert olmak zorundadır. Bu yöntemde taşıyıcı gaz olarak Hidrojen ve Helyum gibi çok düşük difüzyon katsayılarına sahip gazlar kullanılır. Azot, Karbondioksit ve Argon gibi daha yüksek molekül ağırlığına sahip gazlar kullanılmamaktadır bunun nedeni düşük difüzyon katsayılarına sahip gazların daha etkin bir ayırma gerçekleştirmesidir (Braithwaite ve Smith, 1999).



Şekil 1.14 .Taşıyıcı Gaz Tüpleri

### 1.1.18.3.2. Örnek Enjeksiyon Bloğu

Kromatografik analizin ilk basamağı GC içine örneğin enjeksiyon edilmesidir. Ayırmanın etkinliği enjeksiyona bağlı değişkenlik gösterir. Enjeksiyon; buhar halinde, uygun miktarlarda ve tek seferde gerçekleşmelidir. Çünkü enjeksiyon kolon verimini etkilemektedir (Braithwaite ve Smith, 1999). Enjekte edilen numune miktarı 0.2-10  $\mu$ L olmalıdır.

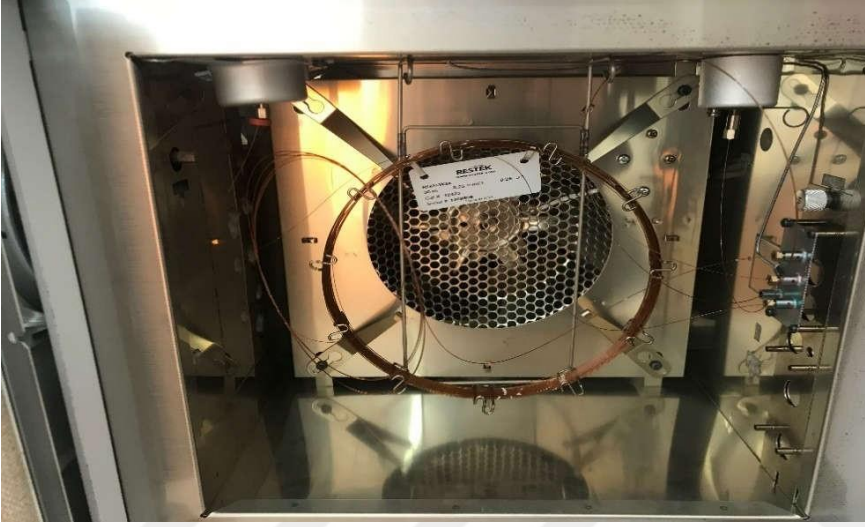
### 1.1.18.3.3. Kolon

GC'de kolon, kolon fırını içine yerleştirilir ve sıcaklığı programlanır. Kromatografik ayırım sonuna kadar fırın sıcaklığı düzenli olarak dakikada 4-20°C oranında artar.

Burada Sabit faza maksimum sıcaklık uygulanmamalıdır. Maksimum sıcaklık altında çalışan kolon kanamaya neden olur ve MS iyon kaynağı daha hızlı kontamine olur. Kolon kanaması denilen durum, sabit fazın sıvı sabit fazın hareketli faz tarafından sökülmesidir. Bunun sonucunda ise kolonda yapılan tekrarlanabilirlik düşer. Bir süre sonra kolon içinde bulunan sabit faz azaldığı için pikler doğru çıkmaz ve kolon kullanılamaz hale gelir.

#### 1.1.18.3.4. Kolon Fırını

Gaz kromatografisinde kullanılan kapiler kolonlar spiraller haline getirilirler. Bu kolonlar sıcaklığı kontrol edilebilen fırınlara yerleştirilirler. Bundan kaynaklı, kolon fırın sıcaklığı çok önemlidir. Optimum kolon sıcaklığı, numunenin kaynama noktasına göre ve istenen ayırma verimine göre farklılık gösterir (Skoog vd., 1999).



Şekil 1.15. Kolon Fırını ve Kolon

#### 1.1.18.3.5. Dedektörler

Dedektörün amacı, numune kolondan, gaz yardımıyla geçerken. Elde edilen ayrılmış analitlerden sinyal üreterek işleyiciye göndermektir.

İdeal dedektörler; uygun duyarlılıkla, kararlılıkla ve iyi tekrarlanabilirlikle, 400<sup>0</sup> C ye kadar varan sıcaklıkta çalışabilmeli, geniş ve doğrusal çalışma aralıklarında olmalıdırlar. Kullanıcıya yüksek güvenilirlik ve kullanım kolaylığı sağlamalı, hata sunmamalı, belirli sınıf maddelere karşı seçici cevap verme yeteneği olmalı ve numuneyi parçalamama gibi özelliklere sahip olmaları gerekmektedir.

Dedektör çeşitleri;

- Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)
- Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)
- Elektron-yakalama Dedektörü (ECD)
- Alev Fotometrik Dedektörler (FPD)
- Fotoiyonlaşma Dedektörleri (PID)
- Termiyonik dedektörü (NPD), (Braithwaite ve Smith, 1999).
- Kütle spektrometre (MS)
- Elektrolitik iletkenlik (Hall)
- Fourier dönüşümlü IR(FTIR) (Bower, 1992).

#### **1.1.18.4.Gaz Kromatografisi Çeşitleri**

##### **1.18.4.1. Gaz – Katı Kromotoğrafisi (GSC)**

Gaz-katı kromatografisinin çalışma prensibi, katı sabit fazın üzerine analiz edilecek maddenin tutturulmasıdır. Analitler böylece katı bir faz üzerinde fiziksel adsorpsiyon sonucu alıkonulur.

Zayıf adsorpsiyon prensibine dayalı bir yöntemdir. Bu analiz sonunda gelen pikler birbirinden ayrılması zor ve kuyrukludur. Bu yöntem en çok küçük moleküllü maddelerin ayrılması işleminde kullanılır (Şahin, 2016).

##### **1.1.18.4.2. Gaz - Sıvı Kromotoğrafisi (GLC)**

Analitin gaz haldeki hareketli faz ile bir katının yüzeyine tutturulmuş sabit sıvı faz arasında dağılımı üzerine kurulmuştur. Uygulama alanında yaygın olarak kullanıldığı için gaz – sıvı kromatografisi yerine kısaca Gaz Kromatografisi terimi kullanılır.

### 1.1.19. Validasyon ve Verifikasyon

Validasyon diğeri adıyla Geçerli Kılma, bir metodun ilgili performans kriterlerine uygunluğunun belirlenmesi için uygun metod parametrelerinin belirlenip, uygulanarak incelendiği geçerlilik çalışması olarak bilinmektedir. Tek bir laboratuvar tarafından yada birden çok laboratuvarın katılmasıyla hep birlikte laboratuvarlar arası çalışmalarla da gerçekleştirilir. Kapsamlı bir geçerlilik kılma; rutin kullanımlar öncesi metod performans kriterlerinin hepsinin veya bir kısmının incelenmesi, doküman haline getirilmesi anlamına gelirken, tam iç geçerli kılma ise metodun sahip olduğu tüm performans kriterlerinin değerlendirilmesi olarak geçmektedir (Yılmaz, 2012). Yapılan bir analizin sonucunun güvenilirliğini ve doğruluğunu kanıtlamak için metod validasyon çalışması şarttır.

Geçerlilik çalışmaları daha önce belirlenmiş yöntemlere uygun yürütülmelidir. İstenilen bir kalitede ürünün sürekli üretilebileceğini kanıtlamak için; tanımlanan işleyiş göre, belirlenmiş materyaller, araç ve gereçler kullanılarak üretilebileceği gösterilmelidir. Analizin tekrarlanabilirliğini bazı faktörler etkileyebilir ve bunlarında analiz değişiklikleri geçerli kılınmalıdır. Bu değişkenler; Araç, gereç ve materyallerin değiştirilmesi olabilir. İşleyiş ve yöntemlerin kesinlik kazanması için, hedeflenen sonuçlara ulaşma aşamasında yeterlilikleri kesinleşinceye kadar düzenli aralıklarla tekrar validasyon çalışmaları yapılmalıdır.

Analitik metodların geçerli kılınması şarttır, Bunun nedeni, bilimsel bir bütünlük yakalamak ve uygunluğunun sağlanmasını göstermektir. Hedeflenen bir amaç için yeterli derecede güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçların alınması gerekir (Chan vd., 2004).

Validasyon tanımı ISO 17025 standardında "bir metod veya ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilip belgelendirilmesidir" şeklinde yapılmıştır (TS EN ISO 17025, 2017).

Verifikasyon diğeri ismiyle doğrulama, birden fazla laboratuvar arası çalışmalarla performans kriterleri daha önce belirlenmiş olan bir metodun laboratuvar şartlarında teyit edilmesidir (Yılmaz, 2012).

Bir metotta yapılan ölçüm çalışmaları her farklı çalışan tarafından farklı sonuçlar gösterebilir. Bunun nedeni kullanılan kimyasallar, çalışma şartları, cihazlarda ki farklılıklar, kimyasal maddeler veya çalışan kişiden kaynaklı farklılıklar. Bunun sonucunda metodu uygulayan kişi tarafından oluşan farklılıklar nedenleriyle bildirilmelidir.

Gıdaların kontrolünü sağlama amaçlı kullanılan analiz metotları, geçerli olabilmesi için validasyon çalışmalarında bazı kriterlerin uygulamalarının yapılması gereklidir. Erüsik Asitle ilgili validasyon parametreleri 2016/4 verilmiştir. Bunlar;

- Doğruluk,
  - Gerçekli
  - Kesinlik,
    - Tekrar edilebilirlik,
    - Tekrar üretilebilirlik,
- Geri kazanım,
- Sipesifiklik/Seçicilik,
- Duyarlılık,
- Doğrusallık,
- Ölçüm belirsizliği,

#### **1.1.19.1. Doğruluk**

Doğruluk elde edilen değer ile gerçek değer arasındaki yakınlığın ifadesidir (Menditto vd., 2007) ve doğruluğun iki ana bileşeni mevcuttur bunlar gerçeklik ve kesinliktir (Magnusson ve Örnemark, 2014). Kesinlik denilen kavram ölçümde elde edilen sonuçların birbirlerine yakınlığını (yani tekrarlanabilirliği) ifade eder. Varyans, Standart Sapma veya Varyasyon Katsayısı ile ifade edilmektedir.

Doğruluk, bir testte ya da deneyde ölçülmüş olan değerlerin sonuçlarının doğru (gerçek) değere ya da doğru kabul edilen (referans) değere yakınlığıyla alakalıdır. Bu da Mutlak hata ya da bağıl hata ile ifade edilmektedir. Genel olarak 'bias' terimi ile doğruluk açıklanmaktadır. (Demir, 2009; Tiryaki, 2011). Bir doğruluğun belirlenebilmesinin şartı geri kazanım çalışmalarının yapılmış olması ve metodun tekrarlanabilirliğinin belirlenmiş olmasıdır.

Kesinlik ve doğruluk sürekli birbirlerine karıştırılan iki kavram olmaktadır. Bu iki kavram arasında ki temel farklılık; Doğruluk kısmının referans noktasındaki teorik değer olması, Kesinliğin referans noktasındaki ortalama değer olmasıdır (ISO, 2007).

### 1.1.19.1.1. Gerçeklik

Gerçeklik; Ölçümlerin sonuçları ile örnekten elde edilen gerçek analit miktarları arasındaki uyumun derecesi olarak bilinmektedir. Gerçeklik demek sistematik bir hatanın olduğu anlamına gelmektedir ve bu sistematik hata (bias) hesabı ile gerçekleştirilir. Sistematik hatanın hesaplanması gerekir ve hesaplanması için doğru olarak kabul edilen referans değeri bilinmelidir. Gerçek değer; kanıtlanmış sertifikalı referans materyallerinden valide edilmiş metodun ölçümü sonucunda, yeterlilik testlerinin sonucunda veya spiked örneklerle (geri alma-recovery testleri) elde edilir. Bu belirtilen üç yöntemde ki ortak bileşen gerçek değer bir den laboratuvar da yapılmış olması ve ölçümlerin bunun sonucunda elde edilmiş olmasıdır. Gerçeklik ölçümü genellikle “toplam sistematik hata (bias)” cinsinden ifade edilir. Toplam sistematik hata (bias), deney sonuçlarından bulunan değer ile kabul edilen bir referans değer arasındaki farktır. Gerçeklik kontrolünde t testi değerlendirmesinde kullanılabilir. Gerçeklik değerlendirmesinde % BH % 10.0 dan küçük olmalıdır. Bir matris veya bir seviyede hesaplanan sistematik hata sonucunda tüm çalışma aralığındaki metod aynı hata ile çalışmış olur. Sistematik hata aşağıdaki eşitlikle hesaplanır (Yılmaz, 2012).

$$\text{Sistematik hata (Bias)} = X_{\text{bulunan}} - X_{\text{CRM}} \quad (1.1.)$$

$X_{\text{bulunan}}$  = Tekrarlanabilirlik veya tekrarüretebilirlik koşulları altında yapılan ölçümlerin ortalaması

$X_{\text{CRM}}$  = Sertifikalı referans materyalin sertifika değeri

Gerçeklik iki tür hatayla ayrılır bunlardan biri olan Mutlak hata; ölçüm sonucunun, gerçek değerden çıkarılması ile elde edilir. Bu hataya aynı zamanda sistematik hata veya biasolarakta denir. Bağlı hata ise ölçüm hatasının yani mutlak hatanın gerçek değere bölünüp 100 ile çarpılması sonucu elde edilir (Akdağ, 2011).

### 1.1.19.1.2. Kesinlik

Kesinlik kısa bir ifadeyle ölçümlerden elde edilen sonuçların birbirlerine yakınlıklarıdır. Daha açık bir tabirle; spesifik analiz koşulları altında elde edilmiş bağımsız analitik sonuçlarının aralarındaki uyumluluk derecesidir (Yılmaz, 2012). Bir yöntemin kesinliği ancak herhangi bir değeri tekrarlayabilme kabiliyeti ya da bireysel test sonuçlarında oluşan birbirine yakınlık derecesi ile belirlenir (Ertaş ve Kayalı, 2005).

Kesinlik bize doğruluğun gerçeklik dışında başka bir bileşeni olup rastgele var olan hataların dağılımını göstermektedir (Yılmaz, 2012). Yani; rastgele hataların bir ölçümde denilebilir. Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik kelimeleriyle ifade edilir ve bu şekilde iki kesinlik ölçümü bulur. Ayrıca standart sapma ve bağıl standart sapma ile de açıklanır (Tiryaki 2011).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{ort})^2}{n - 1}} \quad (1.2.)$$

$x_i$ : analiz sonucu

$x_{ort}$ : analiz sonuçlarının

ortalaması  $n$ : analiz

sayısı

Kesinlik ölçümünü etkileyen bazı faktörler mevcuttur. Bunlar; zaman (kısa veya uzun zaman aralığı), kalibrasyon (aynı ekipmanlar kullanılsa bile ölçümlerin arasında tekrar kalibrasyon yapıp yapılmadığı), operatör (aynı veya farklı operatörler) ve ekipman (ölçümlerde aynı veya farklı ekipmanların kullanılıp kullanılmadığı)'dır. Bunlarda oluşabilecek değişkenler kesinliğide değiştirmektedir (Yılmaz, 2012).

$$\%RSD = \frac{SD}{x_{ortalama}} \times 100 \quad (1.3.)$$



### 1.1.19.1.2.1. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik ifadesi 'r' harfi ile gösterilmektedir. Tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen kesinliği ifade eder. Aynı numuneye, aynı uygulayıcı tarafından, aynı cihazlarla, aynı laboratuvar şartları altında kısa zaman aralıklarıyla gerçekleştirilen iki analiz sonucu arasındaki mutlak farklılıklara tekrarlanabilirlik adı verilir. genellikle tekrarlanabilirlik koşullarının Standart Sapma içerisinde kalması beklenir ve % 95 oranında belirli bir güven aralığında ( $r = 2.8 \times sr$ ) durmalıdır (Eurolab, 2002).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{ort})^2}{n-1}} \quad (1.4.)$$

SD= Standart sapma  
xi: analiz sonucu  
xort: analiz sonuçlarının ortalaması  
n: analiz sayısı

$$\%RSD_r = \frac{SD}{x_{ort}} \times 100 \quad RSD_r = \frac{SD_r}{x_{ort}} \quad RSD_r = \text{Tekrarlanabilirlik} \quad (1.5.)$$

### 1.1.19.1.2.2. Tekrar Üretilirlik

Tekrar üretilebilirlik yani diğer adıyla uyarlık 'R' harfi ile gösterilir. Elde edilen kesinliktir. Burada aynı metod uygulanarak, eşdeğer örneklerin birbirinden farklı laboratuvarlarda, farklı ekipman kullanılıp, farklı analistler tarafından farklı ve uzun zaman sürelerinde elde edilen birbirlerinden bağımsız test sonuçlarının elde edilmesi düzeniği kullanılmaktadır. Sonuçlar arasındaki Farkların genellikle %95 olan belirli güven aralığında  $R = 2.8 \times sR$  kalınması istenir (GTHB, 2011).

$$\% \text{ RSD}_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[ \frac{(x_i - y_i)}{x_{ort}} \right]^2}{2n}} \quad (1.6.)$$

xi: Birinci

tekrar sonucu

yi: İkinci

tekrar sonucu

xort: Paralel analiz sonuçlarının ortalaması

n: Örnek sayısı (paralel sayısı)

### 1.1.19.2. Linear Aralık ve Ölçüm Aralığı

Sinyal bağlantısının doğrusal ölçüm aralığına, derişim aralığı denir. Kalibrasyon eğrisinin elde edilmesi için; kör örneğe konsantrasyonu bilinen başka bir örnek ilave edilir. Kalibrasyon eğrisi analizde kullanılan örneğe göre farklılık gösterebilir. Ayrıca, kalibrasyon eğrisinin üst ve alt sınırları uygulanan analiz metoduda olmalıdır. Metot geçerli kılma çalışmalarında analitin konsantrasyonları bu aralık dikkate alınarak planlanır. Standart eğri, metoda ve ürüne bağlı belirli sayıda ölçüm noktası ile belirlenir. Eğrinin oluşturulması, içinde miktarı bilinen referans örnekle veya kör örnek içine eklenmiş analitin bilinen konsantrasyonu ile yapılır. Her bir ölçüm noktasında en az iki ölçüm yapılır. Eurachem rehberinde en az 6 noktada, birde kör eklenerek ve her bir noktada tekrar sayısı 3 olarak, ISO 11095’de en az 3 farklı seviyede referans örnek ve tekrar sayısı ise en az 2 olarak belirtilmiştir. Her bir nokta ana solüsyondan dilüsyonlar yapılması yerine bağımsız olarak hazırlanmalıdır. Kalibrasyon eğrisinin analiz edilen örnek yapısının farklılığına göre değişebileceği göz ardı edilmemelidir. Elde edilen yanıtla çizilen eğride üst ve alt sınırlar belirlenmelidir. Kalibrasyon eğrisinin en alt noktası uygulanan analiz metodunun tayin limiti olmalıdır. Sonuçlar grafiksel olarak verilir ve “lineer regresyon formülü” ile “korelasyon katsayısı” belirtilir. Bu şekilde çalışma aralığının doğrusal olup olmadığı tespit edilir. Korelasyon katsayısı >0,995 olmalıdır. Regresyon hesabı için Excel’de bulunan formüllerden yararlanılabilir. Eğer korelasyon lineer (doğrusal) değil ise ve problem analitik olarak çözümlenemiyorsa ilgili eğrideki parametreler, en küçük kare metodu kullanılarak belirlenmelidir (Yılmaz, 2013).

Ölçüm aralığı, bir metodun uygulanabildiği analit konsantrasyon aralığıdır. Lineer aralıkta örnek körüne azalan miktarda ve artan miktarda standart madde eklenmiş en az 8 farklı derişimdeki örnek analiz edilir. Daha düşük derişime inerek en düşük miktar belirlenir. Daha yüksek derişime ölçülebilecek en yüksek miktar belirlenir.

### 1.1.19.3. Tespit Limiti ve Tayin Limiti

Genel olarak; tespit limiti (LOD), analiz metodunun laboratuvar koşullarında örnekteki varlığını tespit edebildiği ancak kesin miktarını ölçemediği en düşük analit konsantrasyonu; tayin limiti (LOQ) ise miktarsal olarak tespit edilebilen en düşük analit konsantrasyonu ve raporlanan en düşük miktar olarak tanımlanır. Tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) tanımları ve hesaplama yöntemlerine ilişkin çok çeşitli kaynaklar ve hesaplama yöntemleri mevcuttur. Tayin limitini (LOQ) metod performans kriterlerinin sağlandığı (%70-120 geri kazanım,  $\leq$  %20 RSD) en düşük konsantrasyon olarak tanımlanmakta, herhangi bir matematiksel hesaplama yöntemi bildirmemektedir. Buna göre, gittikçe azalan konsantrasyonlarda spike yapılarak geri kazanım çalışmaları yapılmalı, geri kazanımın %70-120 aralığında olduğu, RSD değerinin %20'nin altında olduğu en düşük konsantrasyon tayin limiti (LOQ) olarak belirlenmelidir. Kör ve sıfır dışında tespit edilebilen en küçük miktar olarak adlandırılmaktadır (Yılmaz, 2012). Birkaç defa ölçülmesi sonucunda da kararlılıkla düşük çıkmalıdır.

$$C_{LOD}=3*s_0+C_{kör} \quad (1.7.)$$

$s_0$ = kör örneklerin sonuçlarının standart sapmaları

C kör = kör örneklerin ortalaması,

Uygulanan test koşullarında kabul edilebilir tekrarlanabilirlik ve doğrulukla tayin edilebilecek olan en düşük analit konsantrasyonuna denir. Tespit limitinin 3 katı bize tayin limitini vermektedir (Yılmaz, 2012).

$$C_{LOQ}=10*s_0+C_{kör} \quad (1.8.)$$

EURACHEM rehberinde tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) belirlenmesinde alakalı kullanılabilir metotlar açıklanmıştır. EURACHEM rehberine göre, tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) belirlenmesi için kullanılabilir yöntemler şunlardır:

- 10 tekrar olacak şekilde blank analiz edilir; standart sapması(s) hesaplanır.  $LOD = \text{Ortalama blank konsantrasyonu} + 3s$
- 10 tekrar olacak şekilde, mümkün olan en düşük konsantrasyonda spike edilmiş blank analiz edilir (örn:10 ppb spike); standart sapması (s) hesaplanır.  $LOD = 0 + 3s$
- 10 tekrar olacak şekilde, blank ve mümkün olan en düşük konsantrasyonda spike edilmiş blank analiz edilir (örn:10 ppb spike); standart sapması (s) hesaplanır.  $LOD = \text{Ortalama blank konsantrasyonu} + 4.65s$  (hipotez testleri ile elde edilen değer)
- $LOQ = LOD \times 3.33$

#### **1.1.19.4. Geri alma (Geri Kazanım)**

Bu işlem gerçek değer öğrenilmesi için kullanılan metoda göre değişim kazanmaktadır. Deneysel işlemlerde çeşitli sebeplerden kaynaklı kayıplar oluşur. Kayıp miktarına geri kazanım oranı adı verilir. (Akdağ 2011).

Bu oransal sistematik bize hata hakkında bilgi sağlamaktadır. Geri kazanım çalışmalarının sonuçları aşağıdaki formülasyon ile hesaplanır (Yılmaz, 2012).

$$\% \text{ Geri Kazanım} = (a/b) \times 100 \quad (1.9.)$$

a = Çalışmalar sonucunda elde edilen değer b = Çıkması gereken gerçek değer

#### **1.1.19.5. Spesifiklik ve Seçicilik**

Spesifiklik, genel olarak, analitik bir metodun analizi yapılan analitin örnekte bulunan diğer maddelerden ayırt etme kabiliyeti olarak tanımlanır. Karışık bir matris içinde aranan maddenin doğru ve tam olarak bulunabilmesidir. Spesifiklik; aynı zamanda gerekli durumlarda seçici ekstraksiyon, temizleme, türevlendirme ya da ayırma ile desteklenen dedektörün analiti etkili bir şekilde tanımlayacak sinyali sağlama yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Spesifiklik kontrolü için, reaktif blank (örnek içermeyen) ile kontrol örneklerinin response değerleri karşılaştırılır. En çok karşılaşılan girişimler, örneğin

yapısından gelen doğal bileşenlerin neden olduğu girişimlerdir. Eğer girişim, analizi yapılan analit ile üst üste pik veriyorsa, farklı bir clean-up uygulanması ya da farklı bir cihazda analiz edilmesi gerekebilir. Spesifiklik kontrolü için izlenebilecek yöntemleri şu şekilde özetlemek mümkündür. Bir blank örnek ve bir ya da daha fazla spike edilmiş örnek analiz edilerek, analite girişim yapan herhangi bir madde (numune bileşenlerinden biri, parçalanma ürünleri, metabolitler ya da katkıları) olup olmadığı kontrol edilir. Girişime neden olabilecek ve matrikste bulunan maddeler Diyod Sıralı Dedektör veya Kütle Dedektörü gibi özel donanımlarla girişimler tespit edilebilir.

Bir metotta aranan analitin, birden fazla analit bulunduran örnekler içinde ayırt edilebilme yeteneğidir. Seçicilik parametresinin oluşturulabilmesi için; köre numuneye ve farklı numunelere aranan analit eklenir, girişim oluşturup oluşturmadığına bakılır (Yılmaz 2012).

#### **1.1.19.6. Sağlamlık (Robustness/Ruggedness)**

Burada laboratuardan kaynaklı ufak sapmaların ve bu sapmaların analiz sonuçları üzerine etkileri incelenir. Bu çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için ön araştırma çalışmalarının, analiz ön aşamalarının, temizleme ve analiz faktörlerinin seçilmesi gerekir. Örnek kompozisyonun, üretim tarihi farklı kimyasalların, pH'ın, ekstraksiyon süresinin, sıcaklığın, basıncın, akış hızının, uçuculuğun, kolon sıcaklığının belirlenmesinden sonra her bir faktör üzerinde biraz farklılıklar uygulanmalı ve sonuçları önemli ölçüde etkileyeceklerin metotta açık bir şekilde anlatılması gerekir. Analiz sonucuna metot parametrelerinin değişiklik sırasında oluşan etkisi ne kadar az ise metot o kadar sağlam demektir (Yılmaz, 2012).

#### **1.1.19.7. Ölçüm Belirsizliği**

Gıda analizi yapılan laboratuvarlar yapılan deney sonuçlarının standart bir şartnameye göre değerlendirilmesi ve/veya müşterinin talep etmesi durumunda uygulanacak karar kuralının hangi şartlarda uygulanacağını gerçekleştirmek için ölçüm belirsizliği hesaplamalarını yapmak zorundadır (TS EN ISO 17025, 2017).

Ölçüm belirsizliğinin hesaplanması için çeşitli yol ve yöntemler vardır. Ölçüm belirsizliğinin hesaplanmasında iki değerlendirme tipi kullanılmaktadır. A tipi değerlendirmeler tekrar analizlerinin sonuçlarının istatistiksel hesaplamalarını, B tipi

değerlendirmeler ise kalibrasyon sertifikaları gibi diğer kaynaklı belirsizlikleri ifade etmektedir. Metot validasyonu kapsamında yapılan kesinlik (precision) ve doğruluk (trueness) çalışmasından elde edilen sonuçlar belirsizlik hesaplamalarında kullanılabilir. Bu durumda ilave belirsizlik kaynağı olarak yalnızca kesinlik ve doğruluk çalışmalarının kapsamadığı belirsizlik kaynakları değerlendirilmelidir. Doğruluk ve kesinlikten kaynaklanan standart belirsizlikler ve ilave diğer standart belirsizlikler hesaplanmalıdır. Hesaplanan standart belirsizlikler kullanılarak birleştirilmiş belirsizlik hesaplanmalıdır. Metot validasyon çalışmalarının belirsizliğin hesaplanmasında kullanılması “yukarıdan aşağı” yaklaşım olarak isimlendirilmektedir.

#### **1.1.20. TGK 2016/4’ de Erüsik Asit Analiz Metodu Performans Kriterleri**

Türk Gıda Kodeksi Belirli gıdalarda Erüsik Asit seviyesinin resmi kontrolü için numune alma ve analiz metodu kriterleri tebliği (tebliğ no: 2016/4) mevcuttur. Bu Tebliğ, Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma ve Analiz Metotlarının Performans Kriterleri hakkında 30/4/2015 tarihli ve (AB) 2015/705 sayılı Komisyon Tüzüğü dikkate alınarak Avrupa Birliği mevzuatına uyum çerçevesinde hazırlanmıştır. Tebliğde Erüsik Asitin numune alımı, Numune hazırlama ve analiz metodu kriterleri belirlenmiş durumdadır. Tebliğde verilen Erüsik Asit Analiz Metotları İçin Performans Kriteri;

- Spesifiklik Matriks veya spektral girişimden bağımsız olmalıdır.
- Tekrar edilebilirlik ( $RSD_r$ )
- Tekrar üretilebilirlik ( $RSD_R$ )
- Geri kazanım
- LOD
- LOQ olarak belirlenmiştir.

**r: Tekrar edilebilirlik:** Aynı numune, aynı kişi, aynı cihaz, aynı laboratuvar gibi tekrar edilebilirlik koşulları altında yapılan, belirli bir olasılık dahilinde (genellikle %95) iki analiz sonucu arasındaki mutlak farkın geçmemesi gereken değeri ( $r = 2,8 \times sr$ ),

**sr:** Tekrar edilebilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan standart sapmayı,

**RSDr:** Tekrar edilebilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan

bağıl standart sapmayı  $[(sr/ x )x100]$ ,

**R:** Tekrar üretilebilirlik: Aynı numunede, aynı metot kullanılarak, farklı kişiler tarafından tekrar üretilebilirlik koşullarında yapılan, belirli bir olasılık dahilinde (genellikle %95) iki analiz sonucu arasındaki mutlak farkın geçmemesi gereken değeri ( $R = 2,8 \times sR$ ),

**sR:** Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan standart sapmayı,

**RSD<sub>R</sub>:** Tekrar üretilebilirlik koşulları altında elde edilen sonuçlardan hesaplanan bağıl standart sapmayı  $[(sR / x )x100]$ ,

**LOD:** Tespit limiti. Uygun bir istatistiksel belirsizlikle analitin varlığını ortaya çıkarmanın mümkün olduğu en küçük ölçüm içeriğini,

Tespit limiti, sayısal olarak kör numune ölçümlerinin ortalamasının standart sapmasının üç katına eşittir ( $n>20$ ).

**LOQ:** Ölçüm limiti. Uygun bir istatistiksel belirsizlikle ölçülebilen analitin en az miktarını,

Eğer tespit limiti civarındaki bir derişim aralığında doğruluk ve kesinlik sabit ise, ölçüm limiti sayısal olarak kör numune ölçümlerinin ortalamasının standart sapmasının altı veya on katına eşittir ( $n>20$ ).

**u:** Bir ölçüm modeli içindeki bileşenlerin bireysel standart ölçüm belirsizliklerinin kullanılmasıyla elde edilen birleştirilmiş standart ölçüm belirsizliğini,

**U:** Kapsama faktörü olarak “2” katsayısının kullanılmasıyla yaklaşık %95’lik bir güven aralığı veren, genişletilmiş ölçüm belirsizliğini,

**Uf :** Maksimum standart ölçüm belirsizliğini, ifade eder.

### 1.1. 21.Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Tebliği Erüsik Asit

Tablo 1.2 Türk gıda kodeksi bulaşanlar yönetmeliği Erüsik Asit miktarları

8.1.1. Katı ve Sıvı Yağlar	$\leq \% 5$	
8.1.2. % den fazla yağ ilave edilen gıda maddeleri	$\leq \% 5$	Toplam yağAsitleri içeriği üzerinden hesaplanır
8.1.3. Diğer gıda maddeleri ( bulunması muhtemel riskli gıdalar)	$\leq \% 10$	

### 1.1.22. Tüketime Hazır Bebek Formüllerinin Temel Bileşimi

- Bebek formüllerinde aşağıda belirtilen yağların kullanımı yasaktır.
  - Susam yağı
  - Pamuk yağı
- Laurik Asit ve miristik Asit
- Trans yağ Asitleri içeriği, toplam yağ içeriğinin % 3'ünü geçmemelidir.
- Erüsik Asit içeriği, toplam yağ içeriğinin % 1'ini geçmemelidir.
- Linoleik Asit (gliseritler formunda = linoleatlar )
- Alfa-Linolenik Asit içeriği 50 mg/100 kcal (12 mg/100 kJ)'dan az olmamalıdır.

Linoleik Asit/alfa-Linolenik Asit oranı 5'ten az 15'ten fazla olmamalıdır.

- Uzun zincirli (20-22 karbon atomlu) çoklu doymamış yağ Asitleri (PUFA) eklenebilir. Bu durumda, yağ Asitleri içeriği;
  - n-3 uzun zincirli PUFA için, toplam yağ içeriğinin % 1'ini,
  - n-6 uzun zincirli PUFA için, toplam yağ içeriğinin % 2'sini (araşidonik Asit (20:4 n-6) için, toplam yağ içeriğinin % 1'ini),
  - Eikosapentaenoik Asit (EPA; 20:5 n-3) içeriği, dokosaheksaenoik Asit (DHA; 22:6 n-3) içeriğini,
  - Dokosaheksanoik Asit (22:6 n-3) içeriği n-6 uzun zincirli PUFA içeriğini geçmemelidir.

### 1.2. Önceki Çalışmalar

Geçioğlu (2016), ıslahı gerçekleştirilmemiş Aspir türlerinin fazla miktarda Erüsik Asit içerdiğini bilinmektedir. Aspir tohumunun yağ Asiti kompozisyonunu iklim ve toprak gibi çevresel faktörlerin değiştirdiği göz önüne alınarak, Erüsik Asitten kaynaklı toksik bulgular  $\beta$ -oksidasyon sistemini inhibe etmektedir. Bunun sonucu da daha fazla kalp kası ve karaciğerde yağ birikimi ile bağdaştırılmıştır. Ayrıca; obezite, diyabet ve bunlarla ilişkili kalp damar rahatsızlıklarının artmakta olmasının nedeni yüksek Erüsik Asitli beslenme olması olası bir durum olmasından, bu komplikasyonların önlenmesi için Erüsik Asit içeriği az gıdalarla beslenme şekli arttırabilir.

Avrupa kimyasallar bürosu tarafından 2008 yılındaki 24 erkek Wistar faresi, farklı miktarlarda Erüsik Asit içeren Kolza Yağıyla beslenmiştir. Lakin anlamlı bir klinik sonuca



varılmamıştır. Bu besleme 32 haftadan uzun sürdüğü takdirde küçük kalp değişiklikleri ve böbrekte az düzeyde boşaltım, kanalı olmayan bezlerde genişleme (tübüler dilatasyon) gözlemlendiği bildirilmiştir. Erüsk Asit/Oleik Asit tedavisi uygulanan 15 erkek 3 semptomatik heterozigot kadın adrenolökodistrofi hastasının sonuçları incelendiğinde asemptomatik trombositopeninin geliştiği, daha uzun dönemde ise lenfositopeninin de geliştiği gözlemlenmiştir.

Cullen ve arkadaşları (1996) tarafından yapılan çalışmada yavru domuzlara yüksek Erüsk Asit miktarı içeren Kolza Yağı ile besleme yapılmış ve safra kanallarında farklılıklara rastlanılmıştır. Ayrıca; peroksizomlarda, düz endoplazmik retikulum ve mitokondri artışı gözlemlenmiştir.

Watkins ve arkadaşlarının (1995) sıçanlar üstünde yaptığı çalışmada, yüksek Erüsk Asit içerikli LEAR (% 1,120 mg/kg/gün) HEAR (% 46, 5500 mg/kg/gün) ve Hardal Yağı (% 55, 6600 mg/kg/gün) ile beslenmeleri sonucunda kalp, karaciğer ve vücut ağırlıklarında önemli bir farka rastlanmamış olmakla birlikte, daha az miktarda Erüsk Asitle beslenen sıçanlarda serum kolesterol düzeylerinde bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir

Fazla miktarda Erüsk Asitle beslenen sıçanlarda kalp kasında meydana gelen rahatsızlıklar (miyokardiyal lipidosis) ve kanda meydana gelen rahatsızlıklar (granüler sitoplazmik eozinofili) gözlenmiştir. Bu değişiklikler az miktarda Erüsk Asitle beslenen hayvanlarda görülmemiştir.

Asano ve arkadaşları (1994) 1 yetişkin adrenomiyelonöropati, 10 adrenolökodistrofili erkek çocuk ve 2 presemptomatik erkek çocuk üstünde gerçekleştirilen bu çalışma 1 yıldan fazla bir zaman diliminde Erüsk Asit ile beslenmeleri sonucunda uzun zincire sahip yağ Asitlerindeki serum seviyelerinin kısa bir süre içinde azaldığını ve dördünde normal seviyelere düştüğünü ve düzelmeye gösterildiğini bildirmişlerdir.

Badawy ve arkadaşları (1994) yine benzer şekilde yapılan bu çalışmada fazla miktarda Erüsk Asitle beslenen sıçanların kilo almalarında azalma olduğunu bildirmişlerdir. Buna benzer; Cichon ve Rutkowaki (1975) ve Blomstrand ve arkadaşları (1985) nin yaptığı çalışmada bu durumun hidrojenize Kolza Yağının işlenmesi sırasında Linoleik ve Linolenik Asitin azalmasının neden olduğu öne sürülmüştür. Çalışmadaki histopatolojik incelemeler sadece karaciğer ve böbrekte yapılmıştır. Bunun sonucunda fazla Erüsk Asitle beslenen hayvanların karaciğer hücrelerinde küçük koful oluşumları ve damarlarının çevresinde mononükleer agregatlar, böbrek tübüllerinde bozukluklar görülmüştür. Yalnızca bu durumun yüksek miktarda Erüsk Asitle beslenen sıçanlarda

görülmemesi, az miktarda Erüsik Asit barındıran Kolza Yağı ile beslenen sıçanlarda da görülmesi olayın Erüsik Asitle ilgili olup olmadığı konusunda yeterli açıklığa ulaşmamasına neden olmuştur.

Passini vd. (1992) diyetteki yüksek Erüsik Asitle beslenme sonucunda; kalp kasınaki kasılma düzeninin azaldığını, trigliserid ve serbest yağ Asitinin kan düzeylerinin arttığını ancak propionil-L-carnitine verilerek kardiyak toksisitenin engellenebileceği görülmüştür.

Kramer vd. (1992) dört grup sıçans sırasıyla %2.5, %9.0 (mısırözü yağı), %43 (kolza yağı) ve toplam yağ içeriği %20 Erüsik Asit içeriğine sahip olan gıdalarla beslenme gerçekleştirilmiştir. Kilo alımıyla ilgili olarak; yüksek Erüsik Asit içeriğiyle beslenmiş olan sıçan gruplarında daha az kilo alımı mevcut olduğu bildirilmiştir. Ayrıca; diğer grup sıçanlarındaki normalken %9 ve %43 Erüsik Asit içerikli gıdalarla beslenen sıçanların kalp ağırlıkları sırasıyla 1500 mg/kg ve 6900 mg/kg bulunmuştur. Bu hayvanlarda belirgin bir miyokardinal yağlanma gözlemlenmediği bildirilmiştir.

Maeda vd. (1992) ise 5 yaşında olan bir erkek çocukta mevcut olan göz, zeka ve motor kayıplarına karşın kullanılan Lorenzo'nun yağı (gliseril trioleat ve 1/4 gliseril trierüsat) ile 5 ay sonunda çocukta yutma yeteneğinin tekrardan görüldüğü ve manyetik salınım gerginliğinde düzelme olduğunu söylemişlerdir. Buna karşın Avrupa Kimyasallar Bürosunun 14 adrenomyelonöropatili erkek, 5 semptomatik heterozigot kadın ve 5 preklirik adrenomyelonöropatili hastası çocukta yaptığı deneyde klinik açıdan herhangi bir düzelme olmadığını bildirmişlerdir.

Opstvedt vd. (1979) Domuz Yavruları üstünde yapılan bir çalışmada, Domuz Yavrularına içeriğinde yüksek ve düşük Erüsik Asit bulunan balık yağı verilmiştir. 10. Günden Sonra Erüsik Asit miktarı %2 ve daha yüksek oranlarda olan beslenme biçimine sahip domuz yavrularında hafif ve orta derecede kardiyak yağlanma görüldüğünü söylemişlerdir. Buna benzer bulgular Corner (1983) nın çalışmasında bulunmuştur.

Schiefer vd. (1978) Macaca fascicularis maymunlarına yapılan çalışmada Maymunlara, 120 gün süre zarfında bir gruba 3000 mg/kg/gün Erüsik Asit ve diğer gruba yüksek miktarda Erüsik Asit verilmiştir. Tüm gruplarda Miyokardinal Yağlanma mevcut olurken, yüksek miktarda Erüsik Asit içeriğine sahip gıdalarla beslenen hayvan gruplarında belirgin şekilde miyokardiyal yağ birikimi gözlemlenmiştir.

Aherne vd. (1976) glutamik oksalo, asetik transaminaz ve serum kolestrol seviyelerinin bazı hayvanlarda ciddi düzeyde bir artış gözlemlendiğini bildirmiş lakin bu oluşan durumun Erüsik Asit miktarına bağlı olmadığını belirtmiştir. Yalnızca bu bilgilerin Erüsik Asitin sağlık alanında zararlı olmadığı görüşünde yeterli olmadığı söylenmiş, Erüsik Asitin uzun vadede toksik bir etkisi olabileceğine dair çalışmalar yapılmaya devam edilmiştir.

1974 yılında Fransa'da kalp Yetmezliği olan 254, 788 kişiye yapılan epidemiyolojik çalışmada 269 kişide sıçanlardakine benzer kardiyomiyopati bulunmuştur ama bu durumda bitkisel yağ tüketimiyle anlamlı bir ilişki bulunup kurulamamıştır.

Ziemplanski vd. (1974) tarafından yapılan çalışmada, bir grup fareye % 30 Erüsik Asit içeren Kolza Yağı ile besleme yapılmıştır. Bu farelerde 7 gün içinde %34 miktarında Erüsik Asit birikimi olduğu gözlemlendi. Sonra ki günler Erüsik Asit içeren Kolza Yağıyla besleme yapılmamasına rağmen 28. Gün ancak bu oran %20 ye düştü ve miyokardial lipitlerindeki Erüsik Asitin yavaş yavaş azaldığı gözlemlendi. 12. Ayın sonunda vücutlarında ki Erüsik Asit miktarının %4.2 ye düştüğü rapor edildi.

Beare-Rogers vd. (1971) yaptığı bir çalışmada sıçanlara 6600 mg/kg ve 5200 mg/kg Erüsik Asitle besleme yapılmıştır. Bu iki besleme türü sonucunda sıçanların kalplerinin ve karacigerlerinin ağırlıkları arasında önemli ölçüde bir fark olmazken, 6600 mg/kg Erüsik Asitle beslenen hayvanların karacigerlerinde ciddi bir yağ birikimi meydana gelmiş olup, 14. Günde bu birikimin en üst seviyeye ulaştığı görülmüştür. Lakin 28. Gün azalmış olduğu ve kontrol gurubuna benzerlik gösterdiği bildirilmiştir. Kalpte ise düşük Erüsik Asitle (5200 mg/kg) beslenen sıçanlarda bile 28. Günde Azalma gözlemlenmiş ama yağ birikiminin hala fazla miktarda olduğu görülmüştür.

Kumar vd. (2010) toplam 92 tane genotipi değiştirilmiş ürün üzerinde yapılan bu analiz, Erüsik Asit miktarınca %0.5 ile %57.3 arasında değerlere sahip ürünler ve glukosinolat içeriği bakımından ise 15-130 µmol / g değişkenlik gösteren ürünlere yapılmıştır. Bu yöntemde Erüsik Asit içeriği gaz kullanılarak, sıvı kromatografisinde belirlenmiştir. Ayrıca yağın hızlı, tahribatsız ve eşzamanlı analizinin sağlanması için Yakın kızılötesi yansıma spektroskopisi (NIRS) kullanılmıştır. Mevcut araştırmanın amacı ise kolza tohumu ve hardal tohumu içinde bulunan Erüsik Asit ve Glukozinolat için kalibrasyon parametreleri oluşturmaktır. Tohumdaki toplam glukozinolat içeriği sodyum tetrachloropalladate çözeltisi ile glukozinolatlar arasındaki kompleks oluşumdan yola çıkılarak renk yoğunluğu kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen Spektrumlar ayrıca NIR'de

toplanmıştır. Buna göre regresyonu için; kalibrasyon parametreleri geliştirilmiştir ve en iyi spektral bölge kullanılarak Erüsik Asit ve glukozinolatlar için değerler bulunmuştur. Bu yöntemde Erüsik asidi taramak için en iyi spektral bölge 7502.1 ve 5444.6 cm<sup>-1</sup> arasında (1332.98-1836.68 nm) olduğu, glukozinolatlar için optimum spektral bölge 7502.1–5444.6 cm<sup>-1</sup> ve 4601.6– 4246.7 cm<sup>-1</sup> (2173.16– 2355 nm) olduğu bildirilmiştir. Buna göre kalibrasyon parametreleri geliştirilmiştir. Bilgi en iyi spektral bölgeden kullanarak gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisi ile NIRS değerleri arasındaki kalibrasyon çok yakın ilişki göstermiştir.

### **1.3. Çalışmanın Amacı**

Bu tezin amacı Erüsik asidin tayin edilmesi ile ilgili analiz metodu geliştirilmesidir. Bu analiz metodunda eş zamanlı olarak hem miktar tayini, hem de analitin doğrulanması yapılmıştır. Gıda analizlerinde matriks etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle de Erüsik asidin geliş zamanında başka analitlere ait piklerin gelme ihtimali vardır. Bu piklerin geliş istenen ürünün hangi pikte geldiğini anlama zorluğu yaşatmaktadır. GC şartlarında cihaz, analitin geliş zamanına göre bize pik verir. O sırada başka maddelerinde aynı zamanda gelme ihtimali vardır. Aradığımız analitin hangisi olduğunu kesinleştirmemiz için MS dedektör ile doğrulanması gereklidir. Her ne kadar standart olarak Erüsik Asit verilsede cihazın çalışma sistemi değişmediğinden dolayı, bu durumun yapılması gereklidir. Geliştirilmiş olan bu analiz metodunun amaçları arasında doğrulama çalışması da bulunmaktadır. Böylece gelen pikler doğrulanmış ve kesinleşmiş olacaktır. Yanılgıya ihtimal vermemesi bakımından bu metodun geliştirilmesi önemlidir. 2016/4 TGK tebliğine göre validasyonu gerçekleştirilen bu metod literatürde Erüsik asidin eş zamanlı olarak tayini ve doğrulanması metodu ile ilgili olan eksikliği giderilmeye çalışılmıştır.

### **1.4. Çalışmanın Kapsamı**

28157 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar yönetmeliği bölüm 7. de Erüsik asidin MRL verilmiştir. Bu nedenle de bu analitin (Erüsik Asitin) riskli gıdalarda analizlerinin yapılması zorunludur. Erüsik Asitin gıdalarda bulunması ile ilgili resmi bir analiz metodu bulunmamaktadır. Tezin çalışma konusu Erüsik Asitle ilgili analiz metodunun geliştirilmesi ve validasyon çalışmalarının yapılmasıdır. Geliştirilmiş

olan bu analiz metodu katı ve sıvı yağlar, % 5 den fazla yağ içeriği olan gıdalar ve Erüsik Asit bulunma riski olan gıdalarda Erüsik tayini metodunun geliştirilmesini kapsamaktadır. Erüsik Asit bulunma riski olan gıdalarda Erüsik Asit tayini metodunun geliştirilmesi kapsamında yapılan bu çalışma Erüsik asidin eş zamanlı olarak tayini ve doğrulanması metodu ile ilgili olan eksikliğin giderilmesi amacıyla geliştirilmiş. Bu çalışma sonunda Gıda Analiz Laboratuvarlarda bu metod kullanılabilir ve Erüsik Asitin bulunmasına dair bir analiz metodu geliştirilmiştir.



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Katı ürünlerdeki yağları ekstraksiyonunu ve analizlerini yapmak için Gerhard marka klasik Soxhlet yağ tayin cihazı, tartım işlemlerinde Sartorius marka 0.1 mg hassasiyetinde terazi, ürünlerdeki yağ miktarını tespit etmek amacıyla Dahian marka etüv, ürünlerin ve koyulan kimyasalların karışması için Heidolph marka vorteks karıştırıcı, yoğunluğa sahip yağlarımızın ayırımını gerçekleştirmek için Weightlab WN-CM6000 marka Santrifüj ve Erüsik Asit miktarı analizi için Agilent marka 7890 A GC-MS/FID cihazı kullanıldı. Kullanılan tüm kimyasallar ve çözücüler Merck ve Sigma marka olup HPLC gradient grade saflıkta. Analizde kullanılan yağ Asitleri mix etiketi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kullanılan yağ Asitleri standartları

### 2.2. Ürünlerin Hazırlanması

Analiz esnasında sıvı yağlar direkt olarak kullanıldı. Bebek maması, tahin helvası gibi numunelerde soxhlet cihazı ile yağ ekstraksiyonu yapıldı. Yağ ekstraksiyona yapılacak olan ürünler homojen hale getirildi. Daha sonra yağ ekstraksiyon işlemine geçildi.

### 2.2.1. Toplam Yağ Analizi

Homojen hale getirilen numuneden 5.0000 g sokselet kartuşuna doldurulup ağzı hidrofil pamuk ile kapatıldı. Toplama balonu 103 °C’da 2 saat süre ile tutularak sabit ağırlığa getirilip tartıldı ve dara olarak kaydedildi. Kartuşlar soxelet cihazının orta kısmına konuldu. Orta kısım toplama balonuna yerleştirildi. Orta kısım n-hegzan ile dolduruldu ve sifon yaptırıldı. Tekrar orta kısmın yarısına kadar n-hegzan ile dolduruldu. Üst kısım orta kısmın üstüne yerleştirildi. Su soğutucusu, ısıtıcı ünite bağlantıları yapılarak 6 saat süre ile ekstraksiyona tabi tutuldu. İşlem bittiğinde kartuşlar çıkartıldı. Balondaki n-hegzan sokselet cihazının orta kısmında toplandı. Toplama balonunda kalan çözücü tamamen uzaklaştırıldı. Toplama balonu etüve konularak 103 °C’da sabit ağırlığa getirilerek tartılıp ham yağ miktarı (%) hesaplandı (TS EN ISO 11085, 2016).

### 2.3. Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Hazırlanması

Kullanılan yöntem TS EN ISO 12966-4’ den modifiye edilmiştir. Tüm katı, sıvı yağlar ve yağlı ürünlerden elde edilen yağlardan 20 mL hacmindeki vida kapaklı cam tüplere örneklerden 100 mg hassas terazide tartıldı. Üzerine 5mL n-hegzan100 µL metanollü 2N lik KOH ilave edildi. Tüplere hazırlanmış olan ürünler 1dk vortekslendi ve 5 dk santrifüjlendi. Üsteki berrak kısımdan 1.8 mL viallere aktarıldı. GC cihazına analiz amacıyla verildi ( TS EN ISO 12966-4, 2015).

### 2.4. GC-MS/FID Cihazının Kromotografik Şartlar İnlet Şartları

Sıcaklığı	: 250 °C
Basınç	: 21.231 psi
Toplam Akış	: 42.398 mL/dk
Enjeksiyon Hacmi	: 1 µL
Split Oranı	: 1:20

#### Kolon Şartları

RESTEK Rtx-2330 kolon (fused silica) 30 mm x 0,25 mm x 0,2 µm (Cat. No 10723, Seri no 1081624) veya başka uygun ayırım imkanı veren kapiler GC kolonu ya da muadili

Akış Hızı	: 1.8761 mL/dakika
Basınç	: 21.231 psi
Akış durumu	: Sabit basınç

### **Kolon fırın programı**

Başlangıç sıcaklığı 50 °C 1dk sıcaklıkta, dakikada 25 °C lik artışlarla 200 °C bu sıcaklıkta 1 dk. dakikada 3 °C lik artışla 230 °C ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 27 dk beklendi. Toplam program süresi 45 dakika oldu. Başka bir kolonun kullanılması durumunda programda yeterli kromatografik ayırımı sağlayabilmek için değişiklikler yapılabilir.

### **Dedektör Şartları**

FID sıcaklığı	: 280 °C
H <sub>2</sub> akış hızı	: 40 mL/dakika
Hava akış hızı	: 450 mL/dakika Make-up Helyum akış hızı : 25

### **mL/dakika MS Dedektör Şartları**

MS Quad	: 150 °C
MS Source	: 230 °C
Aux-2 Sıcaklığı	: 230 °C
Solvent Delay	: 3.75 dk

## **2.5. Hesaplama**

Enjeksiyon sonunda elde edilen kromatogramlardan alan normalizasyon yöntemi kullanılarak % alan olarak sonuçlar hesaplandı.

$$\text{Yağ asidi, \%} = A (\text{Yağ asidi metil esteri}) * 100 / A(\text{Toplam yağ Asitleri metil esterleri}) \quad (2.1.)$$

A = İntegrasyonu yapılan Pik alanı



## 2.6. Sonucun Verilmesi

Yağ Asitleri kompozisyonu analizinde sonuçlar % alan cinsinden verildi. Değerlendirmesi yapılacak yağ Asitleri kompozisyonuna ait pik görülmediği durumlarda sonuç ölçülen değerler ölçüm limiti (LOQ) altında ise sonuç alan cinsinden verilmez “Tespit Edilemedi” olarak verilir. Bazen bu sonuç kısaltılarak TELA veya TEDB biçiminde raporlandırılır. Yapılan çalışmada ölçüm limiti (LOQ) cihazın tespit edilebilir en düşük düzeyi olarak % 0.37 olarak bulundu.

Ölçüm limiti üzerinde çıkan yağ Asitleri bileşenleri ise virgülden sonra iki basamaklı olarak % XX.XX olarak verildi.

## 2.7. Çalışmada Yapılan Validasyon Parametreleri

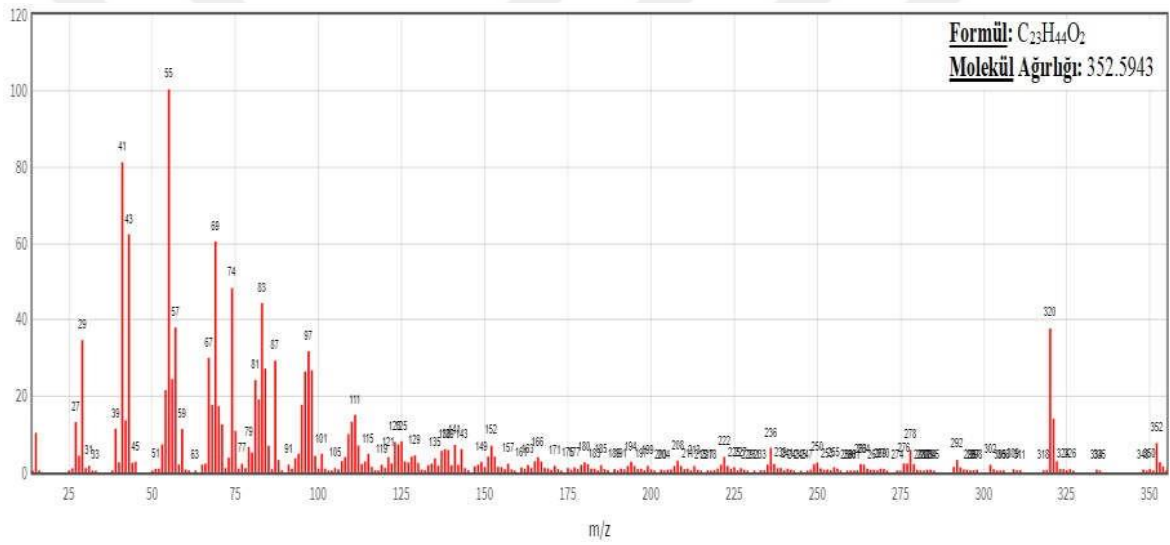
Bu metot için aşağıda belirtilen verifikasyon parametresi çalışılmıştır.

- Spesifiklik/Seçicilik
- Tespit limiti
- Ölçüm limiti
- Geri kazanım
- Tekrarlanabilirlik
- Tekrar Üretilirlik
- Ölçüm Belirsizliği

Metot verifikasyonu için örnek matriksi olarak kanola yağı, hardal yağı, ayçiçek yağı kullanılmıştır. Tekrarlanabilirlikte; her bir personel tek bir günde 6 paralel çalışma; Tekrar üretilebilirlikte; her bir personel bir gün 6 paralel çalışma (aynı zamanda tekrarlanabilirlik verisi olarak kullanılmaktadır), 2. farklı gün 2 paralel ve 3. farklı gün 2 paralel çalışma yapmıştır. Hesaplamalar % oransal dağılım olarak yapılmıştır. Erüsik Asit için TKG Bulaşanlar Yönetmeliği’ ndeki limit değer ve Türk Gıda Kodeksi Bebek Formülleri Tebliği (Tebliğ No: 2014/31) esas alınarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu analizde alan normalizasyon yöntemiyle sonuç verildiği için lineer aralık çalışması yapılmadı.

### 2.7.1. Spesifiklik ve Seçicilik

Bu çalışmada GC-MS/FID cihazı kullanıldı. Bu cihaz da kullanılan kolonun çıkışı ikiye ayrılarak bir ucu MS detektöre bir ucuda FID detektöre bağlandı. Bu şekilde aynı anda hem MS dedektörde hemde FID dedektörde analizi yapıldı. MS dedektörde Erüsik asidin doğrulaması yapıldı. Ürünlerin hepsi ayrı ayrı GC şartları için hazırlanmış ve Erüsik Asit içeriklerine bakılmıştır. Ayrıca Erüsik Asit geliş zamanını tespit etmek için Erüsik Asit standartı kullanılmıştır. Aynı zamanda MS dedektör ile girişim olup olmadığı kontrol edildi. Bu şekilde doğrulaması yapıldı. Bu çalışmada 5 adet doğrulama çalışması yapıldı.



Şekil 2.2. Erüsik Asit metil esteri kütle spektrumu

### 2.7.2. Tespit Limiti (LOD), Tayin Limiti (LOQ) ve Metot Tespit Limiti (MDL)

Tespit sınırı (LOD) hesaplanması ve tayin sınırı (LOQ) hesapması aşağıda verilen formüllere göre hesaplandı. Tespit limiti ve tayin limiti çalışmasında; ilk olarak çalışılacak olan numunenin Erüsik Asit içerip içermediği tespit edildi. Örnek Erüsik Asit içermemektedir. Son üründe yaklaşık % 0.1 Erüsik Asit olacak şekilde Erüsik Asit spike yapıldı. İki ayrı operatör tarafından 10' ar adet toplamda 20 adet çalışma yapıldı. Yöntem olarak 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6 maddelerinde kullanılan adımlar kullanıldı. Ortalama değerleri ve standart sapma değerleri hesaplandı. TGK 2016/4 Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği' ne göre n>20

örnek için GC' de analiz edilerek standart sapması hesaplandı.

$$\text{LOD: } SD \times 3 \quad (2.1.)$$

$$\text{LOQ: } SD \times 10 \quad (2.2.)$$

LOD : Tespit Limiti (Limit of Detection)

LOQ : Tayin Limiti (Limit of Quantitation) SD : Standart Sapma (Standard Deviation)

Metot deteksiyon limiti, belirli bir analitik protokol ile bir maddenin ölçümlerinin kolayca blank bir ölçümden nasıl ayırt edilebileceğini tanımlayan istatistiksel olarak belirlenmiş değerdir. Metot deteksiyon limitleri matris, enstrüman ve analiste özgüdür ve iyi tanımlanmış bir analitik yöntem gerektirir. Metot deteksiyon limitleri, farklı laboratuvarların yeteneklerini aynı metotlarla ve aynı laboratuvardaki farklı analitik metotlarla karşılaştırmak için kullanışlı bir mekanizma sağlar. Metot Tespit Limiti (MDL), analit konsantrasyonunun sıfırdan büyük olduğuna ve % 99 güvenle ölçülebilen ve raporlanabilen bir maddenin minimum konsantrasyonudur. Bir numunenin analiti içeren belirli bir matristeki analizinden belirlenir.

$$\text{MDL : } (s) \times (t\text{-değeri}) \quad (2.3)$$

s : Analiz sonuçlarından elde edilen standart sapma

t- değeri : % 99 güven aralığında t tablosundan elde edilen değer

### 2.7.3. Geri Kazanım

Geri alma çalışmasında, sıvı ve katı yağ örnek körüne latin çiçeğin tohumlarından elde edilen yağ örneğinden Erüsik Asit %5, %10 ve %15 oranında olacak biçimde ekleme yapıldı. Bu çalışmada iki farklı analizci tarafından her bir farklı konsantrasyonda on adet analiz olacak biçimde gerçekleştirildi. Yöntem olarak 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6 maddelerinde kullanılan adımlar kullanıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilen formüle göre % geri alma oranları hesaplandı.

$$\%R = [(CF-CU)/CA] \times 100 \quad (2.4)$$

CF : Analit eklenmiş kör örnek ölçüm sonucu

CU : Standart eklenmemiş kör örnek ölçüm sonucu

CA : Eklenen standart miktarı

Yapmış olduğum çalışmada katı ve sıvı yağ örneklerinde Erüsik Asit bulunmamaktaydı. Bu nedenele CU sıfır olarak alındı.

#### **2.7.4. Kesinlik**

Bir metodun ölçüm sonuçlarının gerçek değere ve birbirine yakınlığını göstermek için kullanılır. Doğruluk; Kesinlik ve Gerçeklik olarak 2 parametreden meydana gelir. Kesinlikle ölçüm sonuçlarında çıkan değerlerin birbirine yakınlığı ifade edilir. (Magnusson ve Örnemark, 2014; Yılmaz, 2013; Yılmaztekin ve Cabaroğlu, 2011). Bu 2 parametre için metotlarda, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik çalışmaları yapılmıştır.

##### **2.7.4.1. Tekrarlanabilirlik**

Tekrarlanabilirlik çalışmasında aynı gün içerisinde %5, %10, %15 konsantrasyonlarda olacak biçimde hem katı hem sıvı yağ için 6 tekrarlı olarak iki analizci tarafından çalışıldı. Yöntem olarak 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6 maddelerinde anlatılan adımlar kullanıldı. Ardından ortalama değer, standart sapma değeri, % bağıl standart sapma değeri hesaplandı. Hesaplama 1.1.19.1.2.1 tekrarlanabilirlik maddesinde anlatılan formül kullanıldı. Elde edilen % RDS<sub>r</sub> değeri Türk gıda kodeksi 2016/4 nolu tebliğine göre değerlendirildi.

##### **2.7.4.2. Tekrar Üretilebilirlik**

Tekrar üretilebilirlik çalışmasında altı farklı gün içerisinde hem katı, hem sıvı yağda % 5, % 10, % 15 konsantrasyon değerlerinde iki birey tarafından iki defa çalışma yürütüldü. Yöntem olarak 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6 maddelerinde anlatılan adımlar kullanıldı. Ardından ortalama değer, standart sapma değeri, % bağıl standart sapma değeri hesaplandı. Hesaplama 1.1.19.1.2.2 tekrar üretilebilirlik maddesinde anlatılan formül kullanıldı. Elde

edilen %  $RDS_R$  değeri Türk gıda kodeksi 2016/4 nolu tebliğine göre değerlendirildi.

### 2.7.5. Ölüm Belirsizliği

Ölüm belirsizliğinin hesaplamasında; doğruluk ve kesinlikten (tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilbilirlik) kaynaklanan standart belirsizlikler kullanıldı. Hesaplanan standart belirsizlikler kullanılarak birleştirilmiş belirsizlik hesaplandı. Belirsizlik değeri % 95 güven aralığında  $k=2$  için genişletilmiş belirsizlik hesaplandı. Mevzuat gerekli olduğunda karar kuralı uygulanmaktadır. Belirsizlik sonucu verilirken aşağıda hesaplama yöntemi kullanılmıştır.

$$\text{B} = C \pm C * UG \quad (2.5.)$$

B : Ölüm belirsizliği

C : Elde edilen analitik sonuç

UG : Genişletilmiş belirsizlik (olarak %95  $k=2$  güven aralığında)

### **3. BULGULAR VE TARTIŞMA**

#### **3.1 Analiz Sonuçları**

Elde edilen analiz sonuçlarının hesaplamalarını exel programı üzerinde yapılarak genel olarak değerlendirmeleri TGK 2016/4' e göre yapıldı.

##### **3.1.1. Tespit Limiti (LOD), Tayin Limiti (LOQ) ve Metot Dedeksiyon Limiti (MDL) Sonuçları**

Tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ), metot validasyonunda iki önemli performans özelliğidir. Tespit limiti (Limit of Detection, LOD) örnekte analitin tespit edilebilen en küçük konsantrasyonudur. Tespit limiti (LOD) aynı zamanda, bir blank örnekten istatistiksel olarak farklı olduğu tespit edilebilecek en düşük konsantrasyon seviyesidir (% 99 güven aralığında). LOD tipik olarak Sinyal-gürültü oranınının 5 'ten büyük olduğu bölge olarak da tanımlanır (Ripp, 1996).

Tayin limiti (Limit of Quantification, LOQ), kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük konsantrasyondur. Tayin limiti aynı zamanda örnek içinde analitin kabul edilebilir kesinlik ve doğruluk ile tespit edilebilen en düşük miktarı olarak tanımlanabilir. Aynı zamanda tayin limiti raporlanabilen en düşük konsantrasyon olarak tanımlanır. LOQ matematiksel olarak bir dizi için sonuçların standart sapmasınının 10 katına eşit olarak tanımlanır (Ripp, 1996).

Metot deteksiyon limiti, belirli bir analitik protokol ile bir maddenin ölçümlerinin kolayca blank bir ölçümden nasıl ayırt edilebileceğini tanımlayan istatistiksel olarak belirlenmiş değerdir. Metot deteksiyon limiti matris, cihaz ve analizeye özgüdür ve iyi tanımlanmış bir analitik yöntem gerektirir. Metot deteksiyon limiti, farklı laboratuvarların yeteneklerini aynı metotlarla ve aynı laboratuvardaki farklı analitik metotlarla karşılaştırmak için kullanışlı bir mekanizma sağlar (Ripp, 1996).

Ölçüm limitinin doğrulanması, validasyona tabi tutulan yöntem için kabul edilebilir standart sapma seviyesine dayanır. Boş bir matris numunesine tayin sınırı için kabul edilen konsantrasyon ilave edilerek ve tekrarlanabilirlik koşulları altında en az 5 kez analiz edilmesi gerekmektedir. Bu tekrarlanan analizlerin ortalama değeri ( $x_{LOQ}$ ) ve standart sapmalar

( $s_{LOQ}$ ) hesaplanmalıdır. Bu değerler, hesaplanan miktar limitinin kesinliğinin, kabul edilebilir limitin altında olup olmadığını belirler (Batinova vd., 2009). Bu amaçla LOQ doğrulaması için 5 adet çalışma yapıldı sonuçlar  $\% 0.38 \pm 0.01$  olarak bulundu. Bu şekilde yapılan LOQ çalışmasının doğruluğu kontrol edilmiş oldu. Yapılan 10 tane çalışmaya ait GC Kromatogramları Şekil 6.1. – 6.8. verilmiştir.

Tablo 3.1. Tespit limiti (LOD), tayin limiti (LOQ) sonuçları ve metod dedeksiyon limiti (MDL) sonuçları

Analiz Sayısı	A1	A2	İlave Edilen Miktar % 0.35	% Geri Alma
1	0.35	0.39	0.37	105.70
2	0.33	0.32	0.33	94.28
3	0.34	0.42	0.38	108.57
4	0.38	0.41	0.39	111.42
5	0.36	0.38	0.37	105.43
6	0.35	0.30	0.33	94.28
7	0.37	0.30	0.34	97.14
8	0.38	0.24	0.31	88.57
9	0.37	0.41	0.39	111.42
10	0.34	0.23	0.28	80.71
<b>Ortalama %</b>			0.35	
<b>Stadart Sapma (S) %</b>			0.04	
<b>MDL %</b>			0.11	
<b>LOD %</b>			0.11	
<b>LOQ %</b>			0.38	
<b>Yüksek ilave kontrolü (MDL*10&gt;İlave Miktarı)</b>			*1.08	> 0.35
<b>Düşük ilave kontrolü ( MDL&lt;İlave Miktar)</b>			0.11	< 0.35*
<b>S/N oranı</b>			8.75	< 10*
<b>MDL &lt; Gereklilik</b>			% 0.11	< % 1.0*
<b>Geri Alma Oranı %</b>			99.44*	

A1 Analizci 1, A2 analizci 2, \* uygundur

Yapılanuz çalışmada LOD % 0.11, LOQ % 0.38 ve MDL % 0.11 olarak bulundu. Elde edilen bu değerlerin uygunluğu 5 farklı noktada kontrolü yapıldı (Ripp, 1996). Ayrıca üst paragrafta anlatıldığı gibi çalışma yapılarak LOQ uygunluk değerlendirmesi yapıldı. Birinci nokta kontrolde; yüksek ilave kontrolünde MDL\*10 değerinin ilave edilen miktardan (% 0.35) büyük olması gerekmektedir. Tablo 3.1. de görüldüğü gibi MDL\*10>İlave Miktarı; 1.08 > 0.35 şartını sağlamaktadır. İkinci nokta kontrolde; elde edilen MDL ile ilave edilen miktar arasında değerlendirme yapıldı. Bu değerlendirmede MDL miktarı ilave edilen miktardan küçük olması gerekmektedir. Tablo 3.1. de görüldüğü gibi MDL<İlave Miktar; 0.11 < 0.35 şartını sağlamaktadır. Üçüncü nokta kontrolünde S/N oranı incelendi. Bu değer < 10 olması gerekmektedir (Ripp, 1996). Tablo 3.1. de görüldüğü gibi bu değer 8.75 olarak bulundu. Dördüncü nokta kontrolünde MDL < Gereklik şartını sağlayıp sağlamadığına bakıldı. En düşük Erüsik Asit içeriği, Türk Gıda Kodeksi Bebek Formülleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2014/31) toplam yağ içeriğinin % 1'ini geçmemelidir biçiminde tanımlanmıştır. Buna göre; %0.11 < % 1.00 şartını sağlamaktadır. Beşinci nokta kontrolünde LOD, LOQ ve MDL çalışmalarının % geri alma kontrolü yapılmıştır. TGK 2016/4' e göre geri kazanım kriteri % 95 - %105 aralığında verilmiştir. Buna göre geri alma sonuçları da uygun bulunmuştur.

Literatürde benzer biçimde MDL, LOQ ve LOD parametrelerinin uygunluk kontrolü sulara Atrazin'in gaz kromatografisinde analizi, Pb (Kurşun) 'nun içme sularında yapılan analizi çalışmalarında yapılmıştır (Ripp, 1996).

TGK 2016/4 Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği' ne göre verilen değerler LOD  $\leq 1$  g/kg ( $\leq 0,1$  %); LOQ  $\leq 5$  g/kg ( $\leq 0,5$  %) şeklindedir. Yapılan bu validsayon çalışmasına ait LOD ve LOQ parametreleri TGK 2016/4' da verilen limitleri karşıladığı için uygundur.

