

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİLEBİLİR YAĞ NUMUNELERİNDE BAZI ANYONLARIN
EKSTRAKSİYONU İÇİN EMÜLSİYON KIRMA YÖNTEMİNİN
GELİŞTİRİLMESİ VE İYON KROMATOĞRAFİSİ İLE TAYİNİ

BARIŞ CAN KÖRÜKÇÜ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU KURTULUŞ

EDİRNE-2025

Barış Can KÖRÜKÇÜ'nün hazırladığı “Yenilebilir Yağ Numunelerinde Bazı Anyonların Ekstraksiyonu İçin Emülsiyon Kırma Yönteminin Geliştirilmesi ve İyon Kromatografisi ile Tayini” başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından **Kimya** Anabilim Dalında bir **Doktora tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU KURTULUŞ

.....

Prof. Dr. Özlem ÇETİN ERDOĞAN

.....

Prof. Dr. Dilek BAKIRCIOĞLU

.....

Prof. Dr. Cemile ÖZCAN

.....

Prof. Dr. Meryem ÇAMUR DEMİR

.....

Tez Savunma Tarihi: 30/05/2025

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU KURTULUŞ

Tez Danışmanı

.....

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....

Doç. Dr. Filiz UMAROĞULLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T. Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

30/05/2025

Barış Can KÖRÜKÇÜ

İmza

Doktora Tezi

Yenilebilir Yağ Numunelerinde Bazı Anyonların Ekstraksiyonu İçin Emülsiyon Kırma Yönteminin Geliştirilmesi ve İyon Kromatografisi ile Tayini

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada yenilebilir bitkisel yağlarda inorganik anyonların tayinin amacı ile emülsiyon kırılımı ile ekstraksiyona (EIEB) dayanan bir metot geliştirmesi yapılmıştır. Geliştirilen ekstraksiyon metodu bitkisel yağ örneklerine uygulanmış ve iyon kromatografisi ile F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} analizleri yapılmıştır.

Metot geliştirme sürecinde; asit ve yüzey aktif madde türü ile derişimi, emülsiyon kırılma süresi ve sıcaklığı, örnek miktarı gibi temel parametreler optimize edilmiştir. Validasyon çalışmaları ise tohum yağı, uçucu yağ, meyve yağı ve yüksek viskoziteli/katı yağlardan oluşan temsili matrislerde gerçekleştirilmiştir.

EIEB prosedürü, 2 g örnek, 2 mL %0,1 (h/h) formik asit ve %4 (a/h) Triton X-100 içeren sulu faz ile emülsiyon oluşturulması ve 85°C’de faz kırılması aşamalarını içermekte olup %RSD değerleri, hindistancevizi yağında %0,937-6,382, nane yağında %0,184-6,849, ayçiçeği yağında %0,84-3,571 ve zeytinyağında %0,992-5,629 arasında bulunmaktadır. LOD değerleri ise F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} için sırası ile en düşük 4,7 $\mu g/kg$ (hindistancevizi yağı), 42,2 $\mu g/kg$ (ayçiçeği yağı), 2,3 $\mu g/kg$ (nane yağı), 10,1 $\mu g/kg$ (ayçiçeği yağı), 29,3 $\mu g/kg$ (ayçiçeği yağı), 24,9 $\mu g/kg$ (hindistancevizi yağı) ve 44,4 $\mu g/kg$ (hindistancevizi yağı) olarak belirlenmiştir.

Yıl: 2025

Sayfa Sayısı : 130

Anahtar Kelimeler : Anyonlar, Bitkisel Yağlar, EIEB, İyon Kromatografisi

PhD Thesis

Development of Emulsion Breaking Method for the Extraction of Some Anions from Edible Oil Samples and Determination by Ion Chromatography

Trakya University Institute of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

In this study, a method based on extraction-induced emulsion breaking (EIEB) was developed and validated for the determination of inorganic anions in edible vegetable oils. The developed extraction procedure was applied to vegetable oil samples, followed by ion chromatographic analysis of F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} anions.

During method development, key parameters such as acid and surfactant type and concentration, emulsion breaking time and temperature, and sample amount were optimized. Validation was performed using representative matrices, including seed oil, essential oil, fruit oil, and high-viscosity oil.

The EIEB procedure involved emulsifying 2 g of sample with 2 mL of an aqueous phase containing 0.1% (v/v) formic acid and 4% (w/v) Triton X-100, followed by phase separation at 85°C. The %RSD values were found to range between 0.937–6.382% in coconut oil, 0.184–6.849% in peppermint oil, 0.84–3.571% in sunflower oil, and 0.992–5.629% in olive oil. The LOD values for F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} were determined as follows (in $\mu g kg^{-1}$): 4.7 (coconut oil), 42.2 (sunflower oil), 2.3 (peppermint oil), 10.1 (sunflower oil), 29.3 (sunflower oil), 24.9 (coconut oil), and 44.4 (coconut oil), respectively.

Year: 2025

Number of Pages : 130

Keywords : Anion, Vegetable Oil, EIEB, Ion Chromatography

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi, deneyim ve desteğiyle her zaman yanımda olan ve yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Yasemin Bakırcıoğlu Kurtuluş'a ve Prof. Dr. Dilek Bakırcıoğlu'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerin gerçekleştirilmesinde gerekli altyapı ve imkanları sağlayan Atatürk Toprak, Su ve Tarımsal Meteoroloji Araştırma Enstitüsü Müdürü Sayın Doç. Dr. Ulviye Çebi nezdinde tüm enstitü personeline ve bu süreçte iş birliği içerisinde çalıştığım Dokuz Eylül Üniversitesi Efes Meslek Yüksekokulu'ndaki değerli çalışma arkadaşlarıma katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu sürecin en başından itibaren her daim yanımda olan, sabrı ve desteğiyle beni her zaman motive eden sevgili eşim Ayça Körükçü'ye, varlıklarıyla bana güç veren ve sevgileriyle beni destekleyen biricik annem Bedia Körükçü'ye, babam Metin Körükçü'ye ve kardeşim Doğuşcan Körükçü'ye minnettarlığımı ifade etmek isterim.

Tez çalışmam süresince beni, TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programı Başkanlığı (BİDEB) 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında emeği geçen, katkıda bulunan ve yanımda olan herkese teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
YENİLEBİLİR BİTKİSEL YAĞLAR	3
2.1. Kimyasal Kompozisyon	4
2.2. Üretim, İşleme ve Depolama	4
2.2.1. Üretim ve İşleme.....	5
2.2.2. Rafinasyon	7
2.3. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	7
2.3.1. Fiziksel Özellikler	7
2.3.2. Kimyasal Özellikler	9
BÖLÜM 3	10
EKSTRAKSİYON VE EMÜLSİYON	10
3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon.....	10

3.2. Emülsiyonlar	10
3.2.1. Yağ-Su Tipi (Su İçinde Yağ) Emülsiyonlar	11
3.2.2. Su-Yağ Tipi (Yağ İçinde Su) Emülsiyonlar	12
3.2.3. Çok Fazlı Emülsiyonlar	14
3.3. Ekstraksiyon İndüklemeli Emülsiyon Kırınımı (EIEB).....	14
BÖLÜM 4	16
SIVI KROMATOĞRAFI.....	16
4.1. İyon Kromatografisi.....	16
4.1.1. Kolon Seçimi	18
4.1.2. Mobil Faz Seçimi.....	18
4.1.3. İyon Değiştirici Membran Baskılayıcılar (Suppressor)	18
4.1.4. İletkenlik Dedektörleri.....	19
BÖLÜM 5	20
LİTERATÜR TARAMASI.....	20
BÖLÜM 6	24
MATERYAL VE METOT	24
6.1. Fiziko-kimyasal Parametrelerin Analizleri	27
6.1.1. Yenilebilir Yağların Asitlik ve Serbest Yağ Asidi Analizleri	27
6.1.2. Yenilebilir Yağların Peroksit Sayısı Analizleri	29
6.1.3. Yenilebilir Yağların Oleik Asit ve Linoleik Asit Analizleri.....	29
6.1.4. Yenilebilir Yağların Renk Parametrelerinin Analizleri	30
6.1.5. Yüzey Aktif Madde ve Çözelti Ortamlarının FTIR Spektrumları	32
6.2. EIEB Metodu	34
6.2.1. Numune Miktarının Anyon Ekstraksiyonuna Etkisi.....	35
6.2.2. Emülsiyon Kırınım Sıcaklığı, Süresi ve Yağ Fazı/Sulu Faz Oranı Etkisi	37

