

**T.C.**  
**TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI YAĞLAR KULLANILARAK KIZARTILAN PATATESLERDE  
POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON KALINTI  
SEVİYELERİNİN GC-MS/MS CİHAZI KULLANILARAK  
BELİRLENMESİ**

**Gamze ERDOĞAN**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: PROF. DR. Bilal BİLGİN**

**TEKİRDAĞ-2019**

**Her hakkı saklıdır.**

Prof. Dr. Bilal BİLGİN danışmanlığında, Gamze ERDOĞAN tarafından hazırlanan “Farklı Yağlar Kullanılarak Kızartılan Patateslerde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Kalıntı Seviyelerinin GC-MS-MS Cihazı Kullanılarak Belirlenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Bilal BİLGİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK

İmza :

Üye : Dr Öğrt. Üyesi Harun URAN

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### FARKLI YAĞLAR KULLANILARAK KIZARTILAN PATATESLERDE POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON KALINTI SEVİYELERİNİN GC-MS/MS CİHAZI KULLANILARAK BELİRLENMESİ

**Gamze ERDOĞAN**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilal BİLGİN

Patates dünyada sevilerek en çok tüketilen besin değeri yüksek bir besin maddesidir. Özellikle fast-food olarak tüketilen patates kızartması genç nüfus tarafından çokça tüketilmektedir. Derin yağda kızartma işlemi patatesteki besin değeri değer kaybı yaratmanın yanı sıra bazı kimyasal kirliliklerin de oluşmasına sebep olmaktadır. Özellikle patates kızartmasında kanserojenik ve mutajenik etkisi büyük olan polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) varlığının incelenmesi önemli bir hal almıştır. PAH'ların insan sağlığına yaptığı olumsuz etkilerden dolayı diyetle alınan PAH miktarı önem kazanmaktadır. Bu çalışmada kanola yağı, mısır yağı, ayçiçek yağı, zeytinyağı ve ticari kızartma yağlarında evsel kullanım parametreleri olan 130, 150 ve 170 °C' lerde 1, 3 ve 5' er dakikalık olmak üzere patates kızartma işlemi yapılmıştır. Kızartılmış patateslerde 4 adet PAH4 (benz(a)antrasen, krysene, benzo(b)fluoranten ve benzo(a)piren) Quechers methoduyla analiz edilmiştir.

Analiz sonuçlarına göre tüm yağ çeşitlerindeki farklı sıcaklık ve sürelerde pişirilen patates örneklerinde PAH oluşumu gözlemlenmemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Pah, patates kızartması, GC-MS/MS, yemeklik yağlar

**2019, 44 sayfa**

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

DETERMINATION OF THE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON  
THERAPY LEVELS USING A DIFFERENT OILS USED BY GC-MS / MS

**Gamze ERDOĞAN**

Tekirdağ Namık Kemal University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Main Science Division of Food Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Bilal BİLGİN

Potatoes are one of the most popular foods in the world with high nutritional value. French fries, which are consumed as fast food, are consumed by the young population. Deep frying process causes some chemical impurities in potato as well as loss of nutritional value. In particular, the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), which has a carcinogenic and mutagenic effect, has become important. Because of the negative effects of PAHs on human health, the amount of PAH taken with diet becomes important. In this study, frying process was carried out for 1, 3 and 5 minutes at 130, 150 and 170 °C, which are household usage parameters in canola oil, corn oil, sunflower oil, olive oil and commercial frying oils. Four different types of PAH4 ( benzo(a)anthracene, krysene, benzo(b)fluoranthene and benzo(a)pyrene ) in fried potatoes were analyzed by Quechers method. According to the results of the analysis, PAH formation was not observed in potato samples cooked at different temperatures and times in all oil varieties.

**Key Words:** PAH, French fries, GC-MS / MS, edible oils

**2019, 44 pages**

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>v</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR</b> .....	<b>ix</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	<b>4</b>
2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Genel Özellikleri .....	4
2.2.Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Kaynağı ve Parçalanması .....	9
2.3.Gıdalarda PAH Oluşumu .....	10
2.4.Toplam İnsan Diyetindeki Pah'lar .....	11
2.5.PAH'ların İnsan Sağlığına Etkileri .....	12
2.6.Önceki Çalışmada Elde Edilen Sonuçlar .....	13
<b>3.MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>19</b>
3.1.Materyal .....	19
3.2.Yöntem .....	19
3.2.1.Kıztartma İşlemi .....	19
3.2.2.Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler .....	19
3.2.3.Çözeltiler .....	21
3.2.4.Standart Çözeltiler .....	21
3.2.5.Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi Cihazı .....	21
3.2.6.PAH'ların Belirlenmesi .....	22
3.2.6.1.Kalibrasyon .....	25
3.2.6.2.Geri Alma .....	28
3.2.6.3.Tespit Limiti ve Tayin Limiti .....	28
<b>4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....	<b>29</b>
4.1.Kalibrasyon .....	29
4.2.Geri Kazanım .....	31
4.3.PAH Analiz Sonuçları .....	34
<b>5.SONUÇ</b> .....	<b>40</b>

<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>41</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>44</b>

## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1.Benzo(a)pyrene'in kimyasal yapısı .....	7
Şekil 2.2.Benzo(b)Fluoranthene'nin kimyasal yapısı .....	7
Şekil 2.3.Benzo(a)anthracene'in kimyasal yapısı .....	8
Şekil 2.4.Chrysene'in kimyasal yapısı .....	8
Şekil 3.1.GC-MS/MS Cihazı .....	21
Şekil 3.2.Numune homojenizasyon işleminde kullanılan öğütücü .....	23
Şekil 3.3.Ön işlem kısımları ( Ekstraksiyon ve temizleme).....	23
Şekil 3.4.Otomatik Çalkalayıcı .....	24
Şekil 3.5.Santrifüj Cihazı .....	25
Şekil 3.6.Benzo[a]anthracene kalibrasyon grafiği .....	26
Şekil 3.7.Chrysene kalibrasyon grafiği .....	26
Şekil 3.8.Benzo[b]fluoranten kalibrasyon grafiği .....	27
Şekil 3.9.Benzo (a) Pyrene kalibrasyon grafiği .....	27
Şekil 4.1.BaP standart kalibrasyon eğrisi (0,5-10 ppb).....	29
Şekil 4.2.BbFlu standart kalibrasyon eğrisi (0,5-10 ppb) .....	30
Şekil 4.3.BaA standart kalibrasyon eğrisi (0,5-10 ppb) .....	30
Şekil 4.4.Crh standart kalibrasyon eğrisi (0,5-10 ppb) .....	31
Şekil 4.5.Kimyasal kontrolü için elde edilen kromatogram.....	32
Şekil 4.6.0,5 µg/kg Pah4 geri kazanım kromatogramı.....	32
Şekil 4.7.2 µg/kg Pah4 geri kazanım kromatogramı.....	33
Şekil 4.8.10 µg/kg Pah4 geri kazanım kromatogramı.....	33
Şekil 4.3.1. Ayçiçek yağında 130 °C'de 5dk kızartılmış patates kızartması örneğine ait kromatogram ve 2 µg/kg geri kazanım örneğinin kromatogramı .....	37
Şekil 4.3.2. Zeytinyağında 170 °C'de 5 dk kızartılmış patates kızartması örneğine ait kromatogram ve 2, 10 µg/kg geri kazanım örneğinin kromatogramları .....	37

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1.Türk Gıda Kodeksi PAH4 ve Benzo(a)Pyrene için belirlenen bazı limit değerler.....	5
Çizelge 3.1.Kullanılan kimyasal ve malzeme listesi .....	20
Çizelge 3.2.Geri Alma Oranları .....	28
Çizelge 4.1. PAH4 için 2 µg/kg geri alma kazanım oranları (%) .....	33
Çizelg 4.2.Araştırma sonucunda farklı yağlarda kızartılan patateslerde saptanan değerler .....	35



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simge</b>	<b>Açıklama</b>
HCL	Hidroklorikasit
L	Litre
mg	Miligram
µg/kg	Parts Per Billion
ml	Mililitre
NaOH	Sodyum Hidroksit
ppb	Parts Per Billion
µl	Mikrolitre
%	Yüzde
°C	Santigrat Derece
Ant	Anthracene
BaA	Benzo [a] anthracene
BaP	Benzo (a) pyrene
BbFlu	Benzo [b] Fluoranthene
Bghip	Benzo(g,h,I)perylene
Chr	Chrysene
Flu	Fluoranthen
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
C18	Karbon18
Cas No	Chemical Abstracts Service Number
DNA	Deoksiribo Nükleik asit
EFSA	European Food Safety Authority
FLD	Fluoresans Dedektör
HPLC	High Pressure Liquid Chromotography
IARC	Uluslararası Kanser Arastırma Merkezi
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

PAH4	Benzo(a)pyrene,Benzo[a]anthresen, Benzo [b] fluoranthen, krisen toplamı
PAH8	Benzo(a)pyrene,Benzo[a]anthresen,Benzo[b]floranthen,Krisen,Benzo[ghi]perylene,Benzo[k]fluoranthene, Dibenz[a,h]anthraceneve İndeno [1,2,3-cd]pyrene toplamı
Phe	Phenanthrene
PSA	Primer Sekonder Amin
Nd	Not detected
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
Ouacher s1 Tuzu	Susuz Magnezyum Sülfat ve Sodyum Asetat
Ouacher s2 Tuzu	Susuz Magnezyum Sülfat ve PSA ile C18
Dk	Dakika
RP-HPLC	Ters Faz Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
GC-MS/MS	Gaz Kromatografisi Kütle- Kütle Spektrometresi

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesiyle yanımda olarak bana yol gösteren Namık Kemal Üniversitesi Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı hocalarından Prof. Dr. Bilal BİLGİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım da desteğini gördüğüm Kocaeli Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürü Hasan AKYILDIZ'a ve çalışmalarım da danıştığım birim arkadaşlarıma

Manevi destekleriyle tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan aileme

Her zaman yanımda olan ve tez yazım aşamasında da desteğini hiç esirgemeyen eşim Ahmet ERDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.



## 1.GİRİŞ

Bilim insanlarına göre beslenme; büyüme, gelişme ve sağlığın korunması için gıdaların dengeli bir şekilde kullanımudur. İnsanların beslenmesi, yaşadığımız çağın en önemli sorunlarından biri olarak bilinmektedir. Kişilerin sağlıklı, üretken ve huzurlu olmasında önemlidir. Beslenme yetersizliğinde ise toplumda sağlık ve eğitim harcamaları artar. Ulusal ekonominin büyük zarar görmesine sebep olacak verimlilikte azalma, iş kazaları riski ve iş gücü kaybı gibi olumsuzluklar ortaya çıkar. Bundan dolayı büyüme, gelişme, yaşamın sürdürülmesi ve sağlığın korunmasında, yeterli ve dengeli beslenme için gerekli her türlü çözüm yollarının bulunması gerektiği bildirilmiştir (Babaoğlu 2015).

Dünya çapında üretimi gerçekleştirilen patates birçok alanda kullanılmaktadır. Patates içerdiği önemli vitamin, mineral ve besin öğeleri yönünden önemli bir karbonhidrat kaynağıdır. Üretilen patatesin yüzde elliye yakını fırında pişirme, kızartma, haşlama gibi taze tüketim amaçlı kullanılmaktadır. Geriye kalan miktar ise cips ve parmak patates gibi kullanım alanlarına sahip işlenmiş patates, hayvan yemi, tohumluk, endüstriyel nişasta gibi alanlarda kullanılmaktadır. Gıda olarak tüketmenin yanı sıra endüstriyel nişasta, ilaç, tekstil ve kâğıt sanayisinde tutkal olmak üzere farklı alanlarda da kullanımı vardır (Abed ve Demirhan 2018, Anonim 2019).

T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından yürütülen bir çalışmada ilkökul 2. sınıflarda bulunan öğrencilerin beslenme alışkanlıklarında fast-food olarak tanımlanan pizza, lahmacun, patates kızartması, hamburger, sosisli/sucuklu sandviç tüketiminin yüksek olduğu bildirilmiştir (Başara ve ark. 2017).

Gıda güvenliği, gıdalarda olabilecek/mevdana gelebilecek fiziksel, kimyasal, biyolojik ve her türlü zararların bertaraf edilmesi için alınan tedbirler bütünüdür. Gıda güvenliği ile ilgili tehlikeler gıda üretim zincirinin herhangi bir aşamasında ortaya çıkabilir. Bu nedenle gıda üretim zinciri boyunca etkin bir kontrolün gerçekleştirilmesi ve gerekli önlemlerin alınması çok önemlidir. Gıda güvenliğinin ve kalite güvencesinin sağlanması çabaları tüketici ve toplum sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Günümüzde klasik usul gıda işleme ve tüketiciye sunma yaklaşımlarında gerek tüketicinin bilinçlenmesi, gerekse ülkelerin gıda ile ilgili düzenlemelerini “daha sağlıklı ve güvenli gıda üretme” doğrultusunda güncellemeleri nedeniyle çok önemli değişimler meydana gelmiş ve gıda güvenliği konusu son yılların en önemli toplumsal tartışma konularının başında yerini almıştır (Tayar 2010, Babaoğlu 2015).

PAH'lar yüzden fazla farklı kimyasaldan meydana gelir (Babaoğlu 2015). PAH'lar kimyasal kirletici grubuna girerler. PAH' lar; selüloz, pektin, malik asit, steroller gibi organik materyallerin eksik yanması sonucu ortaya çıkan, uzun süre çevrede kalmaları ve birikmeleri sonucunda çevre kirliliği meydana getiren ve biyolojik dengeyi bozabilen toksik ve kanserojen etkiye sahip organik yapıdaki bileşiklerdir (Demir ve Demirbağ 1999, Alver ve ark. 2012, Babür ve Gürbüz 2015, Aydın 2016).

Yüksek sıcaklıkta organik bileşikler kısmen parçalanarak düzensiz daha küçük parçalara ayrılırlar, bu küçük parçalar genellikle radikaller olup nispeten daha stabil PAH' ları oluşturmak üzere tekrar birleşirler. Orman yangınları ve volkanik patlamalar gibi doğal birtakım süreçlerle bu bileşikler meydana gelebilirler. Motor egsozları, endüstriyel üretim, kömürden elde edilen ürünler, petrol distilatları, atık ürünlerin yakılması gibi insan faktörlü aktivitelerden dolayı da oluşabilmektedir. Atmosferik serpintiler aracılığıyla lipofilik özellikteki bu maddeler, ürünleri kontamine edebilir ve son ürünlere özellikle de lipid yapısındaki matrislere kolaylıkla geçebilir (Akbaba 2014).

İçme suyu, yiyecekler ve PAH içeren ürünlerin deri ile temas etmesi, bu kimyasal kalıntıların insan vücuduna girmesinin diğer yollarıdır. Bu bileşikler oluşumları sırasında kompleks karışım halinde oluştukları için, insanlar birçok PAH bileşiğine birlikte maruz kalırlar. PAH'ların insan vücuduna girme oranı PAH'ların yeme, içme ile veya deri ile teması sırasında başka kimyasal maddelerin varlığından etkilenebilir. PAH'lar yağlı vücut dokularımıza girebilir, çoğunlukla karaciğer, yağ ve böbreklerde depolanma eğilimindedir. Düşük miktarlarının adrenal bezlerinde, yumurtalıklarda ve dalakta depolanabileceği söylenmiştir (Anonim 1995).

Pek çok PAH'ların toksik, mutajenik ve/veya karsinojenik özellikleri mevcuttur. Lipofilik özellikte oldukları için memelilerin gastrointestinal bölgelerinden kolaylıkla emilmektedirler (Abdel-Shafy ve Mansour 2016). Molekül ağırlıkları 216 g/mol'den az olan PAH'ların karsinojenik özelliklerinin olmadığı, 216 g/mol'den çok olanların ise karsinojenik özelliğe sahip oldukları bildirilmektedir (Palamutoğlu ve ark. 2014). Önemli potansiyel PAH karsinojenlerine dair yapılan çalışmalarda; canlılarda bağışıklık sistemini baskılama, lenfoid hücrelerde ölme, deri lezyonları, ve akciğer, pankreas gibi çeşitli kanser vakaları görülmüş olup farelere yönelik çalışmalarda ise dil, özofagus, akciğer, ve mideyle ilgili tümörlere sebep olmasının yanında lösemiye de sebep olabileceği bildirilmiştir (Keskin ve Kaya 2004, Aydın

2016). PAH'lar tümör başlatıcı, geliştirici ve ilerletici özellikleri olan bileşiklerdir (Babaoğlu 2015).