### **3.1.2. Geri Alma (Gerçeklik) Analiz Sonuçları**

% Geri alma çalışması iki analizci tarafından bir adet sıvı yağ (Kolza yağı) ve bir adet katı yağ ( Palm yağı) çeşitleri üzerinde yapıldı. Bu amaçla hazırlanan katı ve sıvı yağ örneklerinde Erüsik Asit miktarı % yağ Asitleri kompozisyonu üzerinde % 5.00, % 10.00 ve % 15.00 olacak biçimde latin çiçeği yağından ilave yapılarak gerçekleştirildi. % Geri alma, elde edilen ortalama analiz sonucunun gerçek değere oranı olarak tanımlanır. Geri alma çalışmasında, numuneye belirli miktarlarda standart ilave edilerek kullanılan metodun



doğru çalışıp çalışmadığı kontrol edilir. Bu kontrol % geri alma olarak tanımlanır(Naga, 2012). Kabul edilebilir ortalama geri kazanımın aralığı, analitin konsantrasyonu azaldıkça genişler. Bu 1 ppb'den % 100'e kadar olan analit konsantrasyonları için hedef ortalama geri kazanım aralıkları sağlar. Bu % geri kazanım aralıkları AOAC 2016 verilmiştir. Ayrıca TGK 2016/4 ' de geri alma oranları %95-105 arasında verilmiştir. Analiz numunesi tüm metot kullanılarak analiz edildiğinde elde edilen analitin oranı veya yüzdesi. İki tür geri kazanım vardır: 1. numune içinde bulunan analit artı eklenen analitin toplanmasına dayanan toplam geri kazanım ve (2) yalnızca eklenen analit temelinde marjinal geri kazanım (numunede bulunan analit hem paydan hem de paydadın çıkarılır).

Tablo 3.2. Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 5.00 geri alma

Katı yağ- Erüsik Asit % 5.00 konsantrasyon çalışması	n	Analizci 1	Analizci 2	% GA	% GA	Uygunluk	Uygunluk
	1	5.01	5.05	100.20	100.20	uygun	Uygun
	2	4.91	5.09	98.20	98.20	uygun	Uygun
	3	5.05	4.93	101.00	101.00	uygun	Uygun
	4	5.09	5.02	101.80	101.80	uygun	Uygun
	5	5.03	5.04	100.60	100.60	uygun	Uygun
	6	4.92	5.07	98.40	98.40	uygun	Uygun
	7	5.04	5.01	100.80	100.80	uygun	Uygun
	8	5.07	4.90	101.40	101.40	uygun	Uygun
	9	5.01	5.03	100.20	100.20	uygun	Uygun
10	5.02	5.05	100.40	100.40	uygun	Uygun	
						% R- Ortalama	100.30
						% R- Standart sapma	1.14
						n	20
						$U_x = \text{Standart sapma} / \sqrt{n}$	0.2548
						$U_i$	0.2536
						$t_{\text{deneysel}}$	1.177
						$t(\text{tablo}_{\%95 \text{ confidence level. two-tailed. } n-1=19})$	2.090
						$t < t(\text{tablo})$ ise $U_x$ . $t \geq t(\text{tablo})$ ise $U_i$ kullanılır	

Erüsik Asitle ilgili palm yağında % 5.00' lık çalışmada geri alma oranı ortalama olarak %  $100.30 \pm 1.14$  bulunmuştur. Bu oran TGK 2016/4' de geri alma oranlarına % 95-105 aralığına uygundur. Her bir analizcinin yapmış olduğu her bir analizide ayrı ayrı değerlendirildiğinde buradan elde edilen sonuçlarda TGK 2016/4' ya uygundur. Yağ Asitleri ile ilgili yapılan bir araştırmada dört tane farklı konsantrasyonda çalışılmıştır.

Genel olarak geri alma oranı % 70-120 arasında bulunmuştur (Pardo, 2012).

% Geri alma çalışması eğer CRM veya RM ile çalışıldığı zaman gerçeklik parametresi olarakda validasyon çalışmalarında kullanılabilir. Ayrıca CRM veya RM olmayan durumlarda spike yapmak suretiyle gerçeklik çalışması yapılabilir. Gerçeklik çalışmasının değerlendirmesinde t testi veya % bağıl hata oranı kullanılabilir.

Doğruluk çalışması % bağıl hata bakılarak da değerlendirme yapılabilir. % Bağıl hata % 10 'dan küçük olmalıdır.

Yapılan çalışmanın gerçeklik parametresi olarak uygunluk değerlendirmesi t testi ile yapıldı. % 5.00' lık geri alma çalışmasında, T tablosunda  $t_{0.95}=2.090$  dir.  $t_{\text{deneysel}} < t_{\text{tablo}}$   $1.17 < 2.09$  olduğundan çalışma uygun olarak bulundu. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %5 lik Katı Yağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait GC Kromotoğramları Şekil 6.1. ve Şekil 6.7. de verilmiştir.

Tablo 3.3. Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit %10.00 geri alma

Katı yağ- Erüsik Asit % 10.00 konsantrasyon çalışması	n	Analizci 1	Analizci 2	% GA	% GA	Uygunluk	Uygunluk
	1	10.01	9.98	100.10	99.80	uygun	uygun
	2	9.85	9.88	98.50	98.80	uygun	uygun
	3	9.80	9.83	98.00	98.30	uygun	uygun
	4	10.23	9.93	102.30	99.30	uygun	uygun
	5	9.99	10.43	99.90	104.30	uygun	uygun
	6	9.89	9.95	98.90	99.50	uygun	uygun
	7	9.74	9.94	97.40	99.40	uygun	uygun
	8	9.92	9.84	99.20	98.40	uygun	uygun
	9	10.01	9.69	100.10	96.90	uygun	uygun
	10	9.81	9.99	98.10	99.90	uygun	uygun
						% R- Ortalama	99.36
						% R- Standart sapma	1.65
						n	20
						$U_x = \text{Standart sapma} / \sqrt{n}$	0.3685
						$U_i$	0.3632
						$t_{\text{deneysel}}$	1.750
						$t_{\text{tablo}} (\%95 \text{ confidence level, two-tailed, } n-1=19)$	2.090
						$t < t_{\text{tablo}}$ ise $U_x$ . $t \geq t_{\text{tablo}}$ ise $U_i$ kullanılır	

Erüsik Asitle ilgili palm yağında yapılan % 10.00' lık çalışmada geri alma oranı ortalama olarak  $99.36 \pm 1.65$  bulunmuştur. Bu oran TGK 2016/4' de geri alma oranlarına

% 95-105 aralığına uygundur. Her bir analizcinin yapmış olduğu analizler ayrı ayrı değerlendirildiğinde buradan elde edilen sonuçlarda TGK 2016/4' ya uygundur. Bu çalışmanın gerçeklik parametresi olarak uygunluk değerlendirmesi t testi ile yapıldı. % 10.00' lık geri alma çalışmasında, T tablosunda  $t_{0,95}=2.090$  dir.  $t_{deneyysel} < t_{tablo}$   $1.75 < 2.09$  olduğundan çalışma uygun olarak bulundu. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %10 lik Katı Yağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait GC Kromotoğramları Şekil 6.2 ve Şekil 6.8' de verilmiştir.

Tablo 3.4. Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit %15.00 geri alma

Katı yağ- Erüsik Asit % 15.00 konsantrasyon çalışması	N	Analizci 1	Analizci 2	% GA	% GA	Uygunluk	Uygunluk
	1	15.09	15.03	100.60	100.20	uygun	Uygun
	2	15.50	14.71	103.33	98.07	uygun	Uygun
	3	14.69	15.58	97.93	103.87	uygun	Uygun
	4	14.79	14.65	98.60	97.67	uygun	Uygun
	5	14.50	14.50	96.67	96.67	uygun	Uygun
	6	14.70	15.62	98.00	104.13	uygun	Uygun
	7	14.52	14.82	96.80	98.80	uygun	Uygun
	8	14.55	14.99	97.00	99.93	uygun	Uygun
	9	15.28	15.00	101.87	100.00	uygun	Uygun
10	14.65	14.62	97.67	97.47	uygun	Uygun	
						% R- Ortalama	99.26
						% R- Standart sapma	2.41
						n	20
						$U_x = \text{Standart sapma} / \sqrt{n}$	0.5389
						$U_i$	0.5365
						$t_{deneyysel}$	1.367
						$t$ (tablo_%95 confidence level.two-tailed.n-1=19)	2.090
t < t(tablo) ise $U_x$ . t ≥ t(tablo) ise $U_i$ kullanılır							

Erüsik Asitle ilgili palm yağında Yapılan % 15.00' lık çalışmada geri alma oranı ortalama olarak  $99.26 \pm 2.41$  bulunmuştur. Bu oran TGK 2016/4'de geri alma oranlarına % 95-105 aralığına uygundur. Her bir analizcinin yapmış olduğu her bir analizde ayrı ayrı değerlendirildiğinde buradan elde edilen sonuçlarda TGK 2016/4' ya uygundur. Yapılan çalışmanın gerçeklik parametresi olarak uygunluk değerlendirmesi t testi ile yapıldı. % 15.00' lık geri alma çalışmasında, T tablosunda  $t_{0,95}=2.090$  dir.  $t_{deneyysel} < t_{tablo}$   $1.37 < 2.09$  olduğundan çalışma uygun olarak bulundu. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %15 lik Katı Yağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait GC Kromotoğramları Şekil 6.3 ve Şekil 6.9' de verilmiştir.

Tablo 3.5. Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 5.00 geri alma

Kıvı yağ- Erüsik Asit % 5 konsantrasyon çalışması	n	Analizci 1	Analizci 2	% GA	% GA	Uygunluk	Uygunluk
	1	4.75	4.85	95.00	95.00	uygun	Uygun
	2	4.88	4.86	97.60	97.60	uygun	Uygun
	3	5.11	4.89	102.20	102.20	uygun	Uygun
	4	4.91	5.02	98.20	98.20	uygun	uygun
	5	4.94	5.2	98.80	98.80	uygun	uygun
	6	4.99	4.93	99.80	99.80	uygun	uygun
	7	4.99	4.77	99.80	99.80	uygun	uygun
	8	4.78	4.86	95.60	95.60	uygun	uygun
	9	4.91	4.99	98.20	98.20	uygun	uygun
	10	5.16	4.79	103.20	103.20	uygun	uygun
% R- Ortalama						98.84	
% R- Standart sapma						2.51	
n						20	
Ux=Standart sapma/ $\sqrt{n}$						0.5608	
Ui						0.5608	
t deneysel						2.069	
t (tablo_%95 confidence level.two-tailed.n-1=19)						2.090	
t < t(tablo) ise Ux. t $\geq$ t(tablo) ise Ui kullanılır							

Erüsik Asitle ilgili kolza yağında % 5.00' lık çalışmada geri alma oranı ortalama olarak % 98.84  $\pm$ 2.51 bulunmuştur. Bu oran TGK 2016/4'de geri alma oranlarına % 95-105 aralığına uygundur. Her bir analizcinin yapmış olduğu her bir analizide ayrı ayrı değerlendirildiğinde buradan elde edilen sonuçlarda TGK 2016/4' ya uygundur. Yapılan çalışmanın gerçeklik parametresi olarak uygunluk değerlendirmesi t testi ile yapıldı. % 10.00' lık geri alma çalışmasında, T tablosunda  $t_{0,95}=2.090$  dir.  $t_{\text{deneysel}} < t_{\text{tablo}} 2.069 < 2.090$  olduğundan çalışma uygun olarak bulundu. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %5 lik Sıvı Yağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait GC Kromotoğramları Şekil 6.4 ve Şekil 6.10' de verilmiştir.

Tablo 3.6. Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 10.00 geri alma

Sıvı yağ- Erüsik Asit % 10.00 konsantrasyon çalışması	N	Analizci 1	Analizci 2	% GA	% GA	Uygunluk	Uygunluk
	1	9.65	9.66	96.50	96.60	uygun	Uygun
	2	9.75	9.63	97.50	96.30	uygun	Uygun
	3	9.68	9.77	96.80	97.70	uygun	Uygun
	4	10.06	9.82	100.60	98.20	uygun	Uygun
	5	10.16	9.74	101.60	97.40	uygun	Uygun
	6	10.5	10.2	105.00	102.00	uygun	Uygun
	7	9.63	10.33	96.30	103.30	uygun	Uygun
	8	9.84	10.10	98.40	101.00	uygun	Uygun
	9	10.5	9.79	105.00	97.90	uygun	Uygun
	10	9.66	9.99	96.60	99.90	uygun	Uygun
						% R- Ortalama	99.23
						% R- Standart sapma	2.89
						n	20
						$U_x = \text{Standart sapma} / \sqrt{n}$	0.6458
						$U_i$	0.6432
						$t_{\text{deneysel}}$	1.192
						$t(\text{tablo}_{\%95 \text{ confidence level, two-tailed, } n-1=19})$	2.090
$t < t(\text{tablo})$ ise $U_x$ . $t \geq t(\text{tablo})$ ise $U_i$ kullanılır							

Erüsik Asitle ilgili kolza yağında Yapılan % 10.00' lık çalışmada geri alma oranı ortalama olarak  $99.23 \pm 2.89$  bulunmuştur. Bu oran TGK 2016/4' de geri alma oranlarına % 95-105 aralığına uygundur. Her bir analizcinin yapmış olduğu her bir analizde ayrı ayrı değerlendirildiğinde buradan elde edilen sonuçlarda TGK 2016/4' ya uygundur. Yapılan çalışmanın gerçeklik parametresi olarak uygunluk değerlendirmesi t testi ile yapıldı. % 10.00' lık geri alma çalışmasında, T tablosunda  $t_{0.95}=2.090$  dir.  $t_{\text{deneysel}} < t_{\text{tablo}}$   $1.192 < 2.090$  olduğundan çalışma uygun olarak bulundu. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %10 luk Sıvı Yağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait GC Kromotoğramları Şekil 6.5 ve Şekil 6.11' de verilmiştir.

Tablo 3.7. Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 15.00 geri alma

Sıvı yağ- Erüsik Asit % 15.00 konsantrasyon çalışması	n	Analizci 1	Analizci 2	% GA	% GA	Uygunluk	Uygunluk
	1	14.96	14.96	99.73	99.73	uygun	Uygun
	2	14.86	14.86	99.07	99.07	uygun	Uygun
	3	15.08	14.98	100.53	99.87	uygun	Uygun
	4	14.68	14.68	97.87	97.87	uygun	Uygun
	5	14.86	14.86	99.07	99.07	uygun	Uygun
	6	14.56	14.56	97.07	97.07	uygun	uygun
	7	14.66	14.66	97.73	97.73	uygun	Uygun
	8	15.42	15.42	102.80	102.80	uygun	Uygun
	9	15.32	15.32	102.13	102.13	uygun	Uygun
	10	14.91	14.91	99.40	99.40	uygun	Uygun
						% R- Ortalama	99.51
						% R- Standart sapma	1.79
						n	20
						$U_x = \text{Standart sapma}/\sqrt{n}$	0.4012
						$U_i$	0.4012
						$t_{\text{deneysel}}$	1.230
						$t$ (tablo_%95 confidence level.two-tailed.n-1=19)	2.090
$t < t(\text{tablo})$ ise $U_x$ . $t \geq t(\text{tablo})$ ise $U_i$ kullanılır							

Erüsik Asitle ilgili kolza yağında Yapılan % 15.00' lık çalışmada geri alma oranı ortalama olarak  $99.51 \pm 1.79$  bulunmuştur. Bu oran TGK 2016/4' de geri alma oranlarına % 95-105 aralığına uygundur. Her bir analizcinin yapmış olduğu her bir analizde ayrı ayrı değerlendirildiğinde buradan elde edilen sonuçlarda TGK 2016/4' ya uygundur. Yapılan çalışmanın gerçeklik parametresi olarak uygunluk değerlendirmesi t testi ile yapıldı. % 15.00' lık geri alma çalışmasında, T tablosunda  $t_{0,95}=2.090$  dir.  $t_{\text{deneysel}} < t_{\text{tablo}}$   $1.23 < 2.090$  olduğundan çalışma uygun olarak bulundu.

Kolza yağı ve palm yağı ile yapılan % 5, 10 ve 15 Erüsik Asit geri alma çalışmalarında geri alma oranları % 98.84 ile % 100.30 arasında değişmiştir. Yapılana çalışmada, geri kazanım iyi analitik performans göstermiştir ve elde edilen üç farklı konsantrasyondaki sonuçlar Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2016/4) verilen limitleri karşılamaktadır. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %15 lik Sıvı Yağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait GC Kromotoğramları Şekil 6.6 ve Şekil 6.12' de verilmiştir.

### 3.1.3. Tekrarlanabilirlik Çalışması Analiz Sonuçları

Bir yöntemin tekrarlanabilirliği dediğimizde; bu yöntemle yapılan belli sayıda aynı analizci, aynı metot, aynı zaman içerisinde analizler yapıldığında elde edilen analiz sonuçlarının birbirine olan uygunluk derecesinin ifadesidir. Şu şekilde de tanımlanabilir; homojen bir karışımda aranan bir analit için, birden fazla örnek alınarak çalışma yapıldığında elde edilen elde edilen analiz sonuçların birbiriyle uyumlu olmasıdır. Bir yöntemin tekrarlanabilirliği genellikle analiz sonuçlarının % RSD (bağıl standart sapma) değeri ile ölçülür. Tekrarlanabilirlik için kabul edilebilirlik sınırı yapılan analizin çalışılan konsantrasyonuna bağlıdır. Bu sınırlar kullanılan metotlarda, bazı dokümanlarda ve ülkemizde TGK numune alma analiz metotları tebliğlerinde verilmiştir (AOAC, 2016).

Tekrarlanabilirlik çalışmasında iki analizci tarafından bir adet sıvı yağ (Kolza yağı) ve bir adet katı yağ (Palm yağı) çeşitleri kullanıldı. Bu amaçla hazırlanan katı ve sıvı yağ örneklerinde Erüsik Asit miktarı % yağ Asitleri kompozisyonu içerisinde % 5.00, % 10.00 ve % 15.00 olacak biçimde latin çiçeği yağından ilave yapılarak gerçekleştirildi. İki analizci her bir farklı konsantrasyonda 6 adet çalışma yaptı. Elde edilen sonuçlar tablo 3.7-3.12 'lerde verildi.

Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarlanabilirlik çalışması tablo 3.7 verildi. Bu sonuçları yorumlandığımızda; birinci ve ikinci analizcinin % geri alma oranları sırasıyla

$\% 5.00 \pm 0.10$ ,  $\% 5.07 \pm 0.09$  ve genel ortalama  $\% 5.04 \pm 0.10$  olarak bulundu. % RSD<sub>r</sub>'leri sırasıyla % 1.90, % 1.87 ve birleştirilmiş % RSD<sub>r</sub> % 1.89 olarak hesaplandı. Hem analizci ortalamalarına göre elde edilen sonuçlardan hemde genel ortalamaya göre elde edilen sonuçlardan horwizit eşitliği kullanılarak % HRSD<sub>r</sub> hesaplandı ve % 2.07 olarak bulundu. Deneysel olarak elde edilen hem analizciler bazında tekrarlanabilirlik % RSD'leri hemde birleştirilmiş % RSD' ler hedef % HRSD' den küçük olduğu için % 5.00 'lık tekrarlanabilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi.

Katı yağda % 5.00' lık çalışmada hem analizcilerin kendi çalışmaları arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü hemde analizciler arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü yapıldı. Analizci 1 için 6 paralel analizde (f(6)=4) 0.38 ve min-max farkı 0.28 olarak, analizci 2 için (f(6)=4) 0.38 ve min-max farkı 0.28 ve analizciler arasında ise (f(2)=2.8) 0.26 ve min-max farkı 0.06 olarak bulundu. Analizcilerin kendi içindeki ve arasındaki tekrarlanabilirlik limitleri uygun olarak bulundu.

Tablo 3.8. Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarlanabilirlik çalışması

I. Analist		II. Analist	
% 5.00		% 5.00	
N	Sonuçlar	n	Sonuçlar
1	5.01	1	5.00
2	4.97	2	4.95
3	4.95	3	5.08
4	5.17	4	5.08
5	5.03	5	5.23
6	4.89	6	5.07
	<b>Ortalama</b>		<b>Ortalama</b>
	5.00		5.07
	<b>Standart sapma</b>		<b>Standart sapma</b>
	0.10		0.09
	<b>% RSD<sub>r</sub></b>		<b>% RSD<sub>r</sub></b>
	1.90		1.87
	<b>% HRSD<sub>r</sub></b>		<b>% HRSD<sub>r</sub></b>
	2.07		2.07
	<b>n-1</b>		<b>n-1</b>
	5		5
	<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>		<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>
	uygun		uygun
	<b>Tekrarlanabilirlik limiti</b>		<b>Tekrarlanabilirlik limiti</b>
	<b>(f(6)=4)</b>		<b>(f(6)=4)</b>
	0.38		0.38
	<b>max-min</b>		<b>max-min</b>
	0.28		0.28
	<b>Tekrarlanabilirlik limitine</b>		<b>Tekrarlanabilirlik limitine</b>
	<b>uygunluk kontrolü</b>		<b>uygunluk kontrolü</b>
	uygun		uygun
	<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>		<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>
	18.1092		17.5503
	<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(2)=2.8)</b>		0.27
	<b>max-min</b>		0.06
	<b>Tekrarlanabilirlik limitine</b>		uygun
	<b>uygunluk kontrolü (analizciler arası)</b>		
	<b>Genel Ortalama %</b>		5.04
	<b>Birleşik Standart Sapma</b>		0.10
	<b>% RSD<sub>r,pool</sub>(genel)</b>		1.89
	<b>%HRSD<sub>r</sub></b>		2.07
	<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü<sub>(genel)</sub></b>		uygun

Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarlanabilirlik çalışması tablo 3.8 verildi. Bu sonuçları yorumlandığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları sırasıyla % 9.76 ±0.16, % 9.87 ± 0.13 ve genel ortalama % 9.81 ±0.14 olarak bulundu. % RSD<sub>r</sub>'leri sırasıyla % 1.60, % 1.31 ve birleştirilmiş % RSD<sub>r</sub> % 1.47 olarak tespit edildi. Hem analizci ortalamalarına göre elde edilen sonuçlardan hemde genel ortalamaya göre elde edilen sonuçlardan horwizit eşitliği kullanılarak hedef % HRSD<sub>r</sub> hesaplandı ve % 1.87 olarak bulundu. Deneysel olarak elde edilen hem analizciler bazında tekrarlanabilirlik



% RSD' leri hemde birleştirilmiş % RSD' ler hedef % HRSD' den küçük olduğu için % 10.00 'lık tekrarlanabilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %5 lik Katı Yağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait tekrarlanabilirlik çalışması GC Kromotoğramları Şekil 6.80 ve Şekil 6.86' de verilmiştir.

Tablo 3.9. Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrarlanabilirlik çalışması

I. Analizci		II. Analizci	
% 10.00		% 10.00	
N	Sonuçlar	n	Sonuçlar
1	9.85	1	9.96
2	9.84	2	10.04
3	9.70	3	9.85
4	9.98	4	9.89
5	9.65	5	9.79
6	9.55	6	9.67
<b>Ortalama</b>	9.76	<b>Ortalama</b>	9.87
<b>Standart sapma</b>	0.16	<b>Standart sapma</b>	0.13
<b>% RSDr</b>	1.60	<b>% RSDr</b>	1.31
<b>% HRSDr</b>	1.87	<b>% HRSDr</b>	1.87
<b>n-1</b>	5	<b>n-1</b>	5
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	uygun	<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	Uygun
<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(6)=4)</b>	0.6266	<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(6)=4)</b>	0.5189
<b>max-min</b>	0.43	<b>max-min</b>	0.37
<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	uygun	<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	Uygun
<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	12.8747	<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	8.6423
<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(2)=2.8)</b>			0.403
<b>max-min</b>			0.105
<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü (analizciler arası)</b>			uygun
<b>Genel</b>			
<b>Ortalama %</b>			9.81
<b>Birleşik Standart Sapma</b>			0.14
<b>% RSD<sub>r</sub>pool(genel)</b>			1.47
<b>%HRSD<sub>r</sub></b>			1.87
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü<sub>(genel)</sub></b>			uygun

%10.00' lık çalışmada hem analizcilerin kendi çalışmaları arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü hemde analizciler arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü yapıldı. Analizci 1 için 6 paralel analizde (f(6)=4) 0.62 ve min-max farkı 0.43

olarak, analizci 2 için ( $f(6)=4$ ) 0.51 ve min-max farkı 0.37 ve analizciler arasında ise ( $f(2)=2.8$ ) 0.41 ve min-max farkı 0.10 olarak bulundu. Analizcilerin kendi içindeki ve arasındaki tekrarlanabilirlik limitleri uygun olarak bulundu. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %10 luk Katı Yağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait tekrarlanabilirlik çalışması GC Kromotoğramları Şekil 6.82 ve Şekil 6.88’de verilmiştir.

Tablo 3.10. Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrarlanabilirlik çalışması

I.Analici		II.Analyst	
% 15.00		% 15.00	
N	Sonuçlar	N	Sonuçlar
1	14.53	1	14.84
2	14.80	2	14.97
3	14.86	3	14.69
4	15.22	4	15.31
5	15.09	5	14.91
6	14.99	6	15.22
<b>Ortalama</b>	14.92	<b>Ortalama</b>	14.99
<b>Standart sapma</b>	0.24	<b>Standart sapma</b>	0.23
<b>% RSD<sub>r</sub></b>	1.63	<b>% RSD<sub>r</sub></b>	1.56
<b>% HRSD<sub>r</sub></b>	1.76	<b>% HRSD<sub>r</sub></b>	1.76
<b>n-1</b>	5	<b>n-1</b>	5
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	uygun	<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	Uygun
<b>Tekrarlanabilirlik limiti (<math>f(6)=4</math>)</b>	0.9695	<b>Tekrarlanabilirlik limiti (<math>f(6)=4</math>)</b>	0.9374
<b>max-min</b>	0.69	<b>max-min</b>	0.62
<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	uygun	<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	Uygun
<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	13.2048	<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	12.2207
<b>Tekrarlanabilirlik limiti (<math>f(2)=2.8</math>)</b>			0.668
<b>max-min</b>			0.075
<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü (analizciler arası)</b>			uygun
<b>Genel</b>			
<b>Ortalama %</b>			14.95
<b>Birleşik Standart Sapma</b>			0.24
<b>% RSD<sub>r,pool</sub>(genel)</b>			1.59
<b>%HRSD<sub>r</sub></b>			1.76
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü<sub>(genel)</sub></b>			uygun

Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrarlanabilirlik çalışması tablo 3.9 verildi. Bu sonuçları yorumlandığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları sırasıyla %14.92 ±0.24, % 14.99 ± 0.23 ve genel ortalama % 14.95 ±0.24 olarak bulundu.

% RSD<sub>r</sub>'leri sırasıyla % 1.63, % 1.56 ve birleştirilmiş % RSD<sub>r</sub> % 1.59 olarak tespit edildi. Hem analizci ortalamalarına göre elde edilen sonuçlardan hemde genel ortalamaya göre elde edilen sonuçlardan horwitz eşitliği kullanılarak % HRSD<sub>r</sub> hesaplandı ve % 1.76 olarak bulundu.

Deneysel olarak elde edilen hem analizciler bazında tekrarlanabilirlik % RSD'leri hemde birleştirilmiş % RSD' ler hedef % HRSD' den küçük olduğu için % 15.00 'lık tekrarlanabilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi.

%15.00' lık çalışmada hem analizcilerin kendi çalışmaları arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü hemde analizciler arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü yapıldı. Analizci 1 için 6 paralel analizde (f(6)=4) 0.97 ve min-max farkı 0.69 olarak, analizci 2 için (f(6)=4) 0.94 ve min-max farkı 0.62 ve analizciler arasında ise (f(2)=2.8) 0.69 ve min-max farkı 0.08 olarak bulundu. Analizcilerin kendi içindeki ve arasındaki tekrarlanabilirlik limitleri uygun olarak bulundu. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %15 lik Katı Yağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait tekrarlanabilirlik çalışması GC Kromatogramları Şekil 6.84 ve Şekil 6.90'de verilmiştir.

Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarlanabilirlik çalışması tablo 3.10'da verildi. Bu sonuçları yorumlandığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları sırasıyla %4.88 ±0.10, % 4.57 ± 0.09 ve genel ortalama % 4.72 ±0.09 olarak bulundu. % RSD<sub>r</sub>'leri sırasıyla % 2.00, % 1.86 ve birleştirilmiş % RSD<sub>r</sub> % 1.59 olarak tespit edildi. Hem analizci ortalamalarına göre elde edilen sonuçlardan hemde genel ortalamaya göre elde edilen sonuçlardan horwitz eşitliği kullanılarak hedef % HRSD<sub>r</sub> hesaplandı ve sırasıyla % 2.08, % 2.10 ve % 1.93 olarak bulundu. Deneysel olarak elde edilen hem analizciler bazında tekrarlanabilirlik % RSD 'leri hemde birleştirilmiş % RSD' ler hedef % HRSD<sub>r</sub>' lerden küçük olduğu için % 5.00 'lık tekrarlanabilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi.

% 5.00' lık çalışmada hem analizcilerin kendi çalışmaları arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü hemde analizciler arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü yapıldı. Analizci 1 için 6 paralel analizde (f(6)=4) 0.38 ve min-max farkı 0.29 olarak, analizci 2 için (f(6)=4) 0.34 ve min-max farkı 0.18 ve analizciler arasında ise (f(2)=2.8) 0.31 ve min-max farkı 0.26 olarak bulundu. Analizcilerin kendi içindeki ve arasındaki tekrarlanabilirlik limitleri uygun olarak bulundu.

Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrarlanabilirlik çalışması tablo 3.11'de verildi. Bu sonuçları yorumlandığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları

sırasıyla % 9.38 ±0.12, % 9.64 ± 0.12 ve genel ortalama % 9.51 ±0.12 olarak bulundu. % RSD<sub>r</sub> 'leri sırasıyla % 1.26, % 1.28 ve birleştirilmiş % RSD<sub>r</sub> % 1.27 olarak tespit edildi. Hem analizci ortalamalarına göre elde edilen sonuçlardan hemde genel ortalamaya göre elde edilen sonuçlardan horwitz eşitliği kullanılarak % HRSD<sub>r</sub> hesaplandı ve sırasıyla % 1.88, % 1.88 ve % 1.88 olarak bulundu.

Tablo 3.11. Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarlanabilirlik çalışması

I.Analizci		II.Analizci	
% 5.00		% 5.00	
n	Sonuçlar	n	Sonuçlar
1	4.90	1	4.49
2	4.82	2	4.49
3	5.01	3	4.63
4	4.72	4	4.50
5	4.91	5	4.64
6	4.89	6	4.67
<b>Ortalama</b>	4.88	<b>Ortalama</b>	4.57
<b>Standart sapma</b>	0.10	<b>Standart sapma</b>	0.09
<b>% RSD<sub>r</sub></b>	2.00	<b>% RSD<sub>r</sub></b>	1.86
<b>% HRSD<sub>r</sub></b>	2.08	<b>% HRSD<sub>r</sub></b>	2.10
<b>n-1</b>	5	<b>n-1</b>	5
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	uygun	<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	Uygun
<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(6)=4)</b>	0.3893	<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(6)=4)</b>	0.3404
<b>max-min</b>	0.29	<b>max-min</b>	0.18
<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	uygun	<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	Uygun
<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	19.9237	<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	17.3331
<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(2)=2.8)</b>			0.31
<b>max-min</b>			0.26
<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü (analizciler arası)</b>			uygun
<b>Genel Ortalama %</b>			4.72
<b>Birleşik Standart Sapma</b>			0.09
<b>% RSD<sub>r</sub>pool(genel)</b>			1.93
<b>%HRSD<sub>r</sub></b>			2.09
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü<sub>(genel)</sub></b>			uygun

Deneyisel olarak elde edilen hem analizciler bazında tekrarlanabilirlik % RSD 'leri hemde birleştirilmiş % RSD' ler hedef % HRSD' lardan küçük olduğu için % 10.00 'lık

tekrarlanabilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi.

%10.00' luk çalışmada hem analizcilerin kendi çalışmaları arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü hemde analizciler arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü yapıldı. Analizci 1 için 6 paralel analizde (f(6)=4) 0.38 ve min-max farkı 0.29 olarak, analizci 2 için (f(6)=4) 0.34 ve min-max farkı 0.18 ve analizciler arasında ise (f(2)=2.8) 0.31 ve min-max farkı 0.26 olarak bulundu. Analizcilerin kendi içindeki ve arasındaki tekrarlanabilirlik limitleri uygun olarak bulundu.

Tablo 3.12. Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrarlanabilirlik çalışması

I. Analizci		II. Analizci	
%10.00		% 10.00	
n	Sonuçlar	n	Sonuçlar
1	9.30	1	9.69
2	9.25	2	9.48
3	9.48	3	9.51
4	9.32	4	9.75
5	9.35	5	9.78
6	9.56	6	9.65
<b>Ortalama</b>	9.38	<b>Ortalama</b>	9.64
<b>Standart sapma</b>	0.12	<b>Standart sapma</b>	0.12
<b>% RSD<sub>r</sub></b>	1.26	<b>% RSD<sub>r</sub></b>	1.28
<b>%HRSD<sub>r</sub></b>	1.88	<b>% HRSD<sub>r</sub></b>	1.88
<b>n-1</b>	5	<b>n-1</b>	5
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	uygun	<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	Uygun
<b>Tekrarlanabilirlik limiti</b>		<b>Tekrarlanabilirlik limiti</b>	
<b>(f(6)=4)</b>	0.4737	<b>(f(6)=4)</b>	0.4955
<b>max-min</b>	0.31	<b>max-min</b>	0.30
<b>Tekrarlanabilirlik limitine</b>		<b>Tekrarlanabilirlik limitine</b>	
<b>uygunluk kontrolü</b>	uygun	<b>uygunluk kontrolü</b>	Uygun
<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	7.9768	<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	8.2514
<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(2)=2.8)</b>			0.339
<b>max-min</b>			0.267
<b>Tekrarlanabilirlik limitine</b>			Uygun
<b>uygunluk kontrolü (analizciler arası)</b>			
<b>Genel Ortalama %</b>			9.51
<b>Birleşik Standart Sapma</b>			0.12
<b>% RSD<sub>r, pool(genel)</sub></b>			1.27
<b>%HRSD<sub>r</sub></b>			1.88
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü<sub>(genel)</sub></b>			Uygun

Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrarlanabilirlik çalışması tablo 3.12 verildi. Bu sonuçları yorumlandığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları

sırasıyla % 14.73  $\pm$ 0.10, % 14.66  $\pm$  0.13 ve genel ortalama % 14.70  $\pm$ 0.11 olarak bulundu.

% RSD<sub>r</sub>' leri sırasıyla % 0.68, % 0.87 ve birleştirilmiş % RSD<sub>r</sub> % 0.78 olarak tespit edildi. Hem analizci ortalamalarına göre elde edilen sonuçlardan hemde genel ortalamaya göre elde edilen sonuçlardan horvizit eşitliği kullanılarak % HRSD<sub>r</sub> hesaplandı ve sırasıyla % 1.76, % 1.76 ve % 1.76 olarak bulundu. Deneysel olarak elde edilen hem analizciler bazında tekrarlanabilirlik % RSD'leri hemde birleştirilmiş % RSD' ler hedef % HRSD<sub>r</sub>' lerden küçük olduğu için % 15.00 'lık tekrarlanabilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %5 lik SıvıYağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait tekrarlanabiliklik çalışması GC Kromotoğramları Şekil 6.79 ve Şekil 6.85'de verilmiştir.



Tablo 3.13. Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrarlanabilirlik çalışması

I.Analizci		II.Analizci	
%15.00		%15.00	
n	Sonuçlar	n	Sonuçlar
1	14.88	1	14.49
2	14.77	2	14.85
3	14.64	3	14.59
4	14.60	4	14.61
5	14.77	5	14.65
6	14.74	6	14.75
<b>Ortalama</b>	14.73	<b>Ortalama</b>	14.66
<b>Standart sapma</b>	0.10	<b>Standart sapma</b>	0.13
<b>% RSDr</b>	0.68	<b>% RSDr</b>	0.87
<b>%HRSDr</b>	1.76	<b>% HRSDr</b>	1.76
<b>n-1</b>	5	<b>n-1</b>	5
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	uygun	<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü</b>	uygun
<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(6)=4)</b>	0.4029	<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(6)=4)</b>	0.36
<b>max-min</b>	0.28	<b>max-min</b>	uygun
<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	uygun	<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	3.7489
<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	2.3372	<b>(RSD<sup>2</sup>)*(n-1)</b>	
<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(2)=2.8)</b>			0.321
<b>max-min</b>			0.077
<b>Tekrarlanabilirlik limitine uygunluk kontrolü (analizciler arası)</b>			uygun
<b>Genel Ortalama %</b>			14.70
<b>Birleşik Standart Sapma</b>			0.11
<b>% RSD<sub>r</sub>pool(genel)</b>			0.78
<b>%HRSD<sub>r</sub></b>			1.76
<b>Tekrarlanabilirlik kontrolü<sub>(genel)</sub></b>			Uygun

%15.00' luk çalışmada hem analizcilerin kendi çalışmaları arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü hemde analizciler arasındaki tekrarlanabilirlik limiti kontrolü yapıldı. Analizci 1 için 6 paralel analizde ( $f(6)=4$ ) 0.40 ve min-max farkı 0.28 olarak, analizci 2 için ( $f(6)=4$ ) 0.51 ve min-max farkı 0.36 ve analizciler arasında ise ( $f(2)=2.8$ ) 0.32 ve min-max farkı 0.08 olarak bulundu. Analizcilerin kendi içindeki ve arasındaki tekrarlanabilirlik limitleri uygun olarak bulundu 1. Analist ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %10 luk SıvıYağ- Erüsik Asit Konsantrasyonuna ait tekrarlanabilirlik çalışması GC Kromatogramları Şekil 6.81. ve Şekil 6.87. de verilmiştir

Kolza yağı ve palm yağı ile yapılan % 5, 10 ve 15 Erüsik tekrarlanabilirlik çalışmalarının elde edilen üç farklı konsantrasyondaki %  $RSD_r$  sonuçları Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2016/4) verilen limitleri karşılamaktadır.

Kesinlik, aynı koşullar altında yapılan bir analizin bir dizi tekrarlı ölçümünden elde edilen analitik sonuçların, uygulanan metodun koşulları altında yakınlığının bir ölçüsüdür. Bir analiz metodunda meydana gelen rastgele hataları yansıtır. Kesinliğin ölçüldüğü yaygın olarak kabul edilen iki koşul kümesi tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik parametreleridir. Yapılan bu çalışmada tekrarlanabilirlik parametreleri gıda matriksini temsil etmesi bakımından bir adet sıvı yağ ve bir adet katı yağ çalışması yapıldı. Erüsik Asit Türk Gıda Kodeksi bulaşanlar yönetmeliğinde limitleri % 5.00 ve %10.00 olarak verildiğinden çalışmada % 5.00, %10.00 ve %15.00 konsantrasyonda olacak biçimde çalışıldı. Elde edilen % $RSD_r$  değerleri TGK 2016/4 göre hesaplanan hedef % $HRSD_r$  değerlerinden küçük olduğu için uyguladığımız metodun validasyon parametreleri uygundur. Ayrıca yapılan çalışma farklı konsantrasyonlardaki katı ve sıvı yağ çalışmaları için birleştirilmiş % $RSD_r(\text{pool})$  sırasıyla % 1.66 ve % 1.40 olarak hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlar % $HRSD_r$  olan % 1.91 değerinden küçük olduğundan yapılan çalışmanın uygun olduğu birleştirilmiş relatif standart sapma değerlendirmesi yapılmış oldu. Aynı biçimde hem katı yağ ve hem de sıvı yağ çalışmalarının birleştirilmiş % $RSD_r(\text{pool})$  % 1.54 olarak hesaplandı. Bu kısımda da % $HRSD_r$  olan % 1.91 olarak bulundu. Bu şekilde metodun genel

% $RSD_r$  ' ninde uygun olduğu tespit edilmiş oldu. Bu şekilde Yapılan validasyon çalışmasında metod tekrar üretilebilirlik parametresi bakımında Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2016/4) verilen limitleri karşılamaktadır. 1. Analist tarafından ve 2. Analist tarafından gerçekleştirilen %15 lik SıvıYağ- Erüsik Asit





Tekrarüretilebilirlik çalışmasında iki analizci tarafından bir adet sıvı yağ (Kolza yağı) ve bir adet katı yağ (Palm yağı) çeşitleri kullanıldı. Bu amaçla hazırlanan katı ve sıvı yağ örneklerinde Erüsik Asit miktarı % yağ Asitleri kompozisyonu içerisinde % 5.00, % 10.00 ve % 15.00 olacak biçimde latin çiçeği yağından ilave yapılarak gerçekleştirildi.

Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrar üretilirlik çalışması Tablo 3.13’de verildi. Bu sonuçları yorumlandığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları sırasıyla % 4.79 ±0.07, % 4.83 ± 0.09 ve genel ortalama % 4.81 ±0.09 olarak bulundu, deneysel olarak % RSD<sub>R</sub>’ si % 2.75 olarak tespit edildi. Çalışılan konsantrasyon için horwizit eşitliği kullanılarak hesaplanan hedef % HRSD<sub>r</sub> % 3.18 olarak bulundu. Deneysel olarak elde edilen tekrarüretilebilirlik % RSD ‘ si hedef % HRSD<sub>R</sub>’ den küçük olduğu için % 5.00 ‘lık tekrar üretilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi.

Tablo 3.15. Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrarüretilebilirlik çalışması

<b>Günler</b>	<b>1.Gün</b>	<b>2.Gün</b>	<b>3.Gün</b>	<b>4.Gün</b>	<b>5.Gün</b>	<b>6.Gün</b>	<b>Genel ortalama</b>	10.80
<b>Anal. 1</b>	10.78	10.81	10.82	10.82	10.82	10.78	<b>Ortalamanın varyansı (S<sub>d</sub><sup>2</sup>)</b>	0.00036
<b>Anal. 2</b>	10.81	10.78	10.78	10.81	10.81	10.78	<b>Tekrarlanabilirlik varyansı (S<sub>rep</sub><sup>2</sup>)</b>	0.00323
<b>Ort.</b>	10.80	10.80	10.80	10.82	10.82	10.78	<b>Günler arası varyans (S<sub>L</sub><sup>2</sup>)</b>	-0.0014
	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	<b>Tekrarüretilebilirlik varyansı (S<sub>wR</sub><sup>2</sup>)</b>	0.00323
							<b>Tekrarüretilebilirlik standart sapması (SwR)</b>	0.05683
							<b>RSD<sub>wR</sub></b>	0.00526
							<b>% RSD<sub>wR</sub></b>	0.5262
							<b>n-1(genel)</b>	11
							<b>(RSD2)*(n-1)</b>	0.00030
							<b>Analizci 1 Ortalama</b>	5
							<b>Analizci 2 Ortalama</b>	10.81
							<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(2)=2.8)</b>	10.80
							<b>max-min</b>	0.01
							<b>Tekrarüretilebilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	0.01
							<b>%RSD<sub>R</sub></b>	Uygun
							<b>%HRSD<sub>R</sub></b>	0.53
							<b>Tekrarüretilebilirlik uygunluk değerlendirilmesi</b>	2.80
								Uygun

% 5.00’ lık çalışmada analizcilerin arasındaki tekrar üretilirlik limiti kontrolü



Katı yağ (Palm Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrar üretilebilirlik çalışması Tablo 3.14' de verildi. Bu sonuçları yorumladığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları sırasıyla % 14.84 ±0.20, % 14.80 ± 0.17 ve genel ortalama % 14.86 ±0.36 olarak bulundu, deneysel olarak % RSD<sub>R</sub>' si % 2.40 olarak tespit edildi. Çalışılan konsantrasyon için horvizit eşitliği kullanılarak hesaplanan hedef % HRSD<sub>r</sub> % 2.66 olarak bulundu. Deneysel olarak elde edilen tekrarüretilebilirlik % RSD'si hedef % HRSD<sub>R</sub>' den küçük olduğu için % 15.00 'lık tekrar üretilebilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi, % 15.00' lık çalışmada analizcilerin arasındaki tekrar üretilebilirlik limiti kontrolü yapıldı, Analizciler arasında paralel analizde (f(2)=2.8) 0.07 olarak bulundu. Analizcilerin aralarındaki tekrar üretilebilirlik limitleri farklı günlerde yapılan analizlerde ve analiz ortalamalarının değerlendirilmesinde uygun olarak bulundu.

Tablo 3.17. Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrarüretilebilirlik çalışması

Günler	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	6.Gün	Genel ortalama	4.84
Anal. 1	4.70	4.89	4.74	4.80	4.84	4.84	Ortalamanın varyansı (S <sub>d</sub> <sup>2</sup> )	0.01070
Anal. 2	4.76	5.00	4.83	4.90	4.89	4.83	Tekrarlanabilirlik varyansı (S <sub>rep</sub> <sup>2</sup> )	0.01832
Ort.	4.73	4.95	4.79	4.85	4.87	4.84	Günler arası varyans (S <sub>L</sub> <sup>2</sup> )	-0.0038
	4.73	4.95	4.79	4.85	4.87	4.84	Tekrarüretilebilirlik varyansı (S <sub>wR</sub> <sup>2</sup> )	0.01832
	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Tekrarüretilebilirlik standart sapması (SwR)	0.13534
							RSD <sub>wR</sub>	0.02799
							% RSD <sub>wR</sub>	2.7992
							n-1(genel)	11
							(RSD2)*(n-1)	0.008619
							Analizci 1 Ortalama	4.80
							Analizci 2 Ortalama	4.87
							Tekrarlanabilirlik limiti (f(2)=2.8)	0.08
							max-min	0.07
							Tekrarüretilebilirlik limitine uygunluk kontrolü	Uygun
							%RSD <sub>R</sub>	2.80
							%HRSD <sub>R</sub>	3.16
							Tekrarüretilebilirlik uygunluk değerlendirilmesi	Uygun

Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 5.00 tekrar üretilebilirlik çalışması Tablo 3.16 verildi. Bu sonuçları yorumladığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları sırasıyla % 4.80 ±0.07, % 4.87 ± 0.08 ve genel ortalama % 4.84 ±0.13 olarak bulundu, deneysel olarak % RSD<sub>R</sub>' si % 2.80 olarak tespit edildi. Çalışılan konsantrasyon için horvizit eşitliği kullanılarak hesaplanan hedef % HRSD<sub>r</sub> % 3.16 olarak bulundu. Deneysel olarak elde edilen tekrarüretilebilirlik % RSD 'si hedef % HRSD<sub>R</sub>' den küçük olduğu için

% 5.00 'lık tekrar üretilebilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi. % 5.00' lık çalışmada analizcilerin arasındaki tekrar üretilebilirlik limiti kontrolü yapıldı, Analizciler arasında paralel analizde (f(2)=2.8) 0.08 olarak bulundu. Analizcilerin aralarındaki tekrar üretilebilirlik limitleri farklı günlerde yapılan analizlerde ve analiz ortalamalarının değerlendirilmesinde uygun olarak bulundu.

Tablo 3.18. Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrarüretilebilirlik çalışması

Günler	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	6.Gün	Genel ortalama	9.86
Anal. 1	9.88	9.80	9.96	9.81	9.74	9.78	Ortalamanın varyansı (S <sub>d</sub> <sup>2</sup> )	0.01031
Anal. 2	9.78	9.89	10.00	10.02	9.92	9.78	Tekrarlanabilirlik varyansı (S <sub>rep</sub> <sup>2</sup> )	0.06936
Ort.	9.83	9.85	9.98	9.92	9.83	9.78	Günler arası varyans (S <sub>L</sub> <sup>2</sup> )	-0.0295
							Tekrarüretilebilirlik varyansı (S <sub>wR</sub> <sup>2</sup> )	0.06936
							Tekrarüretilebilirlik standart sapması (SwR)	0.26337
							RSD <sub>wR</sub>	0.02670
							% RSD <sub>wR</sub>	2.6702
							n-1(genel)	11
							(RSD2)*(n-1)	0.007843
							Analizci 1 Ortalama	9.83
							Analizci 2 Ortalama	9.90
							Tekrarlanabilirlik limiti (f(2)=2.8)	0.07
							max-min	0.07
							Tekrarüretilebilirlik limitine uygunluk kontrolü	Uygun
							%RSD <sub>R</sub>	2.67
							%HRSD <sub>R</sub>	2.83
							Tekrarüretilebilirlik uygunluk değerlendirilmesi	Uygun

Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 10.00 tekrar üretilebilirlik çalışması Tablo 3.17’de verildi. Bu sonuçları yorumladığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları sırasıyla % 9.83 ±0.08, % 9.90 ± 0.10 ve genel ortalama % 9.86 ±0.26 olarak bulundu, deneysel olarak % RSD<sub>R</sub>’ si % 2.67 olarak tespit edildi. Çalışılan konsantrasyon için horwizit eşitliği kullanılarak hesaplanan hedef % HRSD<sub>r</sub> % 2.83 olarak bulundu. Deneysel olarak elde edilen tekrarüretilebilirlik % RSD ‘si hedef % HRSD<sub>R</sub>’ den küçük olduğu için % 10.00 ‘luk tekrar üretilebilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi.

% 10.00’ luk çalışmada analizcilerin arasındaki tekrar üretilebilirlik limiti kontrolü yapıldı, Analizciler arasında paralel analizde (f(2)=2.8) 0.07 olarak bulundu. Analizcilerin aralarındaki tekrar üretilebilirlik limitleri farklı günlerde yapılan analizlerde ve analiz ortalamalarının değerlendirilmesinde uygun olarak bulundu.

Tablo 3.19. Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrarüretilebilirlik çalışması

<b>Günler</b>	<b>1.Gün</b>	<b>2.Gün</b>	<b>3.Gün</b>	<b>4.Gün</b>	<b>5.Gün</b>	<b>6.Gün</b>	<b>Genel ortalama</b>	14.65
<b>Anal. 1</b>	14.70	14.80	14.70	14.89	14.14	14.72	<b>Ortalamanın varyansı (S<sub>d</sub><sup>2</sup>)</b>	0.10763
<b>Anal. 2</b>	14.80	14.57	14.79	14.78	14.24	14.69	<b>Tekrarlanabilirlik varyansı (S<sub>rep</sub><sup>2</sup>)</b>	0.06328
<b>Ort.</b>	14.75	14.69	14.75	14.84	14.19	14.71	<b>Günler arası varyans (S<sub>L</sub><sup>2</sup>)</b>	0.0222
							<b>Tekrarüretilebilirlik varyansı (S<sub>wR</sub><sup>2</sup>)</b>	0.08546
							<b>Tekrarüretilebilirlik standart sapması (SwR)</b>	0.29233
							<b>RSD<sub>wR</sub></b>	0.01995
							<b>% RSD<sub>wR</sub></b>	1.9952
							<b>n-1(genel)</b>	11
							<b>(RSD2)*(n-1)</b>	0.004379
							<b>Analizci 1 Ortalama</b>	14.66
							<b>Analizci 2 Ortalama</b>	14.65
							<b>Tekrarlanabilirlik limiti (f(2)=2.8)</b>	0.06
							<b>max-min</b>	0.01
							<b>Tekrarüretilebilirlik limitine uygunluk kontrolü</b>	Uygun
							<b>%RSD<sub>R</sub></b>	2.00
							<b>%HRSD<sub>R</sub></b>	2.67
							<b>Tekrarüretilebilirlik uygunluk değerlendirilmesi</b>	Uygun
	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun		
			<b>Zaman dilimi sayısı(k)</b>					<b>6</b>
			<b>Analizci sayısı (n)</b>					<b>2</b>

Sıvı yağ (Kolza Yağı) Erüsik Asit % 15.00 tekrar üretilebilirlik çalışması Tablo 3.18'de verildi. Bu sonuçları yorumladığımızda; birinci ve ikinci analizcinin ortalama sonuçları sırasıyla % 14.66 ±0.26, % 14.65 ± 0.22 ve genel ortalama % 14.65 ±0.29 olarak bulundu, deneysel olarak % RSDR' si % 2.00 olarak tespit edildi. Çalışılan konsantrasyon için Horwitz eşitliği kullanılarak hesaplanan hedef % HRSD<sub>r</sub> % 2.67 olarak bulundu. Deneysel olarak elde edilen tekrarüretilebilirlik % RSD 'si hedef % HRSD<sub>R</sub>' den küçük olduğu için % 15.00 'lık tekrar üretilebilirlik çalışmasının uygun olduğu tespit edildi, % 15.00' lık çalışmada analizcilerin arasındaki tekrar üretilebilirlik limiti kontrolü yapıldı, Analizciler arasında paralel analizde (f(2)=2.8) 0.06 olarak bulundu. Analizcilerin aralarındaki tekrar üretilebilirlik limitleri farklı günlerde yapılan analizlerde ve analiz ortalamalarının değerlendirilmesinde uygun olarak bulundu.

Bu çalışmada tekrar üretilebilirlik parametreleri gıda matriksini temsil etmesi bakımından bir adet sıvı yağ ve bir adet katı yağ çalışması yapıldı. Erüsik Asit Türk Gıda Kodeksi bulaşanlar yönetmeliğinde limitleri % 5.00 ve %10.00 olarak verildiğinden çalışmada % 5.00, %10.00 ve %15.00 konsantrasyonda olacak biçimde çalışıldı. Elde edilen %RSD<sub>R</sub> değerleri TGK 2016/4 göre hesaplanan hedef %HRSD<sub>R</sub> değerlerinden küçük olduğu için uygulamış olduğumuz metodun validasyon parametreleri uygundur. Ayrıca yapılan çalışma farklı konsantrasyonlardaki katı ve sıvı yağ çalışmaları için birleştirilmiş %RSD<sub>R</sub> (pool) sırasıyla % 2.13 ve % 2.51 olarak hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlar %HRSD<sub>R</sub> olan % 2.88 değerinden küçük olduğundan yapılan çalışmanın uygun olduğu birleştirilmiş relatif standart sapma değerlendirmesi yapılmış oldu. Aynı biçimde hem katı yağ ve hem de sıvı yağ çalışmalarının birleştirilmiş %RSD<sub>R</sub> (pool) % 2.54 olarak hesaplandı. Bu kısımda da %HRSD<sub>R</sub> olan % 2.72 olarak bulundu. Bu şekilde metodun genel %RSD<sub>R</sub> ' ninde uygun olduğu tespit edilmiş oldu. Bu şekilde Yapılan validasyon çalışmasında metod tekrar üretilebilirlik parametresi bakımında Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2016/4) verilen limitleri karşılamaktadır.

### 3.1.5. Toplam Belirsizlik Analizi Sonuçları

Gıda kontrol laboratuvarlarının ana görevi kaliteli, doğru, tekrarlanabilir sonuçları üretmek ve zamanında analiz sonuçlarını rapor etmektir. Rapor edilecek sonuçlar gıda ürününün uygunluk değerlendirmesinde kabul ya da kabul edilmeme durumunu etkileyeceğinden buradaki sorumluluk oldukça önemlidir. Bu sorumluluk rutin analitik çalışma ve analiz sonuçlarına göre yerine getirilir. Ancak, elde edilmiş olan analitik sonuçlar her zaman doğru sonuç olmayabilir. Bu nedenle ölçüm belirsizliği kavramı ortaya konulmuştur. Ölçüm belirsizliği analiz adımları içinde oluşan ve raporladığımız sonuçları etkileyen faktörleri içermektedir (Çelebiler vd., 2011; Matson vd.,2010).

Yapılmış olan hata kavramının dışında; matriks etkisi, girişimler, referans materyaller, kütle ve hacimsel belirsizlikler, çevresel faktörler, ölçüm yöntemleri ve ölçüm süreçlerine etki eden durumlar ve faktörler ölçüm sonuçlarının belirsizliğine katkı yapabilir (Çelebiler vd., 2011). Ölçüm belirsizliği, elde edilen sonucun kalitesini yansıtır ve sonucun gerçek değerini ne ölçüde etkilediğini gösterir. Sonuçlarla birlikte ölçüm belirsizliği de verilirse, sonucu kullananlara ölçümün kalitesi hakkında bilgi verilmiş olur (Bal vd., 2014). Hesaplanmış olan ölçüm belirsizliği sistematik ya da rastgele hataların sonucunda meydana gelebilir.

Gıda kontrol laboratuvarı ölçüm belirsizliğini hesaplamak suretiyle tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik ve gerçeklik adımlarını da gözden geçirmeyi yapmış olurlar. Bu amaçla TÜRKAK R20.02 rehberinde açıklandığı gibi aşağıdan yukarı veya yukarıdan aşağı yaklaşımla ölçüm belirsizliği hesaplanabilmektedir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımda; analiz sürecindeki her bir adımın belirsizlik tahmini yapılmakta, basamakların belirsizliği hesaplandıktan sonra bunların bileşimleri ve analzi sonucu ile toplam ölçüm belirsizliği hesaplanmaktadır. Yukarıdan aşağı hesaplamada ise; analiz sonucunun toplam belirsizliğinin hesap edilmesinde tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik ve gerçeklik verileri kullanılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada yukarıdan aşağı yaklaşım kullanıldı. Katı ve sıvı yağ örneklerine ait gerçeklik (Geri alma), tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik parametreleri kullanıldı. % 5.00, % 10.00 ve % 15.00 konsantrasyonların katı ve sıvı yağ örneklerine ait ölçüm belirsizliği sonuçları ayrı hesaplandı. Daha sonra katı yağ için bir ölçüm belirsizliği sonucu, sıvı yağ için ölçüm belirsizliği hesaplandı. Son adımda da metodun birleştirilmiş



ölçüm belirsizliği sonucu hesaplandı. Yapılan çalışmalara ait değerler Tablo 3.19'dan 3.27'ye kadar olan tablolarda verildi.

Tablo 3.20. Katı yağ- Erüsik Asit %5.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu

<b>TOPLAM BELİRSİZLİK</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>		
	<b>(X)</b>	<b>u(X)</b>	<b>u(X)/X</b>
Gerçeklik (bias)	100.00	0.25	0.003
Tekrarlanabilirlik	100.00	1.89	0.019
Tekrarüretilebilirlik	100.00	2.75	0.028

Relatif birleşik belirsizlik= 0.03

\*Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik (hesaplanan)= **0.07\***

\*%95 güven aralığı,  $k=2$

Tablo 3.21. Sıvı yağ- Erusik Asit % 5.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu

<b>TOPLAM BELİRSİZLİK</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>		
	<b>(X)</b>	<b>u(X)</b>	<b>u(X)/X</b>
Gerçeklik (bias)	100.00	0.56	0.006
Tekrarlanabilirlik	100.00	1.93	0.019
Tekrarüretilebilirlik	100.00	2.80	0.028

Relatif birleşik belirsizlik= 0.03

\*Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik (hesaplanan)= **0.07\***

\*%95 güven aralığı,  $k=2$

Tablo 3.22. Katı yağ- Erüsik Asit % 10.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu

<b>TOPLAM BELİRSİZLİK</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>		
	<b>(X)</b>	<b>u(X)</b>	<b>u(X)/X</b>
Gerçeklik (bias)	100.00	0.37	0.004
Tekrarlanabilirlik	100.00	1.47	0.015
Tekrarüretilebilirlik	100.00	0.53	0.005

Relatif birleşik belirsizlik= 0.02

\*Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik (hesaplanan)= **0.03\***

\*%95 güven aralığı,  $k=2$

Tablo 3.23. Sıvı yağ- Erüsik Asit %10.00 konsantrasyon Toplam Belirsizlik Sonucu

<b>TOPLAM BELİRSİZLİK</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>		
	<b>(X)</b>	<b>u(X)</b>	<b>u(X)/X</b>
Gerçeklik (bias)	100.00	0.65	0.006
Tekrarlanabilirlik	100.00	1.27	0.013
Tekrarüretilebilirlik	100.00	2.67	0.027

Relatif birleşik belirsizlik= 0.03

\*Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik (hesaplanan)= **0.06\***

\*%95 güven aralığı, k=2

Tablo 3.24. Katı yağ- Erüsik Asit %15.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu

<b>TOPLAM BELİRSİZLİK</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>		
	<b>(X)</b>	<b>u(X)</b>	<b>u(X)/X</b>
Gerçeklik (bias)	100.00	0.54	0.005
Tekrarlanabilirlik	100.00	1.59	0.016
Tekrarüretilebilirlik	100.00	2.40	0.024

Relatif birleşik belirsizlik= 0.03

\*Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik (hesaplanan)= **0.06\***

\*%95 güven aralığı, k=2

Tablo 3.25. Sıvı yağ- Erüsik Asit %15.00 konsantrasyon toplam belirsizlik sonucu

<b>TOPLAM BELİRSİZLİK</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>		
	<b>(X)</b>	<b>u(X)</b>	<b>u(X)/X</b>
Gerçeklik (bias)	100.00	0.40	0.004
Tekrarlanabilirlik	100.00	0.78	0.008
Tekrarüretilebilirlik	100.00	2.00	0.020

Relatif birleşik belirsizlik= 0.02

\*Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik (hesaplanan)= **0.04\***

\*%95 güven aralığı, k=2

Tablo 3.26. Katı yağ- Erüsik Asit genişletilmiş toplam belirsizlik sonucu

<b>TOPLAM BELİRSİZLİK</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>		
	<b>(X)</b>	<b>u(X)</b>	<b>u(X)/X</b>
Gerçeklik (bias)	100.00	0.40	0.004
Tekrarlanabilirlik	100.00	1.66	0.017
Tekrarüretilebilirlik	100.00	2.13	0.021

Relatif birleşik belirsizlik= 0.03

\*Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik (hesaplanan)= **0.05\***

\*%95 güven aralığı, k=2

Tablo 3.27. Sıvı yağ- Erüsik Asit genişletilmiş toplam belirsizlik sonucu

<b>TOPLAM BELİRSİZLİK</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>		
	<b>(X)</b>	<b>u(X)</b>	<b>u(X)/X</b>
Gerçeklik (bias)	100.00	0.55	0.005
Tekrarlanabilirlik	100.00	1.41	0.014
Tekrarüretilebilirlik	100.00	2.51	0.025

Relatif birleşik belirsizlik= 0.03

\*Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik (hesaplanan)= **0.06\***

\*%95 güven aralığı, k=2

Tablo 3.28. Erüsik Asit analiz metodunun genişletilmiş toplam belirsizlik sonucu

<b>TOPLAM BELİRSİZLİK</b>			
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>		
	<b>(X)</b>	<b>u(X)</b>	<b>u(X)/X</b>
Gerçeklik (bias)	100.00	0.48	0.005
Tekrarlanabilirlik	100.00	1.54	0.015
Tekrarüretilebilirlik	100.00	2.33	0.023

Relatif birleşik belirsizlik= 0.03

\*Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik (hesaplanan)= **0.06\***

\*%95 güven aralığı, k=2

## **Analiz sonucun ölçüm belirsizliği kullanılarak kabul uygun sonuç göre karar**

### **kuralı örneği ile yapılacak raporlaması**

Sıvı yağ Erüsik Asit analizine ait analitik sonuç;

Erüsik Asit: % 5.30 olarak bulunmuştur.

Geniştirilmiş belirsizlik  $U_G = 0.06$  ( $k=2$  % 95) hesaplanmıştır.

### **Karar kuralına göre**

Ölçüm belirsizliği =  $5.3 \times 0.06$

Ölçüm belirsizliği = % 0.32

Bulaşanlar yönetmeliğinde verilen maksimum

limit= % 5.00 Karar kuralına göre düzeltme;

% Erüsik Asit:  $5.30 - 0.32$   $\mu\text{g}/\text{kg}$

Karar kuralına göre düzeltilip verilen analitik sonuç;

% Erüsik Asit: % 4.80' dir.

## **RAPORLAMA**

<u>Analizler</u>	<u>Sonuç</u>	<u>Ölçüm Limiti</u>	<u>Geri Kazanım</u>	<u>Ölçüm Belirsizliği</u>	<u>Uygunluk Değerlendirmesi</u>	<u>Analiz Metodu</u>
1. Erusik asit	: % 5.30*	% 0.37	-	% 0.32*	Uygun**	İşletme içi metot

\*  $k=2$  % 95 güven aralığında analitik sonuç  $\times U_G$  ile elde edilen Ö.B. sonucu

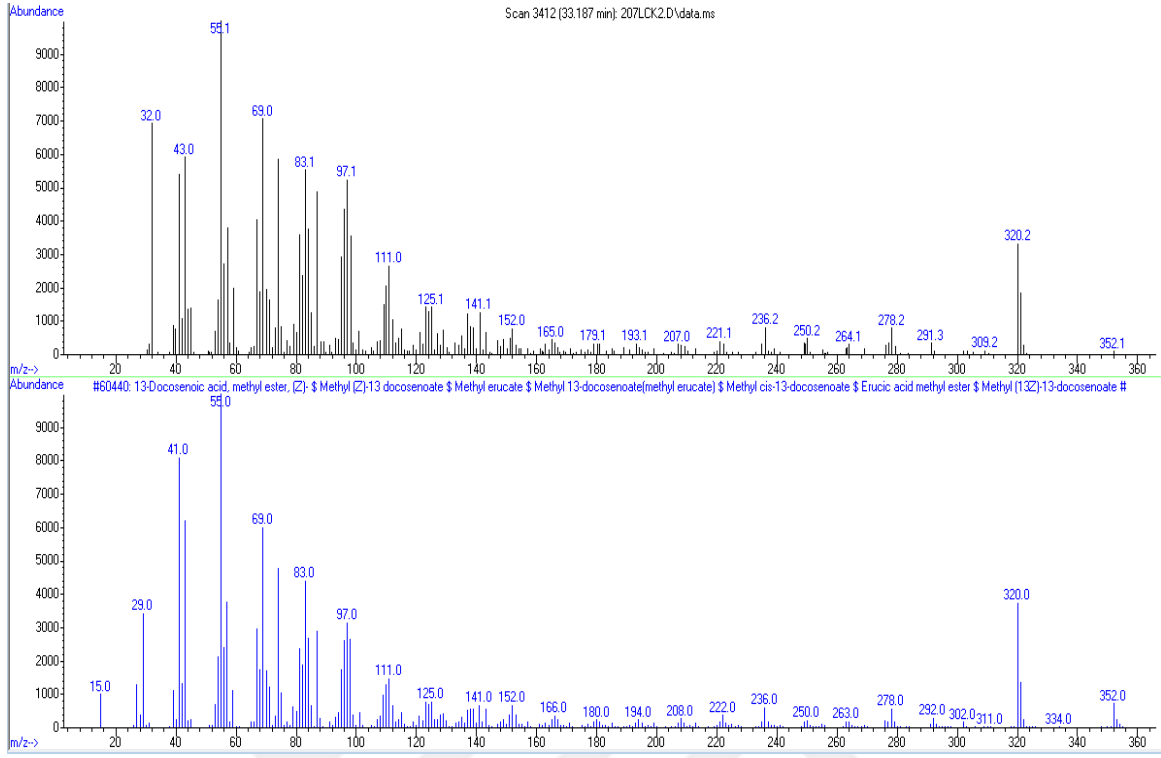
\*\* Elde edilen analiz sonucundan ölçüm belirsizliği çıkartıldığında elde edilen sonuç Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği (RG: 29.11.2011 tarih ve 28157) Ek 1 Bölüm 7. Erusik asit 7.1.1' e uygundur.

Ölçüm belirsizliği, ölçüm sonuçlarının valide edilmiş analiz metotları ile yapıldığını ve güvenilirlik düzeyini gösterir. Verilen sonuçların doğruluğunun şüpheli olduğunu göstermez. Ölçüm sonuçlarının dağılımını gösteren bir değerdir. Ölçüm sonuçlarını karşılaştırırken ve limitlere uygunluğu açısından karar verirken önemlidir. Erüsik Asit analizi ile ilgili validasyon çalışmasında ölçüm belirsizliği %95 güven aralığında  $\pm$  % 0.60 olarak bulundu.

Bu testlerin sonuçları verilirken uluslararası standardizasyon kuralları içinde ölçüm belirsizliklerini hesaplamak gerekmektedir. Örneğin; müşteri (özel, resmi) tarafından Erüsik Asitle ilgili yapılan analizde bir partinin veya alt partinin kabulü ile alakalı uygunluk beyanı talep edildiğinde karar kuralı şartlarında müşteri ile anlaşıldığında laboratuvara gelen numunenin analitik sonucun uygunluk değerlendirmesi, geri almaya göre düzeltilmiş olan sonuçtan ölçüm belirsizliğinin ( $k=2$  % 95 güven aralığı) çıkarılmasıyla elde edilen sonuca göre yapılır. Elde edilen analiz sonucu Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği (RG: 29.11.2011 tarih ve 28157) Ek 1 Bölüm 7. Erüsik Asit 7.1.1, 7.1.2 ve 7.1.31 maddesinde verilen **maksimum** limitlere aşıyorsa **uygun değil** kabul edilir. Muayene ve analiz raporunda mevzuata uygunluk durumu açık biçimde yazılır. Analiz sonucunun geri kazanım ve ölçüm belirsizliği ( $k=2$  % 95 güven aralığı) hesaba katılarak düzeltildiği muayene ve analiz raporunda belirtilir.

### **3.1.6. Erüsik Asidin Doğrulanması**

Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2016/4) spesifiklik parametresinde spektral veya matrisk girişimden bağımsız olmalıdır biçiminde ifade edilmiştir. Bu nedenle analizi yapılan numunelerde Erüsik asidin geliş zamanındaki pik MS dedektörle doğrulanması yapıldı. MS dedektör 41,55, 69 ve 320 m/z bağıl bollukları karşılatırılarak % 99 olasılıkla Erüsik Asit olduğu tanımlanmış oldu. Erüsik asidin kütle spektrumu Şekil 3.2’de verildi.



Şekil 3.1. Erüik asidin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda mavi olan spektrum cihazın kütüphanesinde olmalıdır. Siyah spektrum numuneye ait olmalıdır. 55, 69, 83, 97 ve 320 kütleleri ile % 99 eşleşmektedir.

### 3.1.7. Katı, Sıvı Yağlar, % 5.00'dan Fazla Yağ İçeren ve Diğer Gıda Maddelerine Ait Erüsik Asit Analizi Sonuçları

Piyasadan alınan ve Tablo 3.28'de isimleri verilen ürünlerde Erüsik Asit analizi yapıldı. Tahin helvası, somon balığı vb. gibi gıdaların yağları sokselet ekstrakte edildi. Elde edilen yağlardan analizler gerçekleştirildi. Her bir numune için 3 adet paralel çalışma gerçekleştirildi.

Tablo 3.29. Çeşitli gıdalara ait Erüsik Asit analiz sonuçları

No	Ürün İsmi	% Erüsik Asit Miktarı
1	Zeytin Yağı	TELA
2	Tahin Helvası*	TELA
3	Bebek Masması (Sütlaç)*	TELA
4	Bebek Maması*	TELA
5	Aspir Tohumu	TELA
6	Latin Çiçeği Tohumu Yağı	% 74.00±0.09
7	Somon Balığı*	TELA
8	Pul Biber*	TELA
9	Margarin	TELA
10	Kolza Yağı	TELA
11	Kanola Yağı	TELA
12	İsot*	TELA
13	Hardal Yağı	% 7.00±0.03
14	Fındık Yağı	TELA
15	Ayçiçek Yağı	TELA

\*Ekstrakte edilmiş yağda , n:3, TELA: Tespit eilebilir limitin altında

Yapılan çalışmada iki adet numunede Latin çiçeği tohumu yağı ve Hardal yağında Erüsik Asit miktarı yüksek çıktı. Diğer ürünlerde Tespit eilebilir limitin altında bulundu. Hardal Yağında bulunan Erüsik Asit pikine ait GC Kromotoğramı Şekil 6.96' de gösterilmiştir.





