

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



**FARKLI BAHARATLAR İLE AROMATİZE EDİLEN ZEYTİNYAĞLARI VE
RAFİNE PİRİNA YAĞLARINDA POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBONLARIN VARLIĞININ ARAŞTIRILMASI**

HAKKI FIRAT ÇAKICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa KIRALAN (Tez Danışmanı)
Doç. Dr. Sündüz Sezer KIRALAN
Doç. Dr. Onur KETENOĞLU

BALIKESİR, OCAK - 2025

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Farklı Baharatlar ile Aromatize Edilen Zeytinyağları ve Rafine Pirina Yağlarında Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Varlığının Araştırılması**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Hakkı Fırat ÇAKICI

ÖZET

FARKLI BAHARATLAR İLE AROMATİZE EDİLEN ZEYTİNYAĞLARI VE RAFİNE PİRİNA YAĞLARINDA POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLARIN VARLIĞININ ARAŞTIRILMASI

HAKKI FIRAT ÇAKICI
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MUSTAFA KIRALAN)

BALIKESİR, OCAK - 2025

Bu çalışmada, Tulsi (*Ocimum sanctum*), kekik (*Thymus vulgaris*), mercanköşk (*Majorana hortensis*), biberiye (*Rosmarinus ofcinalis*) ve bilyalı kekik (*Origanum onites*) kullanılarak natürel sızma zeytinyağı, rafine zeytinyağı ve rafine pirina yağları aromatize edilmiştir. Aromatize işleminde geleneksel olarak kullanılan maserasyon yöntemi ve modern bir uygulama olan mikrodalga uygulaması yapılmıştır. Mikrodalga ile aromalı yağ üretiminde 0.45 kW güçte 6,8,10 ve 15 dakika süre uygulanmıştır. Maserasyon ve mikrodalga ile üretilen aromalı yağlarda sağlık açısından tehlikeli olarak sınıflandırılan 4 polisiklik aromatik hidrokarbon olan benzo(a)piren (BaP), benzo[a]antrasen (BaA), benzo(b) fluoranten (BbF) ve krisen (Chr) varlığı araştırılmıştır. Maserasyon ile üretilen yağlardan sadece rafine pirina yağı örneklerinde B[a] P'ye rastlanmıştır. B[a]P ve Chr, mikrodalga ile üretilen aromalı yağların tamamında belirlenmiş ve özellikle 10 ve 15 dakika gibi uzun süreli uygulamalarda miktarlarında artış gözlenmiştir. Bunun yanında, mikrodalga uygulaması ile üretilen rafine pirina yağlarında B[a]A ve B[b]F tespit edilmiştir. Bu bileşenlerde özellikle uzun süreli uygulamalarda (10 ve 15 dakika) daha fazla miktarda belirlenmiştir. Mikrodalga uygulaması yapılan rafine pirina yağlarından 4'ünde B[a]P konsantrasyonu 2 µg/kg olan yasal limitin üzerinde bulunmuştur. Diğer taraftan toplam PAH 4 miktarları ise limit değer olan 10 µg/kg'ın üzerine çıkmamıştır. PAH oluşumu, özellikle mikrodalga yöntemi ile üretilen yağlarda uzun süre uygulama sonucunda daha fazla oluştuğu ve masere yağlara kıyasla gıda güvenliği açısından daha düşük kalitede ürünler oluşturduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELELER: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, aromalı zeytinyağları, benzo(a)piren (B[a]P), benzo[a]antrasen (B[a]A), benzo(b) fluoranten (B[b]F) ve krisen (Chr)

Bilim Kod / Kodları : 90822

Sayfa Sayısı : 47

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE PRESENCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN OLIVE OILS AND REFINED OLIVE POMACE OILS AROMATIZED WITH DIFFERENT SPICES

HAKKI FIRAT ÇAKICI
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
FOOD ENGINEERING
(SUPERVISOR: PROF. DR. MUSTAFA KIRALAN)

BALIKESİR, JANUARY - 2025

In this study, extra virgin olive oil, refined olive oil and refined pomace oils were aromatized using Tulsi (*Ocimum sanctum*), thyme (*Thymus vulgaris*), marjoram (*Majorana hortensis*), rosemary (*Rosmarinus ofcinalis*) and ball thyme (*Origanum onites*). In the aromatization process, traditionally used maceration method and modern microwave application were used. In the production of aromatized oils by microwave, 0.45 kW power was applied for 6, 8, 10 and 15 minutes. The presence of 4 polycyclic aromatic hydrocarbons classified as hazardous to health, benzo(a)pyrene (BaP), benzo[a]anthracene (BaA), benzo(b) fluoranthene (BbF) and chrysene (Chr), were investigated in the aromatized oils produced by maceration and microwave. B[a]P was detected only in refined pomace oil samples from the oils produced by maceration. B[a]P and Chr were determined in all aromatic oils produced by microwave and an increase was observed in their amounts especially in long-term applications such as 10 and 15 minutes. In addition, B[a]A and B[b]F were determined in refined olive pomace oils produced by microwave application. These components were determined in higher amounts especially in long-term applications (10 and 15 minutes). B[a]P concentration was found to be above the legal limit of 2 µg/kg in 4 of the refined olive pomace oils subjected to microwave application. On the other hand, total PAH 4 amounts did not exceed the limit value of 10 µg/kg. It was observed that PAH formation was more common in oils produced by microwave method especially as a result of long-term application and that products of lower quality were formed in terms of food safety compared to macerated oils.

KEYWORDS: Polycyclic aromatic hydrocarbons, flavored olive oils, benzo(a)pyrene (B[a]P), benzo[a]anthracene (B[a]A), benzo(b) fluoranthene (B[b]F) and chrysene (Chr)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 .Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların(PAH) Genel Fizikokimyasal Özellikleri.....	3
2.2. PAH Oluşum Kaynaklarına Genel Bakış	7
2.3. PAH'ların Sağlık İle İlgili Zararları, Kuruluşlar Tarafından Sınıflandırılması ve Otoriteler Tarafından Belirlenen Yasal Limitler	11
2.4. Bitkisel Yağlarda PAH Varlığı Ve Zeytinyağlarında PAH İle İlgili Çalışmalar	14
2.5. Aromalı(çeşnili) Zeytinyağları Üretim Yöntemleri.....	18
2.6. Tez Çalışmasında Kullanılan Tıbbi Bitkiler	19
2.7. Sıcaklık Uygulamalarının Bitkisel Yağlarda PAH Oluşumuna Etkileri	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. Materyal.....	22
3.2. Aromalı Zeytinyağlarının Hazırlanması.....	22
3.3. PAH Analizi	27
3.3.1. Çözücülerin Hazırlanması	27
3.3.2. PAH'ların ekstraksiyonu ve HPLC'de analizi.....	27
3.4. Metot Validasyonu	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Aromalı Yağ Üretiminde Kullanılan Yağların Başlangıç PAH Değerleri	29
4.2. Maserasyon İle Üretilen Aromalı Yağlarda PAH Varlığı	31
4.3. Mikrodalga Yardımı İle Üretilen Aromalı Yağlarda PAH Varlığı.....	31
4.3.1. Naturel Sızma Zeytinyağı ile üretilen aromalı yağlarda PAH varlığı	31
4.3.2. Rafine Zeytinyağı ile üretilen aromalı yağlarda PAH varlığı.....	33
4.3.3. Rafine Pirina Yağı ile üretilen aromalı yağlarda PAH varlığı.....	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	39
4. KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: EPA tarafından önemli bulunan 16 adet PAH'ın kimyasal şekilleri	5
Şekil 2.2: PAH kaynakları	8
Şekil 2.3: Gıdalarda PAH kontaminasyonu oluşum yolları	10
Şekil 3.1: Mikrodalga uygulaması ile üretilen aromalı zeytinyağlarının kodları.....	24
Şekil 4.1: Maserasyon ile üretilen aromalı yağlarda BaP ve PAH4 toplamı	31
Şekil 4.2: Mikrodalga yardımıyla natürel sızma zeytinyağlarından üretilen aromalı yağların PAH4 dağılımı.....	32
Şekil 4.3: Mikrodalga yardımıyla natürel sızma zeytinyağlarından üretilen aromalı yağların toplam PAH4 dağılımı.....	33
Şekil 4.4: Mikrodalga yardımıyla rafine zeytinyağlarından üretilen aromalı yağların PAH4 dağılımı.....	35
Şekil 4.5: Mikrodalga yardımıyla rafine zeytinyağlarından üretilen aromalı yağların toplam PAH4 dağılımı.....	36
Şekil 4.6: Mikrodalga yardımıyla rafine pirina yağından üretilen aromalı yağların PAH4 dağılımı.....	38
Şekil 4.7: Mikrodalga yardımıyla rafine pirina yağından üretilen aromalı yağların toplam PAH4 dağılımı.....	38

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: EPA tarafından önemli bulunan 16 adet PAH'ın fizikokimyasal özellikleri	4
Tablo 2.2: PAH'ların karsinojenik ve mutajenik özellikleri	12
Tablo 2.3 : Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) çeşitli gıdalar için bildirilen maksimum Bap ve toplam PAH4 değerleri	14
Tablo 3.1: Maserasyon ile üretilen zeytinyağlarının kodları	23
Tablo 3.2: Validasyon parametreleri (linearite-R ² , tespit limiti-LOD, tayin limiti-LOQ, geri kazanım-%, rölatif standard sapma-RSD).....	28
Tablo 4.1: Aromalı yağ üretiminde kullanılan yağlarda PAH varlığı	29

SEMBOL LİSTESİ

- ATSDR** : Zehirli Madde ve Hastalık Kayıt Ajansı
BaA : Benzo(a)antrasen
BaP : Benzo(a)piren
BbF : Benzo(b) fluoranten
Chr : Krisen
EFSA : Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EU : Avrupa Birliği
EPA : Çevre Koruma Ajansı
HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
IARC : Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
PAH : Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında bana destek olup bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, sabır ve anlayışını bir an olsun esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Mustafa KIRALAN başta olmak üzere, jüri hocalarım Doç. Dr. Sündüz Sezer KIRALAN ve Doç. Dr. Onur KETENOĞLU'na, laboratuvar çalışmaları konusunda vermiş olduğu desteklerden dolayı Sayın İsra TOPTANCI'ya ve en başından beri bana inanan, manevi destekleriyle yalnız bırakmayan aileme, bugüne kadar benim için hiç bir fedakârlıktan kaçınmayan canım babam Gürsan ÇAKICI'ya ayrıyeten teşekkür ederim.

Balıkesir, 2025

Hakkı Fırat ÇAKICI

1. GİRİŞ

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), her biri iki veya daha fazla aromatik halka içeren, çeşitli organik bileşiklerin geniş bir sınıfını oluşturur. PAH genellikle yüzlerce bileşikten oluşabilen karmaşık karışımlar halinde oluşur. PAH'ların büyük bir kısmının karsinogenik ve mutajenik etki göstermeleri nedeniyle insan sağlığını tehdit etmelerinden dolayı üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı önemli kirleticilerden biri olarak değerlendirilmektedir. İnsanlar, PAH'lara değişik yollar ile maruz kalmaktadır. İnsanlar, PAH ile maruz kalmasında diyet ve diyet kaynaklı olmayan kaynaklar (inhalasyon ve cilt teması gibi) etkilidir. Bunlar içerisinde en önemli bulaş rotasını ise diyet kaynakları oluşturmaktadır (Sampaio vd., 2021).

PAH'ların gıdalara bulaşması sonucunda insanlar bu gıdaları tüketerek PAH'lara maruz kalmaktadır. Gıdalarda PAH ile kontaminasyon; çevresel faktörler (doğal ve çoğunlukla antropojenik), endüstriyel gıda prosesleri ve bazı evde uygulanan pişirme yöntemlerinden kaynaklı olabilmektedir (Zelinkova ve Wenzl 2015). Gıdaların işlenmesinde özellikle kurutma ve tütüleme uygulamalarında, bunun yanında yüksek sıcaklıklarda pişirme uygulamalarında (ızgara, kızartma, kavurma, fırınlama) gıdalar PAH ile kontamine olabilmektedir. PAH'lar lipofilik karakter göstermelerinden dolayı özellikle yemeklik yağlar ve yağlı gıdalara kolaylıkla transfer olabileme özelliğine sahiptir (Wu vd. 2020).

Bitkisel yağlar, insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. Özellikle Akdeniz diyetinin önemli bir parçası olan zeytinyağı sağlık üzerine birçok olumlu etki göstermesinden dolayı tüketiciler tarafından tercih edilmektedir. Natürel sızma zeytinyağı, natürel birinci zeytinyağı, rafine zeytinyağı, rafine pirina yağı, riviera zeytinyağı ve çeşnili zeytinyağı gibi zeytinyağı çeşitleri marketlerde tüketime sunulmaktadır. Bahsi geçen zeytinyağlarından çeşnili zeytinyağı, zeytinyağlarına farklı bitki, baharat, meyve ve sebzelerin ilave edilmesiyle üretilen farklı aromalara sahip bitkisel yağlar kategorisinde satışa sunulmaktadır (Sousa vd. 2015, Türk Gıda Kodeksi 2017).

Çeşnili zeytinyağlarının üretiminde kullanılacak materyal ya üretim sırasında ilave edilmekte ya da yağlara belli oranda ilave edilerek maserasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Klasik yöntem olan maserasyon yönteminde yağa belli oranda materyal ilave edilerek arada karıştırılarak belli sürelerde bekletildikten sonra içerisindeki materyalin ayrılması ile

üretilmektedir (Ayadi vd. 2009). Klasik yöntem olan maserasyonun uzun sürmesi nedeniyle daha hızlı üretim yöntemleri üzerinde çalışılmasına neden olmuştur. Ultrases (Moustakime vd. 2021) ve mikrodalga esaslı yöntemler (Benmoussa vd. 2017) kullanılarak klasik yöntemlere kıyasla daha hızlı şekilde aromatik (çeşnili) zeytinyağların üretimi söz konusu olmuş, bunun yanında daha fazla uçucu bileşen geçişi sağlanarak duyuşsal karakterin gelişimi de ayrıca sağlanmıştır.

Zeytinyağı çeşitlerinde yapılan çalışmalarda en fazla belirlenen PAH'lar; benzo[ghi]perilen, benzo[k]fluoranten, asenaften ve naftalin olmuştur. Bu bileşikler en fazla ham ve rafine pirina yağında belirlenmiştir (Ergönül ve Sánchez 2013).

Isıl işlem uygulamaları zeytinyağında PAH oluşumunu teşvik etmektedir. Özellikle derin kızartma uygulaması sonucunda zeytinyağlarının PAH içeriklerinde artış belirlenmiştir (Iwegbue vd. 2020).

Tulsi (*Ocimum sanctum*), kekik (*Thymus vulgaris*), mercanköşk (*Majorana hortensis*), biberiye (*Rosmarinus ofcinalis*) ve bilyalı kekik (*Origanum onites*), natürel sızma zeytinyağı, rafine zeytinyağı ve rafine pirina yağını aromatize etmede kullanılmıştır. Aromatize etmede klasik maserasyon yöntemi ve daha hızlı bir yöntem olan mikrodalga esaslı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemler ile üretilen aromalı (çeşnili) yağlarda PAH varlığı araştırılması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) genel fizikokimyasal özellikleri

PAH'lar, kaynaşmış iki veya daha fazla aromatik (benzen) halkaya sahip geniş bir organik bileşik grubudur. PAH'lar, yüksek erime ve kaynama noktasına sahiptir. Bunun yanında düşük buhar basıncına sahip PAH'lar suda zor çözünürler. Molekül ağırlığı arttıkça buhar basıncı ve suda çözünürlüğü azalmakta, buna karşın oksidasyon ve redüksiyona karşı direnci ise artış göstermektedir. Halka sayısı arttıkça suda çözünürlükleri azalmaktadır. PAH'ların sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olmasına karşın, oldukça lipofilik özellik sergilerler (Anyakora 2007, Abdel-Shafy ve Mansour 2016). Molekül ağırlığı arttıkça hidrofobik özellikleri artış göstermektedir (García-Falcón vd. 2004).