Gıdalara uygulanan ısı işleme teknikleri (kızartma, pişirme, basınç uygulama vb.) ile çeşitli gıdalarda insan sağlığına zararlı bazı kimyasal bileşenler oluşabilmektedir. Gıdalarda bitki toksinleri ve bitki alkaloidleri gibi kendiliğinden oluşan mutajenler ve karsinojenler dışında, gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında ve gıdalara uygulanan pişirme yöntemleri süresince de bu bileşiklerin oluşabileceği rapor edilmiştir (Ayaz ve Yurttagül 2012, Babaoğlu 2015). Kirlenmiş toprak, hava ve suda yetişen ürünlerin de PAH'ları içerebileceği ifade edilmiştir. Et veya diğer yiyecekleri ızgarada veya yanacak şekilde yüksek sıcaklıklarda pişirme yiyeceklerdeki PAH miktarının artmasına neden olur (Anonim 1995). PAH'ların lipofilik özelliğinden dolayı derin yağda kızartma işlemi sırasında üründe oluşacağı düşünülmektedir. Kızartma işleminin de çokça kullanılan bir yöntem olduğu bilindiğinden dolayı PAH açısından ne kadar risk taşıdığı merak edilmektedir.

PAH'ların insan sağlığı üzerine olan etkileri araştırmalarla ortaya konulmuştur. Diyetle vücuda alınan PAH miktarının çok büyük bir yeri olduğu açıktır. Bu çalışmada, daha çok evsel yemek hazırlama-pişirme sıcaklık-süre ilişkileri baz alınarak 130, 150 ve 170 °C' lerde zeytinyağ, mısır, ayçiçek, kanola ve ticari kızartma yağlarında patates kızartması yaparak Benzo (a) pyrene, Benzo (b) fluoranthene, Benzo (a) anthracene ve Chrysene olmak üzere 4 adet PAH'ın GC-MS/MS ile kantitatif analizi yapılmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. PAH' ın Genel Özellikleri

Yüksek lipofilik yapıya sahip iki veya daha fazla kaynaşmış aromatik karbon ve hidrojen atomu halkasının oluşturduğu PAH'lar çevresel ve gıda işleme kontaminantlarıdır. Bu organik bileşikler, yüksek sıcaklıklarda (500–700°C) tamamlanmamış yanma veya organik maddenin pirolizi esnasında oluşur; ancak, 100 ila 150 °C arasındaki düşük sıcaklıklar jeolojik bir zaman ölçeğinde oluşması için yeterlidir (Plaza-Bolanosa ve ark. 2010, Petrarca ve Godoy 2018).

Eksik yanmadan dolayı oluşan PAH'lar genellikle tek bir bileşik olarak değil yanma ürününün kompleks bir karışımı olarak ortaya çıkarlar (Babaoğlu 2015).

PAH'lar üzerine 2008 yılında EFSA, bir görüş yayınladı (Anonim 2008). Tek başına BaP'nin gıdalardaki PAH'lar için uygun bir genel belirleyici olmadığı, görülmüştür. Ortaya çıkma ve toksisite ile ilgili verilere dayanarak daha iyi göstergeler olarak 4 PAH'lı (Benzo[a]pyrene, Benzo[a]anthresen, Benzo[b]fluoranthen, chrysen toplamı) bir grup (PAH4) ve 8 PAH'lı (PAH4 ve Benzo[ghi]perylene, Benzo[k]fluoranthene, Dibenz[a,h]anthracene ve İndeno [1,2,3-cd]pyrene toplamı) bir grup (PAH8) olduğu sonucuna varıldı. PAH8 ölçümü, PAH4 ile karşılaştırıldığında çok az ek faydada bulunmuştur. EFSA görüşüne dayanarak, 2011'de Avrupa Komisyonu, diğer yiyecek türlerini içerecek ve PAH4 için sınırlar ekleyecek şekilde düzenlemenin kapsamını genişletmiştir (Commission Regulation (EU) 2011, Rose ve ark. 2015).

Çizelge 2.1' de Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilmiş olan bazı gıdalara bulaşabilecek maksimum PAH4 limitleri verilmiştir (Anonim 2008, Anonim 2011).



**Çizelge 2.1.** Türk Gıda Kodeksi PAH4 ve Benzo(a)piren için belirlenen bazı limit değerleri.

Gıda	Maksimum Limit (µg/kg)	
	Benzo(a)piren	Benzo(a)piren Benzo(a)anthracen Krisen Benzo(a)fluoranthen
Katı ve sıvı yağlar (doğrudan insan tüketimine sunulan veya gıda bileşeni olarak kullanılan) hindistancevizi ve kakao yağları hariç	2	10
Tütsülenmiş et ve tütsülenmiş et ürünleri	2	12
Tütsülenmişler hariç (5) kafadan bacaklılar ve kabuklular (yengeç etinin kahverengi kısmı, ıstakoz ve benzeri büyük kabukluların (Nephropidae ve Palinuridae) baş ve göğüs etleri hariç)	5	30
Tütsülenmiş çift kabuklu yumuşakçalar	6	35
Bebek formülleri ve devam formülleri (bebek sütleri ve devam sütleri dahil)	1	1
Bebekler için özel tıbbi amaçlı diyet gıdalar	1	1
Bebek ve küçük çocuk ek gıdaları	1	1

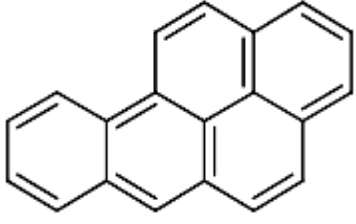
Pek çok PAH olmasına rağmen, çoğu düzenleme, analiz ve veri raporlama, yalnızca sınırlı sayıda PAH'a, tipik olarak 14 ila 20 bireysel PAH bileşiğine odaklanmaktadır. PAH, moleküllerindeki halkalar arasında paylaşılan bir çift karbon atomuna sahip iki veya daha fazla tek veya kaynaşık aromatik halkaya sahiptir. (Abdel-Shafy ve Mansour 2015). Bağlı moleküler ağırlık ve benzen halkalarının sayısı göre, PAH'lar Hafif PAH'lara (2-4 halkalar) ve ağır PAH'lara (4'ten fazla halka) ayrılabilirler. PAH'ların çoğunun teratojeniteye sahip olduğu,

kanserojenlik ve mutajenite, insan sağlığını tehdit ettiği kanıtlanmıştır (Sun ve ark. 2019). Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı tarafından tanımlandığı gibi en basit PAH'lar, her ikisi de üç kaynaşık aromatik halka içeren fenantren ve antrasendir. En kapsamlı çalışılan PAH'lar 7, 12-dimetilbenzo antrasen (DMBA) ve benzo (a) piren (BaP) 'dir (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

PAH araştırmaları ilk olarak evre alanında başlamıştır ve PAH'ların endüstriyel kaynakları analiz edilmiştir. Diğer alışmalar, PAH'ların ekinler ve yağlar, meyveler ve sebzeler, deniz ürünleri, tütülenmiş gıda ve unlu mamuller gibi gıdalara çevreden geçebileceğini göstermiştir. Gıda üretim süreçlerinin, özellikle yüksek sıcaklıklar kullananların fırınlama, tütüleme, kızartma ve kavurma gibi, büyük miktarda PAH üretme ve biriktirme olasılıkları daha yüksektir (Rose ve ark. 2015, Bertinetti ve ark. 2018, Sun ve ark. 2019).

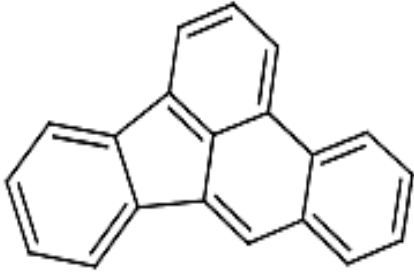
PAH genellikle renksiz, beyaz veya soluk sarı renkli katı organik bileşiklerdir. Çeşitli yapılar ve değişik toksisite ile çevresel olarak kalıcı, kimyasal olarak ilişkili yüzlerce bileşik içeren birden fazla yerde bulunurlar. Çeşitli eylemlerle organizmalar üzerinde toksik etkileri vardır. Genel olarak, PAH'lar çevreye çeşitli yollardan girerler ve genellikle bu iki veya daha fazla bileşiği içeren bir karışım olarak bulunurlar (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

PAH'ların genel özellikleri yüksek erime ve kaynama noktalarıdır (bu nedenle katıdır). Düşük buhar basıncı ve çok düşük sulu çözünürlükleri vardır. Son iki özellik, artan moleküler ağırlıkla azalmaya meyillidir, aksine, oksidasyona direnç ve indirgeme artışları artar PAH'ların sulu çözünürlüğü her ilave halka için azalır. Bu arada, PAH'lar organik çözücüler içinde çok çözünürler çünkü bunlar oldukça lipofiliktirler. PAH'lar ayrıca ışığa duyarlılık, ısı direnci, iletkenlik; yayma yeteneği, korozyon direnci ve fizyolojik etki gösterirler (Abdel-Shafy ve Mansour 2015). şekil 2.1, 2.2., 2.3. ve 2.4.'de B(a)P, B(b)Flu, B(a)A ve Chr kimyasal yapıları verilmiştir. Ayrıca karakteristik bazı özellikleri verilmiştir.



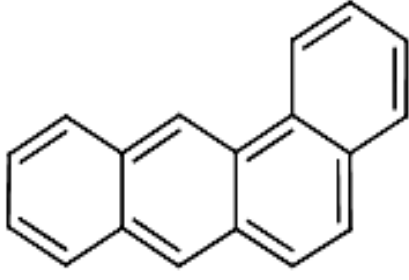
**Şekil 2.1.** Benzo (a) pyrene'in kimyasal yapısı

Molekül Formülü	: C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
CAS Numarası	: 50-32-8
Molekül Ağırlığı	: 252.30928 g/mol
Kaynama Noktası	: 310-312 ° C (10mmHg)
Erime Noktası	: 179 ° C
Yoğunluk	: 1,4g/cm <sup>3</sup> (20°C)



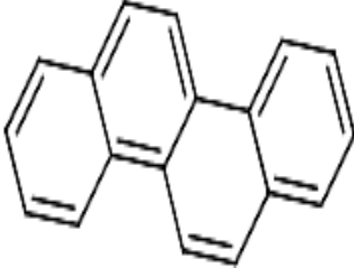
**Şekil 2.2.** Benzo(b)Fluorantene kimyasal yapısı

Molekül Formülü	: C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
CAS numarası	: 205-99-2
Molekül Ağırlığı	: 252.30928 g/mol
Kaynama Noktası	: 481 °C
Erime Noktası	: 168 °C
Yoğunluk	: 1,155



Şekil 2.3. Benzo[a]anthracene'in kimyasal yapısı

Molekül Formülü	: C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
CAS Numarası	: 56-55-3
Molekül Ağırlığı	: 228.28788 g/mol
Kaynama Noktası	: 437.6 °C
Erime Noktası	: 160 °C
Yoğunluğu	: 1,274



Şekil 2.4. Chrysene'in kimyasal yapısı

Molekül Formülü	: C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
CAS Numarası	: 218-01-9
Molekül Ağırlığı	: 228,28788 g/mol
Kaynama Noktası	: 448 °C
Erime Noktası	: 258.2 °C
Yoğunluk	: 1,3 g/cm <sup>3</sup>

## 2.2. PAH'ların Kaynağı ve Parçalanması

PAH'lar, temel olarak pirojenik, petrojenik ve biyojenik kaynaklardan kaynaklanan, çeşitli düzenlemelerde en az iki kaynaşık benzen halkası bulunan yarı uçucu kimyasal bileşiklerin bir sınıfıdır (Jafarabadi ve ark. 2019).

Piroliz adı verilen bir işlemde, pirojenik PAH'lar düşük oksijen veya oksijensiz koşullarında organik maddelerin yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında oluşur. Pirojenik işlemlerin gerçekleştiği sıcaklıklar yaklaşık olarak 350 °C ila 1200 °C arasındadır. Pirojenik PAH'lar genellikle kentsel alanlarda ve başlıca PAH kaynaklarına yakın yerlerde daha büyük konsantrasyonlarda bulunur. Ek olarak, PAH'lar düşük sıcaklıklarda da oluşturulabilir. Ham yağların (100-150 °C) düşük sıcaklıklarda milyonlarca yıl boyunca oluşan PAH'ları içerdiğini belirtmekte fayda var (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

Ham yağ olgunlaşması sırasında oluşan PAH'lara ve benzer işlemlere petrojenik denir. Bu tür petrojenik PAH'lar taşıma, depolama ve ham petrol ve ham petrol ürünlerinin kullanımı nedeniyle sık rastlanılır. Başlıca petrojenik PAH kaynaklarından bazıları, okyanus ve tatlı su petrol sızıntıları, yeraltı ve yer üstü depolama tankı sızıntıları ve çok sayıda küçük miktarda benzin, motor yağı ve taşıma ile ilgili maddelerin birikimidir (Abdel-Shafy ve Mansour 2015). Öte yandan, PAH'ların biyolojik olarak üretilebileceği iyi bilinmemektedir. Örneğin, belirli bitkiler ve bakteriler tarafından sentezlenebilir. Ayrıca bitkisel maddenin bozulması sırasında oluşturulabilir. PAH'ların oluşumu doğal veya antropojenik olabilir. Doğal PAH oluşum kaynaklarının örnekleri arasında orman ve bitki örtüsü yangınları, volkanlar, bakteri ve alg sentezi, petrol sızıntıları, petrol hidrokarbonları içeren tortul kayaçların aşınması yer alır. Antropojenik PAH kaynaklarına örnek olarak yakma tesisleri ve bazı endüstriyel işlemler, otomotiv emisyonları, odun sobası dumanı, jet uçağı egzozları, sigara ve puro dumanı ve arka bahçedeki barbeküer, petrol ürünü dökülmeleri, lağım çamuru ve katran veya kreozot atık malzemeleri verilir (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

PAH'ların bakteriyel parçalanmaları biyokimyasal ve genetik olarak gerçekleşmektedir. Bu yollar için ekstrakromozomal gen bölgeleri mevcuttur. Deniz, tatlısu ve toprak ekosistemlerindeki petrol ve hidrokarbonların biyolojik olarak parçalanma yollarını anlamaya yönelik çeşitli çalışmalar vardır. Şimdiye kadar naftalen, fenantren ve antrasen gibi çeşitli PAH'ların bakteriler tarafından parçalanmaları üzerine çalışılmıştır (Babaoğlu 2015).