6.2.3. Yüzey Aktif Madde Türü ve Derişimi	38
6.2.4. Asit Türü ve Konsantrasyonu	43
6.3. Metot Validasyon Çalışmaları.....	49
6.3.1. Kalibrasyon.....	49
6.3.2. Geri Kazanım.....	52
6.3.3. Tespit Tayin Limitleri ve Tekrarlanabilirliğin Belirlenmesi	54
6.3.4. İstatistiksel Çalışmalar.....	56
6.3.5. Gerçek Örneklerin Analizleri.....	59
BÖLÜM 7	62
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	62
KAYNAKLAR	81
EKLER.....	101
ÖZGEÇMİŞ	109

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ADI:	Kabul Edilebilir Günlük Alım
CE:	Kapiler Elektroforez
EFSA:	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EIEB:	Ekstraksiyon İndüklemeli Emülsiyon Kırınımı
FAO:	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FTIR:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC:	Gaz Kromatografisi
IC:	İyon Kromatografisi
IEC:	İyon Değişim Kromatografisi
IOM:	Amerikan Ulusal Tıp Enstitüsü
ISO:	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
LC:	Sıvı Kromatografi
LOD:	Tespit Limiti
LOQ:	Hesaplama Limiti
NIRS:	Yakın Kızılötesi Spektroskopisi
RSD:	Relatif Standart Sapma
SD:	Standart Sapma
SFC:	Süperkritik Akışkan Kromatografisi
SPE:	Katı Faz Ekstraksiyon
S/Y:	Su-Yağ Tipi Emülsiyon

TF-DSSME: Ters Faz Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyon

TGK: Türk Gıda Kodeksi

USD-SSE: Ultra Ses Destekli Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

WHO: Birleşmiş Milletler Dünya Sağlık Örgütü

Y/S: Yağ-Su Tipi Emülsiyon



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Su içinde yağ (Y/S) emülsiyonu ve yağ içinde su (S/Y) emülsiyonu (Schramm, 2006).	11
Şekil 3.2. Emülsiyonlarda kremalaşma, agregasyon ve koalesans (Schramm, 2006). ...	13
Şekil 3.3. Gevşek ve hacimli topaklanmış bir flokülasyon sonrası sedimentasyon oluşumu (Schramm, 2006).....	13
Şekil 4.1. İyon kromatografi sistemi (Morales-Rubio & De La Guardia, 2015).	17
Şekil 6.1. EIEB yöntemine ait akış diyagramı.	24
Şekil 6.2. CIELAB 1976 renk skalası (Commission Internationale de l'Eclairage/The International Commission on Illumination) (X-Rite, 2016).	31
Şekil 6.3. Ayçiçeği, zeytin, nane ve hindistancevizi yağlarına ait FTIR spektrumları. ...	33
Şekil 6.4. Triton X-100 yüzey aktif madde ve EIEB sonrası kör örnekten elde edilmiş sulu faza ait FTIR spektrumu.....	34
Şekil 6.5. Santrifüjleme ile oluşturulan 2 fazlı (sol görsel) ve ısıtma ile 85 °C sıcaklıkta oluşturulan 3 fazlı (sağ görsel), emülsiyon kırılması.	35
Şekil 6.6. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra nitrik asit ve formik asitli ortamda florür, klorür, fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi (yüzey aktif madde; Triton X-100 %7 (a/h), HNO ₃ %10 (h/h), HCOOH %10 (h/h), çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat)	36
Şekil 6.7. Zeytinyağı örneğinde emülsiyon kırınım metodunun uygulanmasından sonra nitrat anyonları ekstraksiyonuna yüzey aktif madde derişiminin etkisi (numune miktarı: 2 g, HNO ₃ : %10 (a/h) 2 mL, çalkalama ve vorteks: 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).....	39

Şekil 6.8. Zeytinyağı örneğinde emülsiyon kırınımı metodunun uygulanmasından sonra florür ve klorür anyonları ekstraksiyonuna yüzey aktif madde derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; Triton X-100 ve Triton X-114, HNO₃; %10 (h/h) 2mL, HCOOH; %10 (h/h) 2 mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).....40

Şekil 6.9. Zeytinyağı örneğinde emülsiyon kırınımı metodu uygulanmasından sonra fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna yüzey aktif madde derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; Triton X-100 ve Triton X-114, HNO₃ ve HCOOH; %10 (h/h) 2mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).41

Şekil 6.10. Zeytinyağı ve ayçiçeğı yağı numunesine emülsiyon kırınımı metodunun uygulanmasından sonra bazı anyonların ekstraksiyonuna yüzey aktif madde türü etkisi (numune miktarı: 2 g, çalkalama ve vorteks: 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).42

Şekil 6.11. Mısır yağı ve hindistancevizi yağı numunesine emülsiyon kırınımı metodunun uygulanmasından sonra bazı anyonların ekstraksiyonuna yüzey aktif madde türü etkisi (numune miktarı: 2 g, çalkalama ve vorteks: 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).42

Şekil 6.12. Zeytinyağı numunesine emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra florür, klorür, fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna nitrik asitli ortamda Triton X-100 ve Triton X-114 derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; Triton X-100 ve Triton X-114, HNO₃; %10 (h/h) 2mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat)44

Şekil 6.13. Zeytinyağı numunesine emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra florür, klorür, fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna formik asitli ortamda Triton X-100 ve Triton X-114 derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; Triton X-100 ve Triton X-114, HCOOH; %10 (h/h) 2mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).44

Şekil 6.14. Zeytinyağı, ayçiçeğı yağı, mısır yağı ve hindistancevizi yağı ile formik asitli ortamda yapılan deneylerde Triton X-100 ve Triton X-114 ile elde edilen analitlerin geri kazanım sinyallerine ait grafikler (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h)

Triton X-100 ve Triton X-114, HCOOH; %0,1 (h/h) 2mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).	45
Şekil 6.15. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra florür ve klorür anyonları ekstraksiyonuna asit türü ve derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h) Triton X-100 ve Triton X-114, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).....	47
Şekil 6.16. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna asit türü ve derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h) Triton X-100 ve Triton X-114, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).....	47
Şekil 6.17. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra nitrit ve bromür anyonları ekstraksiyonuna formik asit derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h) Triton X-100 ve Triton X-114, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).	48
Şekil 6.18. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra nitrat anyonu ekstraksiyonuna formik asit derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h) Triton X-100 ve Triton X-114, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).	48
Şekil 6.19. Stok standart çözeltinin deiyonize saf su ile 1/2 oranında seyreltilmesi ile elde edilen kromatogram (çözelti: 1 mL stok standart + 1 mL deiyonize saf su, iyon kromatografi şartları: akış hızı; 1 mLdk ⁻ , program süresi; 22 dk, mobil faz: 9mM Na ₂ CO ₃ çözeltisi, baskılayıcı akımı: 45mA).	50
Şekil 6.20. Çalışılan anyonlara ait kalibrasyon grafikleri.	51
Şekil 6.21. Ayçiçeği yağı örneğine standart ekleme ile EIEB sonrası elde edilen kromatogram (iyon kromatografi şartları: akış hızı; 1 mLdk ⁻ , program süresi; 22 dk, mobil faz: 9mM Na ₂ CO ₃ çözeltisi, baskılayıcı akımı: 45mA).	53
Şekil 7.1. Yenilebilir yağların serbest yağ asidi analiz sonuçları.	63
Şekil 7.2. Yenilebilir yağların peroksit değeri analizi sonuçları.	65
Şekil 7.3. Yenilebilir yağların oleik ve linoleik yağ asidi analiz sonuçları.	65

Şekil 7.4. Yenilebilir yağların L*, a*, b* parlaklık ve renk özellikleri.....	67
Şekil 7.5. EIEB ile tayin edilen florür (F ⁻) değerleri.....	68
Şekil 7.6. EIEB ile belirlenen klorür (Cl ⁻) değerlerin.	69
Şekil 7.7. EIEB ile belirlenen nitrit (NO ₂ ⁻) değerleri.	71
Şekil 7.8. EIEB ile belirlenen bromür (Br ⁻) değerleri.	72
Şekil 7.9. EIEB ile belirlenen nitrit (NO ₃ ⁻) değerleri.	73
Şekil 7.10. EIEB ile belirlenen fosfat (PO ₄ ³⁻) değerleri.	74
Şekil 7.11. EIEB ile belirlenen sülfat (SO ₄ ²⁻) değerleri.	75