Avrupa Topluluğu ve Çevre Koruma Ajansı (EPA), PAH'ları öncelikli kirleticiler olarak listelemiştir. EPA tarafından sunulan 16 adet PAH'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

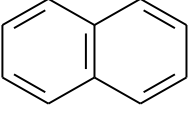
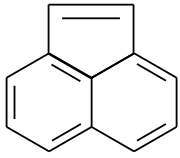
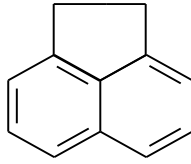
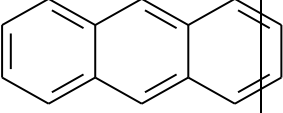
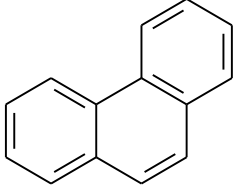
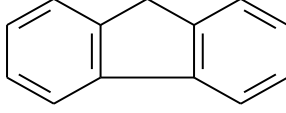
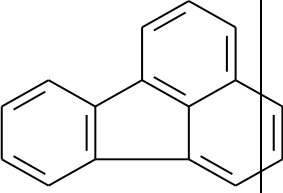
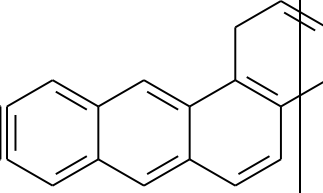
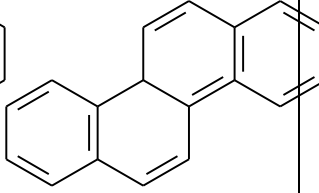
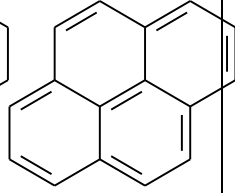
Aromatik halka sayısına göre veya molekül ağırlıklarına göre PAH'ların sınıflandırmaları yapılabilmektedir. Halka sayılarına göre 2-halkalı, 3-halkalı, 4-halkalı, 5-halkalı, 6-halkalı ve 7 halkalı olmak üzere farklı gruplarda sınıflandırılmaktadır. Molekül ağırlıklarına göre ise düşük molekül ağırlıklı PAH'lar (2 ve 3 halka içerenler), orta molekül ağırlıklı PAH'lar (4 halka içerenler) ve yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar (5 ve üzeri halka içerenler) olmak üzere 3 grupta sınıflandırılmaktadır. EPA tarafından öncelikli olan 16 adet PAH'ın kimyasal şekilleri molekül ağırlıklarına göre Şekil 2.1'de karakterize edilmiştir. PAH'ların sınıflandırılmasında genel olarak molekül ağırlıkları dikkate alınmaktadır. Molekül ağırlıklarına göre PAH kaynakları hakkında bilgi edinilmektedir (Yang vd. 2002, Hristova vd. 2022).

Düşük molekül ağırlıklı PAH'lar atmosferde oluşurken ağırlıklı olarak gaz formunda bulunurken, 5 veya daha fazla halkaya sahip yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar ise partiküllere tutulu halde bulunmaktadır. Orta molekül ağırlıklı (4 halka içerenler), atmosferdeki sıcaklığa bağlı olarak gaz ve partikül arasında dağılım sergilemektedir (Choi vd. 2010).

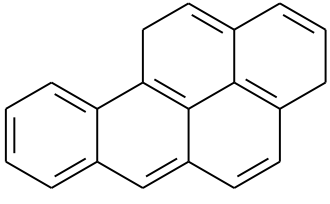
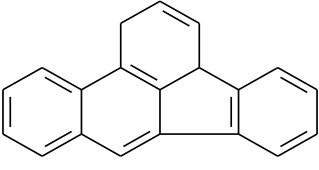
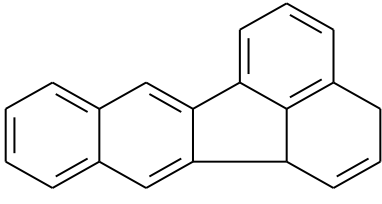
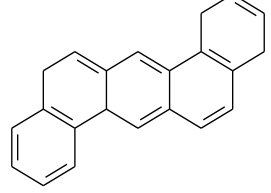
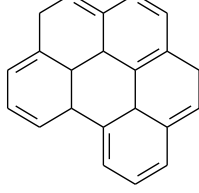
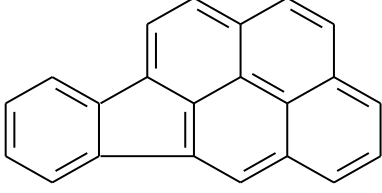
Tablo 2.1: EPA tarafından önemli bulunan 16 adet PAH'ın fizikokimyasal özellikleri (Bojes ve Pope 2007, Hussain vd. 2018, Patel vd. 2020).

	Np'	Anp	Ane	An	Phe	Flr	Flu	BaA	Chr	Py	BaP	BbF	BkF	DahA	BghiP	IcdP
Kimyasal formülü	C ₁₀ H ₈	C ₁₂ H ₁₀	C ₁₂ H ₈	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₃ H ₁₀	C ₁₆ H ₁₀	C ₂₀ H ₁₂	C ₁₃ H ₁₂	C ₁₆ H ₁₀	C ₂₀ H ₁₂	C ₂₀ H ₁₂	C ₂₀ H ₁₂	C ₂₂ H ₁₄	C ₂₂ H ₁₂	C ₂₂ H ₁₂
Halka sayısı	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	6	6	6
Molekül ağırlığı (g/mol)	128.17	154.21	152.20	178.23	178.23	166.22	202.26	228.29	228.29	202.26	252.32	252.32	252.32	278.35	276.34	276.34
Suda çözünürlüğü (mg/L)	31	3.8	16.1	0.045	1.1	1.9	0.26	0.011	0.0015	0.132	0.0038	0.0015	0.0008	0.0005	0.00026	0.062
Buhar basıncı (mm Hg)	8.89E-02	3.75E-03	2.90E-02	2.55E-05	6.80E-04	3.24E-03	8.13E-06	1.54E-07	7.80E-09	4.25E-06	4.89E-09	8.06E-08	9.59E-11	2.10E-11	1.00E-10	1.40E-10
Erime noktası (°C)	80.2	92-93	90-96	216-219	96-101	116-118	107-111	157-167	252-256	150-156	177-179	167-168	198-217	266-270	275-278	162-163
Kaynama noktası (°C)	218	265-280	278-279	340	339-340	293-295	375-393	435	441-448	360-404	493-496	481	480-471	524	525	530

* Naftalin (Np), Asenaftelen (Anp), Asenaften (Ane), Antrasen (An), Fenantren (Phe), Floren (Flr), Floranten (Flu), Benzo(a)antrasen (BaA), Krisen (Chr), Piren (Py), Benzo(a)piren (BaP), Benzo(b)floranten (BbF), Benzo(k)floranten (BkF), Dibenzo(a,h)antrasen (DahA), Benzo(g,h,i)perilen (BghiP), İndeno(1,2,3-cd)piren (IcdP)

Düşük molekül ağırlıklı PAH'lar			
 Naftalin (Np)	 Asenaftelen (Anp)	 Asenaften (Ane)	
 Antrasen (An)	 Fenantren (Phe)	 Floren (Flr)	
Orta molekül ağırlıklı PAH'lar			
 Floranten (Flu)	 Benzo(a)antrasen (BaA)	 Krisen (Chr)	 Piren (Py)

Şekil 2.1: EPA tarafından önemli bulunan 16 adet PAH'ın kimyasal şekilleri.

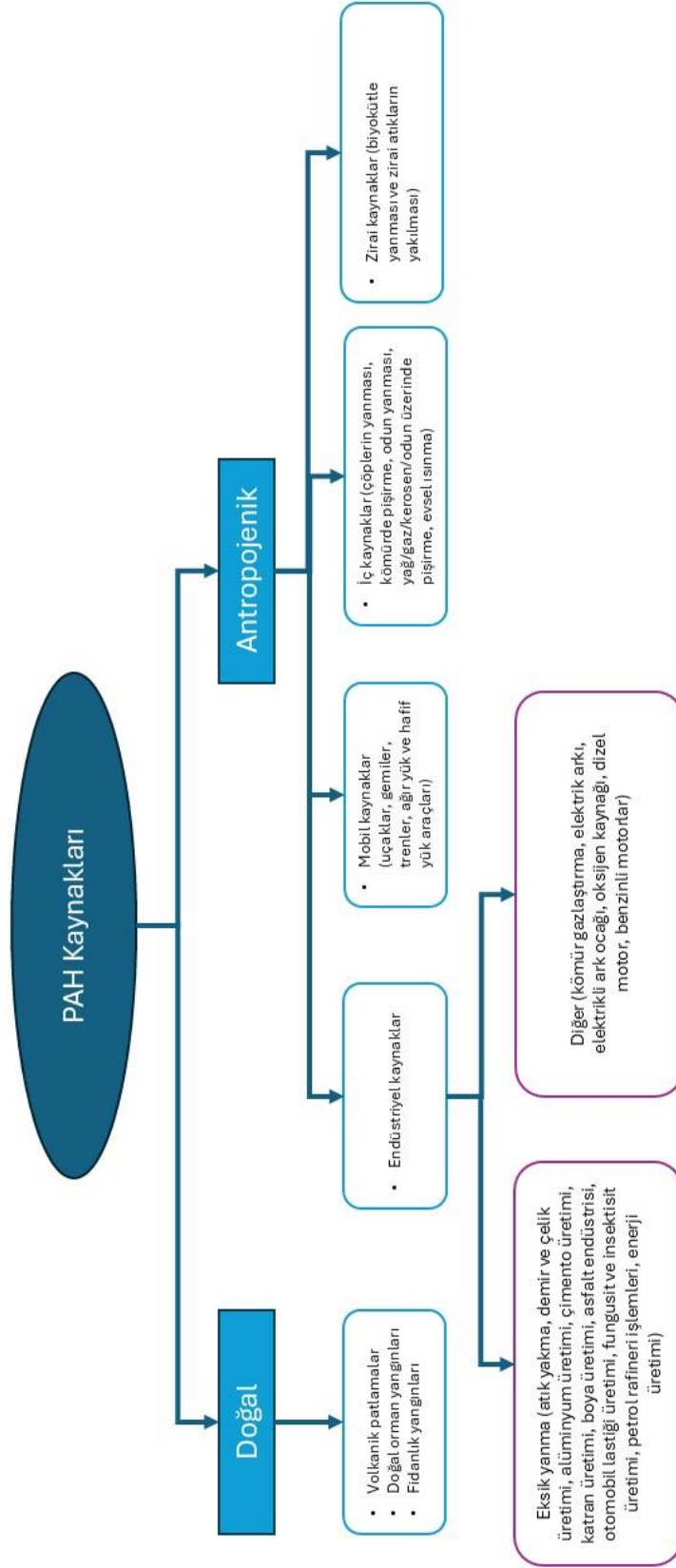
Yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar		
 <p>Benzo(a)piren (BaP)</p>	 <p>Benzo(b)floranten (BbF)</p>	 <p>Benzo(k)floranten (BkF)</p>
 <p>Dibenzo(a,h)antrasen (DahA)</p>	 <p>Benzo(g,h,i)perilen (BghiP)</p>	 <p>İndeno(1,2,3-cd)piren (IcdP)</p>

Şekil 2.1: (devam)

2.2 PAH oluşum kaynaklarına genel bakış

PAH'lar çevreye doğal kaynaklardan ve antropojenik kaynaklardan salınmaktadır. PAH kaynakları Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Doğal kirlilik kaynağı olarak volkanik patlamalar, orman yangınları ve yıldırım düşmesine bağlı arazi yangınları verilebilir. Bu doğal kaynaklar, PAH oluşumu üzerine sınırlı etki göstermektedir. Antropojenik kirlilik kaynakları ise endüstriyel, mobil, evsel ve tarımsal kirlilik kaynakları olmak üzere dört gruba ayrılır. Bu kirlilik kaynakları PAH oluşumunda önemlidir (Mallah vd. 2022).

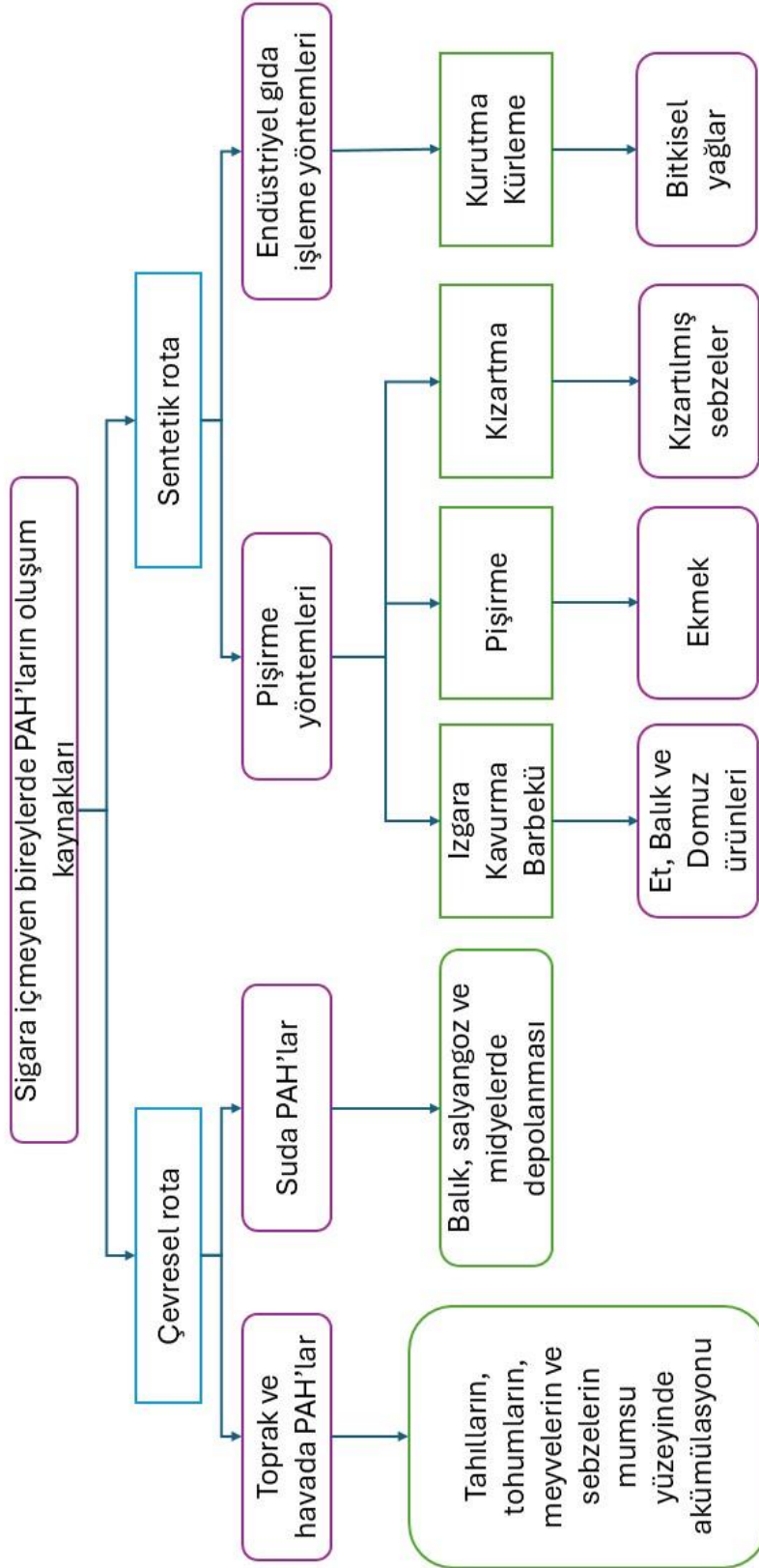
Doğal kaynaklardan ve antropojenik kaynaklardan oluşan PAH'lar toprak ve suyu kirleterek buralarda yoğunlaşmaktadır. Gıdalarda PAH varlığı, bahsi geçen çevresel faktörlerden kaynaklanabileceği gibi, ısıl işlem uygulamaları ve endüstriyel gıda uygulamalarından da kaynaklanabilmektedir (Sampaio vd. 2021).