### 2.3. Gıdalarda PAH Oluşumu

Genellikle çiğ yiyecekler yüksek seviyede PAH içermemelidir. Kentsel ve ya endüstriyel faaliyetlerden uzak alanlarda yani kırsal alanlarda, işlenmemiş gıdalarda bulunan PAH seviyeleri arka plandaki kirlenmeyi yansıtmaktadır. Bu tür PAH genellikle kirletici parçacıkların uzun mesafeli havadan taşınmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca volkanlardan ve orman yangınlarından kaynaklanan doğal emisyonlardan kaynaklanır. Sanayi bölgelerinin mahallesinde veya otoyollar boyunca, bitki örtüsünün kirlenmesi, kırsal alanlardan 10 kat daha yüksek olabilir. Yiyeceklerin işlenmesi (kurutma ve tütüleme gibi) ve yiyeceklerin yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi (ızgara, kızartma, kavurma) PAH üreten başlıca kaynaklardır (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

PAH'ın gıdalarda ortaya çıkışı, esas olarak insanlarda emilimini ve dağılımını belirleyen aynı fizikokimyasal faktörler tarafından yönetilir. Bu faktörler PAH'ın su ve organik çözücülerde nispi çözünürlüğüdür. Bu çözünürlük, farklı çevresel bölümler arasında taşıma ve dağıtım kapasitelerini ve canlı organizmalar tarafından alım ve birikmelerini belirler. PAH'ın atmosferde taşınması, uçuculuklarından etkilenir. PAH'ın kimyasal reaktivitesi, organik maddelere adsorpsiyonu veya ortamdaki bozulmayı etkiler. Tüm bu faktörler PAH'ın besin zincirinde biyo-biriken kalıcılığını ve kapasitesini belirler (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

PAH lipofildir ve genellikle çok zayıf bir sulu çözünürlüğe sahiptir. Aksine, PAH bitki ve hayvanların lipid dokusunda birikir. Öte yandan, PAH, yüksek su içeriğine sahip bitki dokularında birikme eğiliminde olmayacak ve topraktan kök sebzelere sınırlı miktarda transfer gerçekleşecektir. Transfer hızı geniş ölçüde değişir ve ayrıca toprak özelliklerinden, bitkiden ve yardımcı kirleticilerin varlığından etkilenir. PAH, toprakların organik fraksiyonuna kuvvetle adsorbe edilir ve çoğu toprağa derinlemesine nüfuz etmez, bu nedenle hem yeraltı suyuna sızıntıyı hem de bitkilerin alımını sınırlar. Bazı PAH yarı uçucudur ancak çoğu organik partikül maddeyi adsorbe etme eğilimindedir (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

5 veya daha fazla aromatik halkalı PAH ağırlıklı olarak partiküllerde, (genellikle uçucu kül ve kurum gibi küçük (<2,5 µm partiküllerde) bulunur. 2 veya 3 halkalı PAH neredeyse tamamen buhar fazındadır. 4 halkalı PAH orta konumdadır. Daha ağır PAH tercihen parçacık halinde maddelerle birleşir, böylece atmosferik kirlilik ana kirliliktir. Sonuç olarak, büyük yapraklı sebzeler, otlayan sığırlar ve topraktan partiküler madde alabilen kümes hayvanları, PAH tarafından partiküllere adsorbe edilen kirlenmeye karşı hassastır. Sebze ve meyvelerin mumsu yüzeyi, çoğunlukla yüzey adsorpsiyonu yoluyla PAH'ın düşük moleküler kütlesine konsantre olabilir. PAH konsantrasyonları genellikle bitki yüzeyinde (kabuk, dış yapraklar) iç

dokuya göre daha fazladır. Dikkatli yıkama, toplam PAH'ın % 50'sine kadar çıkarabilir. Parçacık bağlı PAH yüzeyden kolayca yıkanırken mumlu katmandakiler daha zor bir şekilde çıkarılır (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

Adsorbe edilen PAH tatlı su veya deniz sedimanlarında bulunur. Tortuda yaşayan ve filtre eden organizmalar, kontaminasyona en hassastır. Çoğu organizma, PAH için yüksek bir biyolojik dönüşüm potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte, filtre beslemeli bivalfler (örneğin midye ve istiridye) fazla miktarda suyu filtreler ve PAH için düşük metabolik kapasiteye sahiptir. Suda çözünür düşük moleküler kütleli PAH'lar suda hızla bozular. Bununla birlikte, PAH'ın deniz ortamına deşarj edilen atık su ile sürekli salınımı, sanayileşmiş bölgelere yakın yaşayan çift kabuklularda yüksek konsantrasyonlara neden olabilir (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

Yiyecekler çevrede bulunan PAH'lar tarafından kirlenebilir. Birçok sebze ve meyvenin mumlu yüzeyinde PAH'lar birikebilir. Aslında, sebzeler, tohumlar ve tahıllar gibi pişmemiş yiyeceklerde PAH'ların varlığı gösterilmiştir. Bu ürünler, topraktan önemli miktarda PAH almazlar, fakat kirli parçacıkların birikmesiyle hava parçacıklarından alırlar. Bununla birlikte, diğer çalışmalar, sebzelerin topraktan ve sudan PAH alma ve bunları metabolize etme olasılığı konusunda net sonuçlar göstermemektedir. Gıdalardaki olası PAH bulaşmasının bir başka örneği trafikten kaynaklanmaktadır. Şehir içi yollara yakın mahsuller veya hayvancılık ürünlerinde PAH'lara ve nitro-PAH'lara (PAH'lardan türetilen) rastlanabilir. Su ürünleri ve balıklar gibi diğer gıda ürünleri su ve çökeltilerde bulunan PAH'lara maruz kalabilir. PAH içeriği büyük ölçüde sucul organizmaların onları metabolize etme kabiliyetine bağlıdır (Plaza-Bolanos 2010).

#### **2.4. Toplam İnsan Diyetindeki PAH'lar**

Normal veya ortalama bir insan diyetiyle ilişkili alım düzeyini ve maruz kalınan kaynakların ne kadar önemli olduğunu belirlemek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. İngiltere diyetinde PAH'ların bir analizinde, ana katkıların üçte birinin tahıllardan (yaklaşık üçte biri ve yağ ve katı yağlardan) geldiği bulunmuştur. Meyveler, sebzeler ve şekerler kalıntılarının çoğuna katkıda bulunmuştur. Bununla birlikte, et, balık, süt ve içeceklerin katkısı diğerlerine göre küçüktür (bariz olarak hazırlanan yemeklerin, İngiltere'deki öngörülemez yaz havası nedeniyle, barbekü yemeklerinin halkın çoğu için seyrek bir aktivite olduğu belirtilmelidir).

Toplam günlük 1,46 kg yiyecek ve içecek tüketimine dayanarak, günlük PAH alımı günlük diyet yükünde 3,70 mg olarak hesaplandı. Hollanda diyetinin benzer bir çalışması, tespit

edilen bileşiklerin spektrumunun İngiltere çalışmasınıninkiyle aynı olmamasına rağmen günlük ortalama PAH alım miktarı 5-17 mg'dır. Hollanda çalışması ayrıca, tahıl ürünlerinin önemli bir PAH kaynağı olduğu ve bitkisel yağların ve ürünlerinin de önemli katkılarına olduğu sonucuna varmıştır. Kuzey ve Güney Avrupa diyetleri arasında sayısız farklılıklar olmasına rağmen, İtalyan diyetinin analizi benzer düzeyde ve PAH kaynakları göstermiştir. Toplam günlük alım miktarına en fazla katkıda bulunanların tahıl, sebze ve meyve ve ayrıca et ve süt olduğu, fırında pişmiş pizza ve mangalda kırmızı ette bulunan bileşiklerin nispeten yüksek seviyelerde olduğu tahmin edilmiştir. Yeni Zelanda'da PAH'ların ortalama diyet alımının günlük 1,2 mg olduğu tahmin edilmektedir (Phillips 1999).

İtalya'da, PAH'lara (3 µg/gün) diyetle maruz kalmanın, PAH'ların kirli şehir havasından (370 ng/gün) solunum yoluyla alınmasından önemli ölçüde daha yüksek olduğu tahmin edildi. Benzo (a) pyrene tüm PAH'lar için bir taşıyıcı olarak kullanan bir ABD çalışmasında, haftalık olarak gıdadan elde edilen benzo (a) pyrene'e maruz kalma oranının sigara içmeyenlerin evlerinde genellikle % 70 olduğu görülmüştür. Ancak oran ev ısıtma türüne (bazı kömür yangınları kullanan bazı evlerde, solunum baskın maruz kalma yolu olarak kabul edildi) bağlıydı ve diyet maruziyetinin seviyeleri beklenmedik bir şekilde öğünden yemeğe çok değişken değildi. Benzer şekilde, Menzie ve ark. , ortalama 3 mg/day (toplam PAH) diyet alımının, sigara içmeyenler için günlük toplam maruziyetin yaklaşık % 96'sını oluşturduğunu tahmin etmiştir. Tütün dumanı, günde bir kez sigara içen bir kişi için 2-5 mg, günde birden fazla içen bir sigara içicisi için 15 mg'a kadar çıkar (günde üç paket) (Phillips 1999).

## **2.5. PAH'ların İnsan Sağlığına Etkileri**

PAH'ların kanser ile ilişkisini ilk olarak 1775'de Londra'da St. Bartholomew's Hospital'da cerrah olarak çalışan Percivall Pott'un, baca temizleme işçilerinin isten dolayı testis kanserine yakalandıklarını gözlemlemesi ile olmuştur. Bu gözlem kanserin çevresel faktörlerle oluştuğunun ilk kanıtı olmuştur. Ardından 100 yıl sonra Volkmann ve Bell; Almanya ve İskoçya'da parafin sektöründe çalışan insanlarda testis derisi kanserini tespit ederek Pott'un yaptığı gözlemi doğrulamışlardır (Babaoğlu 2015).

Toksisite mekanizmasının, hücre zarlarının fonksiyonuna ve aynı zamanda zarla ilişkili enzim sistemlerine müdahale ettiği düşünülmektedir. PAH'ların kanserojen ve mutajenik etkilere neden olabileceği bilinmektedir. Ayrıca güçlü immün baskılayıcı maddeler olduğu kanıtlanmıştır. Bağışıklık sisteminin gelişimi, humoral bağışıklığı ve konak direnci üzerindeki etkileri rapor edilmiştir (Abdel-Shafy ve Mansour 2015).

Laboratuvar hayvanları ve insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda yağ, katran, is, duman gibi kimyasalların özellikle benzo(a)pyrene yönünden zengin PAH kaynağı olduğu



bulunmuştur. İnsan vücudu PAH'ları elimine etmek için onları yükseltger ve suda çözünebilir hale getirir. Meydana gelen bu oksidatif metabolizma ile yüksek verimli diolepoksit türevleri oluşur. Oluşan bu diolepoksit türevleri DNA ile kimyasal tepkime verir. PAH'ların DNA ile kimyasal bağ yapması kansere sebep olur. Benzo(a)pyrene en bilindik kanserojen PAH olduğu için kanser araştırmalarında model bileşik olarak kabul edilmiştir. Sigara içen insanlarda da bu bileşiklerin DNA mutasyonuna neden olduğu görülmüştür (Babaoğlu 2015).

Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda kısa veya uzun vadede PAH'lara maruz kaldıklarında bağışıklık sisteminde, vücut sıvılarında sorunlara, akciğer, mesane ve deri kanserlerine neden olduğu görülmüştür. Yüksek miktarda BaP'ne maruz bırakılan gebe farelerde doğum zorlukları görülmüş ayrıca yavrularında doğum bozuklukları, düşük kiloda doğum gibi sorunlar meydana gelmiştir. Benzer sorunlar insanlar için de gerçekleşebilir, ancak bunu doğrulayan bir çalışma yapılmamıştır (Babaoğlu 2015).

## **2.6. Önceki Araştırmalarda Elde Edilen Sonuçlar**

Teixeira ve ark. (2007) rafinasyon adımlarının etkisini anlamak için 15 PAH içeriğini soya fasulyesi, ayçiçeği ve zeytinyağı örneklerinde alkali rafine işlemi boyunca değerlendirdi. Bu yağların sekiz ticari markası da analiz edildi. Analitik yöntem bir sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bir katı-faz temizleme (C18 ve Florisil) ve ardından florimetrik algılama ile RP-HPLC'yi içeriyordu. Çalışılan numunelerdeki toplam PAH içeriği genellikle düşük olarak kabul edilebilir. Hafif PAH'lar (2-4 halka) baskındı. Sızma zeytinyağı en yüksek değerleri göstermiştir (maks. 26 µg / kg). Alkalin rafine işlemi sırasında PAH içeriğinde belirgin bir azalma (sırasıyla ayçiçeği, soya fasulyesi ve zeytinyağlarında % 71, % 88 ve % 85) hafif PAH'larda daha belirgin olarak gözlemlendi. Nötralizasyon ve özellikle de koku giderme, PAH'ların azalmasına katkıda bulunan en etkili adımlardı. Ağartma, soya fasulyesi ve zeytinyağındaki PAH içeriğindeki hafif bir artıştan sorumluydu. Analiz edilen numunelerin hiçbiri, GSFS tarafından tavsiye edilen sınırları, ne toplam ne de ağır PAH'lar için aşmamıştır. PAH, bitkisel yağları kirletebilecek çevresel kanserojen bileşiklerdir ve rafine edilerek seviyeleri azaltılabilir. Gıda güvenliği açısından bitkisel yağların rafine edilmesi işlemi önem kazanmaktadır.

Bitkisel yağlardaki polisiklik aromatik hidrokarbon miktarı üzerine rafinasyon kademelerinin etkisiyle ilgili Akbaba (2014) çalışma yapmıştır. Bu çalışmanın amacı; kimyasal rafinasyon işleminin son iki kademesi olan renk açma ve deodorizasyon işlemlerinin nötr yağdaki PAH miktarı üzerine etkisini belirlemektir. Bu amaçla nötr ayçiçeği, soya ve mısır özü

yağı örnekleri alınmıştır. Sekiz farklı üretim partisini temsil eden sekiz örnek renk açma ve deodorizasyon işlemleri boyunca izlenmiş ve PAH miktarları belirlenmiştir. Sonuç olarak; renk açma ve deodorizasyon işleminin nötr yağlardaki PAH bulaşıklığını yaklaşık % 70 oranında azalttığı bulgulanmıştır. Deodorizasyon işlemi toplam PAH miktarını azaltmada renk açma işleminden daha etkindir. Bu etki; toplam PAH içerisinde daha büyük oranı oluşturan hafif PAH'ların deodorizasyon işleminde uygulanan yüksek sıcaklıktan önemli düzeyde etkilenmesidir. Rafinasyon işlemi önemli bir kontaminasyon olan PAH bulaşıklığını önemli düzeyde azaltan ve güvenilir ürün üretimine katkıda bulunan bir işlemdir.

Kızartmanın, mangalın, tost ve kavurma işleminin etkilerini evde hazırlanan yiyeceklerde PAH oluşumu üzerine etkisini belirlemek için Rose ve ark. (2015) tarafından yapılmıştır. Yiyeceklerde 27 farklı PAH oluşumu üzerine kızartma, ızgara, mangal, tost ve kavurma işlemlerinin etkileri incelenmiştir. Şirket içi pişirme deneylerinden toplam 256 örnek üretildi. Izgara, kızartma, kavurma ve tost deneyleri sırasında PAH oluşumuna dair çok az kanıt vardı. Deneylerde kullanılan hammaddelerle yapılan karşılaştırma, ısı kaynağından uzaklığı, pişirme ortamlarını ve pişirme koşullarının yoğunluğundan bağımsız olarak, tüm numune tipleri için PAH konsantrasyonlarında çok az artış olduğunu veya hiç olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, kömür fazlalığı odun yongaları ile mangal yapmak çoğu gıdada benzo (a) pyrene oluşumu ile sonuçlanmıştır; sadece etli burgerler için, odun kömürü (tahta talaş kullanılmadan) üzerinde mangal yapmak en yüksek seviyeleri vermiştir. Genel olarak, gıda ısı kaynağına yaklaştığında PAH seviyeleri artar. Briketlerde pişirilmiş sosislerde ve sığır eti burgerlerinde, kömürde pişirilmiş sığır eti ve somon balığı için, gıda ısı kaynağına yakın olduğu zaman PAH konsantrasyonu daha düşüktü. Pişirme süresi, bazı gıdalarda PAH'ların orta derecede artmasına neden olabilir, ancak sığır eti burgerlerindeki konsantrasyonlar, pişirme süresi % 50-100 uzatıldığında azalmış gibi görünüyordu. PAH'lar pişirme sırasında oluşturulabilir ve pişmiş gıdada üretilen ve meydana gelen miktarlar gıda türüne, kullanılan yakıt ve pişirme yöntemine bağlıdır. Odun talaşları olarak yakıt olarak odun kömürü, mangalda pişirilmiş gıdalarda en yüksek BaP oluşumuna yol açsa da, tek başına kömür sığır eti burgerlerinde en yüksek BaP konsantrasyonunu vermiştir.

Babaoğlu (2015) Konya'da dana ve kuzu kokoreçlerinde PAHın oluşum düzeyi üzerine farklı hayvansal yağların etkisini incelemiştir. Farklı hayvansal yağların (iç yağı, kabuk yağı ve kuyruk yağı) ilavesi ile dana ve kuzu ince bağırsaklarından üretilen kokoreçlerin pişirilmesi sürecinde oluşan PAHın konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan ve tüketime hazır hale gelen her bir gruptaki kokoreç örneklerinde; kuru madde, protein, yağ, kül,

pH, renk ve bazı PAHın analizleri yapılmıştır. Kokoreç örneklerinin kuru madde içerikleri % 48,85-63,14, protein içerikleri % 19,08-23,82, toplam yağ içerikleri % 24,04-40,39, toplam kül içerikleri % 0,97-1,48 ve pH değerleri 6,92-7,07 arasında değişim göstermiştir. Tüketime hazır kokoreçlerde PAH'ların olduğu belirlenmiş olup örneklerin ortalama toplam PAH içeriklerinin 3,07-40,11 µg/kg arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ortalama toplam PAH miktarlarının dana kokoreçlere göre daha düşük düzeyde olması sebebiyle, tüketicilerin kuzu kokoreçlerini tüketmesi önerilmektedir. PAH analizinde Benzo[a]antrasen (BaA), Krisen (Chry), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[k]floranten (BkF), Benzo[a]piren (BaP), Dibenzo[a,h]antrasen (DahA), Benzo[g,h,i]perilen (BghiP) ve İndeno[1,2,3-cd]piren (Icdp) bileşikleri belirlenmiştir. Kokoreçlerin ortalama BaA, Chry, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP ve Icdp içeriklerinin sırasıyla 0,47-4,86, 0,56-5,60, 0,50-5,37, 0,20-2,83, 0,63-7,73, 0,17-3,25, 0,47-6,81, 0,09-3,66 µg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir.

