

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ISIL İŞLEMLERDE FARKLI YAĞ ASİDİ BİLEŞİMİNİN FURAN OLUŞUMU
ÜZERİNE ETKİSİ**

Kübra EMEKTAR

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Kübra EMEKTAR tarafından hazırlanan “Isıl İşlemlerde Farklı Yağ Asidi Bileşiminin Furan Oluşumu Üzerine Etkisi” adlı tez çalışması 04/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Aziz TEKİN

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Behiç MERT

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Cansu Ekin GÜMÜŞ

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Aziz TEKİN

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



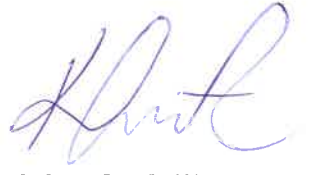
Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

04 /02/2020



Kübra EMEKTAR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ISIL İŞLEMLERDE FARKLI YAĞ ASİDİ BİLEŞİMİNİN FURAN OLUŞUMU ÜZERİNE ETKİSİ

Kübra EMEKTAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Furan, insanlarda muhtemel kanserojen etkili bir bulaşandır. Halkalı yapıda olan furan, düşük molekül ağırlıklı olduğundan kaynama noktası çok düşüktür, bu nedenle uçucu bir bileşendir. Furan, ısıtma işlemlerinin etkisiyle bazı bileşenlerin termal degradasyonu sonucu oluşur. Bu çalışmada farklı yağ asidi kompozisyonlarının ısıtma işlemleri sırasında furan oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, farklı doymamışlık derecelerine sahip rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağına 170, 180 ve 190 °C’ de 8 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanmıştır ve 0, 2, 4, 6 ve 8. saatlerdeki furan oluşumları incelenmiştir. Bulgular, furan oluşumuyla süre arasında doğrusal bir ilişki bulunduğunu göstermiştir. Sıcaklık da furan oluşumuna etkilidir ve sıcaklık yükseldikçe furan oluşumunda önemli artışlar gözlenmiştir. Tüm sıcaklıklarda 8 saat ısıtma işlemi sonunda en düşük furan oluşumu Ayçiçek yağında gözlenirken, en yüksek oluşum 190 °C’de soya yağında elde edilmiştir. Kinetik parametrelerin belirlenmesi için sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği eşitlikleri kullanılmıştır. Reaksiyon hız sabitleri (k) sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. Arrhenius eşitliği kullanılarak ayçiçek, soya ve zeytinyağına ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 45.08, 100.24 ve 22.41 J/mol olarak tespit edilmiştir.

Şubat 2020, 61 sayfa

Anahtar kelimeler: Isıtma işlemi, bitkisel yağ, furan

ABSTRACT

Master Thesis

INFLUENCE OF FATTY ACID COMPOSITION ON FURAN FORMATION IN HEAT PROCESSES

Kübra EMEKTAR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Food Engineering

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Furan, a possible carcinogenic contaminant for humans, has a low molecular weight and boiling point. It forms as a result of thermal degradation of the components by the effect of heat treatments. In this study, impacts of different fatty acid composition on the furan formation during heat treatments was investigated. Refined vegetable oils having different unsaturation degrees such as sunflower, soybean and olive oils were heated at 170, 180 and 190 °C for 8 hours. Furan formation was analysed in the samples withdrawn at 0, 2, 4, 6 and 8 hours of heating. Results showed that furan formation linearly increased with time. Temperature is also effective on the furan formation that considerable increases were observed in reaction rate constants with increasing the temperature. The lowest furan formation was observed in sunflower oil at all temperatures after 8 hours while the highest one (356.38 ng / ml) was recorded in soybean oil at 190 °C after the same time. Zero order kinetic equations were used to determine kinetic parameters. Rate constants (k) increased depending on the temperature. Using the Arrhenius equation, the activation energy (E_a) for sunflower, soybean and olive oils were calculated as 45.08, 100.24 ve 22.41 J/mol, respectively.

February 2020, 61 pages

Key Words: Heat treatment, vegetable oil, furan

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, bilgisini ve desteğini esirgemeyerek çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde büyük katkıları bulunan, akademik ortamda engin fikirleriyle gelişmeye katkıda bulunan değerli hocam ve çok değerli danışmanım Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı),

Çalışmam boyunca bilgi ve görüşlerinden yararlandığım ve çalışmalarım süresince manevi desteklerini esirgemeyerek tüm aşamalarında yakın ilgi ve desteklerini benden esirgemeyen Arş. Gör. Meryem Nur Kantekin-Erdoğan' a (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), çalışmalarım boyunca manevi anlamda bana güç veren sevgili arkadaşlarım Büşra Canbaz, Gizem Melissa Erdem ve Zühre Nur Yanık'a.

Hayatım boyunca hep yanımda olup ve bu süreçte beni hem maddi hem manevi anlamda destekleyen aileme en içten duygularıyla sonsuz teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tez çalışması 17H0443009 proje numaralı ve 'Isıl İşlemlerde Farklı Yağ Asidi Bileşiminin Furan Oluşumu Üzerine Etkisi' konulu Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğünce desteklenen proje kapsamında yürütülmüştür.

Kübra EMEKTAR

Ankara, Şubat 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Furan Özellikleri	3
2.2 Gıdalarda Furan İçeriği	4
2.3 Gıdalarda Furan Oluşma Mekanizmaları	8
2.3.1 Aminoasitlerin degradasyonu yoluyla furan oluşumu	9
2.3.2 Karbonhidrat degradasyonu yoluyla furan oluşumu	9
2.3.3 Askorbik asitten furan oluşumu	11
2.3.4 Yağ asitlerinden furan oluşumu	12
2.4 Toksikolojisi.....	13
2.5 Furan Oluşumuna Neden Olan Prekürsörler ve Azaltma Stratejileri.....	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	20
3.1 Materyal	20
3.1.1 Kimyasallar.....	20
3.2 Yöntem	20
3.2.1 Örneklerin hazırlanması	20
3.2.2 Furan analizi.....	21
3.2.2.1 Standartların hazırlanması	22
3.2.2.2 Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi	23
3.2.3 Toplam polar madde tayini.....	25
3.2.4 Yağ asidi dağılımı.....	25
3.2.5 Peroksit değeri.....	25
3.2.6 K_{232} , K_{270} özgül absorpsanları.....	25
3.2.7 Tokoferol bileşimi	26
3.2.8 Serbest asitlik.....	26

3.2.9 Mono-digliserit	26
3.2.10 İyot sayısı	27
3.2.11 İstatistiksel analiz	28
3.2.12 Kinetik parametrelerin belirlenmesi	28
4. BULGULAR VE SONUÇLAR	30
4.1 Furan Oluşumu	30
4.2 Polarite Değişimi	36
4.3 Tokoferol İçeriği.....	37
4.4 Yağ Asidi Bileşimi	39
4.5 Furan Oluşum Kinetiğinin Belirlenmesi.....	47
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	53
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	61

SİMGELER DİZİNİ

E_a	Aktivasyon enerjisi
α	Alfa
K_0	Arrhenius eşitlik sabiti
β	Beta
$^{\circ}\text{C}$	Celcius
dk.	Dakika
δ	Delta
Fe	Demir
γ	Gama
R	Gaz sabiti
g	Gram
g/mol	Gram/mol
He	Helyum
J	Joule
J/mol	Joule/mol
K	Kelvin
kg	Kilogram
kGy	Kilogray
R^2	Lineer regresyon
L	Litre
M	Metre
μg	Mikrogram
$\mu\text{g/kg}$	Mikrogram/kilogram
$\mu\text{g/mL}$	Mikrogram/mililitre
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
meq	Miließdeğer
meq/kg	Miließdeğer/kilogram
meq/ O_2	Miließdeğer/oksijen
mg	Miligram
mg/kg	Miligram/kilogram
mL	Mililitre
mL/dk.	Mililitre/dakika
mm	Milimetre
ppm	Milyonda bir
T	Mutlak sıcaklık
ng	Nanogram
ng/g	Nanogram/gram
ng/kg	Nanogram/kilogram
ng/mL	Nanogram/mililitre
O_2	Oksijen
n	Reaksiyon derecesi
r	Reaksiyon hızı
k	Reaksiyon hız sabiti
h	Saat

cm	Santimetre
tr	Trans izomer
%	Yüzde
14:0	Miristik asit
16:0	Palmitik asit
16:1	Palmitoleik asit
18:0	Stearik asit
18:1	Oleik asit
18:2	Linoleik asit
18:3	Linolenik asit
20:0	Araşidik asit
22:0	Behenik asit

Kısaltmalar

FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
Troloks	6-hidroksi-2,5,7,8 tetrametilkroman-2-karboksilik asit
AB	Avrupa Birliği
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
ELSD	Buharlaştırıcı Işık Saptırma Dedektörü
BHA	Bütil hidroksianisol
BHT	Bütillendirilmiş hidroksitoluen
BDA	Cis-2-büten-1,4-dialdehit
PUFA	Çoklu Doymamış Yağ Asidi
SFA	Doymuş Yağ Asidi
g-GT	γ-glutamiltanspeptidaz
GC	Gaz Kromatografi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
JECFA	Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi
DKG	2,3-diketogulonik asit
LO	Lipit Oksidasyonu
MR	Maillard Reaksiyonu
SR	Strecker Reaksiyonu
MUFA	Tekli doymamış yağ asidi
TE	Tespit Edilemeyen Değer
NTP	Ulusal Toksikoloji Programı
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Furanın kimyasal yapısı	3
Şekil 2.2 Üç ana gruptan (amino asitler, karbonhidratlar ve çoklu doymamış yağ asitleri) furan oluşumu için önerilen yollar	8
Şekil 2.3 Heksozlardan (A, B, C ve D yolları), pentozlardan, askorbik asit ve dehidroaskorbik asitlerden furanın şematik oluşumu	10
Şekil 3.1 Yağların ceketli ısıtıcıda ısıtılması.....	21
Şekil 3.2 GC-MS analizi için hazırlanmış örnekler	21
Şekil 3.3 d4-furan ve furanı gösteren kromatogram	24
Şekil 3.4 Furan miktar tayini için kullanılan standart kurve.....	24
Şekil 4.1 Bazı rafine yağlarda sıcaklığa bağlı furan oluşumu; (a) rafine ayçiçek, (b) rafine soya, (c) rafine zeytinyağı	33
Şekil 4.2 Bazı rafine yağlarda sıcaklığa bağlı olarak furan oluşumunun karşılaştırılması; (a) 170 °C, (b) 180 °C, (c) 190 °C	34
Şekil 4.3 Farklı yağlarda 170, 180 ve 190 °C’de termal sıcaklık uygulaması sonucu furan oluşum konsantrasyonu: (a) rafine ayçiçek, (b) rafine soya, (c) rafine zeytinyağı	48
Şekil 4.4 Doğrusal koordinat sisteminde oluşturulan Arrhenius grafikleri: (a) rafine ayçiçek, (b) rafine soya, (c) rafine zeytinyağı	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 EFSA ve FDA tarafından rapor edilen gıdalarda (çoğunluk konserve ve kavanoz) furan seviyeleri ($\mu\text{g/kg}$)	5
Çizelge 4.1 Rafine yağların ısıtma öncesi furan içeriği	30
Çizelge 4.2 Rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağlarının 170, 180 ve 190 °C’de 8 saat ısıtma sonucu furan oluşumu (ng/mL)	31
Çizelge 4.3 Rafine yağlara ait bazı özellikler	35
Çizelge 4.4 Rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağının 170, 180 ve 190 °C’de ısıtılması sırasında polarite değişimleri.....	36
Çizelge 4.5 Rafine yağların farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) 8 saat ısıtma sonucu tokoferol içeriklerindeki değişimler (mg/kg)	38
Çizelge 4.6 Rafine ayçiçek yağının farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) ısıtılması sırasında yağ asitleri bileşiminde meydana gelen değişimler..	41
Çizelge 4.7 Rafine soya yağının farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) ısıtılması sırasında yağ asitleri bileşiminde meydana gelen değişimler	43
Çizelge 4.8 Rafine zeytinyağının farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) ısıtılması sırasında yağ asitleri bileşiminde meydana gelen değişimler	45
Çizelge 4.9 Rafine ayçiçek yağında üç ayrı sıcaklıkta hesaplanan furan oluşum eşitlikleri.....	49
Çizelge 4.10 Rafine soya yağında üç ayrı sıcaklıkta hesaplanan furan oluşum eşitlikleri	49
Çizelge 4.11 Rafine zeytinyağında üç ayrı sıcaklıkta hesaplanan furan oluşum eşitlikleri	50
Çizelge 4.12 Eşitlik 7’ye göre doğrusal koordinat sisteminde Arrhenius grafiğine yerleştirilmesi için yapılan işlemler	50

1. GİRİŞ

Furan; kahve, sos, çorba, konserve, kavanozlu gıdalar ve bebek mamaları gibi gıdaların ısıtılması sırasında oluşan aromatik karakterli, düşük kaynama noktasına sahip, renksiz bir heterosiklik organik bileşiktir (Bolger vd. 2009, EFSA 2009, WHO 2009, Bakhiya ve Appel 2010, Cooke vd. 2014, Crews ve Castle 2007, NTP 1993, de Conti vd. 2014).

Furan, 1995 yılında muhtemel karsinogen (grup 2B) sınıfında tanımlanmasına karşın hakkındaki araştırmaların artışı 2004 yılında ABD Gıda ve İlaç İdaresinin (FDA) birçok gıdada furan tespit etmesiyle (t.e.-174 µg/kg) başlamıştır (FDA 2004b). Bunun üzerine EFSA'nın yaptığı çağrı ile furan ve oluşum yolları üzerine yapılan çalışmalar artmıştır (EFSA 2006). Bu bileşik, termal degradasyon, şeker ve aminoasitlerin etkileşime girmesi, askorbik asidin termal oksidasyonu ve çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) termal oksidasyonu ile oluşabilmektedir (Perez-Locas ve Yaylayan 2004, Mariotti vd. 2013).

PUFA ile oluşum yolu, yağlı gıdalarda öne çıkmaktadır. Derin yağda kızartma işlemi, hızlı gıda hazırlanma imkanı sunması ve uygulama kolaylığından dolayı restoranlarda ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu uygulama sırasında yüksek sıcaklıklara (150-180 °C) çıkılmaktadır. Uygulanan ısı yağdan gıdaya geçmekte, gıdadaki su buharlaşmakta ve gıda yağı absorbe etmektedir. Dolayısıyla önemli bir kısım yağ gıda tarafından emilmektedir (Aniolowska ve Kita 2015). Kullanılan yağ gıdanın bir parçası haline geldiğinden yağın kalitesi kızartılmış gıdaların kalitesi için de oldukça önem taşımaktadır (Kochhar 2001). Yağın termal oksidasyonunun hızı temel olarak yağ tipine, kalitesine ve özellikle yağ asidi dağılımına bağlıdır (Aniolowska ve Kita 2015). Yapılan araştırmalarda yağdaki PUFA miktarının ve tipinin furan oluşum miktarını doğrudan etkilediği düşünülmektedir (Owczarek-Fendor vd. 2010a, Fan 2015). Bu konuda yeterince çalışma bulunmamaktadır ve literatürde de bilimsel veriler yeterli değildir.

Dünyada ve Türkiye'de pişirme amaçlı kullanılan yağlar genellikle rafine bitkisel yağlardır. Çalışmada bu yağlardan, farklı yağ asidi dağılımı ve doymamışlık

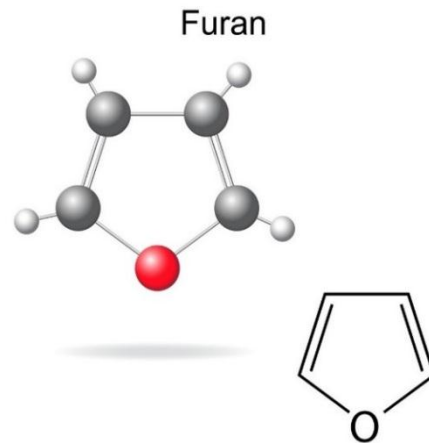
derecelerine (iyot sayısı) sahip rafine soya, ayçiçek ve zeytinyağı kullanılmıştır. Literatürde, soya yağının doymuş yağ asidi (SFA), tekli doymamış yağ asidi (MUFA) ve çoklu doymamış yağ asidi (PUFA) oranları sırasıyla ; % 10.1-19.5, % 17-30, % 52.5-70 aralıklarındadır. Aynı sırayla, ayçiçeği yağının % 6.4-15.6, % 14-71.8, % 18.7-74; zeytinyağının ise, % 8-25, %55-83, % 3.8-24.5 oranlarındadır. Soya, ayçiçek ve zeytinyağının iyot sayıları sırasıyla; 124-139, 94-141 ve 75-94 aralığındadır (Anonim 2010, Anonim 2012a). Bu yağların yağ asidi dağılımlarıyla, farklı sıcaklıklarda furan oluşturma özellikleri arasındaki ilişki henüz bilinmemektedir. Ayrıca, furan ile ilgili risk değerlendirmesi yapılabilmesi için, furana maruz kalınma durumunun bilinmesi gerekmektedir. Ülkemizde söz konusu yağların kişi başı tüketim değerleri ve ısıtma işlemlerinde kullanım miktarları yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir.

Kızartma işlemleri kullanılarak yapılan çalışmalarda, daha çok kızartılan ürünün özellik ve bileşimiyle furan oluşum ilişkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada ise, farklı doymamış yağ asitlerini (oleik, linoleik ve linolenik asitler) yüksek oranda içeren yağların (rafine soya, ayçiçek ve zeytinyağı) aynı koşullarda uygulanan ısıtma işlemler sırasında furan oluşum miktarı ve hızları incelenmiştir. Bulguların, yağın furan alımındaki etkilerinin belirlenmesi ve konu ile ilgili yapılacak risk değerlendirmesine veri sağlayacağı düşünülmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Furan Özellikleri

Furan (C_4H_4O , ) , genellikle ısıtım işlem sonucu oluşan, tekli halka yapısında, lipofilik özellikte renksiz organik bir bileşendir (Şekil 2.1). Düşük molekül ağırlıklı olduğundan (68 g mol^{-1}) kaynama noktası çok düşüktür (31°C) ve uçucudur (Fan 2015). Genelde gıdanın hazırlanması sırasında su buharının da sürükleyici etkisiyle uzaklaşmaktadır (Mariotti vd. 2013, Fan vd. 2008). Bu uçuculuk gıdanın yapısıyla ilgilidir. Yapılan çalışmalarda gıdaların furanı tutma derecelerinin farklı olduğu ortaya konulmuştur. Van Lancker vd. (2009); nişasta çeşitleri, kahve, bebek maması, zeytinyağı, palm yağı ve mısır yağı örneklerinde furan alıkonmasının takibi çalışmasını yapmışlardır. Bu amaçla örnekler nişastanın jelleştirilmesi, kahvenin sıcak suda hazırlanması, bebek mamasının vortekslenip inkübe edilmesi ve ıspanağın çözdürülüp ısıtılması gibi çeşitli ön işlemlerle hazırlamışlar, ancak yağlarda ön işlem yapmamışlardır. Bu örneklerle d4-furan standardı emdirilmesi işlemini uygulamışlardır. Yağların ve yağlı gıdaların furanı daha iyi tuttuğunu tespit etmişler ve yapılan uygulama sonucu yukarıda belirtilen örneklerde sırasıyla 0 ng/g , 19.2 ng/g , $71-172 \text{ ng/g}$, $4-9 \text{ ng/g}$, 64.4 ng/g ve 2.3 ng/g furan tespit etmişlerdir. Yağlarda oluşan furan miktarı ile ilgili bazı veriler bulunmakla birlikte, bu veriler, PUFA içeriği ve furan oluşumunu tam olarak açıklayamamaktadır.



Şekil 2.1 Furanın kimyasal yapısı

2.2 Gıdalarda Furan İçeriği

FDA (2004b); konserve gıdalar, düşük nemli gıdalar ve patates kızartması örneklerinde furan tespit edildiğini belirtmiştir. Çoğunluğu bebek mamaları, geri kalanı ise konserve sebze, meyve, et, balık, makarna sosları, içecekler, bira ve kahve vb. gıdaları içermektedir. Yapılan çalışmalarda farklı gıdalarda, 0.2-170 µg/kg aralığında furan tespit edildiği belirtilmiştir. Gıdalardaki bu tespitin üzerine, insan maruz kalma durumunun 0.2 µg/kg-vücut ağırlığı/gün olduğu hesaplanmıştır.