Şekil 2.2: PAH kaynakları (Mallah vd. 2022).

Sigara içmeyen kişilerde, PAH oluşum kaynakları Şekil 2.2’de verilmiştir. Çevresel ve sentetik rotalar ile gıdalarda PAH’lar oluşmaktadır. Çevre kaynaklı kontaminasyonda toprak ve havada mevcut olan PAH’lar sebze, meyve, tohum ve tahılların yüzey kısımlarına bulaşarak işlenmemiş formdaki gıdalarda PAH varlığına neden olabilmektedir. Bunun yanında suda yer alan PAH’larda balık, salyangoz ve midye gibi su canlılarında depolanabilmektedir. PAH oluşumunda sentetik rota olarak ise gıdaların işlenmesi (kurutma, tütsüleme) ve gıdaların yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi (ızgara, kızartma, kavurma, fırınlama) genellikle PAH’ların gıda kontaminasyonunun başlıca kaynakları olarak kabul edilir (Sampaio vd. 2021).

PAH oluşumu ve birikimi, süt ürünleri, meyve ve sebzeler, tahıl ürünleri, et ve et ürünleri, şekerlemeler, içecekler, yemeklik yağlar, tıbbi bitkiler, bebek bazlı formülasyonlar, sert kabuklu yemişler ve baharatlar gibi çok çeşitli gıda matrislerinde gerçekleşir (Zelinkova ve Wenzl 2015, Singh vd. 2016).



Şekil 2.3: Gıdalarda PAH kontaminasyonu oluşum yolları (Bansal ve Kim 2015)

2.3 PAH'ların sağlık ile ilgili zararları, ilgili kuruluşlar tarafından sınıflandırılması ve otoriteler tarafından belirlenen yasal limitler

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC - The International Agency for Research on Cancer), Zehirli Madde ve Hastalık Kayıt Ajansı (ATSDR- The Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Çevre Koruma Ajansı (EPA-Environmental Protection Agency) ve Avrupa Birliği (EU-European Union), PAH'ları öncelikli kirleticiler listesine almıştır. Bu listeye girmelerinin nedeni ise sahip oldukları karsinojenik ve mutajenik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Tablo 2.2'de PAH'ların karsinojenik ve mutajenik özellikleri verilmiştir (Singh vd. 2016).

Çevresel kirliliğin fazla olduğu Körfezi'ndeki ana petrokimya kompleksinin yakınında yaşayan çocuklarda PAH maruziyetinin fazla olması çocuklarda DNA hasarına neden olmuştur (Sánchez-Guerra vd. 2012).

Izgara edilmiş lakin kızartılmamış balık ve et ile mide kanseri arasında oldukça tutarlı bir ilişki olup, diyetle PAH alımının mide kanserine yol açabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında, diyetle alınan PAH'ın kolon kanseri ile ilişkisi olduğuna dair kanıtlarda mevcuttur (Jägerstad ve Skog 2005).

Akciğer kanseri, diğer kanser tipleri ile karşılaştırıldığında ikinci en yüksek görülme sıklığına ve en yüksek ölüm oranına sahiptir. PAH' türevli reaktif metabolitler akciğer kanseri gelişimine önemli katkılarda bulunurlar (Stading vd. 2021).

PAH'lar içerisinde yer alan BaP üzerinde durulan ve spesifik olarak yasal limit bildirilen PAH bileşeni olup, laboratuvar hayvanları üzerinde kanserojenik etkiler olduğuna dair yeterli kanıt bulunmuştur (Rengarajan vd. 2015). Bunun yanında, deney hayvanlarında yapılan çalışmalarda BaP'nin akciğer kanserine neden olduğu belirlenmiştir (Rajendran vd. 2014).

Tablo 2.2: PAH'ların karsinojenik ve mutajenik özellikleri (Singh vd. 2016).

Sıra no	PAH	Genotoksitesitesi	IARC'ye göre sınıflandırılması*
1	Ane	Şüpheli	Henüz değerlendirilmedi
2	Anp	Şüpheli	Henüz değerlendirilmedi
3	An	Negatif	3
4	BaA	Pozitif	2B
5	BbF	Pozitif	2B
6	BkF	Pozitif	2B
7	BghiP	Pozitif	3
8	BaP	Pozitif	1
9	Chr	Pozitif	2B
10	DahA	Pozitif	2A
11	Flu	Pozitif	3
12	Flr	Negatif	3
13	IcdP	Pozitif	2B
14	Phe	Şüpheli	3
15	Py	Şüpheli	3
16	Np	Pozitif	2B

*1: İnsanlarda kanserojen, 2A: İnsanlarda yüksek olasılıkla kanserojen, 2B: İnsanlarda olasılıkla kanserojen Grup 3: İnsanlarda kanserojen olarak sınıflandırılmayanlar

Gıda Bilimsel Komitesi (SCF), 2002 yılında BaP'nin gıdalarda PAH'lar için belirteç bir bileşen olacağını bildirmişlerdir. 2008 yılında, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA)-Gıda Zincirindeki Kirleticiler Panelinde (CONTAM Paneli), insan sağlığını özellikle ilgilendiren 16 öncelikli PAH'ın bir listesini oluşturdu: BaP, Chr, BaA, BbF, BkF, IcdP, DahA, BghiP, benzo [j]floranten (BjFA), siklopenta [cd]piren (CPP), dibenzo [a,l]piren (DBalP), dibenzo [a,e]piren (DBaeP), dibenzo [a,i]piren (DBaiP), dibenzo [a,h]piren (DBahP), 5-metilkrisen (MCH) ve benzo [c]florene (BcFL). Bu panelde BaP'nin tek başına yeterli bir belirteç olmadığını bildirmiştir. PAH4 (BaP, Chr, PAH2, BaA, BbF) sisteminin gıdalarda PAH oluşumunda daha uygun bir belirteç olduğunu bildirmişlerdir (Alexander vd. 2008, Bansal ve Kim 2015).

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) çeşitli gıdalar için belirlenen BaP için maksimum değerler ve PAH4 toplamı için maksimum değerler Tablo 2.3'de verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi'nde yer alan bu değerler, Avrupa Birliği Mevzuatı (No 1881/2006) dikkate alınarak hazırlanmıştır.

Tablo 2.3: Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) çeşitli gıdalar için bildirilen maksimum BaP ve toplam PAH4 değerleri.

Gıda	Maksimum Limit (µg/kg)	
	BaP	PAH4 toplamı
Muz cipsi	2.0	20.0
İçecek hazırlanması için bitkisel gıdaların tozları	10.0	50.0
Kurutulmuş otlar	10.0	50.0
Kakao çekirdekleri ve bunlardan elde edilen ürünler	5.0 µg/kg yağ	30.0 µg/kg yağ
Kakao lifi ve gıdada bir bileşen olarak kullanılması amaçlanan kakao lifinden elde edilen ürünler	3.0	15.0
Tütsülenmiş et ve tütsülenmiş et ürünleri	2.0	12.0
Tütsülenmiş balıkçılık ürünleri	2.0	12.0
Tütsülenmiş çaça ve konserve tütsülenmiş çaça (<i>Sprattus sprattus</i>); Tütsülenmiş atlantik ringa balığı ≤ 14 cm uzunluk ve konserve tütsülenmiş atlantik ringa balığı ≤ 14 cm uzunluk (<i>Clupea harengus membras</i>); Yazılı orkinos (kurutulmuş bonito, <i>Katsuwonus pelamis</i>); Çift kabuklu yumuşakçalar (taze, soğutulmuş veya dondurulmuş); Son tüketiciye arz edilen ısıtılmış işlem görmüş et ve ısıtılmış işlem görmüş et ürünleri	5.0	30.0
Tütsülenmiş çift kabuklu yumuşakçalar	6.0	35.0
Kurutulmuş baharatlar	10.0	50.0
Katı ve sıvı yağlar: Son tüketici için piyasaya arz edilenler veya gıda bileşeni olarak kullanılanlar	2.0	10.0
Hindistancevizi yağı: Son tüketici için piyasaya arz edilenler veya gıda bileşeni olarak kullanılanlar	2.0	20.0
Bebek formülü ve devam formülü	1.0	1.0
Bebek ve küçük çocuk ek gıdası	1.0	1.0
Bitkiler, mantarlar, algler, likenler ve bunların müstahzarlarını içeren takviye edici gıdalar Propolis, arı sütü, spirulina veya bunların müstahzarlarını içeren takviye edici gıdalar	10.0	50.0

2.4 Bitkisel yağlarda PAH varlığı ve zeytinyağlarında PAH ile ilgili çalışmalar

İran'da satışa sunulan bitkisel yağlarda yapılan çalışmada (14 tanesi kızartma yağı, 13 karışım yağ, 6 ayçiçek yağı, 5 mısırözü yağı ve 2 kanola yağı) PAH varlığı araştırılmıştır. Benzo(a)piren miktarı 0.90-11.33 µg/kg aralığında değişim sergilemiştir. Belirlenen

PAH'lardan % 65 lik kısmını düşük molekül ağırlıklı PAH'lar oluştururken, kalan % 35'lik kısmını ise yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar oluşturmaktadır (Yousefi vd. 2018).

Çin'de 21 bitkisel yağ örneğinde yapılan çalışmada, yerfıstığı yağı en fazla kontamine olmuş yağlar arasında yer almıştır. BaP miktarı, 0.6–23.4 µg/kg aralığında belirlenirken 16 PAH'ın toplamı ise 92.3–793.1 µg/kg aralığında değişim göstermiştir. Bunun yanında, Avrupa Birliği tarafından tanımlanan PAH4 olarak adlandırılan BaA, Chr, BbF ve BaP toplamı ise 5.5-9.3 µg/kg aralığında belirlenmiştir. Üç yağ örneği (1 adet olmak üzere yerfıstığı, kanola ve ayçiçek yağı) Çin normlarında BaP için bildirilen maksimum kalıntı limiti olan 2 µg/kg'ı geçmiştir. 6 örnekte (susam yağı-1 adet, yerfıstığı yağı-2 adet, kanola yağı-1 adet ve ayçiçek yağı-2 adet) PAH4 için AB tarafından belirlenen 10 µg/kg'ı geçmiştir (Shi vd. 2016).

Mısır'da piyasadan temin edilen mısırözü yağı, ayçiçek yağı, zeytinyağı ve kanola yağlarında 15 PAH'ın varlığını araştırmışlardır. 15 PAH'ın toplamı ortalama olarak kanola yağında 44.53 ng/g, ayçiçek yağında 24.76 ng/g, mısırözü yağında 17.03 ng/g ve zeytinyağında ise 14.39 ng/g düzeyinde belirlenmiştir. BaP, Bitkisel yağ örneklerinde belirlenen başlıca kontaminant olup, ortalama olarak kanola yağında 3.27 ng/g, ayçiçek yağında 1.12 ng/g, zeytinyağında 0.82 ng/g ve mısırözü yağında 0.49 ng/g düzeyinde belirlenmiştir (Ma vd. 2021).

Çin'de 86 yağ örneği ile yapılan çalışmada, düşük molekül ağırlıklı PAH'lardan Phe (nd–242.36 µg/kg), Flu (0.19–109.65 µg/kg), Py (nd–109.20 µg/kg), ve Flr (0.46–160.60 µg/kg) bu grup içerisinde en baskın belirlenen PAH'lardır. Yüksek molekül ağırlıklı PAH'lardan BghiP, DahA ve IcdP, çalışılan örneklerde sırası ile % 84, % 86 ve % 87 oranında tespit edilmiştir. Buna karşın % 99 gibi yüksek oran tespit düzeyi ile BaP belirlenmiş olup, ortalama 6.95 mg/kg düzeyindedir. 37 örnek (toplam örneklerin % 43.02'i) BaP için bildirilen yasal limit olan 2 mg/kg'ı geçmiştir. Ortalama toplam 16 PAH için bitkisel yağ gruplarına göre dağılımı şu şekilde belirlenmiştir: aspir yağı (1029.23 µg/kg) > yer fıstığı yağı (261.00 µg/kg) > kamelya yağı (250.22 µg/kg) > susam yağı (158.88 µg/kg) > pirinç kepeği yağı (30.23 µg/kg) > soya yağı (26.72) µg/kg > palm yağı (25.23 µg/kg) (Ji vd. 2022).

Çin'de 139 bitkisel yağ ile yapılan çalışmada, Naftalin en yüksek miktarda belirlenen PAH olup, ortalama değer olarak 61.08 µg/kg düzeyinde tespit edilmiştir. Naftalinin belirlenme

oranı % 87.2 olup, toplam ortalama PAH konsantrasyonunun % 35.6'sını oluşturmaktadır. Genotoksik PAH'lar içerisinde Chr (3.37 µg/kg, % 60.8) ve BaA (2.63 µg/kg, % 46.6) en yüksek ortalama değerlerde belirlenirken, bunları BbF (2.34 µg/kg, % 53.4) ve BaP (2.16 µg/kg, % 52.0) izlemiştir (Liu vd. 2023).

Guillén vd. (2004), 5 rafine pirina yağında PAH4 miktarını 6.9-664.89 µg/kg aralığında belirlerken, BaP miktarı ise 0.35-92.71 µg/kg aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Kuveyt'te satışa sunulan 44 zeytinyağı örneğinde (21 adedi natürel sızma zeytinyağı, 7 adedi natürel birinci zeytinyağı, 7 adedi riviera zeytinyağı, 6 adedi pirina yağı ve 3 adedi ise karışım yağ) toplam PAH miktarı, natürel sızma zeytinyağlarında 1.09-181.22 µg/kg, natürel birinci zeytinyağlarında 7.43-124.07 µg/kg, riviera zeytinyağlarında 3.63-192.54 µg/kg, pirina yağlarında 28.96-86.03 µg/kg, karışım zeytinyağlarında ise 31.01-78.01 µg/kg aralığında belirlenmiştir. BaP miktarları ise natürel sızma zeytinyağlarında 0-6.77 µg/kg, natürel birinci zeytinyağlarında 0-6.31 µg/kg, pirina yağlarında 0-3.62 µg/kg, karışım zeytinyağlarında ise 1.31-4.06 µg/kg aralığında belirlenirken, riviera zeytinyağlarında tespit edilememiştir. Genotoksik PAH8 miktarı, natürel sızma zeytinyağlarında 0.15-9.62 µg/kg, natürel birinci zeytinyağlarında 0.41-7.86 µg/kg, riviera zeytinyağlarında 0.26-8.98 µg/kg, pirina yağlarında 1.19-6.44 µg/kg, karışım zeytinyağlarında ise 2.45-5.76 µg/kg aralığında belirlenmiştir (Alomirah vd. 2010).