Youtiao veya yağ çubuğu, Çin'de tipik, geleneksel ve yaygın olarak tüketilen bir kızarmış besindir. Li ve ark. (2016) farklı kökenlerden youtiao'daki PAH konsantrasyonu belirlendi. Youtiao'daki PAH'lar, kızartma sırasında bir dizi malzeme ve yağın termal reaksiyonundan oluşabilir. Monte Carlo simülasyonu ile youtiao tüketiminden elde edilen benzo [a] piren eşdeğerleriyle ilişkili diyet maruziyeti ve kanser riski hesaplandı. Youtiao 'da 16 PAH analizi gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ile tamamlanmıştır. Toplam 16 PAH konsantrasyonu 9,90 ile 89,97 µg / kg arasındaydı. Benzo [a] antrasen (BaA), Krisen (Chr), benzo [b] fluoranten (BbF) ve benzo [a] piren (BaP) dahil olmak üzere PAH4'ün toplam konsantrasyonları, 1,41 ila 26,56 µg / kg arasında değişmiştir. PAH'lara göre yüzde 95 artan yaşam boyu kanser riski (ILCR'ler) olarak ifade edilen sağlık riski tahminleri, kuzey Çin'deki çocuklar ve kuzey ve güneydeki yetişkinler için hafif bir potansiyel kanserojen risk olduğunu göstermiştir.

Çin'de yapılan bir araştırmada (Hao ve ark. 2016) kızartma sırasındaki kolza, soya, yerkıstığı ve zeytin yağdaki 16 PAH'daki değişiklikler ve yemeklik yağlardaki PAH seviyelerini ölçmek için ve kızartma sürelerinin etkileri incelenmiştir. Tavuk nugget ve patates 15, 30 ve 45 dakika boyunca dört çeşit yağda kızartılmış olup PAH konsantrasyonları yüksek performanslı sıvı kromatografiyle ölçülmüştür (HPLC). Yemeklik yağlardaki PAH konsantrasyonu özellikle yüksek halkalı PAHlar (5 halka ve üstü) arasında kızartma süresinin artmasıyla arttığı saptanmıştır. 45 dakika derin yağda kızartılmış olan numunelerdeki yüksek halkalı PAH'ların (5 halka ve üstü) ortalama değerleri 15 dakika boyunca kızartılmış olan yağ örneklerinden 1,9 kat daha yüksek ve taze yağların seviyelerinden 31,5 kat daha yüksek olduğu

bulunmuştur. Yer fıstığı ve zeytin yağda derin yağda kızartılmış yağdaki PAH4 (benzo [a] antrasen, chrysene, benzo [b] fluoranthen ve benzo [a] pirenden oluşur) ortalama seviyeleri, Avrupa Birliği tarafından belirlenen izin verilen maksimum sınırı (10 mg / kg) aştığı saptanmıştır.

Çin'de Zhao ve ark. (2017) antioksidan olan Tert-butilhidrokinonun (TBHQ) ve yer fıstığı yüzeyinde polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH'lar) konsantrasyonlara etkisi ve kızarmış fıstıklardaki oksijenli PAH'lar (OPAH'lar) incelemiştir. 16 PAH ve 5 OPAH, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak ölçülmüştür. Kızartma yağına TBHQ'nun ilavesi toplam PAH ve toplam OPAH konsantrasyonlarını sırasıyla % 71,75 ve % 74,80; kızartmadan sonra ortalama PAH ve OPAH seviyeleri kabuklu olmayanlar kabuklu fıstıklara göre sırasıyla % 22,63 ve % 79,22 daha düşük olduğunu bulmuşlardır.

Mahugija ve Njale (2018) tütsülenmiş balık PAH'ın içeriğine yıkamanın etkileri araştırmışlardır. 13 PAH gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak belirlenmiştir. Balık örneklerinin yıkanması PAH'ların konsantrasyonları hemen hemen tüm *S. victoria* örneklerinde % 35,8 -% 100, *L. niloticus* örnekleri çoğunda % 0,6 -% 100 ve bazı *Haplochromis spp* örneklerinde % 2,9 -% 100 azaldı. *S. victoriae* numunelerindeki toplam PAH konsantrasyonları, yıkanmamış numunelerdeki konsantrasyonlara kıyasla, yıkanmış numunelerde % 77,4 -% 99,5 oranında azaltılmıştır. Yıkanan *L. niloticus* örneklerinin çoğundaki toplam PAH konsantrasyonları yıkanmamış numunelerdeki konsantrasyonlardan % 5,8 -% 77,4 daha azdı. Yıkanan *Haplochromis spp* örnekleri toplam PAH konsantrasyonları, yıkanmış örneklerin üçte birinde % 7,2 oranında azalmıştır ancak diğer örnekler azalmamıştır. Bu nedenle, balık türüne bağlı olarak tütsülenmiş balıklarda PAHlar, her ne kadar seviyeler hala izin verilen seviyeleri aştıysa da azaltılmış veya yok edilmiştir.

Bertinetti ve ark. (2018) farklı yakıtlar ve sıcaklıkla kurutmaya tabi tutulan pirinçte PAH birikimi, endüstriyel işlemler ve pişirme yöntemlerini araştırmıştır. Dört ısıtma kaynağının (odun, pirinç kabuğu soymak, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ve elektrikli ısıtma), farklı işlemlerde pirinç tanelerindeki PAH içeriği üzerine etkisi değerlendirildi. İşlem koşulları, üç kurutma sıcaklığını (40, 60 ve 80 °C), üç farklı endüstriyel prosesi (kirlenme, parlatma ve kaynatma) ve pişirmeyi içerir. Kurutma havası sıcaklığının PAH içeriği üzerinde çok az etkisi vardı. Literatürde farklı kurutma koşullarında PAH'ların oluşumu ile ilgili oybirliği yoktur. Bu nedenle, tahıl kurutma işlemlerinde yer alan parametreleri değerlendirmek, gıdalarda PAH'ların

oluşumunu, birikmesini ve kalıcılığını oluşturan mekanizmaların daha iyi anlaşılması için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

Petrarca ve Godoy (2018) gaz kromatografisi – kütle spektrometresi düşük yoğunluklu solvent dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile birlikte quechers methodu kullanılarak bebek mamasında PAHın belirlenmesi üzerine çalışılmıştır. Bebek mamasında on iki PAH'ın belirlenmesinde duyarlı bir GC – MS yöntemi rapor edilmiştir. Numune hazırlama, düşük yoğunluklu çözücü dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (LDS-DLLME) ve ultra düşük sıcaklık (-80 °C) ile birlikte QuEChERS ekstraksiyonunu içerir. QuEChERS ekstraksiyonu düşük yoğunluklu solvent dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (LDS-DLLME) ve ultra düşük sıcaklık (-80 °C) ve ardından gaz kromatografisi-kütle spektrometre analizi ile bir araya getirildiğinde bebek mamasında on iki PAH'ın belirlenmesi için uygun performans özellikleri elde edildi. Avrupa Bebek Komisyonu tarafından belirlenen bebek mamaları için belirlenen 1 µg kg<sup>-1</sup> katı sınırında seçilen PAH'ların izlenmesi için yüksek analitik duyarlılık elde edildi.

Rozentale ve ark. (2018) kurutulmuş otlar ve baharatlarda PAHın oluşumunu incelemiştir. Kurutulmuş otlar ve baharatlarda dört AB-düzenlenmiş PAH oluşumunu değerlendirmek için, düşük seviyelerde PAH'ların belirlenmesi için bir GC-MS / MS yöntemi değerlendirilmiş ve 150 bitki ve baharat örneğinin analizi için uygulanmıştır. AB tarafından düzenlenen dört polisiklik aromatik hidrokarbonun (benzo [a] piren, chrysene, benzo [b] fluoranthen ve benzo [a] antrasenin) kuru otlarda ve baharatlarda iz seviyelerinde belirlenmesi için hassas, seçici ve sağlam bir yöntem Tandem kütle spektrometrisine birleştirilmiş gaz kromatografisi, AB mevzuatında belirtilen performans kriterlerine uygun olarak detaylandırıldı ve doğrulandı. Dört PAH oluşumu için toplam 150 adet kekik, fesleğen, karabiber, kırmızı biber ve hindistan cevizi numunesi test edilmiştir. Bu PAH'lar numunelerin % 86'sında tespit edildi. Çeşnilerdeki benzo [a] piren içeriği, saptanamayan seviyelerden 6,60 µg.kg<sup>-1</sup>'e kadar değişmiştir. Örneklerin hiçbiri AB'de BaP için kabul edilebilir seviyelerin ve düzenlenmiş dört PAH'ın toplamını aşmadı. PAH'ların altı farklı kurutulmuş tek bileşenli ot ve baharatta oluşumu ilk kez değerlendirildi. Analiz edilen hemen hemen tüm baharatlarda en yüksek ortalama içeriğe sahip öncelik PAH, kekik örneklerinde 2,95-18,15 µg kg<sup>-1</sup> ve hindistan cevizi örneklerinde < 0,04-4,63 µg kg<sup>-1</sup> aralığında bulunan Chr idi. Genel olarak, araştırılmış baharatlar arasında PAH'larla en az kirlenmiş olan hindistan cevizi numuneleri bulunurken, analiz edilen hindistan cevizi numunelerinin sadece % 16'sında BaP bulundu. PAH'lar için maksimum seviyeler (ML'ler) yakın zamanda belirlendi (EC, 2015), 1 Nisan 2016'dan itibaren AB pazarında satılan kurutulmuş mutfak bitkileri ve baharatların benzo [a] piren için 10 µg / kg ML'yi benzo [a]

piren (BaP), benzo [a] antrasen (BaA), benzo [b] fluoranthen (BbF) ve krisen (Chr) 'nin toplamı için ve ML 50 µg / kg geçmemesi gerektiğini belirttiler.

Santos ve ark. (2019) Brezilya'da kahve deminde PAH ve bunların oksitlenmiş ve nitratlanmış türevlerini bulmaya yönelik analiz geliştirmişlerdir. Analizler, gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi ile analiz edilerek soğuk elyaf katı fazlı mikro ekstraksiyon (CF-SPME) ile ekstraksiyon edildi. Geliştirilen yöntem, test içi ve analizler arasında sırasıyla % 4,5 ile % 16,4 ve % 9,8 ile % 19,8 arasında değişen iyi bir hassasiyet sunmuştur. Geri kazanım % 82,1 ile % 96,3 arasında değişmiştir ve doğruluk, tayin katsayılarını ( $R^2$ ) 0,980 ile 0,999 arasında gösteren iyi bir ayar göstermiştir. Bu yöntemle kahve demlerinde Benzo (k) fluoranthene, benzo (b) fluoranthene, pyrene, asenaphthylene ve nacenaphthene, en bol bulunan PAH'lardır. Ek olarak, 5,12-naftalenkinon, en bol bulunan oksid-PAH'tı ve 1-nitropiren ise en bol bulunan nitro-PAH'dı. Önerilen yöntem çok yönlüdür, PAH'lerin, nitratlanmış ve oksijenli türevlerin eş zamanlı olarak çıkarılmasını sağlar ve ticari kahve örneklerinin analizine başarıyla uygulandı.

Drwal ve ark. (2019) Polonya'da PAH'ların yeni doğanların gelecekteki yaşamlarında işlev ve sağlık riskleri ile ilgili gözden geçirme çalışması yapmışlardır. PAH'lara maruz kalmasının insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri solunum, kardiyovasküler ve immünolojik hastalıkların artması olarak gözlenmektedir. PAH maruziyeti özellikle hassas bir grup olan hamile kadınlar ve gelişmekte olan yavrulardır. PAH'lar plasenta bariyerini geçebilir ve yayınlanmış verilerin çoğu, PAH'lara doğum öncesi ya da erken doğum sonrası maruz kalmanın gelişimsel toksisitesi olabileceğini göstermiştir. Epidemiyolojik veriler, intrauterin büyüme geriliği gibi PAH'larla maruz kalma ile görülme sıklığını ve etkisinin arttığını göstermektedir. Daha da ötesi, PAH'ların olumsuz etkileri daha sonra gelişimde gözlenir, düşük IQ, davranış problemleri, alerji veya astım problemleri gibi. Bu inceleme şu anda PAH'ların plasental fonksiyon üzerindeki etkileri ile plasental farklılaşmalara özel bir vurgu yaparak elde edilebilir veriler, anjiyogenez, hormon sinyali ve çocuklukta ve yetişkinlikte PAH'lara maruz kalmanın sonuçları kısaca incelenmiştir. Dünyadaki farklı popülasyonlarda maternal kan, plasenta, kordon kanı veya sütteki PAH konsantrasyonları ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Mevcut veriler, PAH'ların plasenta detoksifikasyonunu modüle ettiğini, ve plasentanın hücrelerinin çoğalmasına ve farklılaşmasına neden olabildiğini göstermektedir. PAH'lara maruz kalma, hormon sinyallerinin yanı sıra plasentada uygun vaskülarizasyonu bozar. Ayrıca, fetal gelişim ve birkaç çocuk / yetişkinlik hastalıkları, erken yaşamdaki PAH'lara maruz kalma ile ilişkilidir sonucuna varılmıştır.

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

Araştırmada kullanılan zeytinyağı (Kırlangıç Naturel Sızma Zeytinyağı, Türkiye), kanola (Yonca Rafine Yemeklik Kanola Yağı, Türkiye), mısır (Aro Rafine Yemeklik Mısır Yağı, Türkiye), ayçiçeği (Yudum Rafine Ayçiçek Yağı, Türkiye), ticari kızartma yağı (Bizim Kızartma Yağı, Türkiye) ve patatesler piyasadaki marketlerden alındı. Kullanılacak olan patatesler ortadan ikiye bölünerek pratik patates soğan sebze dilimleyici, doğrayıcı, rende aletinin dilimleme kısmıyla 6×6 mm eninde kızartmaya uygun şekilde dilimlendi. Kızartma sıcaklığı ve süreler için de mutfak uygulamalarındaki parametreler seçilmiştir. Her numune için 3 paralel olacak şekilde çalışıldı.

#### **3.2. Yöntem**

##### **3.2.1. Kızartma İşlemi**

190 °C'ye kadar ısınabilen fritöz kullanılarak dilimlenmiş patatesler zeytinyağı, kanola, mısır, ayçiçeği ve ticari kızartma yağları ayrı ayrı konularak 130-150-170 °C'lerde her sıcaklık için de ayrı ayrı 1, 3 ve 5'er dakika kızartma işlemine tabi tutulmuşlardır. Kızaran patateslere laboratuvarda Quechers metodu ile PAH oluşumuna bakılmıştır. Metodun uygulandığı numunelerden elde edilen ekstrakt viallere alınarak GC-MS/MS cihazında PAH metodu ile okutulmuştur.