EFSA (2004b), FDA'nın bu girişimini takip etmiş ve gıdalarda furan varlığını, oluşumunu, analiz metodunu ve toksisitesini takip etmiştir. CONTAM 2004'te yayınladığı raporda, cam kavanozlardaki bebek mamalarında bulunabilen furan ile ilgili tahmini maruz kalma aralığı belirlemeye karar vermiş ve 234 g günlük mama alımında <0.2-26 µg aralığında maruz kalma durumu olduğunu belirlemiştir. Uçucu organik bir bileşik olan furan, cam kavanozda otoklav yöntemi ile hazırlanan mamalarda yüksek oranda bulunmuştur (Gökçay vd. 2012). İspanya'da yapılan bir çalışmada ise, sebze ve et içeren bebek mamalarında furan bileşeninin daha yüksek miktarda olduğu tespit edilmiştir (Ruiz vd. 2010). Avrupa'dan toplanan bazı gıda örneklerinin furan konsantrasyonları rapor edilmiştir (EFSA 2004a,b). EFSA raporuna eklenmiş (EFSA 2004b) ve güncellenmiş (Kasım 2005) verilerin bir revizyonu (FDA 2004a) Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 EFSA ve FDA tarafından rapor edilen gıdalarda (çoğunluk konserve ve kavanoz) furan seviyeleri (µg/kg)

Örnek türü	Miktar		Furan		Pozitiflerin ortalaması ^a
	Toplam	Negatif	Minimum	Maksimum	
Bebek gıdası	237	11	1	112	28
Bebek gıdası	71	1	1.3	87.3	27
Bebek maması ^b	42	14	2.5	27	12
Kahve çekirdeği/tozu	19	0	239	5050	1500
Piştirilmiş kahve	38	4	3	125	50
Bira	14	4	0.8	1	6
Ekmek	13	12	30	30	30
Tost ekmeği	6	5	18	18	18
Çıtır ekmek/kraker	4	0	4.2	18.6	12
Şeker ve çikolata	20	8	0.5	10.3	3
Tatlı/puding	12	1	1.5	13	4
Balık	9	3	1.5	8	6
Meyve	28	2	0.9	11	4
Meyve suyu	51	27	0.5	31	5
Meyve koruyucuları	47	2	0.9	37	7
Soslar	8	0	13.3	174	48
Malt	6	1	16	195	91
Hazır yemekler	32	0	3	94	35
Etler	15	9	1.7	39	18

Çizelge 2.2 EFSA ve FDA tarafından rapor edilen gıdalarda (çoğunluk konserve ve kavanoz) furan seviyeleri (µg/kg) (devam)

Karışık	47	9	1	420 ^c	28
Beslenme içecekleri	22	2	1.1	174	29
Soslar	41	4	3.3	46	11
Çorbalar	58	7	3	125	32
Soya sosları	12	0	17.2	91	50
Akçaağaç şurubu	3	0	8.6	88.3	45
Tortilla ve patates cipsi	6	1	4.4	39.1	16
Sebze suları	8	0	3.2	40	10
Sebzeler (konserve ve kavanoz)	50	9	0.8	48	9
Kuru fasülye	26	0	23.3	122	59
EFSA'dan (2004a, b) ve FDA'dan (2004a) alınan veriler.					
^a Bazıları yaklaşıktır.					
^b Yemeye hazır örnekleri ve tüketime göre hazırlanmış ancak soğuk suyla konsantre olanları içerir.					
^c İki karamel örneği 192 ve 400 µg/kg içerirken, kalan örnekler 100 µg/kg altında içerir.					

Kahve, bebek maması, soslar ve çorbalarda furan seviyelerinin 100 µg/kg'ın üzerinde olduğu saptanmıştır. Sonuçta, EFSA gıdadaki furan için daha fazla veri toplanması çağrısı yapmış (EFSA 2006), böylece furan ve oluşum yolları üzerine yapılan çalışmalar artmıştır.

Birçok gıda kategorisinde furan seviyeleri geniş aralıklarda değişmektedir. Bugüne kadar en yüksek konsantrasyon kavrulmuş kahve ve hazır kahvelerde bulunmuştur (EFSA 2009, 2010). Scholl vd. (2012) öğütülmüş kahvede 1912 µg/kg'a kadar furan

tespit etmiştir. Ayrıca işlenmiş bebek mamasında, çorbalarda ve hububat ürünlerinde, et ürünlerinde ve soslarda 100 µg/kg'dan fazla furan içeriği saptanmıştır (EFSA 2009, 2010). Diyetle furanın diğer minör kaynakları Maga ve Katz (1979) tarafından listelenmiştir. Bunlar arasında maltlar (16-195 µg/kg), soslar (13-174 µg/kg), karameller (220-400 µg/kg) ve soya sosu (17-90 µg/kg) bulunmaktadır. Maltlar, soslar ve karameller nispeten az miktarda tüketilir ancak soya sosu, özellikle Asya ülkelerinde yüksek miktarda tüketilmektedir.

Ayrıca kraker, patates cipsi, gevrek ekmekler ve tost ekmeği gibi kapalı kaplarda pişirilmeyen gıdalarda önemli miktarlarda furan (20-200 µg/kg) olduğu bildirilmiştir (Hoenicke vd. 2004). Zoller vd.(2007) yaptıkları çalışmada, kapalı kavanozlarda ısıtılmış işlem gören gıdaların daha çok furan içerdiğini tespit etmişlerdir. Kavanoz bebek mamalarında, sebze ve sebze-et pürelerinde daha çok furan bulunmuştur. Aynı zamanda bisküvi, ekmek kabuğu, çerez vb. gevrek ve kuru gıdalar ile kavrulmuş kahve çekirdeğinin yüksek miktarda furan içerdiğini belirtmişlerdir. Tadım uzmanları tarafından en iyi aromaya sahip kahve tipi olarak adlandırılan ve espresso tip makineden yapılan kahvede diğer kahve çeşitlerine göre daha fazla furan bulunmuştur.

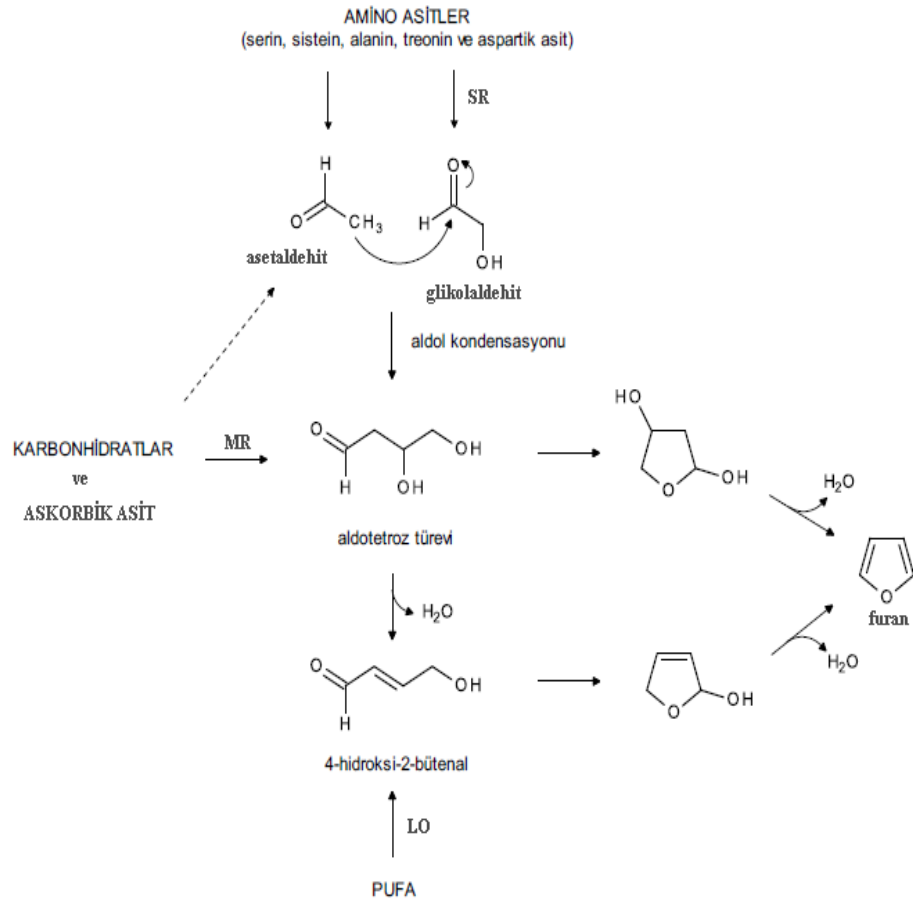
Juaniz vd. (2016), 8 farklı ekmek kaplamalı donmuş gıda örneğine derin yağda kızartma (150-190°C) işlemi uygulamışlardır. Furan tüketimini bulmak amacıyla yapılan çalışmada, 12-172 µg/kg (ton balığı hamuru- soğan halkasında oluşum) aralığında furan oluşumu tespit edilmiştir. Soğan halkası örneğinde tekrar kullanılan yağda 115 ng/kg'dan 172 ng/kg'a kadar furan oluşumunda yükseliş olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak tekrar kullanılan yağda daha yüksek furan oluşumu eğilimi olduğunu ve tüketimin 239-4372 ng/kg vücut ağırlığı/gün aralığında bulunduğunu tespit etmişlerdir. Perez-Palcios vd. 2014'te yaptıkları çalışmada, derin yağda kızartılan balık örneğinde yüksek miktarda furan tespit etmişlerdir.

Mariotti vd. (2017), buğday unundan elde ettikleri hamurda 160-170-180-190 °C sıcaklık ve 1-3-5-7-9-11-13 dakika (dk.) süre ile pişirme işlemi uygulamışlardır. 190 °C-13 dk. pişirme uygulandığında oluşan furan miktarını (503 ng/g) maksimum miktar

olarak tespit etmişlerdir. 180 °C sıcaklıkta daha kısa sürede pişirme işlemi uygulandığında; furan oluşumunda ve örneğin yağ emmesinde azalma tespit etmişlerdir.

2.3 Gıdalarda Furan Oluşma Mekanizmaları

Furan oluşum kaynakları olarak; 1) Tek başına ya da aminoasitlerin varlığında şekerin azalmasına dayanan termal bozunma/Maillard reaksiyonu 2) Bazı aminoasitlerin termal bozunması 3) Askorbik asit 4) Çoklu doymamış yağ asitleri 5) Karotenoidler verilmiştir (Yaylayan 2006). Gıdalarda oluşan furanın birincil kaynağı glikoz, früktoz ve laktoz gibi karbonhidratların termal olarak bozulmasıdır (Maga ve Katz 1979). Şekil 2.2’de bu kaynaklardan furan oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Üç ana gruptan (amino asitler, karbonhidratlar ve çoklu doymamış yağ asitleri) furan oluşumu için önerilen yollar (Perez-Locas ve Yaylayan 2004)

SR = Strecker reaksiyonu

MR = Maillard reaksiyonu

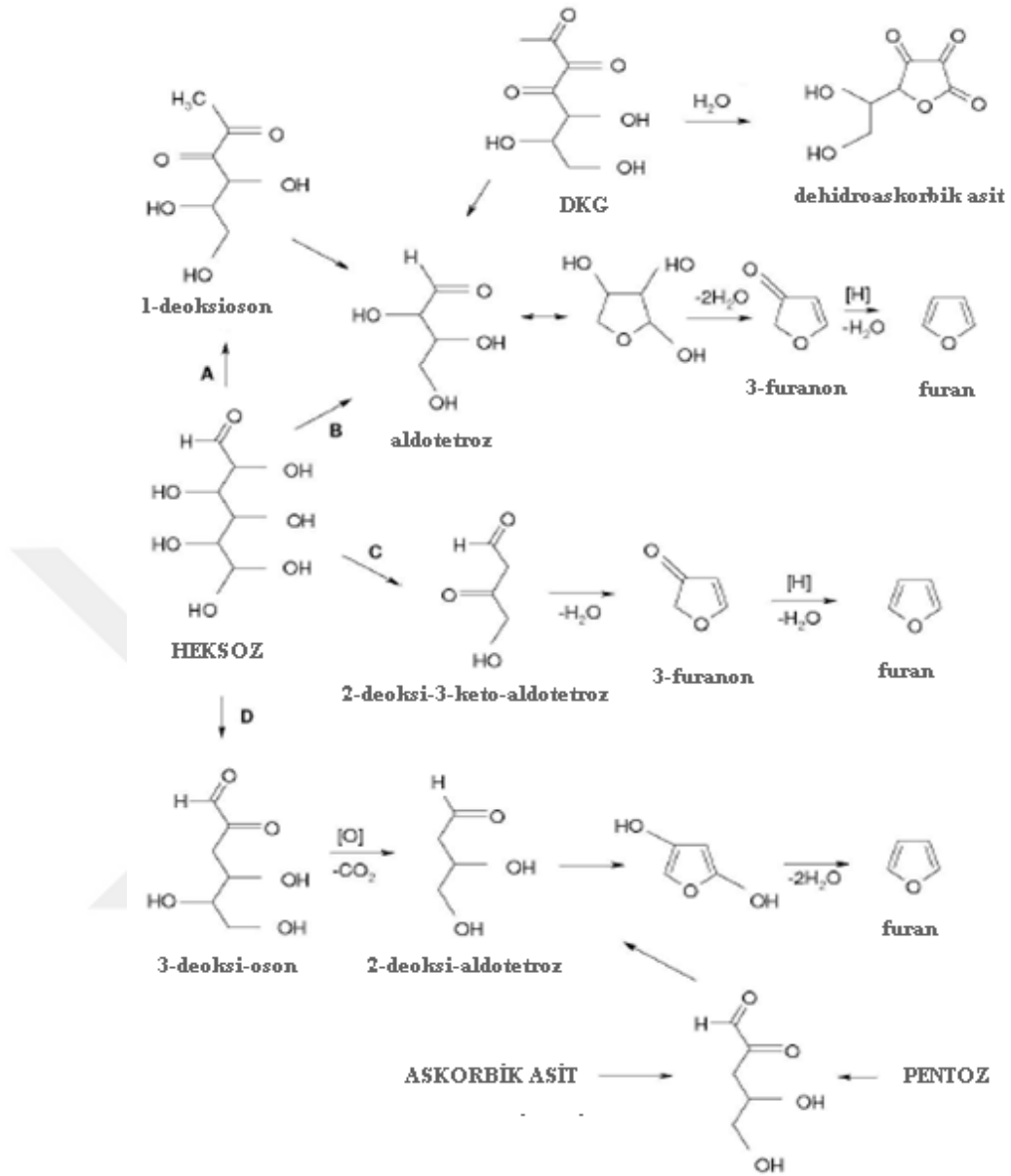
LO = lipit oksidasyonu

2.3.1 Aminoasitlerin degradasyonu yoluyla furan oluşumu

Başka kaynağa ihtiyaç duymadan bazı amino asitler (serin ve sistein vb.) furan oluşturan termal bozulmaya maruz kalır. İkisi de asetaldehit ve glikolaldehide metabolize edilebilirler ve aldol kondensasyonu ile aldotetroz türevlerine ve sonunda furana dönüşebilmektedir. Sadece alanin, treonin ve aspartik asit tek başlarına furan oluşturmazlar. Bunlar sadece asetaldehit üretebilirler ve glikolaldehit üretmek için indirgen şeker, serin veya sistein varlığına gereksinim duyarlar (Perez-Locas ve Yaylayan 2004).

2.3.2 Karbonhidrat degradasyonu yoluyla furan oluşumu

Aldotetroz türevleri oluşumuna neden olabilecek ve sonunda siklizasyon ile furan oluşturabilecek dört yol vardır.



Şekil 2.3 Heksozlardan (A, B, C ve D yolları), pentozlardan, askorbik asit ve dehidroaskorbik asitlerden furanın şematik oluşumu (Perez-Locas ve Yaylayan 2004)

DKG = 2,3-diketogulonik asit

[O] = oksidasyon

[H] = indirgeme

Heksozlar amino asitlerin varlığında Maillard reaksiyonlarına girer ve 1-deoksi ve 3-deoksi gibi reaktif ara ürünler üretir (A ve D yolu). 1-Deoksiosonun, aldoretroz üretimi için alfa-dikarbonil bölünmesine uğraması gerekmektedir (Weenen 1998). Amino

asitlerin yokluğunda (B yolu) ise heksozlar, retro-aldol bölünmesi ile az miktarda aldotetroz oluşmaktadır. Şekil 2.3'te C yolu ise, dehidratasyon reaksiyonundan sonra 2-deoksi-3 keto-aldotetroz oluşumu, daha sonra Retro aldol bölünmesi görünmektedir. Son olarak, 3-deoksioson, 2-deoksi-aldotetroz (D yolu) üretmek üzere alfa-dikarbonil bölünmesine ardından oksidasyona ve dekarboksilasyona maruz kalır. Tüm oluşan aldotetroz türevleri ise Şekil 2.3 'te gösterildiği gibi siklizasyon ile kolayca furana dönüştürülebilir (Perez-Locas ve Yaylayan 2004).

Ayrıca riboz gibi pentoz şekerler de ancak aminoasitlerin varlığında furan oluşturabilmektedir. Heksozlara benzer şekilde pentozlar aminoasitlerle reaksiyona girerek veya C-3 hidroksil grubunda dehidrasyon yoluyla 3-deoksizon türevlerine dönüştürülebilir (Weenen 1998). Elde edilen ara ürün doğrudan furanın öncüsü olan 2-deoksialdotetroz oluşturmak için alfadikarbonil bölünmesine maruz kalabilmektedir (Şekil 2.3).

2.3.3 Askorbik asitten furan oluşumu

Askorbik asit esterleştirme reaksiyonlarında, indirgen şekerlere benzer şekilde davranmaktadır (Yuan ve Chen 1999). Askorbik asit aerobik koşullarda, dehidroaskorbik aside oksitlenir ve daha sonra halka bölünmesi ve su ilavesi ile 2,3-diketogulonik aside (DKG) hidroliz edilir. DKG'nin dekarboksilasyonu sonunda 3-hidroksi-2-pirone ve 2-furoik aside veya 3-deoksipentosüloz ve nihayetinde furfurala dehidre edilmiş ksilozu oluşturur. Askorbik asit 2-deoksialdotetroz oluşturabilir ve Perez-Locas ve Yaylayan (2004)'ın tarif ettiği şekilde furan oluşturabilir.

Suyun yokluğunda ısıtıldığında dehidroaskorbik asit, furan oluşumunu önleyen siklik bir hemiketal oluşturabilir (Perez-Locas ve Yaylayan 2004). Askorbik asit kuru sistemlerde 300 °C'de ısıtma ile furan oluşturmaktadır (Vernin vd. 1997) ve ana bileşikleri furfural (yaklaşık %70) ve furoik asittir.

Portakal suyunun 5 dk. kaynatılmasıyla 1.4 ng/ml furan oluştuğu, 121 °C'de 25 dk. otoklavlanmasında ise daha fazla oluştuğu gözlenmiştir (Fan 2005a). Elma suyunun ısıtılmasında ise çok daha az furan oluşmuştur. Ancak otoklavlamada portakal suyuna göre daha fazla furan oluştuğu görülmüştür. Bu durum askorbik asidin ayrışma oranları ile ilişkilidir. Ayrıca ısıtma veya ışınlama ile furan oluşumunun pH, şeker ve askorbik asit konsantrasyonundan etkilendiği saptanmıştır (Fan 2005b).

2.3.4 Yağ asitlerinden furan oluşumu

Furan yüksek sıcaklıklarda çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu yoluyla oluşmaktadır. Deneysel olarak tekli doymamış yağ asitlerinden (oleik asit) furan oluşmamakta ve doymamışlık yağ asitliği arttıkça furan oluşumu artmaktadır. Owczarek-Fendor vd. (2010a), özellikle okside olmuş yağlarda α -linolenik asitten önemli ölçüde furan oluştuğunu belirtmişlerdir.

Becalski ve Seaman 2005'te yaptıkları çalışmada, doymamış yağ asitlerine 118 °C-30 dk. ısıtma işlemi uygulamıştır. Oleik asitten tespit edilebilir miktarda furan oluşmazken, linoleik ve linolenik asitlerden furan oluşumu tespit edilmiştir. Linoleik asitten, 125 ng/g, linolenik asitten ise 625 ng/g furan oluştuğu belirlenmiştir. Yani linolenik asidin linoleik asitten 4 kat daha fazla furan oluşturduğunu ve demir klorit ilavesinin bu oluşumu artırdığı gözlemlenmiştir. Soğuk pres mısır yağında furan tespit edilmemiş, bunun nedeninin ise bileşimde bulunan doğal antioksidanlar olduğunu ifade etmişlerdir.