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 6.1. Analizlerde kullanılan yenilebilir bitkisel yağlar.....	25
Çizelge 6.2. Laboratuvar çalışmalarında kullanılan cihazlar.	25
Çizelge 6.3. İyon kromatografisi cihazının çalışma koşulları.....	26
Çizelge 6.4. İyon kromatografi cihazında uygulanan akış parametreleri.....	26
Çizelge 6.5. İyon kromatografide belirlenen anyonlara ait kolon tutunma zamanları....	26
Çizelge 6.6. Deneylerde kullanılan kimyasallar.	27
Çizelge 6.7. Yenilebilir yağların asitlik ve serbest yağ asidi analiz sonuçları (n=3).....	28
Çizelge 6.8. Yenilebilir bitkisel yağların peroksit değeri analiz sonuçları (n=3).	29
Çizelge 6.9. Yenilebilir bitkisel yağ örneklerinin linoleik asit (C18:2) ve oleik asit (C18:1) analiz sonuçları (n=3).....	30
Çizelge 6.10. Bitkisel yağ örneklerinin L*, a* ve b* değerlerinin ölçüm sonuçları (n=3).	32
Çizelge 6.11. Kalibrasyona ait kromatogram alanları ve doğru denklemi verileri.	52
Çizelge 6.12. Farklı matriks ortamında geri kazanım değerleri (n=6).....	53
Çizelge 6.13. Zeytinyağı matriksinde EIEB metodu ve iyon kromatografi ile analiz edilen anyonlar için analitik performans parametreleri (n=6).	54
Çizelge 6.14. Ayçiçeği yağı matriksinde EIEB metodu ve iyon kromatografi ile analiz edilen anyonlar için analitik performans parametreleri (n=6).	55
Çizelge 6.15. Hindistancevizi yağı matriksinde EIEB metodu ve iyon kromatografi ile analiz edilen anyonlar için analitik performans parametreleri (n=6).	55
Çizelge 6.16. Nane yağı matriksinde EIEB metodu ve iyon kromatografi ile analiz edilen anyonlar için analitik performans parametreleri (n=6).	56

Çizelge 6.17. Zeytinyağı matriksinde yapılan analizlerde belirlenen şüpheli sonuçlara ait Q-testi ve G-testi kritik değerleri ve kabul koşulları ($n=6$).....	57
Çizelge 6.18. Ayçiçeği yağı matriksinde yapılan analizlerde belirlenen şüpheli sonuçlara ait Q-testi ve G-testi kritik değerleri ve kabul koşulları ($n=6$).....	57
Çizelge 6.19. Hindistancevizi yağı matriksinde yapılan analizlerde belirlenen şüpheli sonuçlara ait Q-testi ve G-testi kritik değerleri ve kabul koşulları ($n=6$).	57
Çizelge 6.20. Nane yağı matriksinde yapılan analizlerde belirlenen şüpheli sonuçlara ait Q-testi ve G-testi kritik değerleri ve kabul koşulları ($n=6$).....	58
Çizelge 6.21. Farklı matriks ortamındaki iyonların analiz sonuçlarına ait ANOVA (single-factor) F ve p değerleri tablosu ($n=6$).	59
Çizelge 6.22. Yenilebilir sabit yağ örneklerinde iyon kromatografi ile yapılan inorganik anyonlara ait analiz sonuçları (mgkg^{-1}) ($n=3$).	60
Çizelge 6.23. Yenilebilir esansiyel yağ örneklerinde iyon kromatografi ile yapılan inorganik anyonlara ait analiz sonuçları (mgkg^{-1}) ($n=3$).....	61
Çizelge 7.1. Yağlı matrikslerde inorganik anyonların ekstraksiyonu ve tayini için geliştirilen yöntemler arası karşılaştırma tablosu.....	77

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İnsanlar tüm yaşamsal metabolik faaliyetlerini sürdürebilmesi için besin öğelerini yeterli, dengeli ve sürekli olarak tüketmek durumundadır (Kayahan, 2003). Temel besin öğelerinden biri olan yağlarda metabolik tüm faaliyetlerde önem arz etmektedir. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre yetişkin bireylerin günlük ihtiyacı olan 2000 kcal enerjinin 500-600 kcal kadarını yağlardan elde etmesi gereklidir. Bu değer de yaklaşık olarak 75 g yağdan elde edilebilmektedir (Nas vd., 2001). Alınması tavsiye edilen bu miktarın bir bölümü görünür yağ formunda yemeklik olarak kullanılan, tereyağı, margarin, bitkisel sıvı yağ olarak alınabilirken bir bölümü de görünmeyen yağ formunda besinlerin içerisinde karşılanır (Demirci, 2003).

Hızlı nüfus artışı ve kişi başı beslenme miktarının yükselmesiyle birlikte yağ tüketiminde de sürekli bir gelişme görülmektedir. Ülkemizde kişi başına tüketim yine dünya ortalamasının üzerinde bulunmaktadır (Üstbaş vd., 2009). Dünya ile paralel olarak ülkemizde de tüketim eğilimi bitkisel sıvı yağlara doğru yönelmektedir. Gelişmiş ülkelerde tüketim alışkanlıkları çözücü ekstraksiyonu ve rafinasyon süreci geçirmiş ürünlerden kaçınmak yönünde olup daha çok natürel ve soğuk sıkım yöntemi ile elde edilmiş ürünlerin kullanımına yöneliktir (Matthäus & Brühl, 2003).

Geçtiğimiz yüzyılın başlarından itibaren artan sanayileşme ve tarımsal üretim ile buna paralel gelişen teknoloji ve endüstriyel faaliyetler çerçevesinde çevre kirliliği unsurları da olağanca hızıyla artmıştır. Gıda maddeleri de bu artıştan etkilenecek çeşitli şekillerde kontaminasyona uğrayarak canlı sağlığını tehdit edici özelliklere sahip olabilmektedir (Şahan vd., 2007). Tüm yağ içerikli gıda maddeleri eser miktarda çeşitli mineraller içerebilmektedir. Bunlar doğal kökenli olduğu gibi üretim süreçlerinde de

kontamine olmuş olabilirler. Gıda ham maddelerinin üretildiği toprak yapısı, üretimde kullanılan gübre, su veya endüstriyel uygulamalardaki kullanılan alet ve ekipmanlar ürünün kirlenmesine doğrudan etkili olabilmektedir (Özkaynak, 2014).

Bitkisel yağların kozmetik, ilaç, kimya ve gıda endüstrisi gibi birçok farklı alanda ticari kullanımı bulunmaktadır (Dugo vd., 2007). Bitkisel yağlarda kimyasal kirliliklerin takibi, yağ kalitesi, oksidasyon durumu gibi farklı etkiler sebebi ile önemini korumakta iken (Robaina vd., 2012) inorganik anyonların değerlendirilmesi ve takibine ilişkin çalışmaların sayısı yeterli düzeyde değildir (Travassos Lemos vd., 2015).

Bitkisel yağ içeriklerinde inorganik anyonların belirlenmesi ve takibi beslenme alışkanlıkları ile toksikolojik çalışmalar açısından oldukça önemlidir (Campos & Cassella, 2018). Örneğin klorür, sıradan bir gıda koruyucudur ve nihai ürünün kalite kontrolü açısından miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca klorür birçok gıda ürününde bulunmakta ve metabolizmanın asit baz dengesinin sağlanmasında da önemli rol oynar. Ancak yine klorür vücuda yüksek konsantrasyonlarda alındığında toksik etki gösterir (Suetrong vd., 2016). Sülfat ise toksik bir anyon olarak kabul edilmemekle birlikte özellikle sebze yetiştiriciliğinde kullanılan bakır sülfat gibi bir pestisit inşaretçisi olabilir (Buldini, Ferri, vd., 1997). Ayrıca yine sülfat, gıda maddelerinin korunmasında yaygın olarak kullanılan bir madde olan sülfitin oksidasyonundan da kaynaklanıyor olabilmektedir (Buldini, Cavalli, vd., 1997). Fosfat bileşikler ise tarımda gübre formunda düzenli olarak kullanılmaktadır. Ayrıca inorganik fosfat tuzları gıda işleme teknolojilerinde lezzet stabilizasyonunun korunması için bir ajan olarak kullanılır ve bu nedenle bazı gıda türlerindeki konsantrasyonlarının yüksek olduğu görülebilmektedir (Ellinger, 1972). Bu nedenlerden dolayı bitkisel yağlarda anyon tayini için basit analitik stratejilerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Yaygın olarak kullanılan analitik teknikler, yağ içeren matrislere pek uygun olmadığından bu tip matrislerin belirlenmesinde güçlükler yaşanabilmektedir.