Natürel sızma zeytinyağı, natürel birinci zeytinyağı, rafinajlık zeytinyağı, rafine zeytinyağı, ham pirina yağı, rafine pirina yağı ve ikinci santrifüj zeytinyağı gibi farklı tipte zeytinyağlarında yaptıkları çalışmada, toplam PAH miktarını 17.65-138.99 µg/kg aralığında değiştiğini belirtmişlerdir. BghiP, BkF, Ane ve Np en yüksek konsantrasyonda belirlenen PAH'lar olmuşlardır. Bu bileşikler, en fazla rafine pirina yağında belirlenmiştir (Ergönül ve Sánchez 2013).

Rafine pirina yağı ve riviera zeytinyağı örneklerinde 15 PAH için toplam miktar sırası ile 24.41 mg/kg ve 19.05 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir. An, Py, BaA ve Chr yüksek miktarda belirlenen PAH'lar olarak tespit edilmiştir (Taghvaei vd. 2016).

Natürel sızma zeytinyağlarında yapılan çalışmada düşük molekül ağırlıklı PAH'ların toplamı marketten temin edilen yağlarda 5.4-22.4 µg/kg iken laboratuvar ortamında üretilen

yağlarda ise 5.4-35.4 µg/kg aralığında değişim sergilemiştir. En yaygın belirlenen PAH'lar ise Flu, Py ve Flr'dir. Ticari örneklerde PAH4 miktarları sırası ile 0.2-0.7 µg/kg, Abencor sistemi ile üretilen yağlarda ise 0.2-1.9 µg/kg aralığında belirlenirken, BaP içeriği ise tüm örneklerde iz miktarda tayin edilmiştir. PAH8 miktarları ise ticari örneklerde 0.4-1.0 µg/kg aralığında, laboratuvar tipi üretilenlerde ise 0.2-2.3 µg/kg aralığında belirlenmiştir (Gharbi vd. 2017).

16 zeytinyağı örneğinde yapılan çalışmada, natürel sızma zeytinyağı, organik sızma zeytinyağı ve riviera zeytinyağları seçilmiştir. Bu örneklerin menşeleri İspanya (3 örnek), Yunanistan (6 örnek), İtalya (4 örnek), Portekiz (2 örnek) ve AB (1 örnek)dir. Toplam PAH konsantrasyonu, natürel sızma zeytinyağlarında 23.5-75.5 µg/kg, organik natürel sızma zeytinyağlarında 18.1-94.7 µg/kg ve riviera zeytinyağlarında ise 9.17-31.3 µg/kg aralığında değişim göstermiştir. AB menşeli örnekte BaP konsantrasyonu en yüksek miktarda belirlenmiştir (0.662 µg/kg). Örneklerin tümünde BaP yasal limitin üzerine çıkmamıştır, bunun yanısıra PAH4 için bildirilen yasal limitin (10 µg/kg) altında kalmıştır (Ekner vd. 2022).

Ürdün'de 21 zeytinyağı örneğinde 16 adet PAH varlığı araştırılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı PAH'lar ağırlıklı olarak belirlenirken, yüksek molekül ağırlıklı PAH'lara rastlanmamıştır. 16 PAH arasında, An, örneklerin % 66.7'sinde belirlenirken, bunu % 37.04 belirlenme oranı ile Phe ve % 22.2 ile Np, % 18.5 ile Flr tespit edilmiştir. Toplam PAH içeriği 9.95- 67.7 µg/kg aralığında değişim göstermiştir. Bunun yanında örneklerde BaP belirlenmemiştir (Tarawneh vd. 2023).

Bitkisel yağlarda PAH miktarını azaltmada farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; çözücü ekstraksiyonu, mikrobiyel degradasyon, rafinasyon ve UV radyona tabi tutma, yüksek sıcaklık, antioksidan ilavesi ve kullanılan ambalaj materyalidir (Ji vd. 2023). Bunların yanında moleküler destilasyon yöntemi de bitkisel yağlarda PAH miktarını azaltmada kullanılan gelişmiş yöntemlerdendir (Kıralan ve Tekin 2020). Bu yöntemlerden en fazla üzerinde çalışılan yöntem rafinasyon aşamalarının PAH azaltmadaki etkileridir.

Rafinasyon işleminde PAH'ları azaltmada en etkili üç aşama nötralizasyon, renk ağartma ve deodorizasyondur (veya buhar destilasyonu). Kıralan vd. (2019), ham pirina yağında rafinasyon işlem aşamalarının PAH miktarındaki değişimini incelemiştir. Rafinasyon

işleminde % 1 su uygulaması ile degumming işlemi yapıldığında toplam PAH miktarındaki azalmanın % 82 oranında gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Nötralizasyon işlemi sonunda ise toplam PAH miktarındaki azalmanın % 94 oranına kadar çıktığını tespit etmişlerdir. Deodorizasyon işleminde ise en etkili PAH azalışı ise 230 °C'da 0.5 mbar altında gerçekleşmiştir. Deodorizasyon işlemi özellikle düşük molekül ağırlıklı PAH'larda azalmaya neden olmuştur.

Kıralan ve Tekin (2020) tarafından yapılan çalışmada ağartılmış rafine pirina yağında PAH miktarını azaltmada kısa yollu moleküler destilasyon yöntemi kullanılarak destile edilmiştir. Bunun yanında bu yağ örnekleri 230°C sıcaklık ve 0.5, 1 ve 5 mbar basınçlarda deodorize edilmiştir. 190 °C sıcaklığın üzerine çıkıldığı uygulamalarda (tüm basınç uygulamalarında) yağlardaki BaP miktarı yasal limit olan 2 µg/kg'ın altına düşmüştür. 230°C sıcaklık ve 0.05 mbar basınç altındaki destilasyonda PAH 4 (BaP, Chr, BaA, BbF) toplamı 7 µg/kg'ın altına düşerek yasal limitin altına gerilemiştir.

2.5 Aromalı (çeşnili) zeytinyağları üretim yöntemleri

Aromalı zeytinyağları, genellikle sızma zeytinyağının meyveler, sebzeler, tıbbi bitkiler ve baharatlar ile farklı yöntemler kullanılarak aromatize edilmesi ile üretilmektedir. Aromalı zeytinyağı üretiminde amaç sadece farklı duyuşsal özelliklere sahip ürünler üretmek değil ayrıca biyoaktif bileşenler açısından yağların doğal zenginliğini artırmak ve raf ömrünü geliştirilmesini de sağlanmaktadır. Bu yöntemler ile üretilen zeytinyağları, tüketiciler tarafından tercih edilmede ön sıralarda yer almaktadır (Lamas vd. 2022).

Aromalı zeytinyağı üretiminde aromatize etmede kullanılacak materyal zeytinyağı üretimi sırasında (kıırma ve yoğurma aşamalarında) ilave edilebilmekte ya da üretilen yağlara ilave edilerek aromalı yağlar elde edilebilmektedir (Lamas vd. 2022). Aromatize etmede uçucu yağlar (nane ve kekik), meyveler (elma, muz, turunç ve portakal, limon, mandalina), baharatlar (fesleğen, östrojen, rezene, ardıç, defne, lavanta, nane, kekik, biberiye, adaçayı), mantarlar (porcini mantarları ve diğer yer mantarları), sert kabuklu meyveler (badem, fındık, çam fıstığı) ve sebzeler (kurutulmuş domates, sarımsak, acı biber, soğan, biber) kullanılmaktadır (Sousa vd. 2015). Geleneksel metotlardan infüzyon yönteminde aromatize etme amacıyla kullanılacak materyal ezilmiş veya bütün halde yağ ile karışım yapılmakta, genellikle oda koşullarında belli aralıklar ile karıştırılarak aromatik bileşenlerin yağa geçmesi sağlanmaktadır. Filtre edildikten sonra tüketime sunulmaktadır. İnfüzyon metodu

gelişmiş ekstraksiyon yöntemleri ile modifiye edilerek aromatik bileşenlerin yağa geçmesi için geçen süre kısaltılmaktadır (Sousa vd. 2015, Baiano vd. 2016).

Benmoussa vd. (2017), yaptıkları çalışmada geleneksel maserasyon yöntemini mikrodalga yardımı ile geliştirerek biberiye yaprakları ile zeytinyağını aromitize etmişlerdir. Biberiye uçucu yağında ana bileşenler olan 1,8-sineol ve kamfor klasik maserasyon ile 12 saat sonunda aromalı yağlarda bu bileşenlerin verimi sırası ile % 1.05 ve % 0.45 oranında belirlenirken, mikrodalga ile 400 W güçte 10 dakikada 1,8-sineol % 12.39, kamfor ise % 13.36 verim ile klasik yönteme göre avantajlı bulunmuştur.

2.6 Tez çalışmasında kullanılan tıbbi bitkiler

Tulsi, Güneydoğu Asya'ya özgü, Lamiaceae familyasının üyesi olup, latince ismi *Ocimum sanctum*'dur. Yaygın isimlerinden biri de kutsal fesleğen olarak bilinen bu tıbbi bitkinin geleneksel olarak kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. Yapısında 60'dan fazla bileşiği barındıran tulsi, fenolikler, flavonoidler, fenil propanoidler, terpenoidler, yağ asidi türevleri, uçucu yağ, sabit yağ ve steroidler gibi birçok bileşik grubunu içermektedir. Tulsi'nin içermiş olduğu sekonder bileşikler, antioksidan, antikanser, antiinflamatuvar, antimikrobiyal, antistres, immünomodülatör ve radyasyondan koruyucu aktiviteler sergilemektedir (Singh ve Chaudhuri 2018).

Tulsi uçucu yağının bileşiminde öjenol (% 1.94–60.20), metil öjenol (% 0.87–82.98), β -karyofillen (% 4.13–44.60) ve β -elemen (% 0.76–32.41) ağırlıklı olarak yer almaktadır. Öjenolün, tulsinin terapötik potansiyellerinden önemli ölçüde sorumlu olduğu rapor edilirken, metil öjenol ise kıymetli bir aroma verici ajan olarak sınıflandırılmaktadır (Raina vd. 2013).

Kekik (*Thymus vulgaris* L.) Mısır döneminden bu yana bilinen, antienfektif, kardiyoprotektif, gastroprotektif, antiinflamatuvar ve immünomodülatör aktivitelerine sahip, Güney Avrupa bölgesinde yaygın bir yetiştirme alanına sahip tıbbi bir bitkidir. *T. vulgaris*'in rapor edilen farmakolojik aktiviteleri antibakteriyel, antioksidan, antiinflamatuvar, antiviral ve anti-kanser aktivitelerini içermektedir. Yapısında yer alan fenolik bileşikler, terpenoidler, flavonoidler, steroidler, alkaloidler, tanenler ve saponinler, farmakolojide etki göstermesinde etkilidirler (Patil vd. 2021).

Kekik uçucu yağı hoş bir koku ve tada sahip olmasından dolayı, kekik de dünya çapında yaygın kullanılan bir baharat olarak yerini almıştır. Timol ve *p*-simen uçucu yağ bileşiminde yer alan temel bileşenlerdir (Sárosi vd. 2013).

Mercanköşk (*Majorana hortensis* L.), kendine özgü baharatsı aromasından dolayı mutfakların vazgeçilmez baharatlarından biridir. Kuru ve taze çiçekli yaprakları, gıda endüstrisinde aroma verici olarak yaygın kullanıma sahiptir (Muqaddas vd. 2016). Terpinen-4-ol (% 30), γ -terpinen (% 11.3) ve trans sabinen hidrat (% 10.8) bileşenleri, mercanköşk uçucu yağının temel bileşenleri olarak tespit edilmiştir. Bu bileşenler, mercanköşkün aromasından sorumludur (Abbassy vd. 2009).

Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.), kökeni Akdeniz olmasına karşın birçok bölgeye adapte olabilmesi nedeni ile dünya çapında yaygın olarak yetişebilmektedir. Yapısında yer alan fenolik maddeler, antifungal, antibakteriyel, antioksidan ve antiinflamatuvar gibi biyoaktif özelliklerine atfedilmektedir. Biberiye, aroma verici, çeşni ve koruyucu özelliklere sahip olmasından dolayı baharat dünyasında önemlidir. Biberiyede yer alan iki önemli bileşen karnosik asit ve karnosoldür (Aziz vd. 2022). Bahsi geçen fenolik maddeler dışında biberiyenin güçlü aromasından sorumlu bileşenler olarak α -pinen, 1,8-sineol, kamfen, kamfor, *p*-simen, limonen ve β -karyofillen değerlendirilmektedir (Zaouali vd. 2010).

Origanum türleri, esas olarak mutfak amaçlı kullanılan, uçucu yağlar açısından zengin bitkilerdir. Türk kekiği olarak bilinen *Origanum onites* L., Yunanistan, Türkiye ve Sicilya'da yaygın olarak bulunmaktadır. *O. onites*, gastrointestinal bozukluklar, diyabet, yüksek kolesterol, lösemi, bronşit vb. gibi çeşitli rahatsızlıkların tedavisinde kullanılır (Tepe vd. 2016). Uçucu yağı, karvakrol açısından zengin olmakla birlikte bu bileşen önemli biyoaktif özelliklere sahiptir (Spyridopoulou vd. 2019).

2.7 Sıcaklık uygulamalarının bitkisel yağlarda PAH oluşumuna etkileri

Patates ve tavuk nuggetleri, dört farklı bitkisel yağda (kanola, soya, yerfıstığı ve zeytinyağı) 15, 30 ve 45 dakika derin kızartma yapılarak yağlardaki PAH varlığının değişimi araştırılmıştır. PAH konsantrasyonu, derin kızartma süresine bağlı olarak artış sergilemiştir. Özellikle yüksek molekül ağırlığına sahip (5 ve daha fazla zincirli olanlar) PAH'lar artışlar daha fazla belirlenmiştir. 5 ve daha fazla halkaya sahip PAH'ların ortalama değeri 45 dakika

uygulama yapılan yağlarda 15 dakika uygulama yapılanlara kıyasla 1.9 kat artış gösterirken, ısıtılma işlem uygulanmamış yağlara kıyasla ise 31.5 kat artış sergilemiştir. Derin yağda kızartılmış yer fıstığı ve zeytinyağındaki ortalama BaP miktarı, Çin'de belirlenen limit değerin (10 µg/kg) sırasıyla 6,1 ve 5,2 katı olarak tespit edilmiştir (Hao vd. 2016).

Çin'de geleneksel bir kahvaltılık olan hamur çubukları, yer fıstığı, ayçiçek, kanola, pirinç kepeği, soya ve palm yağında 190 °C'da kızartılmıştır. Kanola, ayçiçek, yer fıstığı, pirinç kepeği ve palm yağında kızartma sonunda BaP miktarı, taze yağ ile kıyaslandığında sırası ile 1.18, 2.78, 0.58, 1.48, 0.23 ve 0.35 kat artış sergilemiştir (An vd. 2017).

Ma vd. (2021), 180°C'da 15 dakika süre ile tavada kızarttıkları kanola yağında PAH oluşumunun % 110.85-%677.75 oranında arttığını belirlemişlerdir. B[a]P, PAH2 toplamı, PAH4 toplamı, PAH8 toplamı ve PAH15 toplamının sırası ile % 316.55, % 322.47, % 297.42, % 285.26 ve % 443.32 oranında ısıtılma işlem uygulanmayan kanola yağına göre artışlar meydana gelmiştir.

Taze Gal soğanı (*Allium fistulosum* L.), soya, kanola ve palm yağına ilave edilerek 140, 165, ve 190 °C'da fırında 90 dakika ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Soya yağında sıcaklık ile 8 PAH bileşeni tespit edilirken, palm yağında ise BbF, IcdP, DahA ve BghiP belirlenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak belirlenen PAH bileşenlerinde dalgalı artışlar gözlemlenmiştir. Mısırözü yağı ve kanola yağında ise herhangi bir PAH oluşumu söz konusu olmamıştır (Kim vd. 2022).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan sızma zeytinyağı, rafine zeytinyağı ve rafine pirina yağı Gömeç'te yer alan Güven-Asa firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan tıbbi bitkiler; Tulsi (*Ocimum sanctum*), kekik (*Thymus vulgaris*), mercanköşk (*Majorana hortensis*), biberiye (*Rosmarinus ofcinalis*) ve İzmir kekiği (*Origanum onites*) ise BAÇEM'den sağlanmıştır.