#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada LOD% 0.11, LOQ % 0.38 ve MDL % 0.11 olarak bulundu. Elde edilen bu değerlerin uygunluğu 5 farklı noktada kontrolü yapıldı. TGK 2016/4 Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği' ne göre verilen değerler  $LQD \leq 1 \text{ g/kg}$  ( $\leq 0,1 \%$ );  $LOQ \leq 5 \text{ g/kg}$  ( $\leq 0,5 \%$ ) şeklindedir. Yapılan bu validasyon çalışmasına ait LOD ve LQ parametreleri TGK 2016/4' da verilen limitleri karşıladığı için uygundur.

Kolza yağı ve palm yağı ile yapılan % 5, 10 ve 15 Erüsik Asit geri alma çalışmalarında geri alma oranları % 98.84 ile % 100.30 arasında değişmiştir. Yapılan çalışmada, geri kazanım iyi analitik performans göstermiş ve elde edilen üç farklı konsantrasyondaki sonuçlar Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2016/4) verilen limitleri karşılamaktadır.

Validasyon parametresi olarak yapılan tekrarlanabilirlik çalışmasında farklı konsantrasyonlardaki katı ve sıvı yağ çalışmaları için birleştirilmiş  $\%RSD_r(\text{pool})$  sırasıyla % 1.66 ve % 1.40 olarak hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlar  $\%HRSD_r$  olan % 1.91 değerinden küçük olduğundan yapılan çalışmanın uygun olduğu birleştirilmiş relatif standart sapma değerlendirmesi yapılmış oldu. Aynı biçimde hem katı yağ ve hem de sıvı yağ çalışmalarının birleştirilmiş  $\%RSD_r(\text{pool})$  % 1.54 olarak hesaplandı. Bu kısımda da  $\%HRSD_r$  olan % 1.91 olarak bulundu. Bu şekilde metodun genel  $\%RSD_r$  'ninde uygun olduğu tespit edilmiş oldu. Bu şekilde yapılan validasyon çalışmasında metod tekrar üretilebilirlik parametresi bakımında Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğinde (Tebliğ No: 2016/4) verilen limitleri karşılamaktadır. Validasyon parametresi olarak yapılan tekrar üretilebilirlik çalışmasında farklı konsantrasyonlardaki katı ve sıvı yağ çalışmaları için birleştirilmiş  $\%RSD_R(\text{pool})$  sırasıyla % 2.13 ve % 2.51 olarak hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlar  $\%HRSD_R$  olan % 2.88 değerinden küçük olduğundan yapılan çalışmanın uygun olduğu birleştirilmiş relatif standart sapma değerlendirmesi yapılmış oldu. Aynı biçimde hem katı yağ ve hem de sıvı yağ çalışmalarının birleştirilmiş  $\%RSD_R(\text{pool})$  % 2.54 olarak hesaplandı. Bu kısımda da  $\%HRSD_R$  olan % 2.72 olarak bulundu. Ölçüm sonuçlarını karşılaştırırken ve limitlere

uygunluğu açısından karar verirken önemlidir. Erüsik Asit analizi ile ilgili validasyon çalışmasında ölçüm belirsizliği  $k= 2$  %95 güven aralığında genişletilmiş belirsizlik  $\pm$  % 0.60 olarak bulundu.

Sonuç olarak; bu çalışmada Erüsik Asit bulunan ürünlerde yapılan analizlerin tespit edilmesindeki doğruluk oranı arttırılmış olup, eş zamanlı olarak Erüsik asidin hem analizi hemde doğrulanması ile ilgili bir analiz metodu ortaya koyulmuştur. Bu analiz metodu Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliğ (Tebliğ No: 2016/4) çerçevesinde eşzamanlı çalışacak olan GC-MS/FID 'de geliştirilmiştir.

Validasyon çalışmaları yapılmış olan bu metodun Erüsik Asit analizi yapan laboratuvarlar tarafından kullanılabilir bir hale getirilmiştir.

Erüsik Asitin uzun süreli kullanımı sonucu, insan sağlığı açısından zararlı etkiler gösterdiği çalışmalarca tespit edilmiş olup, TGK' de Erüsik Asite belli kısıtlamalar getirilmiştir. Ayrıca FDA'da da gıdalarda bulunabilecek Erüsik Asit miktarlarıyla ilgili bazı düzenlemeler mevcuttur. Bu sebeple Erüsik Asit bulunabilecek gıdalara mutlaka analizi gerçekleştirilmeli ve mevcut Erüsik Asit limiti tayin edilmelidir.

Yapılan bu çalışmanın A sınıf dergilerde yayınlanması için çalışılacaktır. Yayınlandığında bu analizi yapan gıda kontrol laboratuvarları tarafından metoda atıf yapılarak kullanılabilir resmi bir metot olacaktır.

## 5. KAYNAKLAR

- Açıköz, F. E., 2012. A Review on the Biochemical Content of Garden Nasturtium (*Tropaeolum majus* L.) from Edible Flowers, Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8,1, 50-58.
- Açıköz, Z. ve Önenç, S. S., 2006. Fonksiyonel Yumurta Üretimi, Hayvansal Üretim, 47,1.
- Aherne, F. X., Bowland, J. P., Hardin, R. T. ve Christian, R. G., 1976. Performance Of Myocardial And Blood Seral Changes İn Pigs Fed Diets Containing High Or Low Erucic Acid Rapeseed Oils, Canadian Journal of Animal Science, 56, 2, 275-284.
- Akdağ, İ., 2011. İstanbul Metot Validasyonu-Kimyasal Analizlerde Belirsizlik Seminerleri Eğitim Notları, 100 s.
- Akdoğan, A., 2011. Bazı Pestisitlerin Kromatografik Ayrılmaları ve Tayinleri.Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 183s.
- Alasalvar, C., Shahidi, F., Liyanapathirana, C. M. ve Ohshima, T., 2003. Turkish Tombul Hazelnut (*Corylus avellana* L.) Compositional Characteristics. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51,13, 3790-3796.
- Altunkaynak, B. Z. ve Özbek, E. 2006. Obezite: Nedenleri ve Tedavi Seçenekleri, Van Tıp Dergisi, 13, 4, 138-142.
- Altuntaş, A., 2006. Hardal Yağı Biyodizelinde Depolama Süresi ve Şartlarının Yakıt Özellikleri Üzerindeki Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya, 61s.
- Alver, E., Demirci, A. ve Özçimder, M., 2012. Microextraction Methods. Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, 30, 75-90.
- AOAC, 2016. Guidelines for Standard Method Performance Requirements AOAC Official Methods of Analysis, Appendix F, p. 2
- Appleby, R. S., Gurr, M. I. ve Nichols, B. W., 1974. Studies on Seed Oil Triglycerides Factors Controlling the Biosynthesis of Fatty Acids and Acyl Lipids in Subcellular Organelles of Maturing *Crambe abyssinica* Seeds, European journal of biochemistry, 48,1, 209-216.
- Asano, J. I., Suzuki, Y., Yajima, S., Inoue, K., Shimosawa, N., Kondo, N. ve Orii, T., 1994. Effects Of Erucic Acid Therapy On Japanese Patients With X-Linked Adrenoleukodystrophy, Brain and Development, 16, 6, 454-458.

- Aybal, N. Ö., 2007. Tilapia (*Oreochromis niloticus* L.) Yavrularının Yemlerinde Protein Kaynağı Olarak Kanola (*Brassica* Spp.) KÜspesi Kullanma Olanakları, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Isparta, 137s.
- Badawy, I. H., Atta, B. ve Ahmed, W. M., 1994. Biochemical And Toxicological Studies On The Effect Of High And Low Erucic Acid Rapeseed Oil On Rats, Food/Nahrung, 38, 4, 402-411.
- Bal C., Serdar M.A., Güngör O.T., Çelik H.T., Abuşoğlu S. ve Uğuz N., 2014. Biyokimya parametrelerinin ölçüm belirsizliğinin hesaplanması. Turk J Biochem; 39: 538- 543.
- Baysal, A. B., 2004. Diyet El Kitabı, Hatipoglu Yayınevi, ISBN 9789757527978, Ankara, 654s.
- Beare-Rogers, J. L., Nera, E. A. ve Heggveit, H. A., 1971. Cardiac Lipid Changes İn Rats Fed Oils Containing Long-Chain Fatty Acids, Canadian Institute of Food Technology Journal, 4,3, 120-124.
- Blomstrand, R., Diczfalusy, U., Sisfontes, L. ve Svensson, L., 1985. Influence Of Die Partially Hydrogenated Vegetable And Marine Oils On Membrane Composi And Function Of Liver Microsomes And Platelets İn The Rat, Lipids, 20,5, 283- 295.
- Boudrault, C., Bazinet, R. P. ve Ma, D. W., 2009. Experimental Models And Mechanisms Underlying The Protective Effects Of N-3 Polyunsaturated Fatty Acids İn Alzheimer's Disease, The Journal of nutritional biochemistry, 20, 1, 1-10.
- Boylu, Ö., Bahadıroğlu, C. ve Bozdoğan, H., 2012. Başkonuş ve Tekir Yaylasında Kahramanmaraş) Pieridae (Lepidoptera) Faunası ve Dağılımı Üzerine Araştırma, Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 13, 2, 181-196.
- Braithwaite, A. ve Smith, F. J., 1999. Chromatographic Methods, Kluwer Academic Publishers, London, 571p.
- Bratinova S., Raffael B. ve Simoneau C., 2009. Guidelines For Performance Criteria And Validation Procedures Of Analytical Methods Used in Controls Of Food contact Materials, European Commission Joint Research Centre Institute for Healthand Consumer Protection, s.35
- Carlson, K. D. ve Van Dyne, D. L, 1992. Industrial Uses For High Erucic Acid Oils From Crambe And Rapeseed, University of Missouri, Colombia, 87p.
- Çelebiler A., Serin H., Güleç D. ve Karaca B., 2011. Klinik biyokimya laboratuvarında ölçüm belirsizliği: pratik uygulama. Turk J Biochem; 36: 362-366.
- Chan, C.C., Lam, H., Lee, Y.C. ve Zhang X.M., 2004. Analytical Method Validation

- And Instrument Performance Verification, Wiley Interscience, ISBN 978-0-471- 25953-4, America, 320p.
- Corner, A. H., 1983. High And Low Erucic Acid Rapeseed Oils. Production, Usage, Chemistry, A Toxicological Evaluation, JKG Kramer, FD Sauer, WJ Pigden (eds.), Elsevier, England, 293p.
- Covington, M. B., 2004. Omega-3 fatty acids. Atlantic, 1,2,0.
- Cullen, C., Singh, A. ve Shahidi, E., 1996. Ultrastructure Of Liver From Piglets Fed Towe Rapeseed Oil, Histology and histopathology, 11,1, 27-34.
- Demir, M., 2009. Analitik Verilerin Değerlendirilmesi.Ders Notları, Adnan Menderes Üniversitesi.
- Deuel Jr, H. J., Johnson, R. M., Calbert, C. E., Gardner, J. ve Thomas, B., 1949. Studies on the Comparative Nutritive Value of Fats: XII. The Digestibility of Rapeseed and Cottonseed Oils in Human Subjects. The Journal of nutrition, 38,3, 369-379.
- Dosanjh, B. S., Higgs, D. A., McKenzie, D. J., Randall, D. J., Eales, J. G., Rowshandeli, N. ve Deacon, G., 1998. Influence Of Dietary Blends Of Menhaden Oil And Canola Oil On Growth, Muscle Lipid Composition, And Thyroidal Status Of Atlantic Salmon (*Salmo Salar*) In Sea Water. Fish Physiology and Biochemistry, 19, 2, 123-134.
- Downey, R. K. ve Craig, B. M., 1964. Genetic Control Of Fatty Acid Biosynthesis In Rapeseed (*Brassica napus* L.). Journal of the American Oil Chemists' Society, 41, 7, 475-478.
- Ersungur, S., 2008. Üretim Yönteminin Kolza Yağının Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 69s.
- EUROLAB, 2002. Measurement Uncertainty in Testing, Technical Report No 1.
- Fao., 2008. Food and agriculture organisation of the United Nations. *Retrieved on, 15*.
- Friedman, H., Rot, I., Agami, O., Vinokur, Y., Rodov, V., Reznick, N. ve Matan, E., 2007. Edible Flowers: New Crops With Potential Health Benefits, In International Conference on Quality Management in Supply Chains of Ornamentals, 283-290.
- Geçioğlu, B., 2016. Aspir (*Carthamus Tinctorius* L) İçeriğindeki Erusik Asitin Gıda Güvenliği ve Toksikolojik Açidan Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 112s.

- Gümüşkesen, A. S., Yemişçioğlu, F., Tibet, Ü., ve Çakır, M., 2003. Türkiye'deki Bazı Zeytin Çeşitlerinden Elde Edilen Zeytinyağlarının Bölgesel Olarak Karakterizasyonu. Türkiye I. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu Bildirileri Kitabı, TEAE Yayın, 112, 216-223.
- Harvey, D., 2000. Modern Analytical Chemistry, Mc Graw Hill, ISBN 0-07-237547-7, America, 816p.
- ISO., 2007. International Vocabulary Of Basic And General Terms in Metrology (VIM). No. Guide 99.
- Karabulut, H. A., ve Yandı, İ., 2006. Su Ürünlerindeki Omega-3 Yağ Asitlerinin Önemi ve Sağlık Üzerine Etkisi, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 23,1,3, 339-342.
- Kaya, Y., Duyar, H. A., ve Erdem, M. E., 2004. Balık Yağ Asitlerinin İnsan Sağlığı İçin Önemi, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 21,3,3,365-370.
- Kayahan, M., 2002. Modifiye Yağlar ve Üretim Teknolojileri. ODTÜ Geliştirme Vakfı,67s.
- Kayahan, M., 2003. Yağ Kimyası, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 112s.
- Klassen, A. J., Downey, R. K., ve Capcara, J. J., 1987. Westar Summer Rape, Canadian Journal Of Plant Science, 67,2, 491-493.
- Kramer, J. K. G., Sauer, F. D., Wolynetz, M. S., Farnworth, E. R. ve Johnston, K. M., 1992. Effects Of Dietary Saturated Fat On Erucic Acid Induced Myocardial Lipidosis İn Rats, Lipids, 27,8, 619-623.
- Kumar, S., Chauhan, J. S. ve Kumar, A., 2010. Screening For Erucic Acid And Glucosinolate Content in Rapeseed-Mustard Seeds Using Near İnfrared Reflectance Spectroscopy, Journal of food science and technology, 47,6, 690-692.
- Kurt, G., 1997. Ayçiçek Yağının Doğrudan Alternatif Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Le Curieux-Belfond, O., Vandelac, L., Caron, J., ve Séralini, G. É., 2009. Factors To Consider Before Production And Commercialization Of Aquatic Genetically Modified Organisms: The Case Of Transgenic Salmon, Environmental Science & Policy, 12,2, 170-189.
- Leonard, E. C., 1992. High-Erucic Vegetable Oils, Industrial Crops and Products, 1,2,4, 119-123.
- Lincoln, G. A. ve Maeda, K. I., 1992. Reproductive Effects Of Placing Micro-İmplants Of Melatonin İn The Mediobasal Hypothalamus And Preoptic Area in Rams. Journal of Endocrinology, 132,2, 201-215.

- Magnusson, B., 2014. The Fitness For Purpose Of Analytical Methods: A Laboratory Guide To Method Validation And Related Topics, ISBN 978-91-87461-59-0, 70p.
- Matson P.L., Myssonski K., Yovich S., Morrison L., Irving J. ve Bakos H.W., 2010. The density of human semen and the validation of weight as an indicator of volume: a multicentre study. *Reproduct Biol*; 10, 141- 153.
- Menditto, A., Patriarca, M. ve Magnusson, B., 2007. Understanding The Meaning Of Accuracy, Trueness And Precision, Accreditation And Quality Assurance, 12,1, 45 47.
- Mensink, R. P. ve Katan, M. B., 1990. Effect Of Dietary Trans Fatty Acids On High-Density Method Validation And Related Topics. And Low-Density Lipoprotein Cholesterol Levels In Healthy Subjects. New England Journal of Medicine, 323,7, 439-445.
- Mol, S., 2008. Balık Yağı Tüketimi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, Journal of Fisheries Sciences, 2,4, 601-607.
- Naga D. P.V., Putta R. K., Salahuddin M. ve Shanta K. S. M., 2012. Candesartan cilexetil analytical method development and validation studies by reverse phase HPLC technique, International Journal of Pharmaceutical Frontier Research, 2, 3, 36- 43.
- Narayan, B., Miyashita, K. ve Hosakawa, M., 2006. Physiological Effects Of Eicosapentaenoic Acid (EPA) and Docosahexaenoic Acid (DHA)- A Review, Food Reviews International, 22,3, 291-307.
- Ohlrogge, J. B., Pollard, M. R. ve Stumpf, P. K., 1978. Studies On Biosynthesis Of Waxes By Developing Jojoba Seed Tissue, Lipids, 13,3, 203-210.
- Opstvedt, J., Svaar, H., Hansen, P., Pettersen, J., Langmark, F. T., Barlow, S. M. ve Duthie, İ.F., 1979. Comparison Of Lipid Status In The Hearts Of Piglets And Rats On Short Term Feeding Of Marine Oils And Rapeseed Oils, Lipids, 14, 4, 356-371.
- Özkan, E., 2017. Down Sendromunun Tanısına Yönelik Seçilmiş Metabolitlerin Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi ile Tayini, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 139s.
- Özlem, S. E. ve Kayalı, A., 2005. Analitik Yöntem Geçerliliğine Genel Bir Bakış: An Overview On Analytical Method Validation. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 34,1, 41-57.

URL1:[https://www.Medikalakademi.Com.Tr/?Get\\_Group\\_Doc=22/1463756688](https://www.Medikalakademi.Com.Tr/?Get_Group_Doc=22/1463756688)  
toksikolojikacidanErüsikAsit.Pdf. 28 Şubat 2019

URL 2:[Http://www.Canolacouncil.Org/Nutritin/Dietaryfat.Htm](http://www.Canolacouncil.Org/Nutritin/Dietaryfat.Htm). 28 Şubat 2019

URL 3: [Http://www.Faziofoods.Com/Morefacts.Htm](http://www.Faziofoods.Com/Morefacts.Htm). 29 Şubat 2019

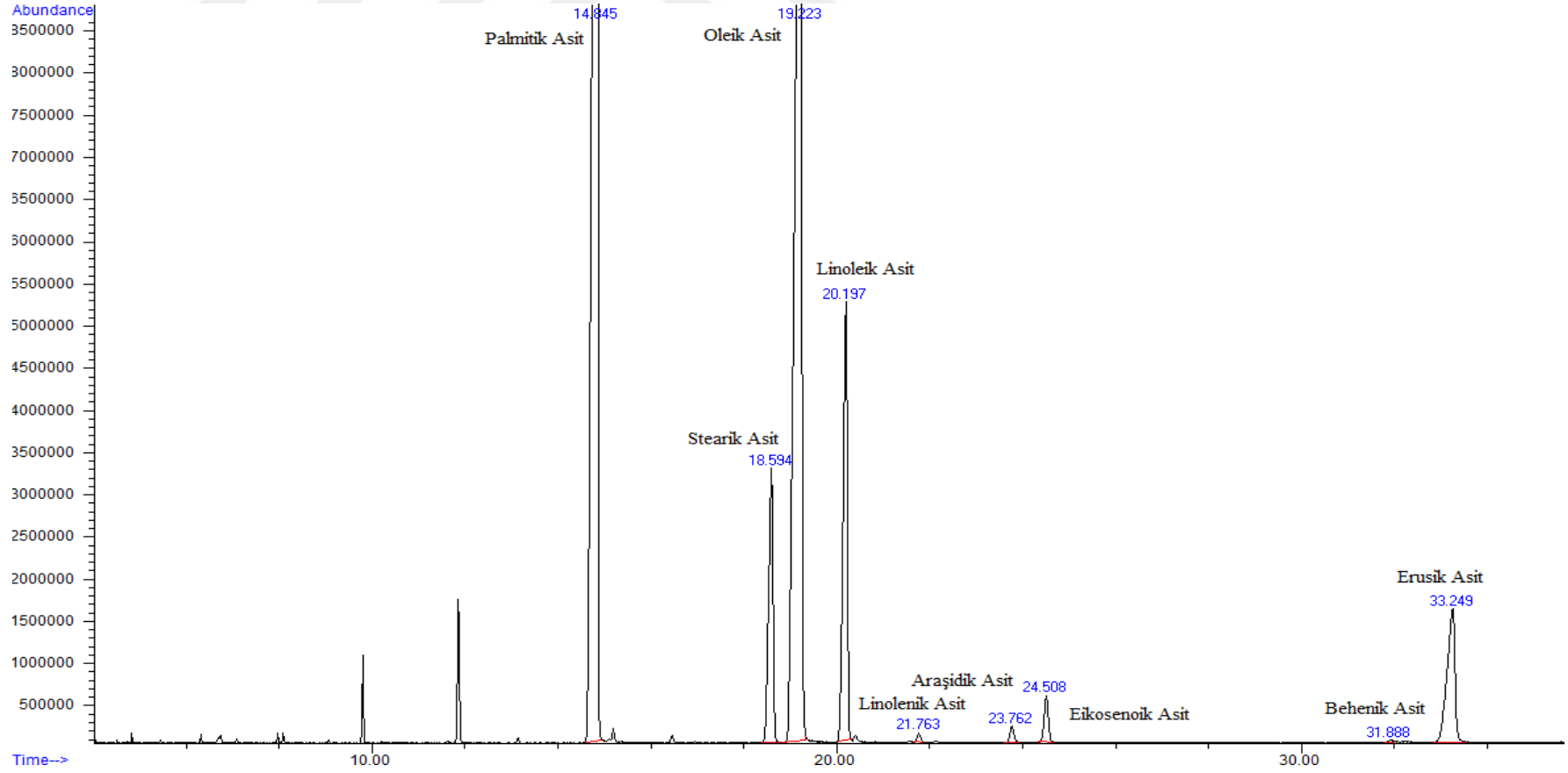
- Parcerisa, J., Richardson, D. G., Rafecas, M., Codony, R. ve Boatella, J., 1998. Fatty Acid, Tocopherol And Sterol Content Of Some Hazelnut Varieties (*Corylus avellana* L.) Harvested in Oregon (USA), Journal of Chromatography A, 805,1,2, 259- 268.
- Pardo V.L., Fagundes C.A.M., Caldas S. S., Kurz M.H., Clementin R.M., D'Oca M.G.M. ve Ednei G., 2012. Development and Validation of a Method for the Determination of Fatty Acid Methyl Ester Contents in Tung Biodiesel and Blends Primel. J. Am. Oil Chem Soc., 89, 631–637.
- Parke, D. V. ve Parke, A. L., 1999. Rapeseed Oil. Journal Of Clinical Biochemistry And Nutrition, 26(2), 51-61.
- Pasini, E., Cargnoni, A., Condorelli, E., Marzo, A., Lisciani, R. ve Ferrari, R., 1992) Effect Of Prolonged Treatment With Propionyl-L-Carnitine On Erucic Acid Induced Myocardial Dysfunction In Rats, Molecular And Cellular Biochemistry, 112(2), 117-123.
- Peris-Vicente, J., Esteve-Romero, J. ve Carda-Broch, S., 2015. Validation Of Analytical Methods Based On Chromatographic Techniques: An Overview, Analytical Separation Science, 1757-1808.
- Pollard, M. R. ve Stumpf, P. K., 1980. Biosynthesis Of C20 And C22 Fatty Acids By Developing Seeds Of *Limnanthes Alba*: Chain Elongation And  $\Delta 5$  Desaturation, Plant physiology, 66,4, 649-655.
- Pollard, M. R. ve Stumpf, P. K., 1980. Long Chain (C20 And C22) Fatty Acid Biosynthesis In Developing Seeds Of *Tropaeolum Majus*: An In Vivo Study, Plant Physiology, 66,4, 641-648.
- Princen, L., 1983. New Oilseed Crops On The Horizon, Economic Botany, 37,4, 478-492.
- Ripp J., 1996. Analytical Detection Limit Guidance and Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits, Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program, PUBL-TS-056-96, 67p.
- Sahasrabudhe, M. R., 1977. Crismer Values And Erucic Acid Contents Of Rapeseed Oils, Journal of the American Oil Chemists' Society, 54,8, 323-324.
- Samur, G., 2006. Kalp Damar Hastalıklarında Beslenme. ISBN: 975–590–181-7, Sinem Matbaacılık, Ankara, 57s.



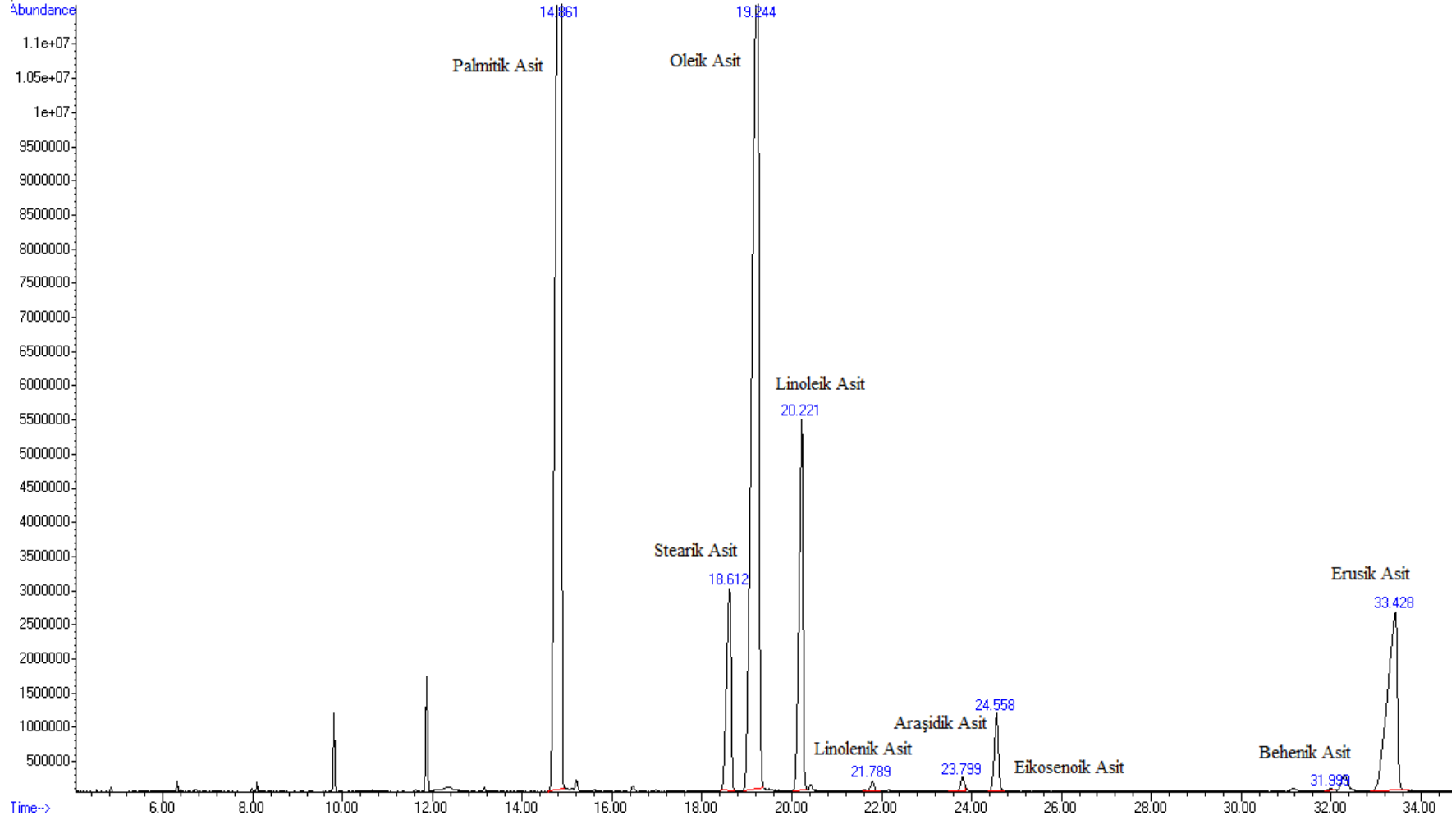
- Sauer, F. D. ve Kramer, J. K. G., 1983. Problems Associated With The Feeding Of High Erucic Acid Rapeseed Oils And Some Fish Oils To Experimental Animals. High And Low Erucic Acid Rapeseed Oils: Production, Usage, Chemistry, And Toxicological. JKG Kramer, FD Sauer, WJ Pigden (eds), ISBN: 9780323138017,604p.
- Schiefer, B., Loew, F. M., Laxdal, V., Prasad, K., Forsyth, G., Ackman, R. G. ve Olfert, E. D., 1978. Morphologic effects of dietary plant and animal lipids rich in docosenoic acids on heart and skeletal muscle of cynomolgus monkeys. The American journal of pathology, 90,3, 551.
- Scrimgeour, C. M. ve Harwood, J. L., 2007. Fatty Acid And Lipid Structure. The lipid Handbook, 3rd edn. CRC Press, Boca Raton, 1-36.
- Sel, R., 2006. Yumurta Tavuğu Rasyonlarına İlave Edilen Farklı Yağ Kaynaklarının Bazı Serum Parametreleri, Yumurta Sarısı Yağ Asidi Bileşimleri Ve Performans Özelliklerine Etkileri, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya, 89s.
- Semma, M., 2002. Trans Fatty Acids: Properties, Benefits And Risks, Journal of health science, 48,1, 7-13.
- Skoog, D.A. ve Leary J.J., 1992. Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, ISBN 978-003075398-8, USA, 919p.
- Smith, L. M., Dunkley, W. L., Franke, A. ve Dairiki, T., 1978. Measurement Oftrans And Other Isomeric Unsaturated Fatty Acids İn Butterand Margarine, Journal of the American Oil Chemists' Society, 55,2, 257-261.
- Stanton, J., 1993. Canola in the United States, Cereal foods world, 38,7, 483-485
- Şahin, M., 2016. GC/FID Cihazı İle Kantitatif Mdma Analizi Metot Validasyonu, Doktora Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Tekirdağ, 58s.
- Şahingöz, S. A., 2007. Omega-3 Yağ Asitlerinin İnsan Sağlığına Etkileri, Gazi Üniversitesi Endüstriyel Sanatlar Eğitim Fakültesi Dergisi, 21, 1-13.
- Şimşek, A. ve Aslantaş, R., 1999. Fındığın Bileşimi ve İnsan Beslenmesi Açısından Önemi, Gıda/The Journal Of Food, 24,3.
- TGK 2016/4, 2016. Türk Gıda Kodeksi Belirli Gıdalarda Erüsik Asit Seviyesinin Resmi Kontrolü İçin Gıdalardan Numune Alma Ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği.
- Tiryaki, O. ve Temur, C., 2012. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Sistemleri: ISO 17025 ve OECD-GLP. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, 28,4, 270-279.

- Tosun, A. ve Özkal, N., 2000. Kanola, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 29,1.
- TS EN ISO 11085, 2016. Tahıllar, Tahıl Bazlı Ürünler Ve Hayvan Yemleri - Randall Özütleme Yöntemiyle Ham Yağ Ve Toplam Yağ Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN ISO 12966-4, 2015. Hayvansal Ve Bitkisel Katı Ve Sıvı Yağlar- Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Gaz Kromatografisi -Bölüm 4: Kapiler Gaz Kromatografisi İle Tayin Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 892, 1970. Yemeklik Kanola Yağı Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Vaisey-Genser, M. ve Ylimaki, G., 1989. Baking With Canola Oil Products. Cereal foods world, 34,246–255.
- Uszyński, M., ve Rutkowska, L. 1975. Oxytocic Action Of Thrombin On The Rat Uterus in Vitro. Ginekologia Polska, 46,7, 783-786.
- Von Wettstein-Knowles, P., 1993. Lipid Metabolism in Plants, CRC Press, 127-66.
- Watkins, T. R., Lenz, P. H., Siderits, R., Struck, M. ve Bierenbaum, M. L. 1995. Dietary Mustard, Rape Seed Oils And Selenium Exert Distinct Effects On Serum Se, Lipids, Peroxidation Products And Platelet Aggregability, Journal of the American College of Nutrition, 14,2, 176-183.
- Weiss, E. A., 1971. Castor, Sesame And Safflower. Barnes And Noble, Inc., New York. s. 529– 744.
- Willis, W. M., Lencki, R. W. ve Marangoni, A. G., 1998. Lipid Modification Strategies In The Production Of Nutritionally Functional Fats And Oils, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 38,8, 639-674.
- Yılmaz, A., 2013. Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu ve Verifikasyonu. Turklab Kalibrasyon ve Deney Laboratuvar Derneği, TÜRKLAB Rehber, 1.
- Yılmaz, A., 2012. Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu ve Verifikasyonu. Turklab Kalibrasyon ve Deney Laboratuvar Derneği, TÜRKLAB Rehber, 1.
- Yilmaztekin, M. ve Cabaroglu, T., 2011. Confirmatory Method For The Determination Of Volatile Congeners And Methanol İn Turkish Raki According To European Union Regulation (EEC) No. 2000R2870: Single-laboratory validation. Journal of AOAC International, 94,2, 611-617.
- Ziemlanski, S., Bulhak–Jachymczyk, B. ve Kochman, E.,1974. Evaluation Of The Biological And Nutritive Value Of Rapeseed Oil. Warszawa, I ZZ Dokumentacja.

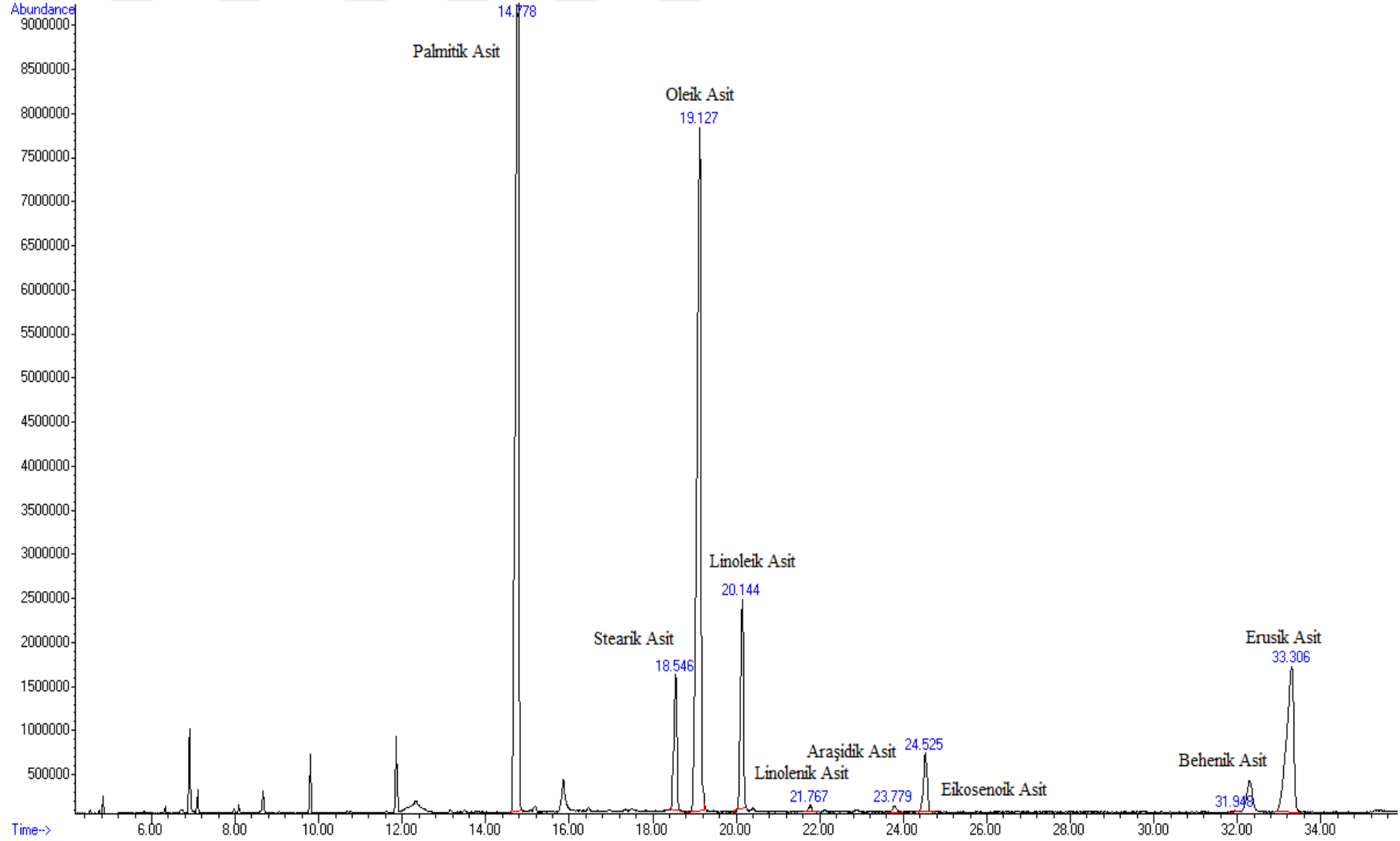
## 6.EKLER



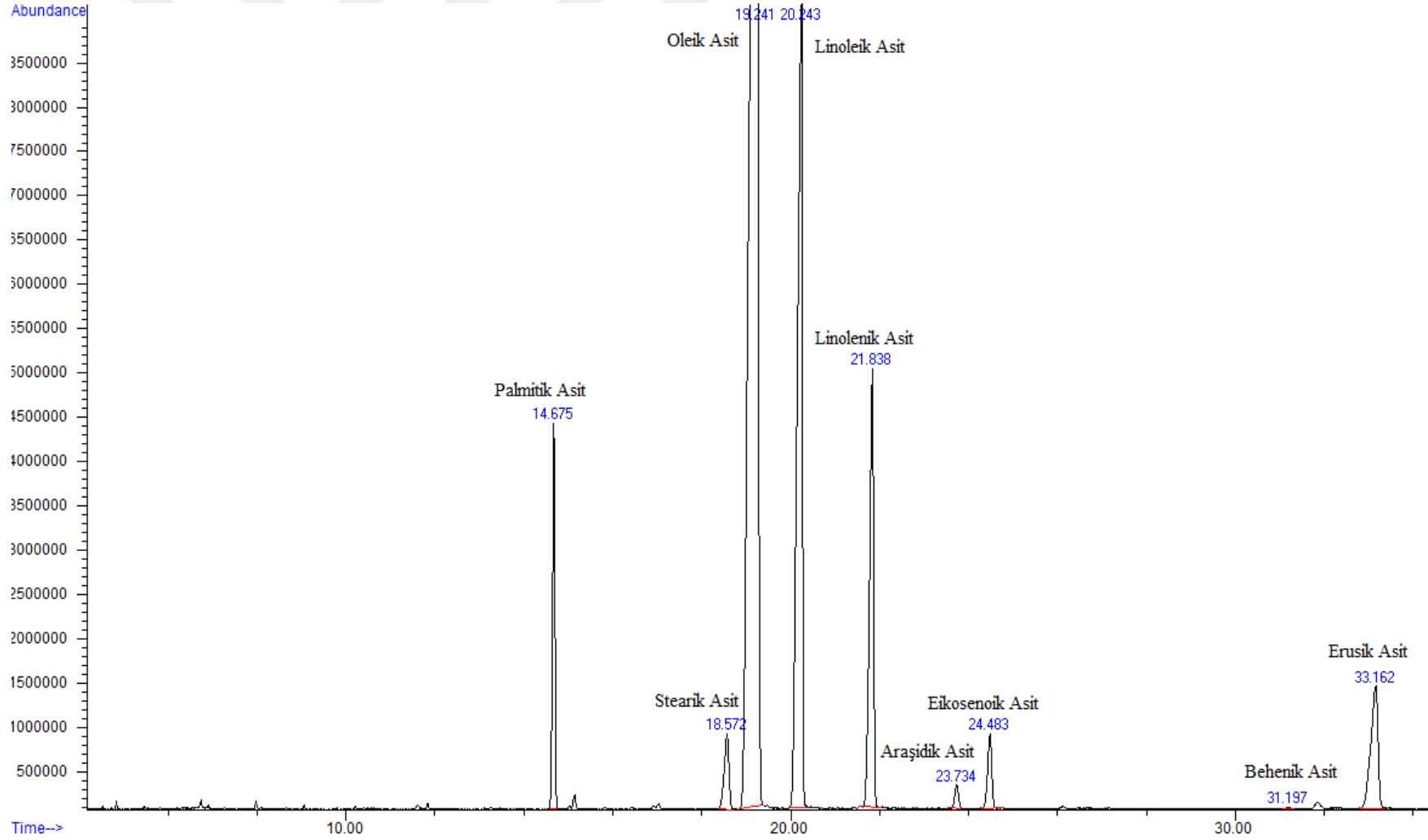
Ek Şekil 1.1. 1.Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Katı Yağ- Erusik Asit %5'lik konsantrasyon



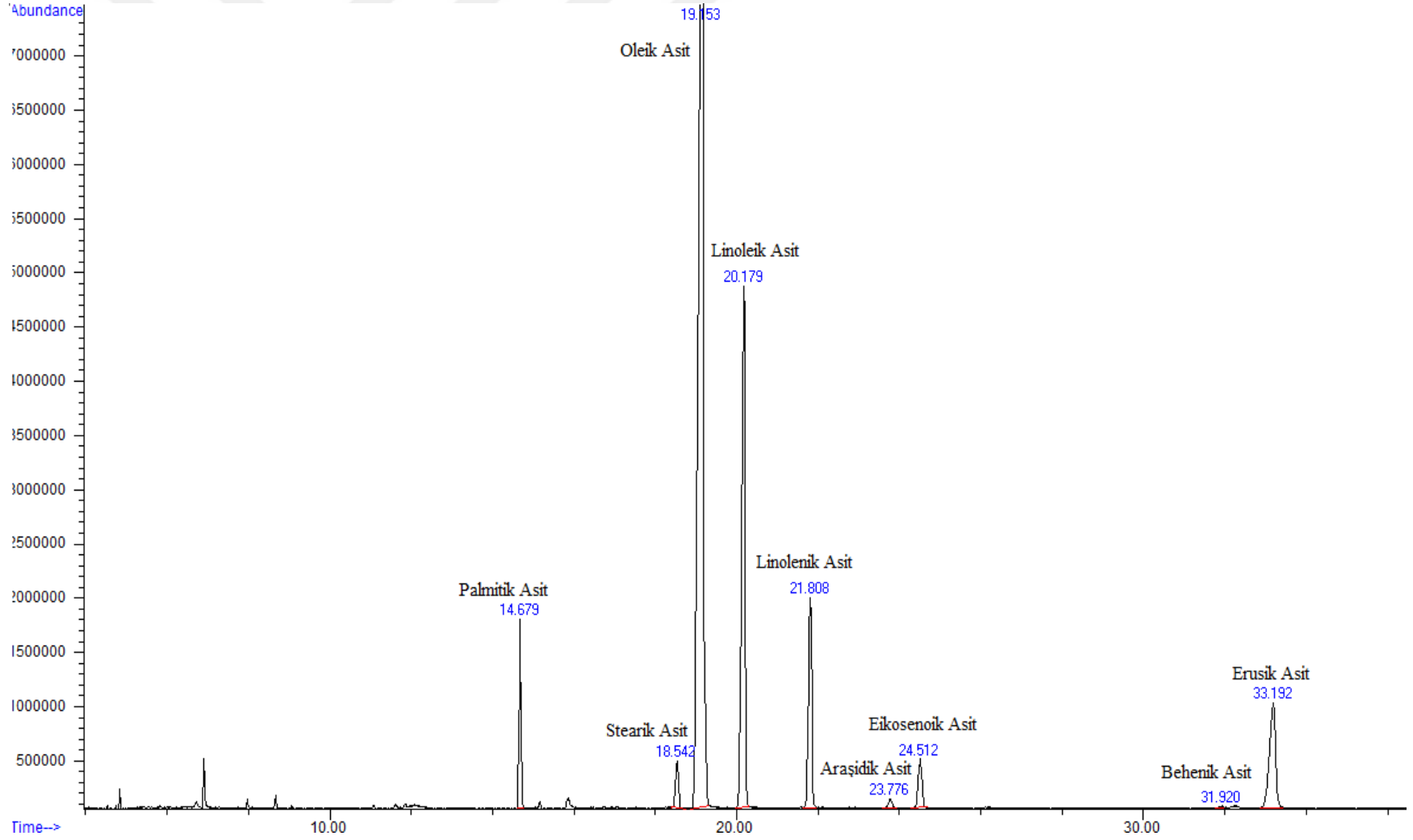
Ek Şekil 1.2. 1. Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Katı Yağ- Erusik Asit %10'lık konsantrasyon



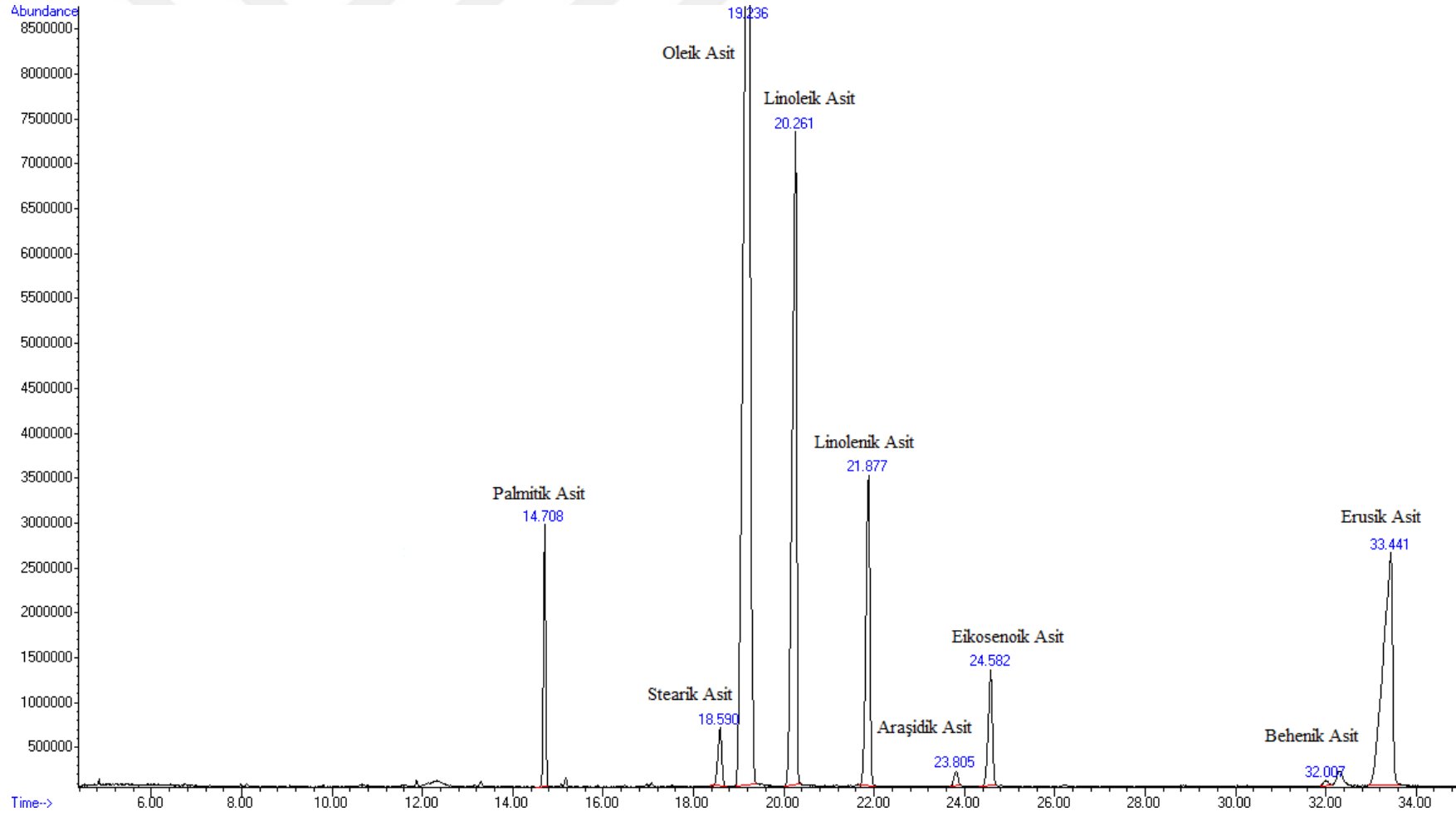
Ek Şekil 1.3. 1. Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Katı Yağ- Erusik Asit %15'lik konsantrasyon



Ek Şekil 1.4. 1. Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Sıvı Yağ- Erusik Asit %5'lik konsantrasyon

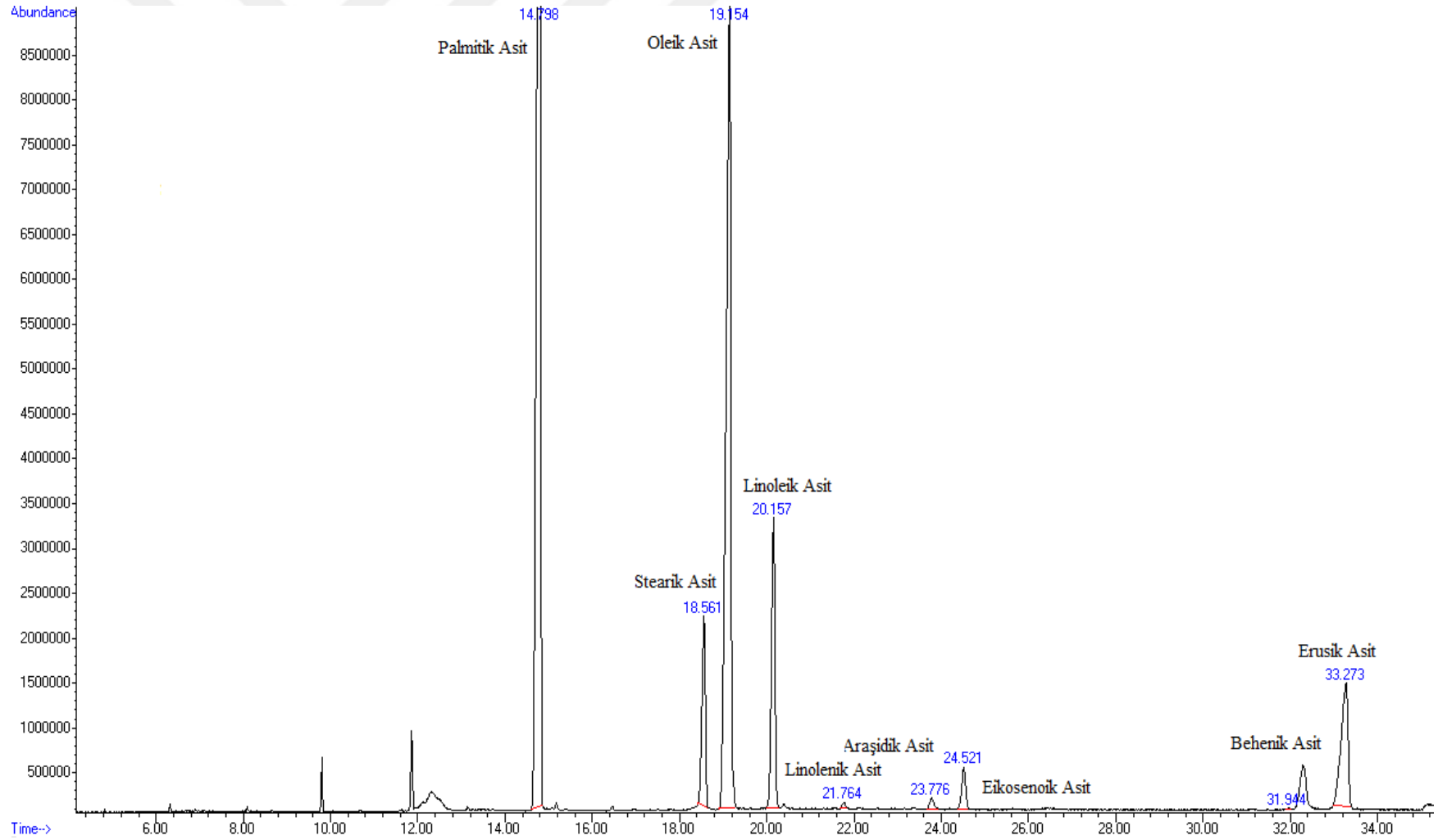


Ek Şekil 1.5. 1. Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Sıvı Yağ- Erusik Asit %10'lik konsantrasyon

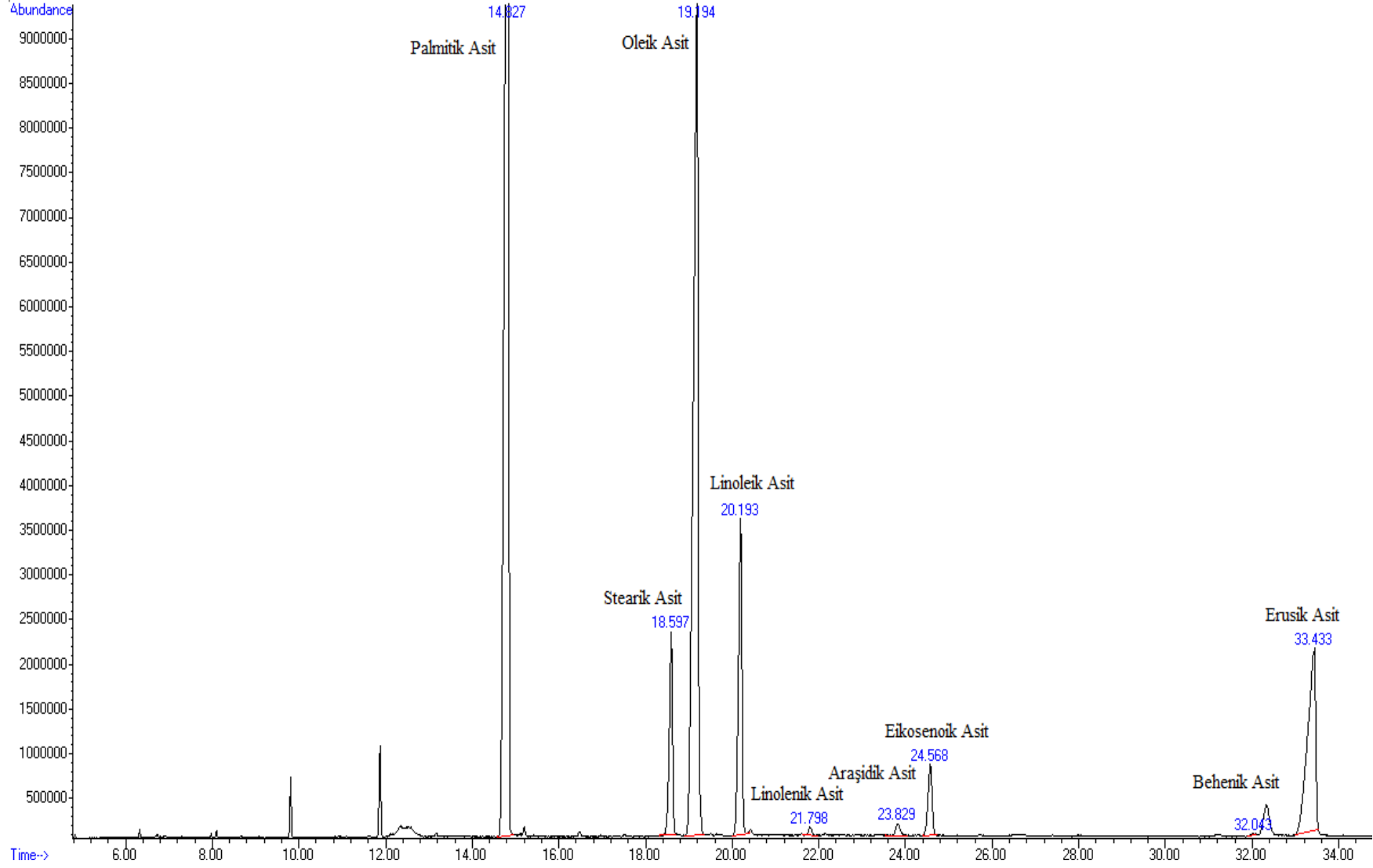


Ek Şekil 1.6. 1. Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Sıvı Yağ- Erusik Asit %15'lik konsantrasyon

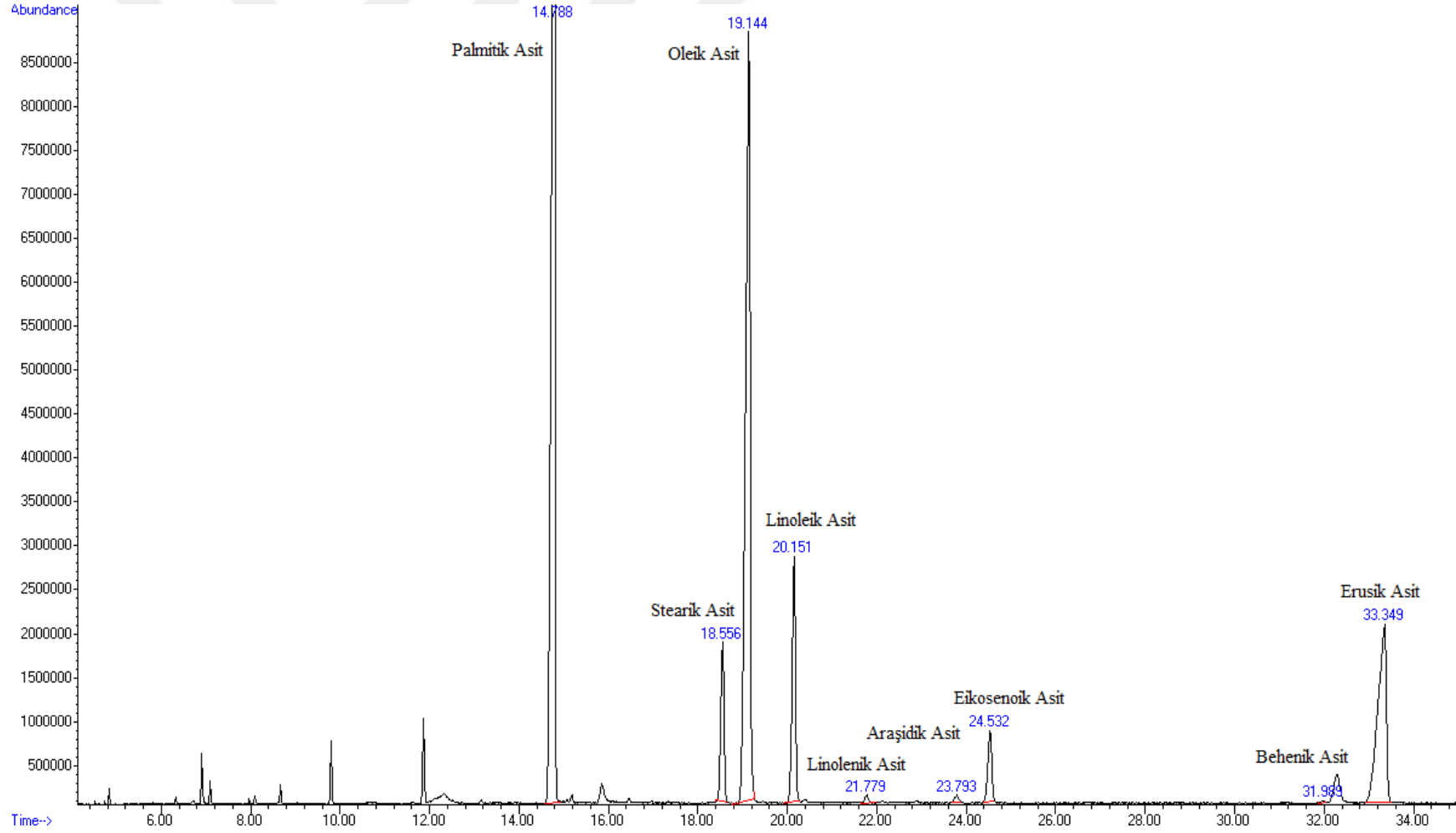




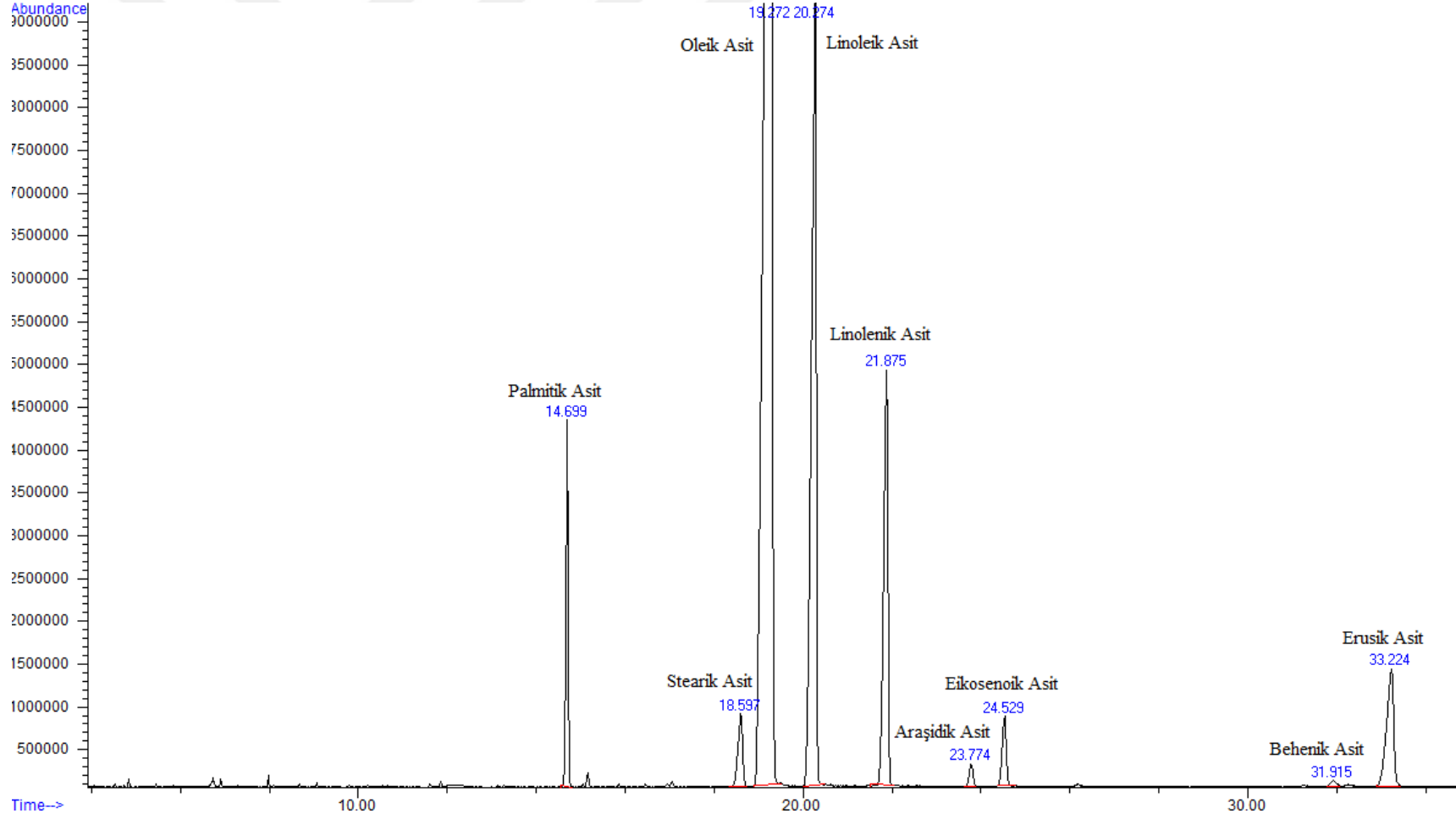
Ek Şekil 1.7. 2.Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Katı Yağ- Erusik Asit %5'lik konsantrasyon



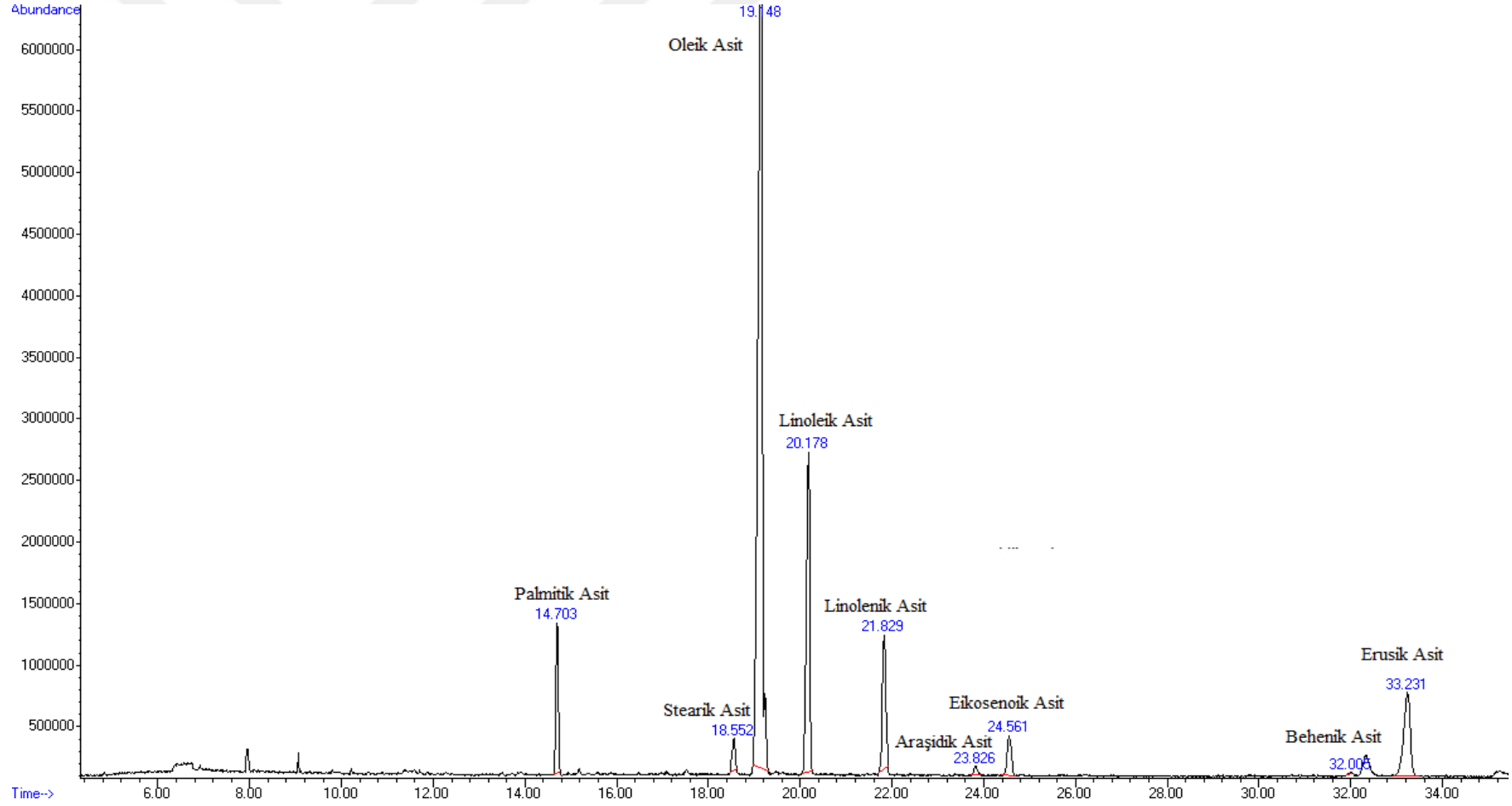
Ek Şekil 1.8. 2. Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Katı Yağ- Erusik Asit %10'lik konsantrasyon



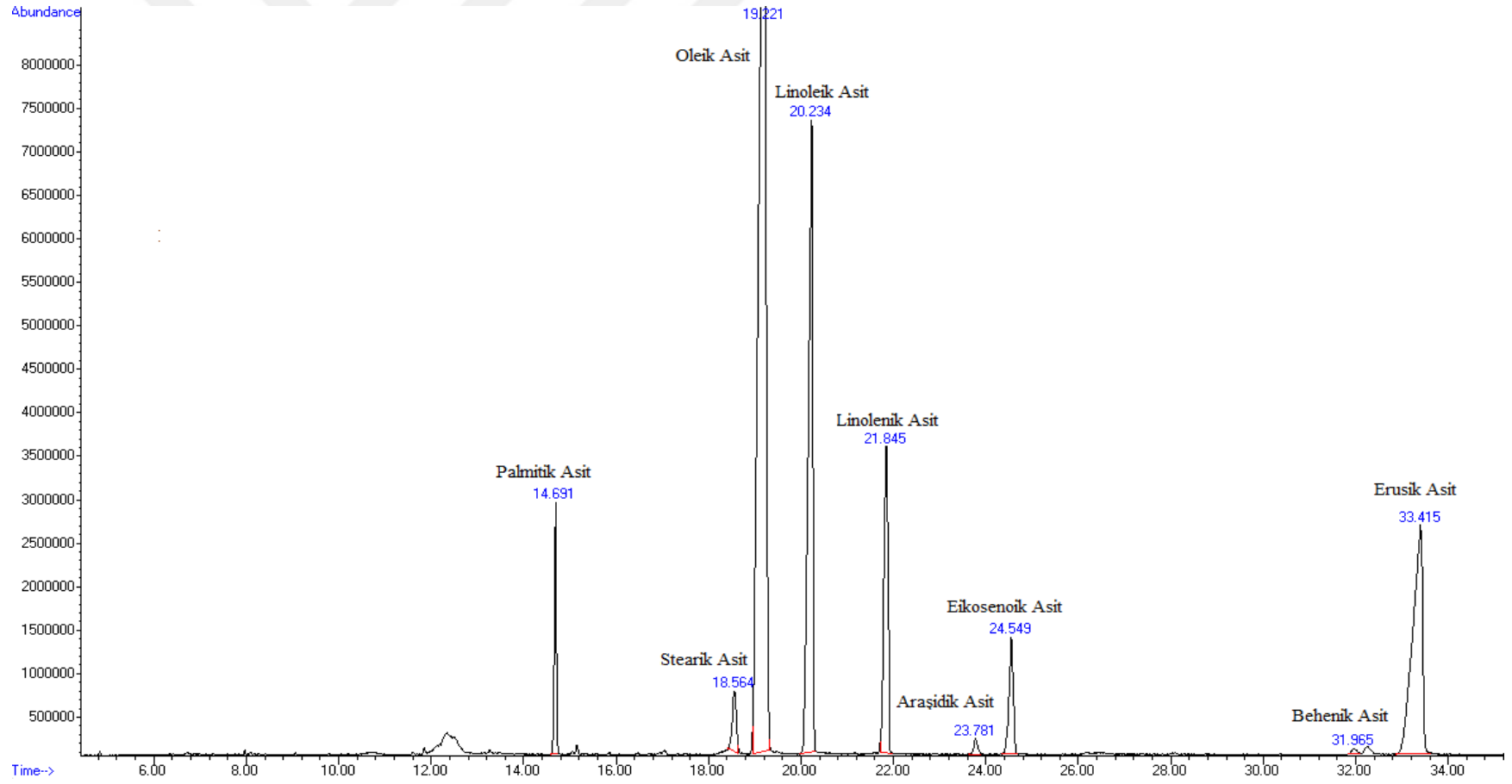
Ek Şekil 1.9. 2 Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Katı Yağ- Erusik Asit %15'lik konsantrasyon