BÖLÜM 2

YENİLEBİLİR BİTKİSEL YAĞLAR

Günümüzde tüketim veya endüstriyel kullanım için üretilen yağların büyük kısmı bitkisel kaynaklardan elde edilmektedir (Pryde, 1981). Bununla birlikte, daha yüksek verim, daha iyi kalite ve kimyasal bileşimlere sahip ürünler için belirli gereksinimler bulunmaktadır. Bu nedenle, yalnızca geleneksel tarım ürünlerinde değil aynı zamanda istenilen nitelikte yağ üretme kapasitesine sahip seçilmiş bitki türlerinde ve üretim uygulamalarında iyileştirmeler yapılmaktadır (Princen & Rothfus, 1984).

Yenilebilir bitkisel yağlar, insan sağlığı için vazgeçilmez bir temel besin kaynağıdır. Yağların karmaşık kimyasal kompozisyonları ve fizikokimyasal özellikleri yenilebilir bitkisel yağların kalite ve güvenlik değerlendirmelerinin sağlanabilmesi adına standartların belirlenmesine yardımcı olmaktadır (Zhou vd., 2020).

Bitkilerin üretim koşulları, çevre, hasat, işleme ve depolama dahil olmak üzere tüm endüstriyel zincir boyunca yenilebilir bitkisel yağların kalite ve güvenliği açısından birçok risk etmeni bulunmaktadır (Ji vd., 2016). Yenilebilir bitkisel yağlarda tespit edilen zararlı kimyasal bileşenlerin çoğunluğu pestisit kalıntıları, ağır metaller veya plastikleştirici kimyasallardan ileri gelmektedir (Hu vd., 2016). Ayrıca yağların işlenmesi veya pişirilmesi sürecinde yüksek sıcaklığın etkisi ile yağın yapısının değiştiği ve insan sağlığı açısından zararlı olan trans yağların ve karsinogenik bileşiklerin de oluşabileceği bilinmektedir (Ginter & Simko, 2016). Depolama koşullarında ise yanlış kapların kullanımı, plastik kap ve plastikleştirici kimyasallardan kaynaklanan mikro ve nano plastik ve çeşitli kimyasalların, yağlara infüze olmasına ve bu kimyasalların doğrudan insan vücuduna ve dolaşımına girmesine neden olarak sağlık açısından tehdit oluşturabilmektedir (L. Li vd., 2013; Sungur vd., 2015; Zhou vd., 2020).

Üretim ve ürün kalitesinin arttırılması, modern yemeklik yağ üretimi için gerekli bir faktör haline gelmiştir. Bu nedenle, üretim kalitesini iyileştirmek için, ekim güvenliğinin kapsamlı bir şekilde analiz edildiği çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Frigo vd., 2002; Mao vd., 2020; McLachlan, 1996; Wang vd., 2018). Yenilebilir yağ endüstrisi; bitki ekimi, tohum depolama, üretim, işleme, yağ depolama ve lojistik ile ilgili karmaşık bir tedarikçi zinciridir. Bu bağlantıların her biri birbiriyle ilişkilidir. Herhangi bir bağlantıda meydana gelen güvenlik sorunları yağın kalitesini etkileyebileceğinden yenilebilir yağın güvenliğini sağlamak için her bir bağlantı sıkıca takip edilmeli ve tüm süreci izlemek için uygun güvenlik önlemleri alınmalıdır. Yenilebilir yağ endüstrisinde mahsullerin yetiştirilmesi, hasat ve ürünlerin işlenmesi basamaklarında iyi ve güvenli bir ortam sağlamak, yenilebilir yağ üretiminin güvenliğini sürdürmek için gereklidir (Zhou vd., 2020).

2.1.Kimyasal Kompozisyon

Doğal orijinli yağlar esas olarak gliseridlerden (açılglicerol) oluşur ve ortam ısisına bağlı olarak katı veya sıvı formda bulunabilirler. Bu yağlar karmaşık kimyasal bileşenleri yapılarında bulundurur ve genellikle yağ asitleri, mikro elementler ve aktif bileşikler ve tat verici maddeler açısından zengindir (Kim & Karadeniz, 2012; Puch vd., 2008; Rueda vd., 2014; Wang vd., 2019). Doğal sıvı ve katı yağların içerdikleri kimyasallar temel olarak sınıflandırılacak olursa bunlar; gliseridler, serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, hidrokarbonlar, pigmentler, mumlar ve vitaminlerden oluştuğu söylenebilir. Bu bileşenler bir arada yenilebilir bitkisel yağların fizikokimyasal özelliklerini oluşturur. (Thomas vd., 2015; Zhou vd., 2020).

2.2.Üretim, İşleme ve Depolama

Yağların üretimi, işlenmesi, depolanması ve rafinasyonu süreçleri hem nihai ürünün kalitesini hem de ekonomik değerini doğrudan etkileyen temel adımlardır. Yağ üretimi, genellikle bitkisel tohumlardan, meyvelerden veya hayvansal kaynaklardan elde edilen ham materyallerin işlenmesiyle başlar. Yağlık bitkilerin yetiştirilmesi, hasadı ve ön işleme yöntemleri (temizleme, kurutma ve kırma gibi) üretim aşamasında kritik öneme sahiptir. Bu aşamalarda kullanılan yöntemler, yağın verimi ve kimyasal bileşimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Gunstone, 2011). Ham yağların tüketim veya endüstriyel kullanıma uygun hale getirilmesi için çeşitli işleme yöntemleri uygulanır. Mekanik

presleme, çözücü ekstraksiyonu ve enzimatik işlemler gibi yöntemlerle yağlar ham halde elde edilir (Bockisch, 1998). Ancak, ham yağlar genellikle istenmeyen safsızlıklar (fosfolipitler, serbest yağ asitleri, pigmentler) içerir ve bu nedenle rafine edilmeleri gerekir (Rossi vd., 2001).

Üretim ve işleme sonrası yağların uygun koşullarda depolanması, oksidasyon ve bozulma gibi istenmeyen değişimlerin önlenmesi açısından önemlidir. Depolama sırasında sıcaklık, nem, ışık ve hava ile teması gibi faktörler dikkatlice kontrol edilmesi, yağın raf ömrünün uzatılması ve kalitesinin korunması açısından gereklidir (Ohlson, 1976).

Rafinasyon aşamasında ham yağda istenmeyen bileşenlerin (serbest yağ asitleri, fosfolipitler, renk ve koku maddeleri) uzaklaştırılmasını ve tüketim için daha uygun bir hale getirilmesi sağlanır. Rafinasyon, genellikle nötralizasyon, ağartma, koku giderme ve bazen hidrojenasyon gibi birkaç aşamada gerçekleşir. Bu işlemler, yağın besin değerini ve stabilitesini artırırken aynı zamanda duyuşal özelliklerini iyileştirir (Tyagi & Vasishtha, 1996).

2.2.1. Üretim ve İşleme

Bitkisel yağların çoğu protein ve yağ içeriği açısından oldukça zengin bir besin olan yağlık tohumlardan elde edilir. Tohumlardan yağ ekstraksiyonu presleme veya solvent ekstraksiyonu sayesinde gerçekleştirilebilirken palm bitkileri ve zeytin gibi yumuşak meyveye (endosperm) sahip bitkilerden presleme yöntemi ile yağ eldesi gerçekleştirilir (Gunstone, 2011).