3.2 Aromalı zeytinyağlarının hazırlanması

Aromalı yağ üretiminde bitkilerin toprak üstü yenilebilir kısımları kullanılmıştır. Ayadi vd. (2009)'nin kullandığı maserasyon yönteminde modifikasyonlar yapılarak maserasyon ile üretim yapılmıştır. Bitkiler, ağırlıkça % 1 oranında 100 mL'lik şişelerde hazırlanmış ve çalkalayıcıda (Open air shaker OS-4000, Jeio Tech, Güney Kore) 100 rpm hızda 2 saat süresince karıştırılması sağlanmıştır. Karışım 2 hafta süresince oda sıcaklığında saklanmıştır. Süre sonunda, kaba filtre kağıdından süzülerek koyu renkli şişelere alınarak analiz edilinceye kadar buzdolabı sıcaklığında (+4 °C) saklanmıştır.

İkinci grup aromalı yağların üretiminde mikrodalga yöntemi, Benmoussa vd (2016)'nin kullandığı prosedüre göre yapılmıştır. Bu yöntemde, 100 mL'lik cam şişeler kullanılmış ve yaklaşık 0,3 g bitki materyali aktarılmış ve üzerine 30 mL yağ örneği ilave edilmiştir. Samsung marka mikrodalga cihazında (model MW71E, Malezya) 0.45 kW güçte 6, 8, 10 ve 15 dakika uygulama yapılmıştır. Yağlar, hızlı bir şekilde kaba filtre kağıdından geçirilerek koyu renkli örnek şişelerine alınmış ve analiz edilinceye kadar buzdolabı sıcaklığında (+4 °C) saklanmıştır.

Maserasyon ile üretilen yağlara ait örnek kodları Tablo 3.1'de ve mikrodalga uygulamalarına ait örnek kodları ise Şekil 3.1'de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Maserasyon ile üretilen zeytinyağlarının kodları.

Kodu	Örnek ismi
IRPO	Biberiyeli masere pirina yağı
IOOPO	Bilyalı kekikli masere pirina yağı
IOSPO	Tulsili masere pirina yağı
IMPO	Mercanköşklü masere pirina yağı
ITPO	Kekikli masere pirina yağı
IRRO	Biberiyeli masere rafine zeytin yağı
IOORO	Bilyalı kekikli masere rafine zeytin yağı
IOSRO	Tulsili masere rafine zeytin yağı
IMRO	Mercanköşklü rafine zeytin yağı
ITRO	Kekikli masere rafine zeytin yağı
IREVO	Biberiyeli masere natürel sızma zeytin yağı
IOOEVO	Bilyalı kekikli masere natürel sızma zeytin yağı
IOSEVO	Tulsili masere natürel sızma zeytin yağı
IMEVO	Mercanköşklü natürel sızma zeytin yağı
ITEVO	Kekikli masere natürel sızma zeytin yağı

Natürel Sızma Zeytinyağı	CEVO6-CEVO15
Biberiyeli Natürel Sızma Zeytinyağı	REVO6-REVO15
Bilyalı kekikli Natürel Sızma Zeytinyağı	OOEVO6-OOEVO15
Tulsili Natürel Sızma Zeytinyağı	OSEVO6-OSEVO15
Mercanköşklü Natürel Sızma Zeytinyağı	MEVO6-MEVO15
Kekikli Natürel Sızma Zeytinyağı	TEVO6-TEVO15

Şekil 3.1: Mikrodalga uygulaması ile üretilen aromalı zeytinyağlarının kodları.

Rafine Zeytinyağı	CRO6-CRO15
Biberiyeli Rafine Zeytinyağı	RRO6-RRO15
Bilyalı kekikli Rafine Zeytinyağı	OORO6-OORO15
Tulsili Rafine Zeytinyağı	OSRO6-OSRO15
Mercanköşklü Rafine Zeytinyağı	MRO6-MRO15
Kekikli Rafine Zeytinyağı	TRO6-TRO15

Şekil 3.1: (devam).

Rafine Pirina Yağı	CPO6-CPO15
Biberiyeli Rafine Pirina Yağı	RPO6-RPO15
Bilyalı kekikli Rafine Pirina Yağı	OOPO6-OOPO15
Tulsili Rafine Pirina Yağı	OSPO6-OSPO15
Mercanköşklü Rafine Pirina Yağı	MPO6-MPO15
Kekikli Rafine Pirina Yağı	TPO6-TPO15

Şekil 3.1: (devam).

3.3. PAH analizi

3.3.1 Çözücülerin Hazırlanması

BaP, BaA, BbF ve Chr standartları, 1 mL asetonitrilde çözülmüş olarak Sigma Co. (St. Louis, MO, USA) firmasından satın alınmıştır. PAH analizinde kullanılan n-hekzan, asetonitril, diklorometan ve aseton HPLC saflıkta olup Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Ultra saf su, 0.45 µm membran filtreden geçirilmiş ve degaze edilmiştir.

PAH standart çözeltisi hazırlamak için her bir PAH standardından 10 mg alınarak 10 mL asetonitril ile karıştırılmıştır. Ana stok konsantrasyonu 1000 mg/kg'dır. 0.1 mL ana stok çözeltiden alınarak 100 mL balon jöjeye aktarılmıştır. 1 mg/kg konsantrasyonunda miks ara stok hazırlanmıştır. Tüm standart çözeltiler ve numuneler 4 °C'de saklanmıştır.

3.3.2 PAH'ların ekstraksiyonu ve HPLC'de analizi

PAH'ların zeytinyağ türlerinden ekstraksiyonunda Moret ve Conte (2002)'nin bildirdiği metotta minör değişiklikler yapılarak uygulama yapılmıştır. Yağ örneklerinden, 5 g tartılarak 10 mL'lik balon jöjelere alınarak çizgisine kadar n-hekzan ile tamamlanmıştır. Homojen hale gelene kadar titreşimli karıştırıcıda karıştırılmıştır. 5 g silika kartuştan 20 mL n-hekzan ve 20 mL diklorometan kullanılarak şartlandırma yapılmıştır. Şartlanma işlemi bitince 1 mL örnek kartuşa yüklenmiştir. 6 mL n-hekzan:diklorometan karışımı (70:30 v/v) kartuştan geçirilmiştir. Bu aşamaya kadar biriken çözelti atılarak kartuşun altına yeni bir santrifüj tüpü konulmuştur. PAH bileşiklerini elde etmek için kartuşa 10 mL n hekzan / diklorometan karışımından (70:30 v/v) ilave edilmiştir. Santrifüj tüpüne toplanan 10 mL'lik çözelti karışımı azot gazı altında uçurulmuş ve 1 mL asetonitrilde yeniden çözülerek HPLC'de analiz edilmiştir.

PAH'ların analizinde, HPLC sistemi (Agilent 1100, Agilent Technologies) kullanılmıştır. Sistem ikili bir pompa, floresan dedektör ve 250 mm × 4,6 mm × 5 µm boyutlarında bir LC PAH kolonundan (Supelcosil LC-PAH-c18 kolon, Supelco, Bellafonte, PA, USA) oluşmaktadır. Çözücü A deiyonize su ve hareketli faz için çözücü B, asetonitrildir. Akış hızı 0,8 mL/dakika olarak ayarlanmıştır. PAH'lar için gradient programı şu şekildedir: 0-1,5 dakika, %60 B; 1,5-7 dakika, %60 B; 7-13 dakika, %90 B; 13-14 dakika, %100 B; 14-16,5 dakika, %60 B. Floresan tespiti için kullanılan dalga boyları BaA ve Chry için 260/390 nm, BbF için 260/430 nm ve BaP için 260/410 nm dir.

3.4 Metot validasyonu

PAH analizlerinin validasyonu çalışmalarında linearite, tespit limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), geri kazanım (%), rölatif standard sapma (RSD) parametreleri çalışılmış ve Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

PAH analizleri için LOD değerleri 0.04-0.09 µg/kg, LOQ değerleri ise 0.14-0.22 µg/kg aralığında değişim sergilemiştir. PAH bileşenlerinin geri kazanımı hesaplanırken sadece şahit numunelere farklı konsantrasyonlarda (0.25, 2 ve 10 µg/kg) PAH bileşenleri ilave edilmiştir. PAH bileşenlerinin geri kazanımı % 85-103 arasında değişim gösterirken, RSD değerleri ise % 4-8 aralığında değişim sergilemiştir. HPLC-FLD’de (floresan tespiti ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi) dört PAH bileşiği için 0,15–50 µg/kg konsantrasyon aralığında iyi doğruluk elde edilmiştir. Korelasyon katsayısı (R^2) 0.99’a eşit veya daha yüksek belirlenmiştir. Çalışmalar için tüm doğrulama parametrelerinin EC 333/2007 Yönetmeliği tarafından belirtilen kabul edilebilir aralıkta olduğu belirlenmiştir (EC, 2007).

Tablo 3.2: Validasyon parametreleri (linearite- R^2 , tespit limiti-LOD, tayin limiti-LOQ, geri kazanım-%, rölatif standard sapma-RSD).

Bileşen	R^2	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	0.25 µg/kg		2 µg/kg		10 µg/kg	
				Geri Kazanım (%)	RSD	Geri Kazanım (%)	RSD	Geri Kazanım (%)	RSD
BaA	0.999	0.09	0.22	87	7	88	5	90	5
BaP	0.999	0.06	0.21	85	4	89	5	93	4
BbF	0.998	0.07	0.22	100	5	101	4	103	4
Chr	0.999	0.04	0.14	88	8	90	7	95	5

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Aromalı yağ üretiminde kullanılan yağların başlangıç PAH değerleri

Aromalı yağ üretiminde kullanılan yağların 4 adet PAH varlığı açısından değerlendirilmesi Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Natürel sızma zeytinyağı ve rafine zeytinyağında 4 adet PAH bileşeninden hiçbiri belirlenememiştir. Buna karşın, rafine pirina yağında 4 PAH bileşeninden sadece BaP 0.43 µg/kg düzeyinde tespit edilmiştir.

Tablo 4.1: Aromalı yağ üretiminde kullanılan yağlarda PAH varlığı.

PAH*	EVOO	ROO	ROPO
BaP	TE	TE	0.43±0.04
BaA	TE	TE	TE
BbF	TE	TE	TE
Chr	TE	TE	TE
PAH4 toplamı	TE	TE	0.43±0.04

*TE: Tespit edilemeyen

Sonuçlar, iki paralelin ortalaması ve standart sapması olarak verilmiştir.

Avrupa Birliği (2011) ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) BaP için bildirilen yasal limit 2 µg/kg olup, örneklerden hiçbiri bu yasal sınırın üzerine çıkmamıştır. Ayrıca PAH4 toplamı için yasal limit 10 µg/kg olarak bildirilmiş olup, üç yağ örneğinde de bu yasal limitlerin üzerine çıkmamıştır.

Teixiera vd. (2007), 2 natürel sızma zeytinyağı örneğinde BaP miktarını 0.07-0.28 µg/kg, PAH4 toplamını ise 0.95-2.17 µg/kg düzeyinde belirlemişlerdir. Brezilya’da satışa sunulan 70 adet natürel sızma zeytinyağının 15’inde BaP belirlenirken en yüksek miktar 5.95 µg/kg düzeyinde not edilmiştir. PAH4 toplamı ise en fazla 34.81 µg/kg düzeyinde tespit edilmiştir (Tfouni vd. 2017). Tunus’ta yapılan bir diğer çalışmada 5 natürel sızma zeytinyağında BaP belirlenemezken, PAH4 toplamı ise 0.2-0.7 µg/kg aralığında değişim göstermiştir (Gharbi vd. 2017). Türkiye’de piyasadan temin edilen 20 natürel sızma zeytinyağında BaP sadece 3 örnekte tespit edilmiş ve en yüksek değer 0.870 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Riviera zeytinyağlarında BaP 20 örnekten 12’sinde tespit edilmiş ve en yüksek miktar 2.465 µg/kg, pirina yağında ise BaP 10 örneğin 7’sinde belirlenirken en yüksek değer olarak 58.241 µg/kg

düzeyinde tespit edilmiştir (Baloğlu ve Bayrak 2006). Rafine zeytinyağlarında (Türkiye’den 3 örnekte), BaP miktarı 0.24-0.26 µg/kg, PAH4 toplamı ise 0.5-0.99 µg/kg aralığında değişim gösterirken, Türkiye’den temin edilen 1 rafine pirina yağında BaP 1.19 µg/kg, İspanya’dan temin edilen 5 örnekte ise 0.18-3.64 µg/kg aralığında değişim göstermiştir. Aynı örneklerde PAH4 toplamı Türkiye’den temin edilen örnekte 6.72 µg/kg iken, İspanya’dan temin edilen örneklerde ise PAH4 toplamı 0.75-15.08 µg/kg aralığında değişim sergilemiştir (Ergönül ve Sánchez 2013).

Natürel sızma zeytinyağı için elde edilen BaP sonuçları, Baloğlu ve Bayrak (2006) ve Tfouni vd. (2017)’nin sonuçlarının bir kısmı ile Gharbi vd. (2017)’nin örneklerinin tamamı ile benzerlik göstermekle birlikte, Teixeira vd. (2007)’nin sonuçları ile farklılık göstermektedir. Rafine zeytinyağında BaP için belirlenen sonuç ise Ergönül ve Sánchez (2013) ile benzerlik göstermemektedir. Rafine pirina yağında BaP için belirlenen sonuç ise Baloğlu ve Bayrak (2006) ile Ergönül ve Sánchez (2013)’in sonuçları ile benzerlikler sergilemektedir.

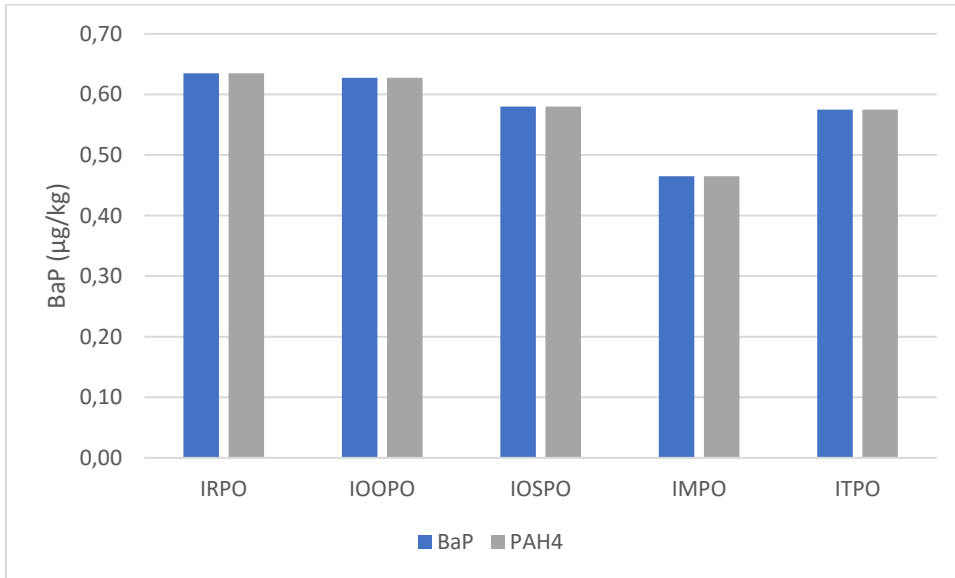
PAH4 toplamı için natürel sızma zeytinyağı için elde edilen sonuçlar, Tfouni vd. (2017)’nin sonuçlarının bir kısmı ile benzerlik sergilemiş yani 4 PAH bileşeni belirlenememiştir. Bunun yanında, natürel zeytinyağı PAH4 toplamı sonuçları Teixeira vd. (2007) ile Gharbi vd. (2017)’nin sonuçları ile farklılık göstermektedir. Rafine zeytinyağında 4 PAH belirlenmiş olup, Ergönül ve Sánchez (2013)’in sonuçlarından farklılık göstermemektedir. Rafine pirina yağında PAH4 toplamı için belirlenen sonuç Ergönül ve Sánchez (2013)’in sonuçları ile benzerlikler sergilemektedir.