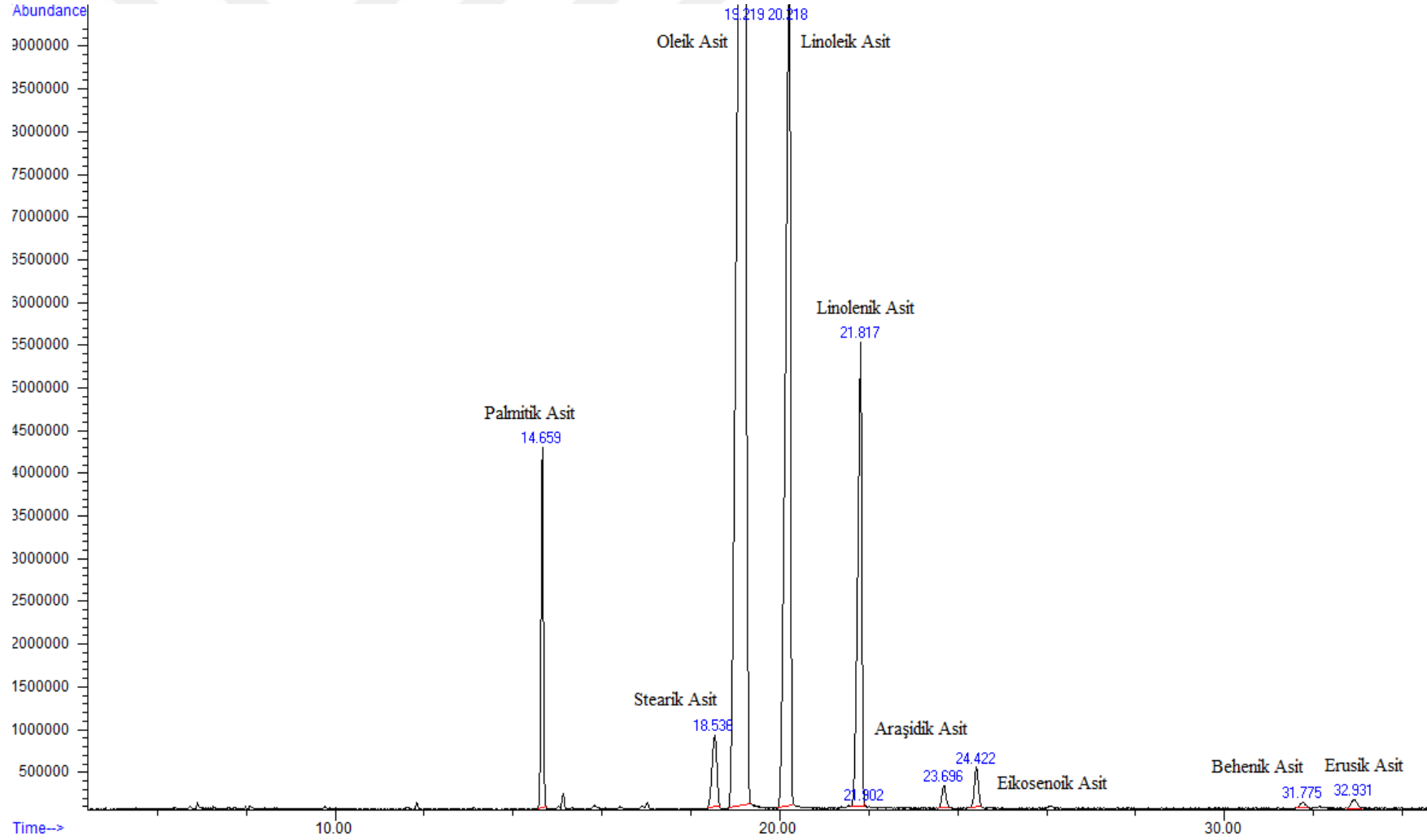
Ek Şekil 1.10. 2. Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Sıvı Yağ- Erusik Asit %5'lik konsantrasyon



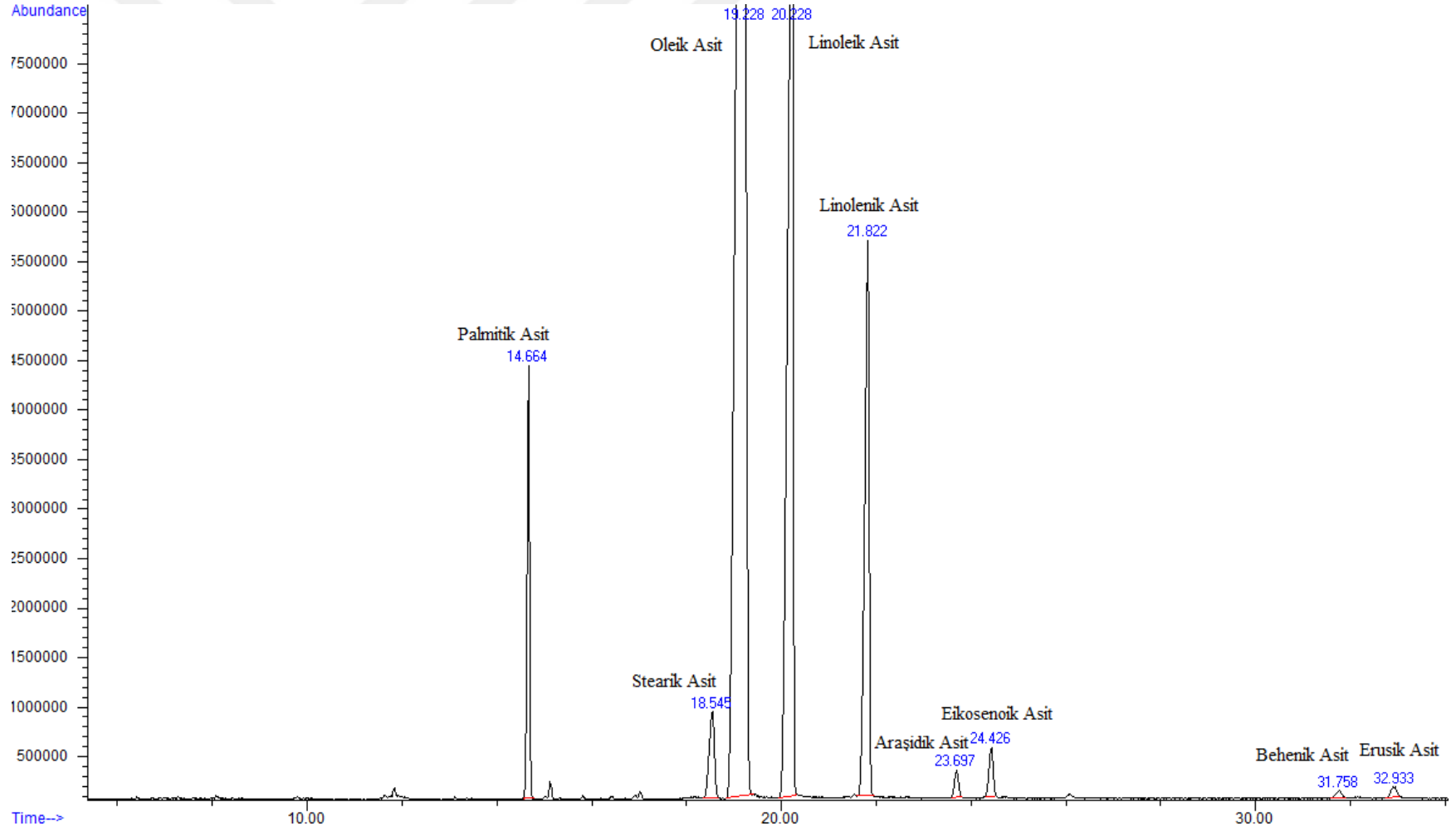
Ek Şekil 1.11. 2. Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Sıvı Yağ- Erusik Asit %10'lık konsantrasyon



Ek Şekil 1.12. 2.Analist tarafından yapılan geri alma çalışması Sıvı Yağ- Erusik Asit %15'lik konsantrasyon

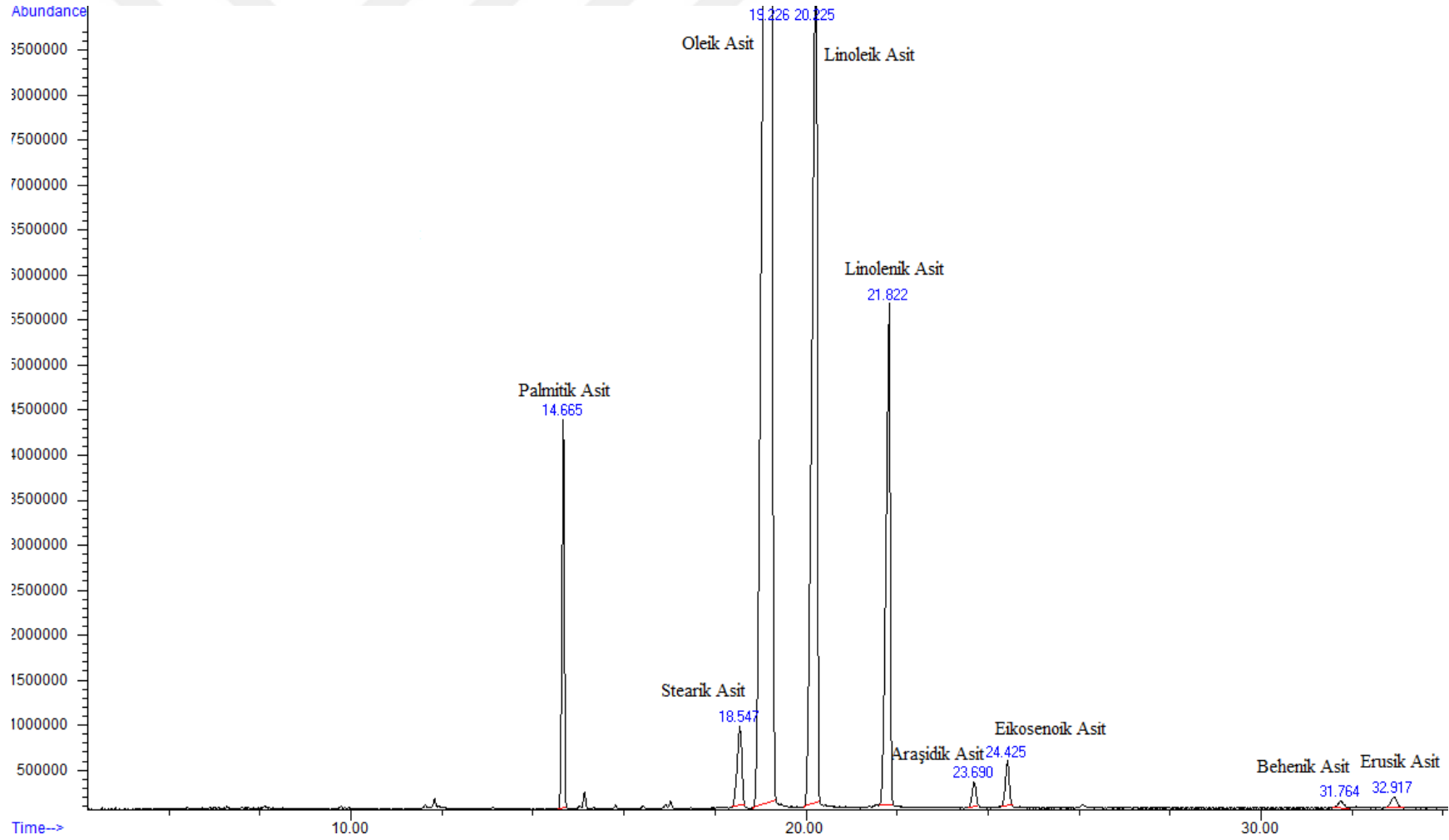


Ek Şekil 1.13. LOD ve LOQ Çalışmaları 1

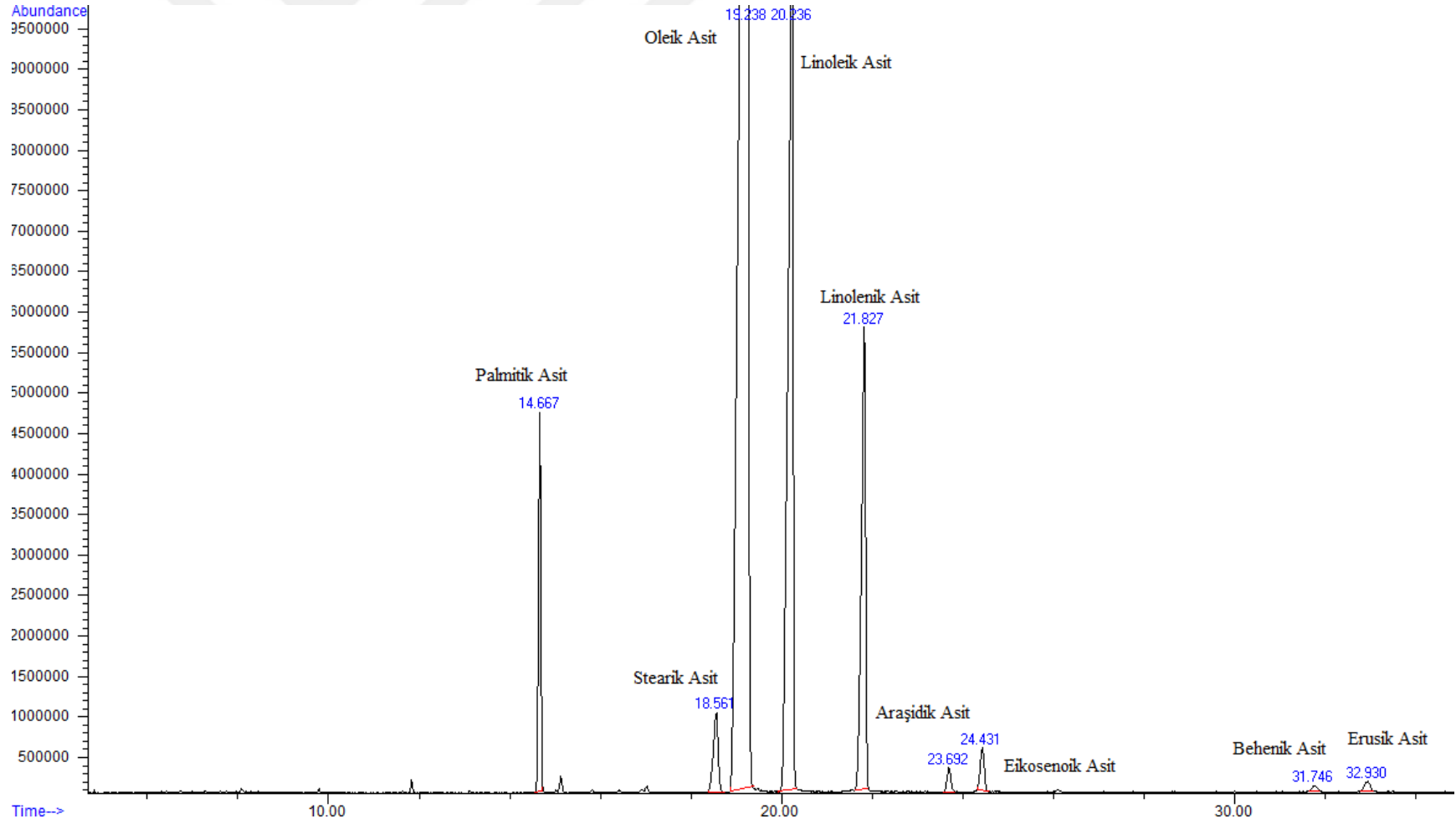


Ek Şekil 1.14. LOD ve LOQ Çalışmaları 2

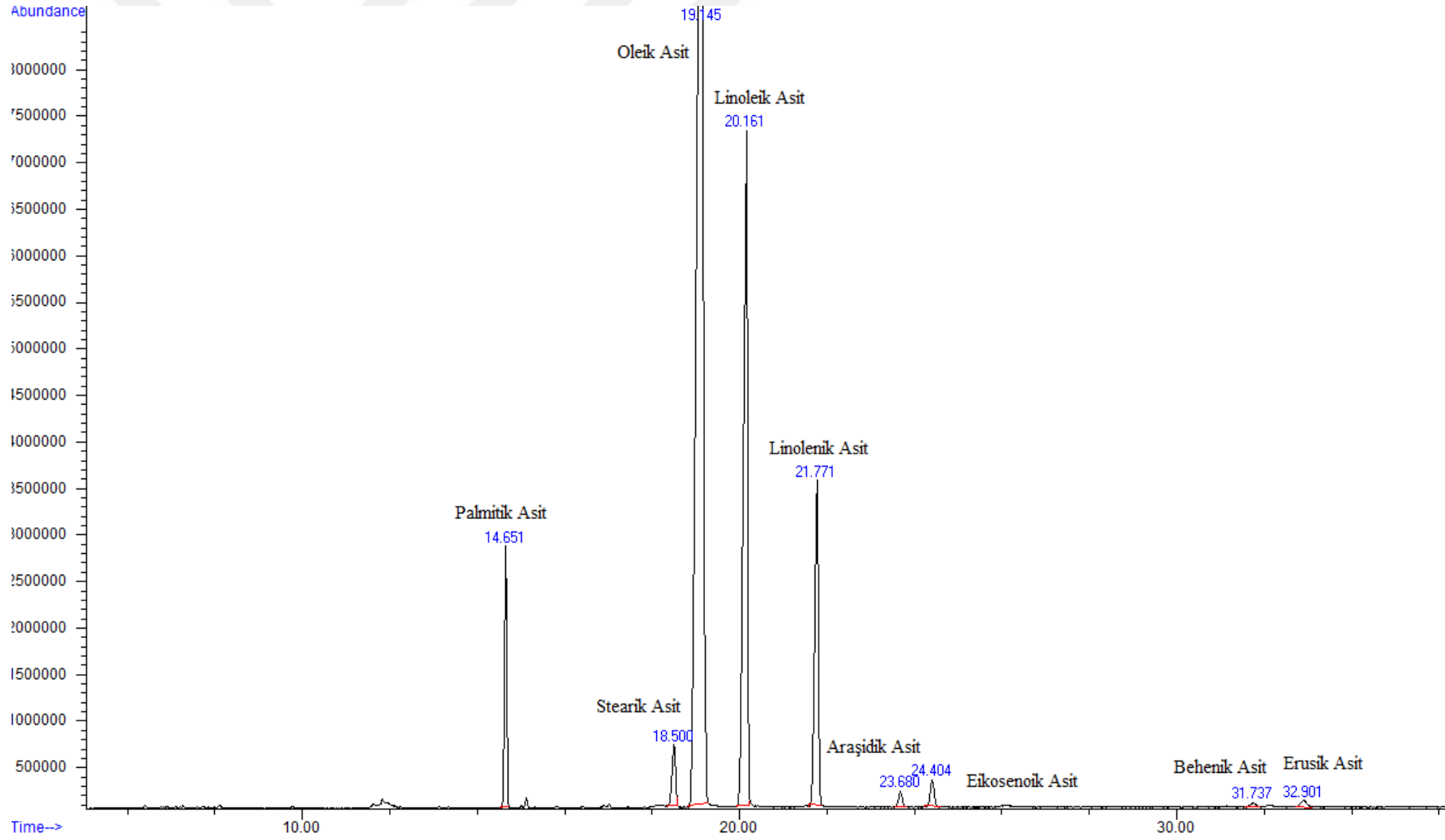




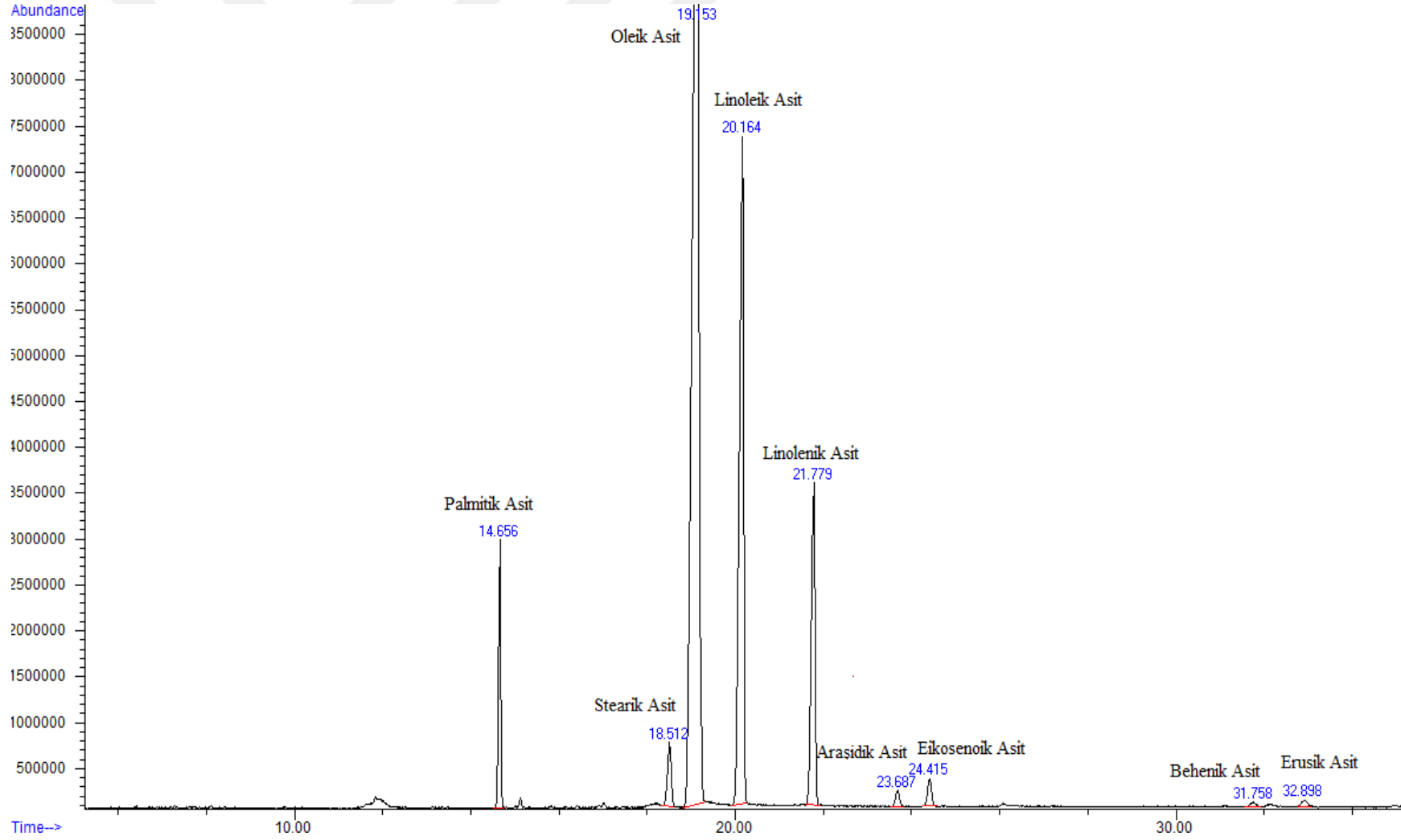
Ek Şekil 1.15. LOD ve LOQ Çalışmaları 3



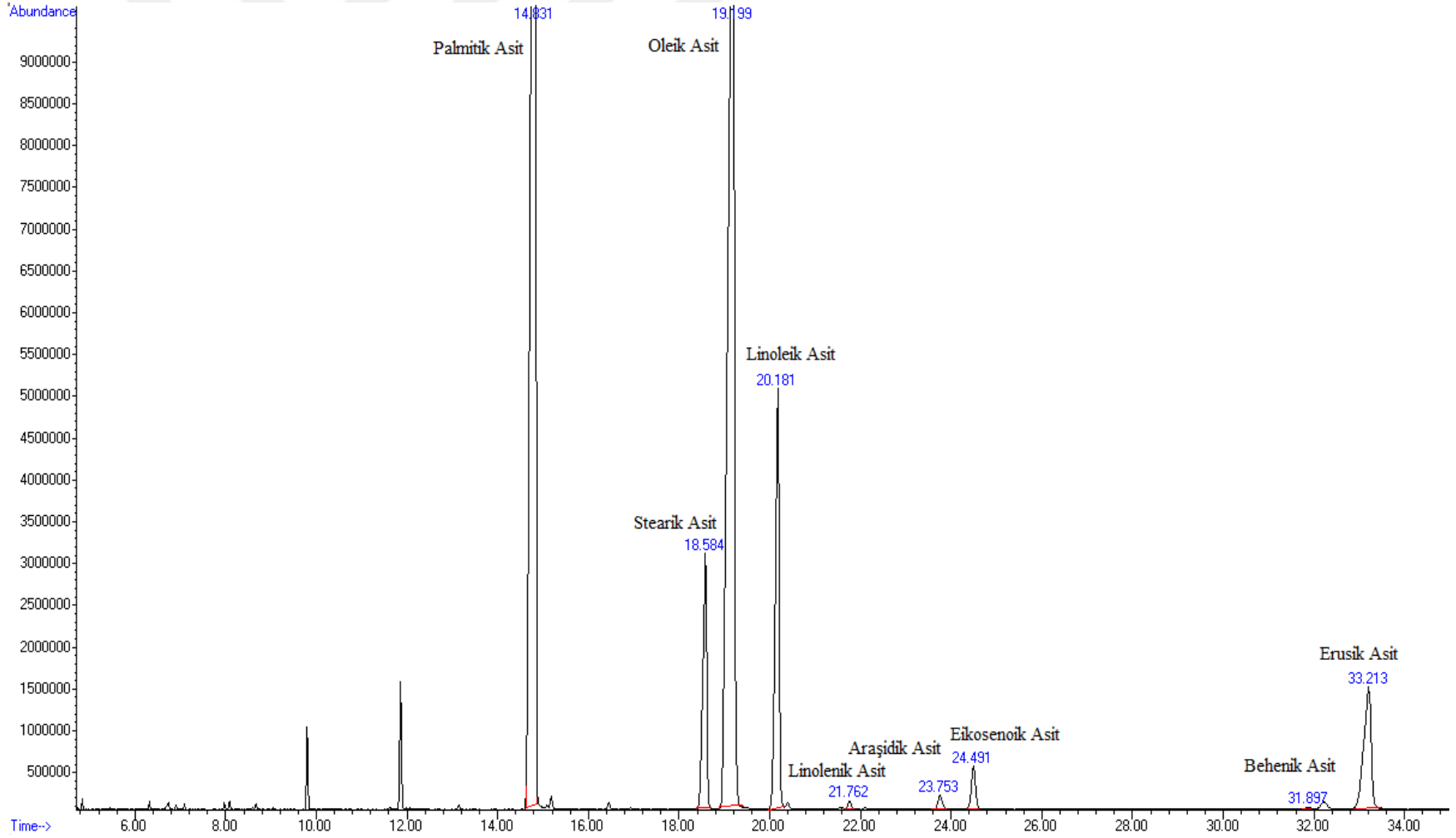
Ek Şekil 1.16. LOD ve LOQ Çalışmaları 4



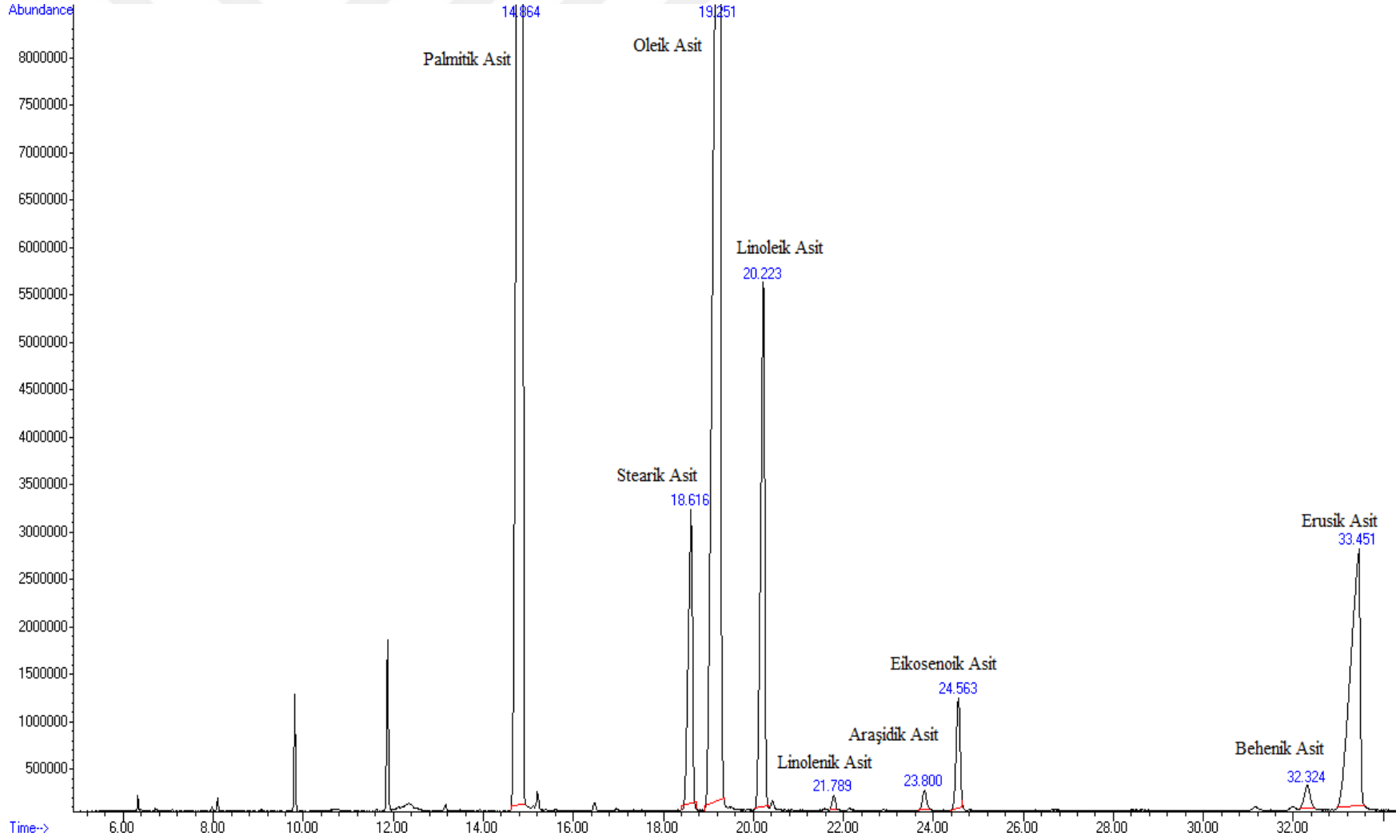
Ek Şekil 1.17. LOD ve LOQ Çalışmaları 5



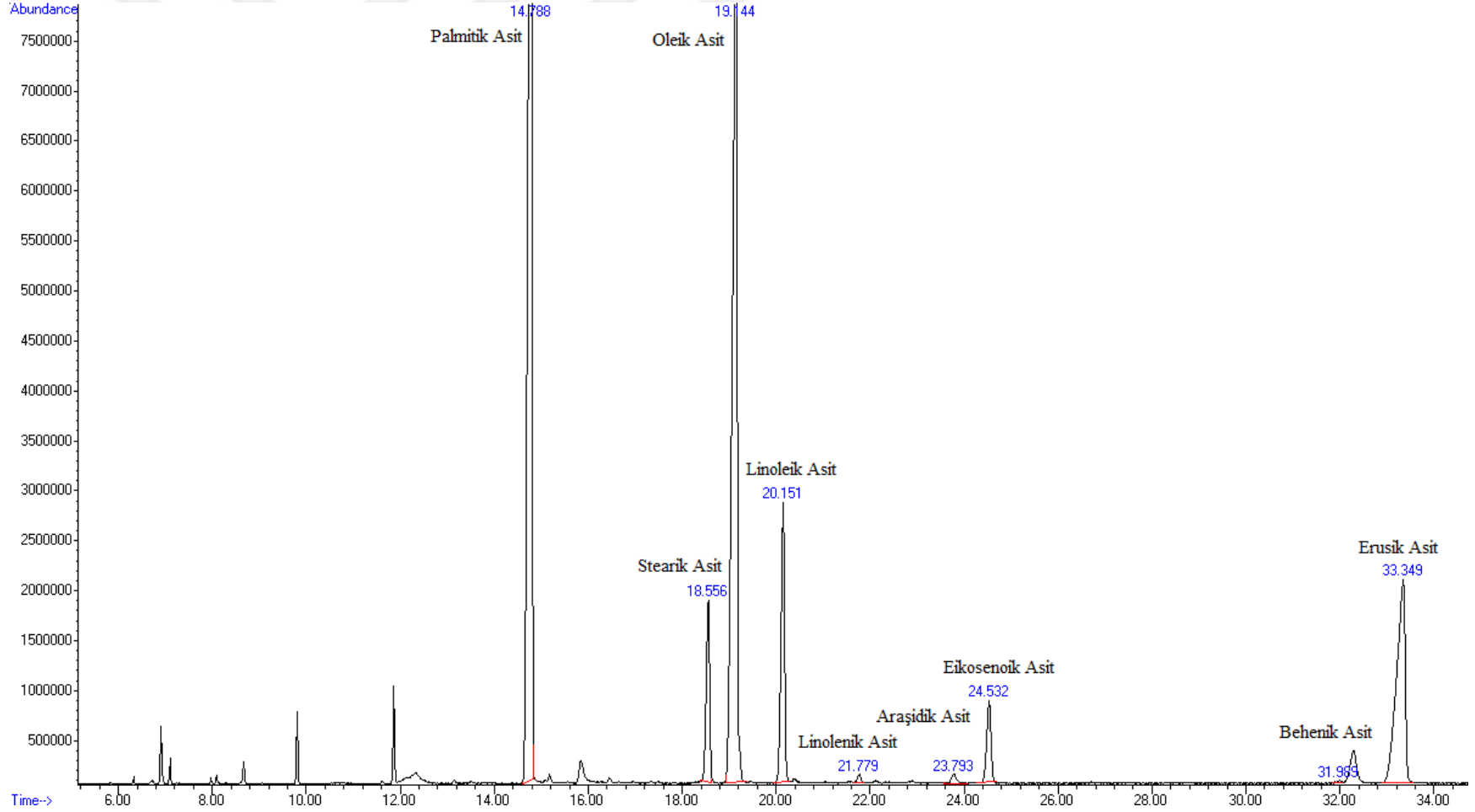
Ek Şekil 1.18. LOD ve LOQ Çalışmaları 6



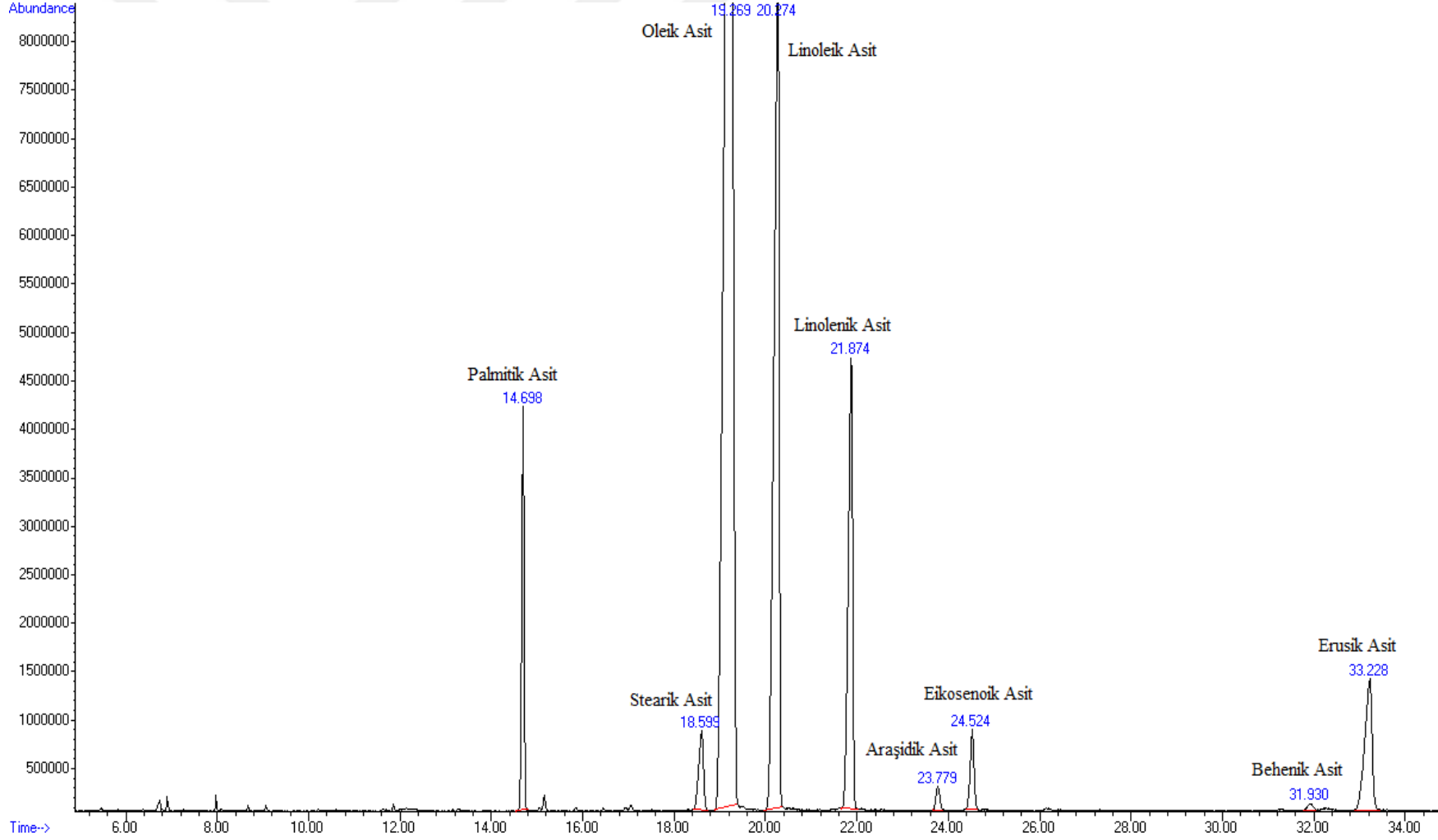
Ek Şekil 1.19. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.20. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

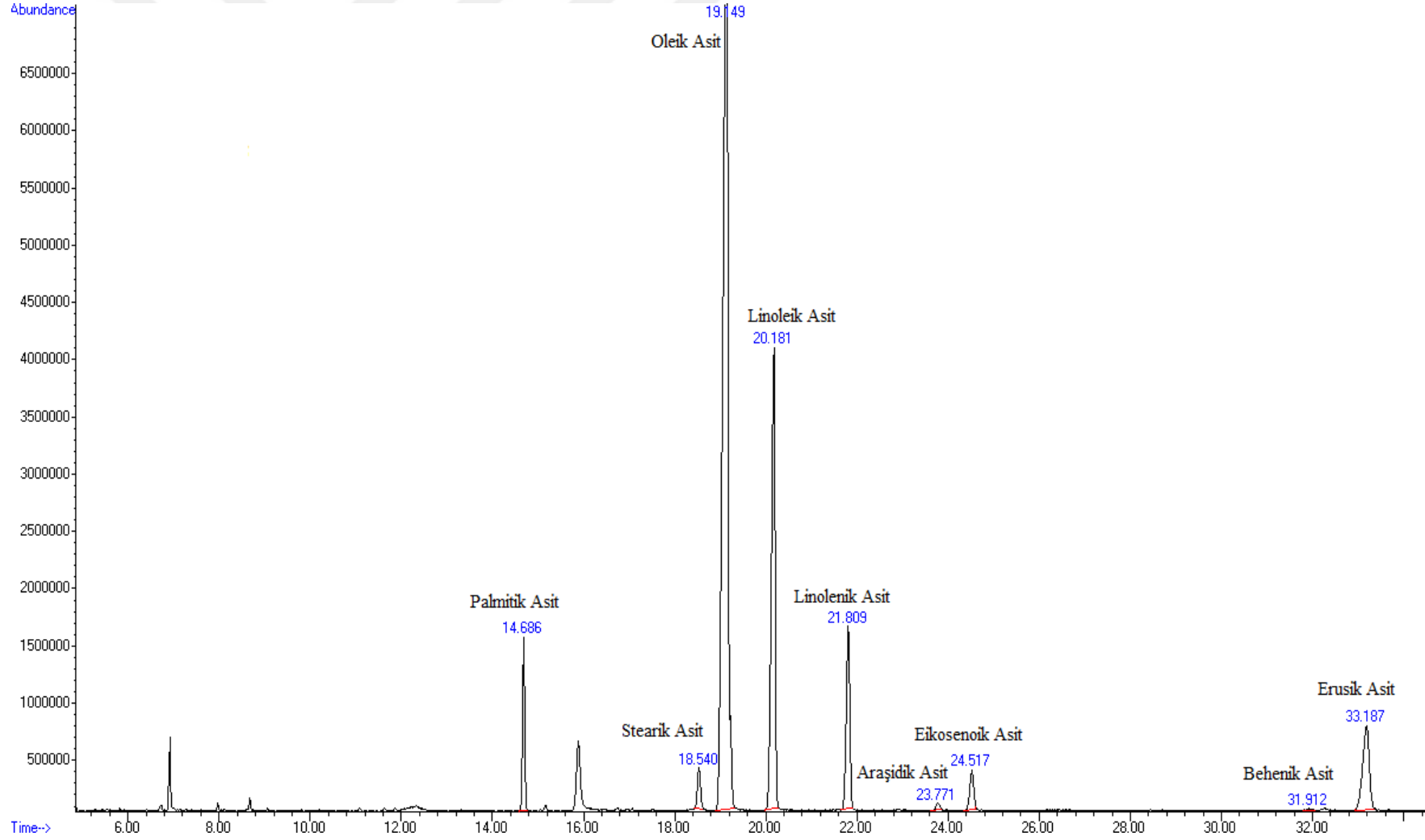


Ek Şekil 1.21. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

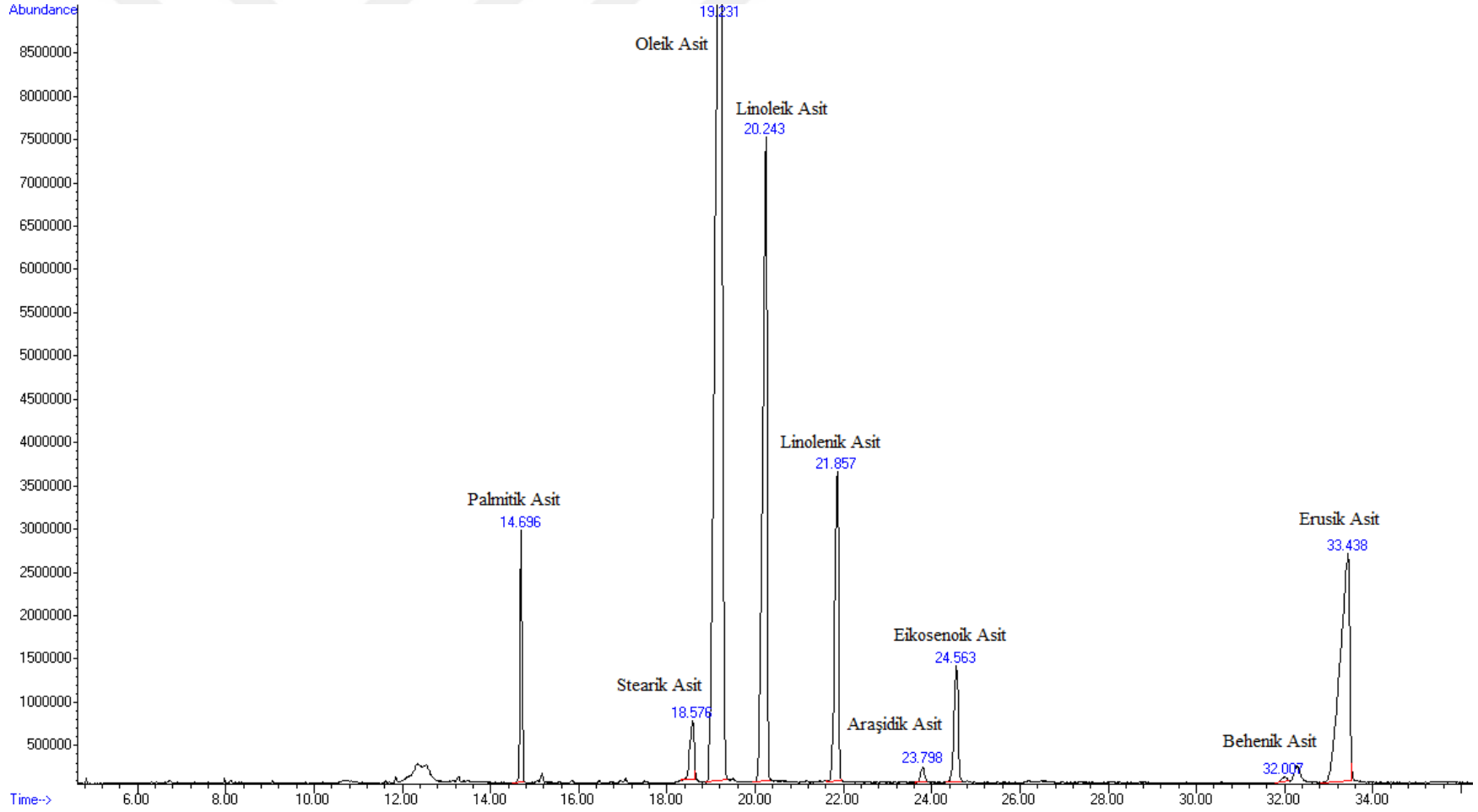


Ek Şekil 1.22. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

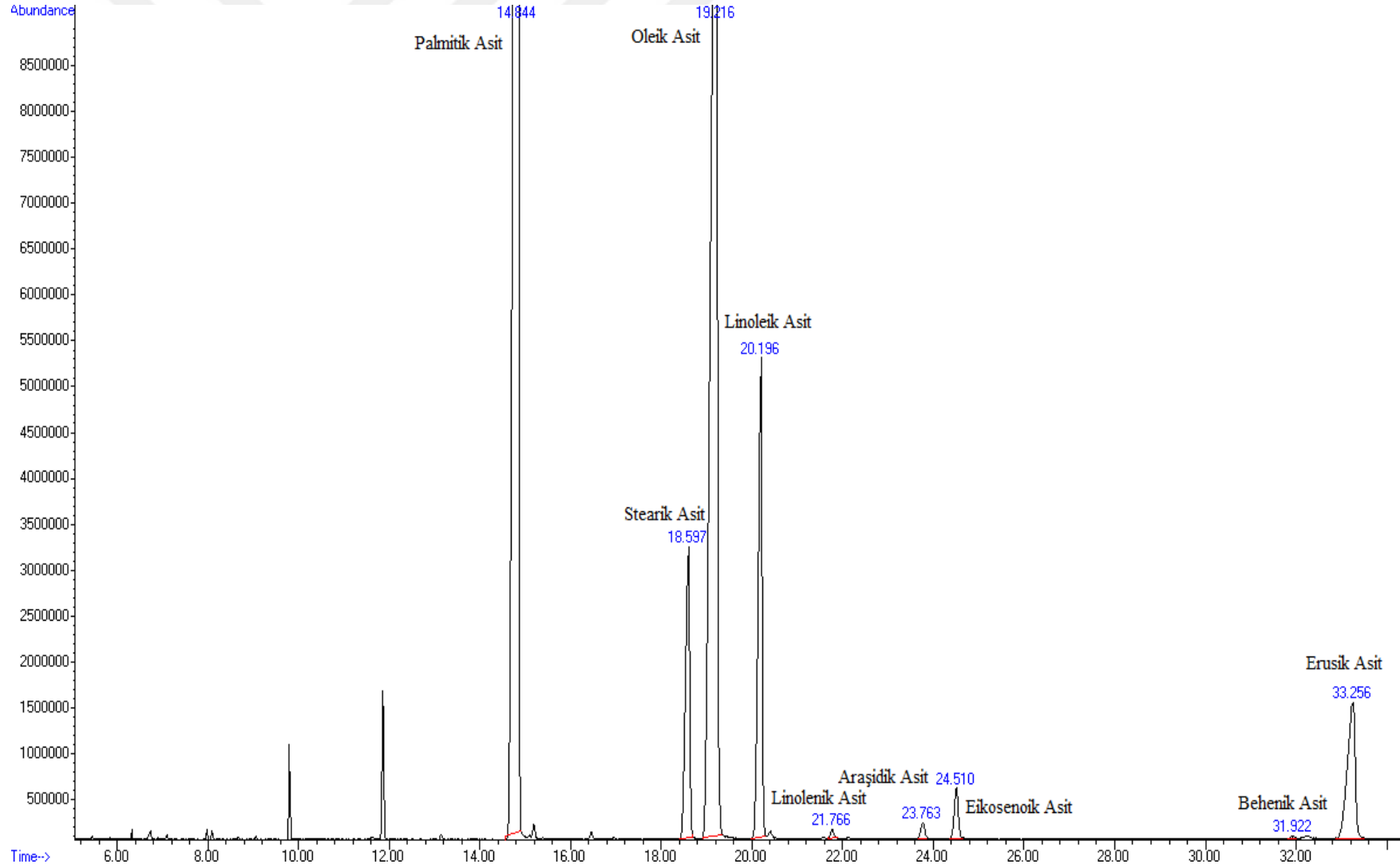




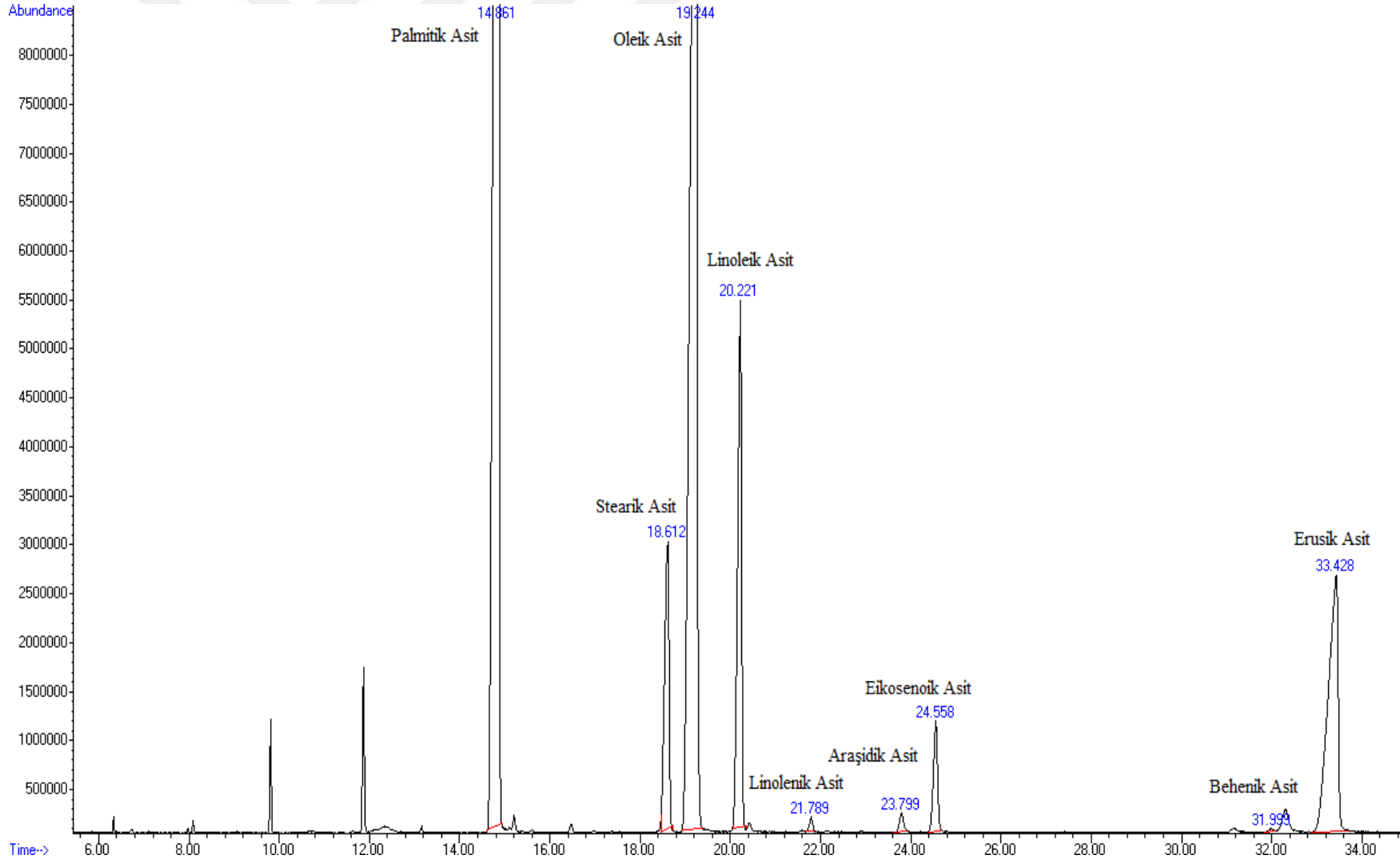
Ek Şekil 1.23. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



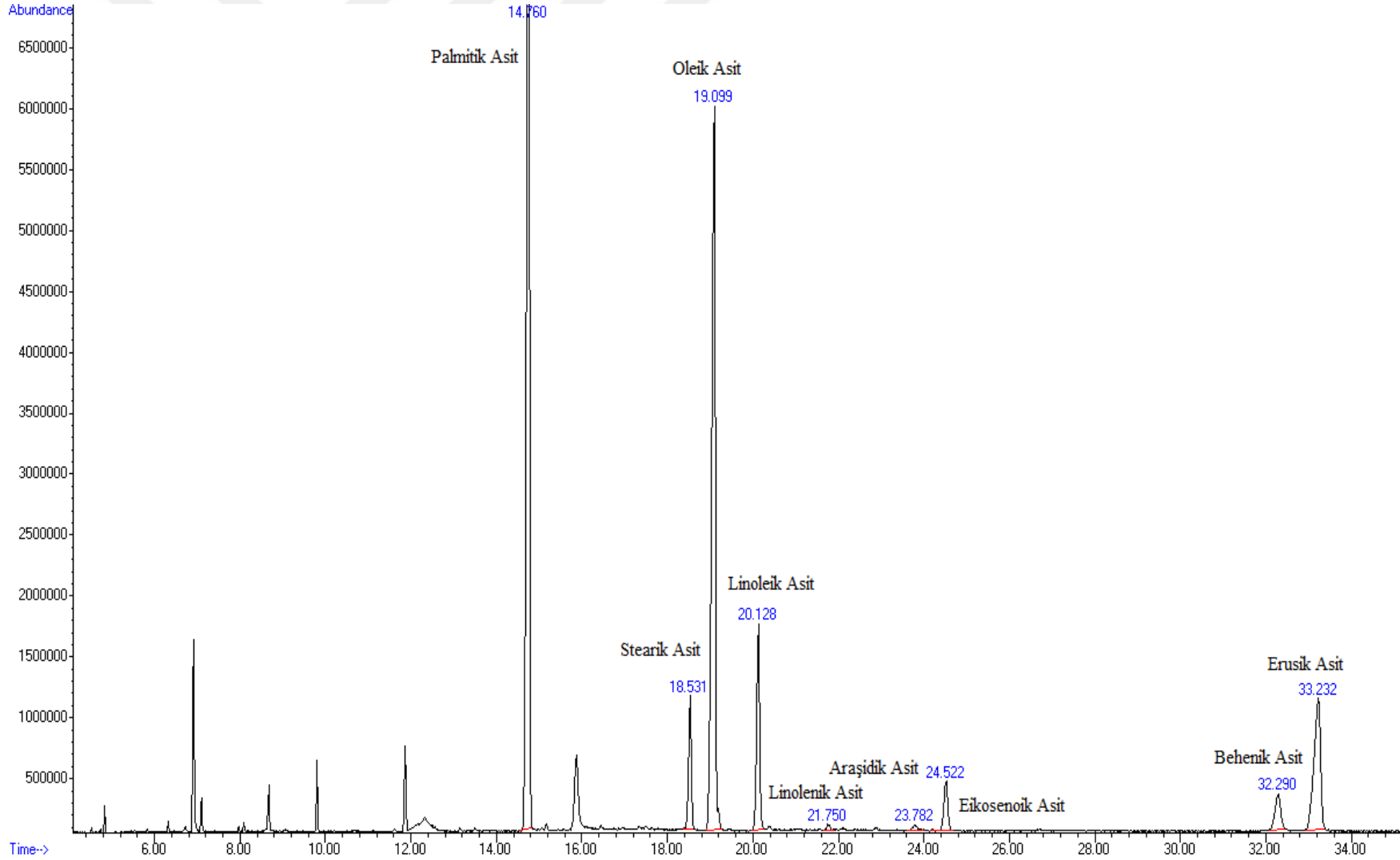
Ek Şekil 1.24. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



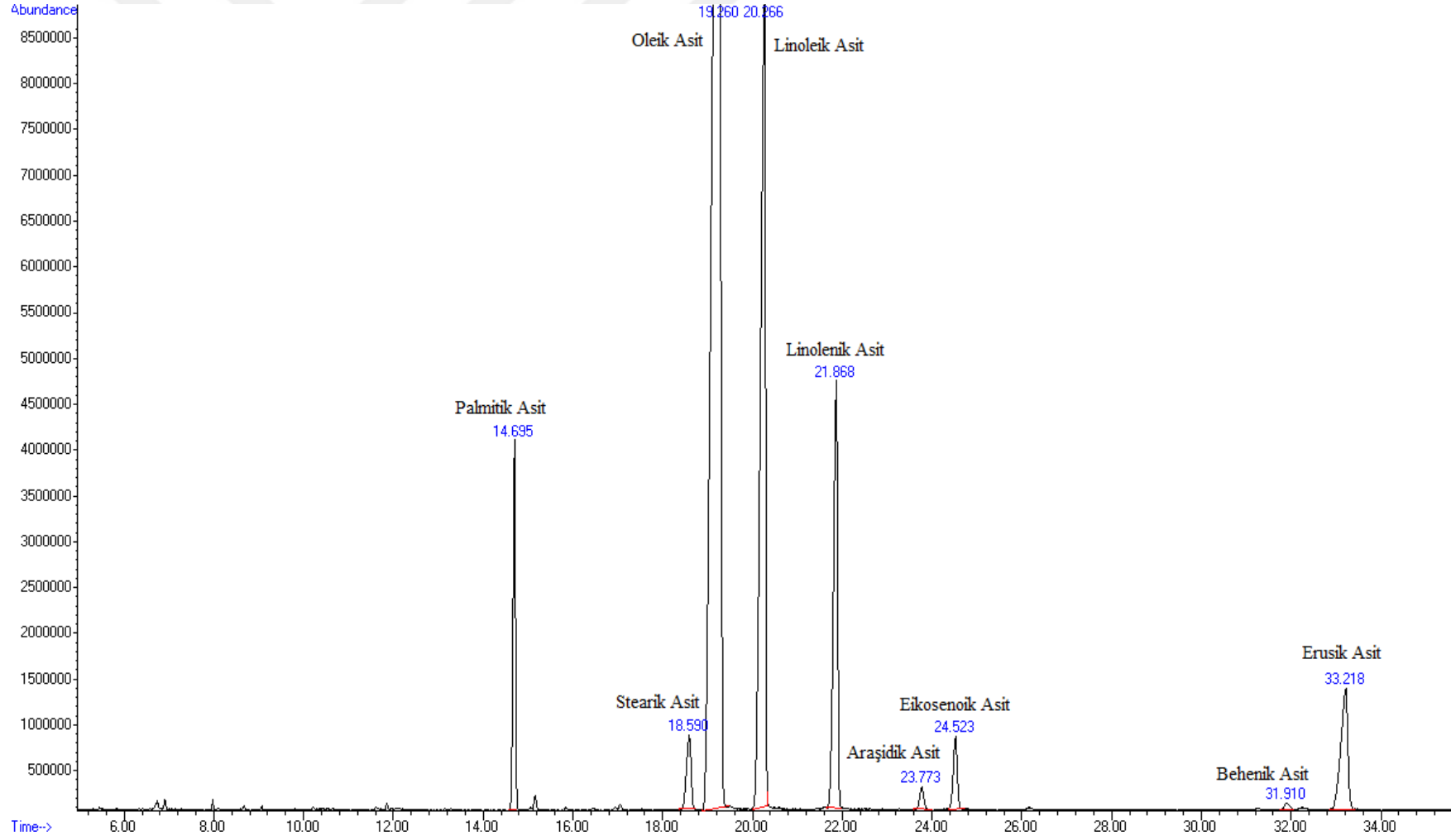
Şekil 1.25. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



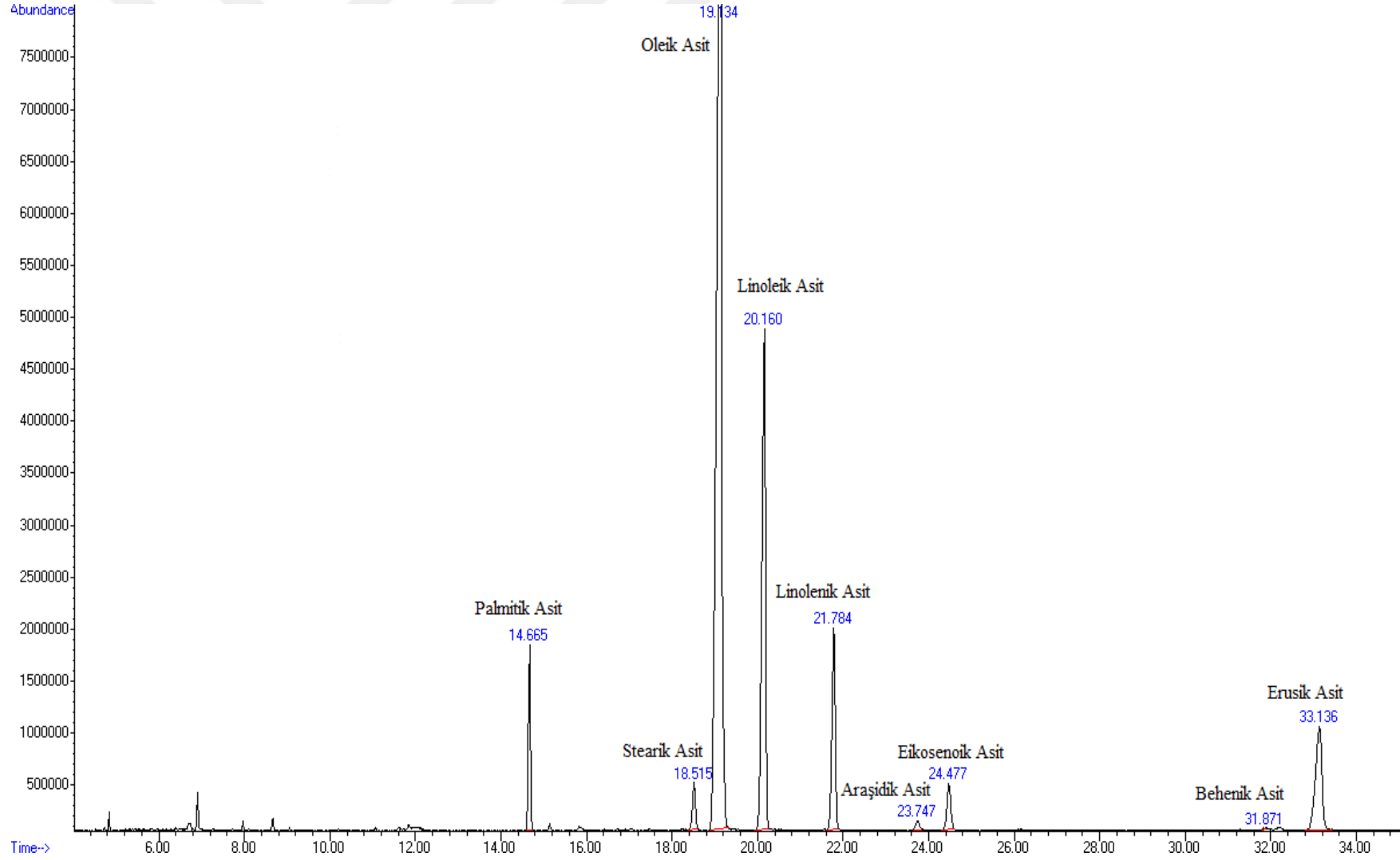
Ek Şekil 1.26. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



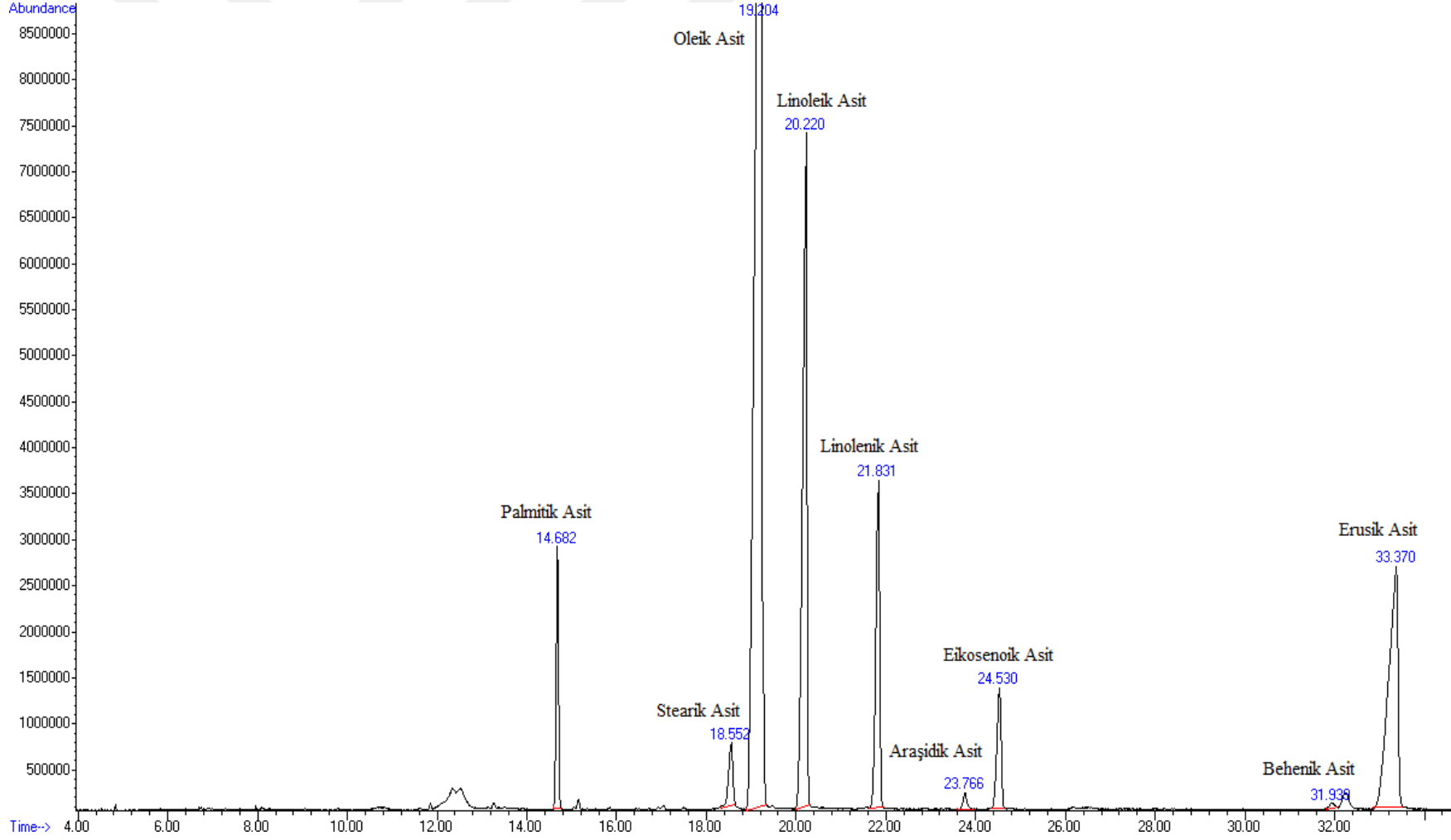
Ek Şekil 1.27. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Katı Yağ Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.28. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Sıvı Yağ Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