##### **3.2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler**

Patates kızartmasında yapılacak olan analiz boyunca kullanılacak olan kimyasallar ve malzemeler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Kullanılacak olan kimyasal ve malzemeler

<b>Kimyasalın Adı</b>	<b>Formülü</b>	<b>Özellik/Menşe</b>
Benzo(a)piren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	Safılık %99-100, Accu Standart 10 mg, Lot no:121213AG
Benzo(b)fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	Safılık %99-100, Accu Standart 10 mg, Lot no:121213AG
Benzo(a)antracene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	Safılık %99-100, Accu Standart 10 mg, Lot no:121213AG
Chrysene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	Safılık %99-100, Accu Standart 10 mg, Lot no:121213AG
Asetonitril	CH <sub>3</sub> CN	LC-MS safılıkta, Merk No:1.00029.2500, Cas No:75-05-8
Asetik Asit	CH <sub>3</sub> COOH	Merk No:1.00063.2511, Cas No: 64-19-7
Quechers 1.Aşama Tuzları	Magnezyum sülfat (MgSO <sub>4</sub> ), Sodyum asetat (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub> )	6 g susuz MgSO <sub>4</sub> , 1.5 g C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub> içerir. Agilent Part No:5982-5755, FG Lot No:6298116-02
Quechers 2.Aşama Tuzları	PSA,C18, Magnezyum sülfat (MgSO <sub>4</sub> )	400 mg PSA, 400 mg C18, 1199.8 mg MgSO <sub>4</sub> içerir. Agilent Part No: 5982-5158, FG Lot No: 6356234-02
Santrifüj	-	Hettich Zentrifugen ROTOFIX 32
PTFE 0,45 µm Filtre	-	ISO LAB PTFE-45/25 MM Syringe filters
Vial	-	1,5 ml'lik koyu renkli cam vial
Şırınga	-	Ayset Tıbbi Ürünler 2 ml Lot No:15530



### 3.2.3. Çözeltiler

% 1'lik asetik asit içeren asetonitril hazırlamak için 10 ml asetik asit alındı ve asetonitrille litreye tamamlandı.

### 3.2.4. Standart Çözeltiler

BaP, B(b)Flu, B(a)A ve Chr 10 mg'lık saf standartlar ilgili firmadan temin edildi. Her bileşikten 10 mg tartılıp 50mL'lik balon jöjeye tartılıp asetonitrilde çözündürüldü. 200 ppm ana stok hazırlanmış olur bundan da 25 µL alınıp 50mL lik balon jöjeye asetonitrille tamamlanır böylelikle 100 ppb hazırlanmış oldu. Elde ettiğimiz 100 ppb konsantrasyondaki standardımızdan 0,5, 1, 2, 5, 10 ppb geri almalı standartlı örnekler hazırlandı. Hazırlanan tüm çözeltiler etiketlenerek -18 °C'deki derin dondurucuda saklandı.

### 3.2.5. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi Cihazı

Çalışmalarda Thermo Scientific TSQ8000 Triple Quadrupole GC-MS/MS cihazı kullanıldı (Şekil 3.1). TSQ8000 GC-MS/MS cihazı, vakum pompası, autosampler, enjeksiyon portu, iyon kaynağı, TG-5MS 30mx0,25mmx0,25µm kolon, kuadropol çubukları, dedektörünün bulunduğu parçalarla donatılmıştır.



Şekil 3.1. GC-MS/MS Cihazı

GC-MSMS sisteminde ise taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Ayrıca MS/MS gazı argondur. Okumalar aşağıdaki şartlarda gerçekleştirilmiştir:

Kolon	TG-5MS 30mx0,25mmx0,25um
Kolon Gaz Akışı	1-1,5 mL/min
Split Akışı	70 mL/min
Fırın Sıcaklığı	110°C-350°C
PTV(Front)	
Sıcaklık	280°C-290°C
Split Flow	20 mL/min
Enjeksiyon Hacmi	2 µL

### 3.2.6. PAH'ların Belirlenmesi

BaP, BbFlu, BaA ve Cyrisen'nin saptanmasında kullanılan yöntem dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlar; örnek hazırlama, ekstraksiyon-temizleme, kromatografik tayin ve hesaplama.

Örnek hazırlama: Her farklı yağ örneğinde ve yağlara ait farklı sürelerde kızartılmış patatesler homojen olacak biçimde Şekil 3.2'deki öğütücülerde (Yazıcılar, Model L6E) ayrı ayrı öğütüldü. Öğütülen numuneler karışmaması için özel olarak isimlendirildi. Kullanılan yağın baş harfi, sıcaklık derecesi ve süre (örneğin; Kanola 150°C 5 dk, K-150-5 şeklinde isimlendirildi) öğütücüler, vialler ve cihaz okutmalarında aynı şekilde ilerletilmiştir.



**Şekil 3.2.** Numune homojenizasyon işlemine kullanılan öğütücü

Ekstraksiyon ve temizleme: Öğütülerek homojen hale getirilen numuneler boş 50 ml'lik santrifüj tüpleri içerisine 15 gr olacak şekilde tartılır. Üzerine, içerisinde 6 g magnezyum sülfat ve 1,5 g sodyum asetat olan Quechers 1.aşama tuzları eklendi. Ardından %1'lik Asetik asit içeren Asetonitril çözeltilisinden 15 ml eklendi. Otomatik çalkalayıcı (Benchmark, Roto-Bot) ile 2 dk çalkalandı. 4000 devirde 2 dk. santrifüj edildi (Anonim 2012). Bir sonraki aşama olan temizleme aşamasına geçildi. Şekil 3.3'de olduğu gibi işlemler yapıldı.



**Şekil 3.3.** Ön işlem kısımları (Ekstraksiyon ve temizleme)

Bu aşamada 15 ml'lik içerisinde 400 g PSA, 400 g C18 ve 1200 g Magnezyum Sülfat olan Quechers 2.aşama tuzlarının üzerine 50 ml'lik tüpte bulunan ekstraktan 8 ml alınarak içerisine eklendi. Otomatik çalkalayıcı ile 2 dk boyunca çalkalandı. 4000 devirde 2 dk santrifüj

edildi (Anonim 2012). Daha sonra 2,5 ml'lik enjektörle üst fazdan çekilerek 0,45 µm'lik filtreden geçirilerek cam viallere alındı. Bu aşamalarda Şekil 3.4. ve Şekil 3.5.'de görünen otomatik çalkalayıcı (Benchmark, Roto-Bot) ve santrifüj cihazı (Hettich, Rotofix 32) kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Otomatik Çalkalayıcı



Şekil 3.5. Santrifüj Cihazı

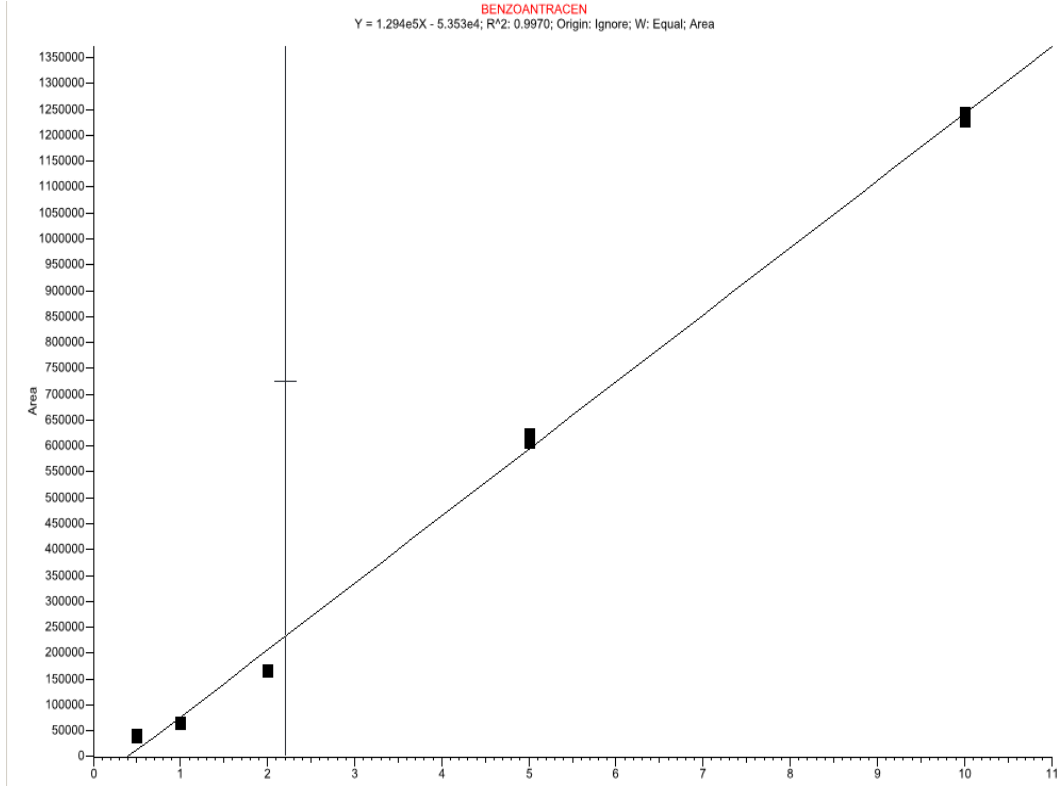
Kromatografik Tayin: Vialler GC-MS/MS cihazında PAH metodu kullanılarak okutuldu.

Hesaplama: Cihaz okuması sonunda eğer herhangi bir etken maddede sonuç bulunursa o etken maddenin ölçüm belirsizliğine göre sonuç elde edildi.

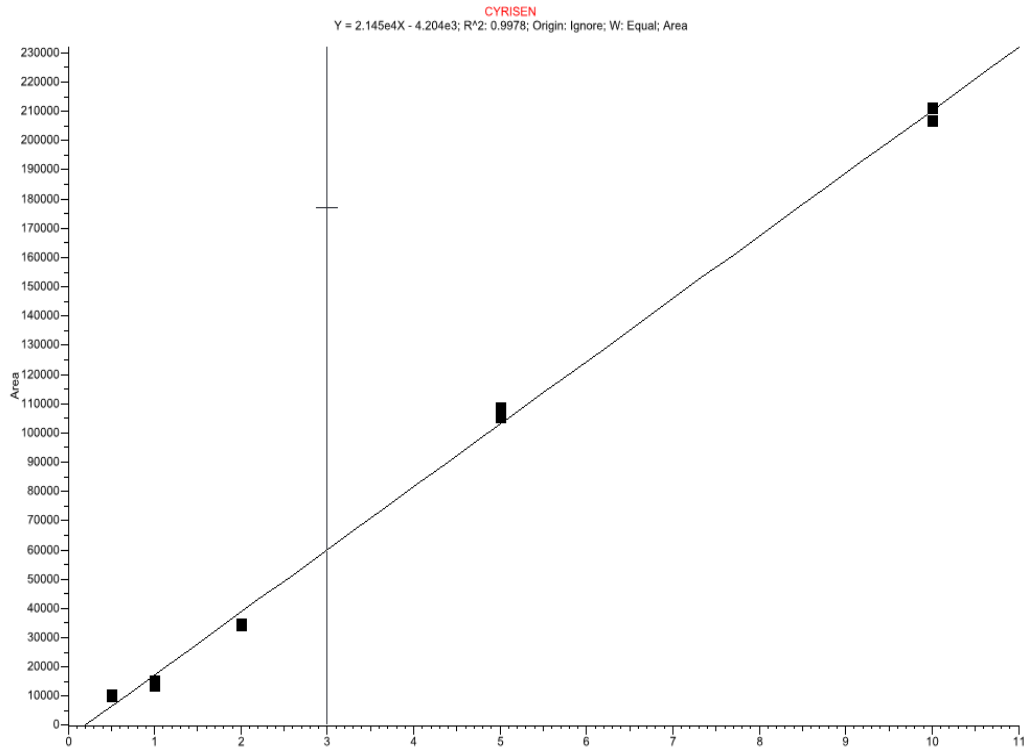
### 3.2.6.1. Kalibrasyon

Kalibrasyon grafiği 0,5, 1, 2, 5,10 ppb olacak şekilde noktalar oluşturuldu. Matriks etkisini önlemek için temiz kızartılmış patates örneğine 100 ppb'lik stok çözeltisinden 0,5 ppb için 75 µl, 1 ppb için 150 µl, 2 ppb için 300 µl, 5 ppb için 750 µl ve 10 ppb için 1500 µl standart eklenerek geri almalı kalibrasyon eğrisi çizdirildi.

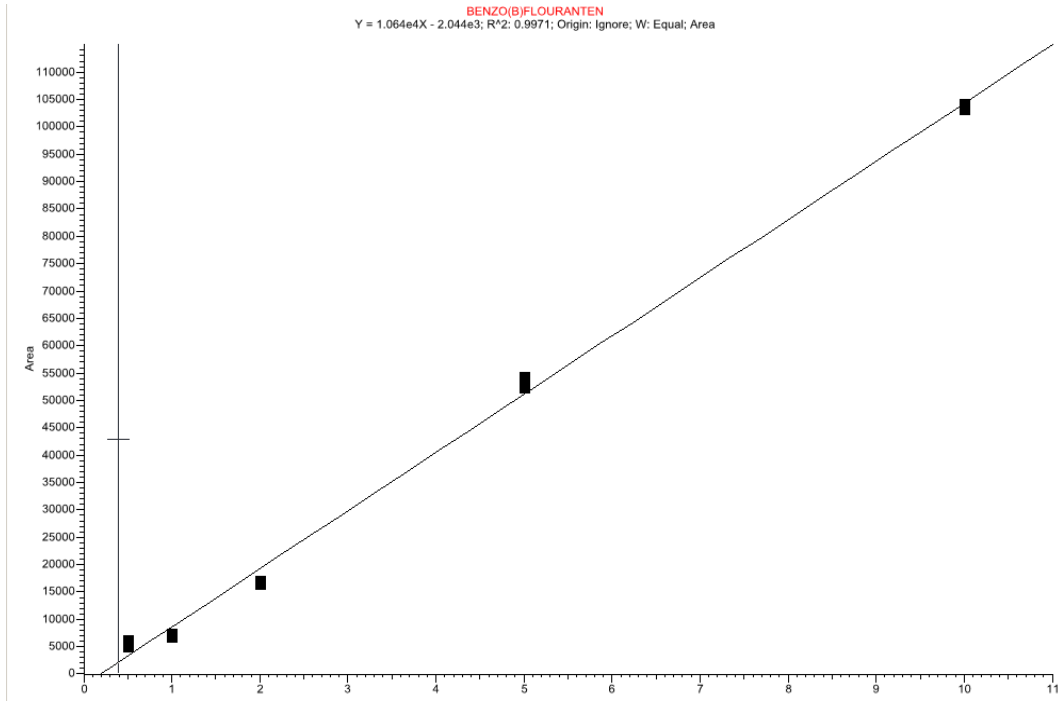
0,5µg/L, 1µg/L, 2µg/L, 5µg/L, 10µg/L konsantrasyonları ile oluşan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.6., 3.7., 3.8. ve 3.9.'da gösterilmiştir.



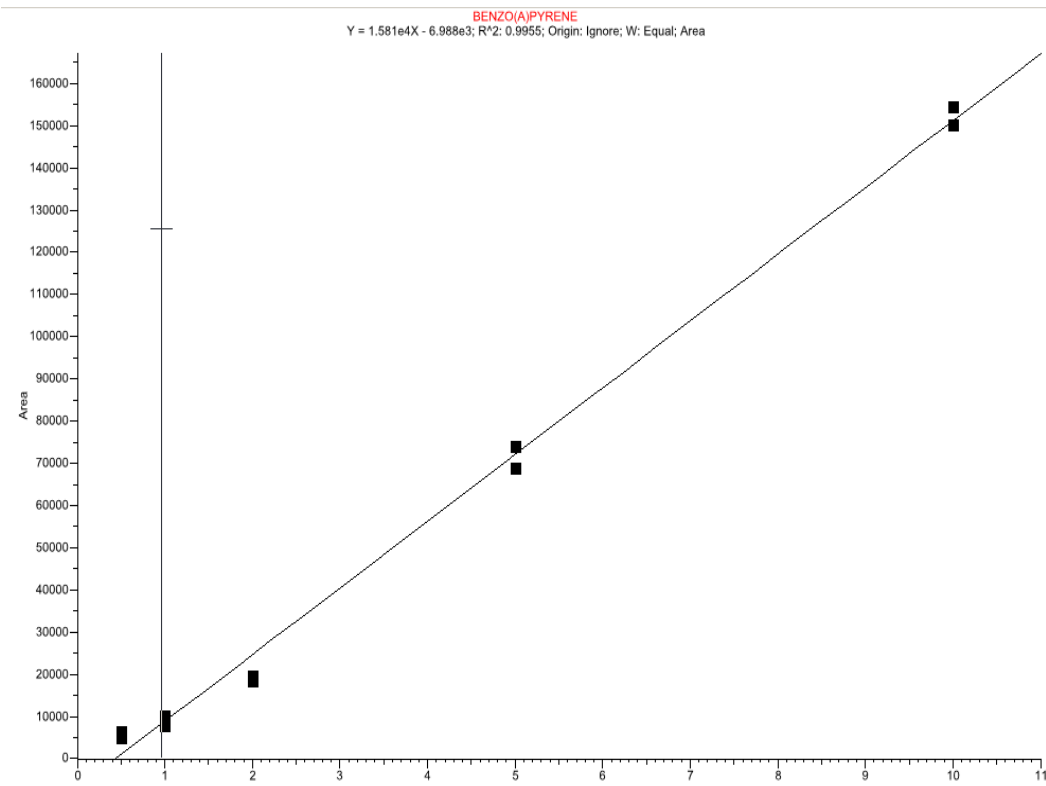
Şekil 3.6. Benzo[a]anthracene kalibrasyon grafiği



Şekil 3.7. Chrisene kalibrasyon grafiği



Şekil 3.8. Benzo[b]flouranten kalibrasyon grafiği



Şekil 3.9. Benzo (a) Pyrene kalibrasyon grafiği

### 3.2.6.2. Geri alma

Geri kazanım oranı spike örnek hazırlanarak test edilir. Türk Gıda Kodeksi Eser Elementler ve Bulaşanlar Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma, Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği (Tebliğ No:2017/7) göre PAH'lar için tüm düzeylerde % 50-120 arasında geri alma sağlanmalıdır. Geri kazanım oranı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır. Çizelge 3.2.'de her bir konsantrasyon için geri alma oranları verilmiştir.

$$\% \text{ Geri kazanım} = (\text{Bulunan değer} / \text{Spike miktarı}) \times 100$$

**Çizelge 3.2.** Geri alma oranları

<b>İlave Edilen Miktar, µg/kg</b>	<b>B(a)P Geri Kazanım Oranı</b>	<b>B(b)Flu Geri Kazanım oranı</b>	<b>B(a)A Geri Kazanım Oranı</b>	<b>Chr Geri Kazanım Oranı</b>
0,5	160,36	142,36	148,2	130,1
1	102,75	86,35	92,6	86,35
2	78,82	84,49	84,635	93,035
5	94,03	101,286	102,364	104,226
10	98,773	98,138	99,027	98,087
Ortalama	106,9466	102,5248	105,3652	102,3596

### 3.3.6.3. Tespit limiti ve tayin limiti

Tespit limiti (LOD) standart sapmanın 3 ile çarpılması, tayin limiti (LOQ) ise standart sapmanın 10 ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır.