Hem linolenik hem de linoleik asitten oluşan furan miktarı ısıtma sıcaklığı ile doğrusaldır. Linolenik asitten önemli miktarda furan oluşumu 90 °C'de başlarken, linoleik asitten oluşumu 100 °C'de başladığı saptanmıştır. Isıtma sıcaklığının 10 °C artması, önemli derecede daha yüksek furan oluşmasına neden olmaktadır (Shen vd. 2015). Mark vd. (2006) yaptıkları çalışmada, askorbik asit veya Maillard sistemlerine göre linolenik asidin daha düşük sıcaklıklarda (110-220 °C) furan oluşturduğunu göstermişlerdir. Bu durum serbest radikallerin otoksidasyonu ile ilişkilendirilmiştir (Perez-Locas ve Yaylayan 2004).

Yüksek sıcaklıklar çoklu doymamış yağ asitlerin oksidasyonunu teşvik eder ve furan oluşumunu arttırabilir (Owczarek-Fendor vd. 2010b). Ancak asidik ve alkali sistemler PUFA'ların oksidasyonunu kısıtlayabilir ve furan oluşumunu azaltabilir (Yaylayan 2006). Perez-Palacios vd. (2013) furanik bileşiklerin seviyelerinin sıcaklık arttıkça belirgin şekilde arttığını bildirmişlerdir. Furanın linolenik asitten oluşumu, askorbik asit ve şeker/amino asit sistemleri gibi prekürsörlerden oluşumuna göre daha düşük sıcaklıklarda oluşabilmektedir (Mark vd. 2006).

2.4 Toksikolojisi

Furan (C_4H_4O), genellikle ısıtılma sonucu oluşan, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından “insanlar üzerine muhtemel karsinojen” olarak tanımlanan ve fareler ve sıçanlar üzerinde kanserojen etkiye sahip bir bulaşandır (IARC 1995). Furanın sıçanlarda ve farelerde doza bağlı olarak kanserojen ve muhtemelen genotoksik bir mekanizma ile etki ettiği ve toksisitenin ana hedef organının karaciğer olduğu rapor edilmiştir (NTP 1993, EFSA 2004b, JECFA 2010, Wilson vd. 1992). Furan düşük polariteye sahiptir ve bu nedenle biyolojik membranlardan kolayca geçebilir.

Yapılan bir çalışmada, furan sıçanlara oral olarak verildiğinde, hızlı ve yoğun bir şekilde bağırsaklardan emilmiştir. Dozlamadan 24 saat sonra, dokularda kalan radyoaktiviteden (dozun %19'u), %13'ü karaciğerde ardından <%1'i böbrek ve gastrointestinal kanalda bulunmuştur. Karaciğerdeki dokuya bağlı radyoaktivitenin protein ile ilişkili olduğu, ancak DNA ile ilişkili olmadığı saptanmıştır (Burka vd. 1991, Parmar ve Burka 1993). Sağlanan toplam furanın önemli bir yüzdesinin karaciğer dokularında tutulması ve aynı zamanda hepatokarsinojenik etkiler oluşturması nedeniyle, bazı çalışmalarda toksikokinetiği araştırılmıştır. Sonuçlar furanın karbon dioksit ve cis-2-buten-1, 4-dialdehit (BDA) oluşturmak üzere halka açılması yoluyla sitokrom P-450 enzimleriyle hızla metabolize olduğunu göstermiştir (Chen vd. 1995). BDA, furanı proteinlere ve nükleosidlere bağlayan önemli bir reaktif genotoksik ara madde olarak tanımlanmıştır. Aynı zamanda BDA, radyoişaretleli furana maruz kalan sıçanların idrarındaki bir mono-glutatyon konjugatı olarak bulunmuştur (Peterson vd. 2006). Öte yandan, furanın insanlar üzerindeki etkisine ilişkin ilk veriler, idrar furanının

sağlıklı erkeklerde ve kadınlarda bir karaciğer hasarı belirteci olan plazma γ -glutamyltranspeptidaz (g-GT) ile korele olduğunu göstermiştir (Jun vd. 2008). Bu araştırma önemli bilgiler vermesine rağmen, insanlarda furan ile ilgili epidemiyolojik çalışmalar mevcut değildir.

2.5 Furan Oluşumuna Neden Olan Prekürsörler ve Azaltma Stratejileri

Sıcaklık, pH, su aktivitesi, depolama ve zaman koşulları, inhibitör ve aktivatörler gibi çeşitli faktörler furan oluşumunu arttırmaktadır. Bu nedenle, furanın azaltılması, oluşumunun engellenmesi ya da oluştuktan sonra uzaklaştırılması için bu prekürsörlerin konsantrasyonu azaltılıp artırılabilir.

Furan oluşumunu önlemek için proses parametrelerinde (ısıtma veya formülasyonda değişiklikler) değişiklikler uygulanmaktadır. Bilindiği üzere, furan oluşumu sıcaklık ve ısıtma süresinin artmasıyla artmaktadır (Fan vd. 2008, Gökmen vd. 2007, Toribio ve Lozano 1987). Limacher vd. (2007, 2008) model sistemlerin kuru ısıtmanın sterilizasyondan daha fazla furan oluşturduğunu bulmuştur. Bu yüzden uygun bir sıcaklık ve süre seçimi furan oluşumunun azaltılmasını sağlamaktadır (Ameur vd. 2007, Pereira vd. 2011, Zhang vd. 2012). Fan vd. (2008), 90 °C'nin altındaki sıcaklıklarda hiç veya çok düşük seviyelerde, asidik gıdalarda 100 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda ve uzun süreli ısıtmalarda önemli miktarda furan oluştuğunu gözlemlemiştir. Endüstriyel uygulamada, 200 °C'ye kadar sıcaklık artışıyla furan seviyesi artmaktadır. Ancak 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda furan konsantrasyonu sıcaklıktan bağımsızdır (Santonicola ve Mercoglian 2016).

Termal etkinin azaltılması için dielektrik ısıtmada uygulanabilmektedir. Akkarachaneeyakorn vd. (2010) yaptıkları çalışmada, kombine mikrodalga-sıcak hava kurutma işleminin konvensiyonel işleme göre siyah maltlarda furan oluşumunu azalttığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda gıda stabilizasyonunda kullanılan yüksek hidrostatik basınçta furan oluşumunu azaltmaktadır (Anese ve Suman 2013).

Bir diğ er önleyici yöntem ise, formülasyonun büyük ölçüde furan oluşumuna teşvik etmesi nedeniyle formülasyonda yapılacak değişimlerdir. Prek rs rleri uzaklaştırmak veya furan olu tırmaya daha az meyilli başka bileşen ile değiştirmek, furan oluşma reaksiyonunu inhibe edici bileşen eklemek veya bu prekürsörlerle rekabet eden başka bileşen ilavesi de furan oluşumunu azaltmaya yarayan yöntemlerdir. Ancak bazı bileşenler sisteme ve proses koşullarına bağlı olarak furan oluşumunu arttırabilir veya önleyebilir (Anese ve Suman 2013). Model sistemlerde çeşitli pH ve sıcaklıklarda furan oluşmaktadır (Nie vd. 2013) ve sıcaklık 110  C'den yüksekse pH, furan oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. pH 7'de, pH 9.40 ve pH 4.18'e göre daha yüksek seviyelerde furan gözlenmiş, bu da pH'nın furan oluşumu üzerine önemli bir faktör olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin, pH 7, 9.40 ve 4.18 olan deneysel modelde 150  C'de 30 dk. ısıtıldıktan sonra furan konsantrasyonu sırasıyla 304, 238 ve 40 ng/mL bulunmuştur (Santonicola ve Mercoglian 2016). Ayrıca, pH 7'de pH 4'e göre daha fazla furan oluştuğu, Fan (2005b)'ın çalışmasında ise, pH 3'te glukoz çözeltilerinden pH 7'ye göre daha az furan oluştuğu gözlenmiştir ancak früktoz ve sükroz için zıt sonuçlar bulunmuştur. Fan (2015) yaptığı çalışmada, doymamış yağ asitleri emülsiyonunun 25  C, 3 gün depolandığında sıcaklık uygulamasına bağlı kalmaksızın furan oluşturduğunu ölçmüştür. Depolama süresi arttı ca bu oluşumun arttığını tespit etmiştir. pH 9'da, pH 3 ve 6'ya göre 3.5 kat daha fazla furan oluştuğu gözlenmiştir.

Shen vd. (2015), linoleik ve linolenik bazlı model sistemlerde pH, sıcaklık, ısıtma süresi, demir ve glutamik asit gibi faktörlerin furan oluşumu üzerine etkileri ara tırmı lardır. Isıtma sıcaklığı yükseldiğinde furan içeriğinin hızlı bir şekilde arttığı, en yüksek furan içeriğinin nötr tampon çözeltilerde olduğu ve furan seviyelerinin tüm modellerde ısıtma süresiyle ili ekli olduğu ortaya konulmuştur. Demirin  oklu doymamış yağ asitlerinde furan oluşumunu desteklediği ancak glutamik asitin furan oluşumunu engellediği gözlenmiştir. Linolenik model sistemlerde, linolenik asitten furan oluşumunun en az pH 8.68'de en fazla pH 7.00'de olduğu gözlenmiştir. Linoleik asit model sistemlerde ise, 110  C'nin altındaki sıcaklıklarda pH'nın furan oluşumu üzerine etkisinin az olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık 120  C'yi a tığında furan seviyeleri tüm pH'larda artmaktadır ve pH 7.00 ve 150  C'de maksimum seviyeye ulaşmaktadır.

Bu sonuçlara rağmen, furan oluşum reaksiyonunda yer alan prekürsörlere müdahale etmek yerine, ürünün matris özelliklerinin ayarlanması ile oluşumunu etkilemek daha uygun olabilmektedir (Palmer vd. 2016). Palmer vd. (2016) yaptıkları bir çalışmada, bir gıda sisteminde oksijen kullanılabilirliğini (normal ve düşük) ve pH'nın (düşük asit yerine asit) furan oluşumuna etkilerini araştırmıştır. Her iki özelliğin farklı kombinasyonları sulandırılmış bir patates püresinde hazırlanmış ve pastörizasyon/sterilizasyona tabi tutulmuştur. Sonuçta, furan öncülleri (askorbik asit, fruktoz ve yağ asitleri) ilavesinden bağımsız olarak, düşük oksijen varlığında ($0.1-1.8 \text{ mg l}^{-1}$) veya pH 3'te sterilize edilmiş püreler için önemli bir furan azalması gözlenmiştir. Her iki matris türü için furan indirgeme mekanizmaları tam olarak açıklanamamasına rağmen, sonuçlar termal işlemden önce oksijen konsantrasyonunun veya pH'nın düşürülmesinin, furan azaltma için ek bir strateji sunduğunu göstermiştir (Palmer vd. 2016).

pH 6' da fosfat varlığında, glikoz, fruktoz, askorbik asit ve linoleik asitten daha fazla furan oluştuğu tespit edilmiştir (Fan vd. 2008). Fosfatlar yağ asitlerinin çözünürlüğünü desteklediği için linoleik asit emülsiyonlarında furan artışına neden olurlar (Fan vd. 2008). Bu nedenle, Fan vd. (2008) birçok gıdada bileşen olarak kullanılan fosfatın furan oluşturma özelliği nedeniyle dikkatli kullanılmasını önermişlerdir. Ayrıca ısıtılması gereken gıdalarda furan oluşumuna neden olmayacak şekilde β -karoten eklenmesi gerekmektedir. Becalski ve Seaman (2005), soya yağı içeren nişasta bazlı model sistemlerde yapılan çalışmalarda, β -karotenin furan oluşumunu konsantrasyona bağlı şekilde arttırdığını belirlemişlerdir. Ancak yağların varlığında β -karotenden furan oluşumu sınırlıdır.

Fe(II) veya antioksidan gibi lipid oksidasyonu üzerine etkili bileşiklerin furan oluşumu üzerine etkileri tam olarak açıklanmamıştır. Metal iyonları yağ asitleri oksidasyonuna neden olabilir ve furan oluşumunu arttırabilir. Ferrik iyonları ise linoleik asitte furan oluşumunu %29 oranında arttırmıştır (Mark vd. 2006). Antioksidanlar, lipid oksidasyon işlemleri sırasında oluşan serbest radikalleri bağlayıcı görev yapmaları nedeniyle lipidlerden furan oluşumunu inhibe edebilirler (Owczarek-Fendor vd. 2011). Bu nedenle, literatürde tokoferol asetat ve bütillenmiş hidroksianisol (BHA) gibi

antioksidanların, basınç altında pişirme koşullarında çoklu doymamış yağ asitlerinden (PUFA) furan oluşumunu %70'e kadar azalttığı gösterilmiştir (Becalski ve Seaman 2005). Ancak başka bir çalışmada (Mark vd. 2006), kavurma işleminde antioksidanın furan oluşumuna etkisi incelenmiş ve bütillendirilmiş hidroksitoluen (BHT) ilavesinin linoleik asitten furan oluşumunu arttırdığı ancak α - tokoferol varlığında α -linolenik asitten furan oluşumunda az miktarda azalma olduğu saptanmıştır. Doymamış yağ asitleri emülsiyonunda, troloks (%97, 6-hidroksi-2,5,7,8 tetrametilkroman-2-karboksilik asit), BHA (%98 bütül hidroksianisol) ve propil gallat antioksidanlarının ilaveleri sonucunda linolenik asitten furan oluşumunda herhangi bir düşüş gözlenmemiştir. Buna karşın, α - tokoferol ve demirsülfat furan oluşumunu desteklemektedir. (Fan 2015). Ayrıca askorbik asit bebek gıdaları dahil çeşitli gıdalarda antioksidan veya besleyici madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi bu bileşik furanın önemli bir öncüsü olarak kabul edilmiştir (Becalski ve Seamen 2005, Fan 2005b, Perez Locas ve Yaylayan 2004). Ancak bu sistem, bileşiminden büyük ölçüde etkilenmektedir. Askorbik asit ve aminoasit/şeker/lipitlerin ikili karışımları askorbik asitten elde edilen sonuçlardan daha az furan oluşturduğu gözlenmiştir (Mark vd. 2006). Ayrıca askorbik asit ve eritrozun ikili karışımlarında sadece askorbik asit ile elde edilenden daha az furan (%80) oluşmuştur (Limacher vd. 2007, Mark vd. 2006). Basınçlı pişirme koşulları altında ısıtılan askorbik asit ve α -linoleik asitin eş molar karışımları yalnızca askorbik asit oluşumundan %46 daha az furan oluşturmuştur. Ayrıca portakal suyuna yaklaşık 58 mg/kg askorbik asit ilavesi daha az furan konsantrasyonuna (%16) neden olmuştur (Limacher vd. 2007). Shen vd. (2017), ısıl işlemde furan oluşumunu azaltma amaçlı askorbik asit, linoleik asit ve linolenik asit örneklerine antioksidan ilavesi yaparak 120°C-30dk. ısıl işlem uygulamışlardır. Isıl işlem sonucu linoleik ve linolenik asitten furan oluşumunda sırasıyla %92 ve %82 oranında azalma tespit etmişlerdir. BHT ilavesi ve ısıtma süresinin düşürülmesiyle furan oluşumunda azalma olduğu sonucuna varmışlardır.

Owczarek-Fendor vd. (2011)'nin yaptıkları bir çalışmada, lipid içeren bir nişasta jelinin sterilizasyonu üzerine proteinli ve proteinsiz α - tokoferol, β -karoten ve askorbik asit gibi çeşitli antioksidanların varlığında furan oluşumunu incelemişlerdir. Sonuçta, α - tokoferolün okside yağlardan furan oluşumuna önemli etkisinin olmadığı, β -karotenin

ise sınırlı da olsa furan oluşumuna etkisi gözlenmiştir. Ayrıca, soya ve ayçiçek yağı içeren emülsiyonlarına askorbik asit ilavesi bu yağlardan furan oluşumunu önemli ölçüde artırmıştır. Bu durum lipitlerin varlığında askorbik asit degradasyonu ile açıklanmaktadır.

İşleme sonrası çeşitli uygulamalar da furanın oluşumunu önlemektedir. Ancak işlenmiş gıdaya molekül eklenmesi maliyetlerin yüksek olması nedeniyle endüstriyel düzeyde çok gerçekçi değildir. Ayrıca furan azaltılmasının bir sonraki işleme stratejisi, oluşumlarına elverişli olmayan çevresel koşulların oluşturulması ile temsil edilmektedir (Anese ve Suman 2013). Mariotti vd.'nin 2015'de yaptıkları bir başka çalışmada, patates kızartmasıyla oluşan furan miktarını azaltmayı amaçlamışlardır. Bunun için patates örneklerinde birikmiş şekerlerin süzülmesi ve sonraki kızartmalarda Maillard reaksiyonunun kontrol edilmesi için yaygın olarak kullanılan ön ağartma işlemi (Gonzalez-Martinez vd. 2004) uygulamışlardır. 64 °C-17 dk. ağartma koşullarında, furan ve yağ içeriği miktarında sırasıyla %91 ve %19 oranında azalma tespit etmişlerdir. Bir başka çalışmada, oksijenin azotla değiştirilmesi, askorbik asitten furan oluşumunu %30 oranında azaltmıştır (Mark vd. 2006). Herhangi bir veri bulunmamasına rağmen, normalde ısınmadan önce gerçekleştirilen hava alma işleminin konserve veya kavanozlu gıdalarda furan oluşumunu sınırlayabileceği muhtemeldir (Anese ve Suman 2013).

Literatürde, oluştuktan sonra işlenmiş gıdadan furan uzaklaştırmaya yönelik çeşitli stratejiler de bulunmaktadır (Anese ve Suman 2013). Bunlardan bir tanesi açık kapta ısıtmadır. Açık bir kapta yemeğin ısıtılması, kapalı kaplardaki ısıtmaya göre furan seviyelerini önemli ölçüde düşürmektedir (Hasnip vd. 2006, Kim vd. 2009). Yüksek oranda uçucu olması nedeniyle furanın buharlaşma yoluyla uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Aslında, ısıtma sırasında eş zamanlı bir furan oluşumu da muhtemeldir. Becalski vd. (2005), uygulanan sıcaklık arttıkça furan oluşumun arttığını ancak furan analizi yapılacak örneğin hazırlanması sırasındaki karıştırma işlemi süresi uzadıkça furanın ortamdan uzaklaşma hızının da arttığını tespit etmişlerdir. Ancak furanın azalması yiyecek türüne ve ısıtma koşullarına bağlıdır. Açık bir kapta pişirme yalnızca sınırlı sayıda yiyecek için furan azaltmanın bir yoludur. Bununla birlikte, evde pişirilen veya perakende olarak işlenmiş gıdaların açık kapta ısıtılması, furanın buharlaşmasına

izin vererek içeriğinin azaltılmasına katkıda bulunabilmektedir (Anese ve Suman 2013). Ayrıca yerel pişirme tekniklerinde furan oluşumu pişirme tipine de bağlıdır. Kızartmada (150-200 °C) fırında pişirmeye göre daha yüksek seviyede oluşmaktadır (Santonicola ve Mercoglian 2016).

Bir diğer furan uzaklaştırma teknolojisi ise vakum uygulanarak furanın uzaklaştırılmasıdır. Vakum teknolojisi furan vb. bileşenlerin eşzamanlı olarak gıdadan çıkarılması için umut verici bir teknolojidir. Endüstriyel uygulamada vakum teknolojisi istenmeyen moleküllerin uzaklaşmasını sağlamaktadır. Bu teknoloji bitmiş ürünlere de uygulanabildiği için, tariflerde ve işlem parametrelerinde değişiklik yapılmasını gerektirmez (Anese vd. 2013).

Hindi ve sosis gibi yemeye hazır yiyeceklere 10 kGy'den daha düşük dozlarda gama ışını uygulanması, furan seviyelerini ışınlanmamış yiyeceklere göre önemli ölçüde azaltmıştır (Fan ve Mastovska 2006, Fan ve Sommers 2006). Fan ve Sokorai (2008) yaptıkları çalışmada, taze kesilmiş meyve ve sebzelerde ışınlama sonucu furan oluşumunu incelemişlerdir. Çalışmada, on dokuz adet kesilmiş meyve ve sebze 4 °C'de 5 kGy gama ışınları ile ışınlanmıştır. Sonuçta, meyve ve sebzelerin hemen hepsinde tespit edilemeyen seviyelerde veya 1 ng/kg'dan daha az furan oluştuğu gözlenmiştir. Işınlamadan önce sodyum nitrat, sodyum erithorbat, glikoz, bal veya mısır şurubu ilavesinin furan oluşumunu tamamen önlediği veya önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir (Fan ve Sommers 2006). Fakat başka bir çalışmada; 120 °C, 25 dk. ısıtma işlemi ve 11.5 j/cm² UV-C radyasyon uygulamasında linoleik ve linolenik asit gibi PUFA'lardan furan oluşumu gözlenmiştir. Gama radyasyon uygulamasından ise dikkate alınabilecek miktarda furan oluşumu tespit edilmiştir (Fan 2015). Bu sonuçlar, ışınlamanın meyve sularında furan birikimine neden olduğunu gösteren önceki çalışmalarla çelişmektedir (Fan 2005a, b). Ancak ışınlama kullanımı, şu ana kadar raf ömrünü uzatmak ve önceden paketlenmiş gıdaların kalitesini ve güvenliğini arttırmak için kullanılan bir tekniktir ve AB üyesi ülkelerde sadece kurutulmuş aromatik bitkilerin, baharatların ve sebze baharatlarının ışınlamasına izin verilmektedir (Avrupa Parlamentosu 1999).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada materyal olarak üç çeşit rafine yağ (ayçiçek, soya ve zeytinyağı) kullanılmıştır.