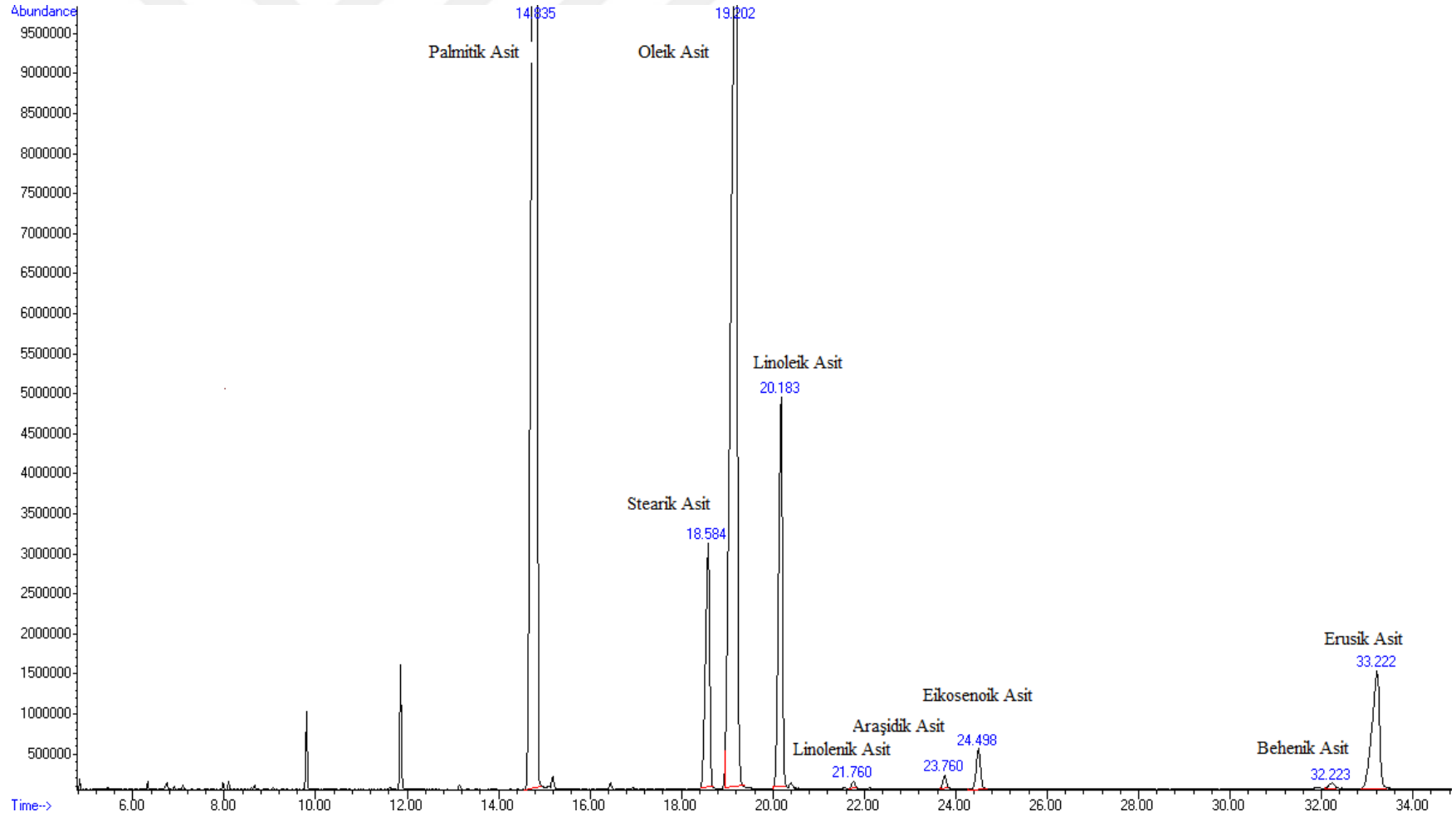


Ek Şekil 1.29. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

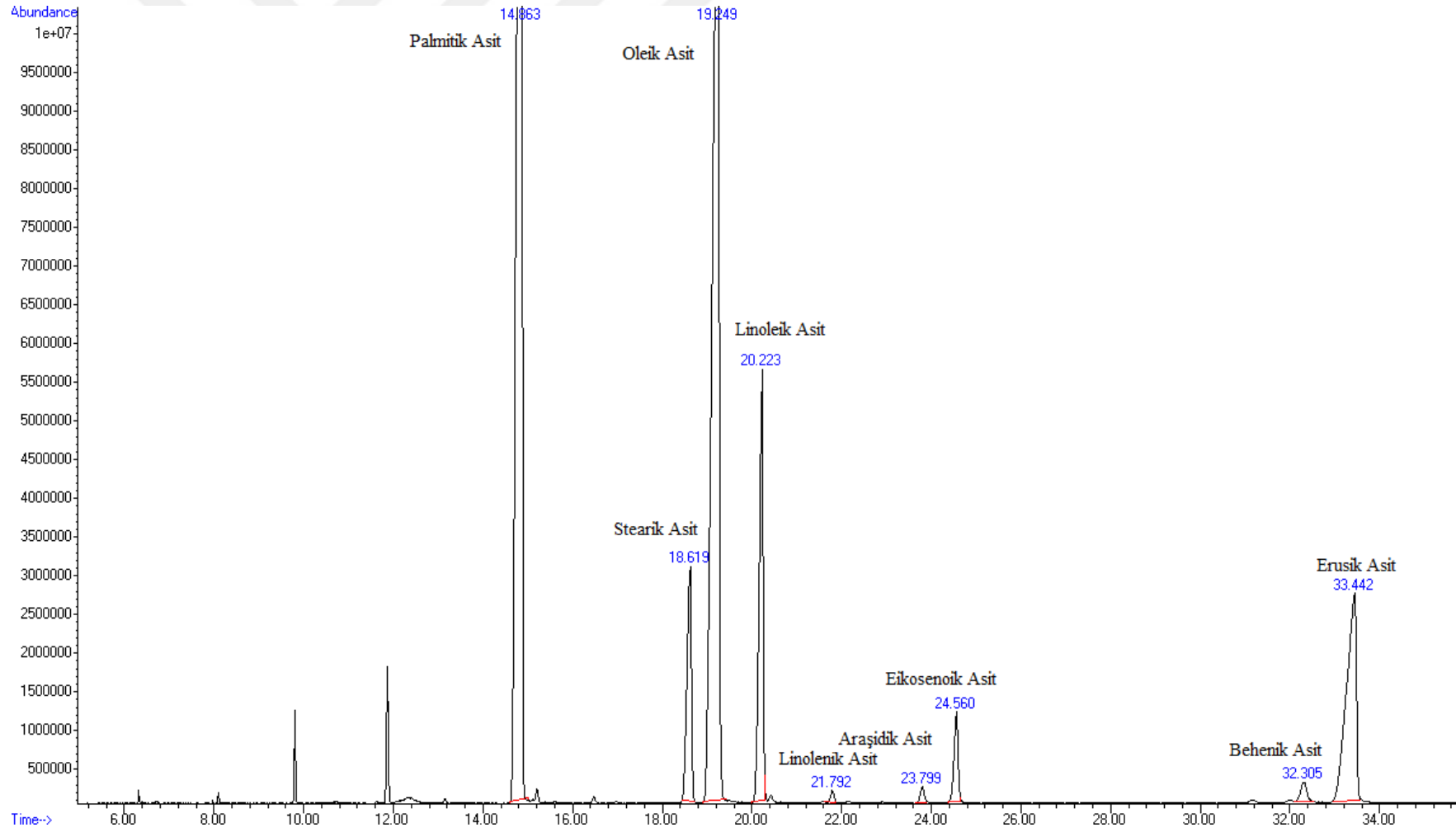


Ek Şekil 6.30. 2. Analist tekrar üretilebilirlik 1. Gün Sıvı Yağ Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

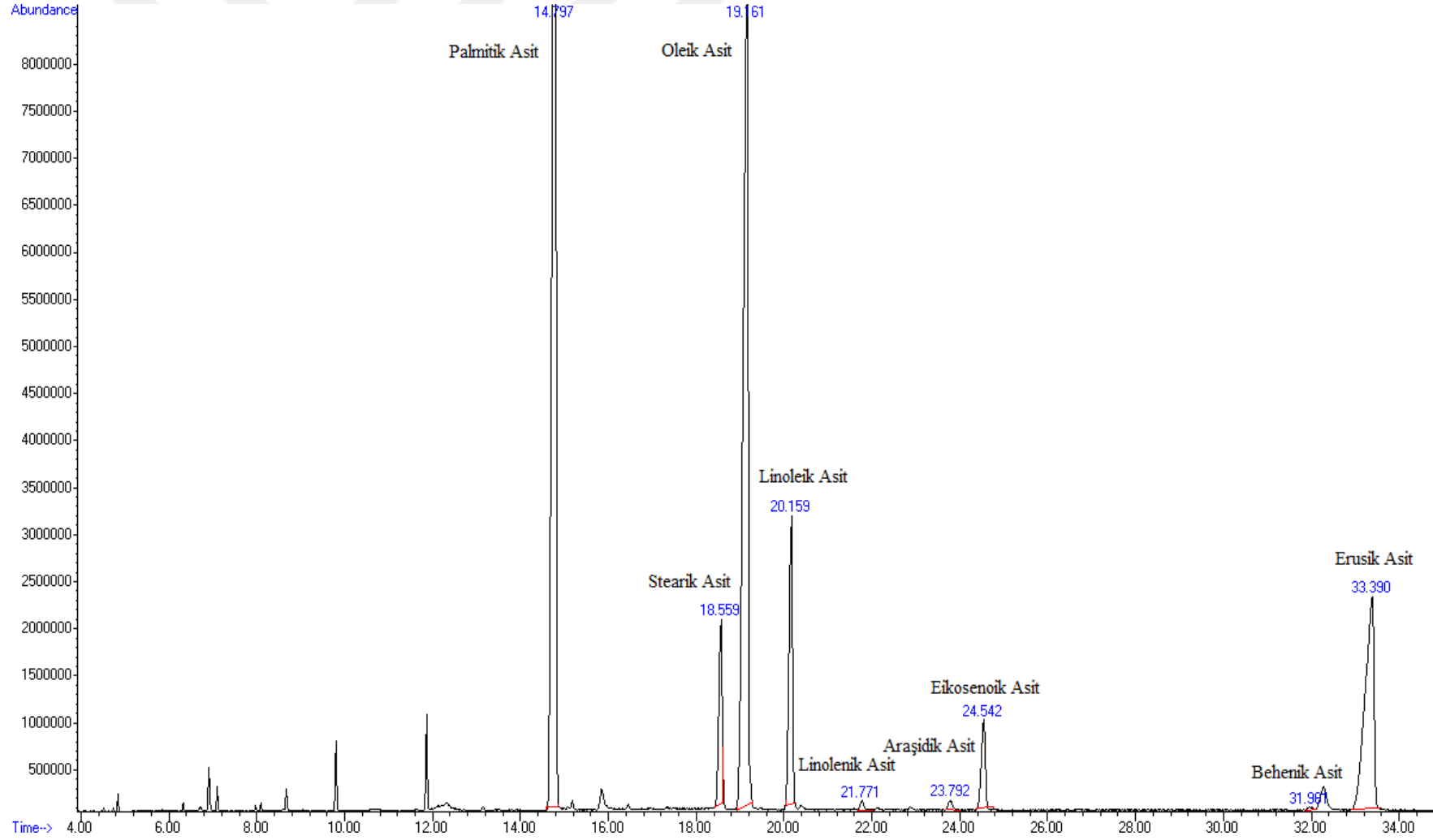




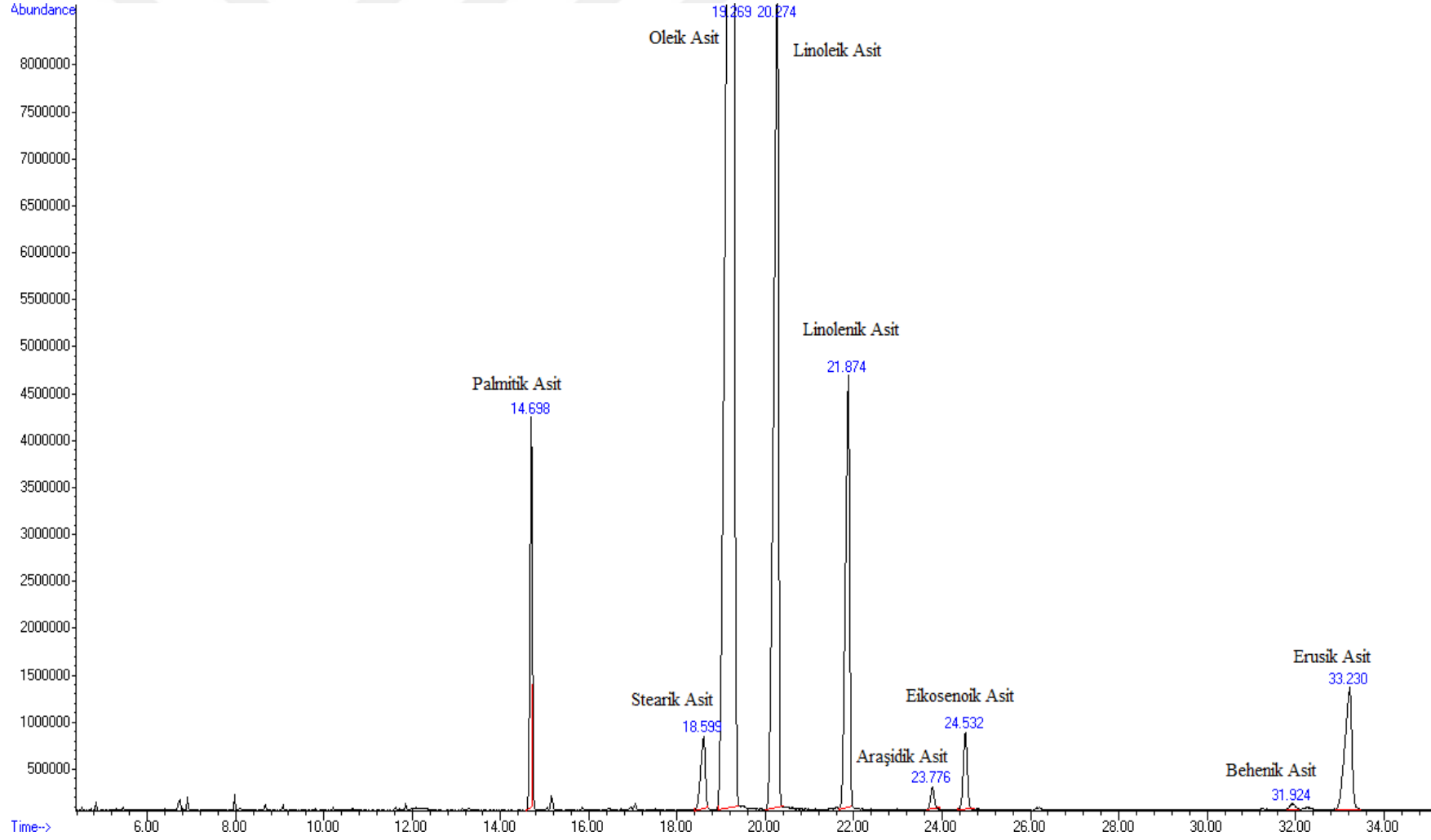
Ek Şekil 1.31. 1. Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Katı Yağ Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



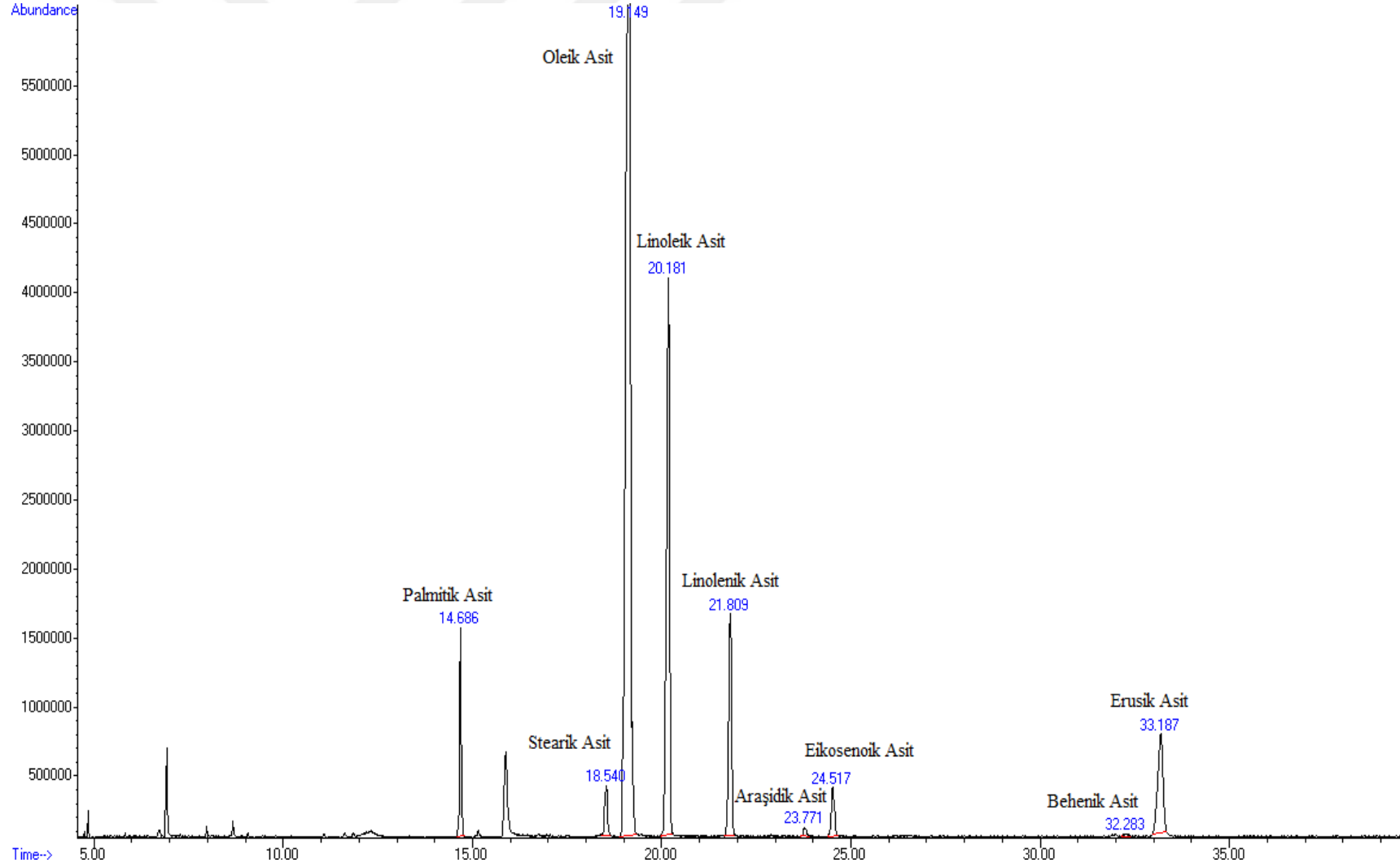
Ek Şekil 1.32. 1. Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



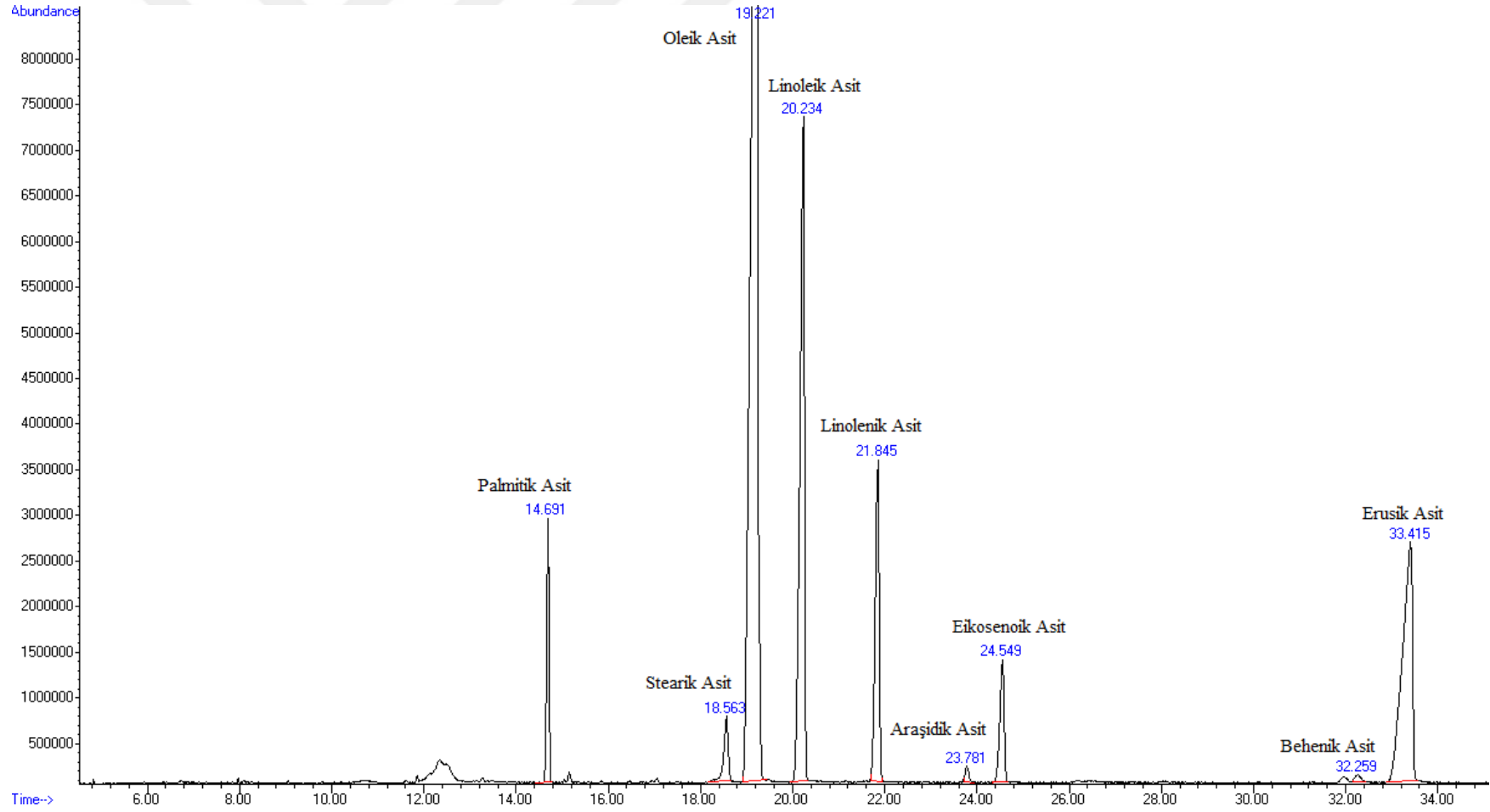
Ek Şekil 1.33. 1. Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



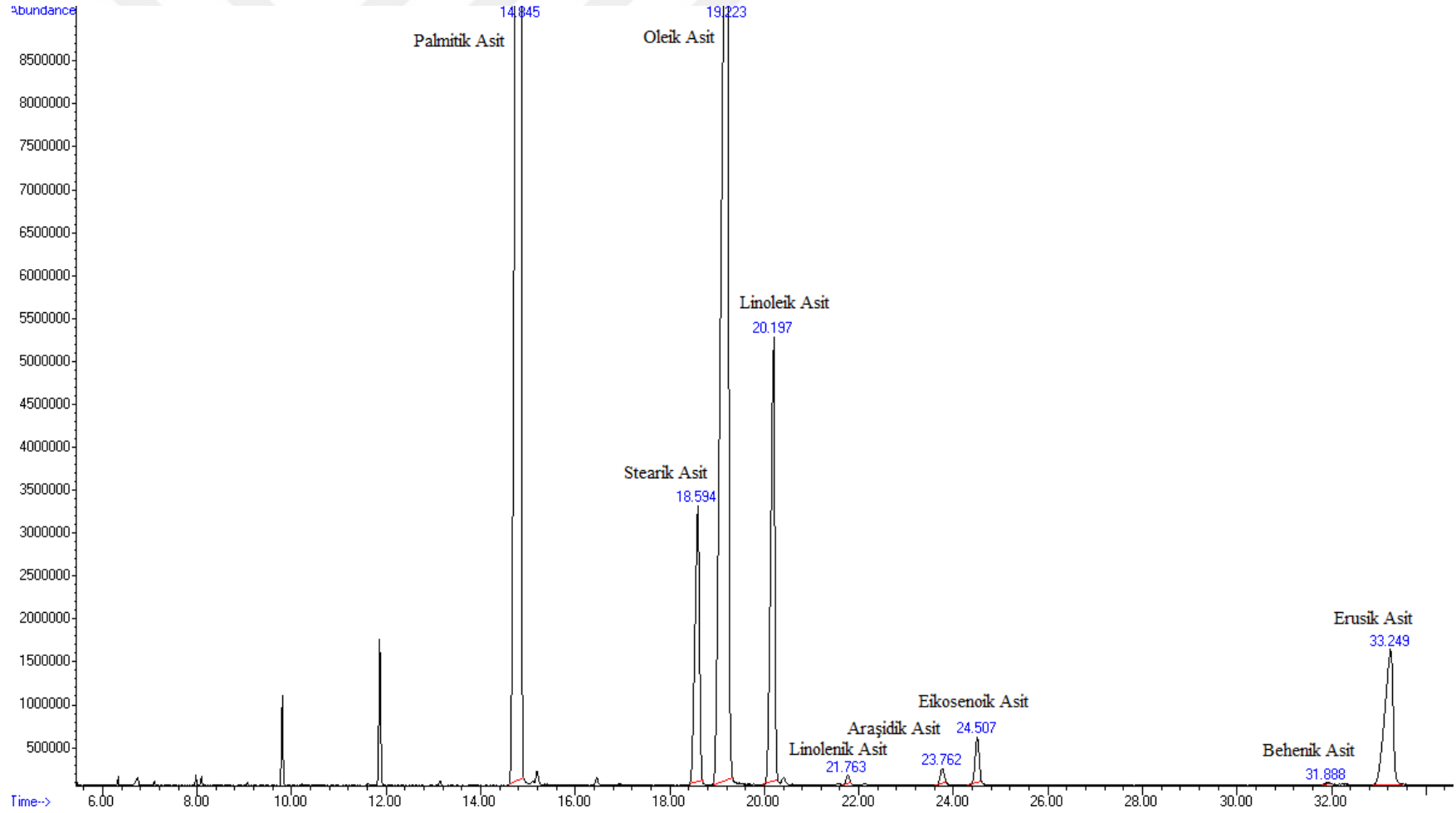
Ek Şekil 1.34. 1. Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



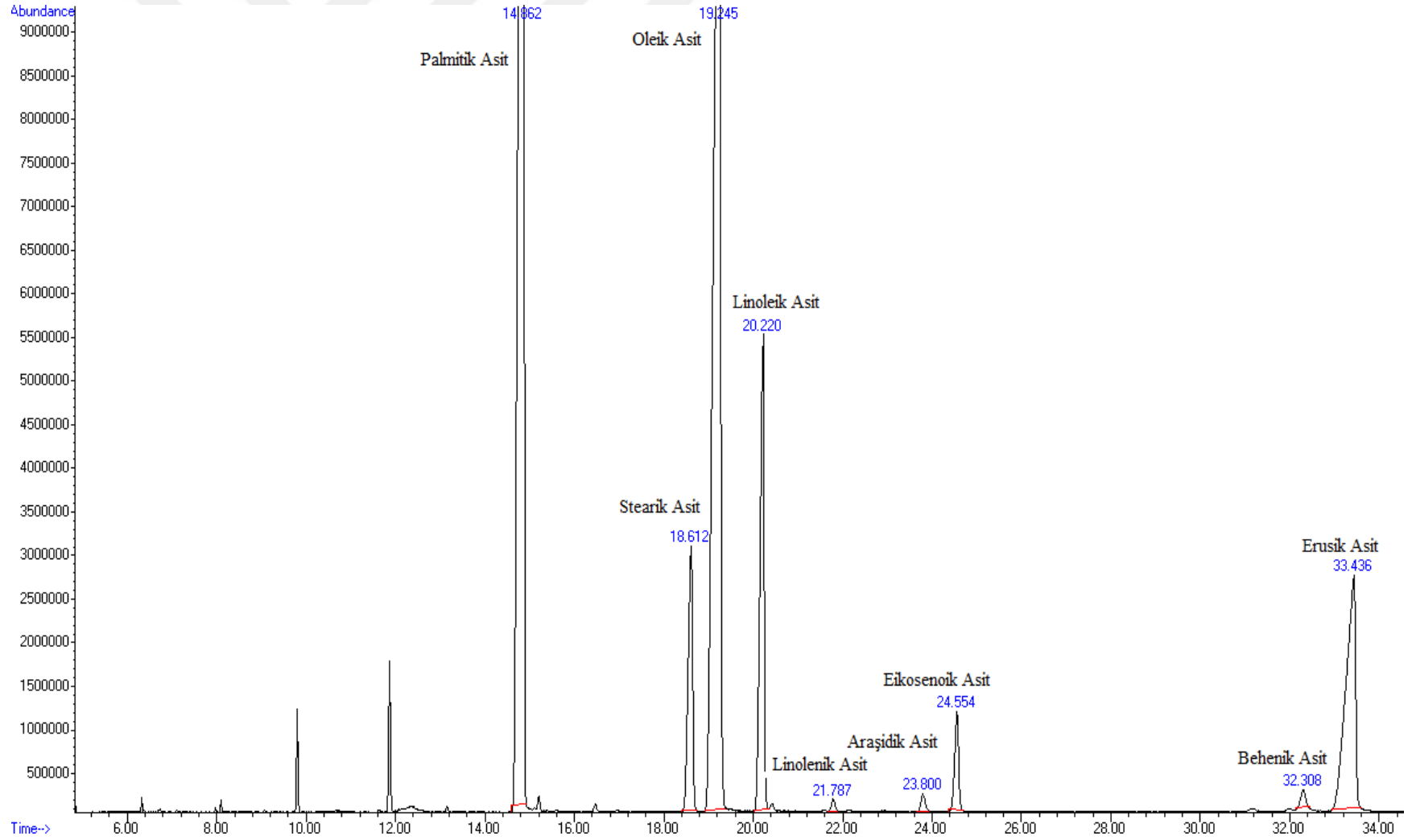
Ek Şekil 1.35. 1.Analst tekrar üretilebilirlik 2. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.36. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

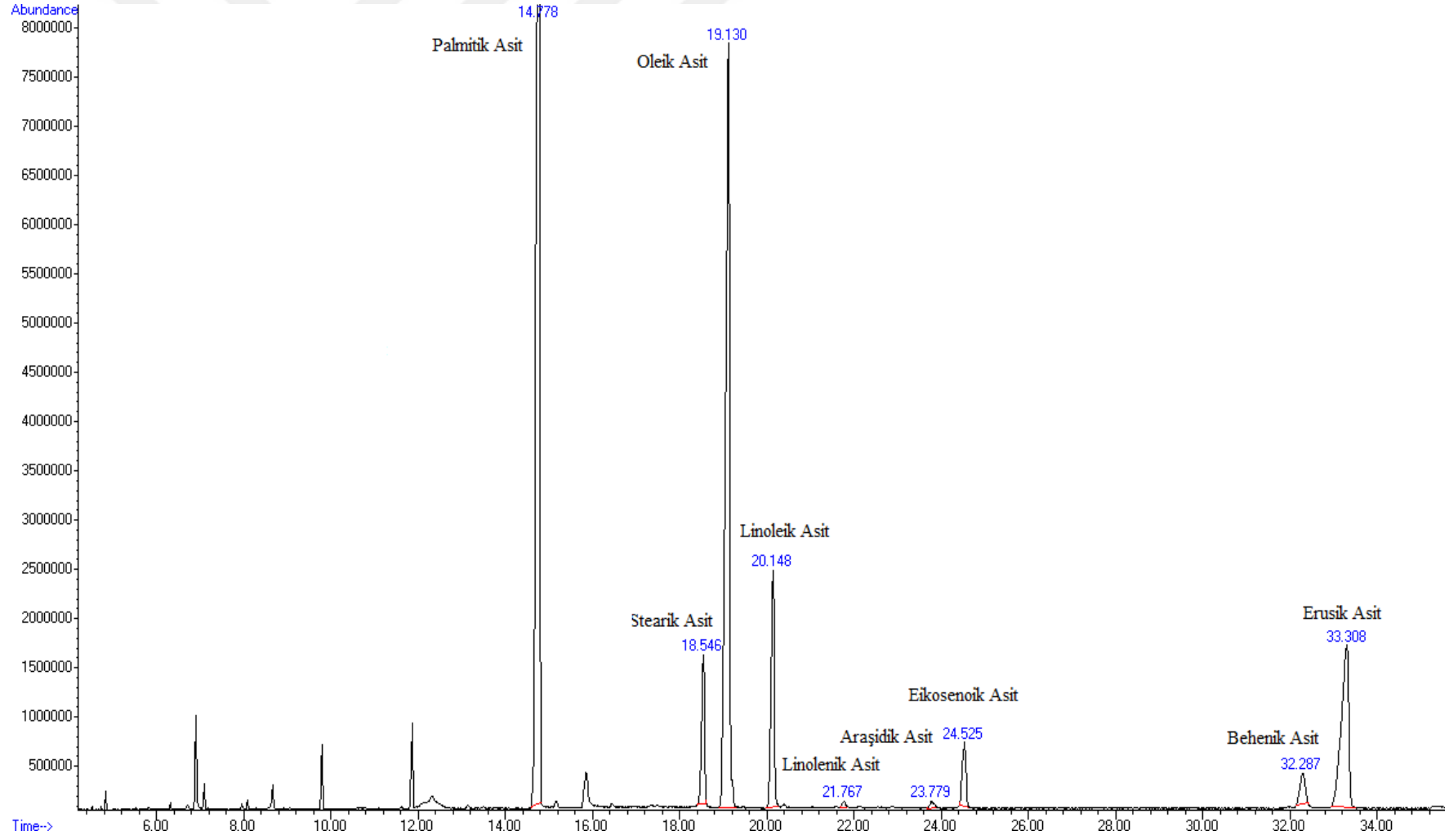


Ek Şekil 1.37. 2. Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Katı Yağ Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

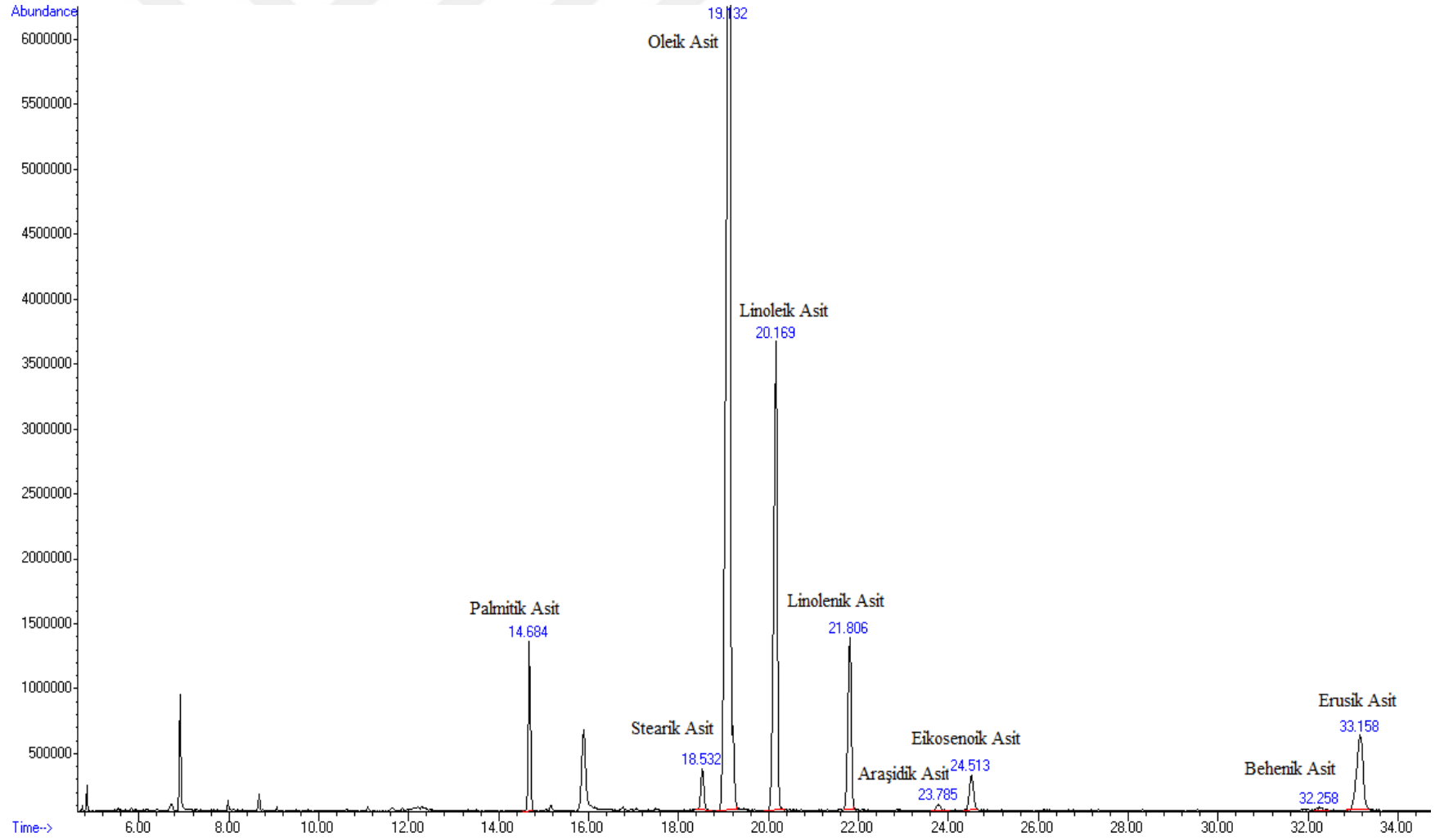


Ek Şekil 1.38. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

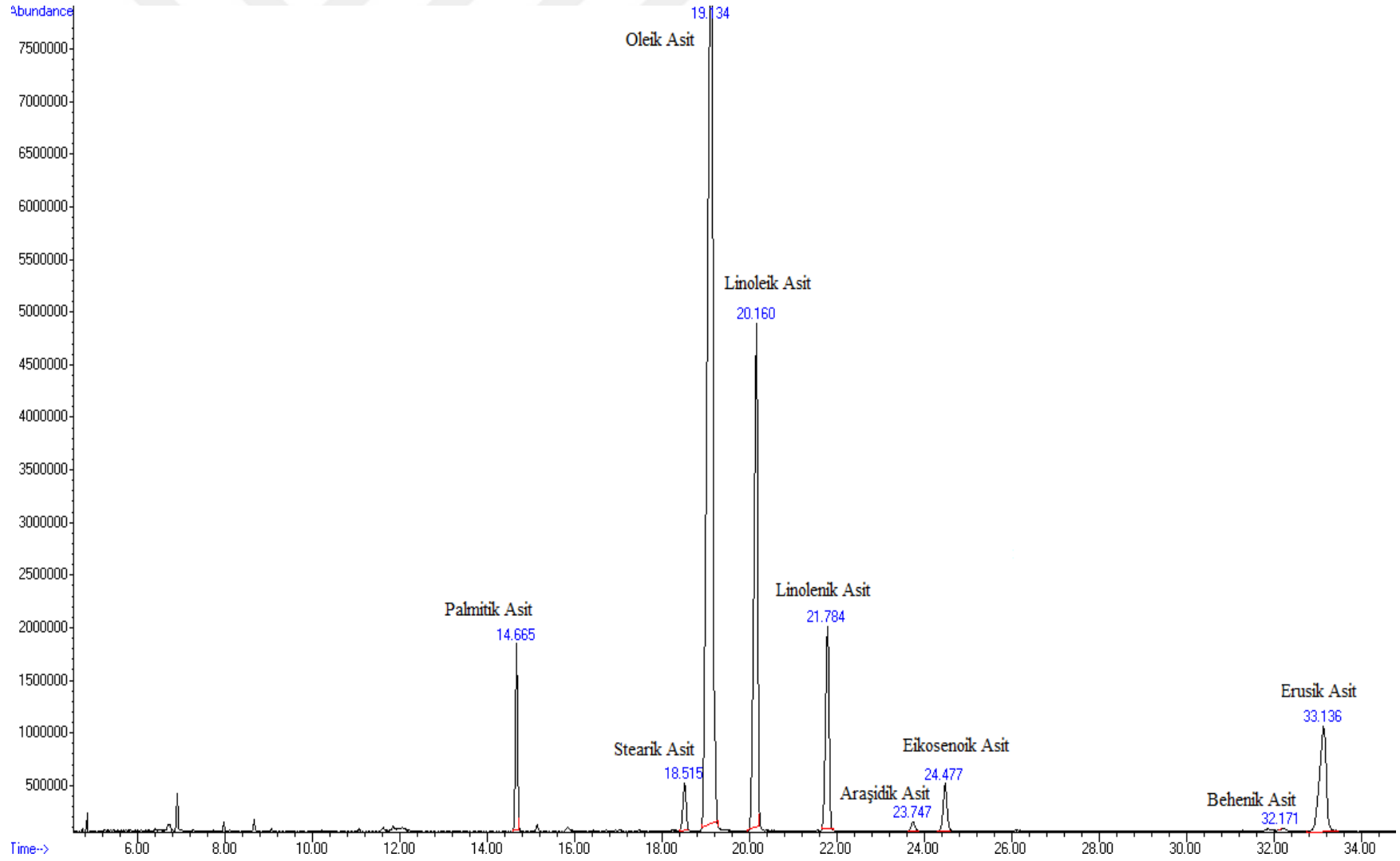




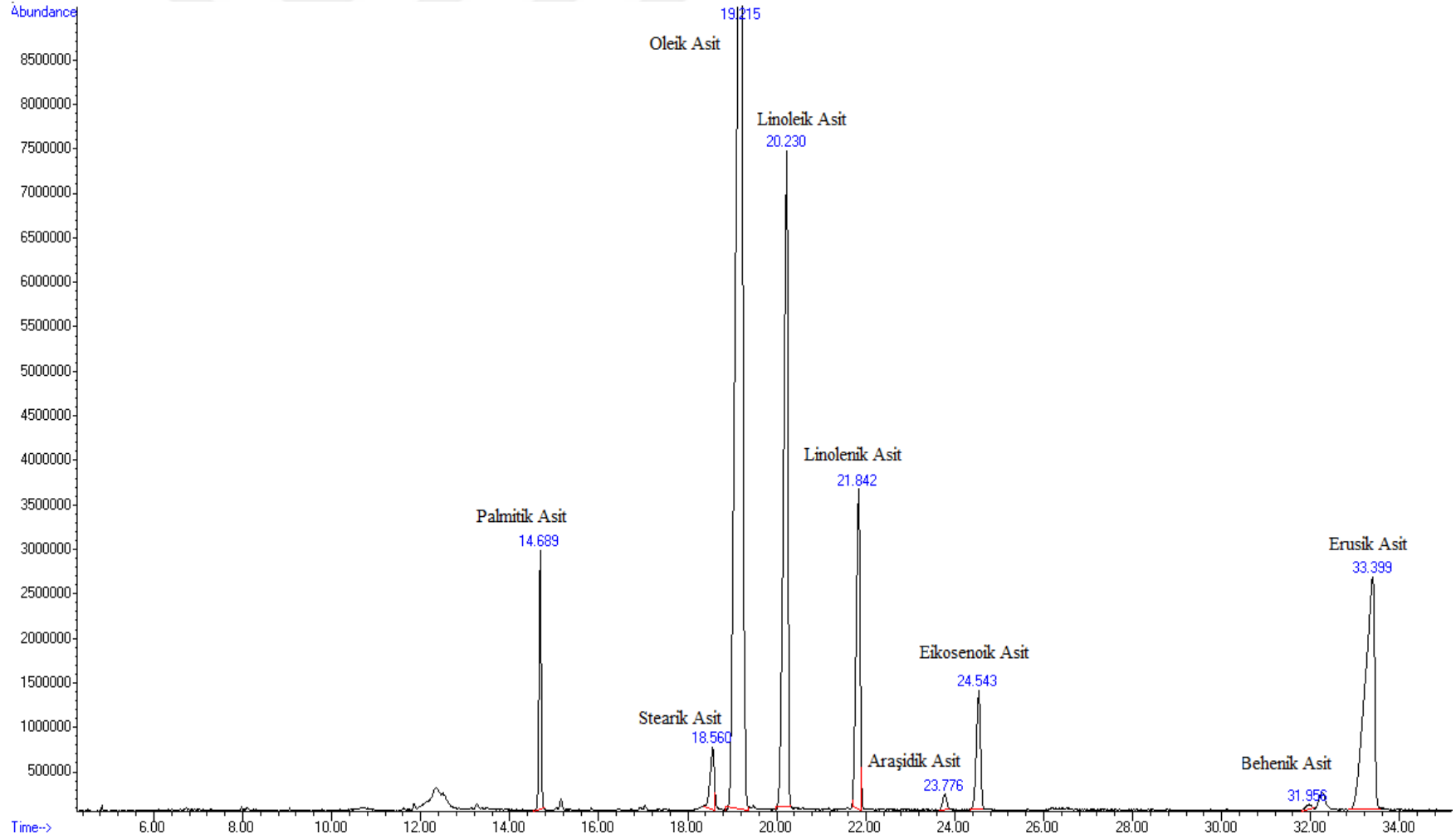
Ek Şekil 1.39. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



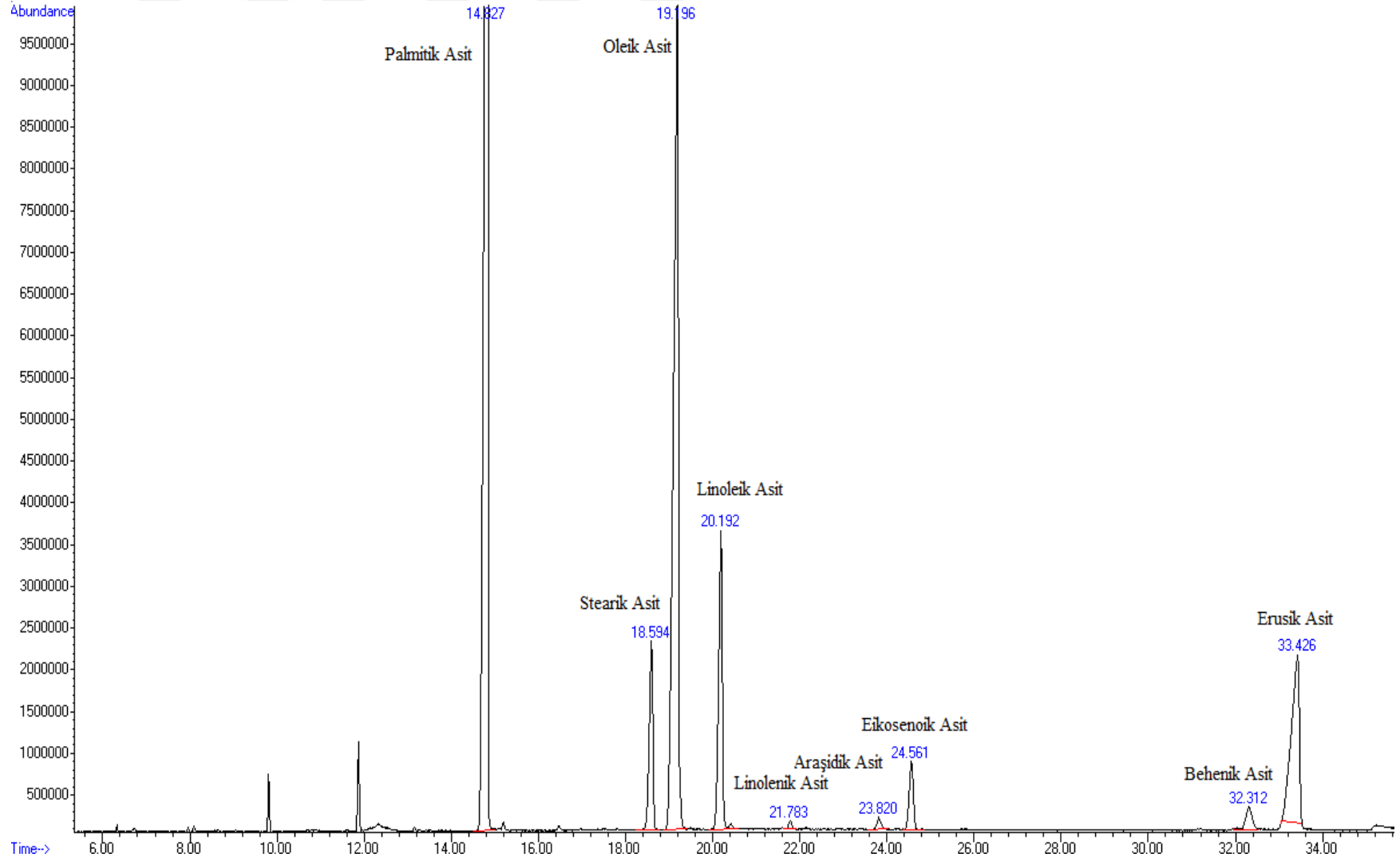
Ek Şekil 1.40. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



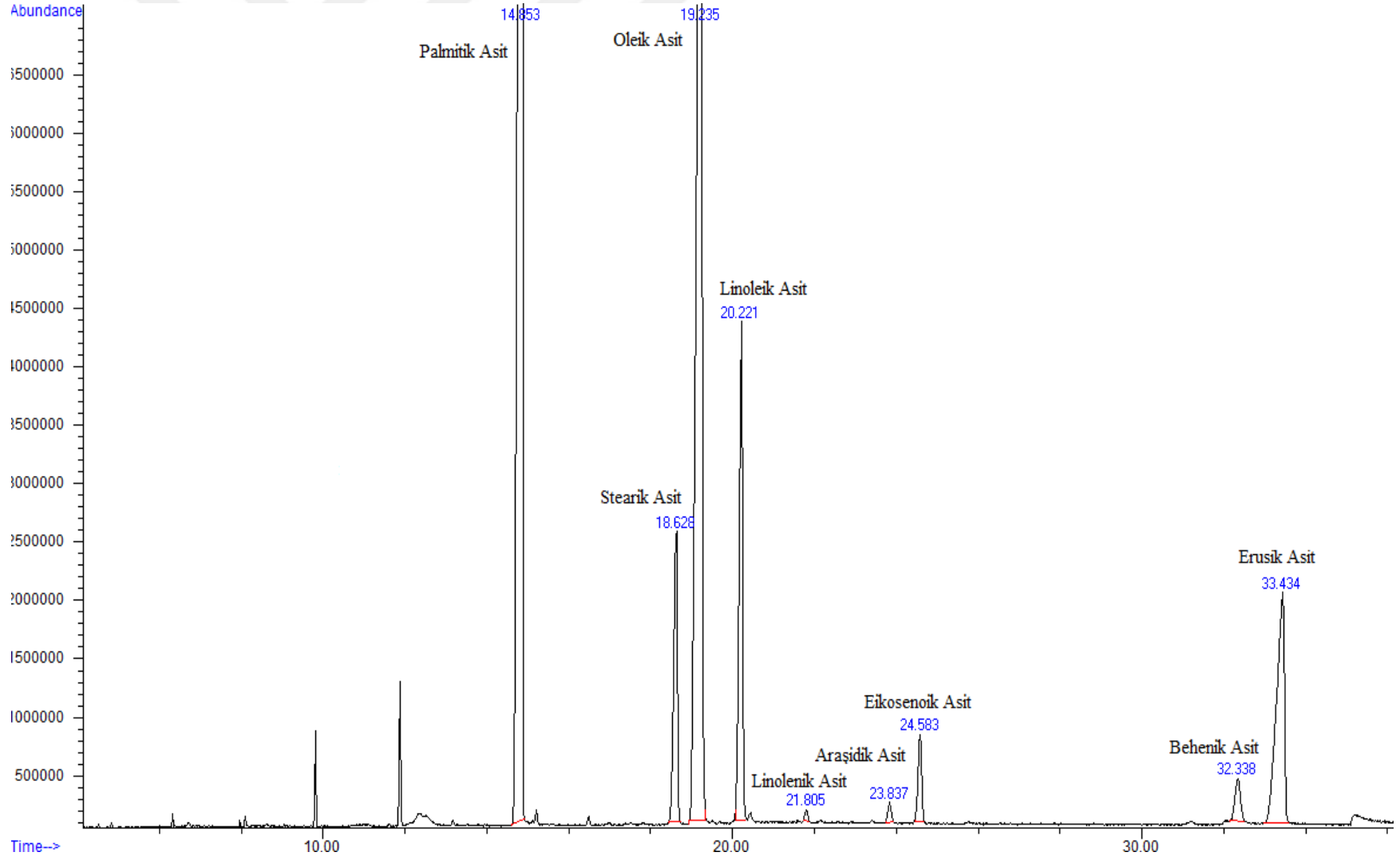
Ek Şekil 1.41. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



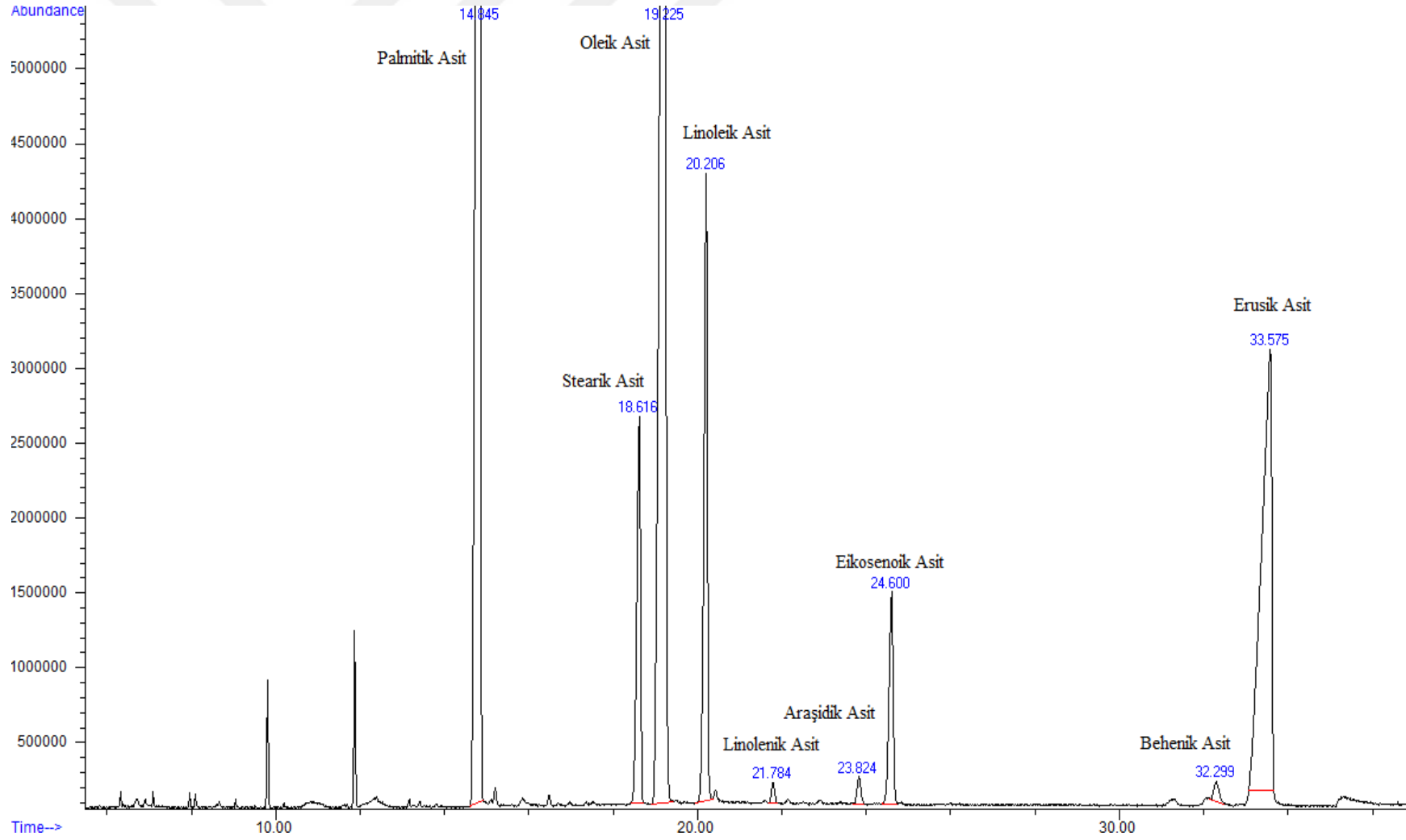
Ek Şekil 1.42. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 2. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



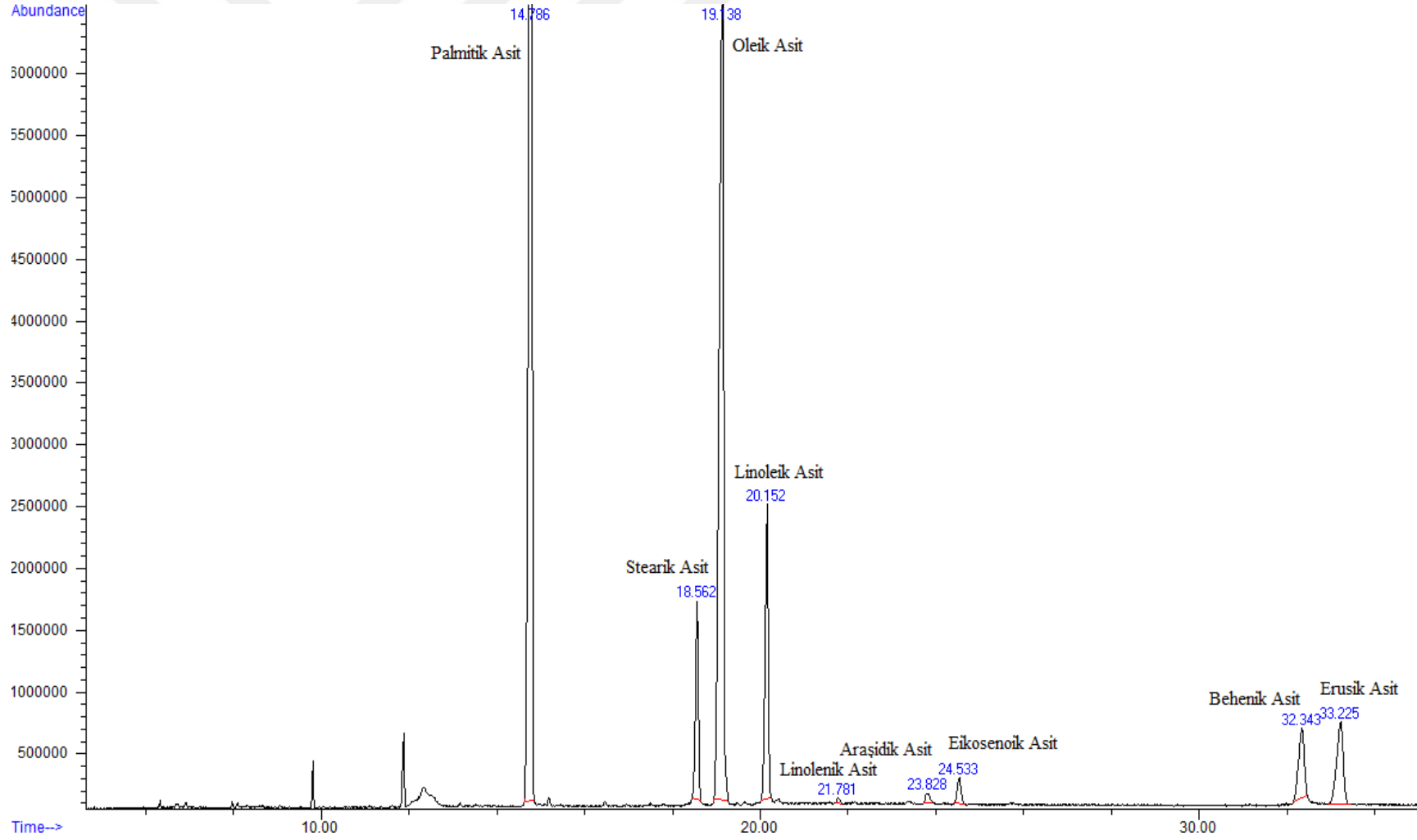
Ek Şekil 1.43. 1 Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.44. 1 Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

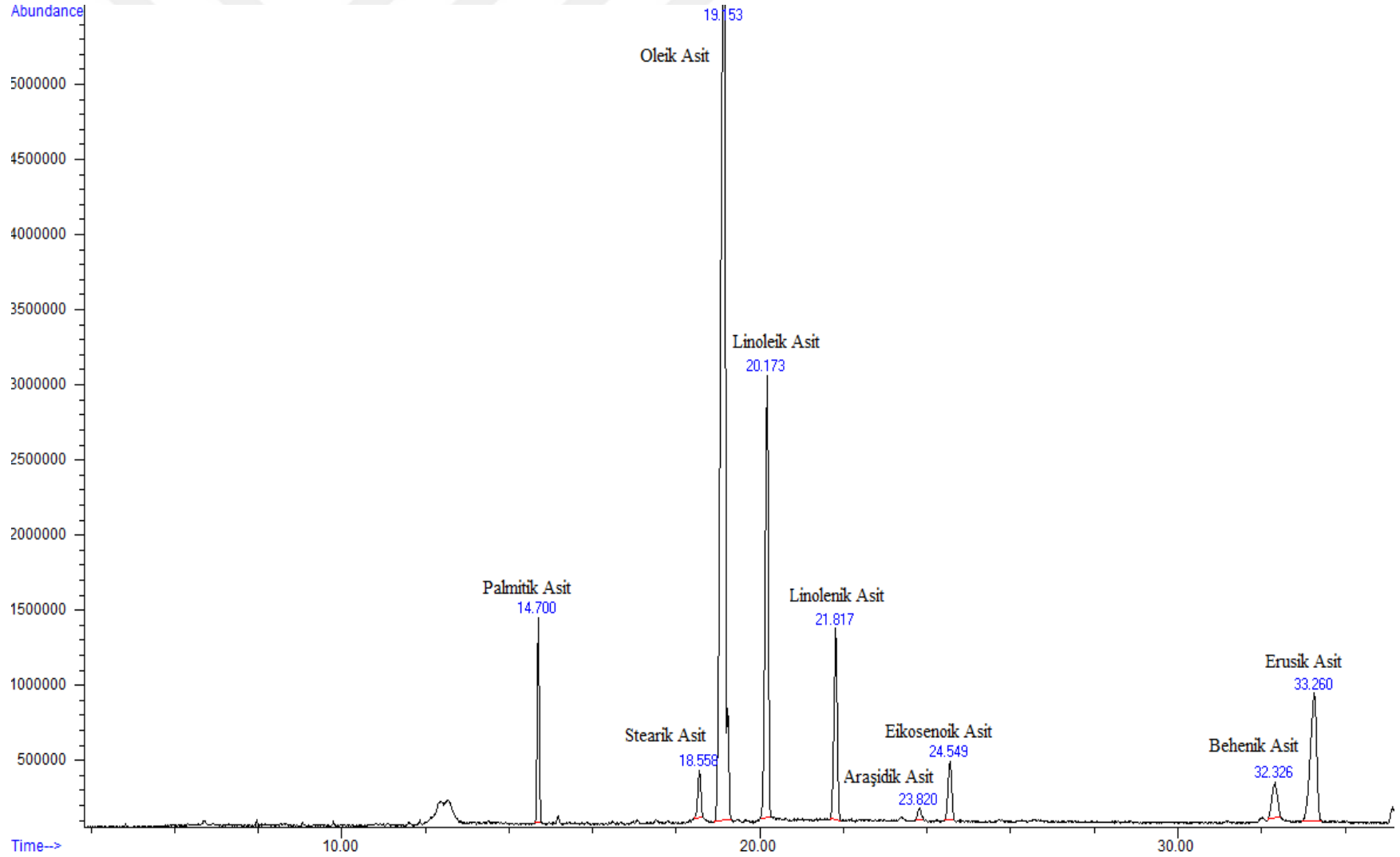


Ek Şekil 1.45. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

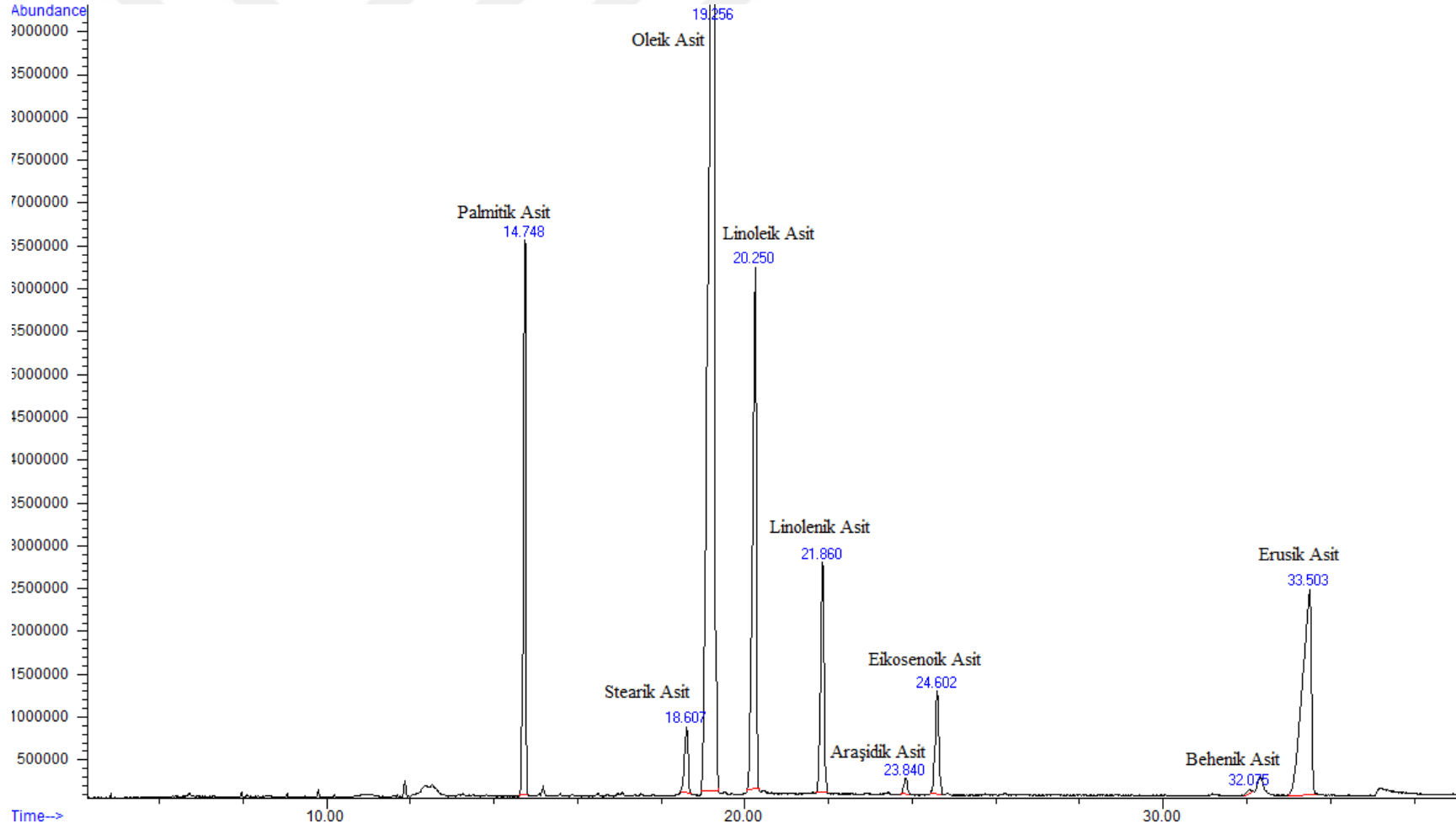


Ek Şekil 1.46. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

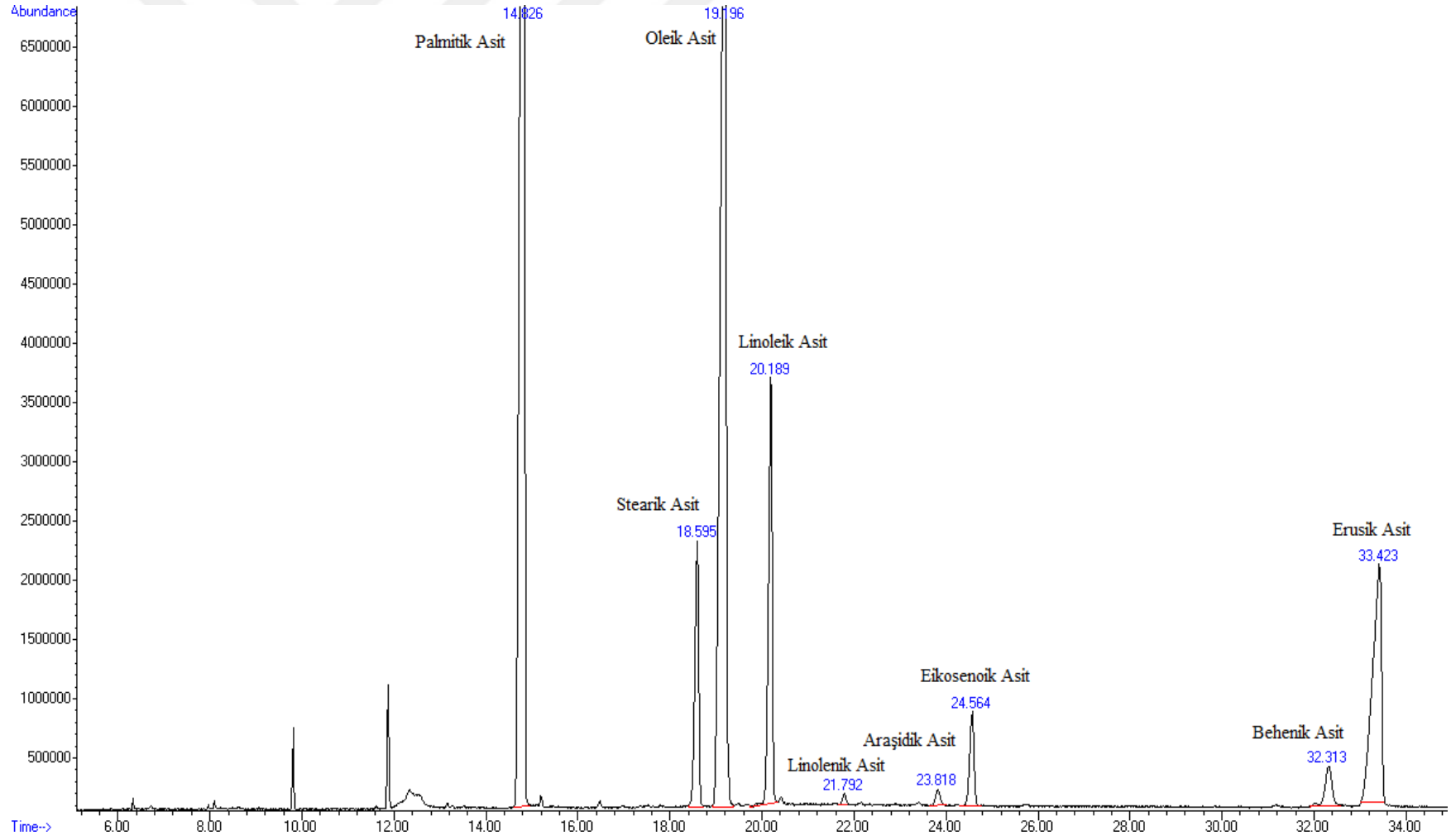




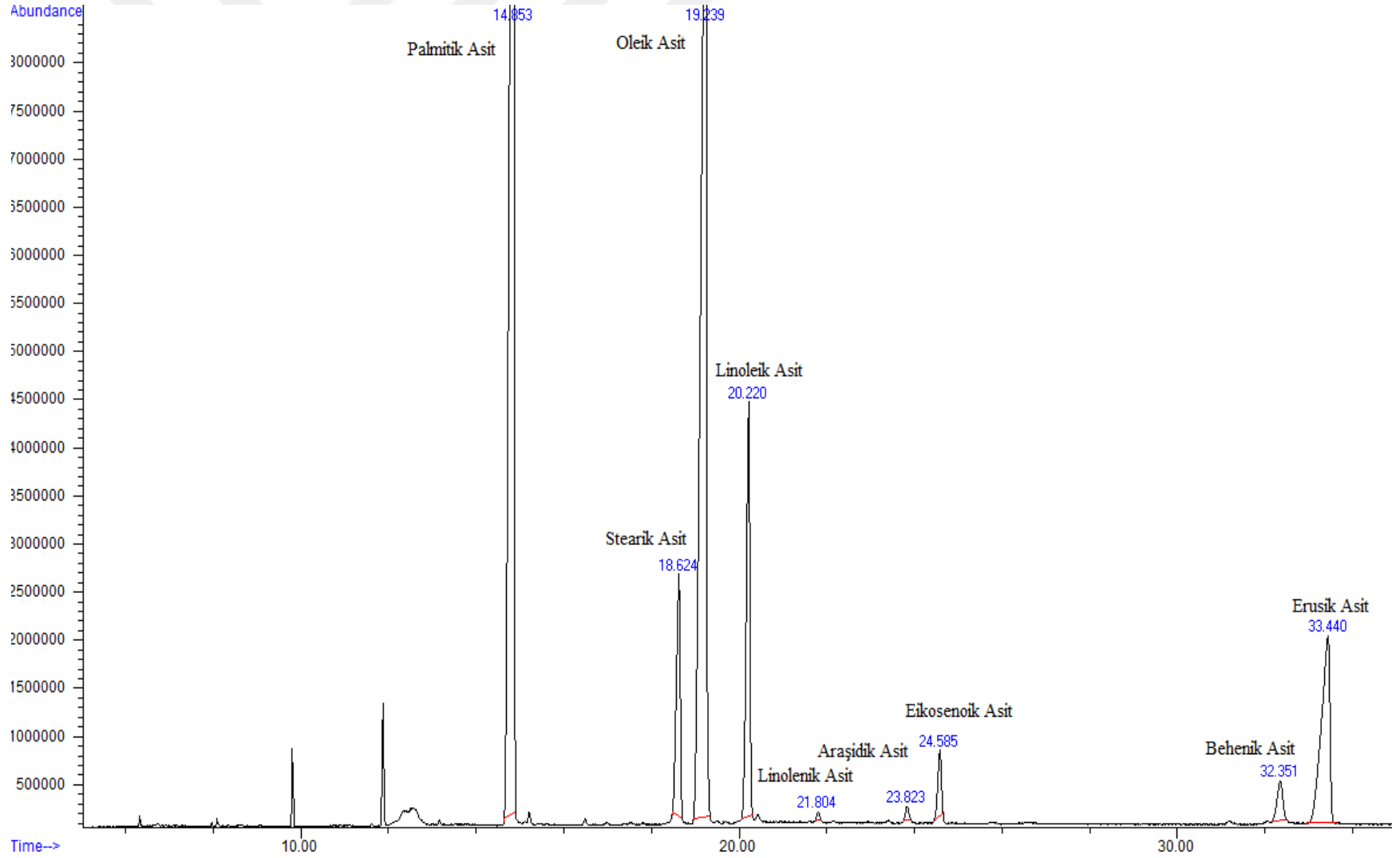
Ek Şekil 1.47. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