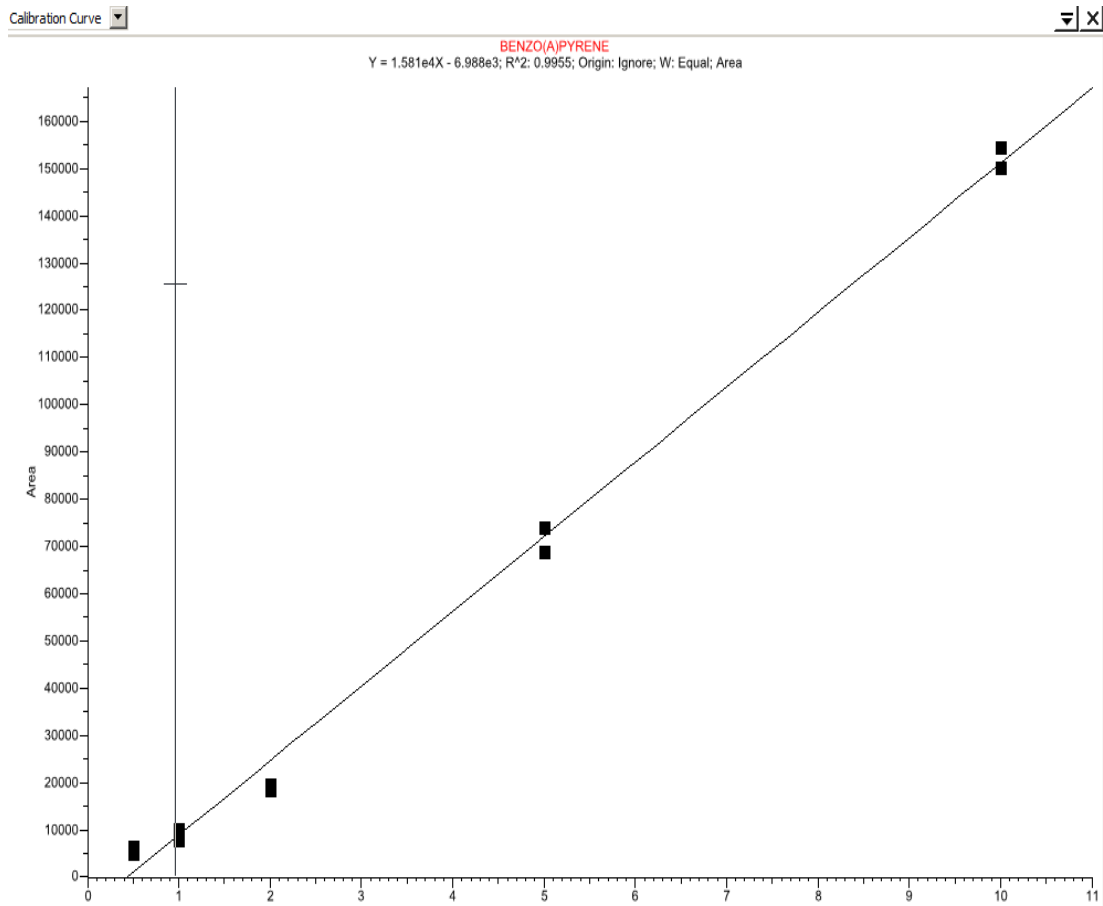
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Kalibrasyon

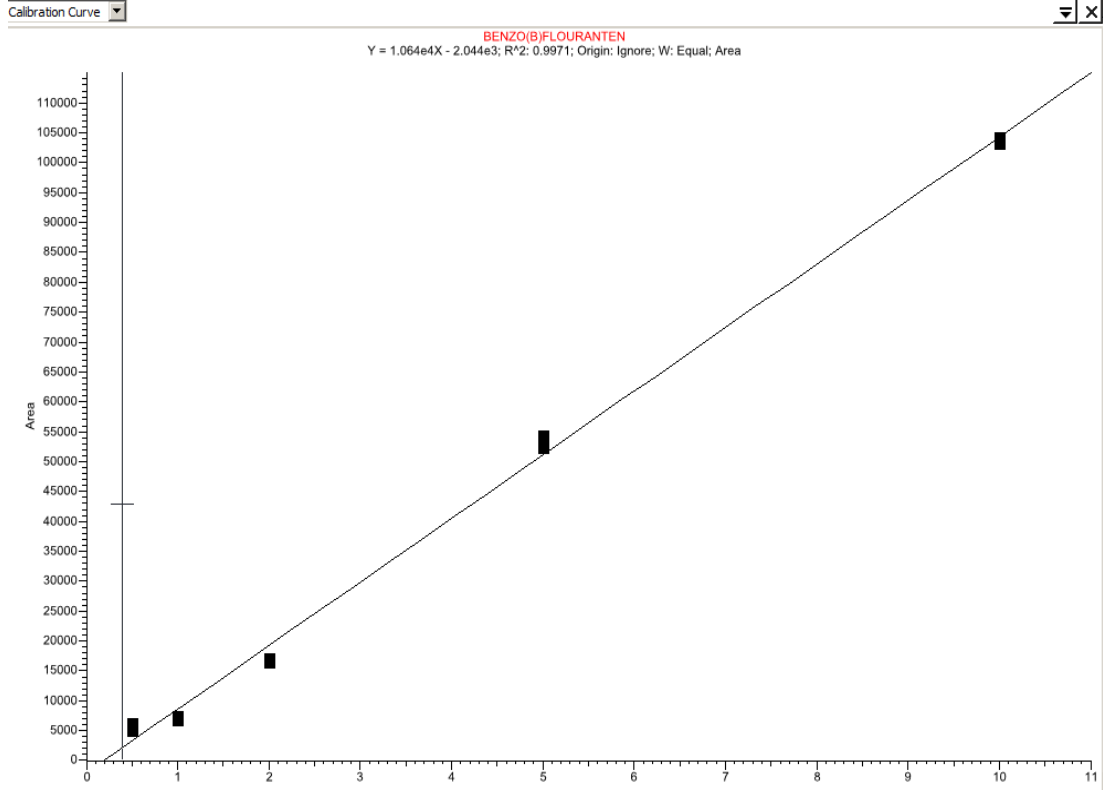
Analitik değerlendirme için kalibrasyon eğrisinin değerlendirilmesi önemlidir. Ekstraksiyon çözeltileri; analit içermediğinden emin olunan örneklerle değişen derişimlerde PAH standardı ilavesi yaparak kalibrasyon eğrisi türetilmiştir.

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0,5, 1, 2, 5, 10 µg/kg konsantrasyonlarına eşdeğer BaP, BbFlu, BaA, Chr standart çözeltileri kullanılmıştır. Regresyon katsayısı ( $R^2$ ) sırasıyla 0,9955, 0,9971, 0,9970 ve 0,9978 olarak hesaplanmıştır.

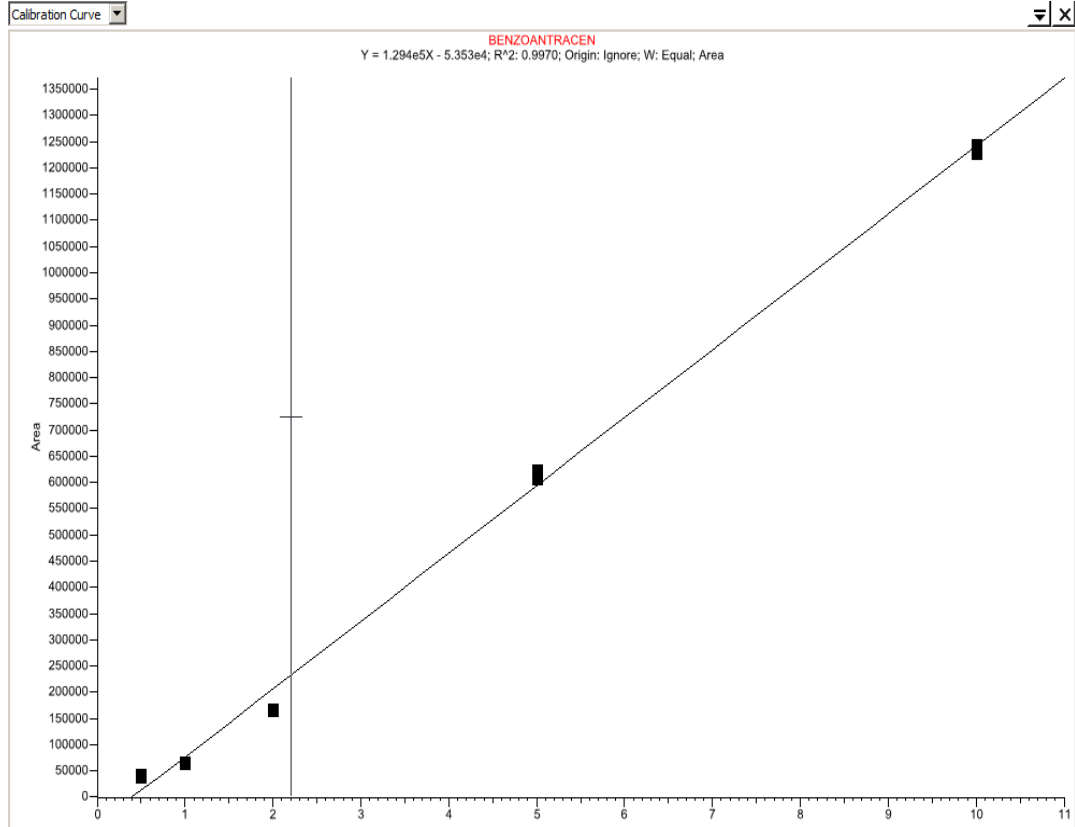
Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında konsantrasyona karşılık gelen pik alanlarına göre değerlendirilme yapılmıştır. Her bir etken maddenin standart kalibrasyon eğrisi aşağıdaki Şekil 4.1., 4.2., 4.3. ve 4.4. 'de verilmiştir.



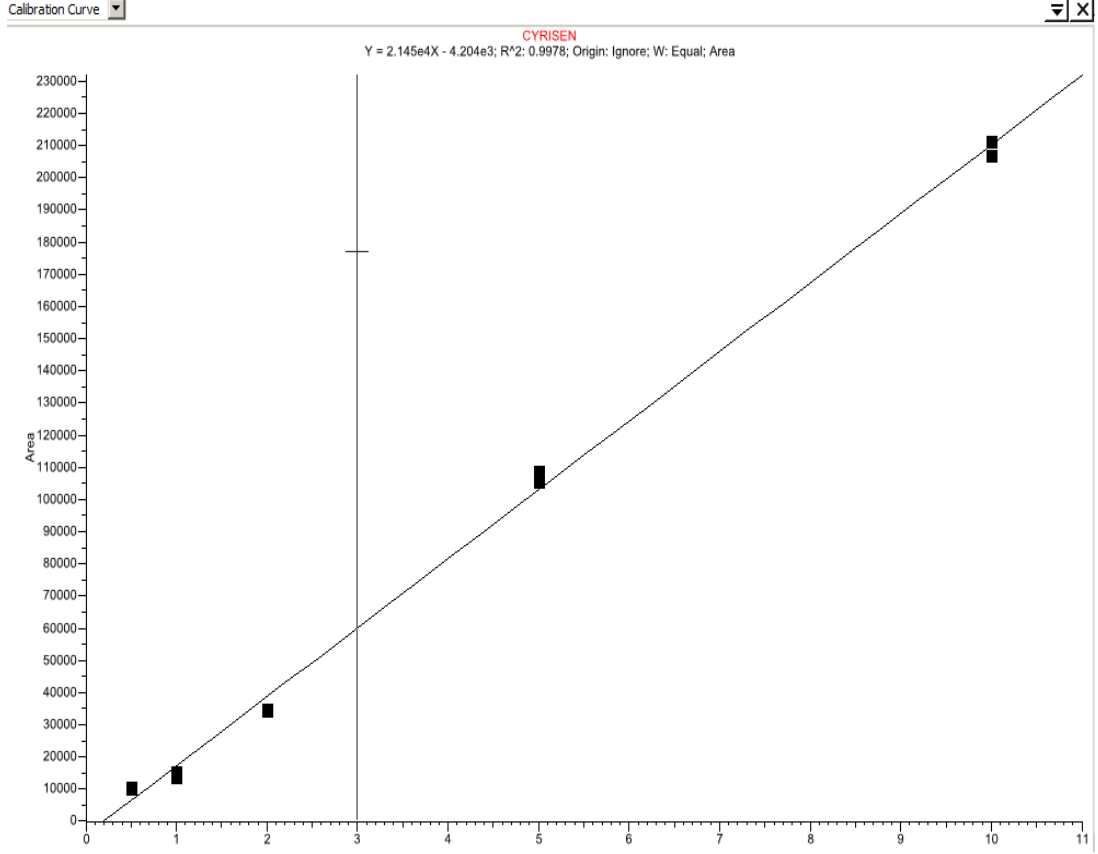
Şekil 4.1. BaP standart kalibrasyon eğrisi (0,5-10 ppb)



Şekil 4.2. BbFlu standart kalibrasyon eğrisi (0,5-10 ppb)



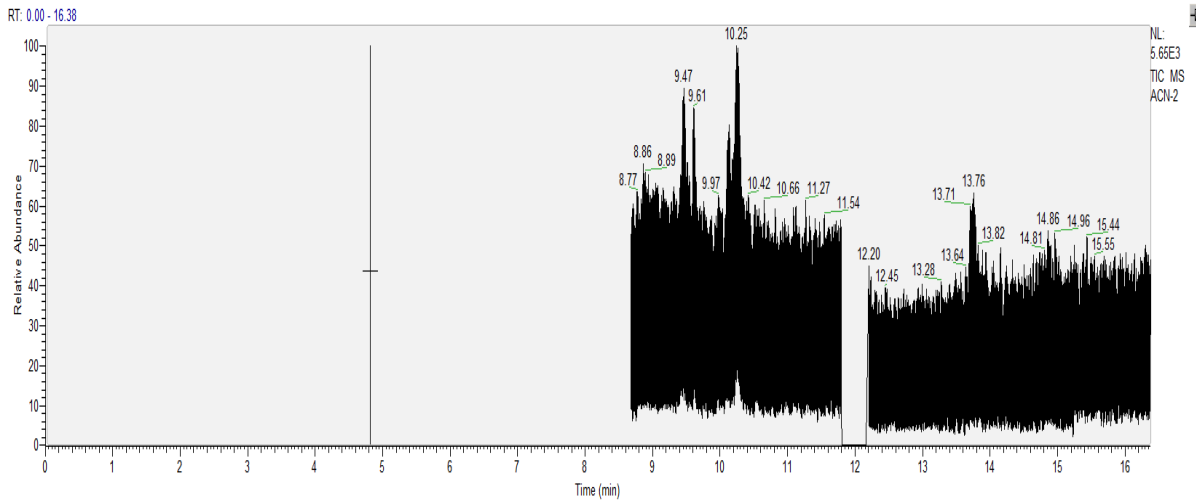
Şekil 4.3. BaA standart kalibrasyon eğrisi (0,5-10 ppb)