Sızma zeytinyağı gibi bazı yağlar filtrasyon dışında başka bir işleme tabi tutulmadan kullanılabilirken çoğu bitkisel yağ kullanımdan önce rafinasyona tabi tutulur. Rafinasyonda yağ içerisinde istenmeyen fosfolipitleri, monoasitgliserolleri, serbest asitleri renk ve pigmentleri, oksitlenmiş maddeleri, aromatikleri, eser element ve sülfür bileşiklerinin yanında kirletici tüm materyalleri temizlemek mümkündür. İstenmeyen bu bileşiklerin yanında antioksidanlar, karotenler ve tokoferoller gibi vitamin ve öncüllerini de yağ içerisinde uzaklaşabilmektedir. Bu bileşenlerden fosfolipitler, serbest asitler, tokoferoller, karotenler, steroller ve squalen gibi faydalı bileşikler, ticari değeri arttırabilmek amacıyla rafinasyon süreci sonunda elde edilir (Gunstone, 2011).

Temizleme: Genel olarak, yağlı tohumlar hasat edilmelerinin ardından depolanmadan önce temizlenmelidir. Araziden gelen ürün, içerisinde bulunan kum, kir ve tohum dışındaki gövde, yaprak, yabancı ot tohumları, taş, ip veya metal gibi malzemelerden arındırılmalıdır. Yağlı tohumlar, depolama veya işleme öncesinde tahıl kurutucularında kurutuluyorsa, kurutmadan önce temizlenmektedir. Bu iş için çoğu zaman elekler kullanılmaktadır (Gustafson, 1976).

Saklama ve Depolama: Yağlı tohumların nakliye ve depolama sırasındaki koşulları ham yağların kalitesi üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Özellikle meyve ve tohumlarda kabuk, yanlış hasat, depolama ve nakliye koşulları nedeniyle tahrip olursa, tohumlardaki besin içeriği de bozunmaya uğrayabilir (Kaufmann, 1954). Yağlı tohumlar depolamadan önce, hücresel hasarı önlemek için tercihen ılımlı koşullar altında kurutulmalıdır. Kritik nem içeriği, %65 bağıl nemdeki higroskopik denge ile kabaca ilişkili olup daha yüksek değerler küf, maya ve bakteri büyümesini destekleyerek aynı zamanda enzimler için de uygun koşulları oluşturur (Thomas vd., 2015).

Ayırma ve Ezme: Temizlenmiş tohumlar, özel kırma makinelerine alınarak santrifüjlü çarpma yöntemi ile parçalanırlar. Kırma işleminin ardından dane ve kabuk, döner elekler vasıtası ile ayırma işlemine tabi tutulur. Ayırma işleminden gelen daneler, küresel değirmenlerde ezilerek hücre zarlarının yırtılması ve yağının kolayca dışarı verebilmesi sağlanarak sıkıma hazırlanmış olur (Karaali, 1981).

Sıkım: Sıkım aşamasında yağ verimini arttırmak için genellikle iki aşamalı teknik kullanılmaktadır. İlk basamakta sıkım ardından posada yağ oranı %15-20 düzeylerinde iken ikinci basamağın ardından %8-12'ye kadar düşer. Konik silindirler arasında sıkıştırılan tohumlar, kavrulma ile parçalanmış hücrelerden ayrılan yağ dışarı bırakır, kalan posa ise silindirin diğer ucundan sıkıştırılarak atılır. Sıkma işleminden sonra kısmen küçük tohum parçalarını da içeren yağ filtreli sıkım makinelerinden geçirilerek ham yağ elde edilir (Karaali, 1981). Soğuk sıkım işleminde ise yağın tipik tadı kokusu ve değerli bileşenlerin korunması amacı ile uygulanan bir işleme yöntemidir. Bu işlemin yanında saflaştırma işlemleri yalnızca su ile yıkama, çöktürme, filtreleme ve santrifüjleme tekniklerini içerebilmektedir (FAO & WHO, 1999).

Ekstraksiyon: %20 yağ içeren tohum ile %15-25 kadar yağ içeren posalar genellikle çözücü ekstraksiyonuna tabi tutulur. Bu aşama öncesinde ufalanmış materyal

ekstaktörlere alınarak solvent ile muamele edilir. Bu aşamada kullanılan çözücü kimyasallar belirli özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca kullanılan çözücüler toksik bileşenleri içermemeli, ekonomik olmalı ve yüksek verimde geri kazanılabilmelidirler (Cater vd., 1974).

2.2.2. Rafinasyon

Yağların rafinasyonu hem istenmeyen kirleticilerin giderilmesi hem de yağların kalite özelliklerini arttırmak amacı ile yapılan çok aşamalı bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Rafinasyon sürecinde fosfolipitler, serbest yağ asitleri, renk pigmentleri, oksidasyon ürünleri ve pestisitler, ağır metaller ve aflatoksinler gibi çevresel kirleticiler yağdan arındırılır. Aynı zamanda tat, koku ve fiziksel görünüm gibi özellikler iyileştirilir ve bu şekilde yağın tüketici tarafından kabulü de arttırılır. Rafinasyon işlemi kimyasal veya fiziksel farklı metotlar ile gerçekleştirilebilir. Fiziksel yöntemler çevre dostu olup daha az atık oluştururken teknik açıdan daha karmaşıktır. Bu işlem ile yağın serbest yağ asitleri ayrıştırılırken sabunlaşma işlemi yapılmadan atık miktarı azaltılır. Kimyasal yöntemlerde ise genelde çok daha fazla adım gereklidir ve bu adımlarda yağın kaybı söz konusudur (Bockisch, 1998).

2.3. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Yağın sahip olduğu fiziksel özellikleri, kullanım alanının belirlenmesinde kritik öneme sahiptir. Bu özelliklerin en çok irdelendiği ve üzerinde durulduğu alanların başında gıda üretimi gelmektedir (Timms, 1985).

2.3.1. Fiziksel Özellikler

Yağ, ana bileşenleri trigliseritler olan, katı ve sıvı fazların karışımından oluşan bir maddedir. Bir yağın fiziksel durumu akışkandan viskoz bir sıvıya ya da esnek bir katıdan kırılğan bir katıya kadar geniş bir skalada değişebilmektedir. Bu gibi fiziksel özellikler zaman zaman önem arz etmekte ve ürün için çok çeşitli özel uygulamalarda kullanımlarına olanak tanımaktadır (Timms, 1985).

Erime Noktası ve Kristallenme: Saf bileşikler çoğunlukla sabit bir erime noktasına sahipken, karışımlarda erime geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Buna rağmen saf olan trigliserit molekülleri kristal formunda çeşitli geometrilerde polimorfizm sebebi ile karmaşık bir erime davranışı gösterirler (Hasenhuettl, 2005). Yağ asitleri ve

triaçilgliseroller, likiditeyi artıran çift bağların varlığına bağlı olarak katı ve sıvı formlarda bulunur. Doymuş yağ asitlerinin erime noktaları, karbon atomlarının sayısı arttıkça artar. Çift bağın varlığı, tekli doymamış yağ asitlerinin erime noktalarını doymuş olanlara kıyasla düşürür ve trans izomerler cis izomerlerinden daha yüksek erime noktalarına sahiptir (Hernandez & Kamal-Eldin, 2013).

Termal Özellikleri: Sıvı ve katı formdaki yağlar için özgül ısılar artan zincir uzunlukları ve doymunluk derecelerine bağlı olarak artmaktadır. Uzun zincirli yağ asitlerinin trigliseritleri düşük buhar basıncına sahip olup monogliseritler nispeten daha yüksek buhar basınçlarına sahiptir. Tüm yağlar için düşük termal iletkenlik özelliğinde oldukları söylenebilir (Thomas vd., 2015).

Termal özellikler endüstriyel makinalarda yağlayıcı olarak kullanılan materyalden, kızartmalarda kullanılan yenilebilir tüm yağların yüksek sıcaklık altındaki uygulamalarında yüksek derece öneme sahiptir (Hasenhuettl, 2005).

Yoğunluk: Yoğunluk veya özgül ağırlık, yağın birim hacminin ağırlığının aynı sıcaklıkta ve eşit hacimdeki suyun ağırlığına oranı olarak da tanımlanmaktadır. Bitkisel yağlarda yoğunluk ölçüm sonuçları hem sıcaklık hem de yağ asidi bileşiminden etkilenmektedir. Bitkisel yağların özgül ağırlıkları, molekül ağırlığı ile ters, doymamışlık derecesi ile doğru orantılı olarak değişmektedir (O'Brien vd., 2005).