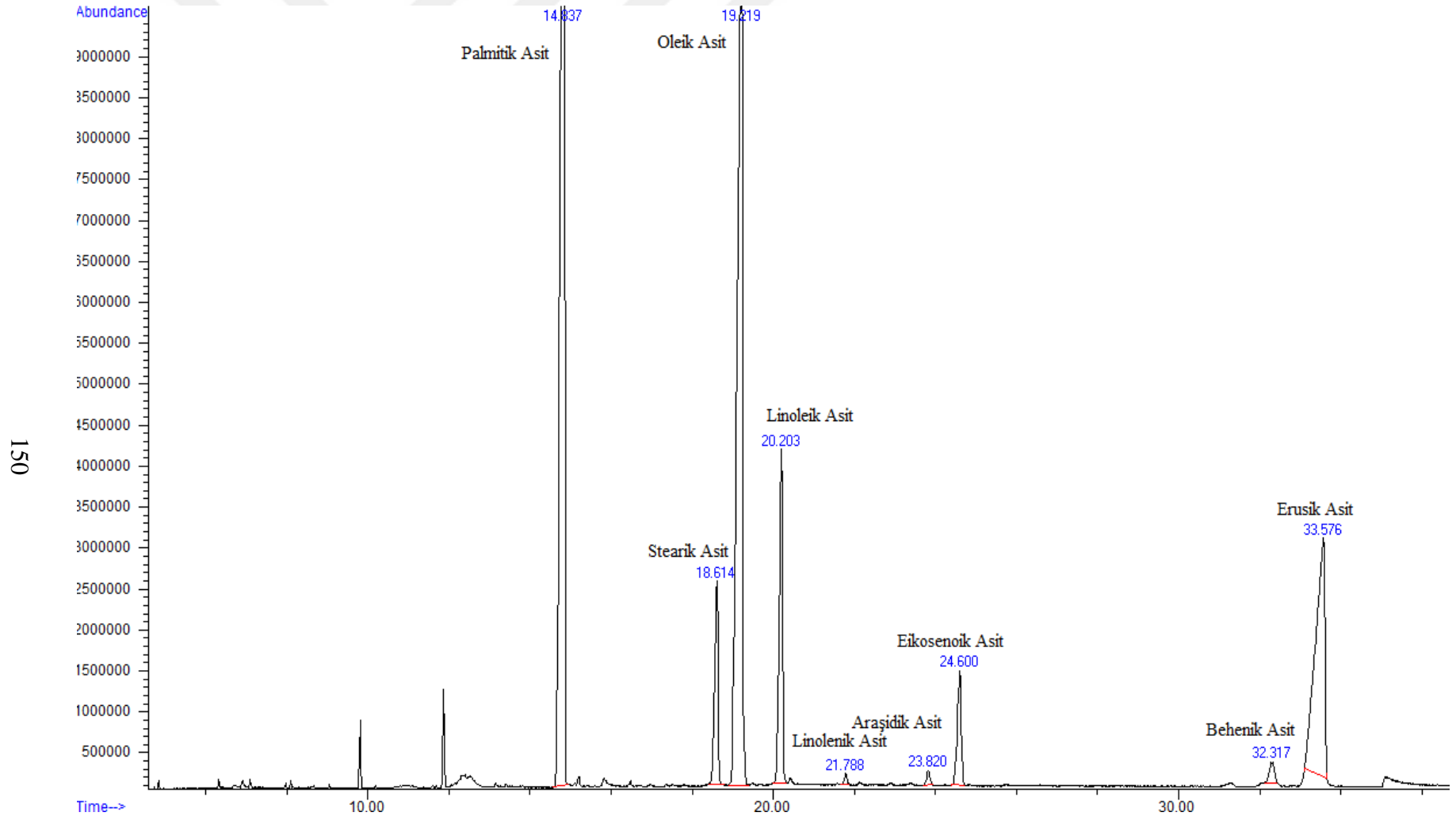
Ek Şekil 1.48. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Sıvı Yağ Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



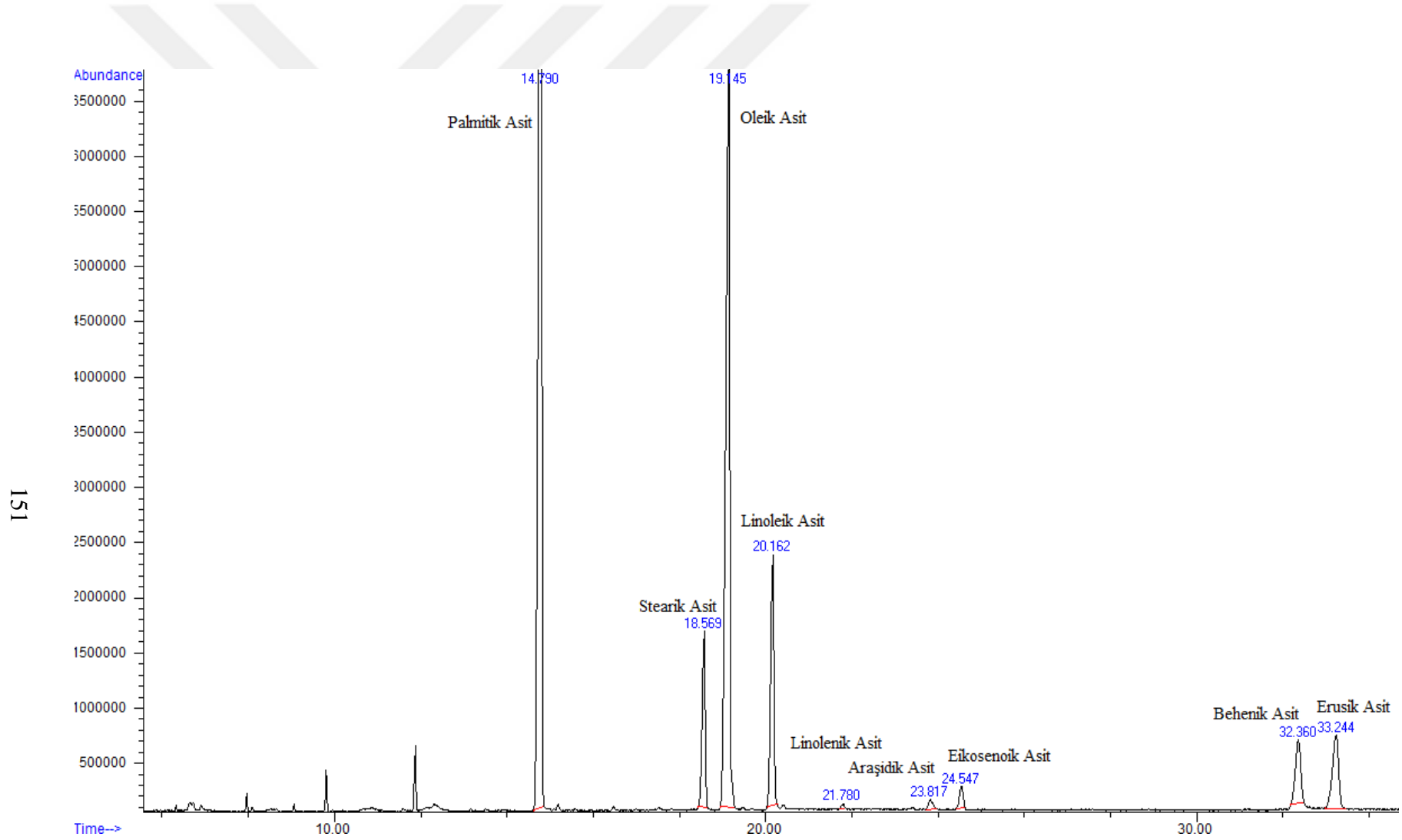
Ek Şekil 1.49. 2 Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



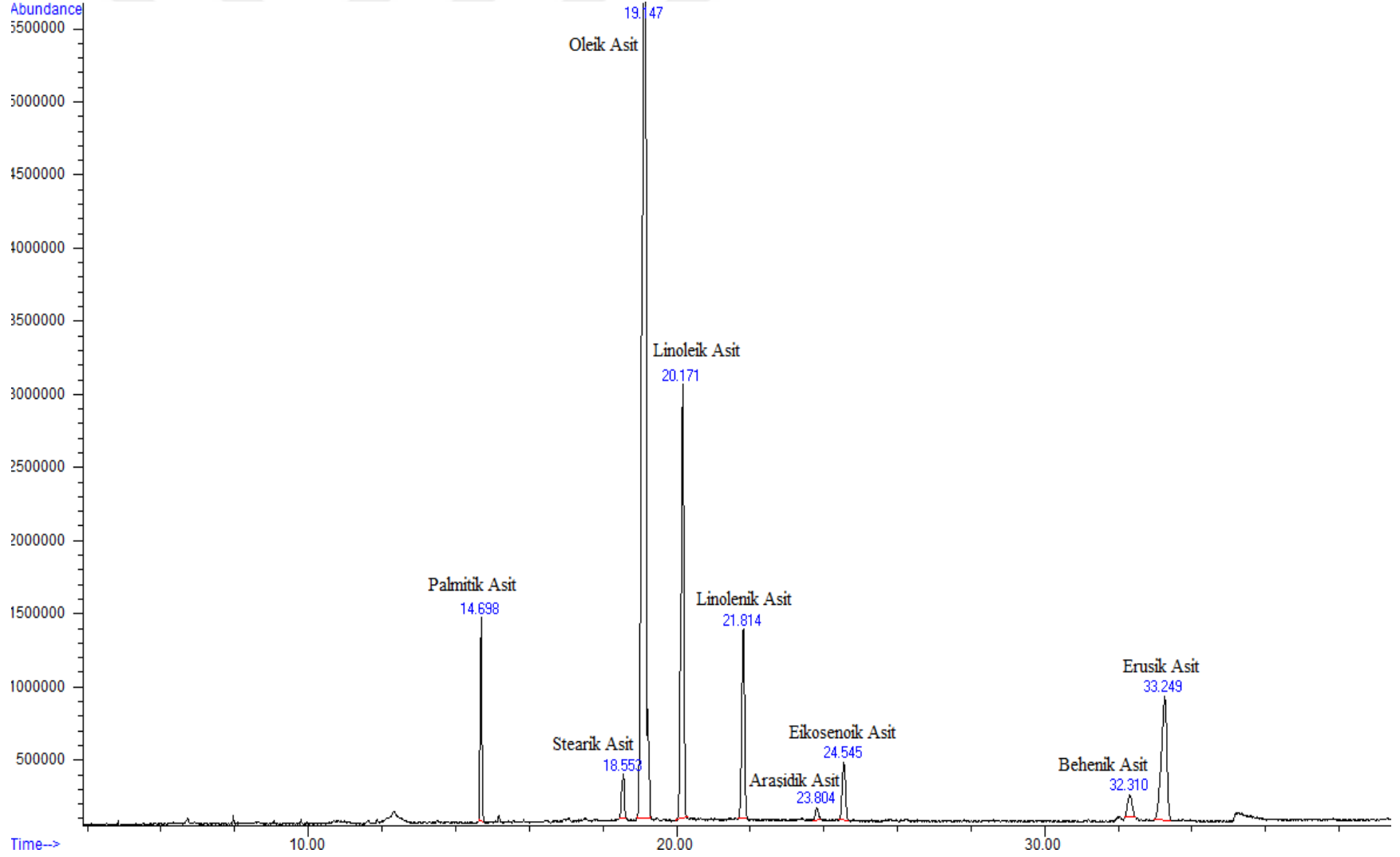
Ek Şekil 1.50. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



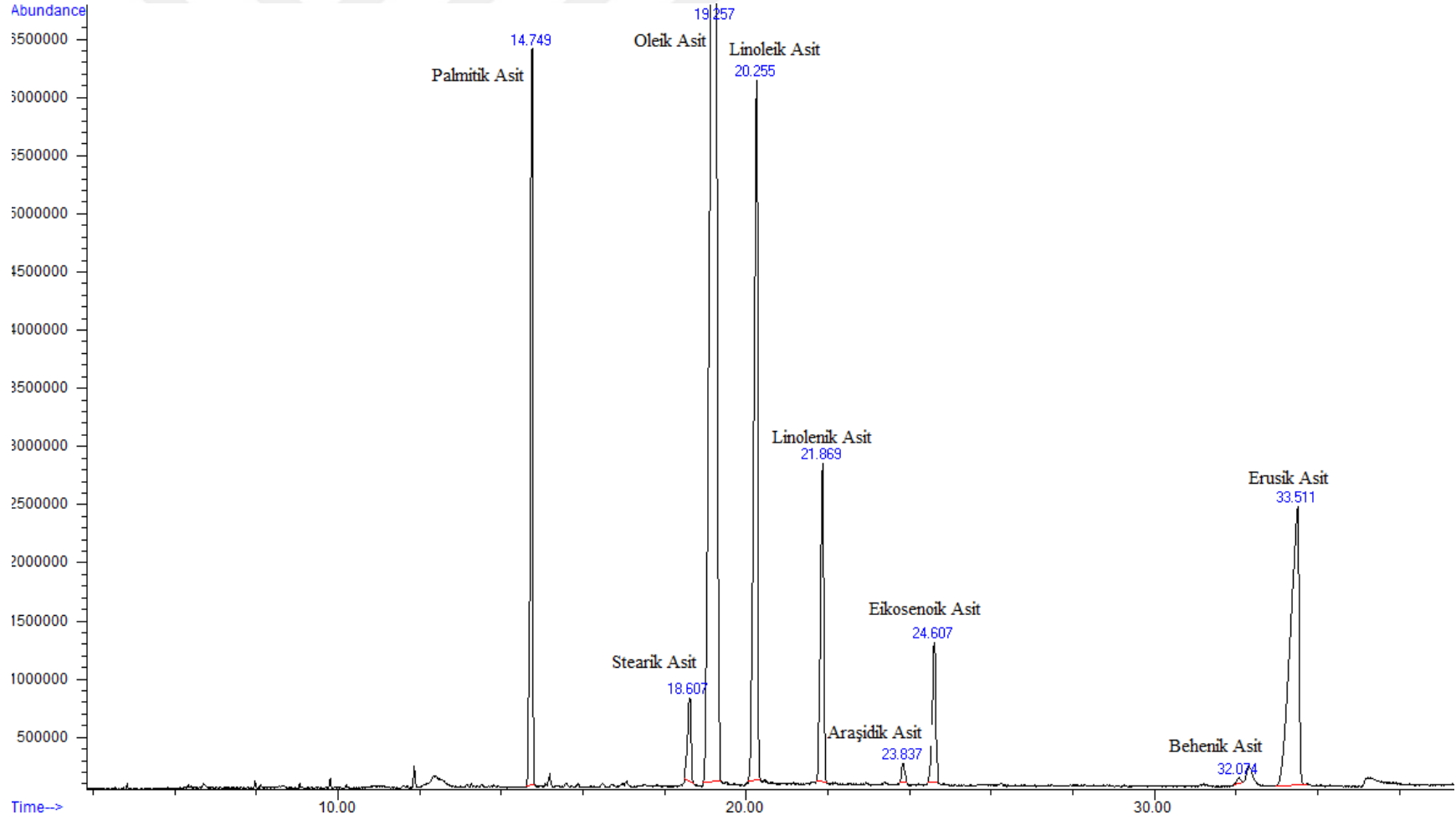
Ek Şekil 1.51. 2.Analst tekrar üretilebilirlik 3. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.52. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

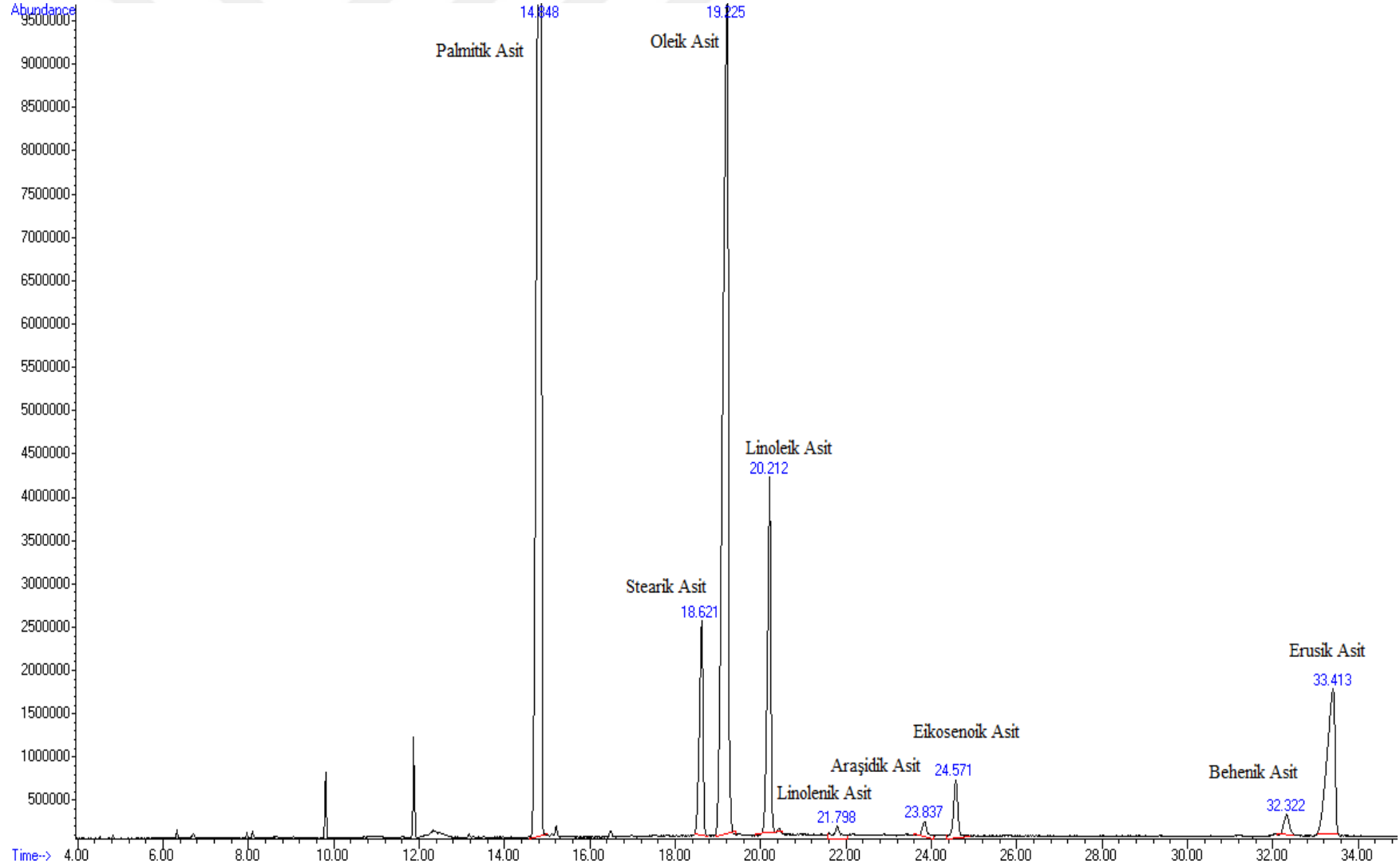


Ek Şekil 1.53. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

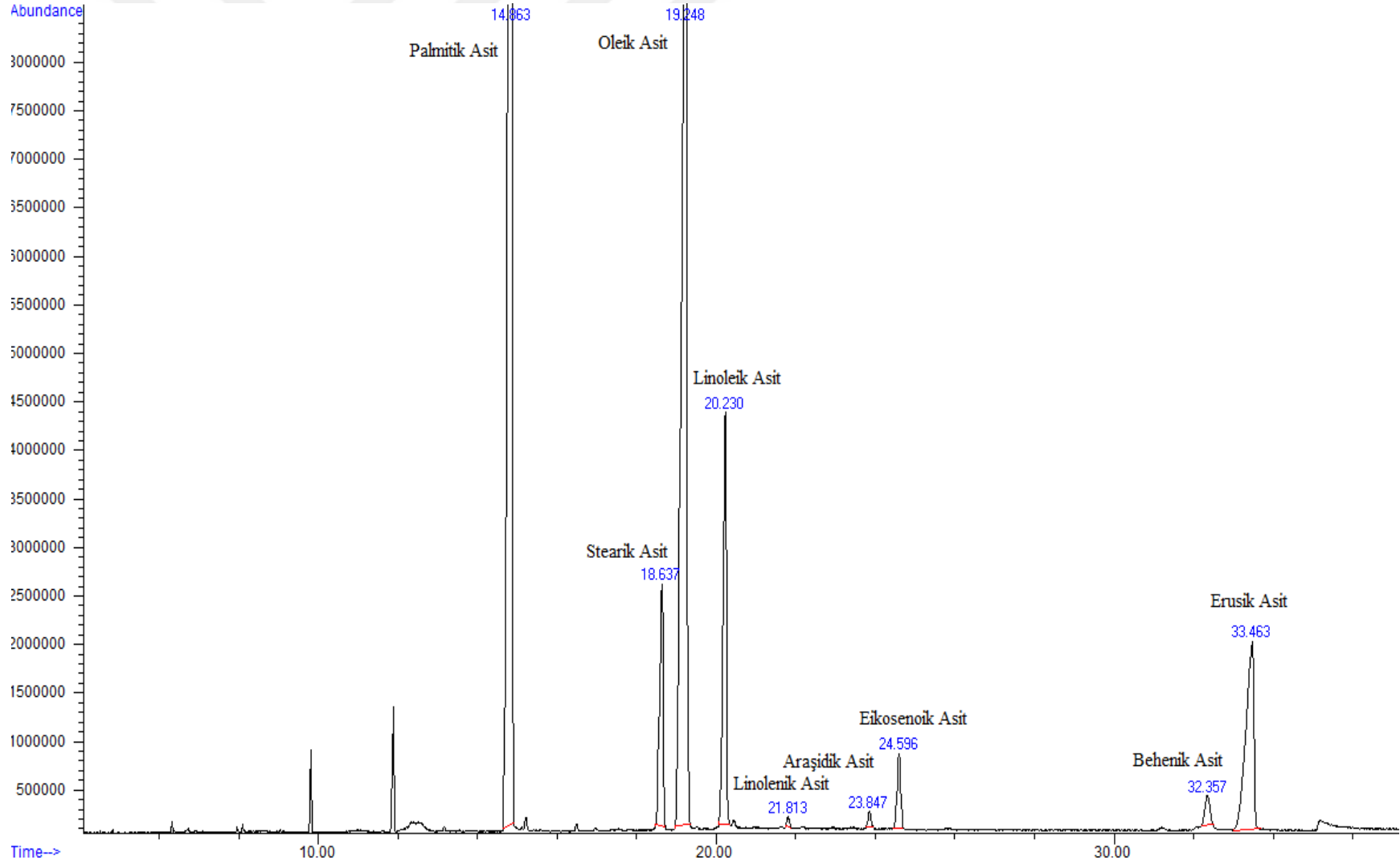


Ek Şekil 1.54. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 3. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

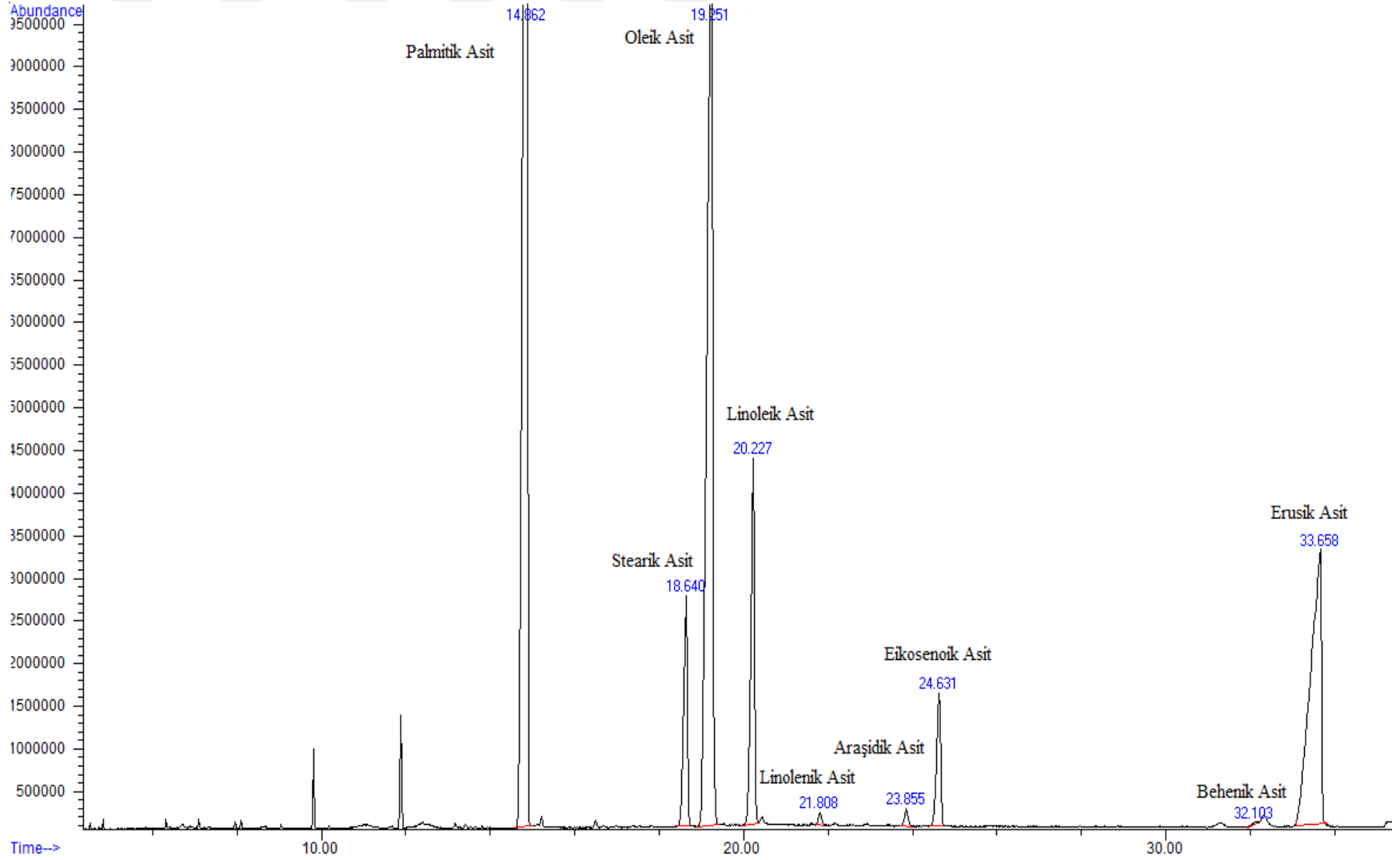




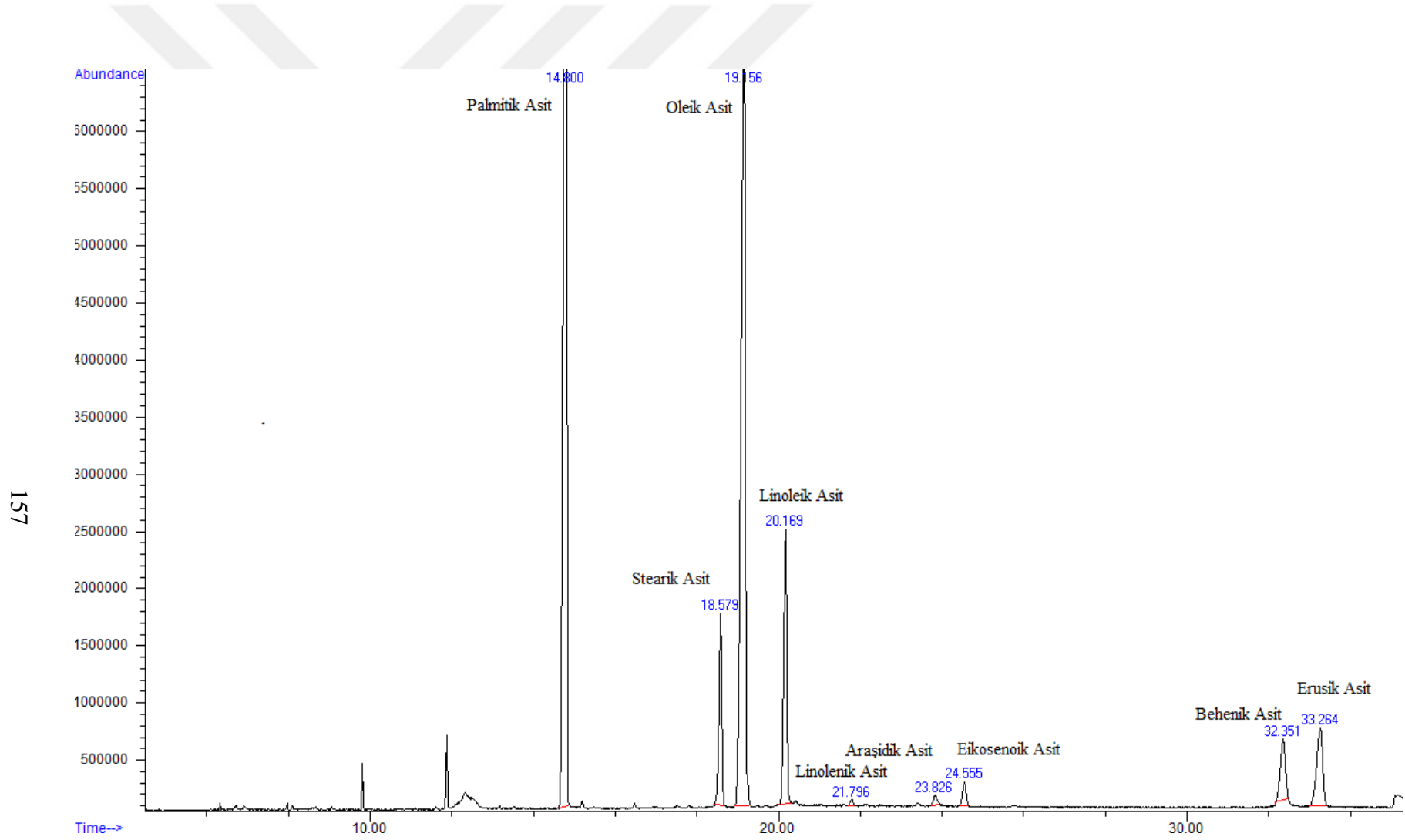
Ek Şekil 1.55. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 4. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



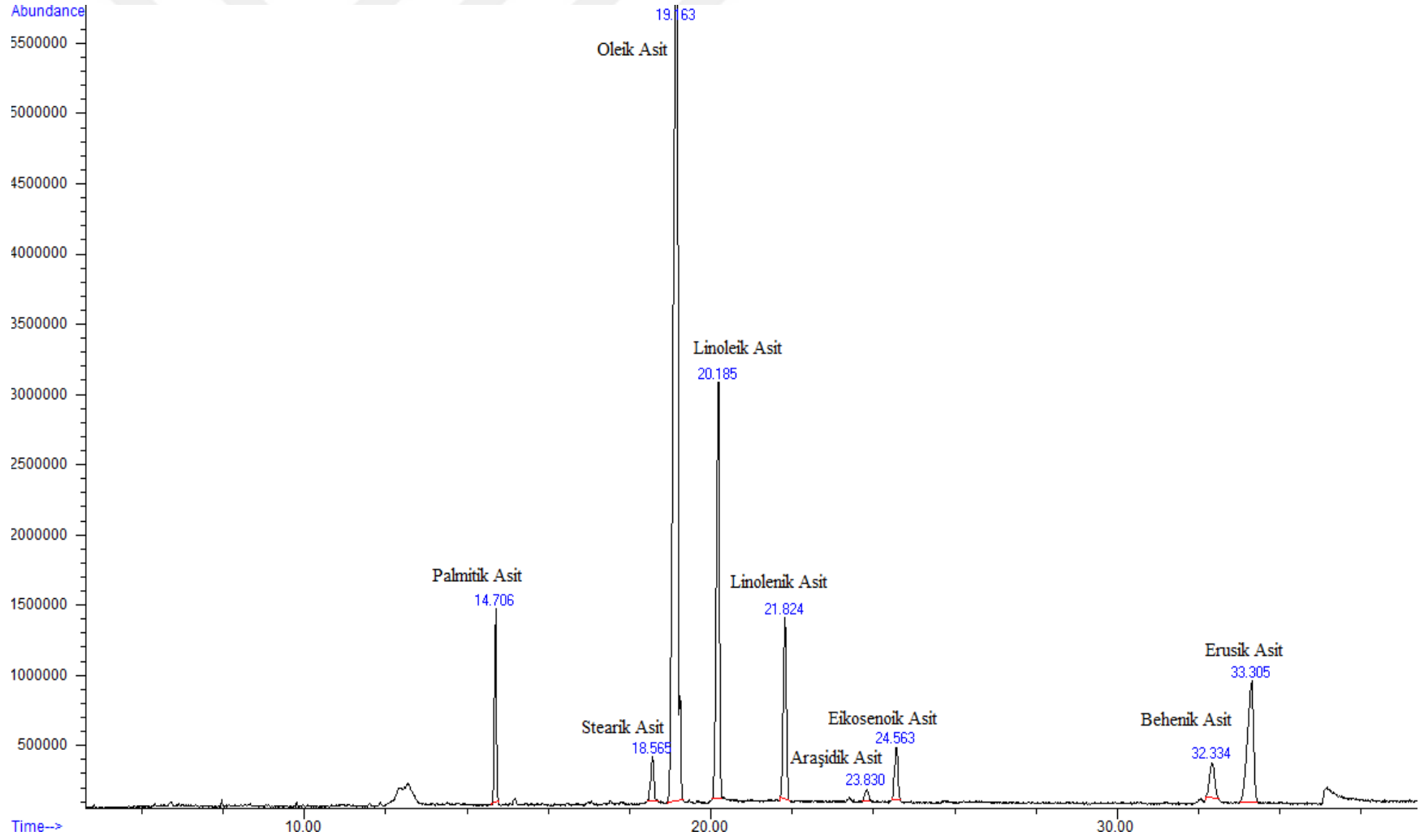
Ek Şekil 1.56. 1.Analst tekrar üretilebilirlik 4. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



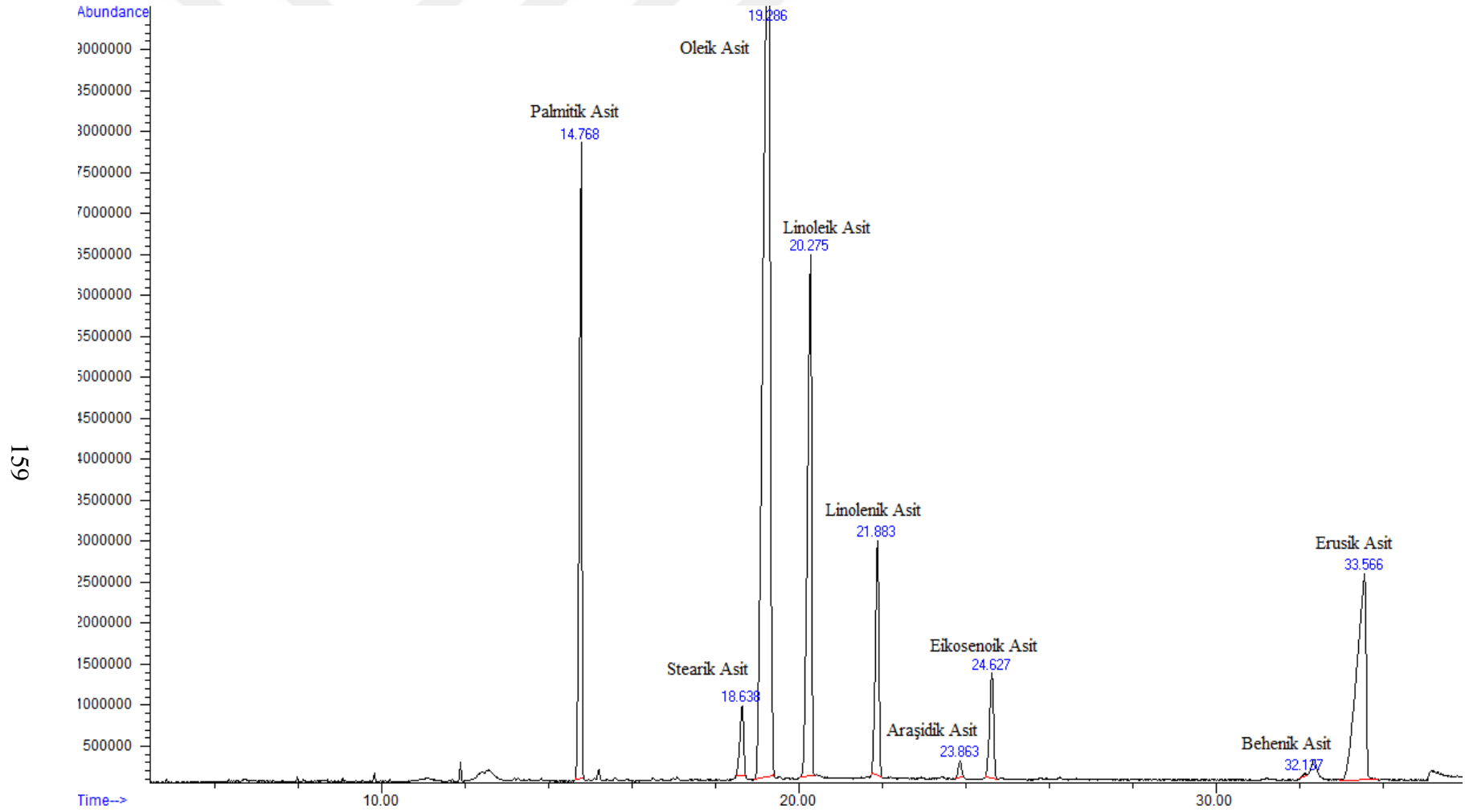
Ek Şekil 1.57. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 4. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.58. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 4. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

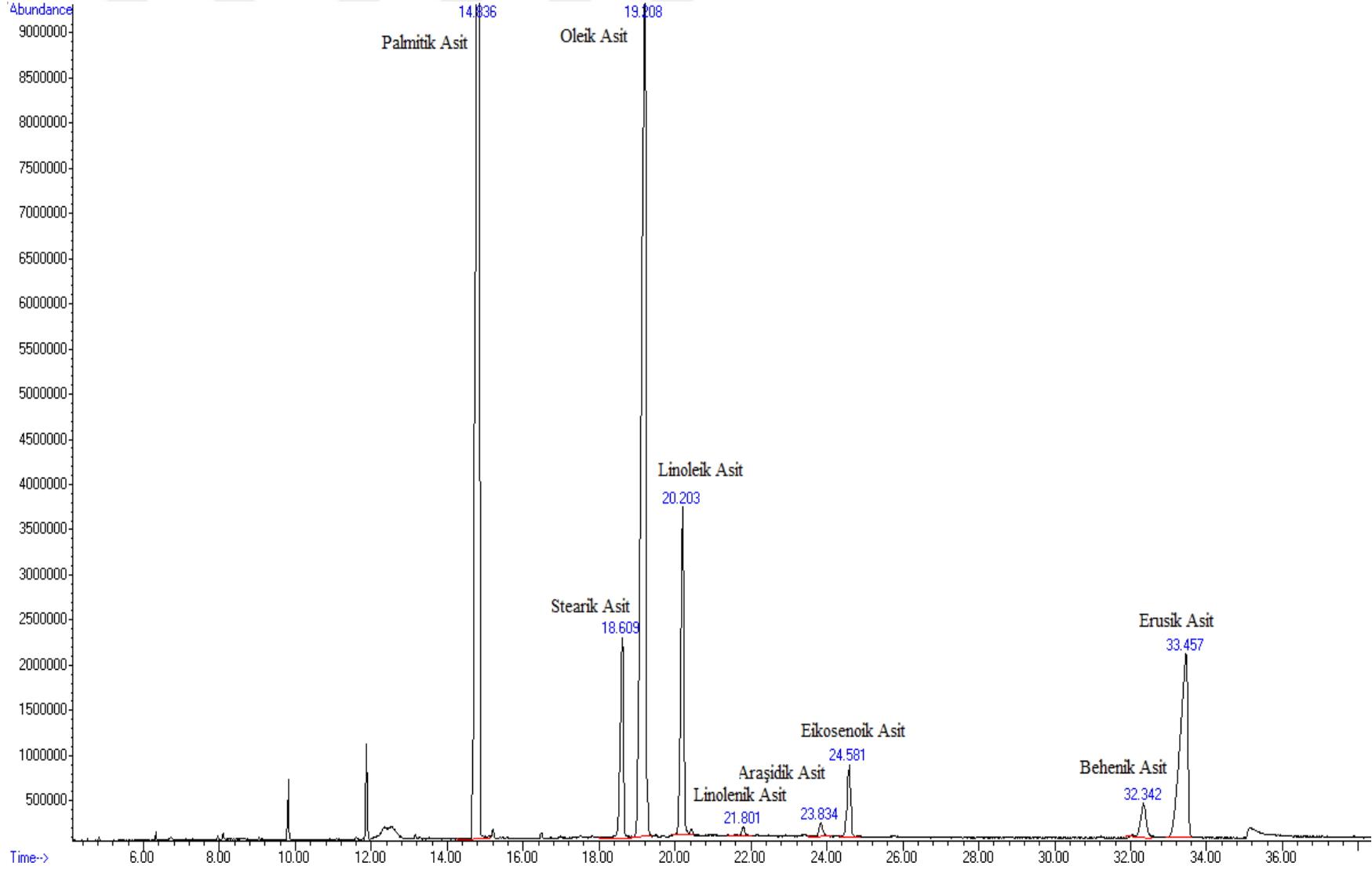


Ek Şekil 1.59. 1.Analst tekrar üretilebilirlik 4. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

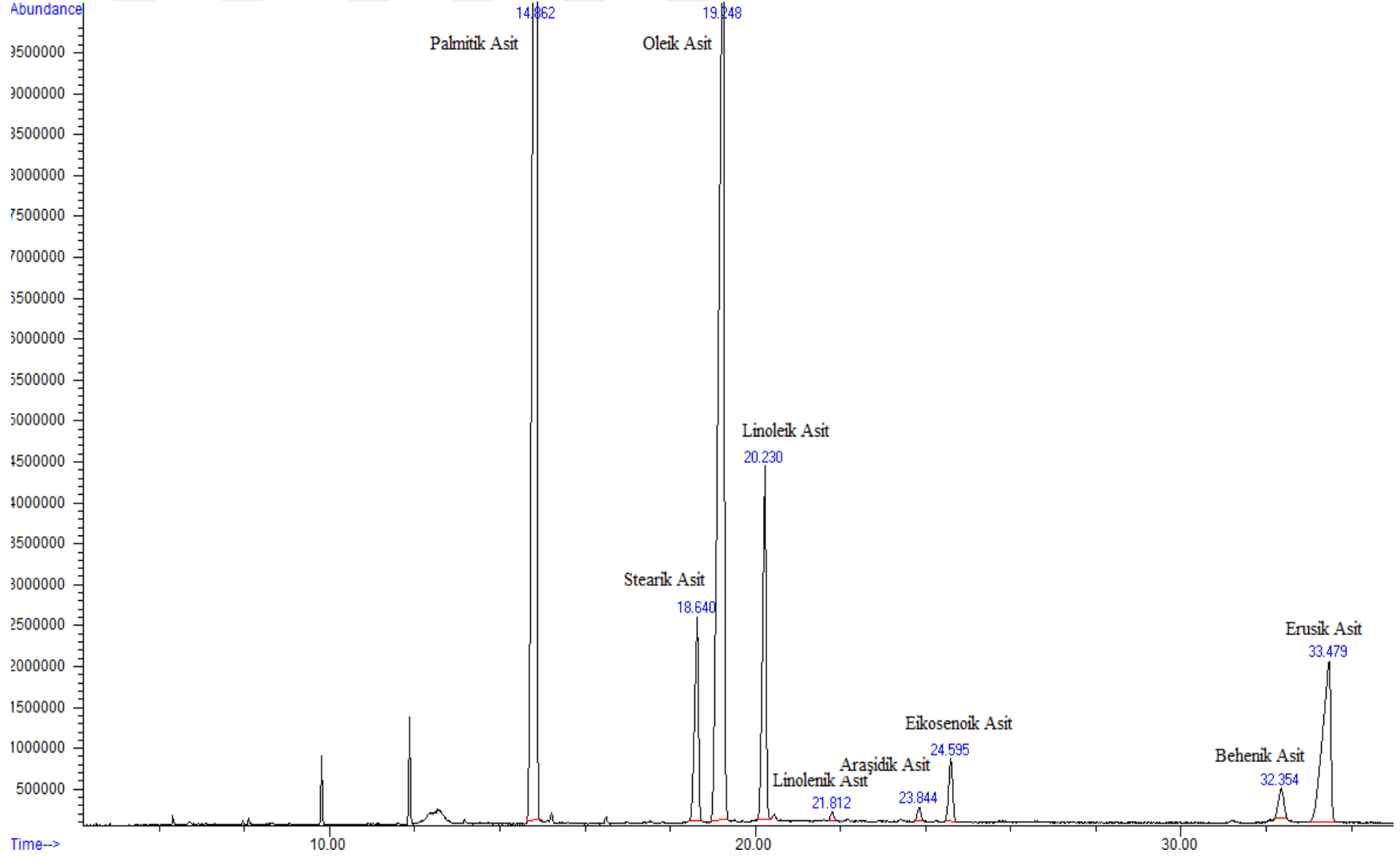


Ek Şekil 1.60. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 4. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

160

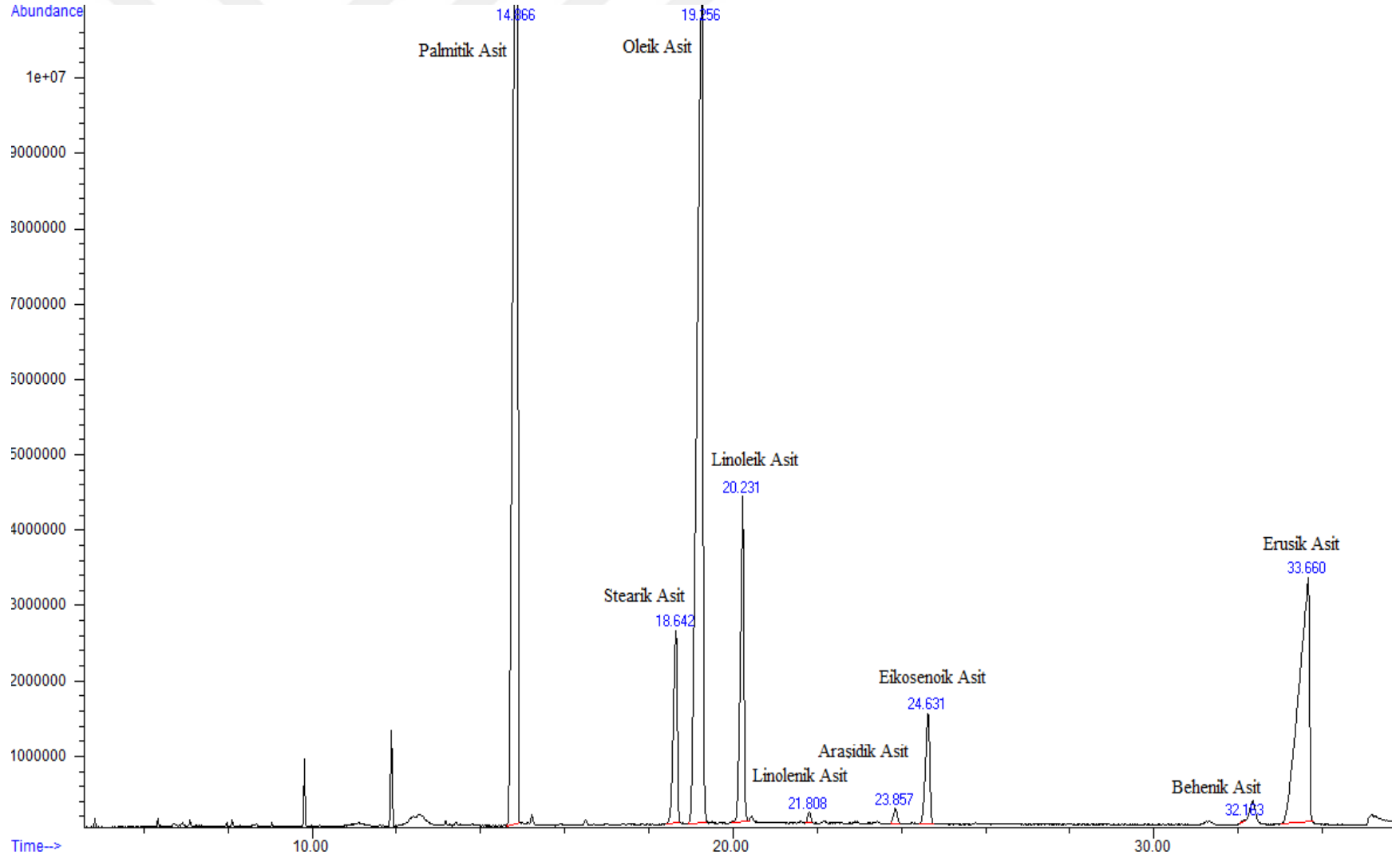


Ek Şekil 1.61. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 4. Gün Katı Yağ Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

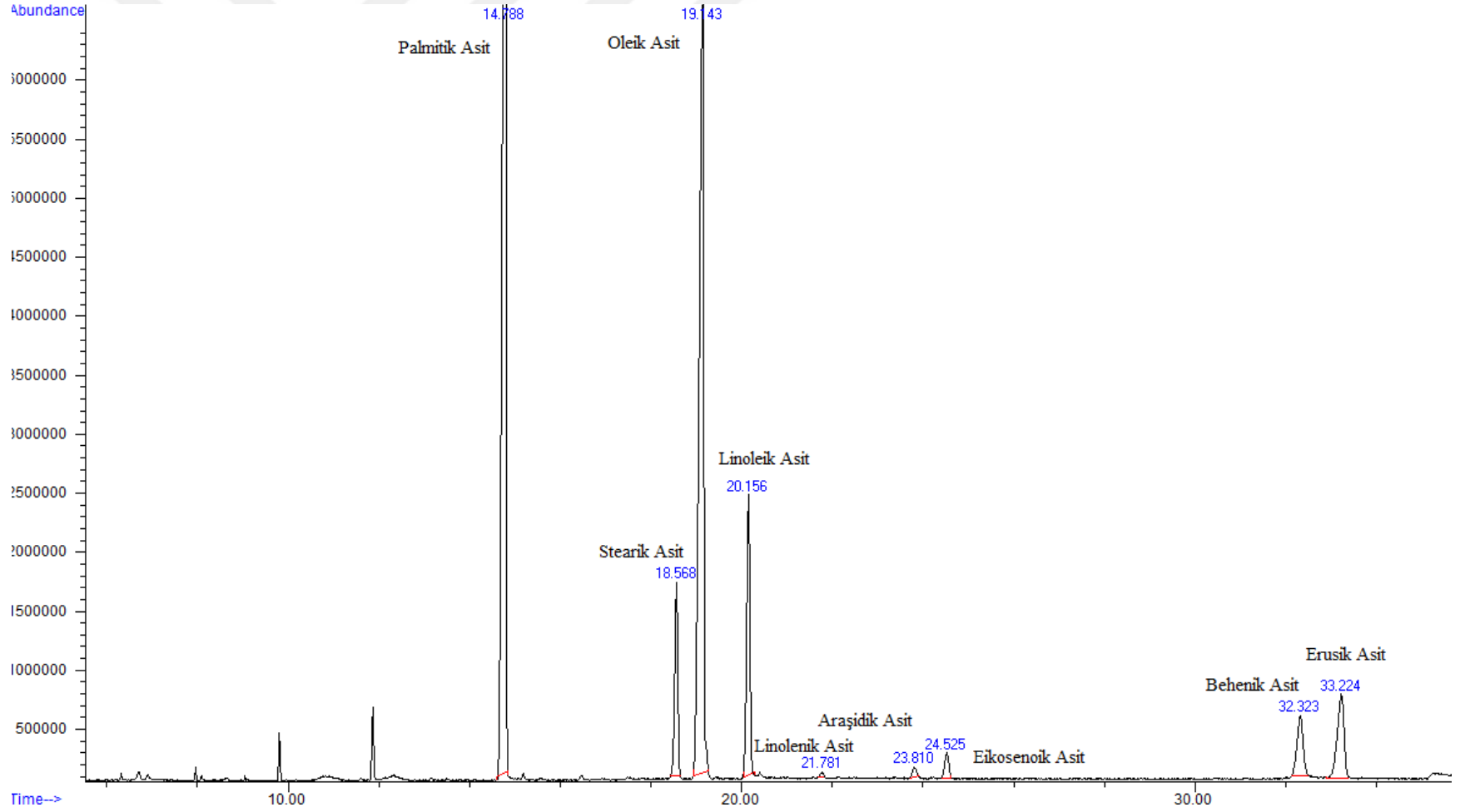


Ek Şekil 1.62. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 4. Gün Katı Yağ Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

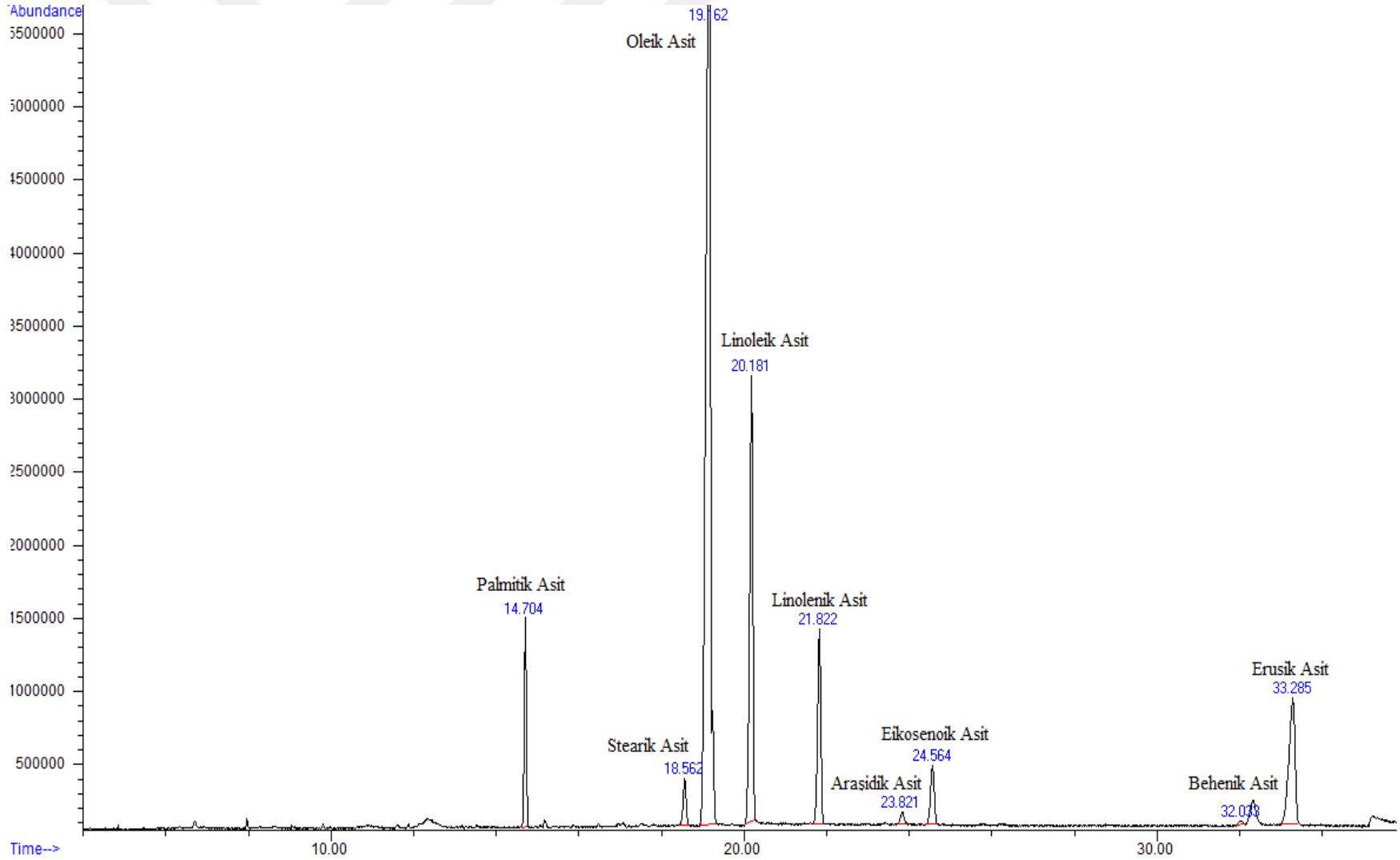




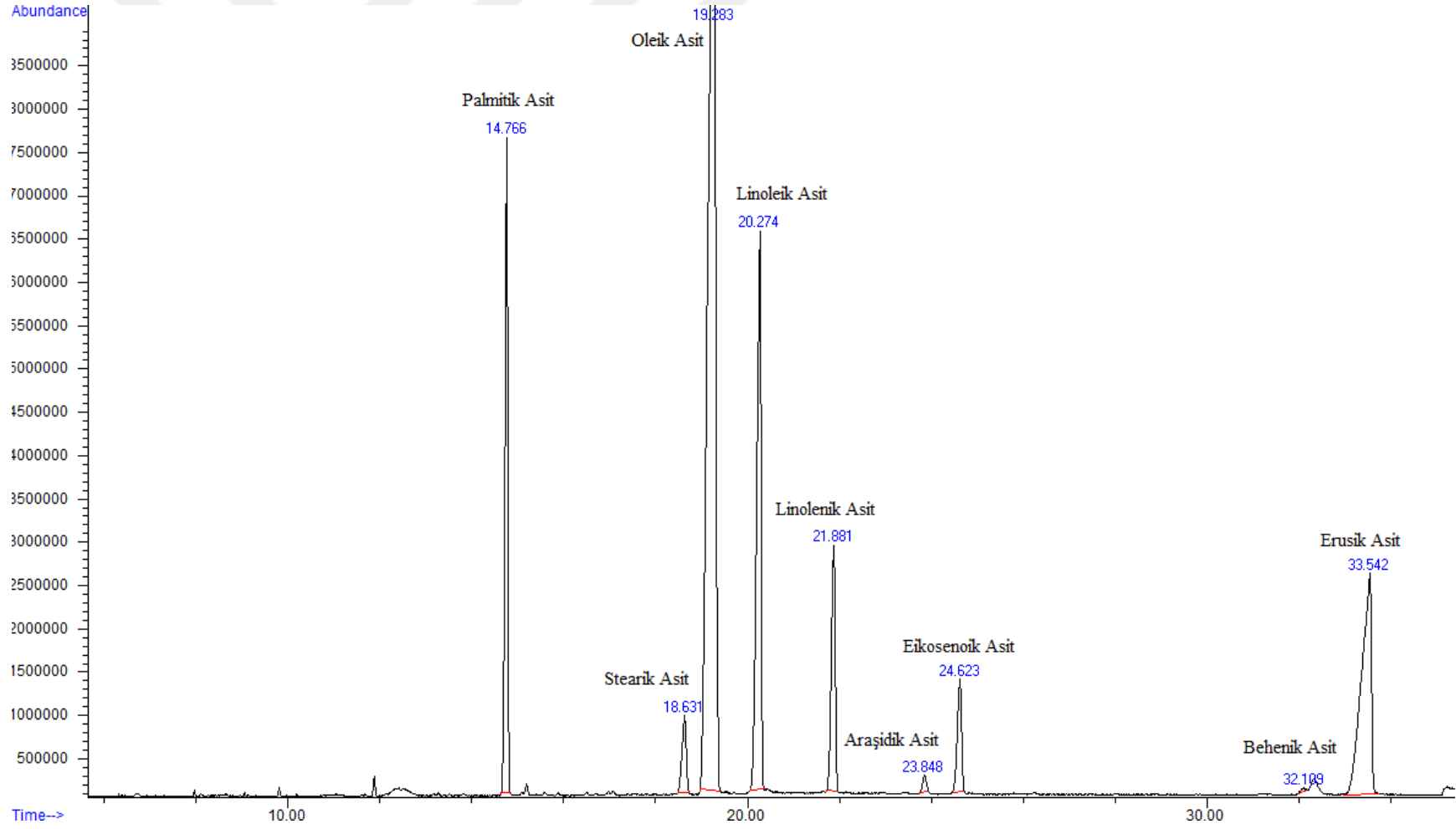
Ek Şekil 1.63. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 4. Gün Katı Yağ Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



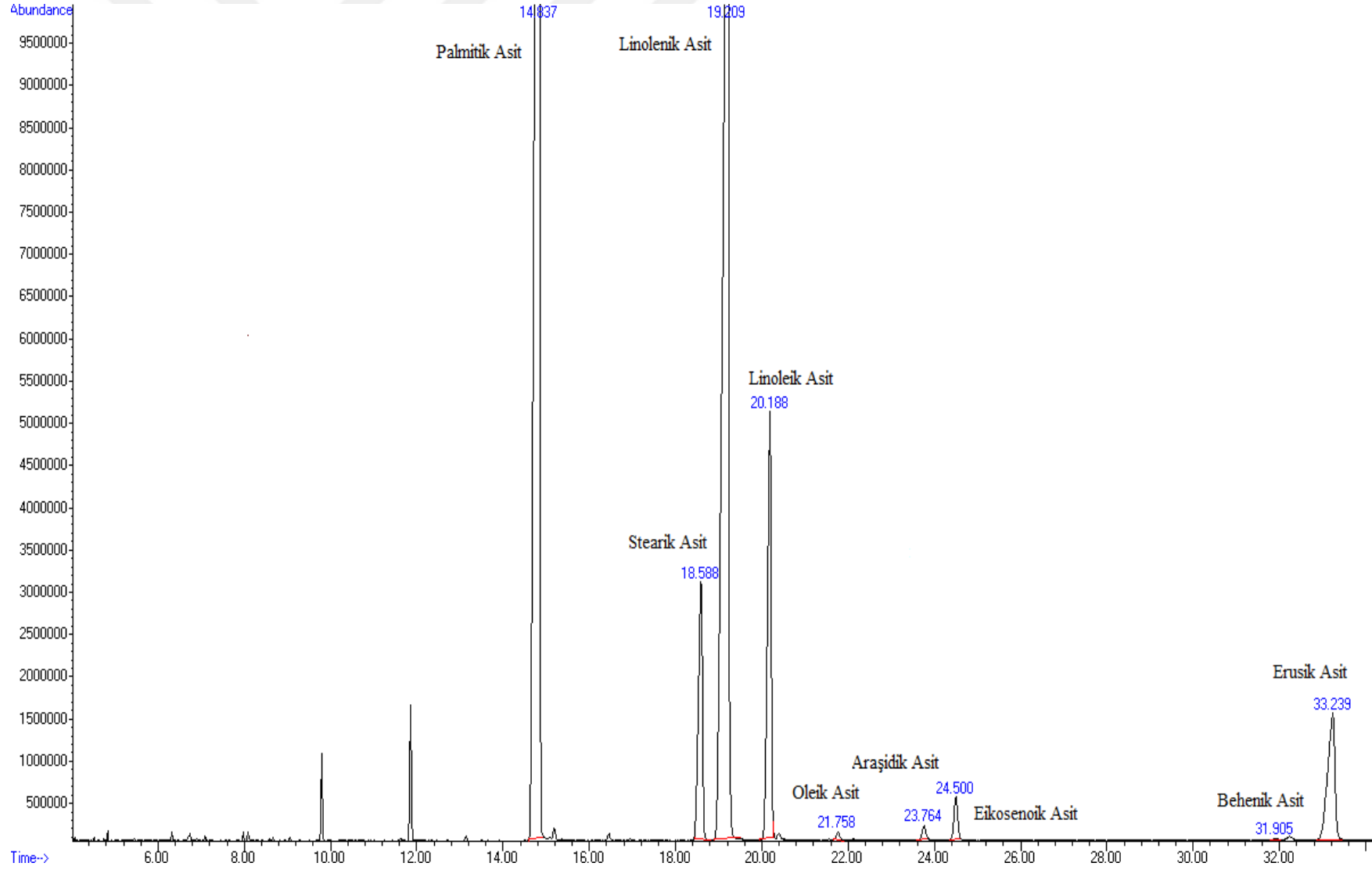
Ek Şekil 1.64. 2.Analst tekrar üretilebilirlik 4. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



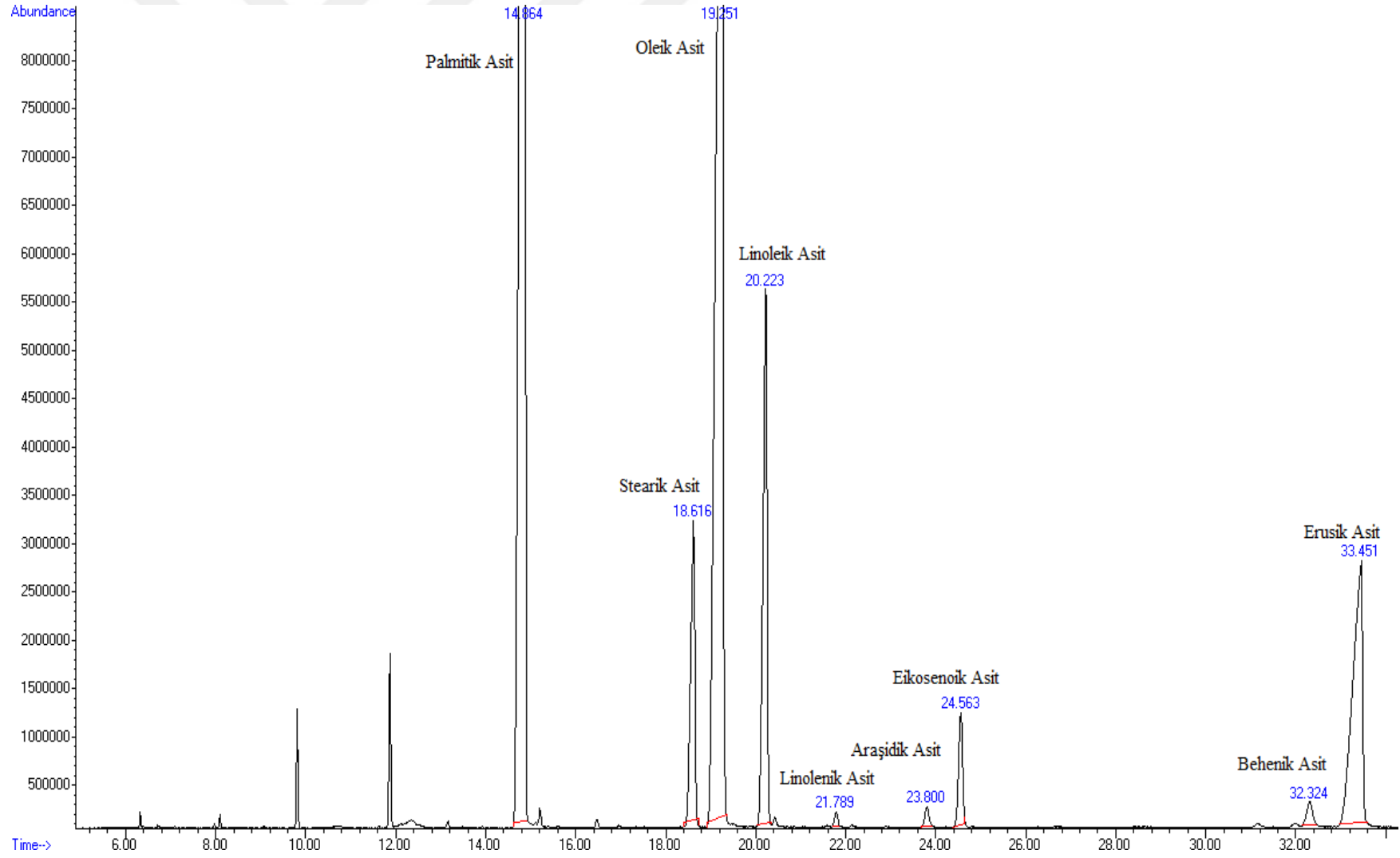
Ek Şekil 1.65. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 4. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



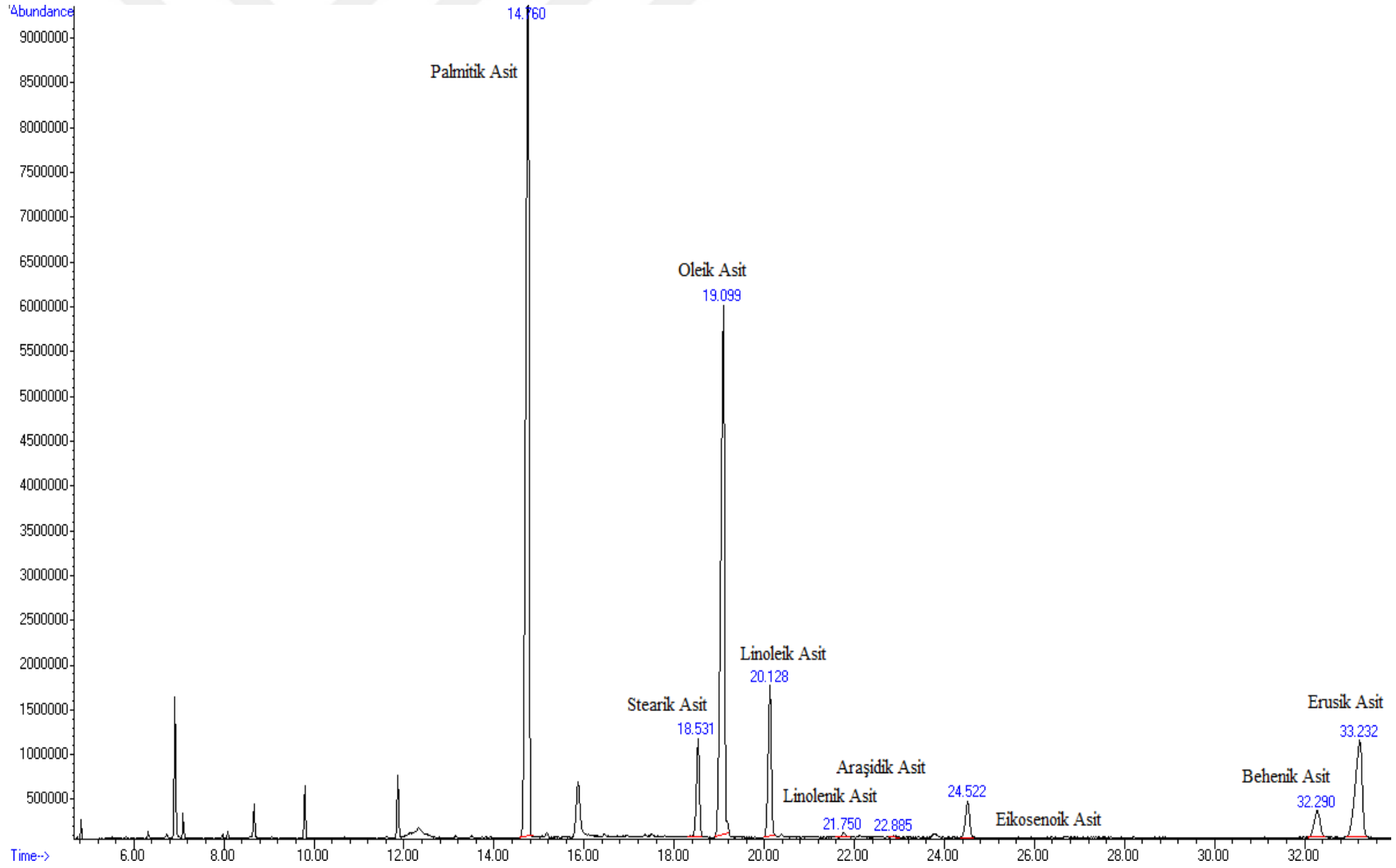
Ek Şekil 1.66. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 4. Gün Sıvı Yağ Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