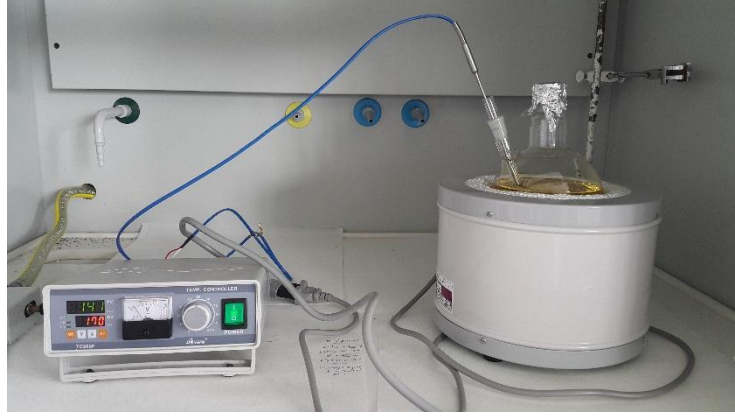
3.1.1 Kimyasallar

Furan ($\geq 98\%$, 68.07 g mol^{-1}) ve d4-furan (98% atom, 72.10 g mol^{-1}) standartları, su (HPLC Plus), aseton ($\geq 99\%$, GC), metanol ($\geq 99.7\%$ GC), sodyum klorür ($\geq 99.8\%$), hekzan (for HPLC, $\geq 97.0\%$), etanol ($\geq 99.8\%$, GC), potasyum iyodür (99%), asetik asit (glacier) ve 2,2,4-Trimethylpentane ($\geq 99.5\%$ GC) Sigma-Aldrich, su (for chromatography) ve 2-propanol LiChrosolv, isooktan, kloroform ve nişasta Merck, potasyum hidroksit Emsure ve metil oranj (Analytical) Fluka firmasından temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Örneklerin hazırlanması

Rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağından balonlara (1000 mL'lik) ~500 mL konulmuş ve ısı kontrollü ceketli ısıtıcıda (1000 mL) 170, 180 ve 190 °C' de 8 saat boyunca ısıtıl işlem uygulanmıştır (Şekil 3.1). Yağlar hedef sıcaklığa ulaştığı andan itibaren 0, 2, 4, 6 ve 8. saatlerde polar madde ölçümü yapılarak örnekler alınmıştır.



Şekil 3.1 Yağların ceketli ısıtıcıda ısıtılması

3.2.2 Furan analizi

Furan analizi Juaniz vd. (2016)'e göre yapılmıştır. Buna göre, 20 mL' lik headspace vial 3 g NaCl tartılmış ve üzerine 2 mL yağ örneği transfer edilip kapağı kapatılmıştır. İç standart olarak septumdan 40 μ L d4-furan sulu çalışma çözeltisi (2.5 μ g/mL) enjekte edilmiş ve hızlıca vial kapağı (Şekil 3.2) değiştirilmiştir. Daha sonra, sonik banyoda 15 dk. sonikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 GC-MS analizi için hazırlanmış örnekler

Örnekler iki paralelli şeklinde hazırlanmış ve analiz edilinceye kadar +4 $^{\circ}$ C' de (<24 h) bekletilmiştir. Daha sonra fiberli enjeksiyon ile GC-MS' te (HP 5975 MS dedektörü ile kombine Hewlett Packard 7890 gaz kromatografisi) tespit edilmiştir. Analizde, 85 μ m

Carboxen/Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) ile kaplanmış SPME fiber (Agilent Technologies, USA) kullanılmıştır. Fiber 37 °C’ de 40 dk. boyunca örneğe maruz kalmaktadır. SPME fiber 250 °C’ de 10 dk. desorbe etmektedir. Furan, HP PLOT/Q kolonu ile (30mx0.32mmx0.20µm, Agilent Technologies) ayrılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1 mL/dk. akışlı He gazı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı, 40 °C’ de 5 dk. bekledikten sonra, dk.’da 3 °C artarak 120 °C’ ye yükselmiş ve dakikada 10 °C artışla 220 °C’ ye ulaştıktan sonra burada 5 dakika kalmıştır. Split oranı 30:1’ dir. GC-MS transfer line sıcaklığı 270°C’ dir. MS +70 Ev elektron etki enerjisi ve 1247 V multiplier voltaj ile çalıştırılmış ve 35-350 m/z aralığında 1 scan/s hızında veri toplamıştır. İyon source sıcaklığı 230 °C’ ye ayarlanmıştır. SIM’ de (selected ion monitoring) furan ve d4-furan belirlenmesi için m/z sırasıyla 68 ve 72 olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon kurve ile d4 iç standardı kullanılarak furan miktarı tespit edilmiştir.

3.2.2.1 Standartların hazırlanması

Standartlar FDA (2004b)’e göre hazırlanmıştır.

Furan stok hazırlanışı (2.5 mg/mL): Volumetrik pipetle 10 mL metanol headspace vial konulmuş ve vial kapağı kapatılmıştır. Soğutulmuş şırınga (100 µL) ile metanol içeren vial septumdan 25 mg furan (~16.7 µL) enjekte edilmiştir. Delinmiş septumlu kapak yeni bir kapakla hızlıca değiştirilmiş ve vial içeriği vortekslenmiştir. Furan kaybını en aza indirmek için hazırlanan furan stok çözeltisi +4 °C’ de en fazla iki hafta bekletilmiştir. Her iki haftada bir furan stok çözeltisi yeniden hazırlanmıştır.

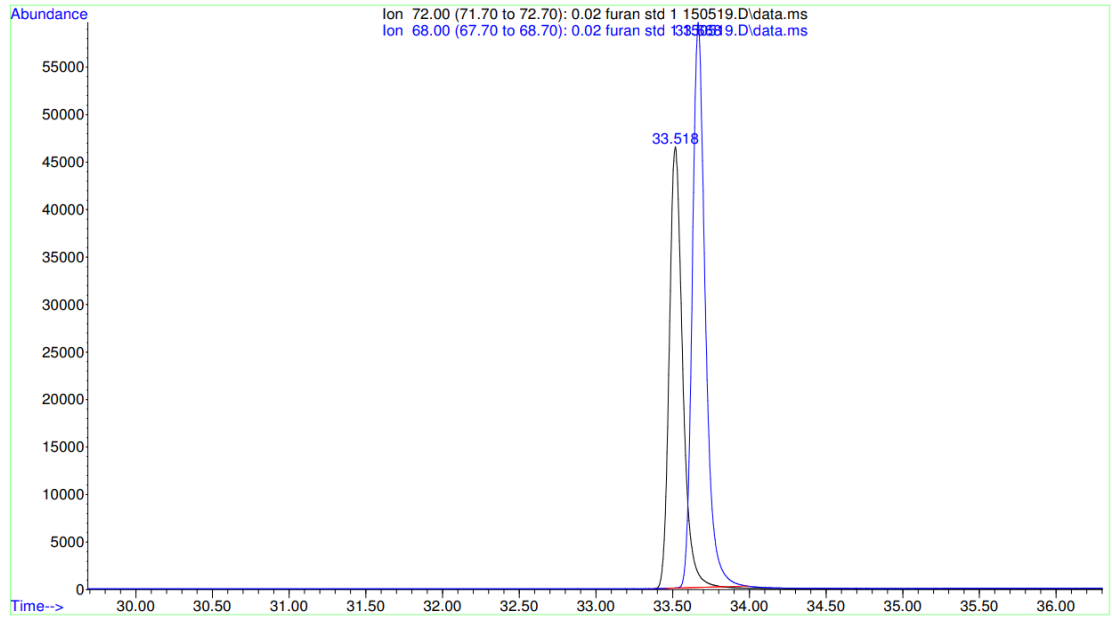
Furan sulu çalışma çözeltisi (2.5 µg/mL): 9.99 mL su headspace vial konulmuş ve vial kapağı kapatılmıştır. Soğutulmuş şırınga (10 µL) ile 2.5 mg/mL konsantasyonundaki furan stoktan 10 µL septumdan su içeren vial septumdan enjekte edilmiştir. Delinmiş septum kapağı yeni kapakla hızlıca değiştirilmiş ve vial içeriği vortekslenmiştir. Günlük olarak hazırlanmıştır ve analize kadar +4 °C’ de bekletilmiştir.

d4-Furan stok hazırlanışı (2.5 mg/mL): Volumetrik pipetle 10 mL metanol headspace vial konulmuş ve vial kapağı kapatılmıştır. Soğutulmuş şırınga (100 µL) ile metanol içeren vial septumdan 25 µL d4-furan enjekte edilmiştir. Delinmiş septumlu kapak başka yeni kapakla hızlıca değiştirilmiş ve vial içeriği vortekslenmiştir. d4-furan kaybını en aza indirmek için hazırlanan d4-furan stok çözeltisi +4 °C’ de en fazla iki hafta bekletilmiştir. Her iki haftada bir d4-furan stok çözeltisi yeniden hazırlanmıştır.

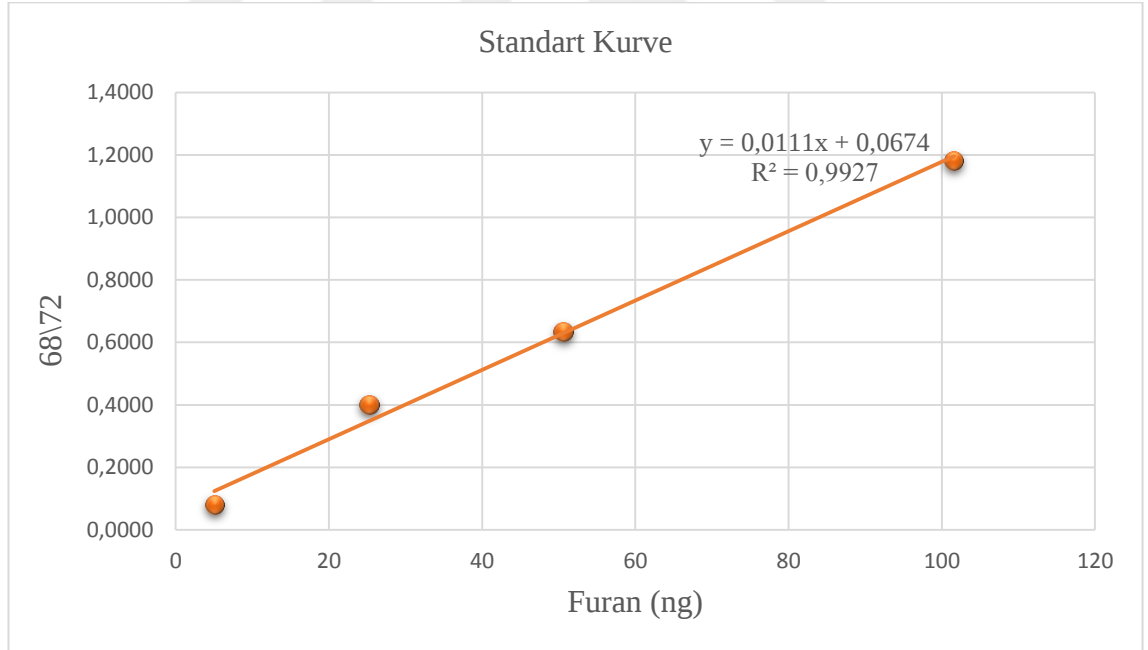
d4-Furan sulu çalışma çözeltisi (2.5 µg/mL): 9.95 mL su headspace vial konulmuş ve vial kapağı kapatılmıştır. Soğutulmuş şırınga (100 µL) ile 2.5 mg/mL konsantasyonundaki d4-furan stoktan 10 µL septum yoluyla su içeren vial septumdan enjekte edilmiştir. Delinmiş septum kapağı yeni kapakla hızlıca değiştirilmiş ve vial içeriği vortekslenmiştir. Günlük olarak hazırlanmış ve analize kadar +4 °C’ de bekletilmiştir.

3.2.2.2 Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi

3 g NaCl ve 5 mL deiyonize su içeren 20 mL’ lik headspace vial furan sulu çalışma çözeltisinden (2.5 µg/ml) uygun miktarda eklenerek, 0.001-0.02 µg/mL arasında dört kalibrasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Her bir kalibrasyon çözeltisinde iç standart olarak 40 µL d4-furan sulu çalışma çözeltisi (2.5 µg/mL) eklenmiştir (Juaniz vd. 2016). Kalibrasyon çözeltilerine ait bir kromatogram (0.02 µg/mL) Şekil 3.3’te gösterilmektedir.



Şekil 3.3 d4-furan ve furanı gösteren kromatogram



Şekil 3.4 Furan miktar tayini için kullanılan standart kurve

Kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen furan (ng) (x eksen) ve 68/72 (y eksen) verileri ile standart kurve elde edilmiştir. Örnekte furan miktarı tespiti için kurveden elde edilen denklem kullanılmıştır (Şekil 3.4).

3.2.3 Toplam polar madde tayini

Yağ örneklerinde toplam polar madde miktarı EBRO marka (FOM 310) polar madde tayin cihazı ile ölçülmüştür.

3.2.4 Yağ asidi dağılımı

Yağ örneklerinin yağ asidi bileşimi Anonymous (1989)'da belirtilen yöntem kullanılarak tespit edilmiştir. Metil esteri formuna dönüştürülen örnekler gaz kromatografisi (Shimadzu GC-2010) cihazına enjekte edilmiştir. Analizde 100 metrelik HP-88 kolonu (100 m x 0.25 mm x 0.20 µm, Agilent Technologies) kullanılmıştır. Sonuçlar % metil esteri olarak verilmiştir.

3.2.5 Peroksit değeri

AOCS Official Method Cd 8-53'e göre asetik asit-kloroform metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.6 K_{232} , K_{270} özgül absorbansları

K_{232} ve K_{270} özgül absorbans değerleri AOCS Official Method Ch 5-91 metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.7 Tokoferol bileşimi

Tokoferol bileşimi AOCS Official Method Ce 8-89'a göre belirlenmiştir. Yağ  rneklerinin tokoferol bileşimi Shimadzu Prominence/20A HPLC' de gerçekleştirilmiştir. HPLC sistem özellikleri aşağıda verilmiştir.

Sistem kontrolör: CBM-20A

Gradient pompa: LC-20AD

Dedektör: Photo Diode Array Dedektör SPD-M20A

Kolon fırını: CTO-20A

Degasser: DGU-20A5

Tokoferol bileşiminin tespitinde kullanılan çalışma koşulları:

Kolon: Lichrosorb Si60-5 (25 cm x 4.6 mm id, 5  m partikül büyüklüğü) (SUPELCO)

Kolon sıcaklığı: 25 C

Mobil faz: n-hekzan (%99), izopropanol (%1)

Akış hızı: 1 mL/dk.

3.2.8 Serbest asitlik

AOCS Official Method Ca 5a-40'a göre yapılmış ve sonuçlar oleik asit cinsinden verilmiştir.

3.2.9 Mono-digliserit

Mono ve digliserit analizi AOCS Official Method Cd 11d-96'a göre belirlenmiştir. Yağ  rneklerinin mono ve digliserit analizi Shimadzu Prominence/20A HPLC'de gerçekleştirilmiştir. HPLC sistem özellikleri aşağıda verilmiştir.

Sistem kontrolör: CBM-20A

Gradient pompa: LC-20AD

Dedektör: ELSD Detector (Sedere LT-ELSD)

Kolon fırını: CTO-20A

Degasser: DGU-20A5

Mono ve digliseritlerin tespitinde kullanılan çalışma koşulları:

Kolon: Lichrosorb Si60-5 (250 x 4.6 mm id, 5µm partikül büyüklüğü) (Hichrom, Reading, UK)

Kolon sıcaklığı: 40°C

Mobil faz: Hekzan (A), Hekzan/2-propanol/etil asetat/%10 formik asit (80:10:10:1, v/v/v/v) (B)

Akış hızı: 2 mL/dk.

Gradient Programı:

Zaman	Akış (mL/dk.)	A (%)	B (%)
0	2	98	2
13.4	2	65	35
14.2	2	2	98
25	2	2	98
25.2	2	98	2
32	2	98	2

3.2.10 İyot sayısı

Yağ örneklerinin iyot sayıları AOCS Official Method Cd 1c-85'e göre yağ asidi dağılımından hesaplanmıştır.

3.2.11 İstatistiksel analiz

İstatistiksel analizde IBM SPSS Statistics 22.0 yazılımı kullanılmıştır. Farkın önemi tek yönlü varyans analizi (ANOVA)-Duncan testi ile hesaplanmış ve $P < 0.05$ olan sonuçlar istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.

3.2.12 Kinetik parametrelerin belirlenmesi

Çalışmamızda, n. derece reaksiyon sonucu bir bileşiğin artışı gösteren ve matematiksel modellerin tümünün temelini oluşturan ‘genel hız yasası’ denklemi (Eşitlik 1) kullanılarak furan oluşumu için sıfırıncı dereceli bir kinetik model (Eşitlik 2) tahmin edilmiş ve Eşitlik 3-5 kullanılarak reaksiyon hız sabitleri (k) hesaplanmıştır (Saguy ve Karel 1980, Labuza ve Riboh 1982, Labuza ve Schmidl 1985).