Viskozite: Bitkisel yağlar, içerdikleri yağ asitleri ve diğer türev moleküllerde bulunan uzun alkil zincirlerinin oluşturduğu moleküller arası etkileşimler sebebi ile diğer sıvılara kıyasla daha yüksek viskozite değerlerine sahiptir. Viskozitede meydana gelen değişimlerin genel nedenleri arasında molekül zincir uzunlukları ve doymamışlık derecesi gösterilebilir. Yağ asitleri, hidrojen bağları oluşturma eğilimlerinin daha yüksek olması sebebi ile esterlerden daha viskozdur (Hasenhuettl, 2005).

Çözünabilirlik ve Dağılma: Yağların polarite ve yoğunluk gibi fiziko-kimyasal karakteristikleri sebebi ile su ile karışabilme özelliği bulunmaz. Bunun yanında çok çeşitli apolar organik yapıli çözücü ise çeşitli oranlarda karışabilirler. Çözünürlükleri ise sahip oldukları termal özelliklerin yanında moleküller arası çekim kuvvetleri ile karakterize edilir (Hasenhuettl, 2005).

Yüzey ve Arayüzey Gerilimi: Ticari yağlar, monoaçilgliserolleri, fosfolipitler ve sabunlar gibi yüzey aktif polar bileşenlerin varlığı nedeni ile genelde daha düşük yüzey ve

arayüzey gerilimlerine sahiptir. Özellikle hazır gıda ürünlerinden mayonez, margarin ve ayrıışmayan salata sosları gibi ürünler nispeten kararlı emülsiyonlara örnek olarak sunulabilir (Gaonkar, 1989; Hasenhuettl, 2005).

Elektiriksel Özellikleri: Yağlar ve yağ asitlerinin elektiriksel iletkenlik kabiliyetlerinin zayıf olduğu bilinmektedir. Dielektrik sabit, sıcaklık ile ters orantılı olarak azalırken, ısıtma süresiyle ise artış gösterir. Bu artışın sebebi, oksidasyon reaksiyonlarının trigliserit moleküllerine polar grupların eklenmesidir. Çift bağ sayısındaki artış, dielektrik sabitini de arttırmaktadır. Tereyağı ve margarin gibi emülsifiye yağ sistemlerinde ise dielektrik sabiti, emülsiyon yapısı ve nem içeriğinden etkilenmektedir (Thomas vd., 2015).

Optik Özellikleri: Yağların ve yağ asitlerinin kırılma indisleri; zincir uzunluğu, çift bağ sayısı ve konjugasyon derecesinin artması ile genellikle artar. Yağ asitlerinin kırılma indisi, aynı asitlerin triağılglicerollerine göre daha düşüktür. Uzun süreli ısıtma, polar grupların yağ asidi zincirine girmesiyle kırılma indisinde artışa yol açar (Thomas vd., 2015).

2.3.2. Kimyasal Özellikler

Kimyasal reaksiyonlar yağlar için ciddi kalite sorunlarına da yol açabilmektedir. Hidrolitik ve oksidatif acılaşma, yağların yenilebilirlik ya da diğerkullanımlar açısından tüketiciler tarafından kabul edilemez hale gelmesine neden olabilir. Hidroliz, hasattan sonra mahsullerin doğru şekilde kurutulmaması veya yağın sürekli halde nemle temas etmesi sonucu meydana gelebilmektedir. Hidroliz ayrıca asitler, bazlar veya lipaz enzimleri tarafından katalize edilebilir. Hindistancevizi ve palm çekirdeğı yağı gibi yüksek oranda laurik asit içeren yağlar, hidroliz sonrası sabunumsu bir tat kazanır (Hasenhuettl, 2005).

Oksidasyon, ışık, lipoksijenaz enzimleri veya geçiş metalleri tarafından katalize edilebilir. Küçük bir tetikleyici etkinin ardından, zincir reaksiyon kendini katalize eder (oto-oksidasyon). Lipoksijenaz tarafından katalize edilen oksidasyon (Kemal vd., 1987) ve oto-oksidasyon mekanizmaları ile ilgili yapılmış çalışmalar bulunmaktadır (Frankel, 1984). Oksidasyon, acı kokular ve tatlara sahip uçucu ikincil oksidasyon ürünleri üretmenin yanı sıra, proteinlerin oksidasyonuna ve dolayısıyla besin değerklerinin kaybına da yol açabilir (Schaich, 1980).

BÖLÜM 3

EKSTRAKSİYON VE EMÜLSİYON

Ekstraksiyon, bir karışımda bulunan maddenin, karışımdaki diğer maddelerden çözünürlük kabiliyeti sayesinde ayrılması işlemidir. Bu işlemde ayrılmak istenen madde, kendisinin çözündüğü ancak diğer maddelerin çözünmediği ikinci bir çözücü fazına alınarak mevcut ortamından ayrılması sağlanır. Bu işlem bazen analizi yapılacak analitin ayrılması için kullanılırken bazen de karışımda bulunan diğer safsızlıkların uzaklaştırılması amacı ile kullanılmaktadır (Öcal & Aydoğan, 2007).

3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

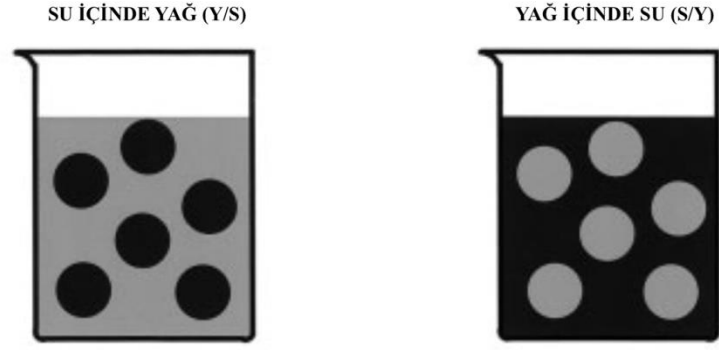
Sıvı-Sıvı ekstraksiyonda, analitin numunenin veya matriksin farklı çözünürlüklere sahip olduğu iki karışmayan sıvı veya faz arasında dağılmasıdır. Genellikle bu fazlardan biri yoğunluğu daha fazla olan sulu faz iken diğeri ise düşük yoğunluklu organik bir çözücü fazdan oluşmaktadır (Harvey, 2000). Bu ekstraksiyon sisteminin temelinde, diğerine göre daha polar yapıda hidrofilik bileşiklerin sulu (polar) fazı ve apolar hidrofobik bileşiklerin ise organik çözücüyü tercih etmesi yatar. Bir bileşiğin iki karışmayan çözücü arasındaki dağılımını tanımlamak için dağılım katsayısı ve dağılım oranı terimlerinden yararlanılır (Fifield & Kealey, 2000). Sıvı-sıvı ekstraksiyonun avantajlarının başında uygulama alanının genişliği gelmektedir (Harvey, 2000).

3.2. Emülsiyonlar

Emülsiyonlar, sıvılardan biri diğerine dağılan ancak karışmayan iki sıvıdan oluşan kolloidal dispersiyonlardır. Örneğin küçük küresel şekilde su içerisinde bulunan yağ damlacıkları dispersiyonları O/W (Y/S veya su içinde yağ) emülsiyonlarını verirler. Bu

tip emülsiyonlar çeşitli yüzey aktif reaktiflerle stabilize edilebilirler. Yüzey aktif bileşenler, yüzey gerilimini azaltmak üzere ve yağ damlacıklarının toplanacak kadar yaklaşmasını önleyecek biçimde yağ ve sulu faz arayüz tabakasında adsorbe edilir (Herrera, 2012).

Şekil 3.1’de iki ana makro emülsiyon tipine ait görseller verilmiştir.



Şekil 3.1. Su içinde yağ (Y/S) emülsiyonu ve yağ içinde su (S/Y) emülsiyonu (Schramm, 2006).