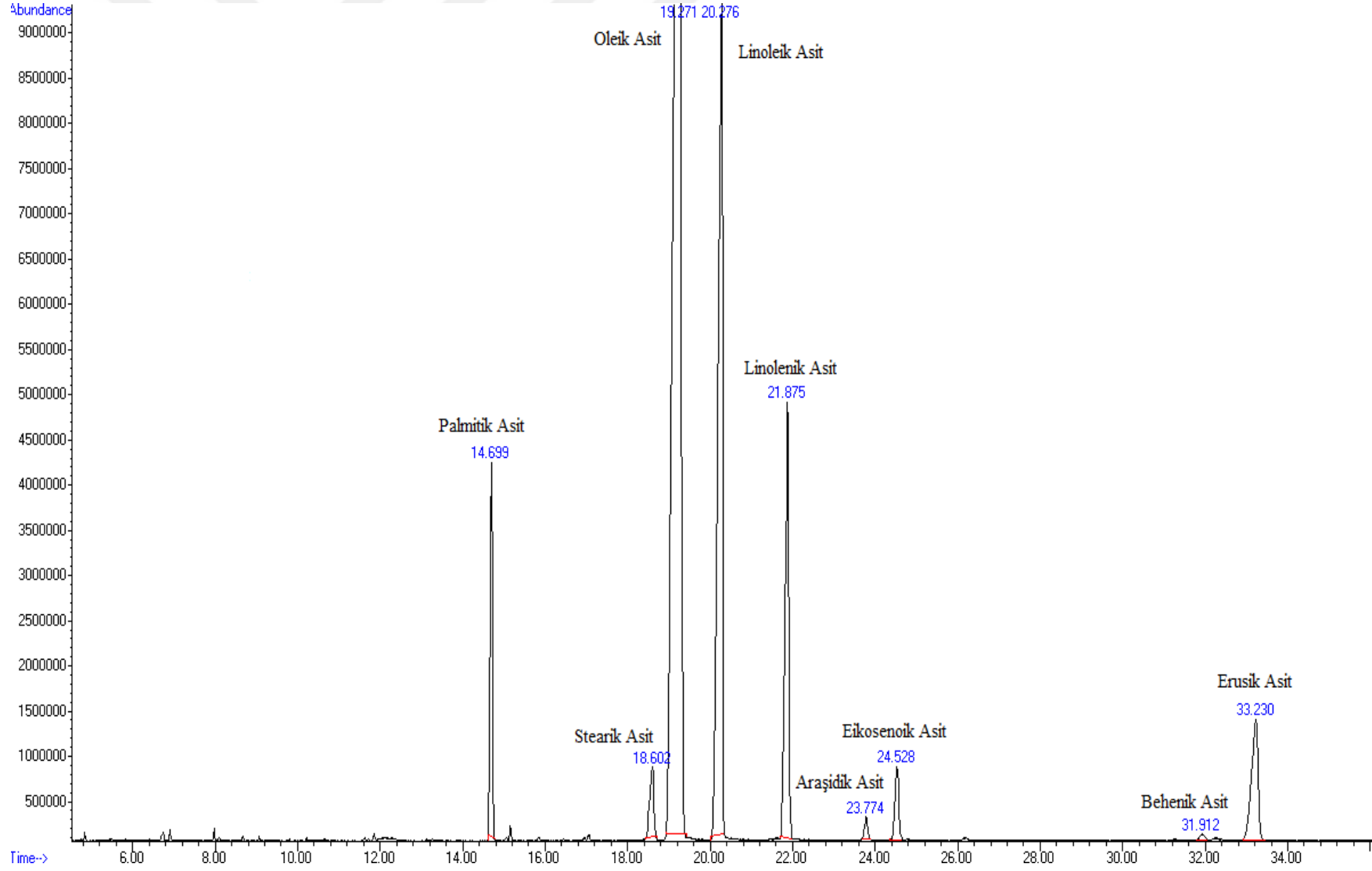
Ek Şekil 1.67. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Katı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.68. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Katı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

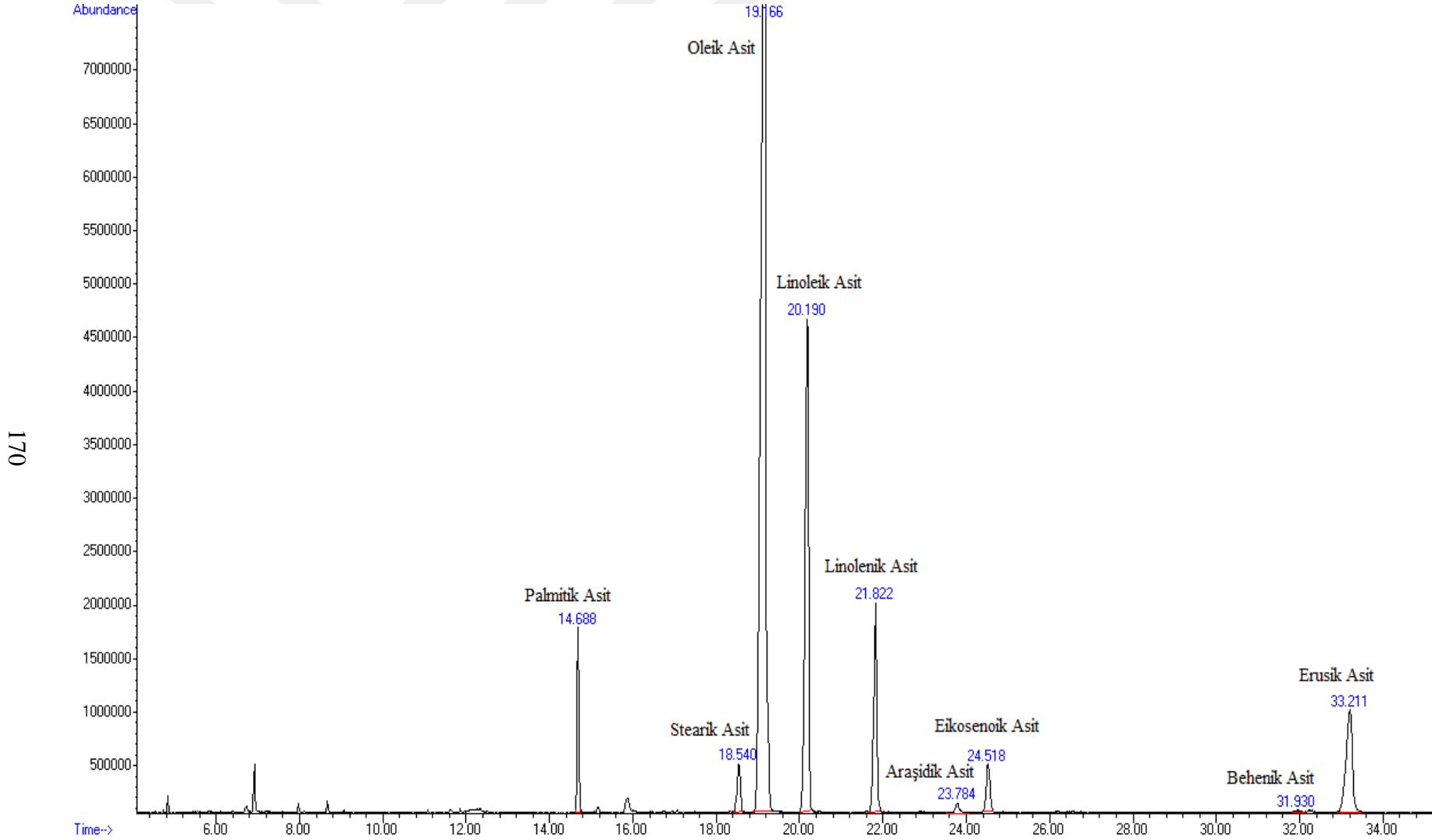


Ek Şekil 1.69. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

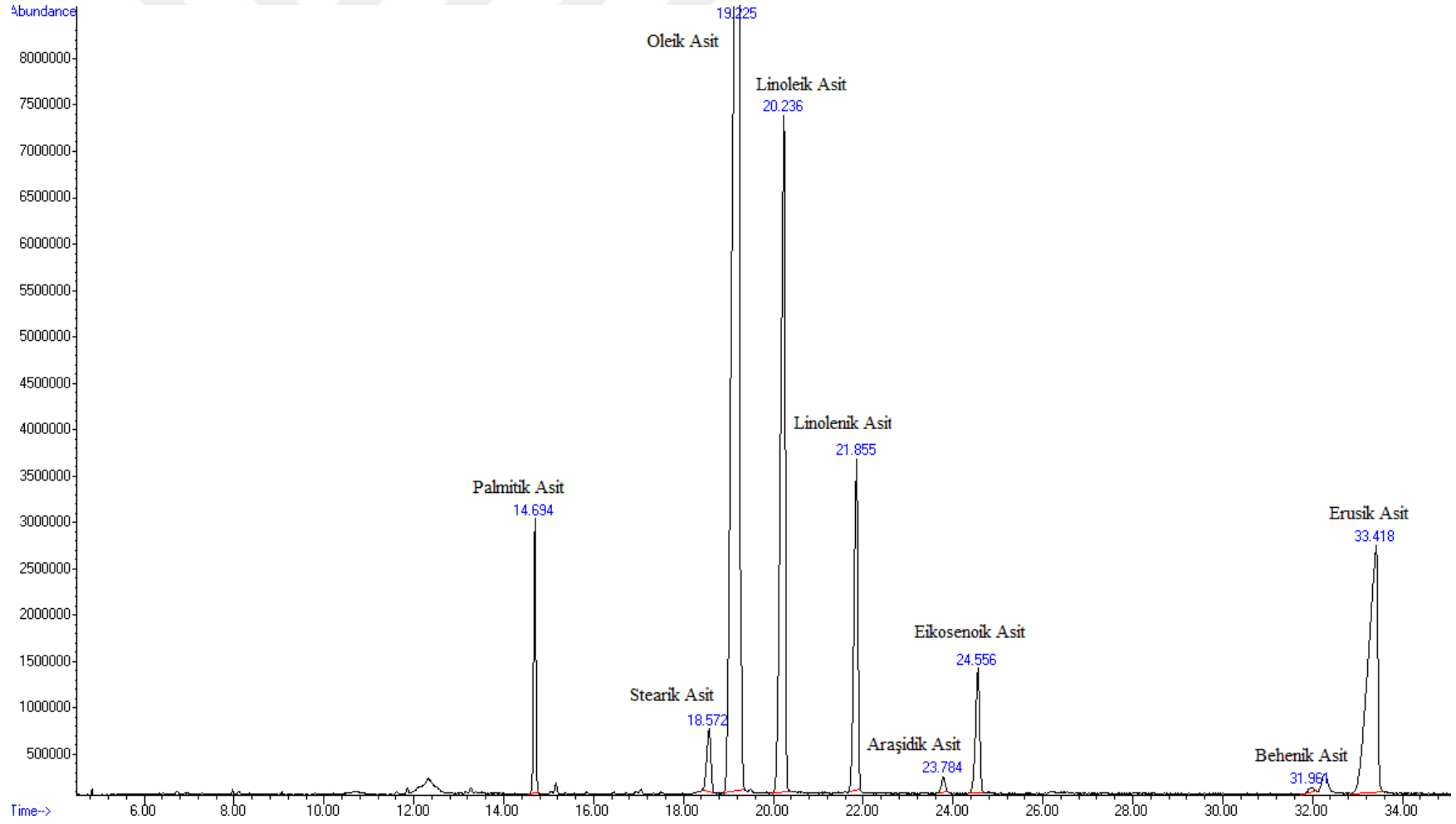


Ek Şekil 1.70. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Gün Sıvı Yağ Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

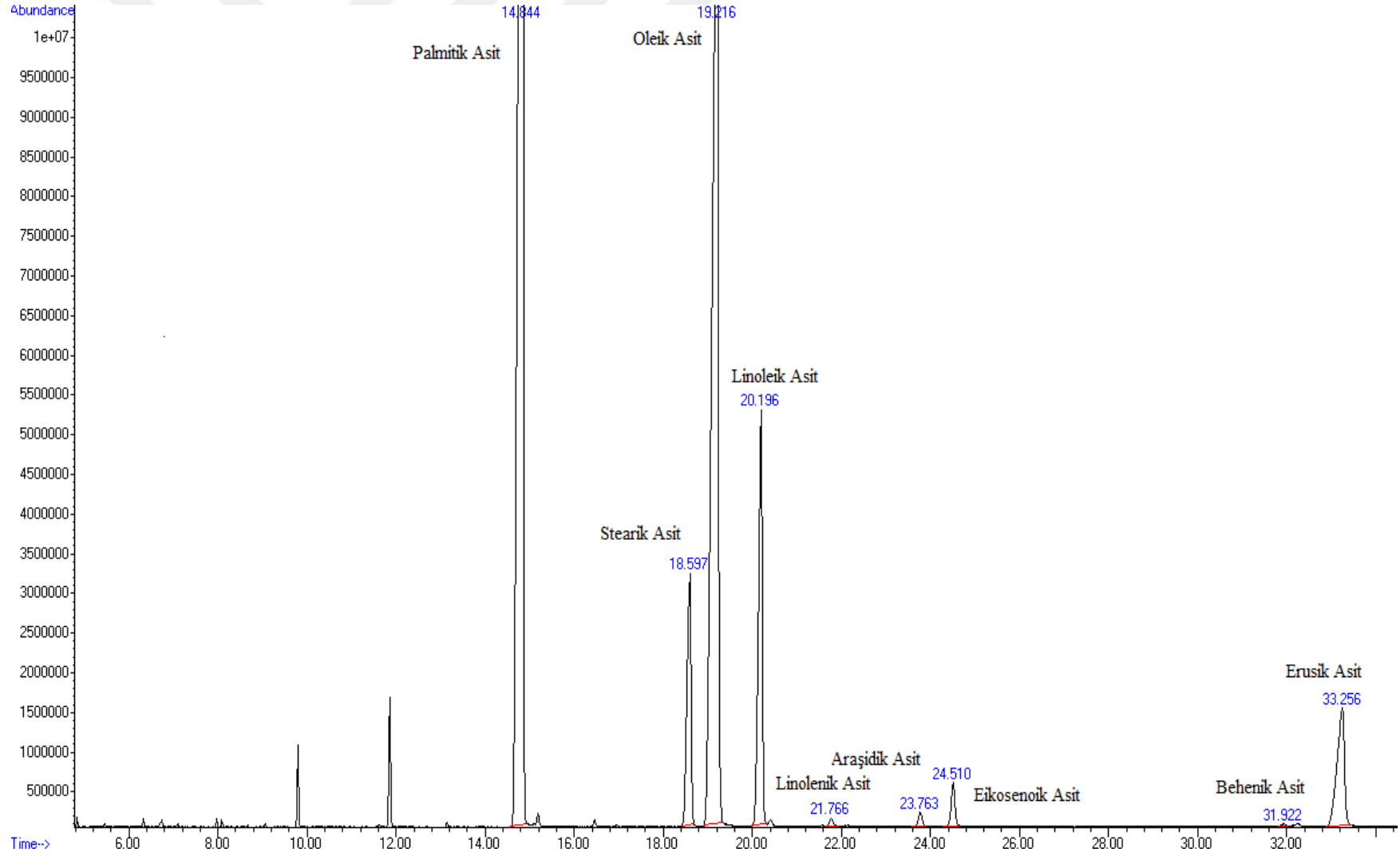




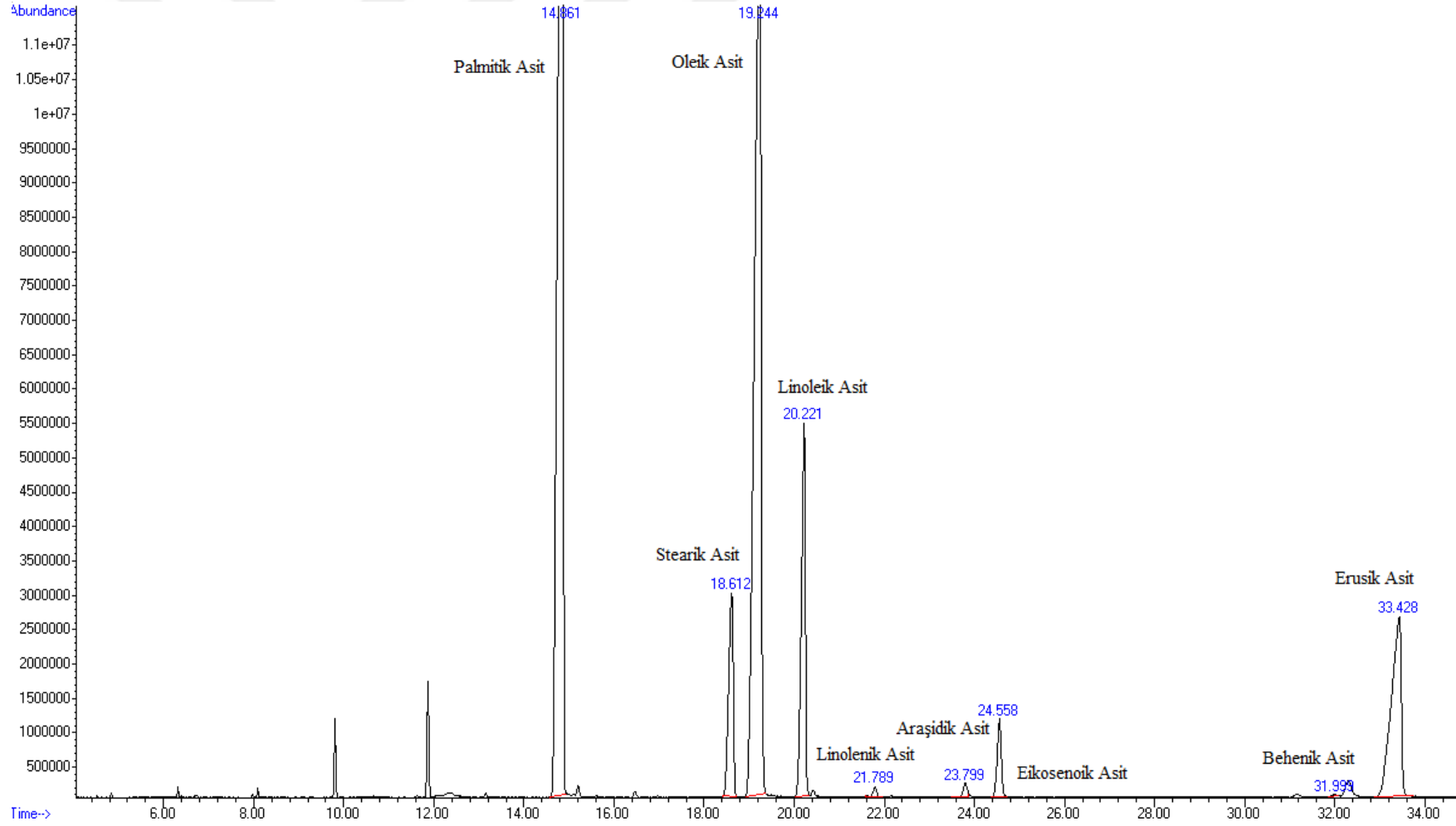
Ek Şekil 1.71. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



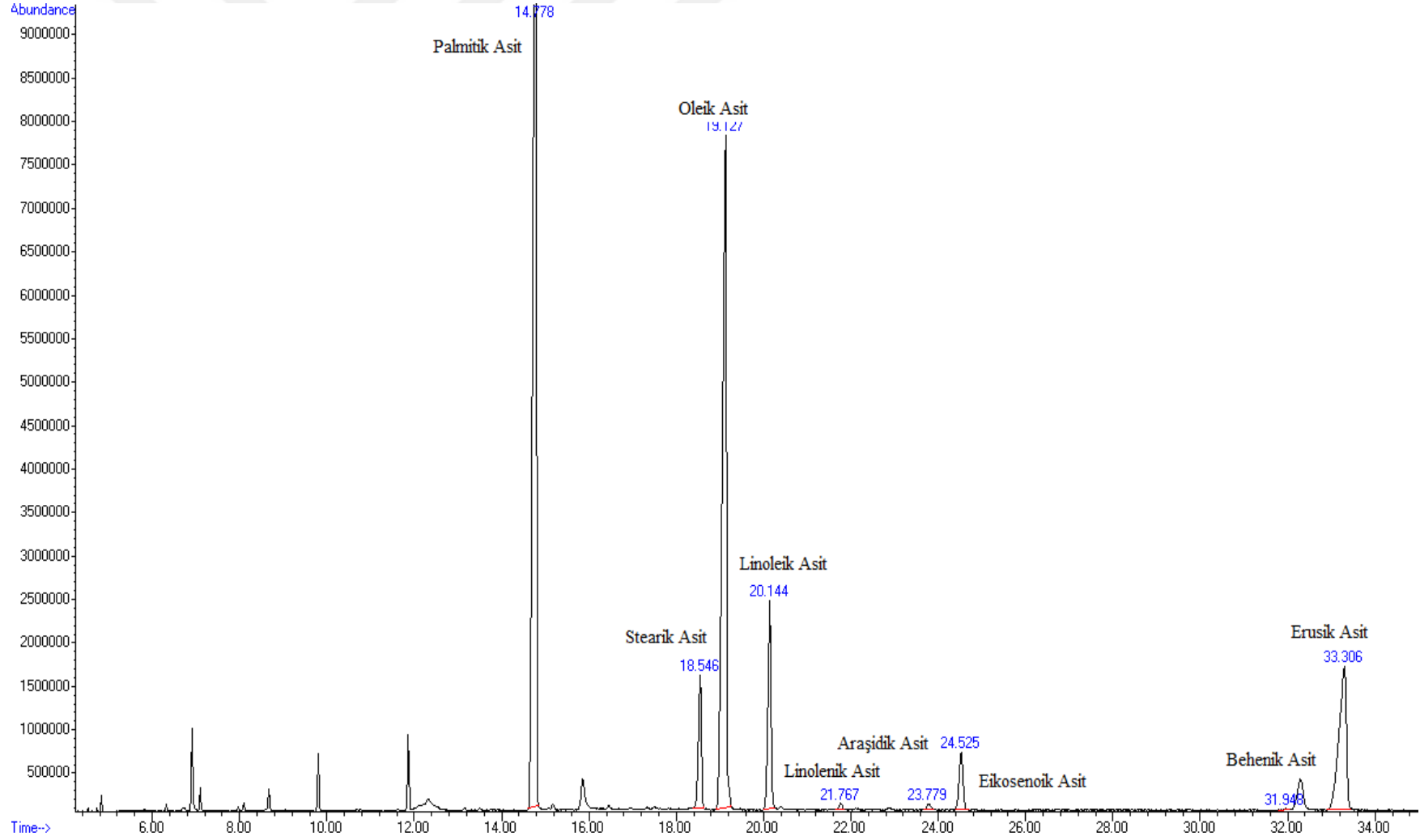
Ek Şekil 1.72. 1.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.73. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

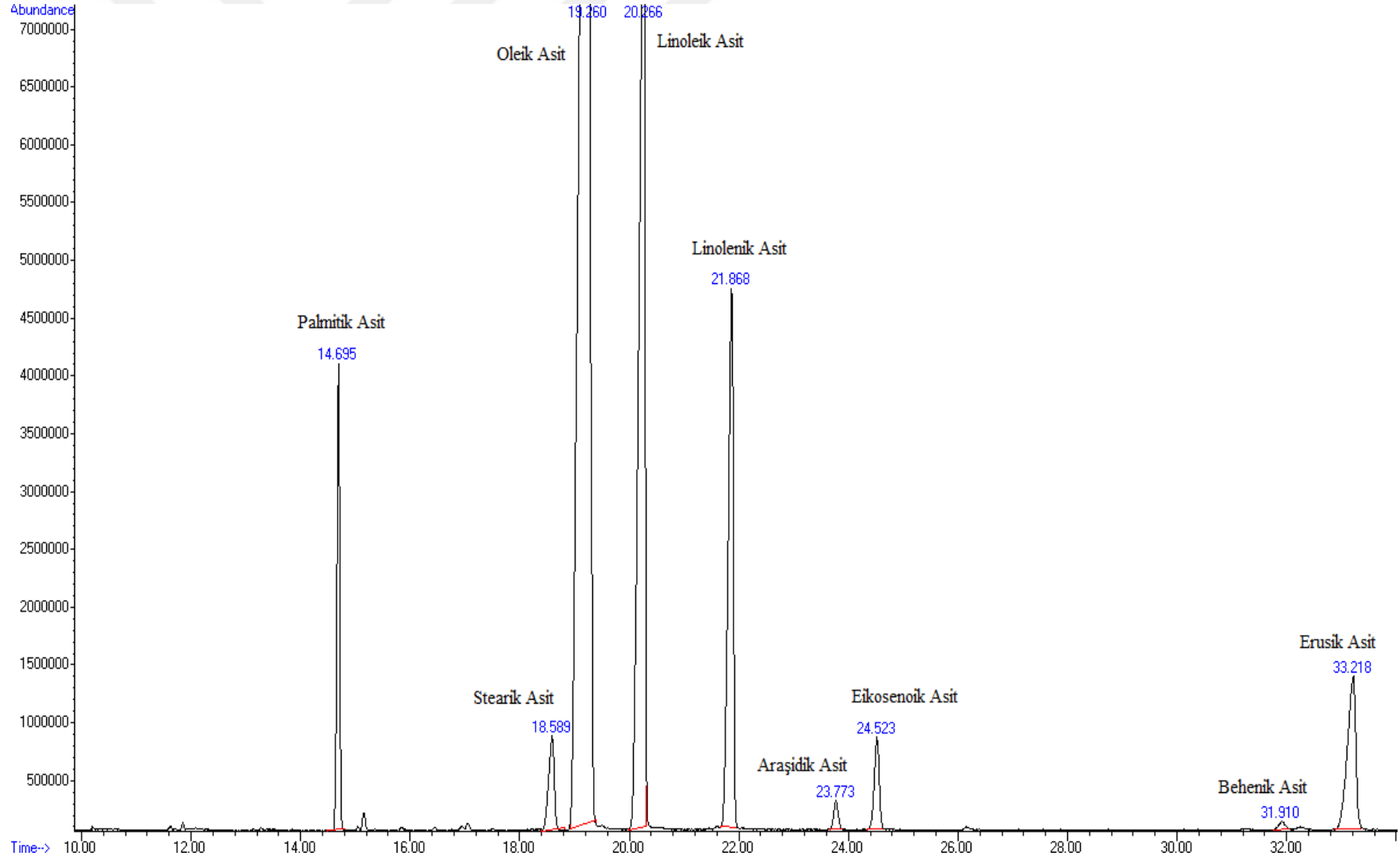


Ek Şekil 1.74. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Gün Katı Yağ Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

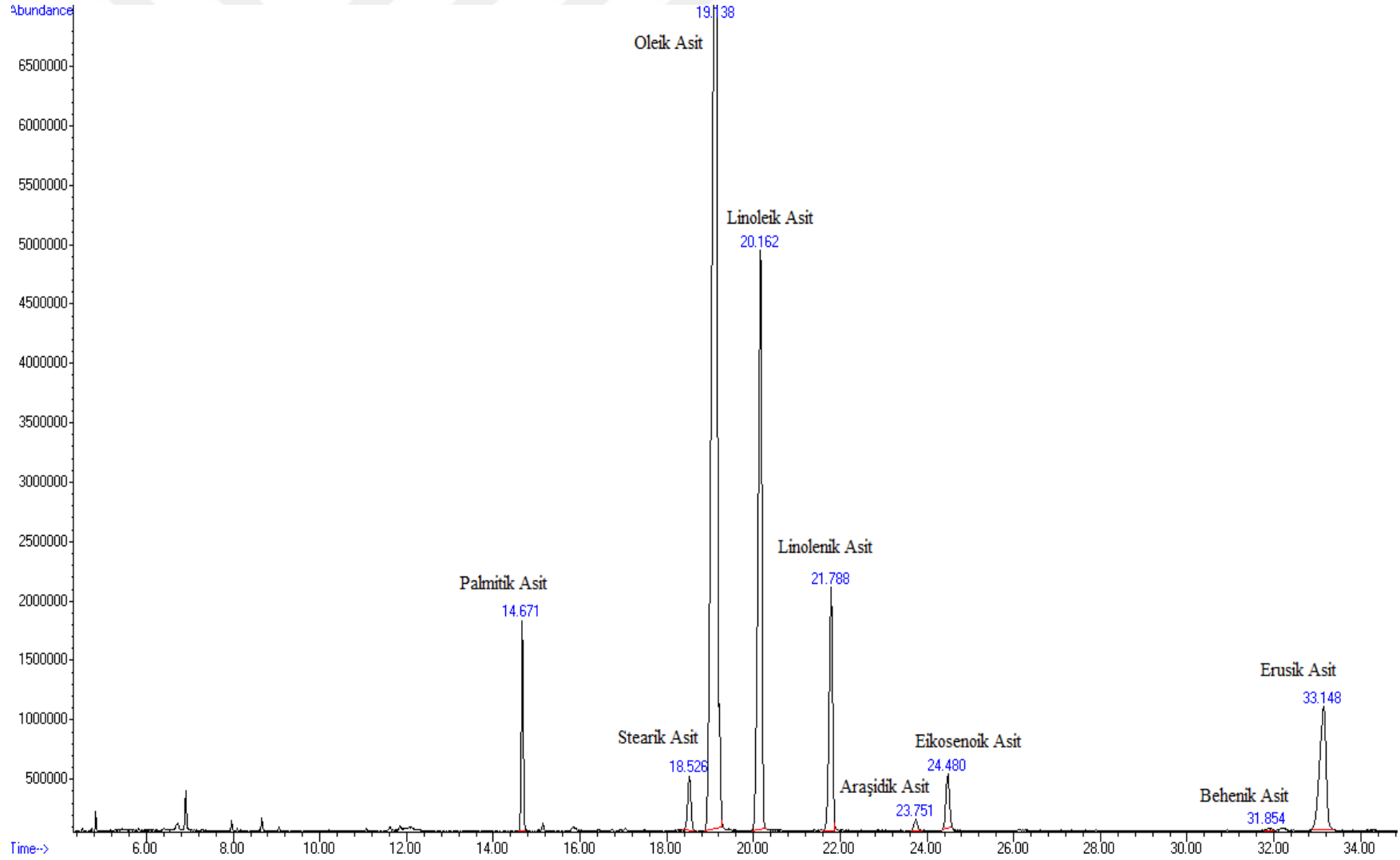


Ek Şekil 1.75. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Gün Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

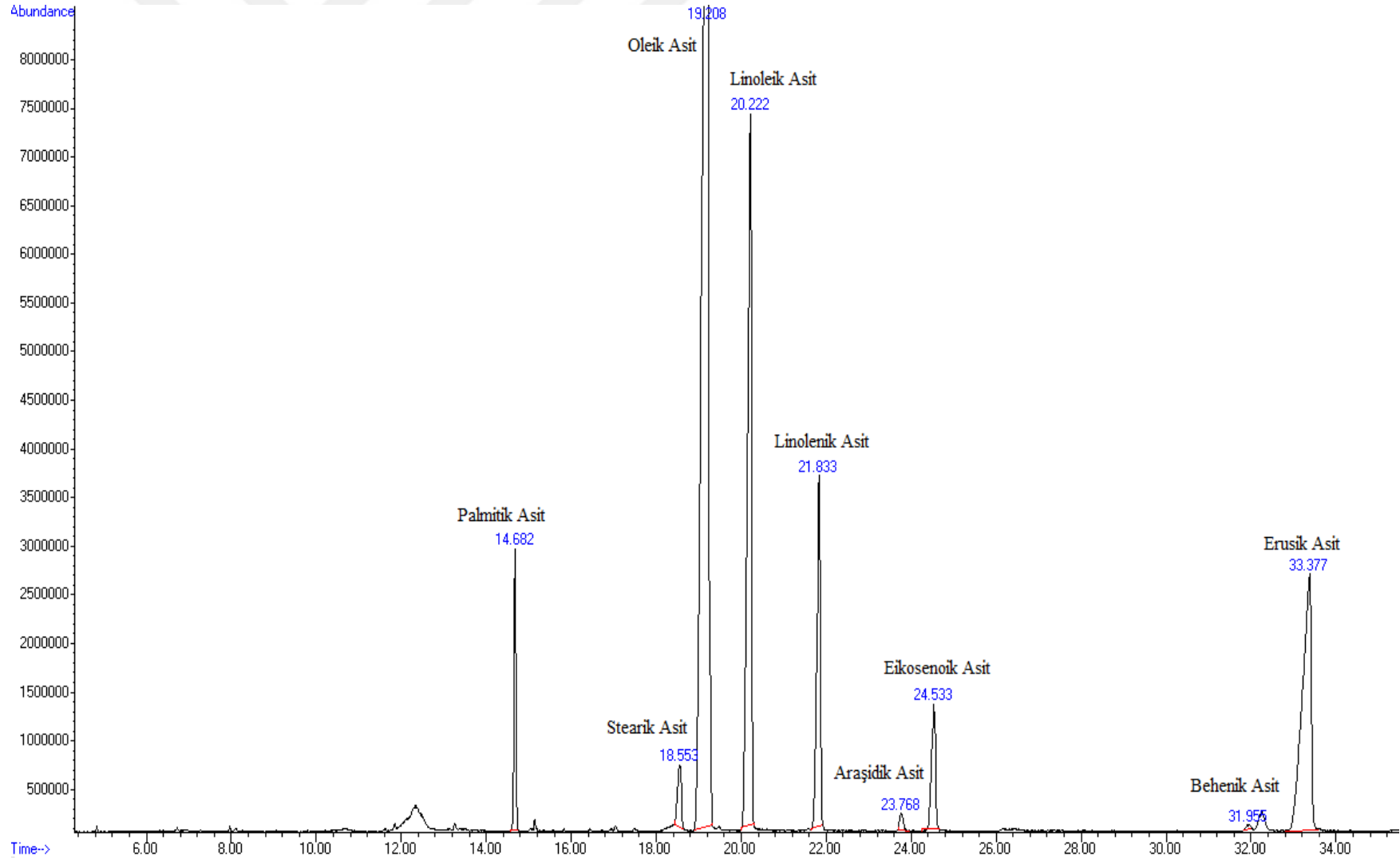
175



Ek Şekil 1.76. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

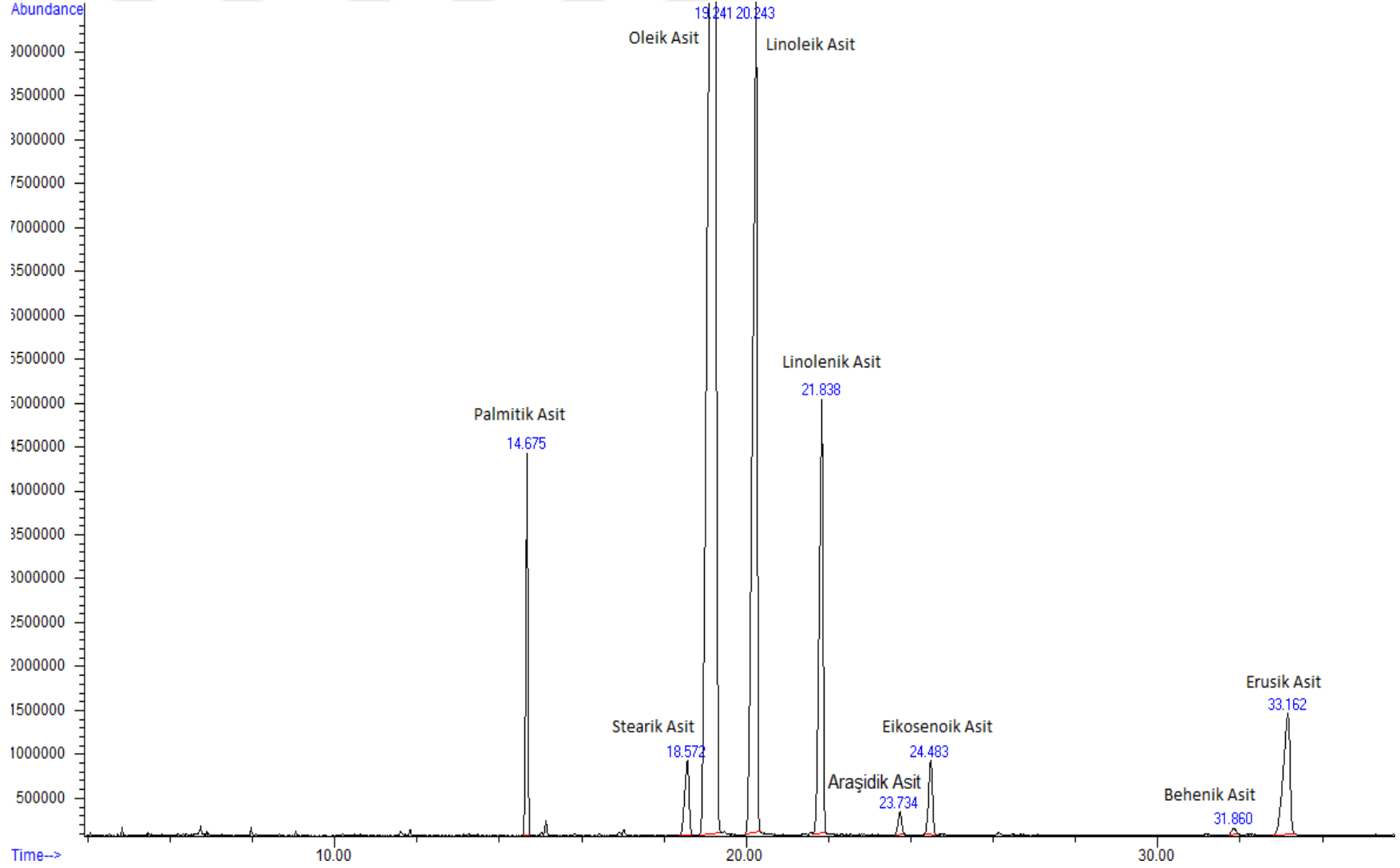


Ek Şekil 1.77. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu

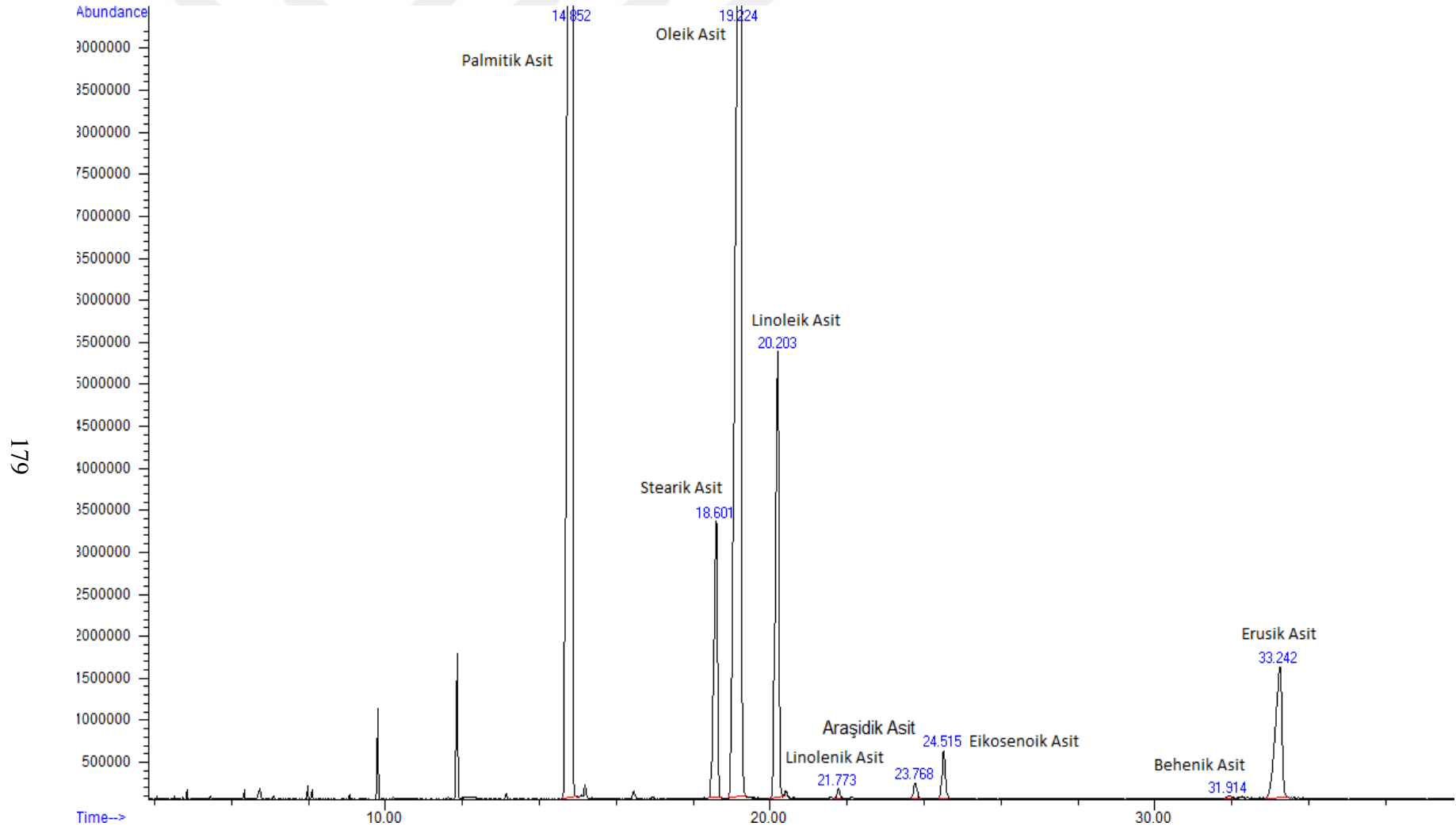


Ek Şekil 1.78. 2.Analist tekrar üretilebilirlik 5. Gün Sıvı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

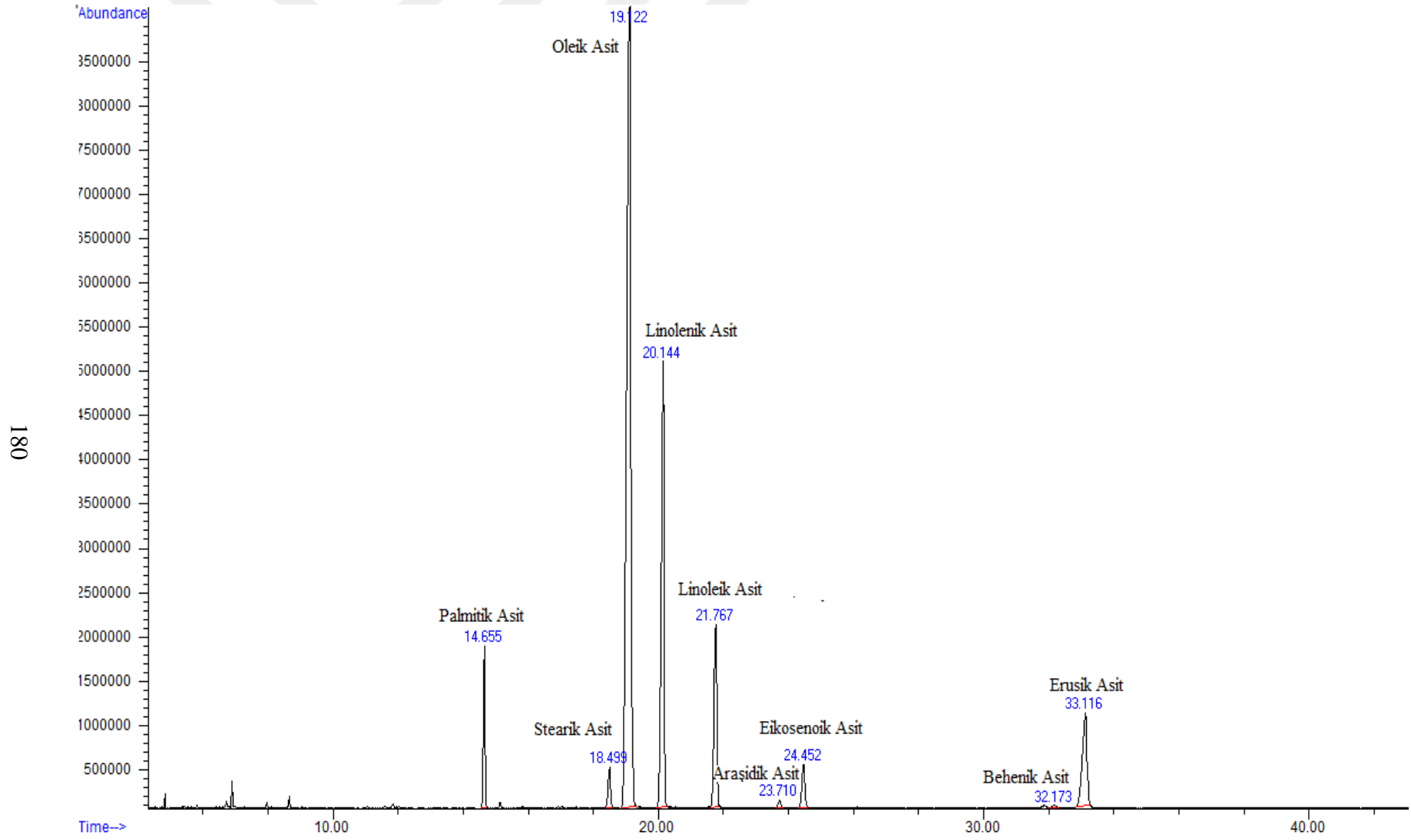




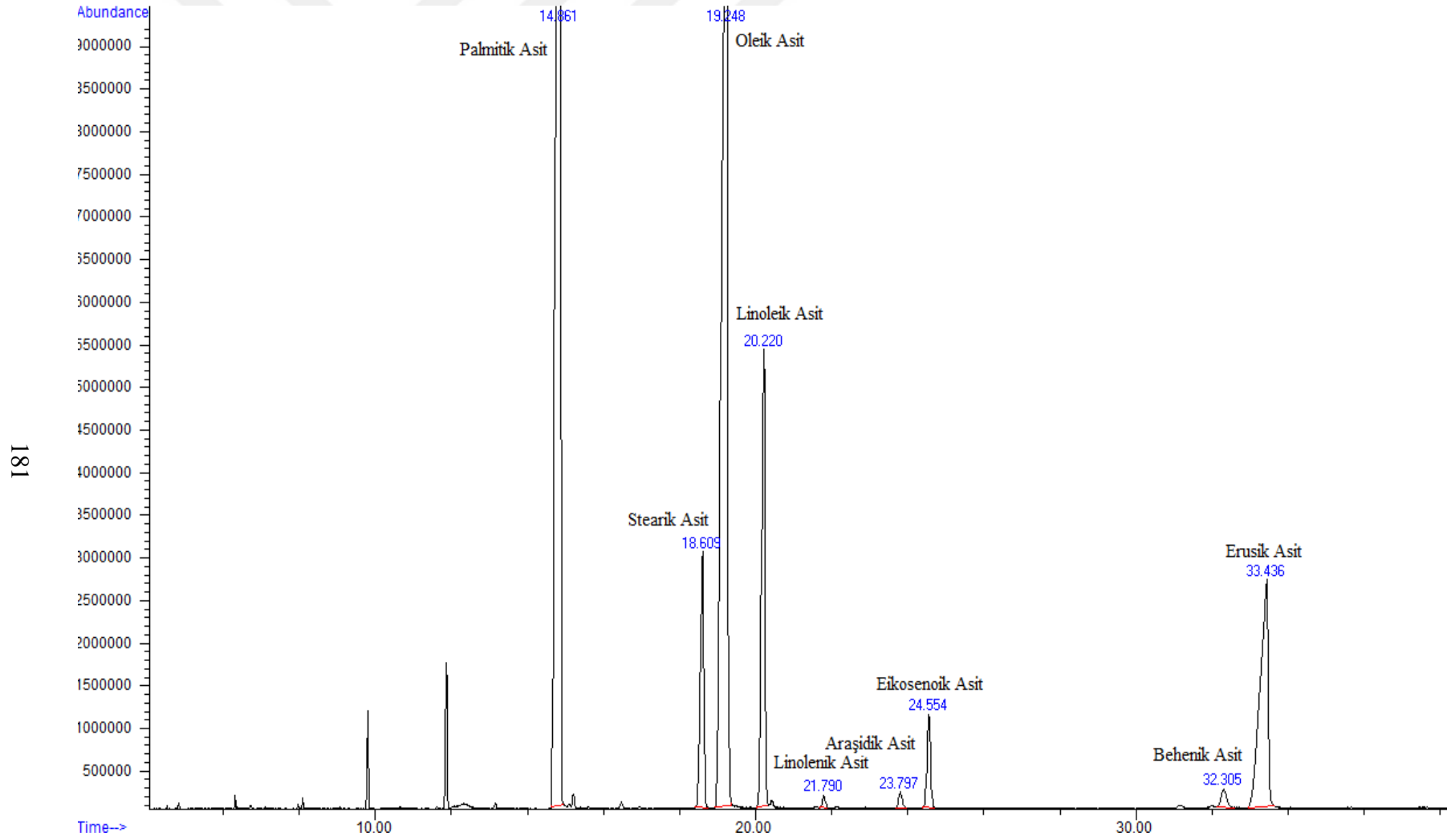
Ek Şekil 1.79. 1.Analist tekrarlanabilirlik Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



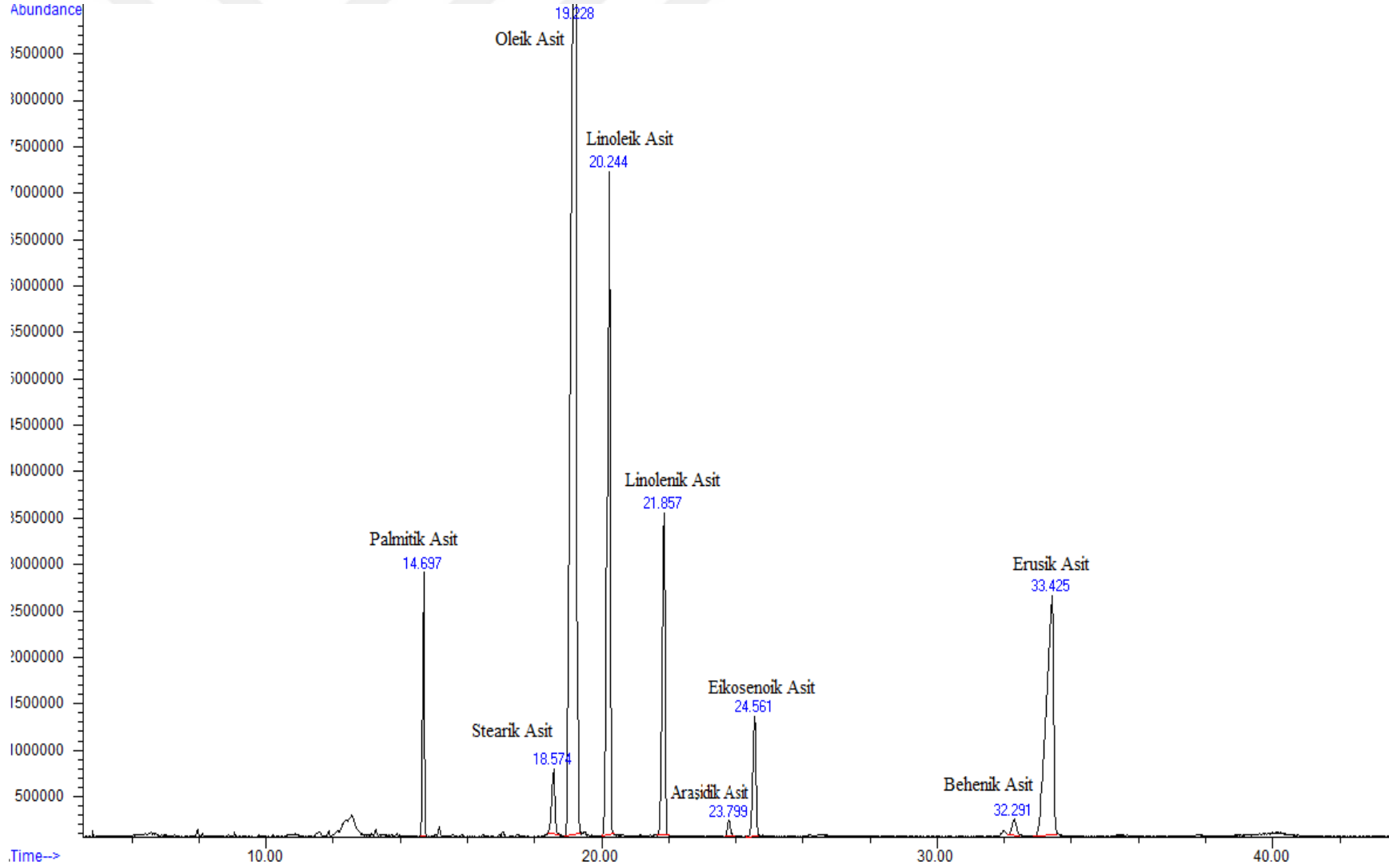
Ek Şekil 1.80. 1.Analst tekrarlanabilirlik Katı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu



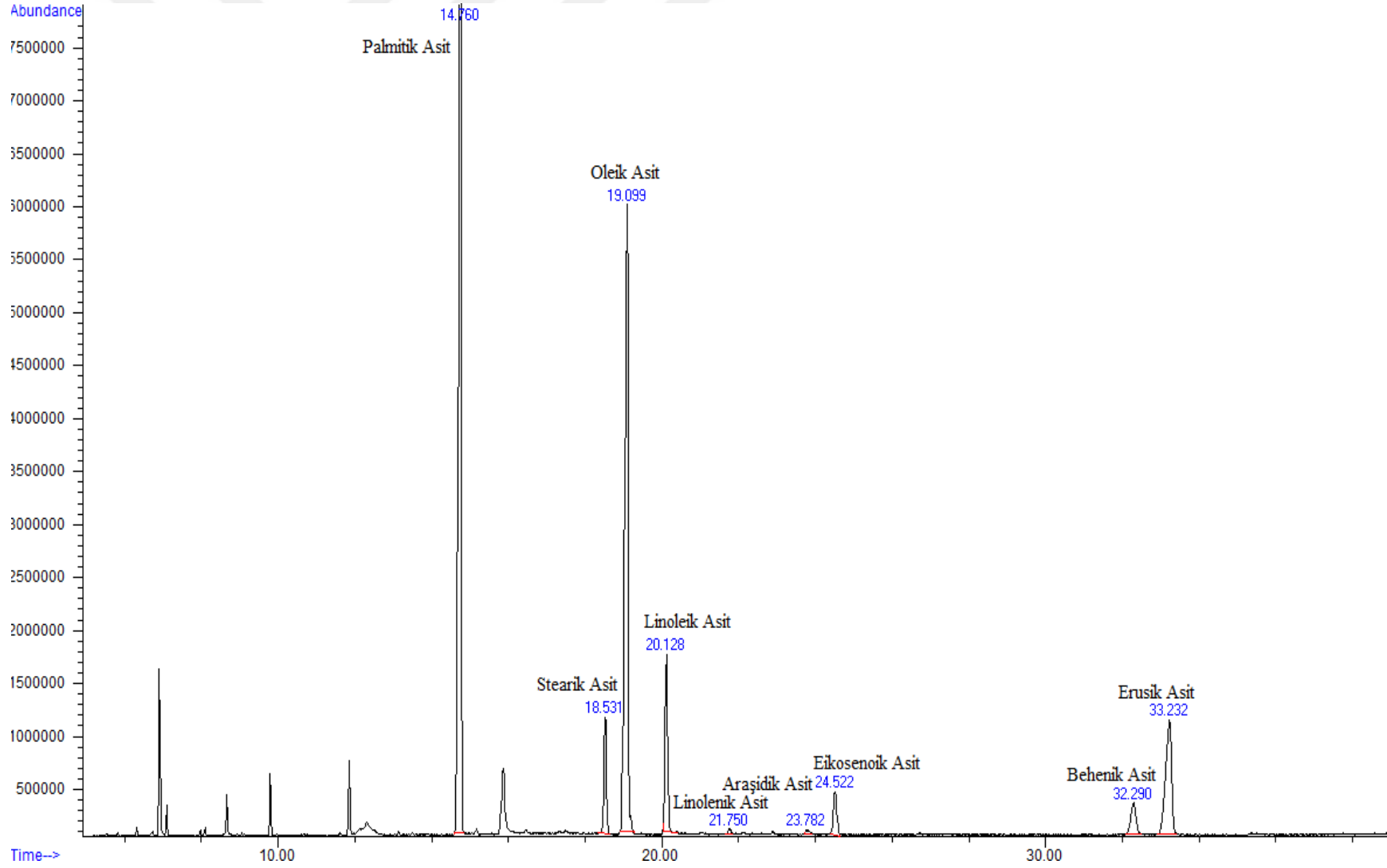
Ek Şekil 1.81. 1.Analist tekrarlanabilirlik sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



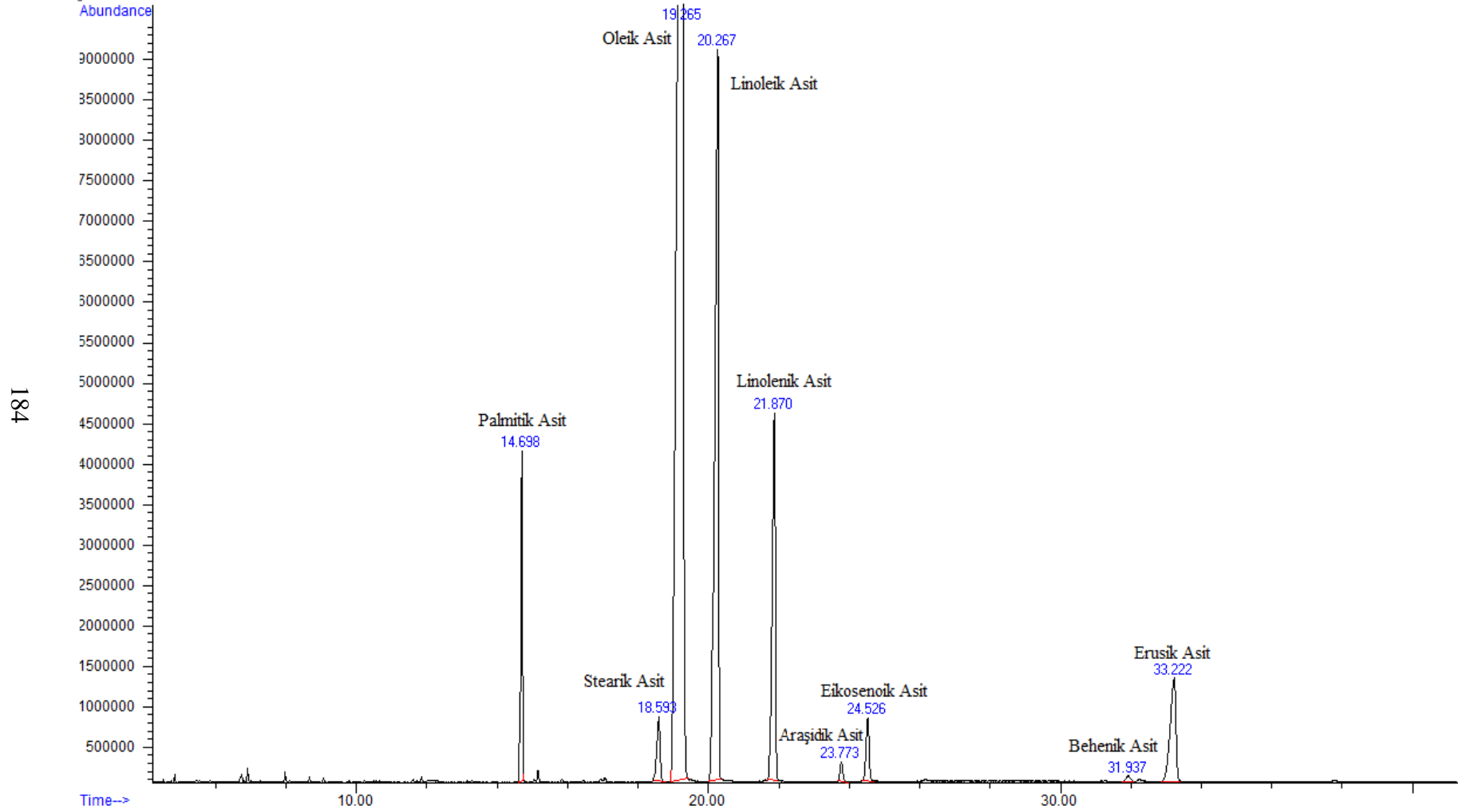
Ek Şekil 1.82. 1.Analst tekrarlanabilirlik Katı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



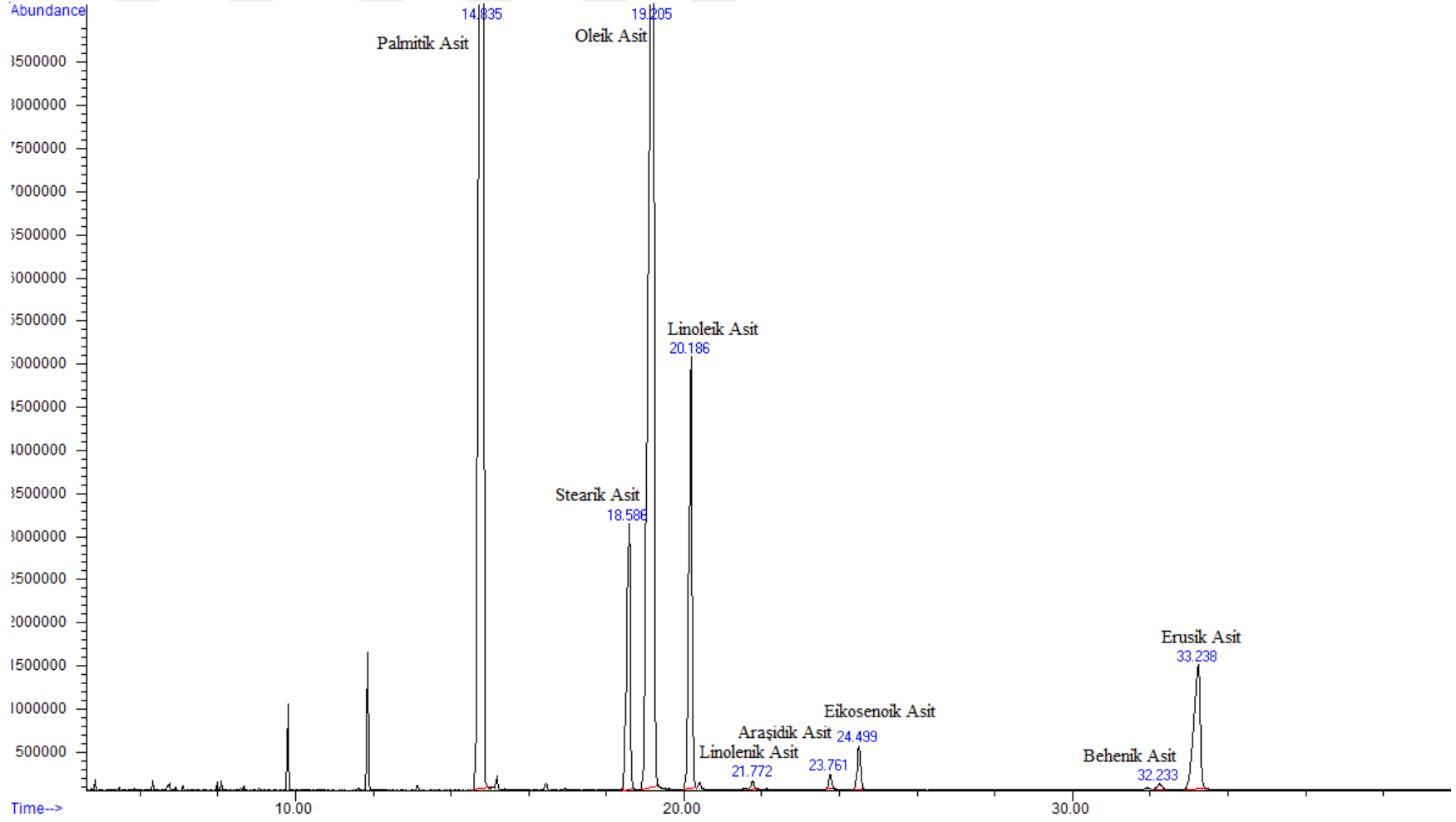
Ek Şekil 1.83. 1 Analist tekrarlanabilirlik Sıvı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.84. 1.Analist tekrarlanabilirlik Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

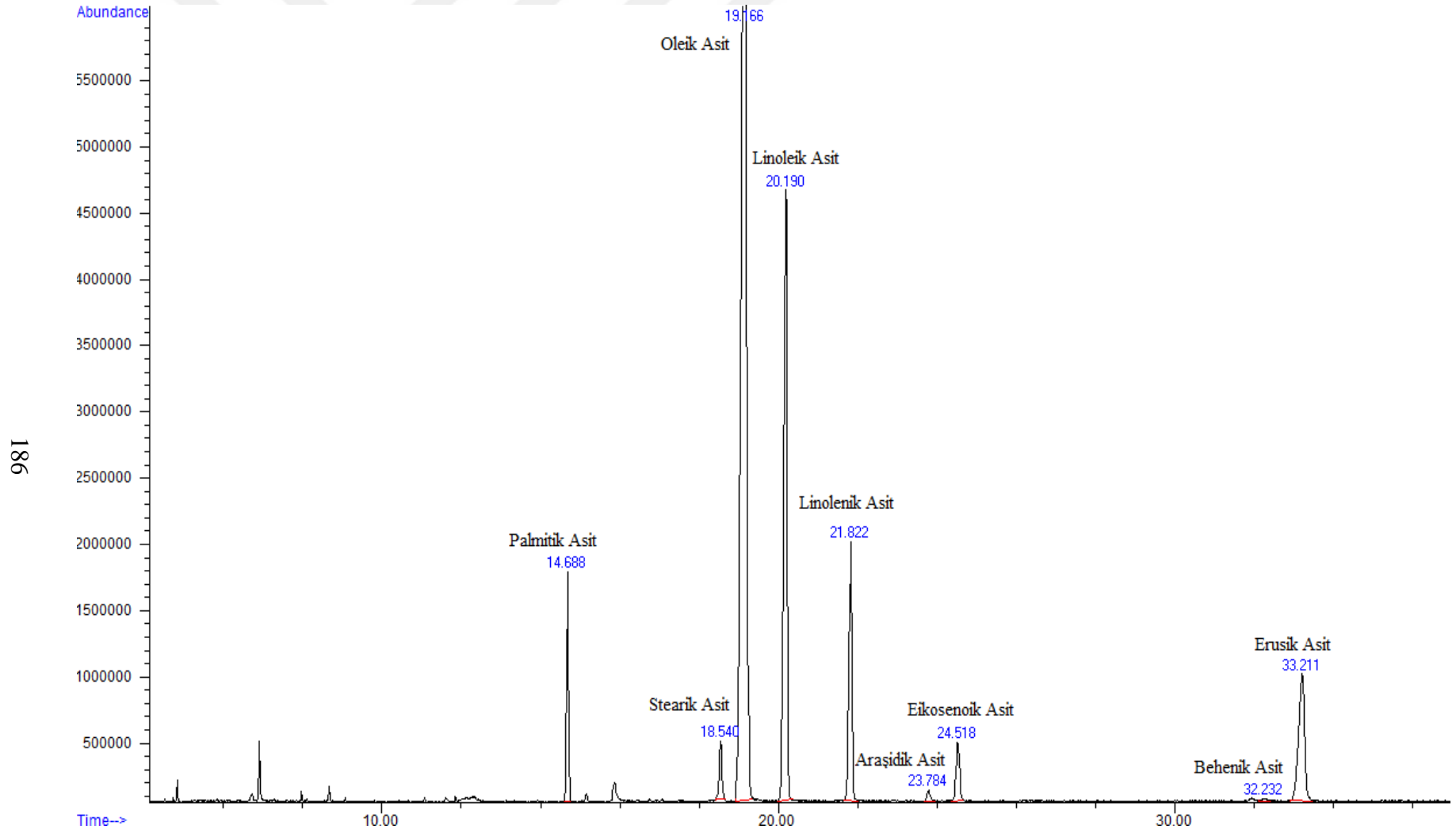


Ek Şekil 1.85. 2.Analist tekrarlanabilirlik Sıvı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

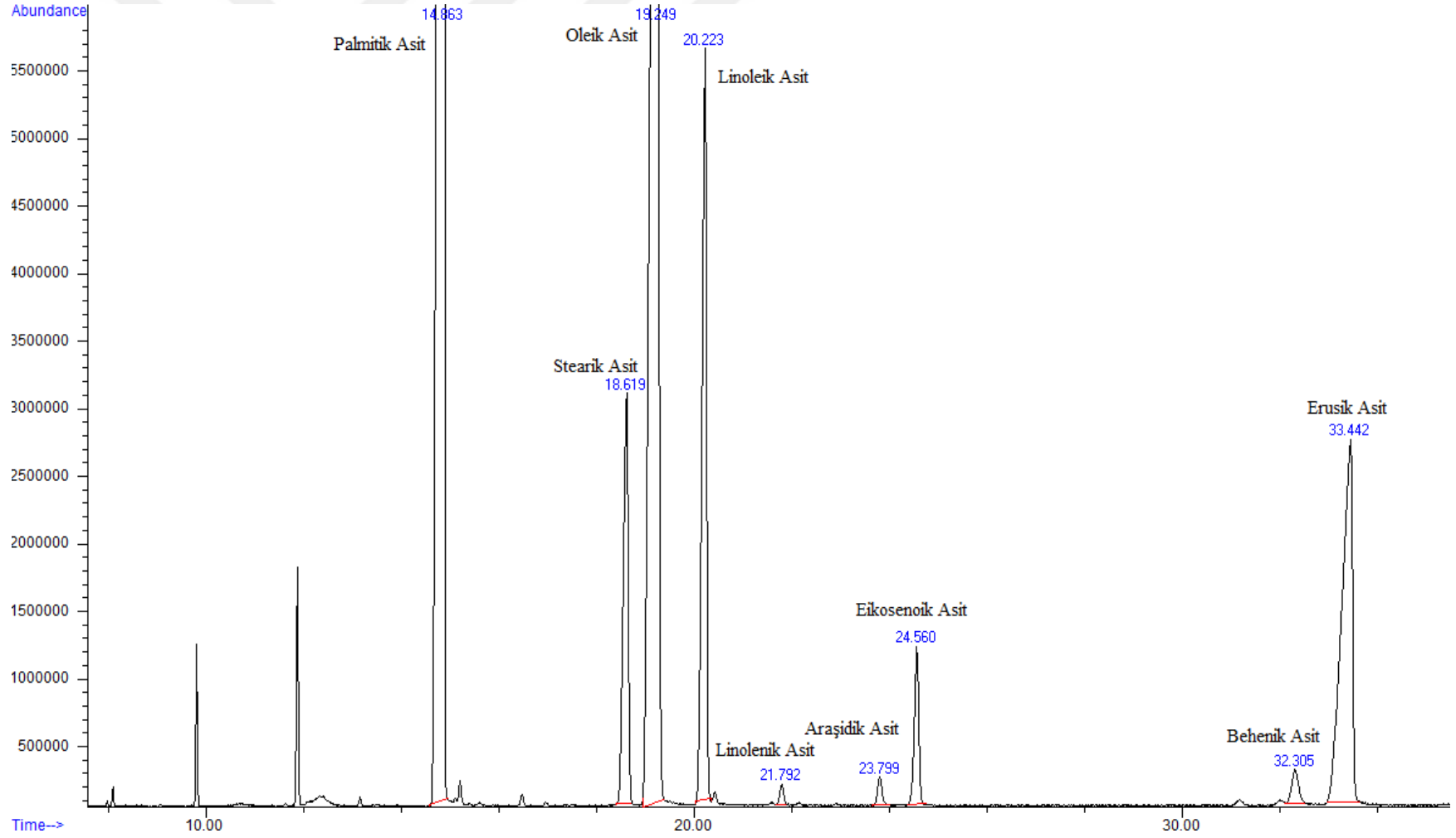


Ek Şekil 1.86. 2.Analist tekrarlanabilirlik Katı Yağ- Erusik Asit %5 Konsantrasyonu