(r: reaksiyon hızı, dA/dt : birim zamanda konsantrasyonun zamana göre değişimi, A: Oluşan bileşiğin konsantrasyonu, k: reaksiyon hızı, n:reaksiyon derecesi).

$$r = + \frac{dA}{dt} = kA^n \text{ (n.derece)} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

$$\frac{dA}{dt} = kA^0 \text{ (0.derece)} \quad (\text{Eşitlik 2})$$

$$\int_{A_0}^A dA = kA^0 \int_0^t dt \quad (\text{Eşitlik 3})$$

$$A - A_0 = kt \quad (\text{Eşitlik 4})$$

$$A = kt + A_0 \quad (\text{Eşitlik 5})$$

Ayrıca yapılan kinetik hesaplamalarda, sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon hız sabiti Arrhenius denklemi ile ifade edilmiş (Eşitlik 6 ve Eşitlik 7) ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

(K_0 : arrhenius eşitlik sabiti, E_a : aktivasyon enerjisi (J/mol), R : gaz sabiti (8.314 J/(mol K), T : Mutlak sıcaklık (K)).

$$k = K_0 e^{-E_a/RT} \quad \text{veya} \quad k = K_0 \exp(-E_a/RT) \quad (\text{Eşitlik 6})$$

$$\ln k = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{Eşitlik 7})$$



4. BULGULAR VE SONUÇLAR

4.1 Furan Oluşumu

Araştırmada materyal olarak rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağı kullanılmıştır. Başlangıçta rafine yağların hiçbirinde furan tespit edilmemiştir (Çizelge 4.1). Bu yağlara, 170, 180 ve 190 °C’ de 8 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanmış ve 0, 2, 4, 6 ve 8. saatlerdeki furan oluşumları izlenmiştir (Çizelge 4.2). En düşük test sıcaklığına (170 °C) ulaşıldığında (0.saat), en düşük furan oluşumu 0.99 ng/mL ile rafine ayçiçek yağında, en yüksek furan oluşumu ise 6.20 ng/mL ile rafine zeytinyağında tespit edilmiştir. Benzer şekilde 180°C’de 0. saatte de zeytinyağında 13.00 ng/mL ile en yüksek furan oluşumu gözlenmiştir. 190 °C’de ise soya yağındaki furan oluşumu en yüksek (24.03 ng/mL) bulunmuştur. Bu durum sıcaklık artışının soya yağında furan oluşumunu hızlandırdığını göstermektedir. Benzer bulgular 8 saat boyunca yapılan ısıtma işlemlerinde de elde edilmiştir. Soya yağının 170 °C’deki furan oluşumları ayçiçek yağına benzerlik gösterirken, sıcaklığın artması soya yağının furan oluşumunda hızlı artışlar sağlamış ve zeytinyağıyla benzer davranışlar gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle 190 °C’deki furan oluşumu zeytinyağından fazladır. Buna karşın ayçiçek yağındaki furan oluşumu diğer yağlara kıyasla oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

Çizelge 4.1 Rafine yağların ısıtma öncesi furan içeriği

Örnekler	Furan (ng/mL)
Rafine ayçiçek yağı	TE*
Rafine soya yağı	TE
Rafine zeytinyağı	TE

*:tespit edilemeyen değer

Çizelge 4.2 Rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağlarının 170, 180 ve 190 °C’de 8 saat ısıtma sonucu furan oluşumu (ng/mL)

	Zaman (h)	Sıcaklık (°C)		
		170	180	190
Rafine ayçiçek yağı	0	0.99±0.75 ^{La}	1.80±0.76 ^{Ma}	2.66±0.35 ^{Oa}
	2	36.36±0.66 ^{Jc}	39.82±0.68 ^{lb}	43.89±0.70 ^{La}
	4	60.72±0.72 ^{Ac}	65.31±0.79 ^{lb}	85.42±0.88 ^{Ka}
	6	98.57±0.43 ^{Ec}	117.64±0.80 ^{Gb}	138.44±0.32 ^{Ha}
	8	118.64±0.66 ^{Cc}	139.44±0.99 ^{Fb}	208.15±0.95 ^{Fa}
Rafine soya yağı	0	4.43±0.26 ^{Kb}	7.37±0.61 ^{Lb}	24.03±0.94 ^{Ma}
	2	41.07±0.93 ^{Ic}	83.59±0.73 ^{Hb}	135.77±0.03 ^{Ia}
	4	65.90±0.73 ^{Gc}	159.69±0.32 ^{Eb}	231.03±0.84 ^{Ea}
	6	83.40±0.68 ^{Fc}	167.12±0.89 ^{Db}	302.40±0.43 ^{Ca}
	8	111.54±0.70 ^{Dc}	198.85±0.85 ^{Bb}	356.38±0.94 ^{Aa}
Rafine zeytinyağı	0	6.20±0.69 ^{Kc}	13.00±0.49 ^{Kb}	18.88±0.11 ^{Na}
	2	59.87±0.40 ^{Hc}	83.50±0.76 ^{Hb}	117.69±0.24 ^{Ja}
	4	111.94±0.41 ^{Dc}	140.82±0.49 ^{Fb}	175.00±0.68 ^{Ga}
	6	152.20±0.72 ^{Bc}	172.77±0.67 ^{Cb}	244.11±0.53 ^{Da}
	8	232.24±0.65 ^{Ac}	239.72±0.84 ^{Ab}	310.41±0.59 ^{Ba}

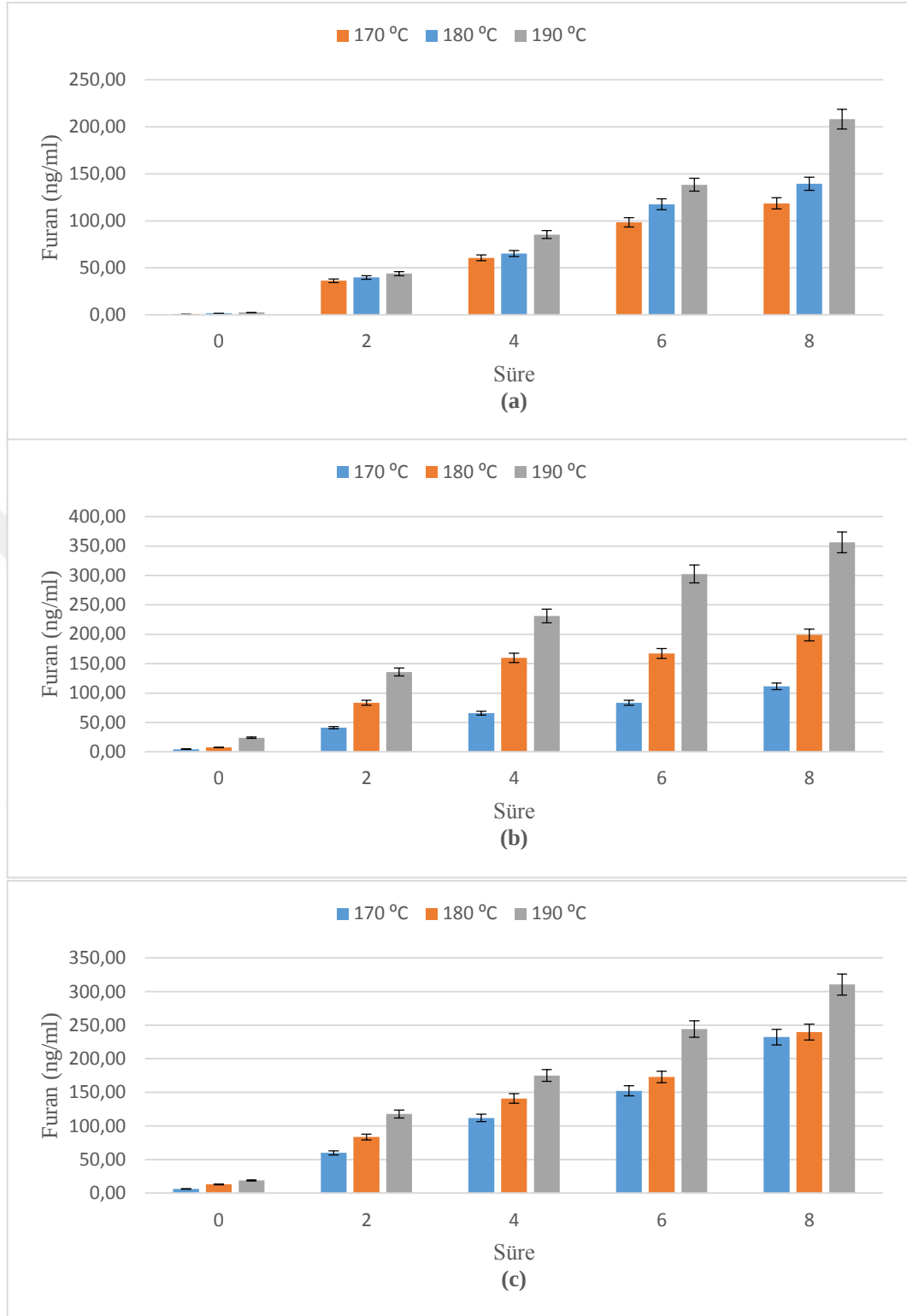
Aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. (A-O: Aynı sütunda, aynı sıcaklıkta farklı yağın farklı süreler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar için fark önemlidir (p<0.05), a-c: Aynı satırda, aynı yağın aynı sürede farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasında farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05))

Tüm yağlarda sıcaklık arttıkça furan oluşumunda istatistiki açıdan önemli oranda artışlar olduğu gözlenmiştir (p<0.05). Ayrıca rafine ayçiçek yağında 0. saatte farklı sıcaklık derecelerinde furan oluşumunda istatistiksel olarak bir fark gözlenmezken (p>0.05), diğer yağlarda, farklı sıcaklıkların aynı sürelerinde anlamlı farklar elde edilmiştir (p<0.05).

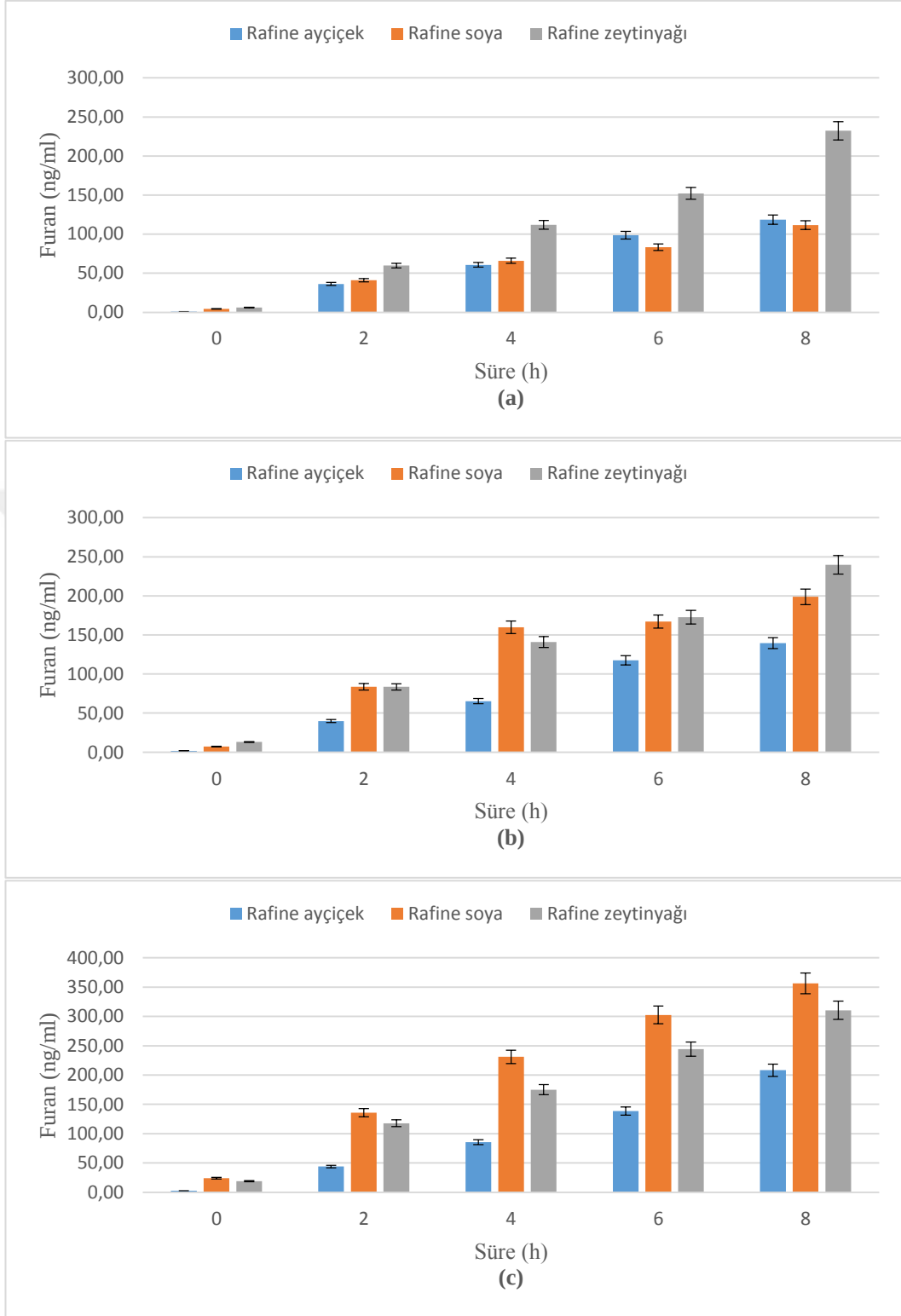
Owczarek-Fendor vd. (2010b), taze ve okside yağların nişasta bazlı emülsiyonlarının ısıtılma işlemi uygulanması sırasında furan oluşumlarını incelemişlerdir. Sonuçlar, linolenik asit içeren yağlarda oksidasyon sonucunda önemli miktarda furan oluştuğunu göstermiştir. Bu emülsiyonlarda soya yağı içeren emülsiyonların zeytinyağına göre, zeytinyağı içeren emülsiyonların ise ayçiçek yağı içeren emülsiyonlara göre daha fazla furan oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca çift bağdan dolayı linolenik asit linoleik asitten daha kolay okside olmaktadır (Shen vd. 2015). Çalışmamızda da, literatürdeki çalışmalara benzer şekilde furan oluşumu linolenik asitçe zengin soya yağında, linoleik asit içeren ayçiçek yağına göre daha yüksek oranda gözlenmiştir. Buna karşın soya yağına kıyasla zeytinyağına daha fazla furan oluştuğu da görülmüştür (Şekil 4.1 ve 4.2).

Uygulanan sıcaklıkların etkileri incelendiğinde, özellikle 190 °C’de yapılan ısıtılma işlemlerinde 170 ve 180 °C’de yapılan ısıtılma işlemlere göre oldukça yüksek furan değerleri elde edilmiştir. Örneğin soya yağında 180 °C’de 0. saatte furan miktarı 7.37 ng/mL iken, 190 °C’de bu değer 3 kat artarak 24.03 değerine yükselmiştir. Süre ilerledikçe bu artışlar reel olarak çok artmış ve yine soya yağında 180 ve 190 °C sıcaklıkları arasındaki farklar 6. ve 8. saatler sonunda 100 ng/mL’ı geçmiştir. Benzer artışlar zeytinyağına da saptanmıştır. Fakat zeytinyağı sıcaklık artışına soya yağı kadar tepki vermemiştir. Buna karşın zeytinyağının başlangıç furan oluşturma kapasitesi oldukça yüksektir.

Yine şekillerden de görülebileceği gibi, farklı sıcaklıklarda süreye bağlı furan oluşumlarının doğrusala çok yakın değerler verdiği de söylenebilir.



Şekil 4.1 Bazı rafine yağlarda sıcaklığa bağlı furan oluşumu; (a) rafine ayçiçek, (b) rafine soya, (c) rafine zeytinyağı



Şekil 4.2 Bazı rafine yağlarda sıcaklığa bağlı olarak furan oluşumunun karşılaştırılması; (a) 170 °C, (b) 180 °C, (c) 190 °C

Furan düşük moleküllü bir oksidasyon ürünüdür. Doymamışlık derecesi yüksek olan yağlarda, özellikle termik oksidasyon sonucunda daha fazla furan oluşmaktadır. Bu açıdan soya yağındaki furan oluşumunun ayçiçek yağındakinden fazla olması anlaşılabilir bir durumdur. Fakat doymamışlık derecesi veya iyot sayısı düşük olan zeytinyağında da hem başlangıçta, hem de tüm ısıtmalar boyunca yüksek furan oluşumu gözlenmiştir. Özellikle başlangıç furan oluşumunun diğer yağlara kıyasla yüksek olmasını açıklayabilmek için, ısıl işlemlerde kullanılan yağların özellikleri incelenmiş ve bulgular Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, tüm yağların rafine özellikleri taşıdığı ve beklenen iyot sayılarına sahip oldukları görülmektedir. Fakat iyot sayıları ile furan oluşumları arasında ilişki bulunmamaktadır. Çünkü soya yağı ile zeytinyağının furan oluşumları yüksektir ve her iki yağ da ayçiçek yağından ayrılmaktadır. Ayçiçek yağının iyot değeri zeytinyağından çok yüksek olmasına rağmen, tüm sıcaklık ve sürelerde furan oluşum değerleri zeytinyağından çok düşüktür. Çizelge 4.3’deki değerler incelendiğinde, zeytinyağının kısmi gliserit oranının diğer yağlardan oldukça yüksek (6.87 meq/kg) olduğu görülmektedir. Yapılan bir çalışmada, digliseritlerin yağların yüzey gerilimlerini düşürerek, ısıl işlemler sırasında oksidasyon hızlarını artırdıkları ifade edilmiştir (Ozkan vd. 2019). Soya yağı ise linolenik asitçe zengindir ve bu yağ asitinin oksidasyon hızı oleik ve linoleik asite göre çok yüksektir.

Çizelge 4.3 Rafine yağlara ait bazı özellikler

ÖRNEK	Serbest yağ asitliği (%)	Peroksit (meq/O ₂)	Digliserit (%)	İyot sayısı	Dien	Trien
Rafine ayçiçek yağı	0.14±0.00 ^b	1.24±0.35 ^{ab}	0.95±0.01 ^b	129.05±0.13 ^b	5.08±0.02 ^a	1.69±0.02 ^b
Rafine soya yağı	0.14±0.00 ^b	0.74±0.34 ^b	0.73±0.04 ^c	130.25±0.08 ^a	3.21±0.03 ^b	4.59±0.07 ^a
Rafine zeytinyağı	0.28±0.00 ^a	1.99±0.00 ^a	6.87±0.00 ^a	81.89±0.00 ^c	2.05±0.02 ^c	0.56±0.00 ^c

Aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. (a-c: Aynı sütunda farklı yağ asitlerinin farklı analiz sonuçları için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05))

4.2 Polarite Değişimi

Toplam polar madde içeriği ısıtılma işlemlerinde yağların bozulmasının izlenmesi için kullanılan en önemli indikatörlerden biridir ve birçok ulusal düzenlemede yer almaktadır (Fritsch 1981, Firestone 2007). Diğer taraftan, polar bileşiklerin belirlenmesi, oluşan bileşiklerin toplam miktarı hakkında da bilgi verebilmektedir (IUPAC,1992a). Ülkemizde polar madde limiti %25'tir (Anonim 2012b). Tayvan'da da halk sağlığı için toplam polar içeriği %25' ten fazla olmamalıdır (Lee 2009a,b). Kızartma yağlarında toplam polar maddenin belirlenmesi, tekrarlanabilirlik ve yüksek doğruluk nedeniyle, bozulma derecesi hakkında daha net bir ölçüm sağlamaktadır (Fritsch 1981). Genellikle başlangıç yağ kalitesi ve kızartma sonrası yağ kalitesinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır (Lee 2009b).

Çizelge 4.4 Rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağının 170, 180 ve 190 °C'de ısıtılması sırasında polarite değişimleri

Rafine yağlar	Süre (h)	170 °C	180 °C	190 °C
Ayçiçek yağı	0	13.00±0.25 ^{EFc}	15.00±0.00 ^{Jb}	16.50±0.25 ^{Ka}
	2	14.50±0.00 ^{Dc}	16.00±0.00 ^{Hb}	18.00±0.25 ^{Ia}
	4	15.50±0.00 ^{Cc}	17.00±0.00 ^{Fb}	19.00±0.00 ^{Ha}
	6	16.50±0.25 ^{Bc}	17.50±0.00 ^{Eb}	20.50±0.00 ^{Fa}
	8	17.50±0.00 ^{Ac}	18.50±0.25 ^{Cb}	21.50±0.25 ^{Da}
Soya yağı	0	15.50±0.00 ^{Cc}	18.50±0.00 ^{Db}	20.00±0.00 ^{Ga}
	2	15.50±0.00 ^{Cc}	18.50±0.00 ^{Db}	21.00±0.00 ^{Ea}
	4	16.00±0.25 ^{Bc}	19.00±0.00 ^{Bb}	22.00±0.25 ^{Ca}
	6	16.00±0.25 ^{Bc}	19.00±0.00 ^{Bb}	23.00±0.00 ^{Ba}
	8	16.50±0.25 ^{Bc}	20.00±0.00 ^{Ab}	24.00±0.00 ^{Aa}
Zeytinyağı	0	12.00±0.00 ^{Gc}	15.00±0.00 ^{Jb}	17.00±0.25 ^{Ja}
	2	12.50±0.25 ^{Fc}	15.50±0.00 ^{Ib}	17.50±0.00 ^{Ja}
	4	13.00±0.00 ^{EFc}	16.00±0.00 ^{Hb}	18.00±0.00 ^{Ia}
	6	13.00±0.25 ^{EFc}	16.00±0.00 ^{Hb}	18.00±0.00 ^{Ia}
	8	13.50±0.00 ^{Ec}	16.50±0.00 ^{Gb}	18.50±0.25 ^{Ha}

Aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. (A-K: Aynı sütunda, aynı sıcaklık, farklı süre ve yağlar için değişik harfleri taşıyan ortalamalar için fark önemlidir ($p<0.05$), a-c: Aynı satırda, aynı yağ ve aynı sürede farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasında farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$))

Çizelge 4.4' te rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağının farklı ısıtma uygulamalarında (170, 180 ve 190°C) 8 saat ısıtma sırasında toplam polar içeriğindeki değişimler verilmiştir. Tüm rafine yağların üç farklı sıcaklıkta ısıtılmasında, sıcaklık ve ısıtma süresi arttıkça polaritedeki değişimin istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ($p<0.05$). Isıtma başlangıcında (0. saat) en yüksek polar maddenin %20 ile 190 °C' de rafine soya yağında olduğu gözlenirken en düşük başlangıç polaritesinin %12 ile 170 °C' de rafine zeytinyağında olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde, 8 saat ısıtma sonunda yine en yüksek polaritenin (%24) 190 °C' de rafine soyada, en düşük polaritenin (%13.5) 170 °C' de rafine zeytinyağında olduğu saptanmıştır. Ancak polaritedeki artış hızları incelendiğinde, artış oranının en yüksek rafine ayçiçek yağında (190 °C), en düşük rafine soyada (170 °C) olduğu da görülmektedir. Özellikle rafine soyada sıcaklık arttıkça polarite artış hızı da artmıştır. Ancak, rafine zeytinyağında tüm sıcaklıklardaki artışın aynı olduğu söylenebilir.