BaP’nin ve 4 PAH’ın natürel sızma zeytinyağında belirlenememesi ve bazı literatür çalışmalarında belirlenmesi hasat, çevre kirliliğine yol açan kaynaklara yakınlık ve üretim yöntemlerinin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir (Altunoğlu ve Yemişçioğlu 2021, Sakin vd. 2023). Rafine zeytinyağında, rafinasyon işlemi ile BaP ve PAH4 toplamında azalma gözlenmektedir. Literatür ile sonuçların farklılığın rafinasyon koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kıralan ve Tekin 2020). Bunun yanında rafine pirina yağında BaP ve PAH4 belirlenmesi özellikle pirinanın yüksek miktarda PAH ile kontamine olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Barp ve Moret 2024).

4.2 Maserasyon ile üretilen aromalı yağlarda PAH varlığı

Klasik yöntem olan maserasyon ile üretilen yağların BaP ve toplam PAH4 içerikleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. BaP, sadece rafine pirina yağının kullanıldığı aromalı yağlarda belirlenmiştir. BaP ve dolayısı ile PAH4'lerin toplamı 0.47-0.64 µg/kg aralığında değişim göstermiştir.

Maserasyon ile üretilen aromalı rafine pirina yağlarında BaP için elde edilen değerler; Avrupa Birliği (2011) ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) BaP için bildirilen yasal limit olan 2 µg/kg altında bulunmuştur. Ayrıca, aynı örneklerde PAH4 toplamı için belirlenen değerler, yasal limit olan 10 µg/kg altında kalmıştır.



Şekil 4.1: Maserasyon ile üretilen aromalı yağlarda BaP ve PAH4 toplamı.

4.3 Mikrodalga yardımı ile üretilen aromalı yağlarda PAH varlığı

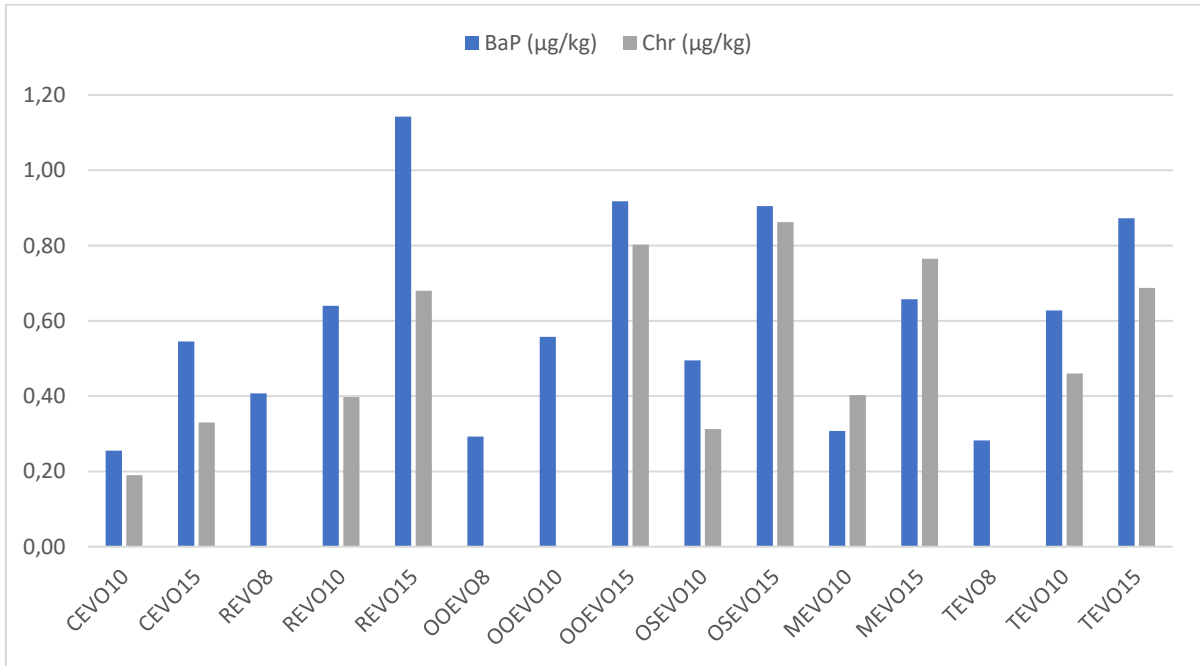
4.3.1 Natürel Sızma Zeytinyağı ile üretilen aromalı yağlarda PAH varlığı

Mikrodalga yardımıyla farklı tıbbi bitkiler kullanılarak natürel sızma zeytinyağlarından üretilen aromalı yağlarda belirlenen PAH4 bileşenleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Kontrol örneğinde, mikrodalga uygulamalarında BaA ve BbF tespit edilememiştir. Bunun yanında, BaA ve BbF, aromalı yağlarda belirlenememiştir.

BaP, daha uzun süre mikrodalga uygulanan örneklerde daha fazla miktarda tespit edilmiştir. Kontrol grubunda 15 dakika güç uygulama sonunda BaP 0.55 µg/kg'a kadar ulaşmıştır.

Aromalı yağ örnekleri de kontrol örneğindeki gibi güç uygulama süresinin artmasına bağlı olarak artış sergilemiştir. En yüksek BaP değeri 15 dakika uygulama yapılan örneklerde belirlenmiştir. 15 dakika uygulama sonucunda BaP miktarı biberiye aromalı yağ örneğinde 1.14 µg/kg, bilyalı kekik yağ örneğinde 0.92 µg/kg, tulsı yağ örneğinde 0.91 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 0.66 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 0.87 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Chr'de BaP gibi hem kontrol hem aromalı yağlarda güç uygulama süresine paralel olarak artış göstermiştir. En yüksek Chr değeri 15 dakika uygulama yapılan örneklerde tespit edilmiştir. 15 dakika uygulama sonucunda Chr miktarı biberiye aromalı yağ örneğinde 0.33 µg/kg, bilyalı kekik yağ örneğinde 0.68 µg/kg, tulsı yağ örneğinde 0.80 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 0.77 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 0.69 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

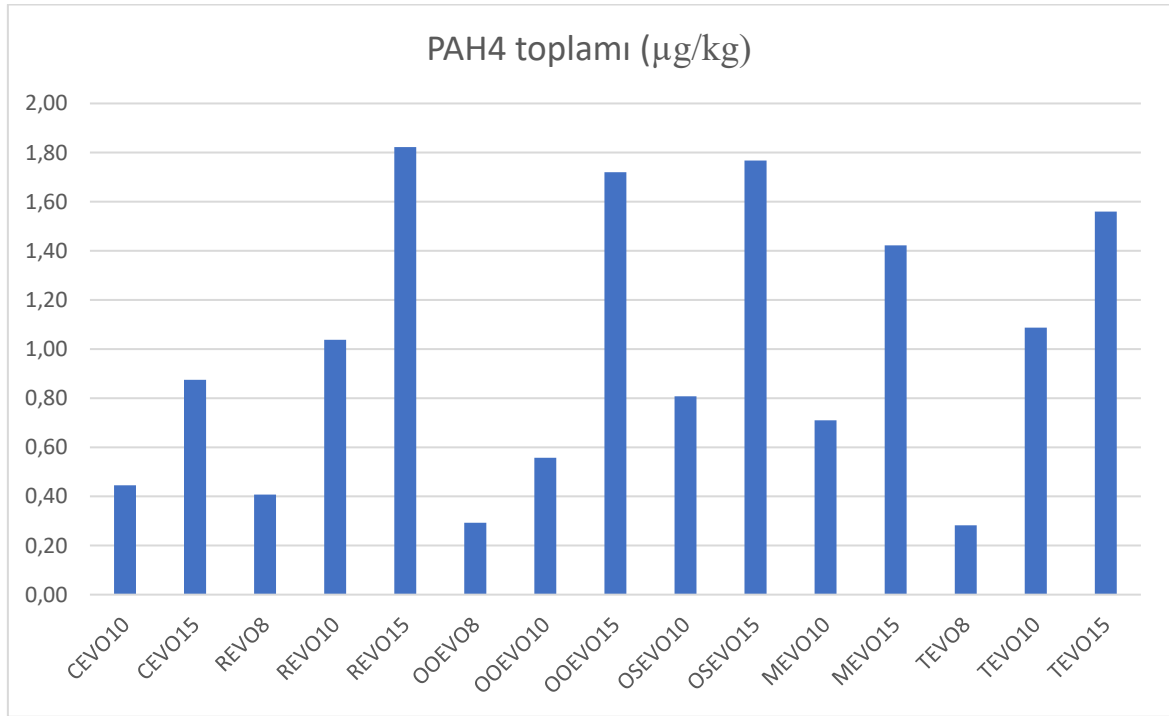
En yüksek BaP değeri, aromalı yağ örneklerinden biberiye aromalı yağda (15 dakika uygulama) 1.14 µg/kg iken diğer aromalı yağlarda ise 1.00 µg/kg'ın altında belirlenmiş olup, Avrupa Birliği (2011) ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) BaP için bildirilen yasal limit olan 2 µg/kg altında bulunmuştur.



Şekil 4.2: Mikrodalga yardımıyla natürel sızma zeytinyağlarından üretilen aromalı yağların PAH4 dağılımı.

Mikrodalga uygulaması yapılan natürel sızma zeytinyağlarında PAH4 toplamı Şekil 4.3’de gösterilmiştir. PAH4 toplamı özellikle 15 dakika mikrodalga uygulanan örneklerde en fazla miktarda belirlenmiştir. PAH4 toplamı, 15 dakika uygulama sonucunda kontrol grubunda 0.88 µg/kg, biberiye aromalı yağ örneğinde 1.82 µg/kg, bilyalı kekik yağ örneğinde 1.72 µg/kg, tulsi yağ örneğinde 1.77 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 1.42 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 1.56 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Örneklerde belirlenen toplam PAH4, Avrupa Birliği (2011) ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) PAH4 toplamı için bildirilen yasal limit olan 10 µg/kg’ın altındadır.



Şekil 4.3: Mikrodalga yardımıyla natürel sızma zeytinyağlarından üretilen aromalı yağların toplam PAH4 dağılımı.

4.3.2 Rafine Zeytinyağı ile üretilen aromalı yağlarda PAH varlığı

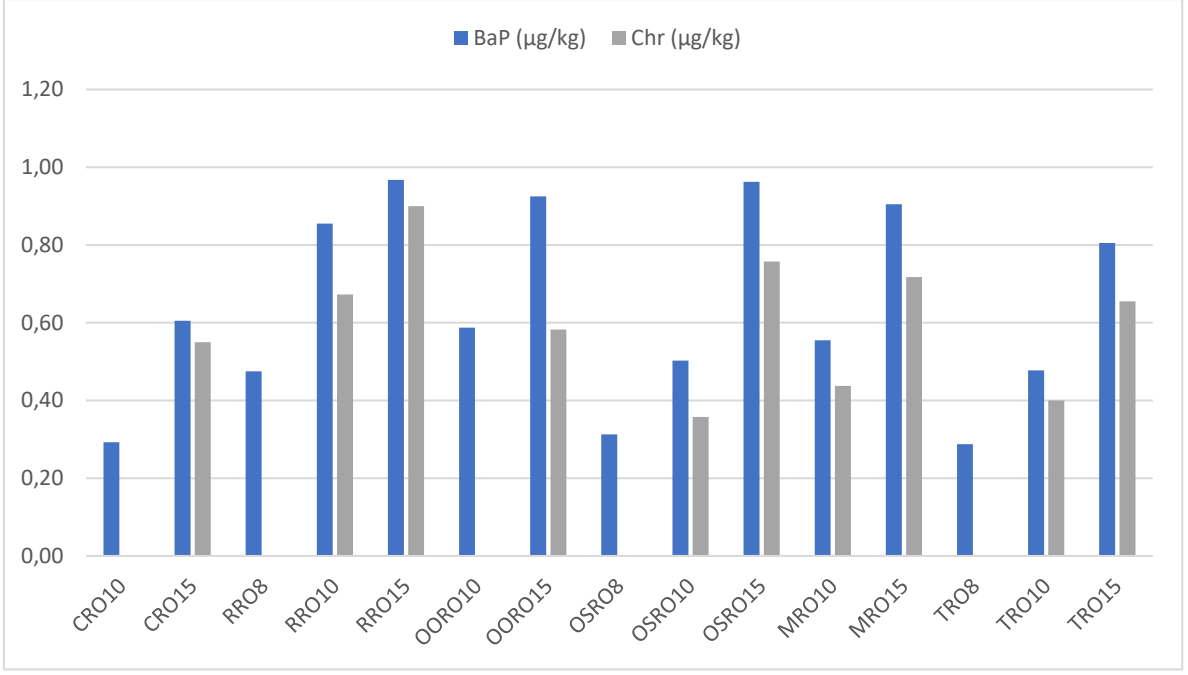
Mikrodalga uygulaması ile üretilen aromalı rafine zeytinyağlarında tespit edilen PAH4 bileşenleri Şekil 4.4’de gösterilmiştir. BaA ve BbF bileşenleri, kontrol grubu ve mikrodalga uygulaması yapılan örneklerde belirlenememiştir. Mikrodalga uygulanan örneklerde BaP ve Chr belirlenmiştir.

BaP, mikrodalga uygulamasının artışına bağılı olarak miktarında artış gözlenmiştir. Kontrol grubunda 10 ve 15 dakikalık uygulamalarda BaP tespit edilirken, en fazla miktar 0.61 µg/kg ile 15 dakika uygulamada belirlenmiştir.