Gıdalarda potansiyel olarak önem arz eden üç ana emülsiyon türü bulunmaktadır. Bunların ilki Y/S tipi emülsiyonlardır. Bu tip emülsiyonlar mayonezler, kremalar, soslar, dondurma gibi gıdalarda bulunabilirler. Y/S tipi emülsiyonların özellikleri hem kullanılan yüzey aktif maddeler hem de sulu fazda bulunan diğer bileşenler değiştirilerek kontrol edilebilir. S/Y (yağ içinde su) tipi emülsiyonlar ise tereyağı ve margarinler veya yağ bazlı sürülebilir ürünlerin sahip olduğu yapılardır. S/Y emülsiyonlarının özellikleri ve stabiliteleri ise sulu fazın içeriğinden ziyade yağın ve kullanılan yüzey aktif maddenin bileşenlerine ve kimyasal yapılarına bağlıdır. Bu nedenle kararlılıklarının kontrolü Y/S tipi emülsiyonlarına göre daha az parametreye bağlı oldukları söylenebilir. Emülsiyon tiplerinin üçüncüsü ise su içinde yağ içinde su olan S/Y/S (su/yağ/su) tipi emülsiyonlardır. Bu yapı aslında içerisinde su damlacıkları barındıran bir Y/S tipi emülsiyondur. Bu tip emülsiyonlar hem üretimi hem de kararlılıklarının kontrolü açısından en zor emülsiyonlardır. Bunun sebebi ise yağ damlacıklarının içeriğindeki su damlacıkları, sürekli sulu fazda bulunan bir yağ damlacığı gibi kararlı olmalarıdır (Dagleish, 2004).

3.2.1. Yağ-Su Tipi (Su İçinde Yağ) Emülsiyonlar

Y/S tipi emülsiyonların fonksiyonel davranışı, emülsiyonların kararlılığı ile ilgilidir. Bu tip sistemlerde davranış, sistemin üç bileşenine bağlı olarak değişmektedir.

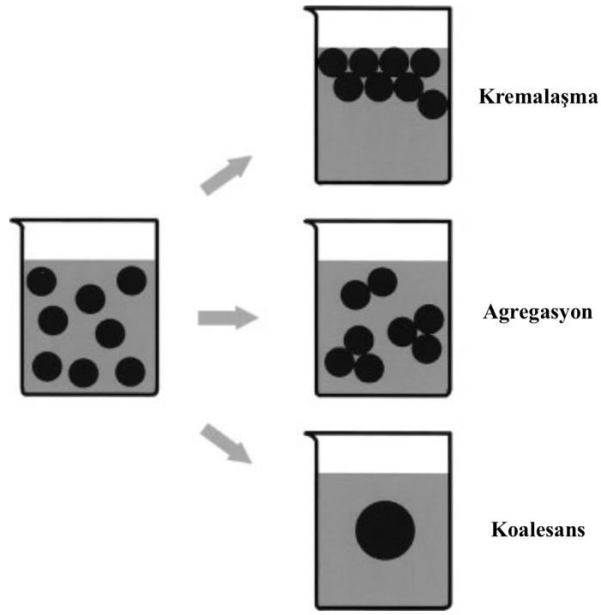
Bunların ilki emülsiyonda bulunan yağ damlacıkları, ikincisi sürekli su fazı ve son olarak arayüzeyi oluşturan molekül veya fonksiyonel gruplardır. Bu fazlar kimyasal olarak oldukça karmaşık olabilir ve lipoliz veya oksidasyon gibi kimyasal değişimlere uğrayabilirler. Arayüzey yapısı, proteinler, monogliseritler, yağ asidi esterleri veya fosfolipitler gibi küçük sayılabilecek emülgatörler veya bunların karışımlarından oluşabilir. Bunun dışında sulu faz çözünmüş iyonlarca zengin olabilir ve bu iyonlar emülsiyonlar ile etkileşime girerek onları potansiyel olarak kararsızlaştırabilir ya da stabilizatör-destabilizatör olarak davranan polisakkaritler gibi makromolekülleri içerebilir (Dalgleish, 2004).

Yağ-su emülsiyonlarında, emülsiyon yapısında bulunan yağın emülsiyon davranışı üzerine etkisi, diğer faktörlere oranla nispeten daha düşüktür. Buna rağmen yine de yağ globülleri kararsız hale gelip arayüzey tabakası yeterince zayıfladığı durumlarda koalesans meydana gelebilir. Bununla birlikte, doymamış sıvı yağların oksidasyona uğramaları mümkün olup bu durumda okside olmuş yağ ile emülgatör arasında kimyasal reaksiyonların oluşabilmesi de mümkündür (Stevenson vd., 1997).

3.2.2. Su-Yağ Tipi (Yağ İçinde Su) Emülsiyonlar

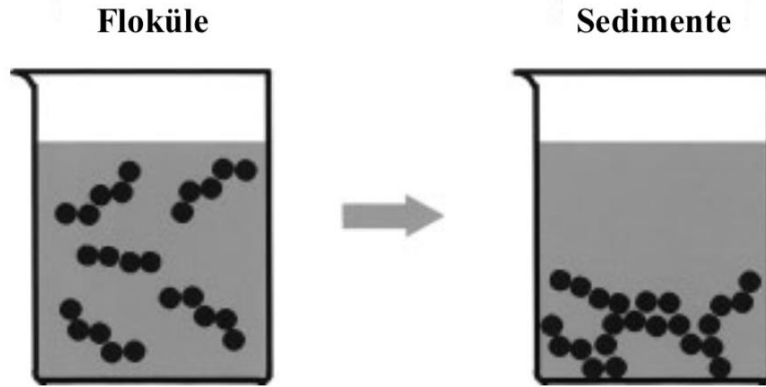
S/Y tipi emülsiyonlar stabiliteyi açısından farklı gruplar altında değerlendirilebilmektedir. Yüksek viskozitede olup uzun süre dağılmadan kalabilen emülsiyonlar için stabil emülsiyon, ömür olarak daha kısa süreli olanlar için mezostabil emülsiyonlar kavramları kullanılabilir. Bunların yanında oldukça düşük stabilizasyona sahip S/Y emülsiyonları için ise sürüklenmiş (entrained) emülsiyonlar, yağ tarafından geçici süre için tutulan su damlacıklarını içerirken stabil olmayan emülsiyonlar ise oldukça hızlı şekilde faz ayrışması yaşayan sistemlerdir (Tadros, 2009).

S/Y emülsiyonlarının kararsızlığının artması ve ayrışmaları ise 4 temel aşamada gerçekleşebilmektedir. Sistem kararsızlığı ilk olarak küçük su damlacıklarının birleşerek daha büyük damlacıkları oluşturarak koalesansa uğrar.



Şekil 3.2. Emülsiyonlarda kremalaşma, agregasyon ve koalesans (Schramm, 2006).

Büyük damlacıklar birbirlerine yaklaşarak henüz birleşmedikleri aşamada ise flokülasyon oluşur. Yoğunluk farkı nedeni ile su damlacıklarının aşağıya yağın ise yukarıya doğru ilerlemesi esnasında sedimentasyon ve krema oluşumları gözlenebilir. Bu tip davranışların aşamalarına ait örnekler Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te verilmiştir. Son aşamada ise emülsiyon tamamı ile iki faza ayrışır (McClements, 2015).



Şekil 3.3. Gevşek ve hacimli topaklanmış bir flokülasyon sonrası sedimentasyon oluşumu (Schramm, 2006).

Flokülasyonun ardından emülsiyon stabilitesi oldukça kararsızlaşabilmekte ve bu tip karışımların ayrılmaları basit santrifüj teknikleri ile mümkün olabilmektedir (Schramm, 2006).

3.2.3. Çok Fazlı Emülsiyonlar

Çoklu, çiftli veya mikro emülsiyonlar olarak da anılırlar. Makro Y/S veya S/Y emülsiyonlara göre çok daha karmaşık olabilen çoklu emülsiyonlar yağ içinde su içinde yağ (Y/S/Y) veya su içinde yağ içinde su (S/Y/S) şeklinde iki farklı tipte bulunurlar. Her iki tipte de iki makro emülsiyon türünü de aynı anda içerirler. Y/S/Y tipi emülsiyonlarda sürekli yağ fazı içerisinde bulunan su damlacıklarının içinde de mikro yağ damlacıklarını barındırırken S/Y/S sürekli su fazı içerisine süspanse olmuş yağ damlacıkları tarafından sarılmış su damlacıkları bulunur (Gönül, 2000).