Polar madde oluşumu ya da artışı ile furan oluşumu arasında herhangi bir ilişkiden bahsetmek mümkün görülmemektedir. Çünkü gerek başlangıçta, gerekse daha sonraki ısıtma sürelerinde, en fazla furan oluşumu gözlenen örneklerin polar madde içerikleri diğer örneklerle kıyasla daha düşük bulunmuştur. Örneğin zeytinyağının polar madde içeriği, diğer yağlara göre düşüktür. Sıcaklık artışıyla birlikte toplam polar madde miktarlarının da arttığı gözlenmiştir.

4.3 Tokoferol İçeriği

Tokoferoller en yaygın doğal antioksidanlardır. Alfa, beta, gama ve delta tokoferol olarak dört çeşittir ve bitki dokularında yaygın olarak bulunmaktadır (Riemenschneider 1995, Stuckey 1972). Sıcaklığa karşı hassas olup, yüksek sıcaklıklarda çabuk parçalanabilirler (Dziezak 1986).

Çizelge 4.5 Rafine yağların farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) 8 saat ısıtma sonucu tokoferol içeriklerindeki değişimler (mg/kg)

ÖRNEKLER	α -tokoferol	β -tokoferol	γ -tokoferol	δ -tokoferol	Toplam tokoferol
Rafine Ayçiçek	952.84±0.13 ^{Aa}	TE*	TE	TE	952.84±0.10 ^{Ab}
170 °C	609.39±0.60 ^{Ba}	TE	TE	TE	609.39±0.43 ^{Bb}
180 °C	593.51±0.06 ^{Ca}	TE	TE	TE	593.51±0.04 ^{Cb}
190 °C	574.26±0.24 ^{Da}	TE	TE	TE	574.26±0.17 ^{Db}
Rafine Soya	255.14±0.03 ^{Ab}	48.03±0.07 ^{Aa}	588.43±0.82 ^{Aa}	219.96±0.46 ^{Aa}	1111.56±0.33 ^{Aa}
170 °C	175.66±0.71 ^{Bb}	44.77±0.03 ^{Ba}	551.06±0.74 ^{Ba}	208.33±0.17 ^{Ba}	979.82±0.88 ^{Ba}
180 °C	170.39±0.14 ^{Cb}	41.82±0.91 ^{Ca}	509.93±0.76 ^{Ca}	197.40±0.79 ^{Ca}	919.54±0.55 ^{Ca}
190 °C	164.75±0.95 ^{Db}	39.93±0.94 ^{Da}	488.07±0.36 ^{Da}	194.98±0.59 ^{Da}	887.73±0.17 ^{Da}
Rafine Zeytinyağı	160.83±0.30 ^{Ac}	34.40±0.03 ^{Ab}	TE	TE	195.23±0.19 ^{Ac}
170 °C	93.80±0.51 ^{Bc}	TE	TE	TE	93.80±0.36 ^{Bc}
180 °C	92.60±0.88 ^{BCc}	TE	TE	TE	92.60±0.62 ^{BCc}
190 °C	91.06±0.79 ^{Cc}	TE	TE	TE	91.06±0.56 ^{Cc}

*:tespit edilememiştir. Değerler aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. (A-D: Aynı sütunda, aynı yağ farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05); a-c: Aynı sütunda, aynı sıcaklık farklı yağlar için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05))

Rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağının başlangıç ve farklı sıcaklıklarda 8 saat ısıtma sonundaki tokoferol miktarları Çizelge 4.5' te verilmiştir. Isıtmadan önce elde edilen toplam tokoferol miktarları, ayçiçek, soya ve zeytinyağında sırasıyla, 952.84, 1111.56 ve 195.23 mg/kg'dır. Uygulanan ısıtma işlemleri sırasında söz konusu yağlarda önemli tokoferol kayıpları gözlenmiştir (p<0.05) ve rafine yağların farklı sıcaklıklarında ve farklı yağların aynı sıcaklıktaki tokoferol değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (p<0.05). Isıtmanın 8. saati sonunda, rafine zeytinyağının toplam tokoferol içeriğinin (mg/kg) ~ %52 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Rafine ayçiçek ve soya yağında bu azalmalar oransal olarak daha düşük ve sırasıyla ~ %37 ve ~ %16 oranında tespit edilse de reel düşüşler bu yağlarda daha fazladır. Nitekim zeytinyağındaki azalma

her 3 sıcaklıkta da 8. saat sonunda yaklaşık 100 ppm iken, ayçiçek yağında 350, soya yağında ise 250 ppm düzeylerindedir. Her 3 sıcaklıkta da 8. saat sonunda tokoferol içeriklerindeki azalma birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. Bu sonuç, uygulanan sıcaklıklarda tokoferol içeriklerindeki azalmaya sıcaklık artışından çok ısı işlem süresinin etkili olduğunu göstermektedir. Tokoferol içerikleri ya da azalmasıyla furan oluşumu arasındaki ilişki bulunduğunu söylemek oldukça zordur. Ancak en düşük tokoferol içeriğine sahip zeytinyağında beklenenden daha yüksek oranlarda furan oluştuğu da bir gerçektir.

4.4 Yağ Asidi Bileşimi

Isıl işlemlerde kullanılan rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağlarına ait yağ asidi dağılımlarının değişimi Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8’de verilmiştir. Isıl işlemler sırasında yağların doymamışlık değerlerinin ya da iyot değerlerinin azaldığı söylenebilir. İyot değeri en fazla linolenik asitçe zengin soya yağında azalırken, bu yağı ayçiçek ve zeytinyağı izlemiştir. Soya yağında özellikle linolenik asit içeriğinde azalma tespit edilmiştir. Kullanılan tüm yağlarda trans asit oluşumu çok düşük düzeylerdedir. Tespit edilen miktarlar rafine hallerindeki miktarlara çok yakındır. Rafine soya yağında trans yağ asitleri toplamı daha yüksektir ve yaklaşık %2 değerinde trans yağ asidi belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, özellikle doymamış yağ asitlerindeki azalışa bağlı olarak gerçekleşen iyot değerindeki düşüşlerin, termik oksidasyondan kaynaklandığı ve söz konusu yağ asitlerinin doğal yapılarının bozulup başka ürünlere dönüştüğü söylenebilir. Yağ asitlerindeki bu dönüşümlerin furan oluşumuyla da ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Çünkü çoklu doymamış yağ asitlerindeki azalışla birlikte furan oluşumu da artmıştır. Fakat zeytinyağındaki furan oluşumlarının, yağ asitleri dağılımındaki değişimle açıklanması mümkün görülmemektedir.

Zeytinyağı yüksek oranda oleik asit (%72.95) içermektedir. Ayçiçek yağı ise yüksek oranda linoleik (%58.75) ve oleik asit (%31.30) içerirken, soya yağında yüksek miktarda linolenik asit (%5.65) ve yüksek oranda linoleik asit (%55.10) bulunmaktadır. Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8 incelendiğinde, ısıtma işlemleri sırasında doymamış yağ asitlerinde azalmalar olduğu görülmektedir. Bu azalmalar linoleik asitçe zengin olan

ayçiçek yağında daha fazla gözlenmiştir. Soya yağında en yüksek azalma 170 ve 180 °C’de linolenik asitte gözlenirken, 190 °C’de linoleik asitte tespit edilmiştir. Ancak zeytinyağında oleik asit linoleik aside göre daha fazla oranda bulunmasına rağmen, oleik asitte azalma gözlenmezken, linoleik asitte kayıplar saptanmıştır. Bu durum çoklu doymamış yağ asitlerinin, yüksek sıcaklıkta tekli doymamış yağ asitlerine göre ısıtılardan daha fazla etkilendiğini göstermektedir. Benzer şekilde, Wang vd. (2019) yaptıkları çalışmada ısıtma sırasında yağlardaki doymamış yağ asitlerinde azalma gözlemiştir. Fıstık yağındaki oleik ve linoleik asit içeriği birbirine yakın olsa da, linoleik asit ısıtma sırasında oleik asitten daha fazla kayba uğramıştır. Shen vd. (2015) da, ısıtma süresinin furan oluşumu üzerinde belirgin bir etkisinin olduğunu ve hem linoleik hem de linolenik asitli karışımlarda furan seviyelerinin zamanla anlamlı bir şekilde arttığını belirtmişlerdir. Söz konusu araştırmacıların bulguları, çalışmamızdan elde edilen bulgularla belirli oranda örtüşmektedir. Şekil 4.2 incelendiğinde, ayçiçek ve soya yağları için tüm sıcaklıklarda furan oluşumunun yağın doymamışlık derecesi ve özellikle linolenik asit ile ilgili olduğu sonucuna varılabilir. Ancak kullanılan diğer iki yağ çeşidine göre daha düşük doymamışlık derecesine sahip zeytinyağında gözlenen oldukça yüksek furan oluşumunu açıklamak için, yağın diğer minör bileşenlerine bakılmıştır. Yukarıda da açıklandığı gibi, özellikle digliseritlerin yüksek olması zeytinyağında yüksek sıcaklıklarda furan oluşumunu desteklemiş olabilir.

Çizelge 4.6 Rafine ayçiçek yağının farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) ısıtılması sırasında yağ asitleri bileşiminde meydana gelen değişimler

Sıcaklık	Örnekler	Yağ asitleri (%)											Toplam Trans	İyot Değeri
		C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1 tr	C18:1	C18:2 tr	C18:2	C20:0	C18:3 tr	C18:3		
170 °C	Ayçiçek yağı	0.09±	6.44±	0.12±	2.86±	0.01±	31.30±	0.06±	58.75±	0.26±	0.05±	0.10±	0.12±	129.05±
		0.04	0.01	0.01	0.13	0.00	0.04	0.01	0.14	0.00	0.00	0.01	0.01	0.13
	0.h	0.08±	6.42±	0.11±	2.87±	0.01±	31.32±	0.06±	58.77±	0.22±	0.04±	0.12±	0.11±	129.04±
		0.02 ^{Aa}	0.04 ^{Ca}	0.00 ^{Aa}	0.06 ^{Aa}	0.00 ^{Ca}	0.06 ^{CDa}	0.00 ^{Ba}	0.08 ^{Aa}	0.01 ^{Ca}	0.00 ^{Bc}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Bb}	0.06 ^{Aa}
	2.h	0.07±	6.47±	0.11±	2.93±	0.02±	31.47±	0.06±	58.60±	0.14±	0.04±	0.10±	0.12±	128.79±
		0.01 ^{Aa}	0.03 ^{Ca}	0.02 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Ca}	0.11 ^{BCa}	0.01 ^{ABa}	0.07 ^{Aa}	0.02 ^{Db}	0.00 ^{Bc}	0.01 ^{Ba}	0.00 ^{Bc}	0.06 ^{Ba}
	4.h	0.06±	6.53±	0.11±	2.94±	0.03±	31.57±	0.08±	58.32±	0.23±	0.04±	0.09±	0.15±	128.50±
		0.01 ^{Aa}	0.03 ^{Ba}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Bab}	0.08 ^{Ba}	0.00 ^{Ab}	0.02 ^{Bb}	0.00 ^{Cb}	0.00 ^{Bb}	0.00 ^{BCa}	0.00 ^{Ab}	0.00 ^{Ca}
	6.h	0.06±	6.58±	0.11±	2.96±	0.04±	31.77±	0.08±	58.03±	0.23±	0.05±	0.09±	0.17±	128.17±
		0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Ab}	0.02 ^{Cb}	0.02 ^{BCa}	0.00 ^{Ac}	0.00 ^{BCa}	0.01 ^{Ac}	0.03 ^{Da}
180 °C	8.h	0.06±	6.68±	0.11±	3.00±	0.04±	31.77±	0.07±	57.87±	0.28±	0.05±	0.08±	0.16±	127.86±
		0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.04 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.11 ^{Aab}	0.00 ^{Ab}	0.05 ^{Cb}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{ABc}	0.00 ^{Ca}	0.00 ^{Ac}	0.01 ^{Eb}
	0.h	0.06±	6.47±	0.11±	2.87±	0.03±	31.11±	0.05±	58.75±	0.27±	0.18±	0.10±	0.26±	128.87±
		0.00 ^{Aa}	0.05 ^{Ba}	0.01 ^{ABa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Ba}	0.08 ^{Ca}	0.01 ^{Ba}	0.04 ^{Aa}	0.02 ^{Ba}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{ABa}	0.01 ^{BCa}	0.07 ^{ABa}
	2.h	0.06±	6.48±	0.10±	2.92±	0.03±	31.18±	0.07±	58.63±	0.26±	0.18±	0.09±	0.28±	128.69±
		0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.00 ^{BCa}	0.03 ^{Aa}	0.00 ^{ABa}	0.03 ^{BCb}	0.01 ^{ABa}	0.07 ^{Aa}	0.00 ^{Ba}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{BCa}	0.01 ^{Aa}	0.07 ^{BCa}

Çizelge 4.7 Rafine ayçiçek yağının farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) ısıtılması sırasında yağ asitleri bileşiminde meydana gelen değişimler (devam)

190 °C	4.h	0.08±	6.45±	0.09±	2.87±	0.03±	31.53±	0.06±	58.42±	0.33±	0.06±	0.08±	0.15±	128.59±
		0.04 ^{Aa}	0.07 ^{Ba}	0.00 ^{Ca}	0.08 ^{Aa}	0.00 ^{Bb}	0.03 ^{Aa}	0.00 ^{ABc}	0.03 ^{Ba}	0.03 ^{Aa}	0.01 ^{Cb}	0.00 ^{Ca}	0.01 ^{Db}	0.06 ^{Ca}
	6.h	0.06±	6.60±	0.11±	2.95±	0.03±	31.49±	0.07±	58.24±	0.23±	0.14±	0.08±	0.24±	128.26±
		0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{ABa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{ABa}	0.03 ^{Aa}	0.00 ^{ABc}	0.01 ^{Ca}	0.02 ^{Ba}	0.00 ^{Bb}	0.00 ^{Cab}	0.00 ^{Cb}	0.01 ^{Da}
	8.h	0.06±	6.62±	0.11±	2.99±	0.04±	31.54±	0.07±	58.05±	0.27±	0.16±	0.09±	0.27±	128.01±
		0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Ab}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Ab}	0.00 ^{Ab}	0.04 ^{Da}	0.02 ^{Ba}	0.01 ^{Bb}	0.01 ^{BCa}	0.00 ^{ABb}	0.03 ^{Ea}
	0.h	0.06±	6.41±	0.11±	2.93±	0.02±	31.13±	0.06±	58.74±	0.27±	0.14±	0.11±	0.22±	128.90±
		0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.02 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.06 ^{Da}	0.01 ^{Da}	0.07 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{CDb}	0.04 ^{Aa}	0.02 ^{Ca}	0.10 ^{ABa}
	2.h	0.07±	6.44±	0.12±	2.89±	0.03±	31.33±	0.07±	58.54±	0.26±	0.15±	0.08±	0.25±	128.65±
		0.01 ^{Aa}	0.11 ^{Ba}	0.05 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Ba}	0.04 ^{CDab}	0.00 ^{Da}	0.02 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{CDb}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Cb}	0.08 ^{Ba}
	4.h	0.06±	6.49±	0.11±	2.92±	0.04±	31.50±	0.10±	58.26±	0.27±	0.17±	0.08±	0.31±	128.31±
		0.00 ^{Aa}	0.02 ^{ABa}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.05 ^{BCa}	0.00 ^{Ca}	0.01 ^{Cb}	0.01 ^{Ab}	0.00 ^{BCa}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.04 ^{Cb}
	6.h	0.06±	6.60±	0.11±	2.96±	0.04±	31.61±	0.12±	57.98±	0.27±	0.17±	0.08±	0.33±	127.92±
		0.00 ^{Aa}	0.06 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.14 ^{Ba}	0.00 ^{Ba}	0.08 ^{Db}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{ABa}	0.00 ^{Ab}	0.00 ^{Ba}	0.00 ^{Db}
	8.h	0.06±	6.60±	0.11±	2.98±	0.04±	31.72±	0.15±	57.67±	0.28±	0.18±	0.08±	0.37±	127.53±
		0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ab}	0.02 ^{Aa}	0.06 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.11 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.05 ^{Ec}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Ec}

Değerler aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. (A-E: Aynı sütunda, aynı sıcaklık farklı süreler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05), a-c: Aynı sütunda, aynı süre farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05))

Çizelge 4.8 Rafine soya yağının farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) ısıtılması sırasında yağ asitleri bileşiminde meydana gelen değişimler

Sıcaklık	Örnekler	Yağ asitleri (%)												Toplam Trans	İyot Değeri
		C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1 tr	C18:1	C18:2 tr	C18:2	C20:0	C18:3 tr	C18:3	C22:0		
170 °C	Soya yağı	0.05±	9.83±	0.06±	3.95±	0.02±	23.23±	0.70±	55.10±	0.27±	1.32±	5.65±	0.04±	2.04±	130.25±
		0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.12	0.02	0.02	0.00	0.04	0.01	0.02	0.05	0.08
	0.h	0.06±	9.95±	0.06±	3.82±	0.03±	23.20±	0.67±	55.05±	0.22±	1.28±	5.55±	0.04±	1.98±	129.87±
		0.00 ^{Ab}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.10 ^{Bab}	0.00 ^{Aa}	0.03 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.06 ^{ABb}	0.00 ^{BCa}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.09 ^{Aa}
	2.h	0.06±	9.97±	0.06±	3.89±	0.03±	23.16±	0.70±	55.00±	0.21±	1.29±	5.52±	0.05±	2.02±	129.67±
		0.00 ^{Aa}	0.03 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{ABa}	0.00 ^{Ab}	0.04 ^{Ab}	0.00 ^{Aa}	0.05 ^{Aa}	0.00 ^{Ca}	0.02 ^{Aa}	0.02 ^{BCa}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.08 ^{ABa}
	4.h	0.05±	9.97±	0.06±	3.89±	0.02±	23.15±	0.67±	54.97±	0.22±	1.29±	5.50±	0.04±	1.98±	129.56±
		0.00 ^{Ab}	0.02 ^{Ac}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{ABb}	0.00 ^{Ab}	0.10 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.12 ^{ABa}	0.00 ^{BCa}	0.01 ^{Ab}	0.09 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{Ab}	0.06 ^{ABa}
	6.h	0.06±	10.02±	0.06±	3.88±	0.03±	23.14±	0.70±	54.96±	0.23±	1.30±	5.47±	0.04±	2.03±	129.46±
		0.00 ^{Aa}	0.05 ^{Ab}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{ABb}	0.01 ^{Aa}	0.14 ^{Aa}	0.02 ^{Ab}	0.06 ^{ABa}	0.00 ^{Ba}	0.00 ^{Ac}	0.01 ^{BCa}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{Ab}	0.01 ^{BCa}
	8.h	0.05±	9.99±	0.06±	3.93±	0.03±	23.12±	0.68±	54.95±	0.23±	1.28±	5.43±	0.04±	1.99±	129.31±
		0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Ac}	0.00 ^{Aab}	0.05 ^{ABb}	0.00 ^{Ab}	0.11 ^{Ab}	0.02 ^{Ab}	0.01 ^{ABa}	0.01 ^{BCa}	0.01 ^{Ac}	0.02 ^{Ca}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Ab}	0.02 ^{Ca}
180 °C	0.h	0.07±	9.94±	0.06±	3.85±	0.02±	23.11±	0.67±	55.10±	0.22±	1.27±	5.57±	0.04±	1.96±	129.93±
		0.00 ^{Aab}	0.02 ^{Da}	0.01 ^{Aa}	0.03 ^{Cb}	0.00 ^{Ca}	0.04 ^{Cb}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Aab}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Aab}	0.03 ^{Aa}
	2.h	0.06±	9.95±	0.06±	3.87±	0.03±	23.23±	0.69±	55.09±	0.21±	1.29±	5.47±	0.05±	2.01±	129.76±
		0.00 ^{ABCa}	0.01 ^{Da}	0.00 ^{ABa}	0.02 ^{BCa}	0.01 ^{ABCab}	0.03 ^{BCab}	0.01 ^{Aa}	0.05 ^{Ba}	0.00 ^{Ba}	0.02 ^{Aa}	0.01 ^{Cb}	0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.05 ^{Ba}

Çizelge 4.9 Rafine soya yağının farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) ısıtılması sırasında yağ asitleri bileşiminde meydana gelen değişimler (devam)