Aromalı rafine zeytinyağlarında da kontrol grubuna benzer şekilde mikrodalga uygulama süresinin artışına bağılı olarak BaP miktarında artış gözlemlenmiştir. Biberiye, tulsı ve kekik ile aromatize edilen rafine yağlarda BaP, 8 dakikadan sonraki uygulamalarda, bilyalı kekik ve mercanköşk ile aromatize edilen yağlarda ise 10 dakikadan sonraki uygulamalarda LOQ değerinin üzerinde tespit edilmiştir. En yüksek BaP değeri 15 dakika uygulama yapılan örneklerde belirlenmiştir. 15 dakika uygulama sonucunda BaP miktarı biberiye aromalı yağ örneğinde 0,97 µg/kg, bilyalı kekik yağ örneğinde 0,93 µg/kg, tulsı yağ örneğinde 0,96 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 0,91 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 0,81 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Chr, 15 dakika mikrodalga uygulanan kontrol örneğinde LOQ değerinin üzerinde tespit edilmiştir. Aromalı yağlarda ise biberiye, tulsı, mercanköşk ve kekik aromalı rafine zeytinyağlarında 10 ve 15 dakika uygulamalarında LOQ değerinin üzerinde Chr belirlenirken, bilyalı kekik aromalı zeytinyağlarında ise sadece 15 dakika uygulamada LOQ değerinin üzerinde tespit edilmiştir. En yüksek Chr değeri 15 dakika uygulama yapılan örneklerde tespit edilmiştir. 15 dakika uygulama sonucunda Chr miktarı biberiye aromalı yağ örneğinde 0.90 µg/kg, bilyalı kekik yağ örneğinde 0.58 µg/kg, tulsı yağ örneğinde 0.76 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 0.72 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 0.66 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

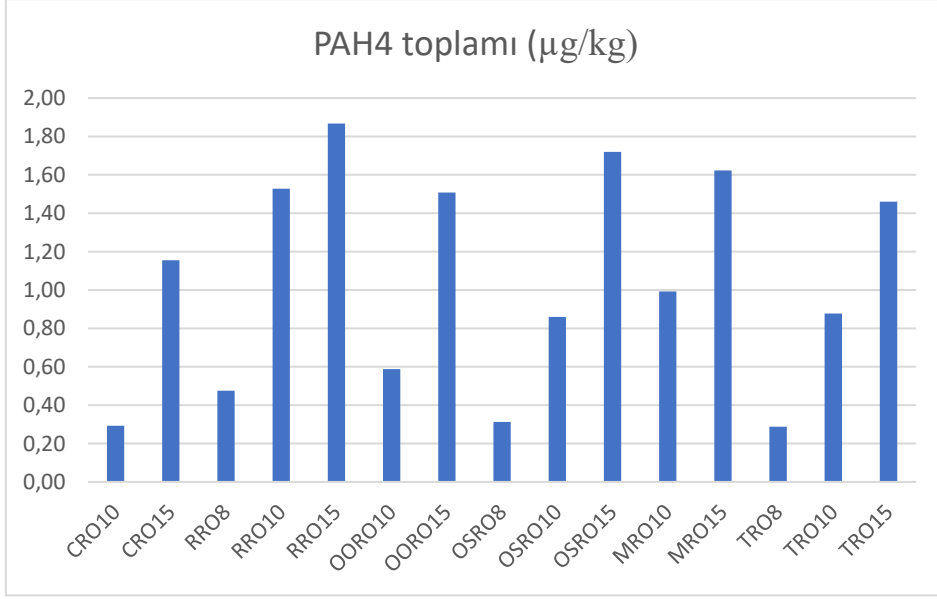
En yüksek BaP değeri, aromalı yağ örneklerinden biberiye aromalı yağda (15 dakika uygulama) 0.97 µg/kg iken diğer aromalı yağlarda ise 1.00 µg/kg'ın altında belirlenmiş olup, Avrupa Birliğı (2011) ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) BaP için bildirilen yasal limit olan 2 µg/kg altında bulunmuştur.



Şekil 4.4: Mikrodalga yardımıyla rafine zeytinyağlarından üretilen aromalı yağların PAH4 dağılımı

Mikrodalga uygulaması yapılan rafine zeytinyağlarında PAH4 toplamı Şekil 4.5’de gösterilmiştir. PAH4 toplamı özellikle 15 dakika mikrodalga uygulanan örneklerde en fazla miktarda belirlenmiştir. PAH4 toplamı, 15 dakika uygulama sonucunda kontrol grubunda 1,16 µg/kg, biberiye aromalı yağ örneğinde 1.87 µg/kg, bilyalı kekik yağ örneğinde 1.51 µg/kg, tulsı yağ örneğinde 1.72 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 1.62 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 1.46 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Örneklerde belirlenen toplam PAH4, Avrupa Birliği (2011) ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) PAH4 toplamı için bildirilen yasal limit olan 10 µg/kg’ın altındadır.



Şekil 4.5: Mikrodalga yardımıyla rafine zeytinyağlarından üretilen aromalı yağların toplam PAH4 dağılımı.

4.3.3 Rafine Pirina Yağı ile üretilen aromalı yağlarda PAH varlığı

Mikrodalga uygulaması ile üretilen aromalı rafine pirina yağlarında tespit edilen PAH4 bileşenleri Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Mikrodalga uygulaması ile 4 adet PAH bileşeni (BaA, BbF, BaP ve Chr) kontrol grubu ve mikrodalga uygulaması yapılan örneklerde belirlenmiştir.

BaP, mikrodalga uygulaması ile hem kontrol hem de aromalı yağlarda artış sergilemiştir. BaP, kontrol grubunda 15 dakika uygulama sonunda 2.55 µg/kg’a erişmiştir. Aromalı yağlarda ise 15 dakika uygulama sonunda biberiye aromalı pirina yağında 2.16 µg/kg, bilyalı kekik aromalı pirina yağında 1.92 µg/kg, tulsu aromalı pirina yağında 2.49 µg/kg, mercanköşk aromalı pirina yağında 1.96 µg/kg ve kekik yağ aromalı pirina yağında ise 1.96 µg/kg değerine ulaşmıştır.

BaA, kontrol örneğinde 10 ve 15 dakika uygulama sonunda LOQ değerinin üzerinde tespit edilirken en yüksek değer 15 dakika uygulama yapılan örnekte 0.64 µg/kg düzeyinde belirlenmiştir. Aromalı yağlarda ise biberiye aromalı pirina yağında sadece 15 dakika uygulamada LOQ değerinin üzerinde BaA belirlenirken, diğer aromalı pirina yağlarında ise 10 ve 15 dakikalık uygulamalarda LOQ değerinin üzerinde BaA tespit edilmiştir. 15 dakika uygulama sonucunda BaA miktarı biberiye aromalı yağ örneğinde 1.08 µg/kg, bilyalı kekik

yağ örneğinde 1.27 µg/kg, tulsi yağ örneğinde 1.05 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 0.77 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 0.84 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

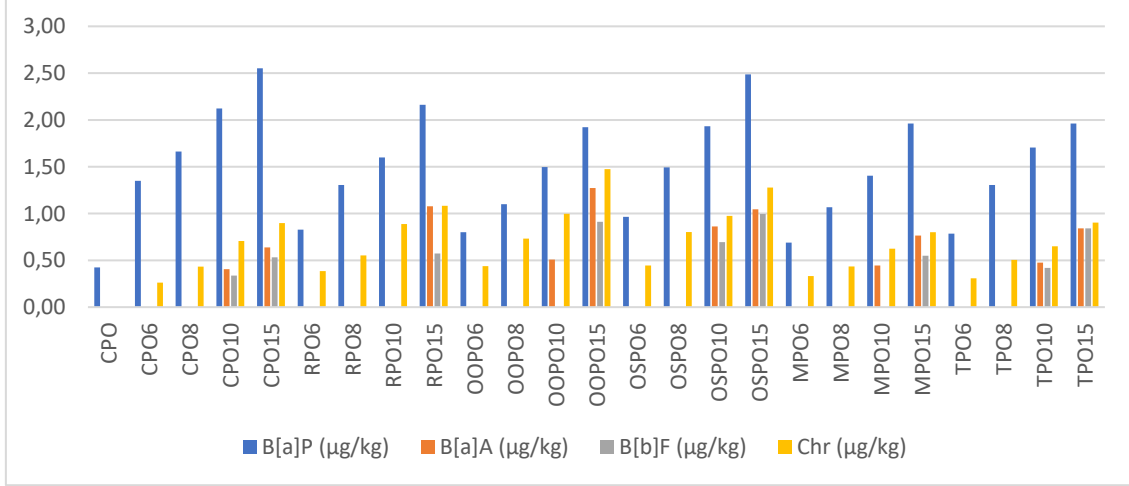
BbF, mikrodalga uygulama süresinin fazla olduğu örneklerde daha fazla miktarda tespit edilmiştir. Kontrol örneğinde 10 ve 15 dakikalık mikrodalga uygulaması sonucunda örneklerde BbF, LOQ değerinin üzerinde belirlenmiştir. 15 dakikalık uygulama ile kontrol örneğinde BbF 0.53 µg/kg düzeyinde tespit edilmiştir. Aromalı yağ örneklerinde ise biberiye, bilyalı kekik ve mercanköşk aromalı yağlarda 15 dakikalık uygulamada BbF, LOQ değerinin üzerinde belirlenirken, tulsi ve kekik yağında ise 10 ve 15 dakikalık uygulama yapılan örneklerde LOQ değerinin üzerinde tespit edilmiştir. 15 dakika uygulama sonucunda BbF miktarı biberiye aromalı yağ örneğinde 0,57 µg/kg, bilyalı kekik yağ örneğinde 0,91 µg/kg, tulsi yağ örneğinde 1,00 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 0,55 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 0,84 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Chr, mikrodalga uygulamasına bağlı olarak hem kontrol hem de aromalı yağlarda artış sergilemiştir. Kontrol örneğinde 15 dakika uygulama sonucunda BbF miktarı 0,90 µg/kg'a kadar artış göstermiştir. 15 dakika süre mikrodalga uygulanan biberiye aromalı yağ örneğinde 1,08 µg/kg, bilyalı kekik yağ örneğinde 1,48 µg/kg, tulsi yağ örneğinde 1,28 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 0,80 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 0,90 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

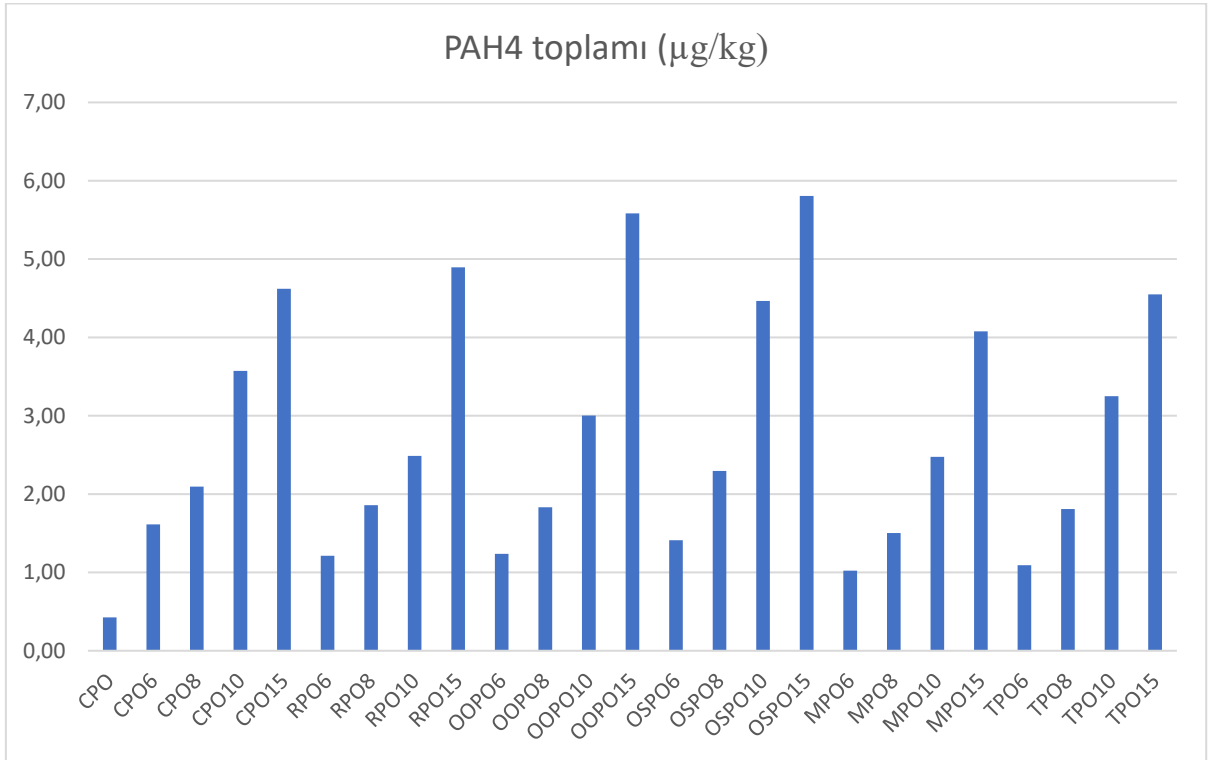
Avrupa Birliği (2011) ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) BaP için bildirilen yasal limit olan 2 µg/kg olarak bildirilmiştir. Rafine pirina yağı ile aromatize edilen yağlarda kontrol örneğinde 10 ve 15 dakikalık uygulamalarda, biberiye ve tulsi aromalı yağlarda 15 dakikalık uygulamada belirlenen limit değerin üzerine çıkmıştır. Diğer aromalı yağlarda, BaP 2 µg/kg'ın altında kalsa da bu değere yakın bir değer elde edilmiştir.

Mikrodalga uygulaması yapılan rafine pirina yağlarında PAH4 toplamı Şekil 4.7'de gösterilmiştir. PAH4 toplamı özellikle 15 dakika mikrodalga uygulanan örneklerde en fazla miktarda belirlenmiştir. PAH4 toplamı, 15 dakika uygulama sonucunda kontrol grubunda 4,62 µg/kg, biberiye aromalı yağ örneğinde 4,90 µg/kg, bilyalı kekik yağ örneğinde 5,58 µg/kg, tulsi yağ örneğinde 5,81 µg/kg, mercanköşk yağ örneğinde 4,08 µg/kg ve kekik yağ örneğinde 4,55 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Örneklere belirlenen toplam PAH4, Avrupa Birliği (2011) ve Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde (2023) PAH4 toplamı için bildirilen yasal limit olan 10 µg/kg'ın altındadır.



Şekil 4.6: Mikrodalga yardımıyla rafine pirina yağından üretilen aromalı yağların PAH4 dağılımı.



Şekil 4.7: Mikrodalga yardımıyla rafine pirina yağından üretilen aromalı yağların toplam PAH4 dağılımı.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Aromalı zeytinyağları, bitkisel yağ sektöründe kendine yer edinen ve giderek yaygınlaşan bir ürün grubudur. Aromalı zeytinyağı üretiminde özellikle natürel sızma zeytinyağı tercih edilmektedir. Lakin piyasa şartları da dikkate alındığında farklı türdeki zeytinyağlarının da aromalize edilmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Aromalı zeytinyağlarının üretiminde klasik yöntem olan maserasyon kullanılmaktadır. Lakin bu yöntem kullanıldığında uzun bir süre yanında yağ depolarının da uzun süre işgali söz konusu olmaktadır. Bunun yerine farklı yöntemler kullanılarak aromalı yağların hızlı bir şekilde üretimine gidilmektedir.

Mikrodalga ile aromalı yağ üretimi konusunda çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda genellikle yağın aroma bileşimi ve genel kalite karakterleri araştırılmıştır. Uygulanan sıcaklık ile PAH oluşumu söz konusu olabilmektedir.

Çalışmamızda, maserasyon yöntemi yani klasik yöntemle üretilen sadece rafine pirina yağı kullanılan aromalı yağlarda sadece BaP belirlenmiştir. Elde edilen sayısal değerler, yasal limit değerinin çok altında kalmıştır. Buna karşın mikrodalga ile natürel sızma ve rafine zeytinyağlarından üretilen aromalı yağlarda BaP ve Chr oluşumu gözlenirken, rafine pirina yağından üretilen aromalı yağlarda ise BaA, BbF, BaP ve Chr tespit edilmiştir. Bu oluşan PAH bileşenleri özellikle 15 dakikalık uygulamada açığa çıkmış ve miktarlarında ciddi artış gözlenmiştir.

Natürel sızma ve rafine zeytinyağlarından üretilen aromalı zeytinyağlarında BaP için bildirilen yasal limit olan 2 µg/kg ve PAH4 toplamı için bildirilen yasal limit olan 10 µg/kg aşılmazken, 2 adet kontrol örneğinde (10 ve 15 dakikalık uygulamalarda), 1 adet biberiye aromalı pirina yağında (15 dakikalık uygulama) ve 1 adet tulsu aromalı pirina yağında (15 dakikalık uygulama) BaP için bildirilen yasal limit olan 2 µg/kg değeri aşılmıştır.