Şekil 4.4. Crh standart kalibrasyon eğrisi (0,5-10 ppb)

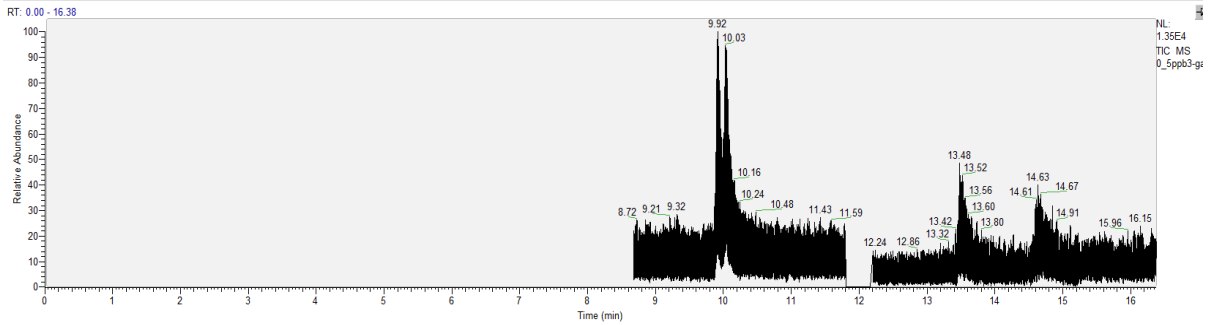
## 4.2. Geri Kazanım

BaP ve PAH4 (BaP, BbFlu, BaA ve Chr) tespit yönteminin performans deneyleri geri kazanım oranlarının belirlenmesi ile bakıldı. Ayrıca kimyasal malzemedan kaynaklanan herhangi bir girişim olup olmadığına bakmak için içerisinde örnek olmadan kullanılan solventler analiz edildi ve GC-MS/MS cihazında okutuldu. Şekil 4.5.'de içerisinde örnek olmayan kimyasal malzemenin kromatogramı verildi. Kimyasal malzemedan kaynaklanan girişim olmadığı gözlemlendi.

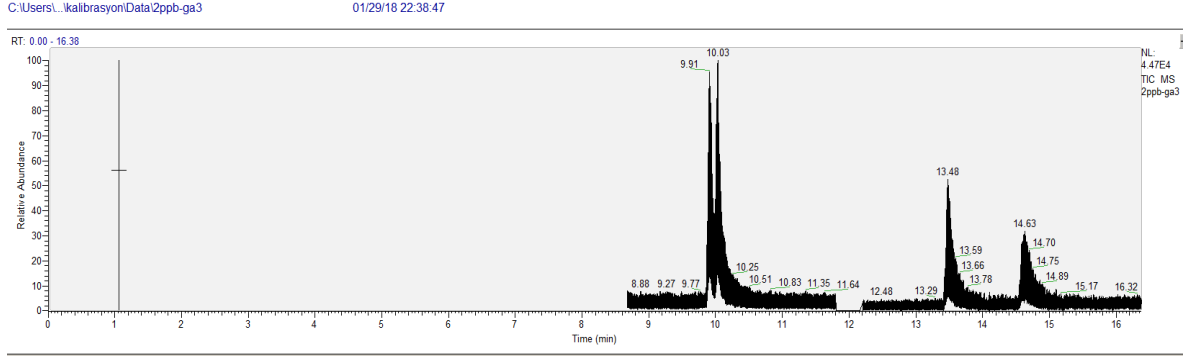


Şekil 4.5. Kimyasal kontrolü için elde edilen kromatogram

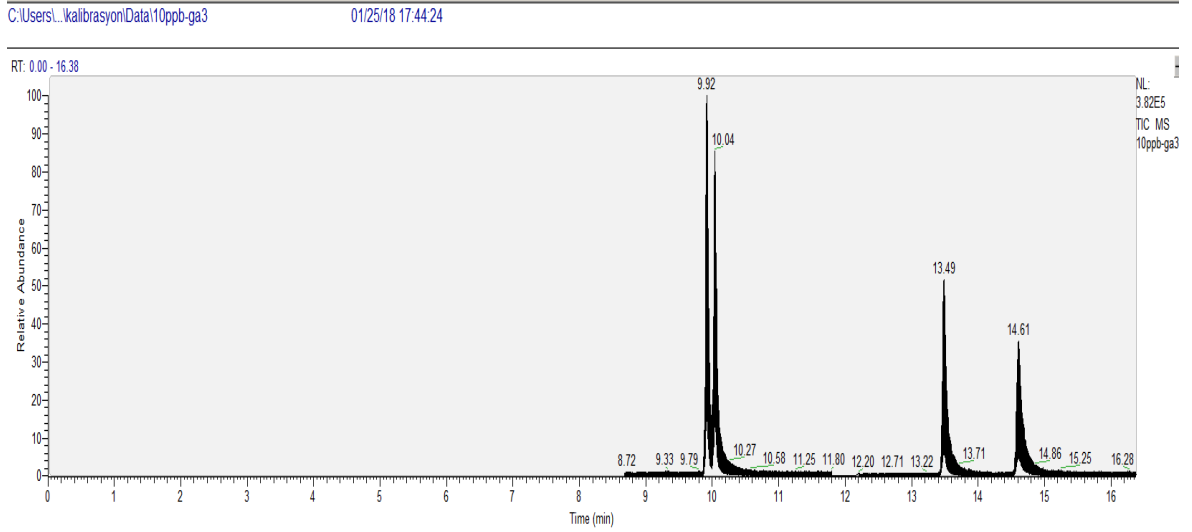
Kullanılan yöntemin etkin bir yöntem olduğunu kanıtlamak için PAH4 içeren standarttan 0,5, 1, 2, 5 ve 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 'lık geri kazanımlar yapıldı. GC-MS/MS cihazında her bir standart için ayrı ayrı 6 tekrarlı okutmalar yapıldı. Şekil 4.6., 4.7. ve 4.8.'de 0,5, 2 ve 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  standart içeren BaP, BbFlu, BaA ve Chr geri kazanım kromatogramları verildi.



Şekil 4.6. 0,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  PAH4 geri kazanım kromatogramı



Şekil 4.7. 2 µg/kg PAH4 geri kazanım kromatogramı



Şekil 4.8. 10 µg/kg PAH4 geri kazanım kromatogramı

Her bir PAH için örneklerde farklı geri kazanım oranı tespit edilmiştir. Çizelge 4.1.'de örneklere uygulanan geri kazanım oranlarından 2 µg/kg olan verilmiştir.

Çizelge 4.1.'de PAH4 için 2 µg/kg geri alma kazanım oranları (%)

İlave Edilen Standart Miktarı	BaP Geri Kazanım	BbFlu Geri Kazanım	BaA Geri Kazanım	Chr Geri Kazanım
2 µg/kg	78,82	84,49	84,64	93,04

PAH analiz yöntemlerinin performansı, farklı ilave düzeylerine karşılık elde edilen geri kazanım oranlarıyla değerlendirilmektedir. Türk Gıda Kodeksine göre PAH için geri kazanım

oranlarının % 50-120 değerleri arasında olması istenmektedir. Çizelge 4.1.'de grldği gibi bu çalışmada elde edilen analiz yöntemine ait geri kazanım oranları Türk Gıda Kodeksi değerleriyle uyumludur.

### 4.3. PAH Analiz Sonuçları

Ayçiçek, mısır, kanola, zeytinyağ ve ticari kızartma yağlarıyla 130, 150 ve 170 C'deki patates kızartmalarında yapılan PAH analizinde elde edilen değerler LOD altında olduğundan tespit edilemedi olarak değerlendirildi. BaP, BbFlu, BaA ve Chr etken maddeleri ve örneklere uygulanan işlemler aşağıdaki izelge 4.2.'de ayrıntılı olarak verildi.

rnek olarak Ayçiçek yağında 130 C'de 5 dk ve zeytinyağında 170 C'de 5 dk kızartılan patates kızartmalarındaki kromatogramlar Şekil 4.3.1. ve Şekil 4.3.2'de verildi. Şekil 4.3.1.'de üst tarafta gözüken kromatogram örneğe aitken altındaki kromatogram 2 g/kg geri kazanım yapılmış örneğe aittir. Gzktği gibi karşılaştırma yaparak bakıldığında örnekte PAH4'e ait herhangi bir pik oluşmadı.

Şekil 4.3.2.'de en üstteki kromatogram zeytinyağında kızartılan patatese aittir. Burada da herhangi bir PAH oluşumu gözükmedi.

Rose ve ark. (2015) yaptıkları çalışmalarda farklı pişirme yöntemlerinin ve srelerin PAH oluşumu üzerindeki etkisi bölüm 2.6.'da ayrıntılı olarak anlatıldı. Pişirme süresinin bazı gıdalardaki PAH miktarını etkilediği ortaya konuldu. Sığır eti burgerlerinde, PAH konsantrasyonu pişirme süresi %50 - %100 uzatıldığında azalmış gibi görünüyor. Bizim alışmamızda 1-3-5 dk. gibi kısa sürelerde yağlarda yaptığımız patates kızartmalarında süre arttığı zamanda da PAH oluşumunu etkileyen bir durum olmadı. Rose ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada mangalda pişirilen ürünlerde PAH oluşumu gözlemlenirken, farklı pişirme yöntemlerinden olan kızartma işleminde PAH oluşumu gözlemlenmedi. Bizim alışmamızda kullandığımız derin yağda kızartma yöntemiyle elde ettiğimiz sonuçlarla bu çalışmadaki yöntemle elde edilen sonuçlar paralellik göstermektedir. Kızartma yöntemi farklı ürün grupları olsa bile PAH oluşumu açısından temiz sonuçlar elde edildi.

Li ve ark. (2016) Çin'in geleneksel yemeği olan Youtiao (hamur kızartması) zerinde araştırmada PAH oluşumunun kızartma sırasında kullanılan malzeme ve yağdan kaynaklandığını gözlemladiler. PAH'ın yağdan dolayı bulaştığı görülmektedir. PAH miktarının büyük ölçüde gıdalardaki yağ içeriğiyle ilgili olduğu söylenmektedir. Bizim alışmamızda kullandığımız yemeklik yağlarda rafine edilmiş yağlar olduğu için PAH açısından temizdir.

Rafinasyon işlemi sırasında PAH konsantrasyonu azalmaktadır. Tercih edilen pişirme yöntemi kızartmadır. Kızartma yöntemi birçok üründe PAH kontaminasyonuna sebep olmamaktadır. İki çalışmada da ortak sonuçlara varıldı.

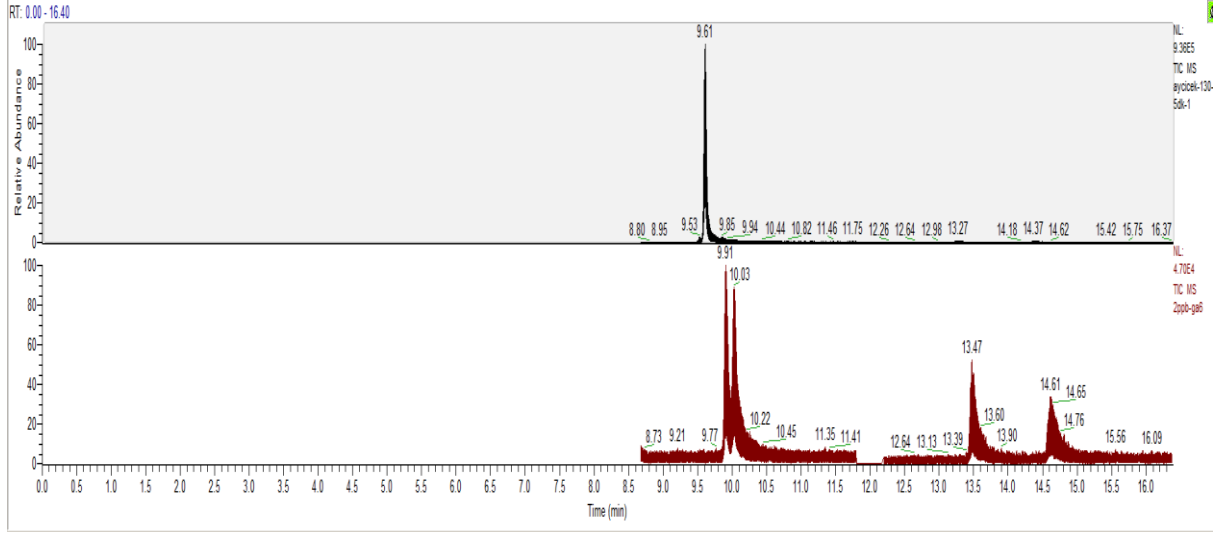
**Çizelge 4.2.** Araştırma sonucunda farklı yağlarda kızartılan patateslerde saptanan değerler

Kızartma Yağları	Aranan PAH çeşitleri											
	BaP		BbFlu		BaA		Chr					
Ayçiçek Yağı	130 °C	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	
		3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	
		5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	
	150 °C	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	
		3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	
		5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	
	170 °C	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	
		3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	
		5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	
	Zeytinyağı	130 °C	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
			3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b
			5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b
150 °C		1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	
		3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	
		5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	
170 °C		1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	
		3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	
		5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	
Mısır Yağı		130 °C	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
			3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b
			5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b
	130 °C	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	
		3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	3 dk	t.e.d.b	
		5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	

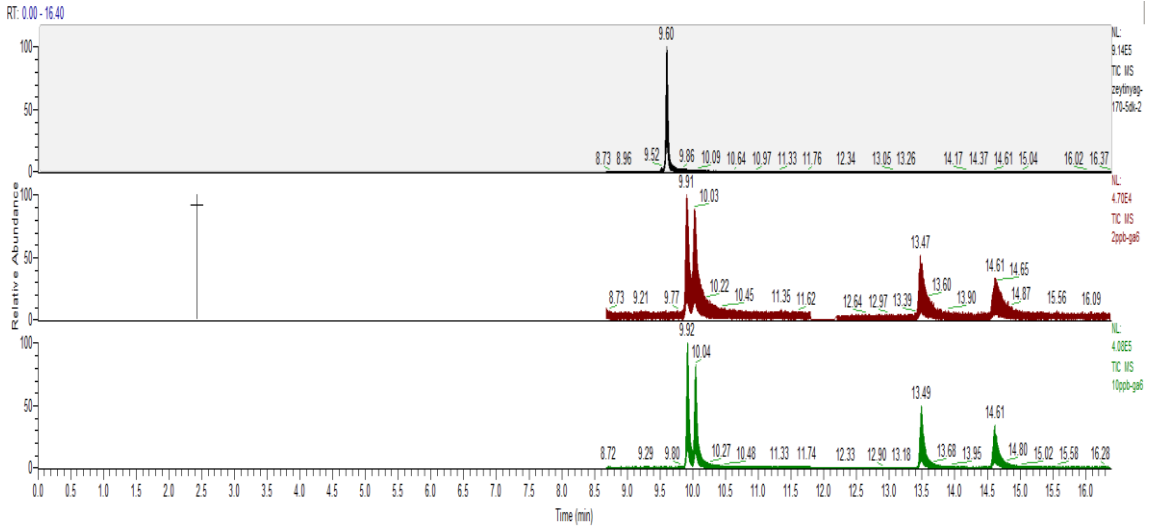
	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
150 °C	3 dk	t.e.d.b	150 °C	3 dk	150 °C	3 dk	150 °C	3 dk
	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b
	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
170 °C	3 dk	t.e.d.b	170 °C	3 dk	170 °C	3 dk	170 °C	3 dk
	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b
Kanola Yağı	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
	130 °C	3 dk	130 °C	3 dk	130 °C	3 dk	130 °C	3 dk
		5 dk	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b
	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
	150 °C	3 dk	150 °C	3 dk	150 °C	3 dk	150 °C	3 dk
		5 dk	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b
	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
170 °C	3 dk	170 °C	3 dk	170 °C	3 dk	170 °C	3 dk	
	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b
Ticari Kızartma Yağı	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
	130 °C	3 dk	130 °C	3 dk	130 °C	3 dk	130 °C	3 dk
		5 dk	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b
	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
	150 °C	3 dk	150 °C	3 dk	150 °C	3 dk	150 °C	3 dk
		5 dk	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b
	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b	1 dk	t.e.d.b
170 °C	3 dk	170 °C	3 dk	170 °C	3 dk	170 °C	3 dk	
	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b	5 dk	t.e.d.b

<sup>1</sup>t.e.d.b.= tespit edilebilir düzeyde bulunamadı.