190 °C	4.h	0.07±	10.4±	0.06±	3.89±	0.03±	23.27±	0.69±	55.03±	0.20±	1.30±	5.37±	0.05±	2.02±	129.43±
		0.00 ^{ABa}	0.00 ^{Cb}	0.00 ^{ABa}	0.02 ^{BCb}	0.00 ^{ABCb}	0.02 ^{Ba}	0.02 ^{Aa}	0.03 ^{Ba}	0.01 ^{Ba}	0.02 ^{Ab}	0.00 ^{Db}	0.00 ^{Aa}	0.03 ^{Ab}	0.05 ^{Cb}
	6.h	0.06±	10.08±	0.06±	3.89±	0.04±	23.35±	0.70±	54.94±	0.21±	1.33±	5.28±	0.05±	2.07±	129.11±
		0.00 ^{BCa}	0.01 ^{Bb}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{ABCb}	0.00 ^{ABa}	0.00 ^{Ba}	0.00 ^{Ab}	0.01 ^{Ca}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Ab}	0.00 ^{Eb}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Ab}	0.01 ^{Db}
	8.h	0.06±	10.12±	0.05±	3.92±	0.04±	23.50±	0.67±	54.80±	0.23±	1.33±	5.21±	0.05±	2.04±	128.80±
		0.00 ^{BCa}	0.02 ^{Ab}	0.01 ^{Bb}	0.01 ^{ABb}	0.00 ^{Aab}	0.04 ^{Aab}	0.04 ^{Ab}	0.00 ^{Db}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Ab}	0.00 ^{Fb}	0.01 ^{Aa}	0.04 ^{Ab}	0.02 ^{Eb}
	0.h	0.09±	9.89±	0.06±	3.87±	0.03±	23.17±	0.65±	55.22±	0.22±	1.25±	5.50±	0.05±	1.93±	130.01±
		0.00 ^{Aa}	0.06 ^{Ca}	0.00 ^{Aa}	0.11 ^{Ba}	0.00 ^{Ba}	0.02 ^{Db}	0.00 ^{Da}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.02 ^{Da}	0.02 ^{Bb}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Eb}	0.02 ^{Aa}
	2.h	0.06±	10.02±	0.06±	3.89±	0.04±	23.32±	0.70±	55.02±	0.20±	1.34±	5.30±	0.05±	2.08±	129.27±
		0.01 ^{Ba}	0.04 ^{Ba}	0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{BCDa}	0.01 ^{Ca}	0.00 ^{Ba}	0.01 ^{Ba}	0.00 ^{Ca}	0.00 ^{Cc}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Da}	0.02 ^{Bb}
	4.h	0.07±	10.10±	0.06±	3.94±	0.04±	23.40±	0.71±	54.86±	0.22±	1.42±	5.12±	0.06±	2.17±	128.59±
		0.01 ^{Ba}	0.00 ^{Ba}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{ABa}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Ca}	0.01 ^{Ca}	0.01 ^{Ba}	0.00 ^{Ba}	0.02 ^{Dc}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Ca}	0.05 ^{Cc}
	6.h	0.06±	10.22±	0.06±	4.00±	0.04±	23.34±	0.80±	54.73±	0.22±	1.55±	4.94±	0.05±	2.39±	127.84±
		0.00 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{ABa}	0.01 ^{Aa}	0.06 ^{BCa}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Db}	0.00 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Ec}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.02 ^{Dc}
	8.h	0.06±	10.23±	0.06±	4.07±	0.05±	23.64±	0.83±	54.45±	0.22±	1.58±	4.75±	0.05±	2.46±	127.12±
		0.01 ^{Ba}	0.04 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.06 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.06 ^{Ec}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Fc}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.05 ^{Ec}

Değerler aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. (A-F: Aynı sütunda, aynı sıcaklık farklı süreler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05), a-c: Aynı sütunda, aynı süre farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05))

Çizelge 4.10 Rafine zeytinyağının farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) ısıtılması sırasında yağ asitleri bileşiminde meydana gelen değişimler

Sıcaklık	Örnekler	Yağ asitleri (%)											Toplam Trans	İyot Değeri
		C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1 tr	C18:1	C18:2 tr	C18:2	C20:0	C18:3 tr	C18:3		
170 °C	Zeytinyağı	0.01±	12.34±	0.66±	2.52±	0.03±	72.95±	0.07±	10.18±	0.33±	0.57±	0.34±	0.67±	81.89±
		0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00
	0.h	0.01±	12.36±	0.65±	2.52±	0.03±	72.94±	0.07±	10.15±	0.33±	0.59±	0.34±	0.69±	81.82±
		0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ca}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{Ba}	0.00 ^{Ca}	0.09 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.06 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{DEa}	0.05 ^{Aa}	0.00 ^{Ca}	0.10 ^{Aa}
	2.h	0.02±	12.39±	0.68±	2.51±	0.04±	73.05±	0.10±	10.00±	0.32±	0.62±	0.32±	0.76±	81.63±
		0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Cb}	0.04 ^{Aa}	0.02 ^{Ba}	0.00 ^{Ca}	0.07 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.04 ^{Ba}	0.03 ^{Aa}	0.01 ^{CDa}	0.01 ^{Ac}	0.02 ^{Ba}	0.05 ^{Ba}
	4.h	0.01±	12.48±	0.64±	2.54±	0.03±	73.02±	0.10±	9.90±	0.33±	0.63±	0.31±	0.76±	81.36±
		0.00 ^{Aa}	0.04 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{ABa}	0.00 ^{Ca}	0.01 ^{Aab}	0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Ca}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{BCa}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.02 ^{Ca}
	6.h	0.01±	12.55±	0.64±	2.56±	0.05±	73.00±	0.10±	9.78±	0.33±	0.64±	0.34±	0.79±	81.21±
		0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Ba}	0.03 ^{Aa}	0.00 ^{Ab}	0.02 ^{Da}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{ABa}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{ABa}	0.01 ^{Da}
	8.h	0.01±	12.57±	0.66±	2.57±	0.06±	72.98±	0.11±	9.72±	0.33±	0.66±	0.34±	0.83±	81.11±
		0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ab}	0.02 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Ab}	0.03 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Da}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Da}
180 °C	0.h	0.01±	12.37±	0.66±	2.52±	0.03±	72.95±	0.10±	10.10±	0.34±	0.55±	0.35±	0.68±	81.77±
		0.00 ^{Aa}	0.08 ^{CDa}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{CDa}	0.07 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Db}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{Da}	0.07 ^{ABa}
	2.h	0.02±	12.42±	0.68±	2.53±	0.04±	73.00±	0.10±	9.95±	0.34±	0.59±	0.34±	0.73±	81.54±
		0.00 ^{Aa}	0.01 ^{CDab}	0.03 ^{Aa}	0.03 ^{Aa}	0.00 ^{BCa}	0.03 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.11 ^{Ba}	0.03 ^{Aa}	0.02 ^{BCa}	0.01 ^{Ab}	0.01 ^{Ca}	0.11 ^{BCa}

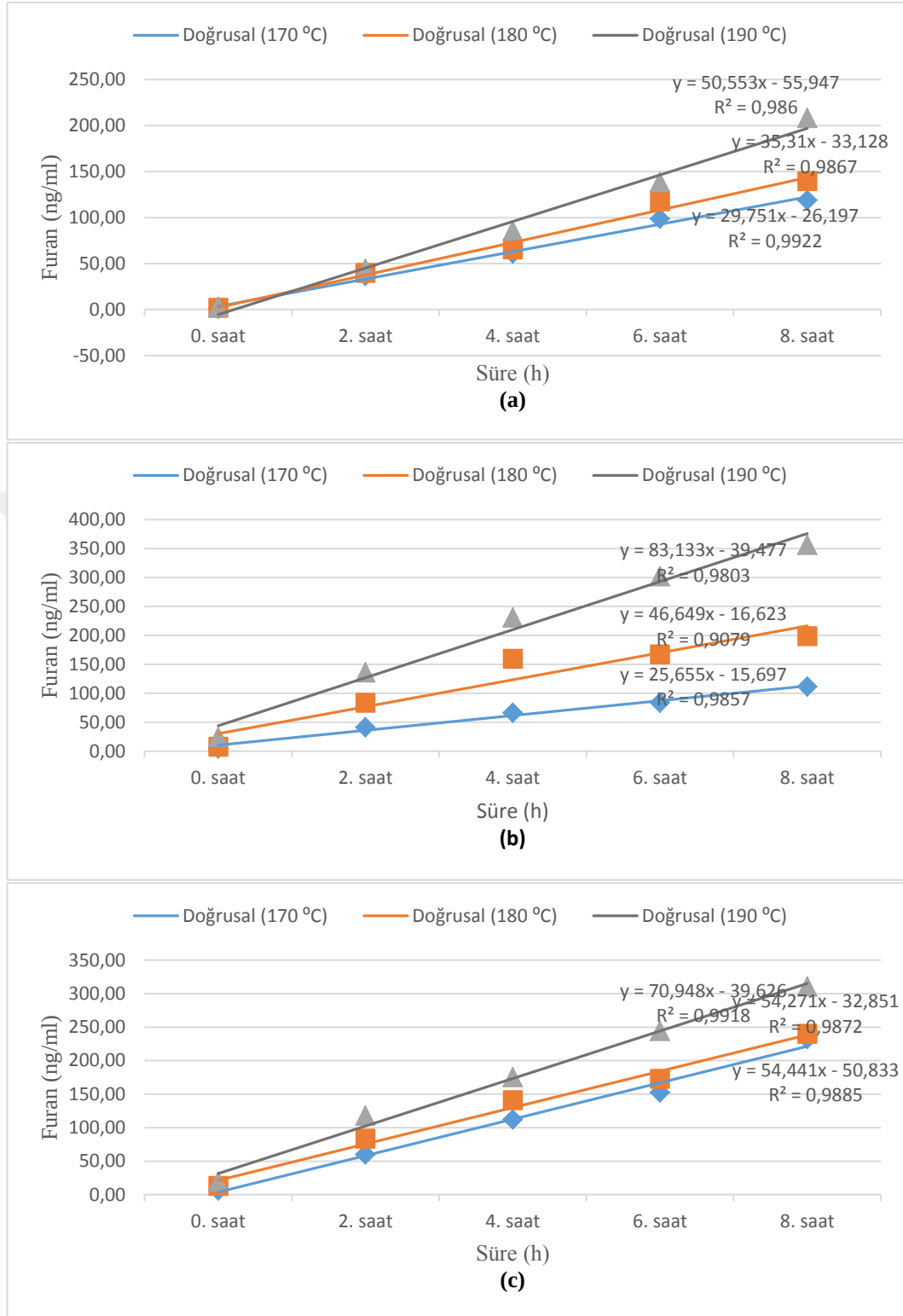
Çizelge 4.11 Rafine zeytinyağının farklı sıcaklıklarda (170, 180 ve 190 °C) ısıtılması sırasında yağ asitleri bileşiminde meydana gelen değişimler (devam)

190 °C	4.h	0.01±	12.45±	0.65±	2.53±	0.05±	72.95±	0.11±	9.92±	0.36±	0.61±	0.35±	0.77±	81.45±
		0.00 ^{Aa}	0.04 ^{BCa}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{BCa}	0.06 ^{Ab}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Ba}	0.04 ^{Aa}	0.01 ^{ABCa}	0.04 ^{Aa}	0.02 ^{BCa}	0.12 ^{Ca}
	6.h	0.01±	12.52±	0.68±	2.54±	0.05±	72.98±	0.10±	9.84±	0.33±	0.62±	0.33±	0.77±	81.32±
		0.00 ^{Aa}	0.00 ^{ABa}	0.01 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ab}	0.03 ^{BCa}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{ABa}	0.02 ^{Aa}	0.01 ^{Ba}	0.00 ^{CDa}
	8.h	0.01±	12.55±	0.69±	2.56±	0.07±	72.99±	0.11±	9.72±	0.33±	0.63±	0.34±	0.81±	81.15±
		0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Ab}	0.05 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Ab}	0.04 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Ca}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Ab}	0.02 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.05 ^{Da}
	0.h	0.01±	12.41±	0.67±	2.50±	0.03±	72.93±	0.09±	10.09±	0.32±	0.50±	0.37±	0.62±	81.80±
		0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ca}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Ba}	0.00 ^{Ca}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Ba}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Cc}	0.01 ^{Aa}	0.00 ^{Cb}	0.03 ^{Aa}
	2.h	0.02±	12.44±	0.67±	2.52±	0.05±	73.04±	0.10±	9.96±	0.31±	0.52±	0.36±	0.67±	81.64±
		0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Ca}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{ABa}	0.01 ^{BCa}	0.01 ^{ABa}	0.01 ^{Ba}	0.02 ^{Ca}	0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Cb}	0.00 ^{ABCa}	0.00 ^{Cb}	0.01 ^{Ba}
	4.h	0.01±	12.44±	0.70±	2.55±	0.06±	73.08±	0.11±	9.81±	0.31±	0.52±	0.36±	0.69±	81.45±
		0.00 ^{Aa}	0.03 ^{Ca}	0.04 ^{Aa}	0.04 ^{ABa}	0.01 ^{BCa}	0.02 ^{Aa}	0.02 ^{ABa}	0.06 ^{Da}	0.00 ^{Aa}	0.02 ^{BCb}	0.02 ^{ABa}	0.01 ^{BCb}	0.03 ^{Ca}
	6.h	0.02±	12.58±	0.64±	2.56±	0.08±	73.03±	0.14±	9.70±	0.32±	0.55±	0.37±	0.77±	81.18±
		0.00 ^{Aa}	0.04 ^{Ba}	0.03 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.02 ^{ABa}	0.05 ^{ABa}	0.01 ^{ABa}	0.01 ^{Eb}	0.01 ^{Aa}	0.01 ^{ABb}	0.03 ^{BCa}	0.01 ^{ABa}	0.05 ^{Da}
	8.h	0.01±	12.66±	0.67±	2.54±	0.12±	73.10±	0.18±	9.52±	0.32±	0.57±	0.36±	0.87±	80.93±
		0.00 ^{Aa}	0.00 ^{Aa}	0.02 ^{Aa}	0.01 ^{ABa}	0.03 ^{Aa}	0.08 ^{ABa}	0.06 ^{Aa}	0.02 ^{Fb}	0.00 ^{Aa}	0.01 ^{Ac}	0.02 ^{BCa}	0.07 ^{Aa}	0.10 ^{Ea}

Değerler aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. (A-F: Aynı sütunda, aynı sıcaklık farklı süreler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05), a-c: Aynı sütunda, aynı süre farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05))

4.5 Furan Oluşum Kinetiğinin Belirlenmesi

Rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağında üç farklı sıcaklıkta (170, 180 ve 190 °C) ısıtılma işlem uygulamasında furan oluşumu incelenmiştir. Sıcaklık yükseldikçe furan oluşumunun da arttığı gözlenmiştir. En düşük furan oluşumu ayçiçek yağında gözlenirken, başlangıçta zeytinyağında, süre ilerledikçe de soya yağında daha fazla furan oluşmuştur. Termal işlemin furan oluşumu üzerine etkisini belirlemek için, veriler kinetik bir model kullanılarak analiz edilmiştir. Süreye bağlı olarak furan konsantrasyonundaki artışın doğrusal (Şekil 4.3) bir özellik taşıması nedeniyle, genel hız yasasında sıfırıncı dereceden bir model seçilmiştir.



Şekil 4.3 Farklı yağlarda 170, 180 ve 190 °C’de termal sıcaklık uygulaması sonucu furan oluşum konsantrasyonu: (a) rafine ayçiçek, (b) rafine soya, (c) rafine zeytinyağı

Rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağının 170, 180 ve 190 °C' de 8 saat ısıtılması sonucu furan oluşumu hız sabiti (k) ve lineer regresyonları (R^2) Eşitlik 5'e (Eğim=k) göre hesaplanmış ve Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11'da verilmiştir.

Çizelge 4.12 Rafine ayçiçek yağında üç ayrı sıcaklıkta hesaplanan furan oluşum eşitlikleri

Sıcaklık (°C)	Eşitlik	Reaksiyon hız sabiti, k (h ⁻¹)	Determinasyon Katsayısı, R ²
170	y= 29.751x-26.197	29.751	0.9922
180	y= 35.31x-33.128	35.310	0.9867
190	y= 50.553x-55.947	50.553	0.9860

Çizelge 4.13 Rafine soya yağında üç ayrı sıcaklıkta hesaplanan furan oluşum eşitlikleri

Sıcaklık (°C)	Eşitlik	Reaksiyon hız sabiti, k (h ⁻¹)	Determinasyon Katsayısı, R ²
170	y= 25.655x-15.697	25.655	0.9857
180	y= 46.649x-16.623	46.649	0.9079
190	y= 83.133x-39.477	83.133	0.9803

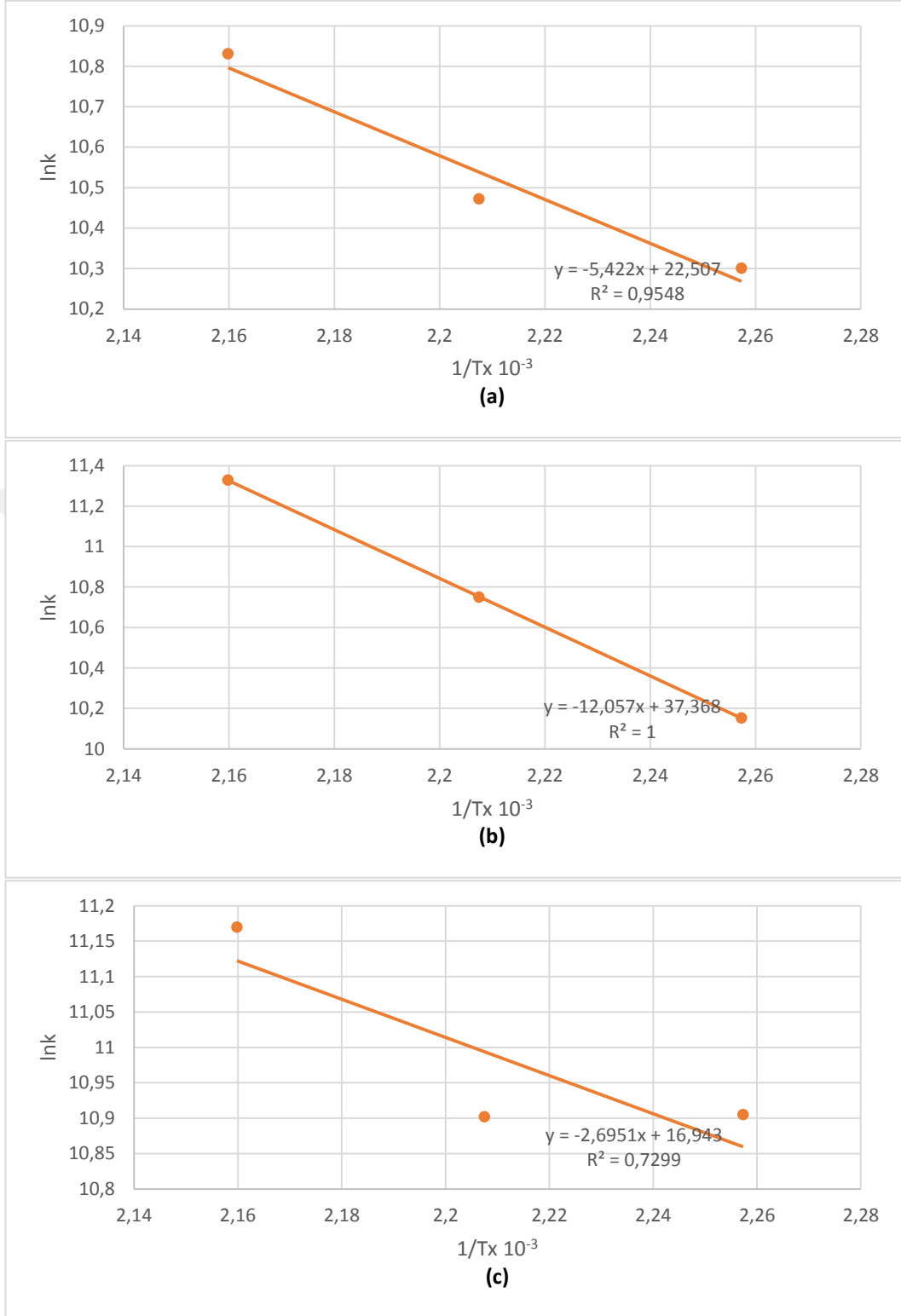
Çizelge 4.14 Rafine zeytinyağında üç ayrı sıcaklıkta hesaplanan furan oluşum eşitlikleri

Sıcaklık (°C)	Eşitlik	Reaksiyon hız sabit, k (h ⁻¹)	Determinasyon Katsayısı, R ²
170	y= 54.441x-50.833	54.441	0.9885
180	y= 54.271x-32.851	54.271	0.9872
190	y= 70.948x-39.626	70.948	0.9918

Arrhenius eşitliğine (Eşitlik 6) göre Çizelge 4.9-4.11’da verilen k değerleri kullanılarak, 1/T değerlerine karşılık (x ekseni), lnk değerleri (y ekseni) (Çizelge 4.12) grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.4).