Rafine pirina yağı PAH oluşumunda oldukça hassasiyet sergilemiştir. Özellikle uzun süre mikrodalga uygulamalarında yasal limitlere yakın ve üzerinde değerler gözlenmiştir. Bu bağlamda, rafine pirina yağı ile aromalize etme işlemi çok düşük güç ve kısa süre uygulamalarında ideal olabilecektir. Natürel sızma ve rafine zeytinyağları için PAH oluşumu gerçekleşse de düşük düzeyde belirlenmiştir. Bu açıdan ele alındığında bu iki zeytinyağı türünün kullanımında bir sakınca görülmemektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abbassy, M. A. , Abdelgaleil, S. A. and Rabie, R. Y. (2009). Insecticidal and synergistic effects of *Majorana hortensis* essential oil and some of its major constituents. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 131(3), 225-232.
- Abdel-Shafy, H. I. and Mansour, M. S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian journal of petroleum*, 25(1), 107-123.
- Alexander, J. , Benford, D. , Cockburn, A. , Cravedi, J. P. , Dogliotti, E. , Di Domenico, A. , Verger, P. , et al.(2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in food: scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *EFSA J*, 724, 1-114.
- Alomirah, H. , Al-Zenki, S. , Husain, A. , Sawaya, W. , Ahmed, N. , Gevao, B. , Kannan, K. ,et al. (2010). Benzo [a] pyrene and total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) levels in vegetable oils and fats do not reflect the occurrence of the eight genotoxic PAHs. *Food Additives and Contaminants*, 27(6), 869-878.
- Altunoğlu, Y. and Yemişçioğlu, F. (2021). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olives exposed to three different industrial sources and in their respective oils. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 38(3), 439-451.
- An, K. J. , Liu, Y. L. and Liu, H. L. (2017). Relationship between total polar components and polycyclic aromatic hydrocarbons in fried edible oil. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34(9), 1596-1605.
- Anyakora, C. (2007). Polynuclear aromatic hydrocarbons. In *Handbook of Water Analysis* (pp. 593-612). CRC Press.
- Ayadi, M. A. , Grati-Kamoun, N. , and Attia, H. (2009). Physico-chemical change and heat stability of extra virgin olive oils flavoured by selected Tunisian aromatic plants. *Food and chemical toxicology*, 47(10), 2613-2619.
- Aziz, E. , Batool, R. , Akhtar, W. , Shahzad, T. , Malik, A. , Shah, M. A. , Thiruvengadam, M., et al. (2022). Rosemary species: a review of phytochemicals, bioactivities and industrial applications. *South African Journal of Botany*, 151, 3-18.
- Baiano, A. , Previtali, M. A. , Viggiani, I. , Varva, G. , Squeo, G. , Paradiso, V. M. , Caponio, F.,et al. (2016). As oil blending affects physical, chemical, and sensory characteristics of flavoured olive oils. *European Food Research and Technology*, 242, 1693-1708.

- Baloğlu, Z. ve Bayrak, A. (2006). Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH)'lardan benzo (A) pirenin sızma, riviera ve prina zeytinyağlarında belirlenmesi. *Gıda*, 31(5), 239-251.
- Bansal, V. and Kim, K. H. (2015). Review of PAH contamination in food products and their health hazards. *Environment international*, 84, 26-38.
- Barp, L. and Moret, S. (2024). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Olive Pomace Oil: Occurrence, Analytical Determination, and Mitigation Strategies. *Food Analytical Methods*, 1-23.
- Benmoussa, H. , Elfalleh, W. , Farhat, A. , Servili, M. , Algabr, M. and Romdhane, M. (2016). Impact of microwave assisted infusion on the quality and volatile composition of olive oil aromatized with Rosemary leaves. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93, 921-928.
- Benmoussa, H. , Farhat, A. , Elfalleh, W. , Di Maio, I. , Servili, M. and Romdhane, M. (2017). A rapid application to flavor the olive oil with dried Rosmarinus officinalis L. leaves: Microwave-assisted maceration. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(3), e12885.
- Bojes, H. K. and Pope, P. G. (2007). Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 47(3), 288-295.
- Choi, H. , Harrison, R. , Komulainen, H. and Saborit, J. M. D. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons. In *WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants*. World Health Organization.
- Ekner, H. , Dreij, K. and Sadiktsis, I. (2022). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial olive oils by HPLC/GC/MS—Occurrence, composition and sources. *Food Control*, 132, 108528.
- Ergönül, P. G. and Sánchez, S. (2013). Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons content in different types of olive and olive pomace oils produced in Turkey and Spain. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(9), 1078-1084.
- European Commission. (2007). Commission Regulation (EC) No 333/2007 of 28 March 2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo (a) pyrene in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, L, 88, 29.
- European Commission, E. (2011). Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for

- polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, 215(4), 1-5.
- García-Falcón, M. S. , Pérez-Lamela, M. and Simal-Gándara, J. (2004). Comparison of strategies for extraction of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons from drinking waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(23), 6897-6903.
- Gharbi, I. , Moret, S. , Chaari, O. , Issaoui, M. , Conte, L. S. , Lucci, P. , Hammami, M., et al. (2017). Evaluation of hydrocarbon contaminants in olives and virgin olive oils from Tunisia. *Food Control*, 75, 160-166.
- Guillén, M. D. , Sopelana, P. and Palencia, G. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons and olive pomace oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(7), 2123-2132.
- Hao, X. , Li, J. and Yao, Z. (2016). Changes in PAHs levels in edible oils during deep-frying process. *Food Control*, 66, 233-240.
- Hristova, E. , Veleva, B. , Naydenova, S. , Veli, A. , Mustafa, Z. and Gonsalvesh-Musakova, L. (2022, June). PAHs and Black Carbon in Urban Air Particulate Matter in Bulgaria. In *The International Conference on Environmental Protection and Disaster Risks* (pp. 260-271). Cham: Springer International Publishing.
- Hussain, K. , Hoque, R. R. , Balachandran, S. , Medhi, S. , Idris, M. G. , Rahman, M. , Hussain, F. L., et al. (2018). Monitoring and risk analysis of PAHs in the environment. *Handbook of environmental materials management*, 1-35.
- Iwegbue, C. M., Osijaye, K. O. , Igbuku, U. A. , Egobueze, F. E. , Tesi, G. O. , Bassey, F. I. and Martincigh, B. S. (2020). Effect of the number of frying cycles on the composition, concentrations and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in vegetable oils and fried fish. *Journal of Food Composition and Analysis*, 94, 103633.
- Ji, J. , Zhang, Y. , Sun, S. and Liu, X. (2022). Concentrations of the 16 US EPA PAHs in 86 vegetable oil samples. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 42(10), 7336-7353.
- Ji, J., Jiang, M., Zhang, Y., Hou, J. and Sun, S. (2023). Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in edible oils: A review. *Food Reviews International*, 39(9), 6977-7003.
- Jägerstad, M. and Skog, K. (2005). Genotoxicity of heat-processed foods. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 574(1-2), 156-172.

- Kiralan, S. S. , Toptancı, I. and Tekin, A. (2019). Further evidence on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during refining of olive pomace oil. *European journal of lipid science and technology*, 121(4), 1800381.
- Kiralan, S. S. and Tekin, A. (2020). Reducing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in olive pomace oil using short-path molecular distillation. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 37(3), 401-407.
- Kim, H. M. , Park, M. K. , Mun, S. J. , Jung, M. Y. , Lee, S. M. and Kim, Y. S. (2022). Study on volatile profiles, polycyclic aromatic hydrocarbons, and acrylamide formed in Welsh onion (*Allium fistulosum* L.) fried in vegetable oils at different temperatures. *Foods*, 11(9), 1335.
- Lamas, S. , Rodrigues, N. , Peres, A. M. and Pereira, J. A. (2022). Flavoured and fortified olive oils-pros and cons. *Trends in Food Science & Technology*, 124, 108-127.
- Liu, Q. , Wu, P. , Zhou, P. and Luo, P. (2023). Levels and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils and frying oils by using the margin of exposure (MOE) and the incremental lifetime cancer risk (ILCR) approach in China. *Foods*, 12(4), 811.
- Ma, J. K. , Li, K. , Li, X. , Elbadry, S. , Raslan, A. A. , Li, Y. , Huang, X. C. , et al. (2021). Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible and fried vegetable oil: a health risk assessment study. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 59784-59791.
- Mallah, M. A. , Changxing, L., Mallah, M. A. , Noreen, S. , Liu, Y. , Saeed, M. , Zhang, Q. , et al. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overview. *Chemosphere*, 296, 133948.
- Moret, S. and Conte, L. S. (2002). A rapid method for polycyclic aromatic hydrocarbon determination in vegetable oils. *Journal of Separation Science*, 25(1-2), 96-100.
- Moustakime, Y. , Hazzoumi, Z. and Joutei, K. A. (2021). Aromatization of virgin olive oil by seeds of *Pimpinella anisum* using three different methods: Physico-chemical change and thermal stability of flavored oils. *Grain & Oil Science and Technology*, 4(3), 108-124.
- Muqaddas, R. A. K. , Nadeem, F. and Jilani, M. I. (2016). Essential chemical constituents and medicinal uses of Marjoram (*Origanum majorana* L.)—A comprehensive review. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 9, 56-62.

- Patel, A. B. , Shaikh, S. , Jain, K. R. , Desai, C. and Madamwar, D. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, toxicity, and remediation approaches. *Frontiers in Microbiology*, *11*, 562813.
- Patil, S. M., Ramu, R. , Shirahatti, P. S. , Shivamallu, C. and Amachawadi, R. G. (2021). A systematic review on ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacological aspects of *Thymus vulgaris* Linn. *Heliyon*, *7*(5).
- Raina, A. P. , Kumar, A. and Dutta, M. (2013). Chemical characterization of aroma compounds in essential oil isolated from “Holy Basil”(Ocimum tenuiflorum L.) grown in India. *Genetic resources and crop evolution*, *60*, 1727-1735.
- Rajendran, P. , Rengarajan, T. , Nishigaki, I. , Ekambaram, G. and Sakthisekaran, D. (2014). Potent chemopreventive effect of mangiferin on lung carcinogenesis in experimental Swiss albino mice. *Journal of Cancer Research and Therapeutics*, *10*(4), 1033-1039.
- Rengarajan, T. , Rajendran, P. , Nandakumar, N. , Lokeshkumar, B. , Rajendran, P. and Nishigaki, I. (2015). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, *5*(3), 182-189.
- Sakin, A. E. , Mert, C. and Tasdemir, Y. (2023). PAHs, PCBs and OCPs in olive oil during the fruit ripening period of olive fruits. *Environmental Geochemistry and Health*, *45*(5), 1739-1755.
- Sampaio, G. R. , Guizellini, G. M., da Silva, S. A. , de Almeida, A. P. , Pinaffi-Langley, A. C. C. , Rogero, M. M. , Torres, E. A. , et al. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: biological effects, legislation, occurrence, analytical methods, and strategies to reduce their formation. *International Journal of Molecular Sciences*, *22*(11), 6010.
- Sánchez-Guerra, M., Pelallo-Martínez, N. , Díaz-Barriga, F. , Rothenberg, S. J. , Hernández-Cadena, L. , Faugeron, S. , Quintanilla-Vega, B. , et al.(2012). Environmental polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and DNA damage in Mexican children. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, *742*(1-2), 66-71.
- Sárosi, S. , Sipos, L., Kókai, Z. , Pluhár, Z. , Szilvássy, B. and Novák, I. (2013). Effect of different drying techniques on the aroma profile of *Thymus vulgaris* analyzed by GC–MS and sensory profile methods. *Industrial Crops and Products*, *46*, 210-216.

- Shi, L. K. , Zhang, D. D. and Liu, Y. L. (2016). Survey of polycyclic aromatic hydrocarbons of vegetable oils and oilseeds by GC-MS in China. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 33(4), 603-611.
- Singh, L., Varshney, J. G. and Agarwal, T. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food. *Food chemistry*, 199, 768-781.
- Singh, D. and Chaudhuri, P. K. (2018). A review on phytochemical and pharmacological properties of Holy basil (*Ocimum sanctum* L.). *Industrial Crops and Products*, 118, 367-382.
- Sousa, A. , Casal, S. , Malheiro, R. , Lamas, H. , Bento, A. and Pereira, J. A. (2015). Aromatized olive oils: Influence of flavouring in quality, composition, stability, antioxidants, and antiradical potential. *LWT-Food Science and Technology*, 60(1), 22-28.
- Stading, R. , Gastelum, G., Chu, C. , Jiang, W. and Moorthy, B. (2021, November). Molecular mechanisms of pulmonary carcinogenesis by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Implications for human lung cancer. In *Seminars in cancer biology* (Vol. 76, pp. 3-16). Academic Press.
- Spyridopoulou, K. , Fitsiou, E. , Bouloukosta, E. , Tiptiri-Kourpeti, A. , Vamvakias, M. , Oreopoulou, A. , Chlichlia, K. , et al. (2019). Extraction, chemical composition, and anticancer potential of *Origanum onites* L. essential oil. *Molecules*, 24(14), 2612.
- Taghvaei, Z. , Piravivanak, Z. , Rezaei, K. and Faraji, M. (2016). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in olive and refined pomace olive oils with modified low temperature and ultrasound-assisted liquid–liquid extraction method followed by the HPLC/FLD. *Food Analytical Methods*, 9, 1220-1227.
- Tarawneh, I. N. , Abu Shmeis, R. M., Najjar, A. A. and Salameh, F. F. (2023). Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in olive oil in Jordan. *International Food Research Journal*, 30(3).
- Tepe, B. , Cakir, A. and Sihoglu Tepe, A. (2016). Medicinal uses, phytochemistry, and pharmacology of *Origanum onites* (L.): A Review. *Chemistry & Biodiversity*, 13(5), 504-520.
- Tfouni, S. A. V. , Reis, R. M. , Amaro, N. D. P. L. , Pascoal, C. R. , de Camargo, M. C. R. , Baggio, S. R. , Furlani, R. P. Z., et al. (2017). Adulteration and presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in extra virgin olive oil sold on the Brazilian market. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(11), 1351-1359.

- Türk Gıda Kodeksi, 2017. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği, Tebliğ No: 2017/26, 17 Eylül 2017, Ankara
- Türk Gıda Kodeksi, 2023. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, 5 Kasım 2023, Ankara.
- Wu, S., Gong, G., Yan, K., Sun, Y. and Zhang, L. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and fatty foods: Occurrence, formation, analysis, change and control. In *Advances in food and nutrition research* (Vol. 93, pp. 59-112). Academic Press.
- Yang, H. H. , Lai, S. O. , Hsieh, L. T. , Hsueh, H. J. and Chi, T. W. (2002). Profiles of PAH emission from steel and iron industries. *Chemosphere*, 48(10), 1061-1074.
- Yousefi, M., Shemshadi, G. , Khorshidian, N. , Ghasemzadeh-Mohammadi, V. , Fakhri, Y. , Hosseini, H. ,Khaneghah, A. M. ,et al. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content of edible vegetable oils in Iran: a risk assessment study. *Food and chemical toxicology*, 118, 480-489.
- Zaouali, Y. , Bouzaine, T. and Boussaid, M. (2010). Essential oils composition in two *Rosmarinus officinalis* L. varieties and incidence for antimicrobial and antioxidant activities. *Food and chemical toxicology*, 48(11), 3144-3152.
- Zelinkova, Z. and Wenzl, T. (2015). The occurrence of 16 EPA PAHs in food—a review. *Polycyclic aromatic compounds*, 35(2-4), 248-284.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Hakkı Fırat ÇAKICI
Doğum tarihi ve yeri :
e-posta :

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Lisans	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi / Gıda Mühendisliği	2014-2018
Lise	Bursa Cumhuriyet Anadolu Lisesi	2010-2014