**Şekil 4.3.1.** Ayçiçek yağında 130 °C’de 5dk kızartılmış patates kızartması örneğine ait kromatogram ve 2 µg/kg geri kazanım örneğinin kromatogramı



**Şekil 4.3.2.** Zeytinyağında 170 °C’de 5 dk kızartılmış patates kızartması örneğine ait kromatogram ve 2, 10 µg/kg geri kazanım örneğinin kromatogramları

Hao ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada tavuk nugget ve patatesler 15-30-45 dk yemeklik yağlarla kızartmanın PAH konsantrasyonunu etkilediği sonucuna varmışlardır. Taze soya yağı ve yerfıstığı yağı numuneleri için sırasıyla en düşük (189,9 mg/kg) ve en yüksek (2754,8 mg/kg) PAH konsantrasyonları oluşmaktadır. Bitkisel yağlar çoğunlukla PAH içermez, bitkisel hammaddeler gibi çevresel kirleticiler tarafından kirletilirler ve tohum kuruma sonucu da kirlenirler. Onlar birde çözücü ekstraksiyonu, toprak yakma, paketlenme yoluyla, malzeme

teması, mineral yağ kalıntısına maruz kalma ve kirlenmiş su veya topraklardan göç ile kontamine olurlar. Bu çalışmada, zeytin ve yerfıstığı yağlarında diğer yağlardan daha yüksek konsantrasyonda PAH içerdiği bulunmuştur. Yenilebilir yağların tekrar tekrar kullanılmasından kaçınılması gerektiği sonucu çıkarılmaktadır. Belirtildiği gibi, yemeklik yağların özellikle gıda ürünlerinin kızartması sırasında pişirilmesinde kullanılması ve tekrar kullanılması, PAH seviyesindeki artışa eşlik edebilir ve bu nedenle risk faktörünü en aza indirmek için kontrol edilmesi gerekir (Singh ve ark. 2016). Bizim çalışmamızda taze yağlar kullanılarak kızartma işlemi yapıldı ve süreler bu çalışmadaki gibi uzun olmadığından dolayı PAH oluşumu görülmedi. Ortak kullanılan zeytinyağında farklı sonuçlar elde etmemizin sebebi bizim natürel sızma zeytinyağı kullanmamız ve taze yağ kullanımı ile kızartma işlemi yapmamızdır. Çalışmaların birbiriyle uyumlu olduğu görüldü.

Bertinetti ve ark. (2018) farklı yakıtlar ve sıcaklıkta kurutmaya tabi tutulan pirinçte PAH birikimi ile ilgili yapılan araştırmada kurutma havası sıcaklığının PAH içeriği üzerinde çok az etkisi olduğu görüldü. İzlenen on altı PAH'dan dokuzu farklı işlemlerde tespit edildi. Odunla ( $131,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) kuruturken en yüksek toplam PAH konsantrasyonu, ardından pirinç kabuğu soyma ( $45,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), LPG ( $15,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) ve elektrikli ısıtma ( $7,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) bulundu. Toplam PAH içeriği, ısıtma kaynağına göre değişmekteydi, odun en yüksek seviyeleri sunmakta, ardından pirinç kabuğu soyma, LPG ve elektrikli ısıtma gelmektedir. Parlatma işlemi, pişirildikten sonra elimine edilen PAH içeriğinde bir azalmaya neden oldu. Kabuğun bir bariyer ve/veya gaz emici olarak rolü henüz tam olarak açıklanmamıştır. Bununla birlikte, bütün yarı kaynatılmış pirinçte PAH konsantrasyonundaki artış, genellikle kabukta tutulan PAH göçünün tahılın içine ilerlediğini göstermiştir. Elektrikli ısıtma ile kurutma, incelenen diğer ısıtma kaynaklarına kıyasla daha düşük PAH kontaminasyonu sağlamıştır. Benzo [a] antrasen ve krisen yokluğu, elektrikli ısı ile kurutmanın sağlık için herhangi bir risk oluşturmadan kullanılabileceğini göstermiştir. Anlatılan çalışmada kurutma sıcaklığından ziyade farklı kurutma işlemlerinin (özellikle odunda kurutma) PAH oluşumuna sebep olduğu görüldü. Yaptığımız çalışmayla ilişkilendirmek istersek pişirme sıcaklığıyla arasında bağ kurabiliriz. 130-150-170 °C'deki sıcaklıklarda yaptığımız kızartma işlemlerinde PAH oluşmasına sebep olmamıştır. Elde ettiğimiz literatür bilgisinden de yola çıkarak PAH oluşumunun çok daha yüksek sıcaklıklarda (500-1200 °C) oluştuğunu görmekteyiz.

2005 yılında Avrupa Birliği (208 sayılı Komisyon Tüzüğü/2005) doğrudan tüketim için veya yiyeceklerde bir bileşen olarak kullanılan sıvı ve katı yağlarda benzo (a) piren için maksimum 2  $\mu\text{g/kg}$  seviyesini belirledi ve benzo (a) piren ve diğer genotoksik bileşik olan 15

PAH analizi ayrıca istendi (Moret ve ark. 2005). Ancak, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) tarafından 2008'de ve Komisyon Tüzüğüne (AB) 19 Ağustos 2011, 835/2011 yapılan yorumlarda sadece benzo (a) piren, gıdadaki diğer PAH'ların varlığının uygun bir göstergesi değildir; bunun yerine, özellikle dört PAH (benzo (a) piren, benzo (a) antracene, benzo [b] flouranthene ve chrysene) gıdalarda PAH'ların en uygun göstergeleridir (Anonim 2008). Bu 4 PAH'ın maksimum tolere edilebilir sınırı 10 µg/kg olarak ayarlanmıştır.

Ülkemizde; Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından 29 Aralık 2011 tarihli yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, 1881/2006/EC sayılı Gıdalardaki Belirli Bulaşanların Maksimum Limitlerinin Belirlenmesi Hakkında Avrupa Birliği Komisyon Tüzüğüne paralel olarak hazırlanmıştır. Yasal limiti katı ve sıvı yağlarda (doğrudan insan tüketimine sunulan veya gıda bileşeni olarak kullanılan) BaP maksimum 2 µg/kg PAH4 (BaP, BbFlu, BaA, Chr) toplam maksimum değeri 10 µg/kg olarak belirtilmiştir (Anonim 2011).

## 5. SONUÇ

Ayçiçek, mısır, kanola, zeytinyağı ve ticari kızartma yağlarında evsel tüketimde kullanılan sıcaklık aralıklarından olan 130-150-170 °C’de 1-3-5 dk kızartma işlemi patateslere uygulandı. Elde edilen numuneler Quechers metotuna göre analiz edildi. Daha sonra GC-MS/MS cihazında kantitatif analizi yapıldı. Çalışmalar sonucunda PAH oluşumu gözlemlenmedi. Elde ettiğimiz sonuçlar Bulaşanlar Tebliği’ne uygun çıktı.

Quechers ekstraksiyonu ve gaz kromatografisi-kütle/kütle spektrometre analizi ile bir araya getirildiğinde yağlı gıdalardaki 4 PAH’ın belirlenmesi için uygun performans özellikleri elde edildi. Temizleme aşamasında PSA ve C18 emici maddeler kullanılarak bileşiklerin geri kazanımını etkilemeden potansiyel yardımcı maddelerin çıkarılması sağlandı.

Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi için kullanılan kalibrasyon grafiklerinde her bir etken madde için farklı regresyon katsayısına ulaşıldı. B(a)P ,B(b)Flu, B(a)A ve Chr için sırasıyla elde edilen regresyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,9955, 0,9971, 0,9970 ve 0,9978 olarak hesaplandı. Regrasyon hesabında elde edilen  $R^2$  değeri 1’e yaklaştıkça absorban ile konsantrasyon arasındaki ilişki artar, elde edilen sonucun doğruluk payı artar. Yani  $R^2$  değeri ne kadar yüksek çıkarsa eşitlik o kadar sağlıklı demektir. Buda yaptığımız deneyin doğruluğunu göstermektedir.

Numunemize spike yaparak 0,5, 1, 2, 5, 10 µg/kg olacak şekilde standart ilavesi yapılmış ve 6 tekrarlı çalışıldı. B(a)P, B(b)Flu, B(a)A ve Chr etken maddelerinde ortalama geri kazanım oranları sırasıyla 106,9466, 102,5248, 105,3652 ve 102,3596’dır. Türk Gıda Kodeksi Eser Elementler ve Bulaşanlar Seviyelerinin Resmi Kontrolü İçin Numune Alma, Numune Hazırlama ve Analiz Metodu Kriterleri Tebliği (Tebliğ No:2017/7) göre PAH’lar için tüm düzeylerde % 50-120 arasında geri alma sağlandı. Bu aşamada da tebliğe uygunluk vardır. Metodun tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Önceden yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere kızartma tekniği ile yapılan kızartmalarda PAH oluşumunun ancak tekrarlı kullanılan yağlarda yapılan işlemlerde olduğu görüldü. Taze yağ kullanılarak yapılan kızartmalarda PAH oluşma riski yok denilebilir. Sağlık açısından risk oluşturan PAH’lardan diyet yoluyla alımın çok fazla olduğu yapılan araştırmalarda göz önüne serilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Abdel-Shafy HI, Mansour MSM (2015). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons:Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egyptian Journal of Petroleum.
- Abed MM, Demirhan B (2018). Patates Bitkisine (Solanum tuberosum L.) Genel Bir Bakış. International Journal of Life Sciences and Biotechnology, 1(1): p. 1-9.45-53
- Akbaba A (2014). Bitkisel Yağlardaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Miktarı Üzerine Rafinasyon Kademelerinin Etkisi. Y.Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova-İZMİR.
- Alver E, Demirci A, Özcimder C (2012). PAH ve Sağlığa Etkileri. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3 (1);45-52.
- Anonim (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food [1] - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. European Food Safety Authority, The EFSA Journal, 724; 1-114.
- Anonim (2011). Bulaşanlar yönetmeliği. Resmi gazete: 29 aralık 2011 tarih ve 28157 (3.mükerrer) sayı. Türk Gıda Kodeksi
- Anonim (2012). Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fish with Agilent Bond Elut Ouechers AOAC Kit and HPLC-FID. USA, <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5990-5441EN.pdf>, (Erişim Tarihi: 13.06.2019).
- Anonim (2019). Patates hasadı. <https://www.tzob.org.tr/basin-odasi/haberler/patates-hasadi> (erişim tarihi, 30.01.2019).
- Ayaz A ve Yurttagül M (2012). Besinlerdeki Toksik Öğeler - II, Sağlık Bakanlığı No: 727, ISBN: 978-975-590-243-2, Ankara.
- Aydın ÖŞ (2016). Bazı Et Türlerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Oluşumuna Farklı Pişirme Yöntemlerinin Etkisi. Y. Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Bababoğlu AS (2015). Dana Ve Kuzu Kokoreçlerinde PAH Oluşum Düzeyi Üzerine Farklı Hayvansal Yağların Etkisi. Y. Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Babür TE ve Gürbüz Ü (2015). Geleneksel Pişirme Yöntemlerinin Et Kalitesine Etkileri. Journal of Tourism and Gastronomy Studies, 3/4: 58-64.
- Başara BB, Soyututan Çİ, Aygün A, Özdemir TA, Kulali B, Uzun SB, Birge Kayış B, Pekerçli P, Yentür GK, Kıcıman Ö, Aydoğan Kılıç D (2018). Sağlık Bilgi Sistemleri Genel Müdürlüğü, Sağlık Bakanlığı.
- Bertinetti IA, Ferreira CD, Monks JLF, Sanches-Filho PJ, Elias MC (2018). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rice subjected to drying with different fuels plus temperature, industrial processes and cooking. Journal of Food Composition and Analysis 66 109–115.
- Commission Regulation (EU) (2011). No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons

in foodstuffs. <http://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/?uri=CELEX:32011R0835> (erişim tarihi, 20.05.2019).

- Demir İ ve Demirbağ Z (1999). PAH' ın Biyolojik Olarak Parçalanması. *Tr.J. of Biology* 23: 293–302.
- Drwal E, Rak A, Gregoraszcuk EL.(2019). Review: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—Action on placental function and health risks in future life of newborns. *Toxicology* 411: 133–142.
- Hao X, Li J, Yao Z (2016). Changes in PAHs levels in edible oils during deep-frying process. *Food Control*, 66: 233-240.
- Jafarabadi AR, Bakhtiari AR, Yaghoobi Z, Yap CK, Maisano M, Cappello T (2019). Distributions and compositional patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives in three edible fishes from Kharg coral Island, Persian Gulf, Iran. *Chemosphere*, 215: 835-845.
- Keskin Fİ ve Kaya S (2004). Et ve Ürünlerinin Pişirilmesi Sırasında Oluşan Zararlı Maddeler: PAH. *Türk Veteriner Hekimleri Birliği Dergisi*, 8 (3-4):74-82.
- Li G, Wu S, Wang L, Akoh CC (2016). Concentration, dietary exposure and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in youtiao, a Chinese traditional fried food. *Food Control* 59 328-336.
- Mahugija JAM, Njale E (2018). Effects of washing on the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contents in smoked fish. *Food Control*, 93: 139-143.
- Moret S, Purcaro G, Conte LS (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils from canned foods. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107, 488e496.
- Palamutoğlu R, Sarıçoban C, Kasnak, C (2014). PAH ve Et Ürünlerinde Oluşumu. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 9 (3):47-57.
- Petrarca MH, Godoy HT (2018). Gas chromatography–mass spectrometry determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in baby food using QuEChERS combined with lowdensity solvent dispersive liquid–liquid microextraction. *Food Chemistry*, 257: 44-52.
- Phillips DH (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation Research*, 443: 139-147.
- Plaza-Bolanosa P, Frenicha AG, Vidala JLM (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends. *Journal of Chromatography A*, 1217: 6303-6326.
- Rose M, Holland J, Dowding A, Petch S, White S, Fernandes A, Mortimer D (2015). Investigation into the formation of PAHs in foods prepared in the home to determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting. *Food and Chemical Toxicology*, 78 1–9.
- Rozentale I, Lun AY, Zacs D, Bartkevics V (2018). The occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in dried herbs and spices. *Food Control*, 83: 45-53.
- Santos RR, Leal LDV, Cardeal ZL, Menezes HC (2019). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated and oxygenated derivatives in coffee brews using an

efficient coldfiber-solid phase microextraction and gas chromatography massspectrometry method. *Journal of Chromatography A*, 1584 64–71.

Singh L, Varshney JG, Agarwal T (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food. *Food Chemistry*,199: 768-781.

Sun Y, Wu S, Gong G (2019). Trends of research on polycyclic aromatic hydrocarbons in food: A 20-year perspective from 1997 to 2017. *Trends in Food Science & Technology*, 83: 86-98.

Tayar M (2010). *Gıda Güvenliği*, T.C. Marmara Belediyeler Birliği Yayını, İstanbul, 360 s.

Teixeira VH, Casal S, Oliveira MBPP (2007). PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. *Food Chemistry* 104 106–112.

Zhao X, Wu S, Gong G, Li G , Zhuang L (2017). TBHQ and peanut skin inhibit accumulation of PAHs and oxygenated PAHs in peanuts during frying. *Food Control*, 75: 99-107.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1987 yılında Ankara'nın Gölbaşı ilçesinde doğdu. İlköğretim, Ortaöğretim ve Lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2011 yılında Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünü bitirdi. 2013 yılından beri Tarım ve Orman Bakanlığı bünyesinde çalışmaktadır. 2016 yılından bugüne kadar Kocaeli Gıda Kontrol Laboratuvarı Kalıntı Analiz Biriminde aktif bir şekilde çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk sahibidir.