Çizelge 4.15 Eşitlik 7’ye göre doğrusal koordinat sisteminde Arrhenius grafiğine yerleştirilmesi için yapılan işlemler

Sıcaklık °C	K (kelvin)	1/T (10 ⁻³) (1/kelvin)	Rafine ayçiçek yağı		Rafine soya yağı		Rafine zeytinyağı	
			k	lnk	k	lnk	k	lnk
170	443	2.257336	29.751	10.30062	25.655	10.15249	54.441	10.90487
180	453	2.207506	35.310	10.47192	46.649	10.75041	54.271	10.90175
190	463	2.159827	50.553	10.83078	83.133	11.3282	70.948	11.1697



Şekil 4.4 Doğrusal koordinat sisteminde oluşturulan Arrhenius grafikleri: (a) rafine ayçiçek, (b) rafine soya, (c) rafine zeytinyağı

Şekilde gösterilen grafiklerdeki eğrilerin eğimleri bulunmuş, aktivasyon enerjileri (E_a) Eşitlik 7' ye göre ($Eğim = -E_a/R$) hesaplanmıştır. Rafine ayçiçek, soya ve zeytinyağının aktivasyon enerjileri sırasıyla, 45.0785, 100.2419 ve 22.4070 J/mol olarak hesaplanmıştır.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sonuç olarak, ısıt işlemler sırasında furan oluşumunun yağların doymamışlık dereceleriyle ilişkili olduğu söylenebilir. Nitekim özellikle linolenik asit bakımından zengin olan soya yağında, ayçiçek yağına kıyasla daha yüksek furan oluşumu tespit edilmiştir. Ancak yağın bünyesinde bulunabilen ve ısıt işlemler sırasında oksidasyon hızını artıran minör bileşiklerin de, söz konusu furan oluşumunu hızlandırabileceği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda soya ve ayçiçek yağına göre daha düşük iyot değerine sahip zeytinyağında yüksek furan oluşumu gözlenmiştir. Bu yağın, yüzey gerilimini düşüren digliserit oranının da yüksek olduğu belirlenmiştir.

Rafine yağlarda ısıt işlemler sırasında furan oluşumunun süreye bağlı olarak, genelde doğrusal bir artış gösterdiği ve oluşumun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uygun gerçekleştiği söylenebilir. Başlangıç reaksiyon hızının en yüksek zeytinyağında gerçekleştiği belirlenmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte reaksiyon hızları da artmış, en yüksek artış ise soya yağında tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi rafine zeytinyağında en küçük, rafine soyada ise en yüksek hesaplanmıştır. Bu sonuç, rafine soya yağında furan oluşumunun sıcaklık değişimine oldukça duyarlı olduğunu, rafine ayçiçek ve rafine zeytinyağının ise sıcaklık değişimiyle furan oluşumuna nispeten daha az duyarlı olduğunu göstermektedir.

Yapılan çalışma ile ısıt işlemler sırasında furan oluşum kinetiği belirlenmiş ve oluşum nedenleri araştırılmıştır. Bulguların, gıdaların hazırlanmasında uygulanan ısıt işlemlerin gıda güvenliğine uygun şekilde yürütülmesine yardımcı olacağı ve gelecekte konu ile ilgili yapılacak çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akkarachaneeyakorn, S., Laguerre, J. C., Tattiyakul, J., Neugnot, B., Boivin, P., Morales, F. J. and Birlouez-Aragon, I. 2010. Optimization of Combined Microwave–Hot Air Roasting of Malt Based on Energy Consumption and Neo-Formed Contaminants Content. *Journal of food science*, 75(4), 201-207.
- Ameur, L. A., Mathieu, O., Lalanne, V., Trystram, G. and Birlouez-Aragon, I. 2007. Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures. *Food chemistry*, 101(4), 1407-1416.
- Anese, M., Manzocco, L., Calligaris, S. and Nicoli, M. C. 2013. Industrially applicable strategies for mitigating acrylamide, furan, and 5-hydroxymethylfurfural in food. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(43), 10209-10214.
- Anese, M. and Suman, M. 2013. Mitigation strategies of furan and 5-hydroxymethylfurfural in food. *Food Research International*, 51(1), 257-264.
- Aniołowska, M. and Kita, A. 2015. The effect of type of oil and degree of degradation on glycidyl esters content during the frying of French fries. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(11-12), 1621-1631.
- Anonim. 2010. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği. Tebliğ No: 2010/35. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/08/20100807-9.htm>
- Anonim. 2012a. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği. Tebliğ No: 2012/29. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/04/20120412-7.htm>
- Anonim. 2012b. Kızartmada kullanılmakta olan katı ve sıvı yağlar için özel hijyen kuralları yönetmeliği. Sayı:28290.
- Anonymous. 1989. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (AOCS), Methods: Ce 1-62.
- Bakhiya, N. and Appel, K. E. 2010. Toxicity and carcinogenicity of furan in human diet. *Archives of toxicology*, 84(7), 563-578.
- Becalski, A., Forsyth, D., Casey, V., Lau, B. Y., Pepper, K. and Seaman, S. 2005. Development and validation of a headspace method for determination of furan in food. *Food Additives and Contaminants*, 22(6), 535-540.
- Becalski, A. and Seaman, S. 2005. Furan precursors in food: a model study and development of a simple headspace method for determination of furan. *Journal of AOAC International*, 88(1), 102-106.
- Bolger, M.P., Tao, S.S.-H., Dinovi, M. 2009. Process-induced Food Toxicants- Hazards of dietary furan. Wiley, 117-133, New Jersey.

- Burka, L. T., Washburn, K. D. and Irwin, R. D. 1991. Disposition of [14C] furan in the male F344 rat. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 34(2), 245-257.
- Chen, L. J., Hecht, S. S. and Peterson, L. A. 1995. Identification of cis-2-butene-1, 4-dial as a microsomal metabolite of furan. *Chemical research in toxicology*, 8(7), 903-906.
- Cooke, G. M., Taylor, M., Bourque, C., Curran, I., Gurofsky, S., and Gill, S. 2014. Effects of furan on male rat reproduction parameters in a 90-day gavage study. *Reproductive Toxicology*, 46, 85-90.
- Crews, C. and Castle, L. 2007. A review of the occurrence, formation and analysis of furan in heat-processed foods. *Trends in Food Science & Technology*, 18(7), 365-372.
- de Conti, A., Kobets, T., Tryndyak, V., Burnett, S. D., Han, T., Fuscoe, J. C., ... and Pogribny, I. P. 2014. Persistence of furan-induced epigenetic aberrations in the livers of F344 rats. *Toxicological Sciences*, 144(2), 217-226.
- Dziezak, J. D. 1986. Preservatives: antioxidants. *Food Technol*, 40(9), 94-102.
- European Food Safety Authority (EFSA). 2004a. Report of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on provisional findings on furan in food. *EFSA J.*, 137, 1-20.
- European Food Safety Authority (EFSA). 2004b. Report of the CONTAM Panel on provisional findings on furan in food. *EFSA Journal*, 2(12), 137.
- European Food Safety Authority (EFSA). 2006. Invitation to submit data on furan in food and beverages.
- European Food Safety Authority (EFSA). 2009. Results on the monitoring of furan levels in food. *EFSA Scientific Report* (2009), 304, 1-23.
- European Food Safety Authority (EFSA). 2010. Update of results on the monitoring of furan levels in food. *EFSA Journal*, 8(7), 1702.
- European Parliament. 1999. Directive 1999/3/EC of the European Parliament and of the Council of 22 February 1999 on the establishment of a community list of foods and food ingredients treated with ionizing radiation. Brussels: Official Journal of the European Communities. (http://www.tarim.gov.tr/files/ab_tarim/ab_mevzuat/gida/ab_mevzuat/99_3.pdf. Accessed 15.08.2012)
- Fan, X. 2005a. Impact of ionizing radiation and thermal treatments on furan levels in fruit juice. *Journal of food science*, 70(7), 409-414.
- Fan, X. 2005b. Formation of furan from carbohydrates and ascorbic acid following exposure to ionizing radiation and thermal processing. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(20), 7826-7831.

- Fan, X. 2015. Furan formation from fatty acids as a result of storage, gamma irradiation, UV-C and heat treatments. *Food chemistry*, 175, 439-444.
- Fan, X. and Mastovska, K. 2006. Effectiveness of ionizing radiation in reducing furan and acrylamide levels in foods. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(21), 8266-8270.
- Fan, X. and Sokorai, K. J. B. 2008. Effect of ionizing radiation on furan formation in fresh-cut fruits and vegetables. *Journal of food science*, 73(2), 79-83.
- Fan, X. and Sommers, C. H. 2006. Effect of gamma radiation on furan formation in ready-to-eat products and their ingredients. *Journal of food science*, 71(7), 407-412.
- Fan, X., Huang, L. and Sokorai, K. J. 2008. Factors affecting thermally induced furan formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(20), 9490-9494.
- FDA, U. 2004a. Exploratory data on furan in food. Available at <http://www.cfsan.fda.gov/wdms/furandat.html>
- FDA, U. and US Food and Drug Administration. 2004b. Determination of furan in foods. Originally posted May, 7, 2004. Available at <http://www.cfsan.fda.gov/wdms/furan.html>
- Firestone, D. 2007. Regulation of frying fat and oil. In *Deep frying* (pp. 373-385). AOCS Press
- Fritsch, C. W. 1981. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58(3), 272-274.
- González-Martínez, G., Ahrné, L., Gekas, V. and Sjöholm, I. 2004. Analysis of temperature distribution in potato tissue during blanching and its effect on the absolute residual pectin methylesterase activity. *J Food Eng*, 65, 433-441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.02.003>
- Gökçay, G., Eren, T. and Devocioğlu, E. 2012. Bebek mamalarındaki katkı maddeleri. *Çocuk Dergisi*, 12(2), 60-65.
- Gökmen, V., Açar, Ö. Ç., Köksel, H. and Acar, J. 2007. Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies. *Food Chemistry*, 104(3), 1136-1142.
- Hasnip, S., Crews, C. and Castle, L. 2006. Some factors affecting the formation of furan in heated foods. *Food additives and contaminants*, 23(3), 219-227.
- Hoenicke, K., Fritz, H., Gattermann, R. and Weidemann, S. 2004. Analysis of furan in different foodstuffs using gas chromatography mass spectrometry. *Czech journal of food sciences*, 22(I), 357.

- International Agency for Research on Cancer. 1995. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals, 63, 443-465.
- IUPAC, O. 1992. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivates.
- Joint, F. A. O., Ng, J. and WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). 2010. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives Seventy-second meeting: Summary and conclusions.
- Juániz, I., Zocco, C., Mouro, V., Cid, C. and De Peña, M. P. 2016. Effect of frying process on furan content in foods and assessment of furan exposure of Spanish population. *LWT-Food Science and Technology*, 68, 549-555.
- Jun, H. J., Lee, K. G., Lee, Y. K., Woo, G. J., Park, Y. S. and Lee, S. J. 2008. Correlation of urinary furan with plasma γ -glutamyltranspeptidase levels in healthy men and women. *Food and chemical toxicology*, 46(5), 1753-1759.
- Kim, T. K., Lee, Y. K., Park, Y. S. and Lee, K. G. 2009. Effect of cooking or handling conditions on the furan levels of processed foods. *Food Additives and Contaminants*, 26(6), 767-775.
- Kochhar, S. P. 2001. The composition of frying oils. Woodhead Publishing, 87-114, Rotterdam.
- Labuza, T. P. and Riboh, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods [Degradation, keeping, quality, temperature, quality controls, analysis, models]. *Food Technology*, 36, 66-74.
- Labuza, T. P. and Schmidl, M. K. 1985. Accelerated shelf-life testing of foods. *Food technology (USA)*, 9(2), 57-62.
- Lee, C. H. 2009a. How to manage the frying oil quality. *Taiwan Food News*, 232, 38-42.
- Lee, C. H. 2009b. The optimum maintain of frying oil quality and the rapid measurements of acid value and total polar compounds. *Taiwan Food News*, 234, 70-78.
- Limacher, A., Kerler, J., Conde-Petit, B. and Blank, I. 2007. Formation of furan and methylfuran from ascorbic acid in model systems and food. *Food Additives and Contaminants*, 24(1), 122-135.
- Limacher, A., Kerler, J., Davidek, T., Schmalzried, F. and Blank, I. 2008. Formation of furan and methylfuran by Maillard-type reactions in model systems and food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(10), 3639-3647.
- Maga, J. A. and Katz, I. 1979. Furans in foods. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 11(4), 355-400.

- Mariotti, M., Cortés, P., Fromberg, A., Bysted, A., Pedreschi, F. and Granby, K. 2015. Heat toxicant contaminant mitigation in potato chips. *LWT-Food Science and Technology*, 60(2), 860-866.
- Mariotti, M. S., Granby, K., Rozowski, J. and Pedreschi, F. 2013. Furan: a critical heat induced dietary contaminant. *Food & function*, 4(7), 1001-1015.
- Mariotti-Celis, M. S., Zúñiga, R. N., Cortés, P. and Pedreschi, F. 2017. A Kinetic Study of Furan Formation in Wheat Flour-Based Model Systems during Frying. *Journal of food science*, 82(1), 232-239.
- Mark, J., Pollien, P., Lindinger, C., Blank, I. and Märk, T. 2006. Quantitation of furan and methylfuran formed in different precursor systems by proton transfer reaction mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(7), 2786-2793.
- National Toxicology Program (NTP). 1993. Toxicology and Carcinogenesis Studies of Furan (CAS No. 110-00-9) in F344 Rats and B6C3F1 Mice (Gavage Studies). National Toxicology Program technical report series, 402, 1.
- Nie, S., Huang, J., Hu, J., Zhang, Y., Wang, S., Li, C., Marcone M. and Xie, M. 2013. Effect of pH, temperature and heating time on the formation of furan in sugar-glycine model systems. *Food Science and Human Wellness*, 2(2), 87-92.
- Ozkan, K. S., Ketenoglu, O., Yorulmaz, A. and Tekin, A. 2019. Utilization of molecular distillation for determining the effects of some minor compounds on the quality and frying stability of olive pomace oil. *Journal of food science and technology*, 56(7), 3449-3460.
- Owczarek-Fendor, A., De Meulenaer, B., Scholl, G., Adams, A., Van Lancker, F., Yogendrarajah, P., Eppe G, De Pauw E, Scippo ML. and De Kimpe, N. 2010a. Furan formation from vitamin C in a starch-based model system: Influence of the reaction conditions. *Food Chemistry*, 121(4), 1163-1170.
- Owczarek-Fendor, A., De Meulenaer, B., Scholl, G., Adams, A., Van Lancker, F., Yogendrarajah, P., Uytterhoeven, V., Eppe, G., Pauw, E.d., Scippo, M.L. and De Kimpe, N. 2010b. Importance of fat oxidation in starch-based emulsions in the generation of the process contaminant furan. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(17), 9579-9586.
- Owczarek-Fendor, A., De Meulenaer, B., Scholl, G., Adams, A., Van Lancker, F., Eppe, G., ... and De Kimpe, N. 2011. Furan formation from lipids in starch-based model systems, as influenced by interactions with antioxidants and proteins. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(6), 2368-2376.
- Palmer, S., Grauwet, T., Vanden Avenne, L., Verhaeghe, T., Kebede, B. T., Hendrickx, M. E. and Van Loey, A. 2016. Effect of oxygen availability and pH on the furan concentration formed during thermal preservation of plant-based foods. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 33(4), 612-622.

- Parmar, D. and Burka, L. T. 1993. Studies on the interaction of furan with hepatic cytochrome P-450. *Journal of biochemical toxicology*, 8(1), 1-9.
- Pereira, V., Albuquerque, F. M., Ferreira, A. C., Cacho, J. and Marques, J. C. 2011. Evolution of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural (F) in fortified wines submitted to overheating conditions. *Food Research International*, 44(1), 71-76.
- Perez Locas, C. and Yaylayan, V. A. 2004. Origin and mechanistic pathways of formation of the parent furan A food toxicant. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(22), 6830-6836.
- Pérez-Palacios, T., Petisca, C., Casal, S. and Ferreira, I. M. 2014. Changes in chemical composition of frozen coated fish products during deep-frying. *International journal of food sciences and nutrition*, 65(2), 212-218.
- Pérez-Palacios, T., Petisca, C., Henriques, R. and Ferreira, I. M. P. L. V. O. 2013. Impact of cooking and handling conditions on furanic compounds in breaded fish products. *Food and chemical toxicology*, 55, 222-228.
- Peterson, L. A., Cummings, M. E., Chan, J. Y., Vu, C. C. and Matter, B. A. 2006. Identification of a cis-2-butene-1, 4-dial-derived glutathione conjugate in the urine of furan-treated rats. *Chemical research in toxicology*, 19(9), 1138-1141.
- Riemenschneider R.W. 1995. Oxidative Rancidity and Antioxidants. *Handbook of Food and Agriculture*. F.C. Blanck (Ed.), Reinhold Publishing Corporation New York. Chapman Hall Ltd, 1039, London.
- Ruiz, E., Santillana, M. I., Nieto, M. T., Cirugeda, M. E. and Sanchez, J. J. 2010. Determination of furan in jarred baby food purchased from the Spanish market by headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS). *Food Additives and Contaminants*, 27(9), 1208-1214.
- Saguy, I. and Karel, M. 1980. Modeling of quality deterioration during food processing and storage. *Food Technology*, 34(2), 78-85.
- Santonicola, S. and Mercogliano, R. 2016. Occurrence and production of furan in commercial foods. *Italian Journal of Food Science*, 28(2), 155.
- Scholl, G., Scippo, M. L., De Pauw, E., Eppe, G. and Saegerman, C. 2012. Estimation of furan contamination across the Belgian food chain. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 29(2), 172-179.
- Shen, M., Liu, Q., Jiang, Y., Nie, S., Zhang, Y., Xie, J., ... and Xie, M. 2015. Influences of operating parameters on the formation of furan during heating based on models of polyunsaturated fatty acids. *Journal of food science*, 80(6), 1432-1437.
- Shen, M., Zhang, F., Hong, T., Xie, J., Wang, Y., Nie, S. and Xie, M. 2017. Comparative study of the effects of antioxidants on furan formation during thermal processing in model systems. *LWT*, 75, 286-292.

- Stuckey, B. N. 1972. Antioxidants as food stabilizers. CRC Press, 185, Boca Raton, Florida.
- Toribio, J. L. and Lozano, J. E. 1987. Formation of 5-hydroxymethylfurfural in clarified apple juice during heating at elevated temperatures. *Lebensmittel-Wissenschaft+Technologie= Food science+ technology*.
- Van Lancker, F., Adams, A., Owczarek, A., De Meulenaer, B. and De Kimpe, N. 2009. Impact of various food ingredients on the retention of furan in foods. *Molecular nutrition & food research*, 53(12), 1505-1511.
- Vernin, G., Chakib, S., Rogacheva, S. M., Obretenov, T. D. and Párkányi, C. 1997. Thermal decomposition of ascorbic acid. *Carbohydrate research*, 305(1), 1-15.
- Yaylayan, V. A. 2006. Precursors, formation and determination of furan in food. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 1(1), 5-9.
- Yuan, J. P. and Chen, F. 1999. Simultaneous separation and determination of sugars, ascorbic acid and furanic compounds by HPLC—dual detection. *Food Chemistry*, 64(3), 423-427.
- Zhang, Y. Y., Song, Y., Hu, X. S., Liao, X. J., Ni, Y. Y. and Li, Q. H. 2012. Effects of sugars in batter formula and baking conditions on 5-hydroxymethylfurfural and furfural formation in sponge cake models. *Food research international*, 49(1), 439-445.
- Zoller, O., Sager, F. and Reinhard, H. 2007. Furan in food: headspace method and product survey. *Food Additives and Contaminants*, 24(1), 91-107.
- Wang, Y., Zhu, M., Mei, J., Luo, S., Leng, T., Chen, Y., ... and Xie, M. 2019. Comparison of Furans Formation and Volatile Aldehydes Profiles of Four Different Vegetable Oils During Thermal Oxidation. *Journal of food science*, 84, 1966-1978.
- Weenen, H. 1998. Reactive intermediates and carbohydrate fragmentation in Maillard chemistry. *Food Chemistry*, 62(4), 393-401.
- Wilson, D. M., Goldsworthy, T. L., Popp, J. A. and Butterworth, B. E. 1992. Evaluation of genotoxicity, pathological lesions, and cell proliferation in livers of rats and mice treated with furan. *Environmental and molecular mutagenesis*, 19(3), 209-222.
- World Health Organization. 2009. Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kübra EMEKTAR

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi :12.06.1993

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Rauf Denktaş Lisesi (2012)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği
Bölümü (2017)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2017- Şubat 2020)