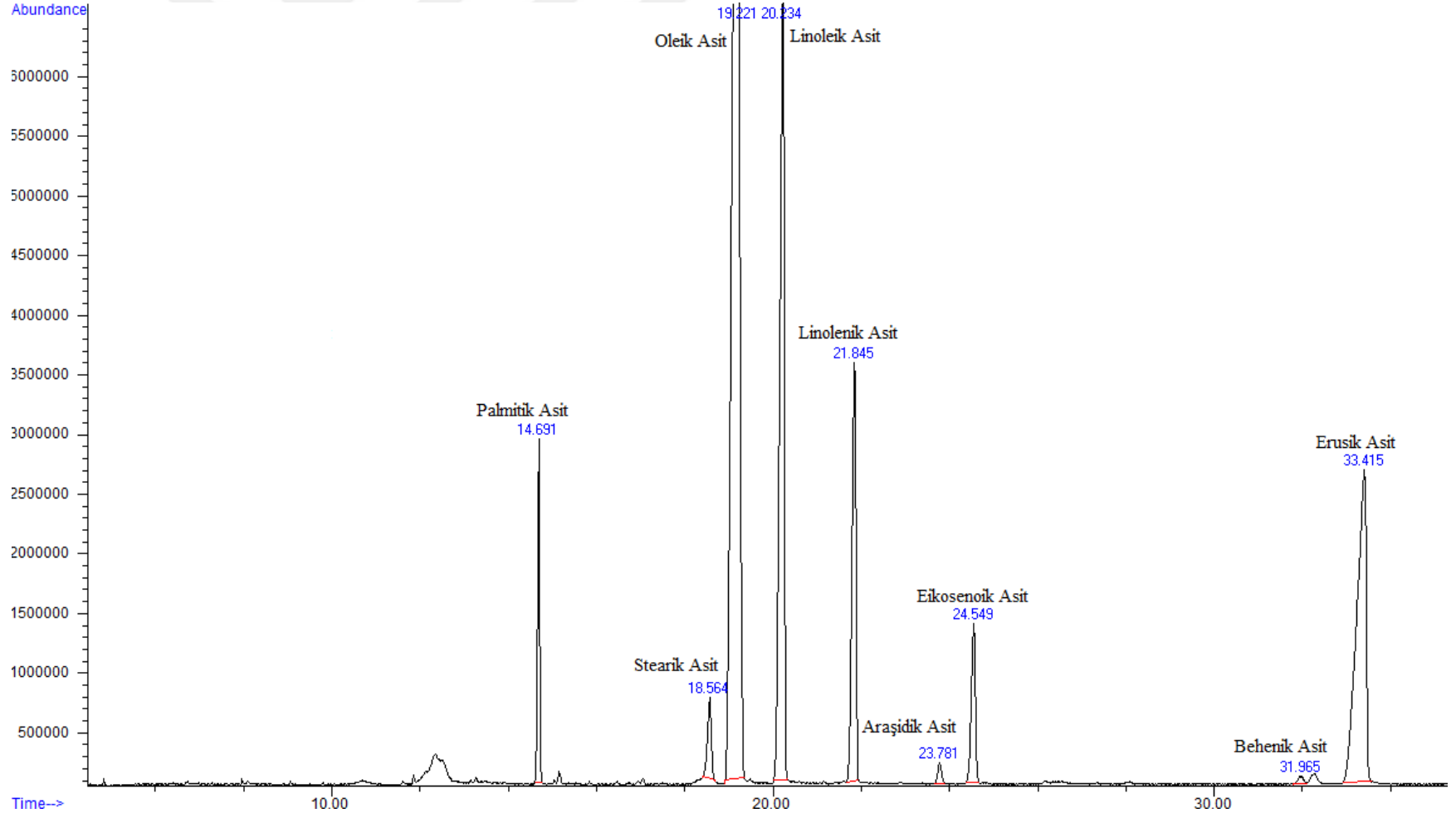




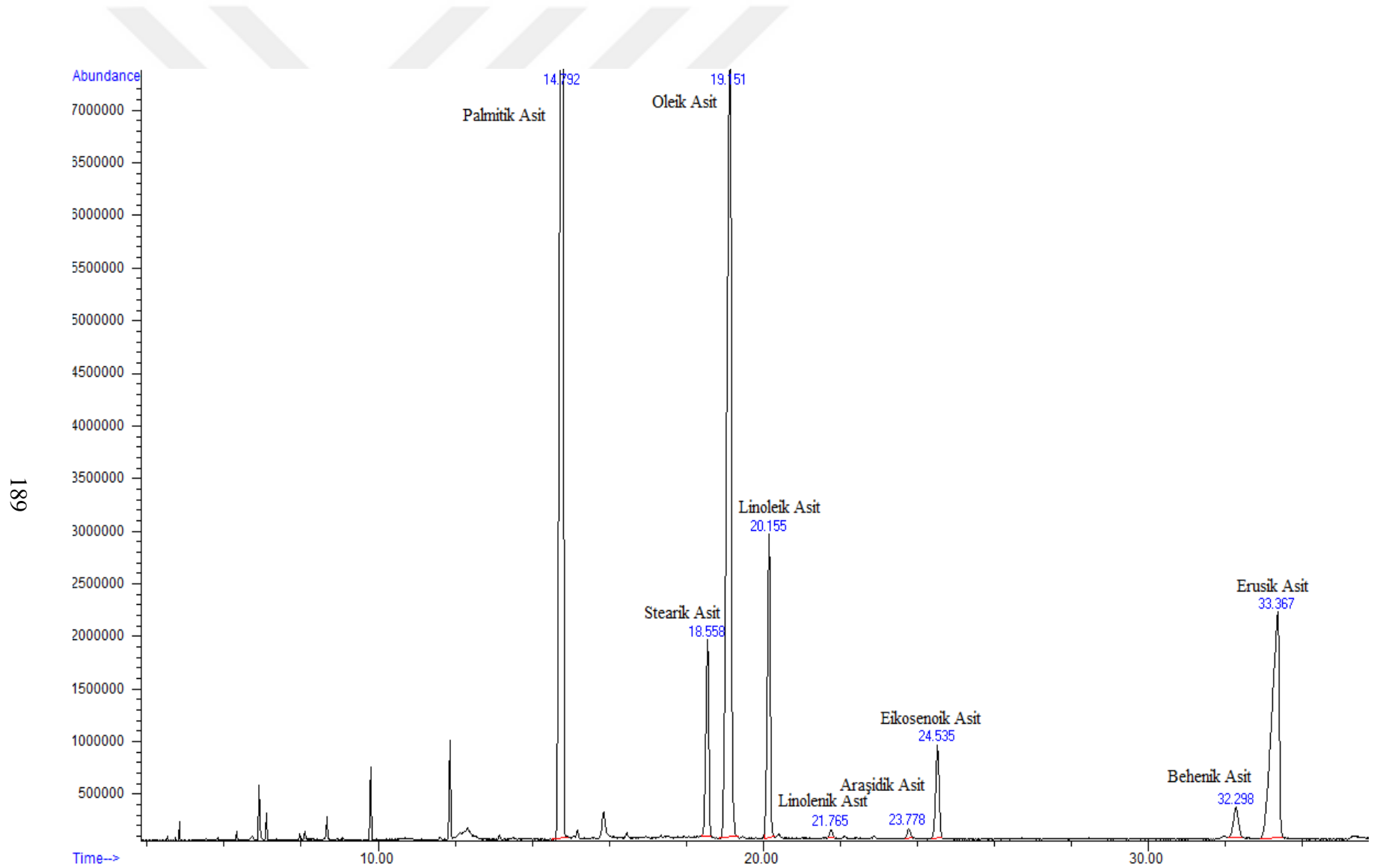
Ek Şekil 1.87. 2.Analist tekrarlanabilirlik Sıvı Yağ- Erusik Asit %10 Konsantrasyonu



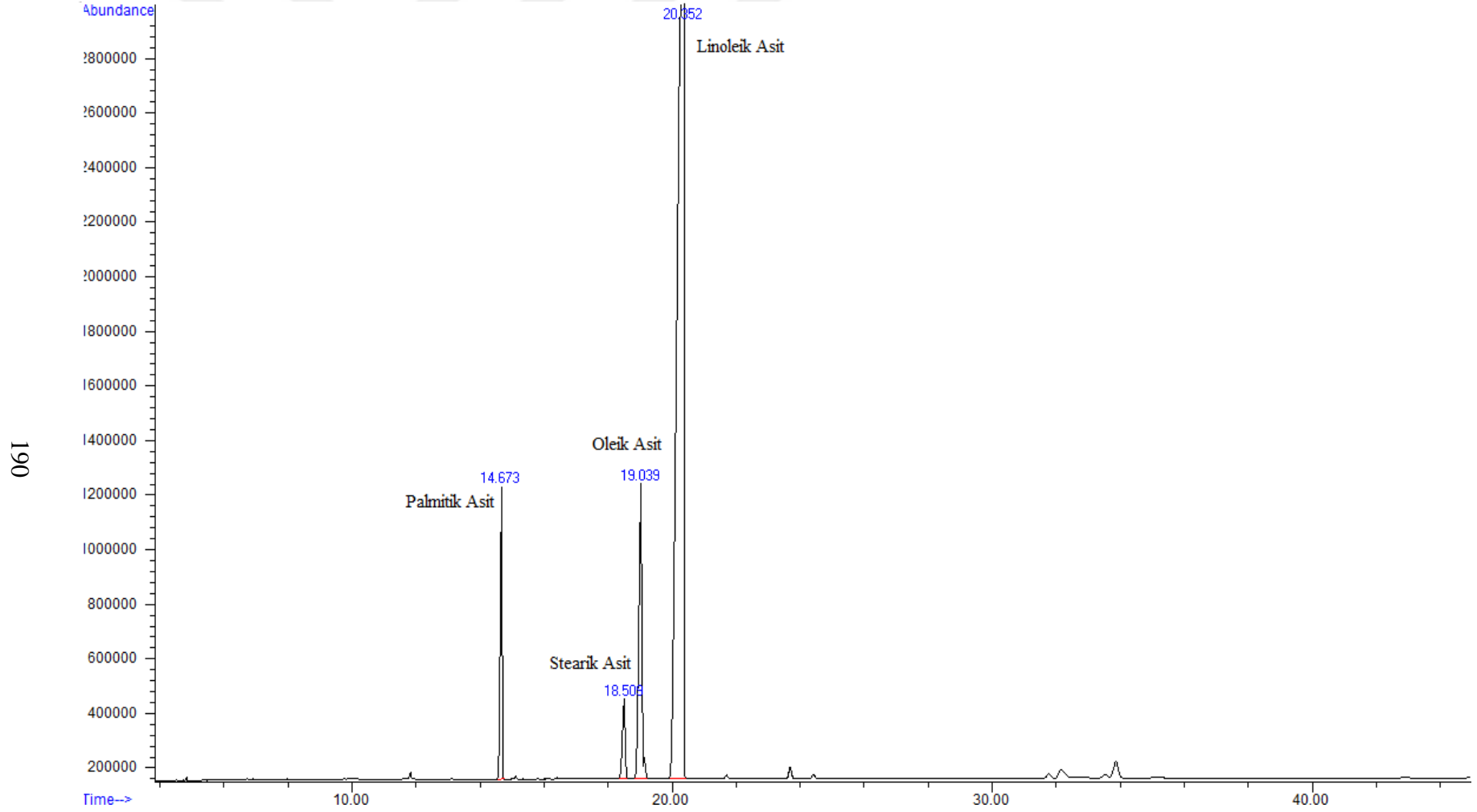
Ek Şekil 1.88. 2.Analist tekrarlanabilirlik Sıvı Yağ- Erüsik Asit %10 Konsantrasyonu



Ek Şekil 1.89. 2.Analist tekrarlanabilirlik Sıvı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu

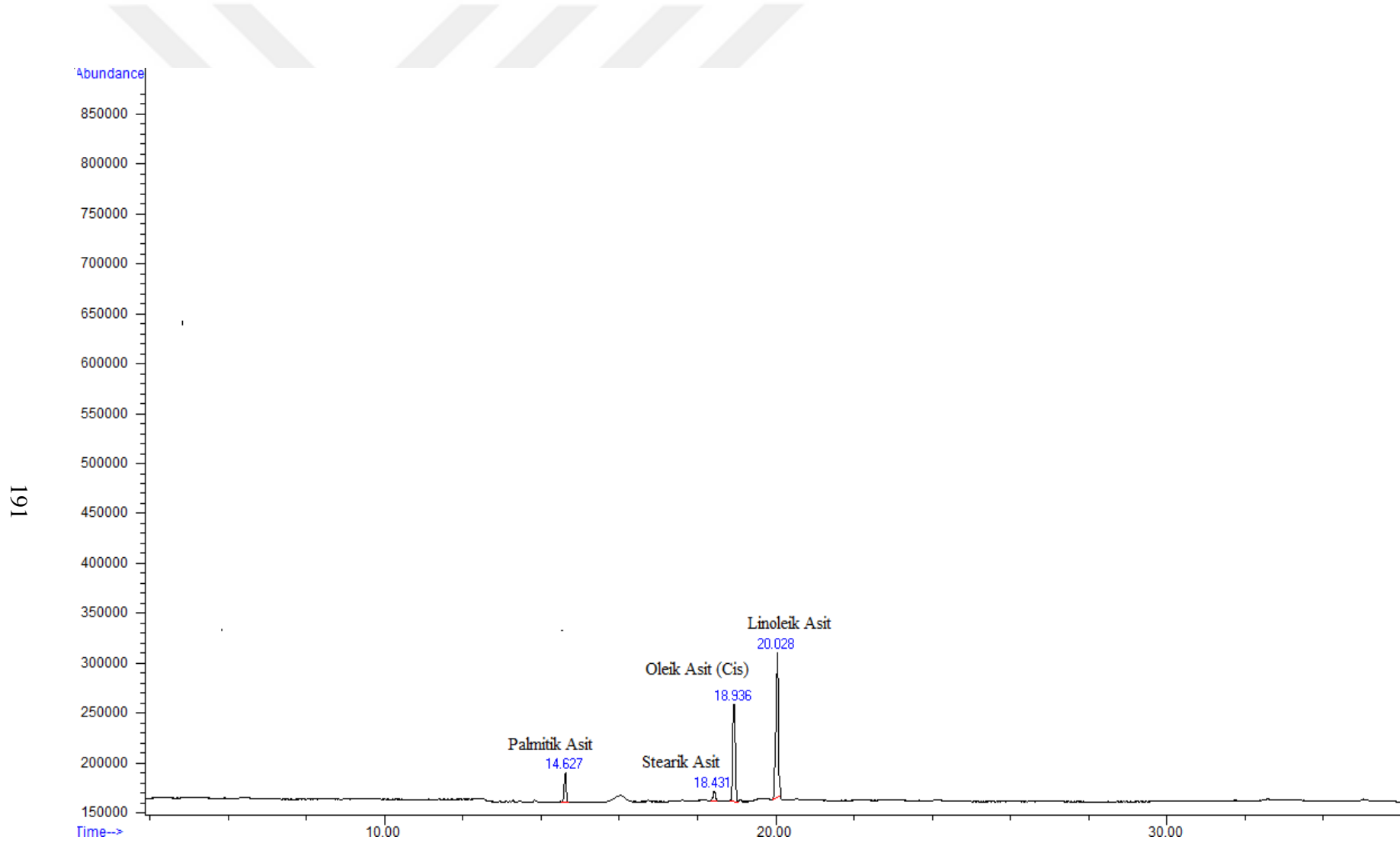


Ek Şekil 1.90. 2.Analist tekrarlanabilirlik Katı Yağ- Erusik Asit %15 Konsantrasyonu



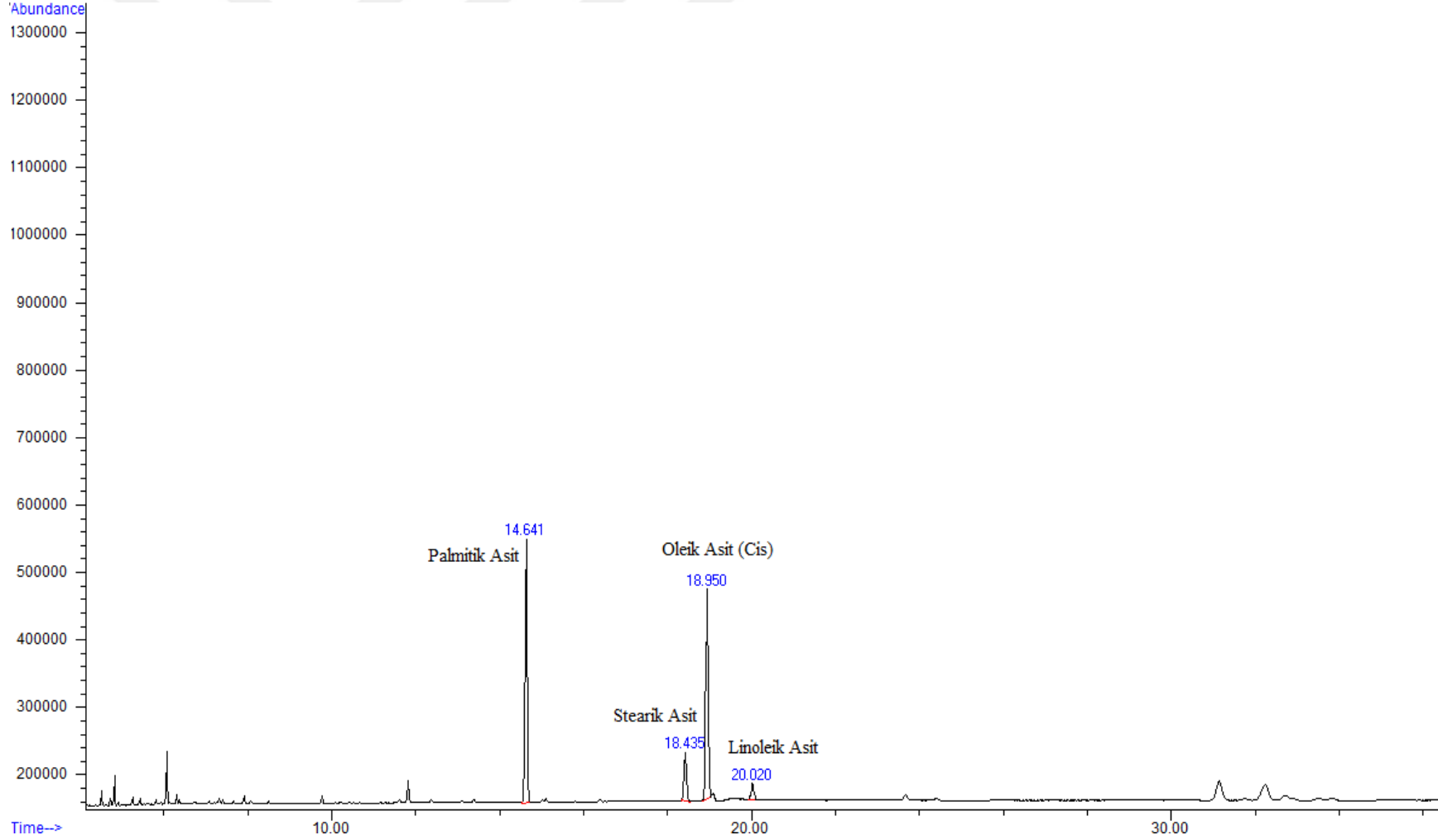
Ek Şekil 1.91. Aspir Yağında Bulunan Asit miktarları

Aspir'de; %6.84 PalmitikAsit. %2.95 StearikAsit. %12.36 OleikAsit. %77.81 LinoleikAsit bulunmuştur.



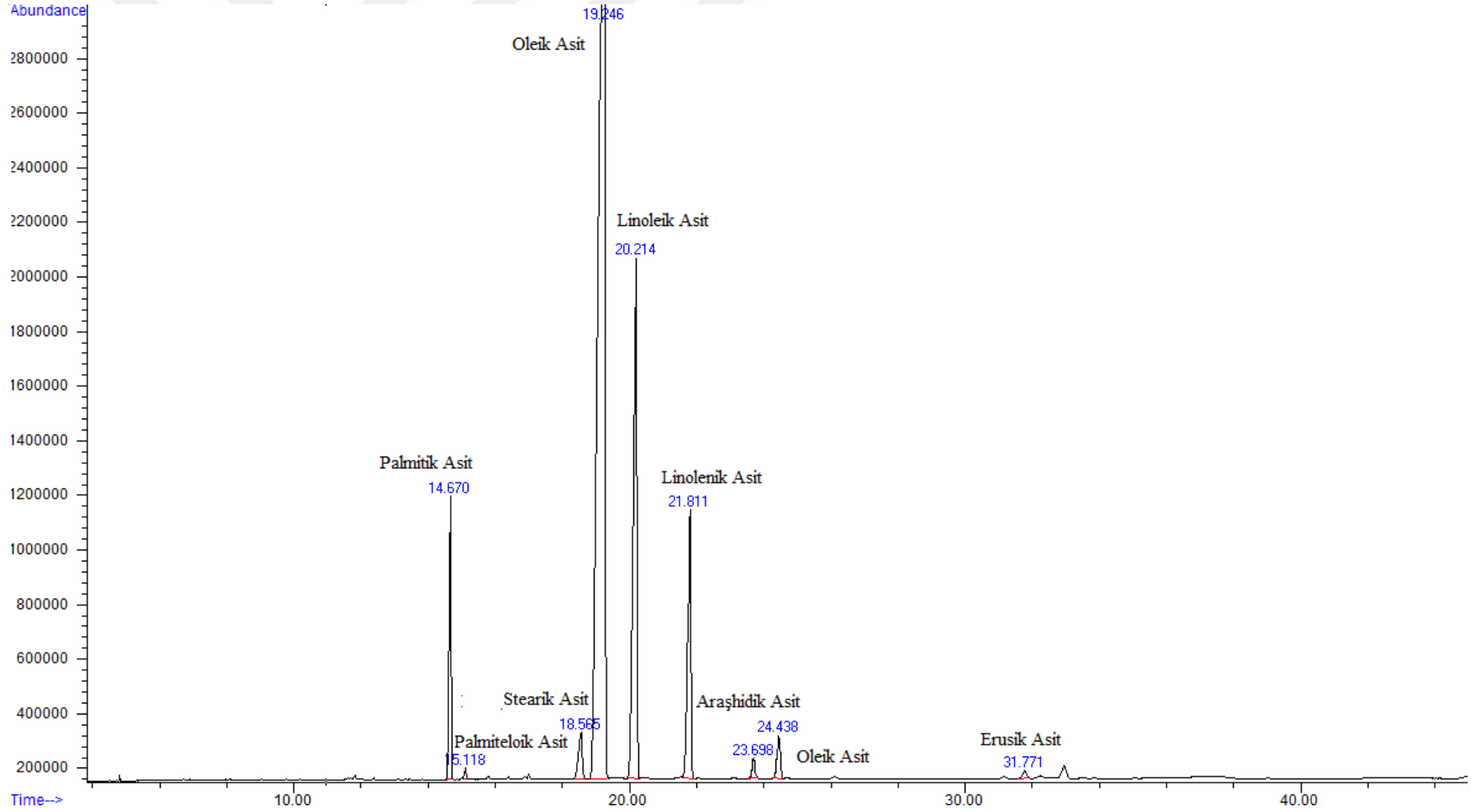
Ek Şekil 1.92. Ayçiçek Yağında Bulunan Asit miktarları

Ayçiçek Yağının; %7.63 Palmitik Asit. %3.23 Stearik Asit. %34.03 Oleik Asit. %55.09 Linoleik Asit bulundu.



Ek Şekil 1.93. Bebek Mamasında Bulunan Asit Miktarları

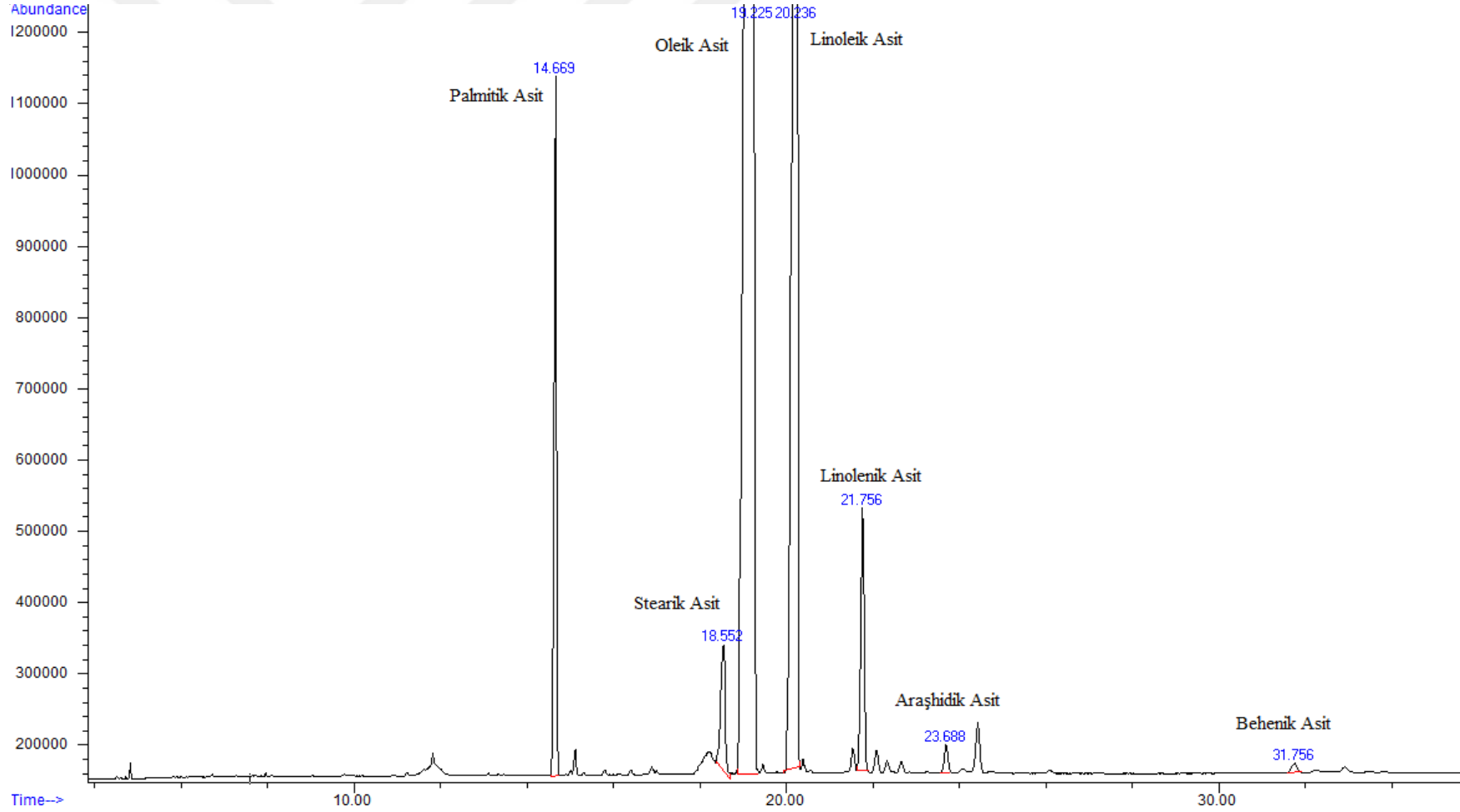
Bebek Mamasında; %41.74 Palmitik Asit. %9.96 Stearik Asit. %44.81 Oleik Asit. %3.47 Linoleik Asit bulunmuştur.



Ek Şekil 1.94. Özel Yetiştirilen Kolza Yağında Bulunan Asit Miktarları

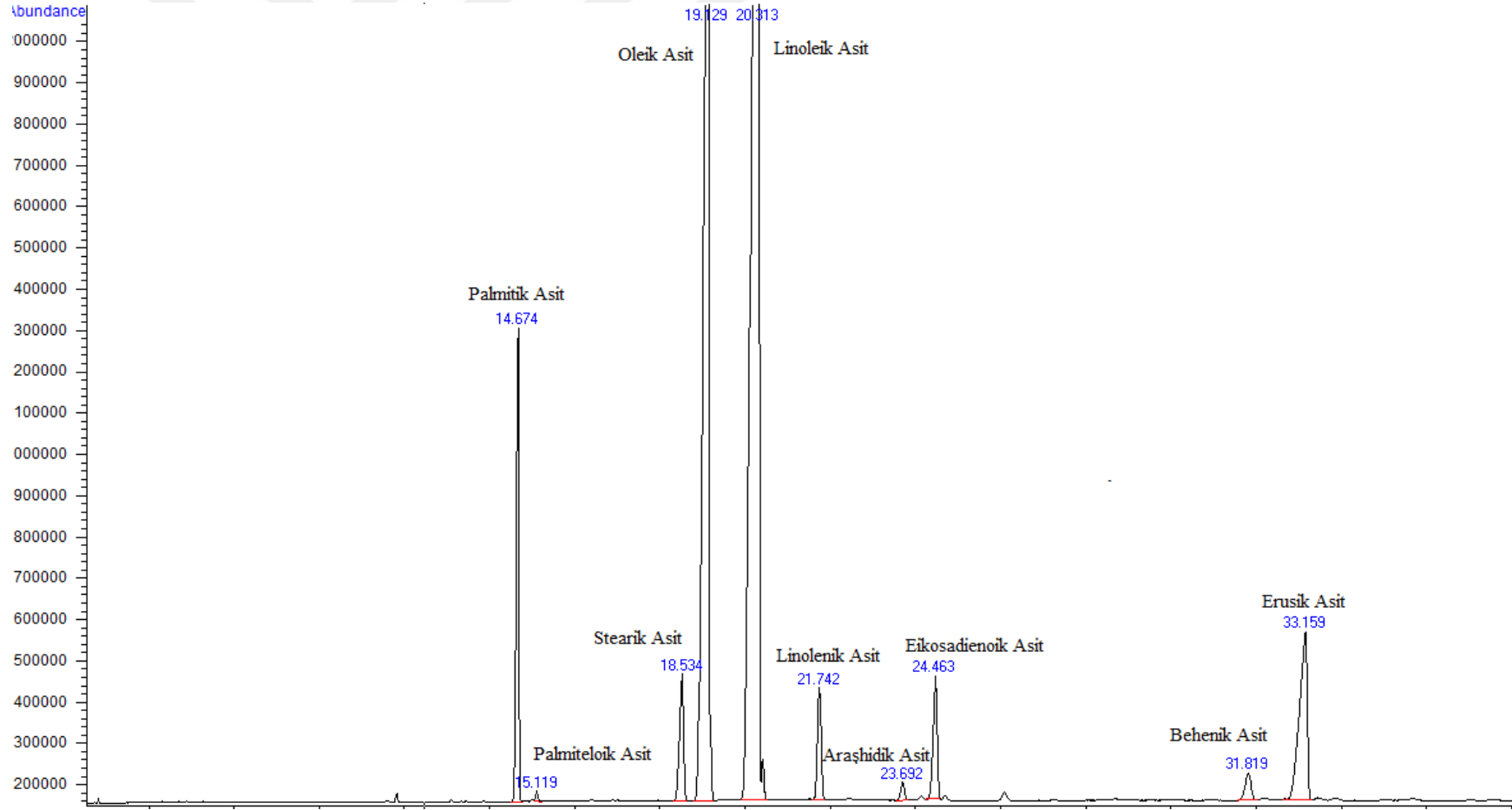
Özel Yetiştirilen Kolza Yağında; %5.69, Palmitik Asit. %0.16, Palmiteloik Asit. %1.81, Stearik Asit. %63.90, Oleik Asit. %17.98, Linoleik Asit. %8.39, Linolenik Asit. %0.54, Araşhidik Asit. %1.21, Oleik Asit. %0.26 Erusik Asit bulunmaktadır.





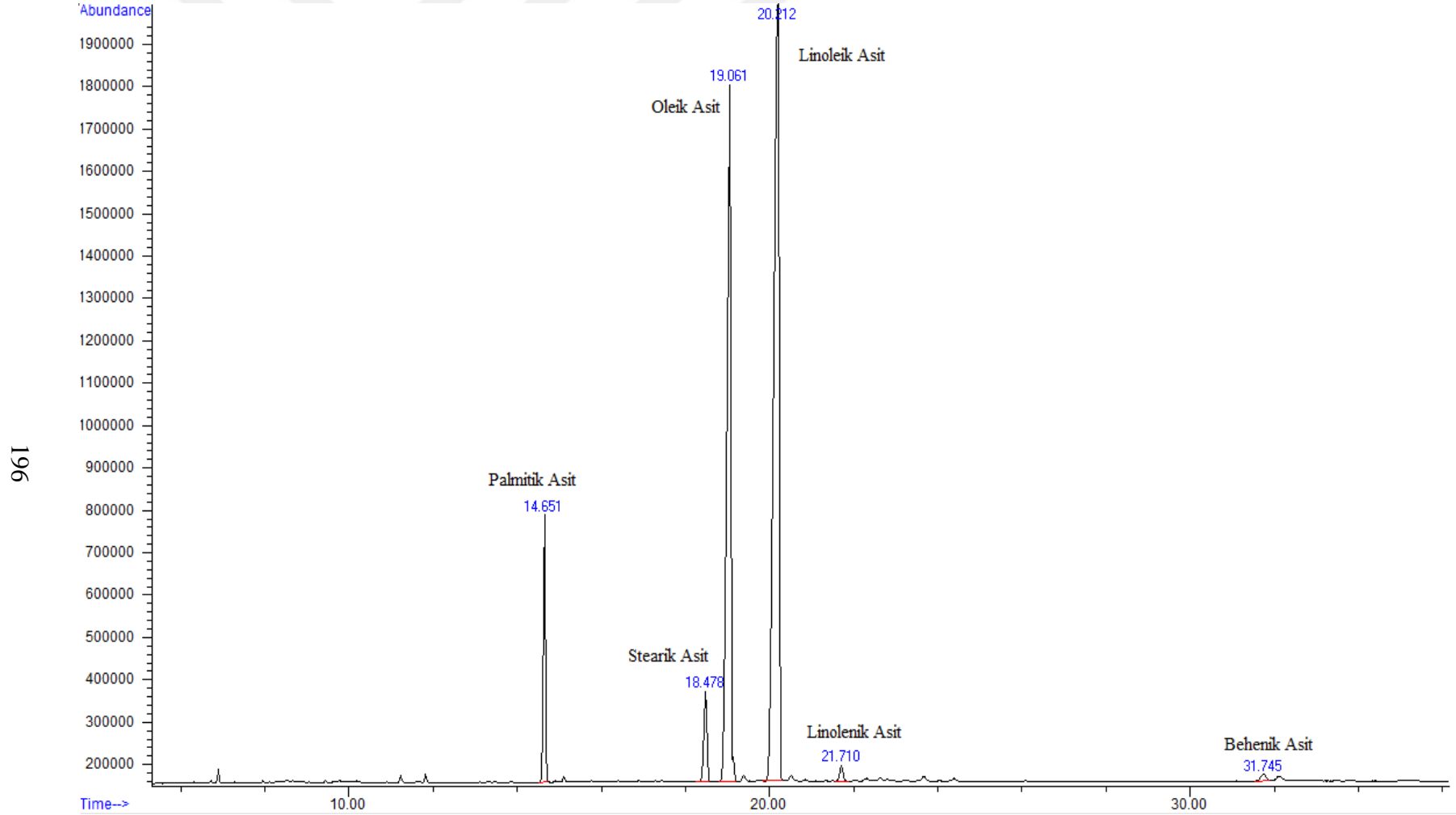
Ek Şekil 1.95. Fındık Yağında Bulunan Asit Miktarları

Fındık Yağında; %5.46, Palmitik Asit. %1.94, Stearik Asit. %61.21, Oleik Asit. %27.74, Linoleik Asit. %3.10, Linolenik Asit. %0.35, Araşhidik Asit. %0.17 Behenik Asit bulunmuştur.



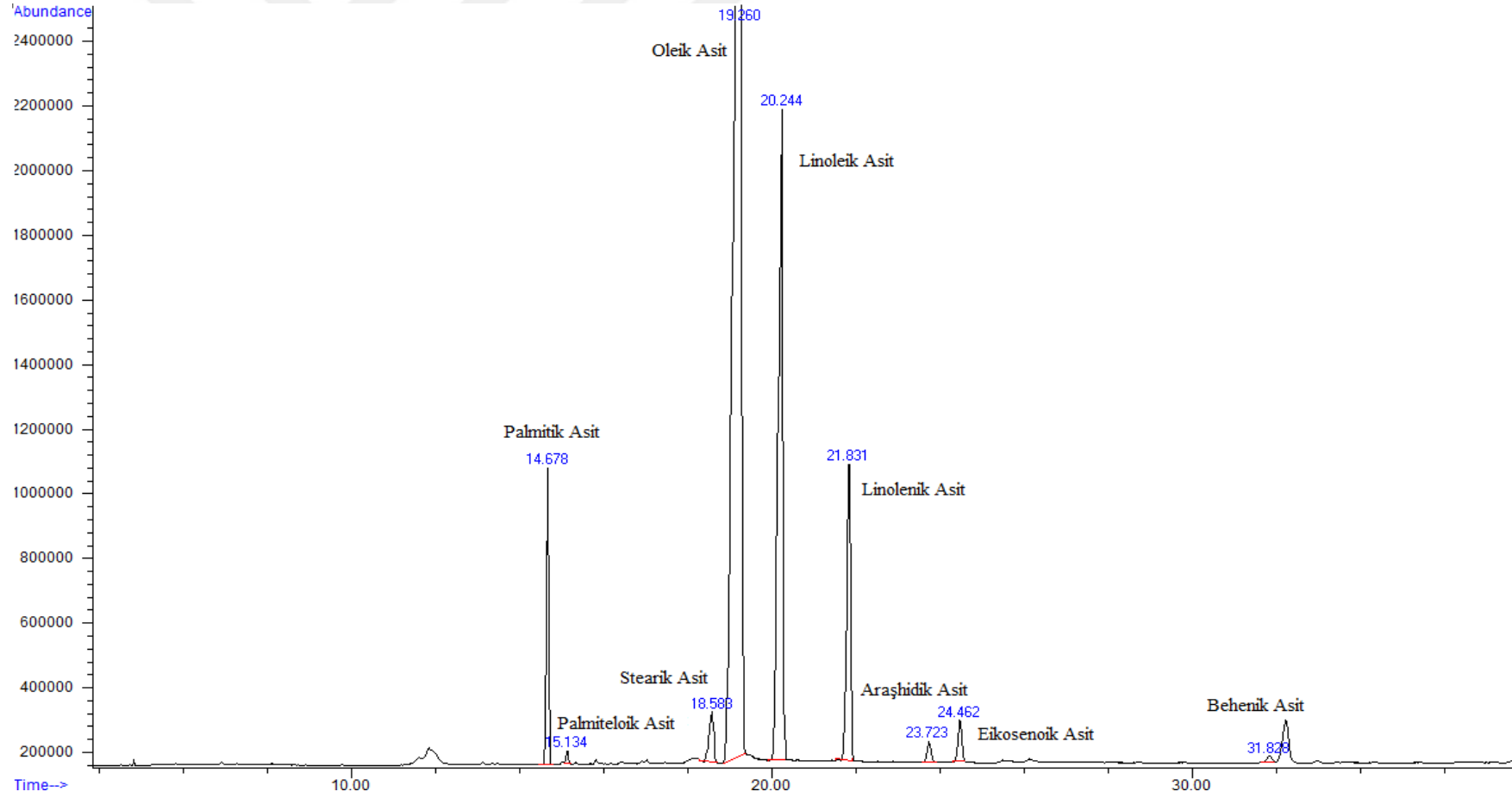
Ek Şekil 1.96. Hardal Yağında Bulunan Asit Miktarları

Hardal Yağında; %5.84, Palmitik Asit. %0.10, Palmiteloik Asit. %2.75, Stearik Asit. % 27.68, Oleik Asit. %50.52, Linoleik Asit. %2.06, Linolenik Asit. %0.36, Araşhidik Asit. %2.67, Eikosadienoik Asit. %0.83, Behenik Asit. %7.14, Erusik Asit bulunmuştur.



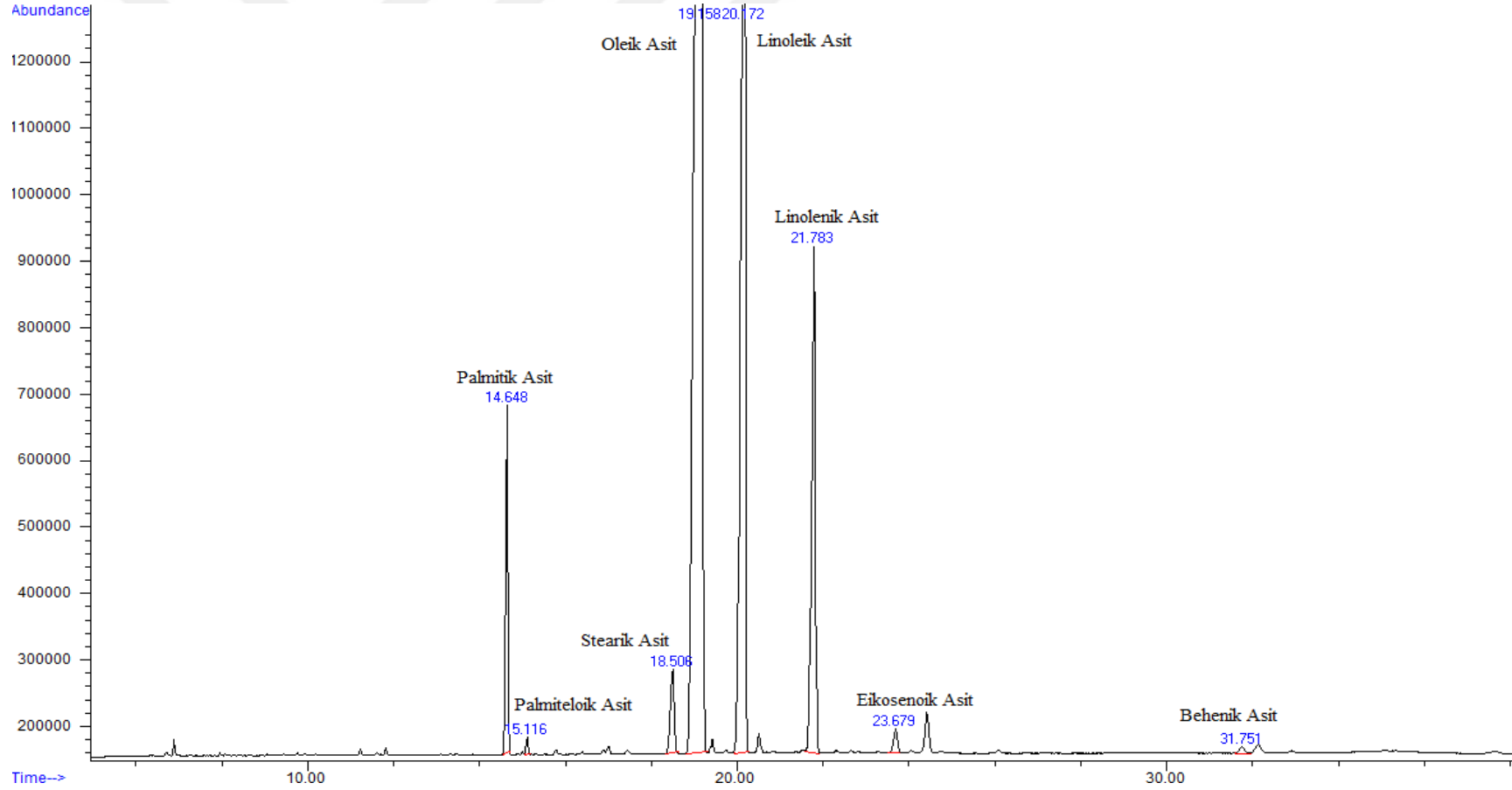
Ek Şekil 1.97. İtotun içinde bulunan Asit Miktarları

İtotun içinde; %6.75, Palmitik Asit. %3.41, Stearik Asit. %33.54, Oleik Asit. %55.14, Linoleik Asit. %0.68, Linolenik Asit. % 0.46, Behenik Asit bulunmuştur.



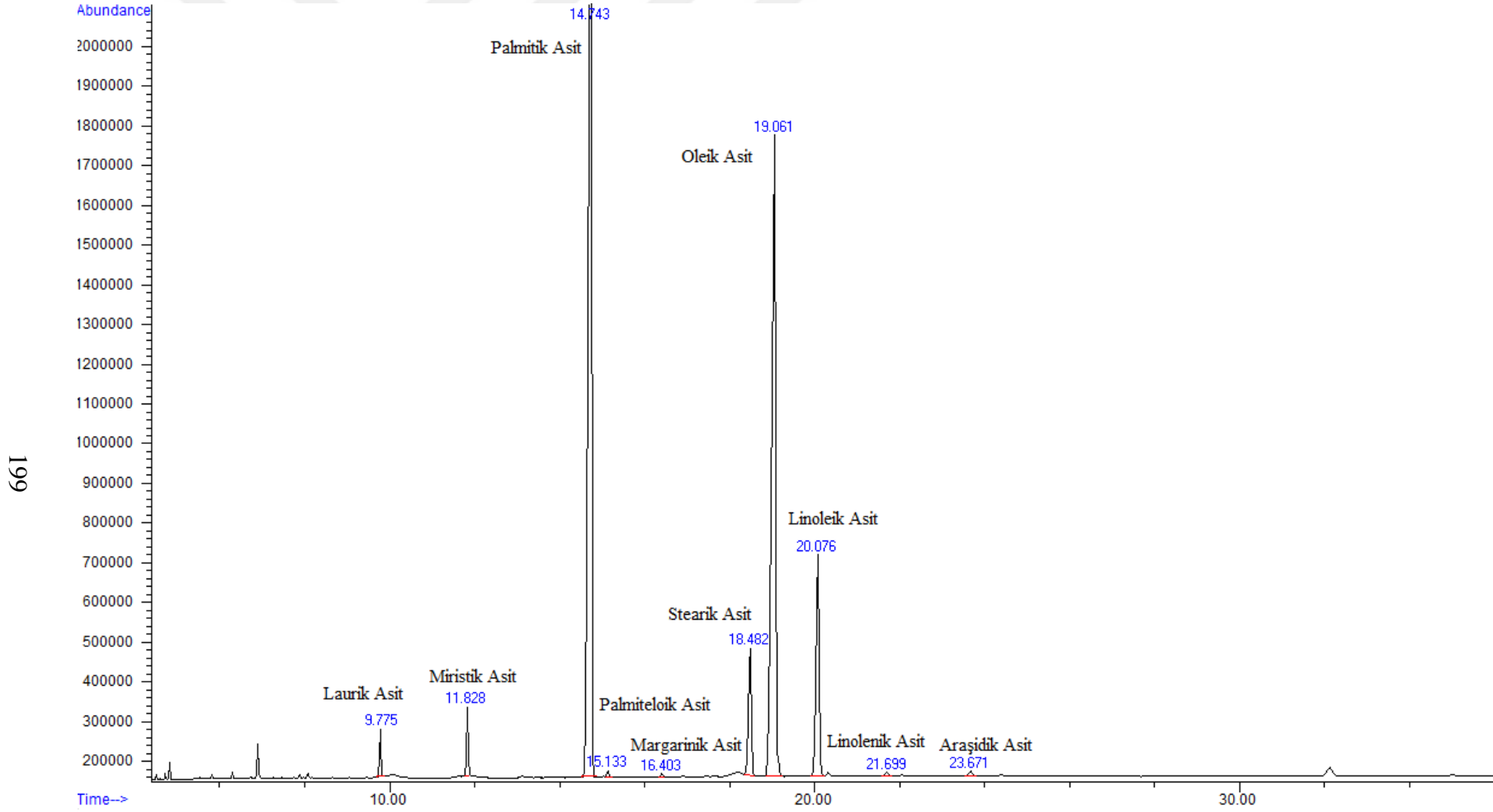
Ek Şekil 1.98. Kanola Yağı içinde bulunan Asit Miktarları

Kanola Yağında; %4.75, Palmitik Asit. %0.18, Palmiteloik Asit. %1.58, Stearik Asit. %62.36, Oleik Asit. % 21.32, Linoleik Asit %7.94, Linolenik Asit. %0.52 Araşhidik Asit. % 1.076, Eikosenoik Asit. %0.23, Behenik Asit bulunmuştur.



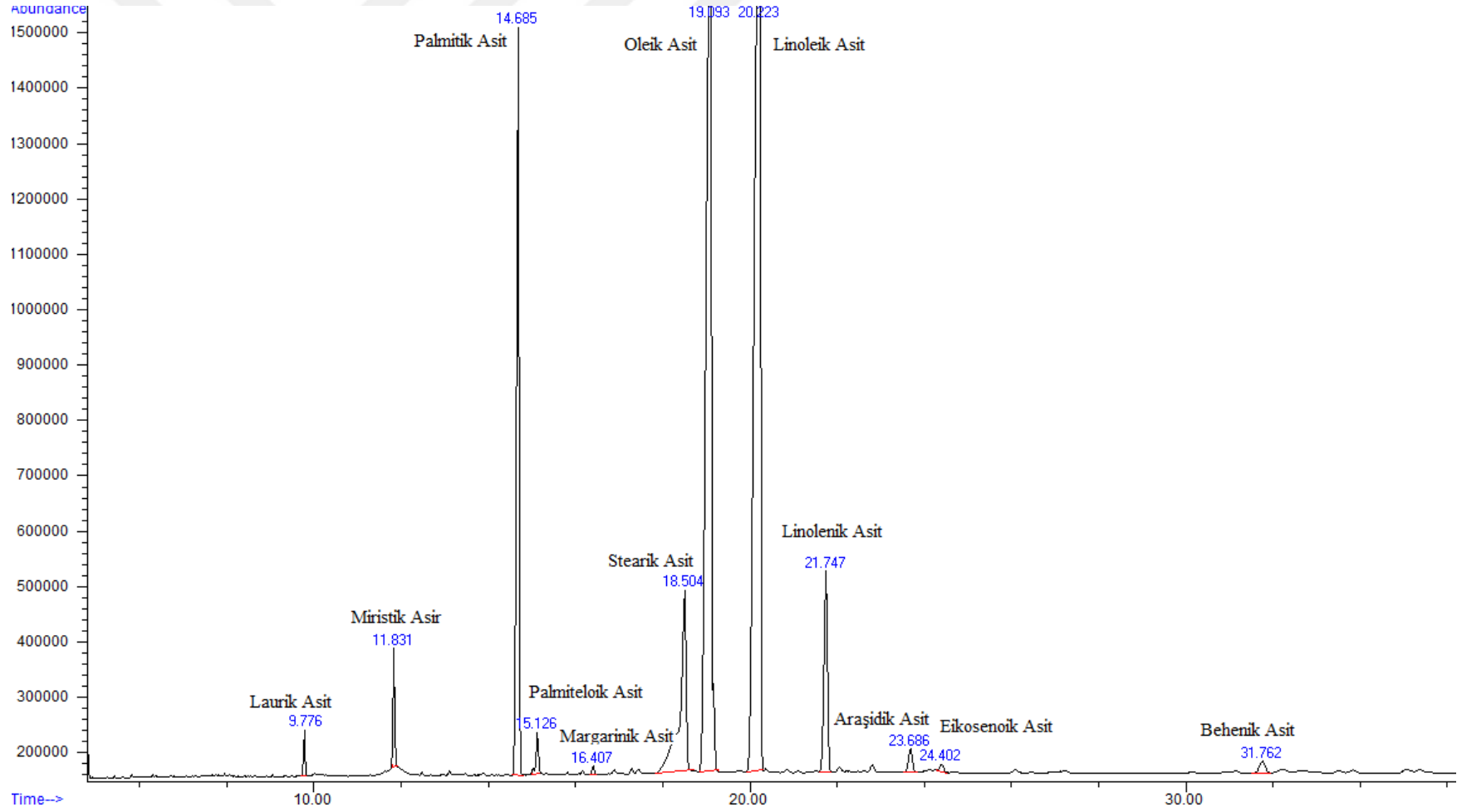
Ek Şekil 1.99. Kolza Yağı içinde bulunan Asit Miktarları

Kolza Yağında; %3.90, Palmitik Asit. %0.18, Palmiteloik Asit. %1.67, Stearik Asit. %59.74, Oleik Asit. %23.38 Linoleik Asit. %10.38 Linolenik Asit. %0.51 Eikosenoik Asit. %0.20 Behenik Asit.



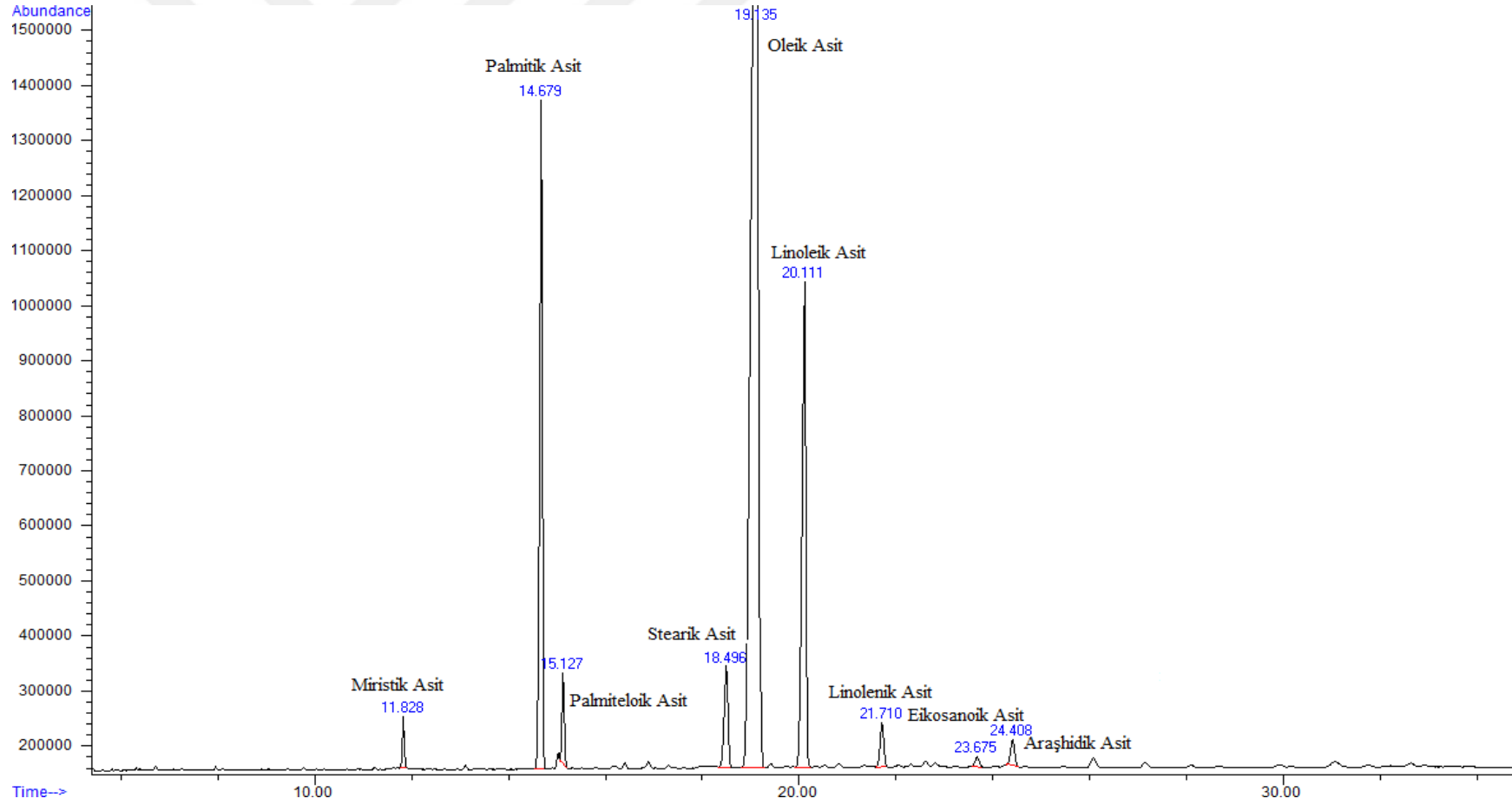
Ek Şekil 1.100. Margarin Yağının içinde bulunan Asit Miktarları

Margarinin içinde; %0.81, Laurik Asit. %1.45, Miristik Asit. %48.32, Palmitik Asit. %0.16 Palmiteoik Asit. %0.09, Margaritik Asit. %5.01, Stearik Asit. %34.37, Oleik Asit. %9.37, Linoleik Asit. %0.15, Linolenik Asit. %0.24, Araşidik Asit bulunmuştur.



Ek Şekil 1.101. Pul Biberin içinde Bulunan Asit Miktarları

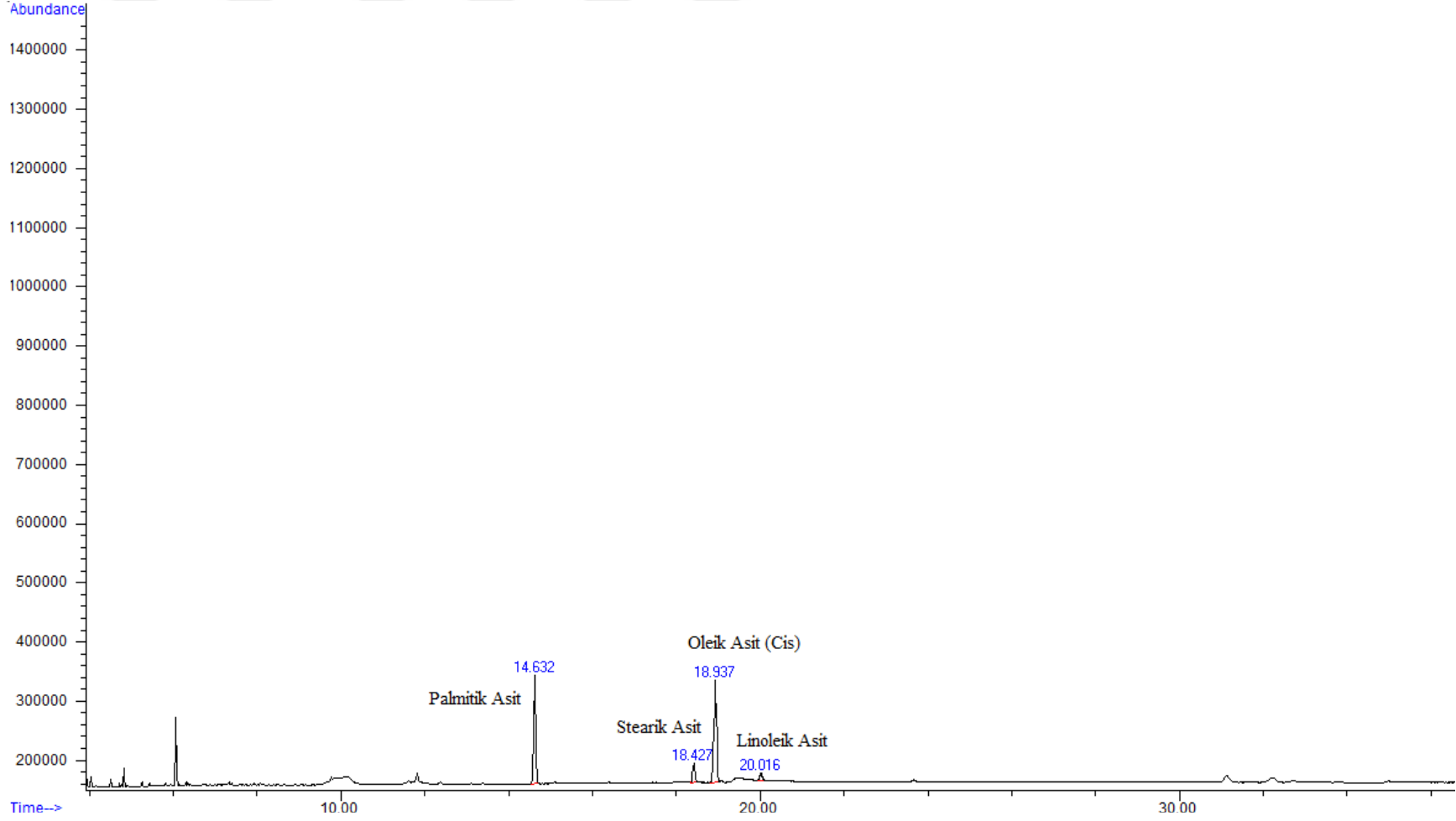
Pul Biberin içinde; %0.39, LaurikAsit. % 1.23, Miristik Asit. %11.70, Palmitik Asit . %0.63, Palmiteloik Asit. %0.13, Margarinik Asit. %7.22, Stearik Asit. %32.40, Oleik Asit. %40.54, Linoleik Asit. %4.51, Linolenik Asit. %0.56, Araşidik Asit. %0.19 Eikosenoik Asit. %0.45 Behenik Asit bulunmuştur.



Ek Şekil 1.102. Somon Balığı içinde Bulunan Asit Miktarları

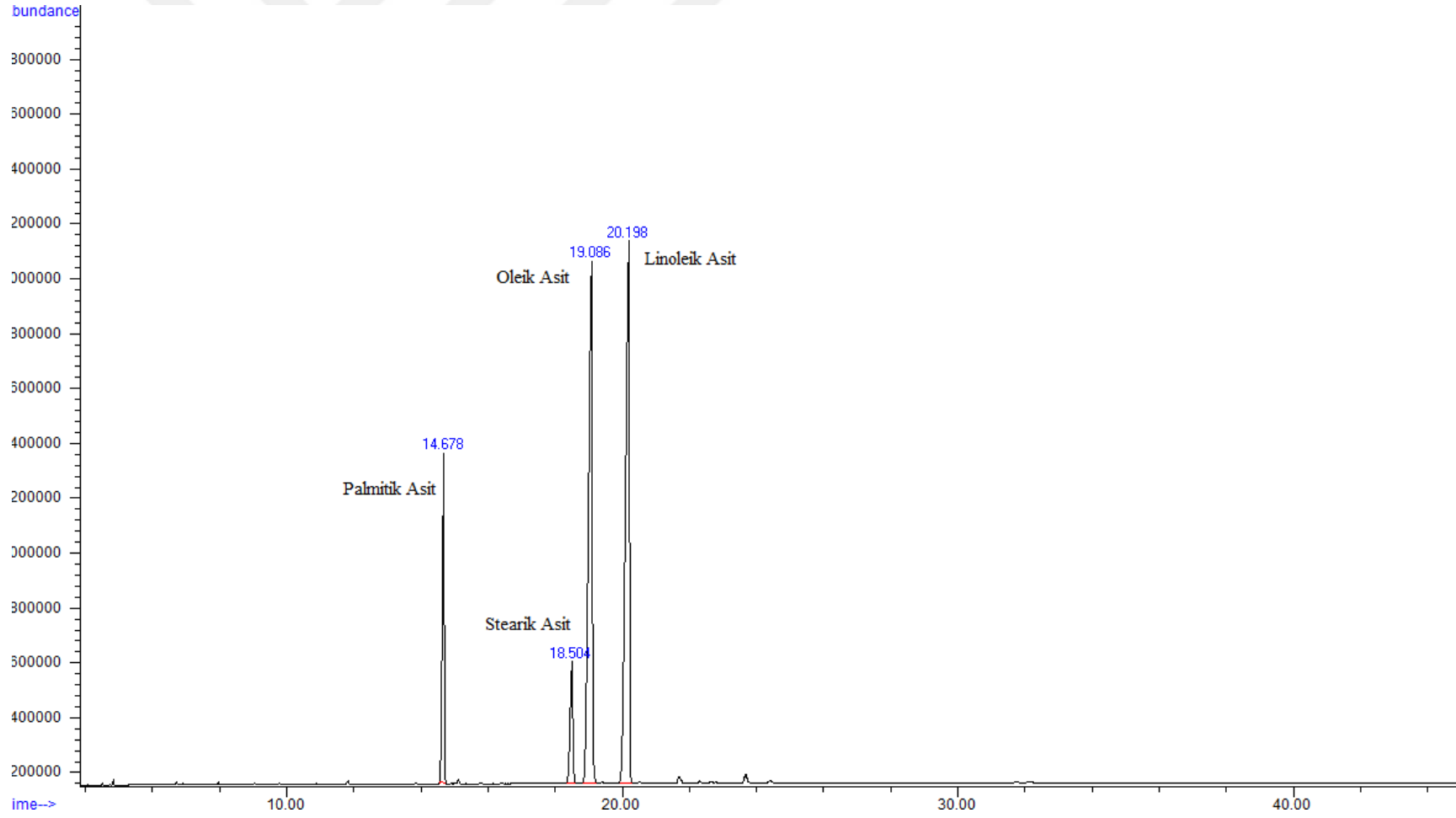
Somon Balığının konservesinde; %0.69, Miristik Asit. %13.65, Palmitik Asit. %1.58, Palmiteloik Asit. %2.97, Stearik Asit %64.56, Oleik Asit. %14.17, Linoleik Asit. %1.23, Linolenik Asit. %0.32, Araşhidik Asit. %0.79, Eikosanoik Asit.





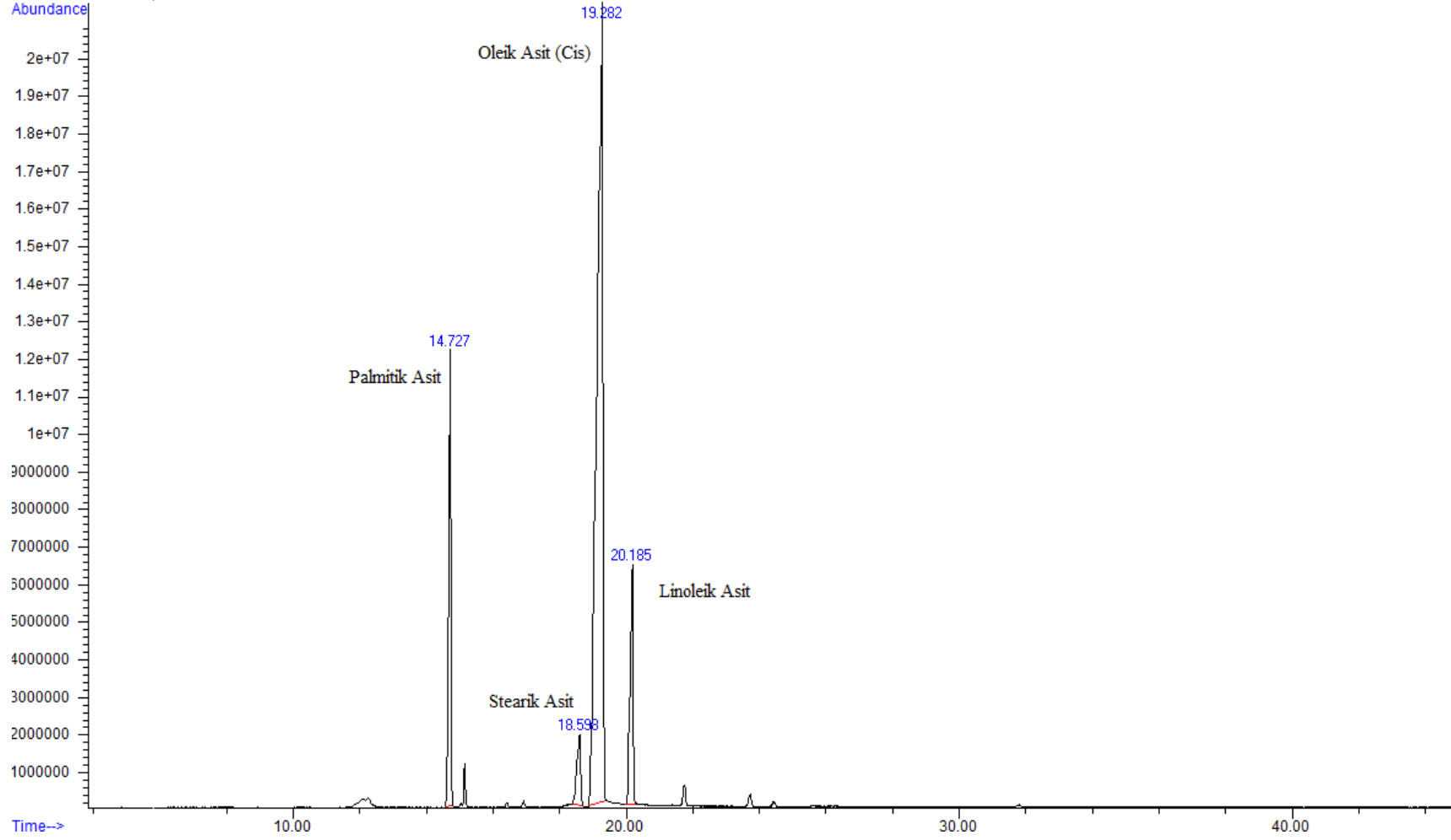
Ek Şekil 1.103. Bebekler İçin Kullanılan Sütlaçın içinde Bulunan Asit Miktarları

Sütlaçın; %38.94, Palmitik Asit. %8.29, Stearik Asit. %49.03, Oleik Asit. %3.73, Linolenik Asit bulunmuştur.



Ek Şekil 1.104. Tahin Helvası içinde Bulunan Asit Miktarları

Tahin Helvasın' da; %13.81, PalmitikAsit. %7.11, StearikAsit. %38.33, OleikAsit. %40.73 LinoleikAsit bulunmuştur.



Ek Şekil 1.105. Zeytin Yağının içinde Bulunan Asit Miktarları

Zeytinyağının içinde; %20.63, Palmitik Asit. %4.05, Stearik Asit. %7 0.60, Oleik Asit. %10.76, Linoleik Asit bulunmuştur.

## ÖZGEÇMİŞ

Dilara ERKMEN 20.11.1994 yılında Şanlıurfa' da doğdu. İlk öğretimini Şanlıurfa Cengiz Topel İlk Öğretim Okulunda tamamladı ardından Şanlıurfa Anadolu Teknik Lisesi / Bilişim Teknolojileri Alanında Lise hayatına devam etti. 2011 yılında lise hayatını bitirdi. Giresun Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Yüksek Okulunda Gıda Teknolojisi bölümünü kazanarak 4 yıllık eğitim gördü ve 2017 yılında Üniversiteden mezun oldu. 2018 yılında Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi hala devam etmektedir.