3.3. Ekstraksiyon İndüklemeli Emülsiyon Kırınımı (EIEB)

EIEB, sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinin spesifik bir versiyonu olarak görülebilir. Bu teknikte prensip, başlangıçta bir emülsiyon oluşturulması ve ardından bu emülsiyonun kırılması yoluyla analitlerin iki faz arası geçişine imkân vererek ekstraksiyonuna dayanır. Bu şekilde kompleks matrislerden verimli ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilebilir (Topraksever, 2019). Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon tekniği özellikle çevre, gıda ve biyolojik numuneler ve ilgili sanayi uygulamalarının yanında petrol endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır (Bakırcıoğlu vd., 2022; Cassella vd., 2011; F. M. Pereira vd., 2014; Topraksever, 2019).

Bu teknikte numune ve ekstraksiyon çözültisi karıştırılarak yağ-su veya su-yag tipi emülsiyon oluşturulur. Karıştırma aşamasında ultrasonikasyon, yüksek hızda mekanik karıştırma veya çalkalama gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. İkinci aşamada emülsiyon stabilitesinin bozulması ile emülsiyon kırılır. Bu işlemler için tuz ekleme, pH değişimi veya demülsifiyer madde ilavesi gibi çeşitli kimyasal teknikler kullanılabilirken yine ısı işlem veya santrifüjleme gibi fiziksel tekniklerden de yararlanılabilir. Bu işlemler sonucu emülsiyon kararsız hale getirildikten sonra ayrılma işlemi tamamlanır. Ayrılmanın ardından analizi yapılmak istenen analitler, bulunduğu faza alınarak çeşitli spektroskopik veya kromatografik teknikler ile analiz işlemi gerçekleştirilebilir (Bakırcıoğlu vd., 2013; Cassella vd., 2010; Topraksever, 2019).

Bu yöntemin en büyük avantajlarından biri, sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan çözücü sarfiyatının engellenmesi ve emülsiyon oluşumu sayesinde ekstraksiyon veriminin arttırılabilmesidir.

Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi ilk olarak Ricardo J. Cassella ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yaptıkları bir çalışma ile önerilmiş olup metot, dizel yağı örneklerinde metallerin ekstraksiyonu amacı ile kullanılmıştır (Cassella vd., 2010).

2013 yılında Bakırcıoğlu vd., yenilebilir yağ örneklerine EIEB metodunu uygulamış ve bu metodun diğer tekniklere göre daha hızlı, kolay uygulanabilir ve güvenilir olduğunu bulmuşlardır. Çalışma kapsamında ayçiçeği, mısır, fındık, kanola ve zeytin yağı örnekleri çalışılmış ve Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn içerikleri indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi kullanılarak tayin edilmiştir (Bakırcıoğlu vd., 2013).

2020, yılında yine Bakırcıoğlu Kurtuluş vd., EIEB prosedürünü margarin örneklerinden Cu, Ni, Mn ve Fe ekstraksiyonu için modifiye ve optimize etmişlerdir. Bu çalışmada EIEB, mikrodalga çözünürleştirme metoduna göre daha basit, hızlı, düşük maliyetli ve çevre dostu olarak değerlendirilmiş olup sonuçların geçerliliği açısından ise eşdeğer bulunmuştur (Bakırcıoğlu Kurtuluş vd., 2020). Yine 2022 yılında Bakırcıoğlu vd., yüksek yağ içerikli bir gıda ürünü olan çikolatadan metallerin ekstraksiyonunda EIEB metodunun mikrodalga ile çözünürleştirme metoduna göre etkinliğini araştırılmıştır (Bakırcıoğlu vd., 2022).

BÖLÜM 4

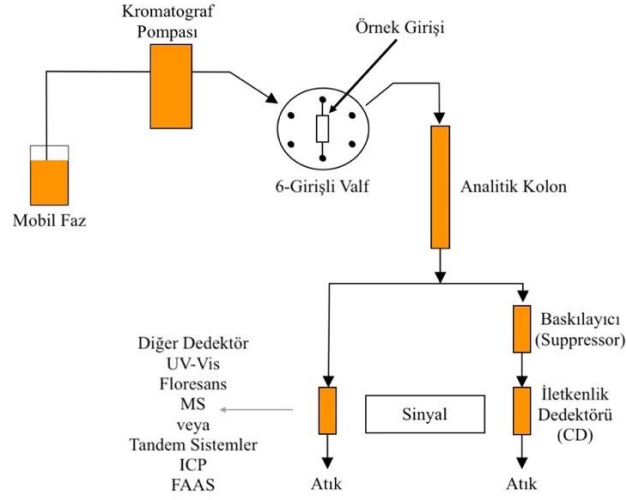
SIVI KROMATOĞRAFI

Kromatografi, kompleks karışımların bileşenlerini ayırma, tanımlama ve miktarlarını belirleme amacıyla kullanılan bir analitik tekniktir. Kromatografik yöntemler, hareketli ve sabit fazların fiziksel özelliklerine veya fazlar arasındaki etkileşim türüne göre sınıflandırılmaktadır. Fiziksel sınıflandırma açısından, yöntemler temel olarak kolon kromatografisi ve düzlemsel kromatografi olarak ikiye ayrılmaktadır. Kolon kromatografisinde sabit faz, dar bir kolon içine yerleştirilmiş olup hareketli faz, basınç yardımıyla kolondan geçirilir. Düzlemsel kromatografide ise sabit faz, bir plaka ya da kâğıt gibi düz bir yüzeye sabitlenmiş olup hareketli faz, kılcal kuvvet veya yerçekimi etkisiyle ilerler. Fazların doğasına dayalı sınıflandırmada ise gaz kromatografisi (GC), sıvı kromatografisi (LC) ve süperkritik akışkan kromatografisi (SFC) olmak üzere üç temel teknik öne çıkmaktadır. Bu yöntemler, sırasıyla gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların hareketli faz olarak kullanılmasıyla birbirinden ayrılmaktadır. LC yöntemleri hem kolon bazlı hem de düzlemsel yüzeylerde uygulanabilirken, GC ve SFC yalnızca kolon bazlı teknikler olarak kullanılmaktadır (Skoog vd., 2007).

4.1.İyon Kromatografisi

İyon kromatografisi, iyonik yapıda olan analitlerin ayırma ve tanımlama için modern yöntemlerdendir. Genellikle bu tür ayrımlar, bir iyon değiştirici madde ile doldurulmuş bir kolon üzerinde gerçekleştirilir. İyon kromatografisi ile kompleks anyon ve katyon karışımları kısa bir süre içerisinde kantitatif analizler yapılabilir. İyon kromatografisi tekniğinde ölçüm, iyonların milyarda bir seviyelerine kadar yapılabilirken çoğu zaman

inorganik ve organik yapılar analizlenir (Fifield & Kealey, 2000; Fritz & Gjerde, 2009). Klasik iyon kromatografi cihazının diyagramı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. İyon kromatografi sistemi (Morales-Rubio & De La Guardia, 2015).

İyon değişim kromatografisinde, bir anyonun tutunma süresi sadece yüküne, polarize edilebilirliğine ve boyutlarına bağlıdır. Teorik olarak, benzer yüklü iyonlar arasında, daha küçük iyonlarla daha güçlü bir etkileşim ve dolayısıyla daha uzun tutunma süresi beklenmelidir. Ancak su molekülleri ile etkileşimleri nedeni ile hidrasyon durumundaki iyonların gerçek boyutları büyük ölçüde değişir ve bu değişim, orijinal iyonun boyutlarıyla ters bir ilişki içerisindedir (Harvey, 2000).

İyon kromatografide analitin tutunmasını etkileyen diğer bir faktör de karşıt iyon etkisidir. Kullanılan mobil fazlar genellikle su, pH kontrolü için bir tampon ve numunenin tutunma zamanını ayarlamak amacı ile bir tuz veya karşıt iyon içerir. Kolonda gerçekleşen iyon ve ters faz kromatografik etkileşimlerinin birleşimi nedeni ile mobil faza metanol veya asetronitril eklenmesi solvent gücünü arttırabilir. Bununla birlikte, tutunmanın birinci kontrolü genellikle karşıt iyon konsantrasyonunun değiştirilmesi ile sağlanır (Baba & Kura, 1991; Snyder vd., 2010).

Farklı mobil faz karşıt iyonları, iyon değişiminde farklı oranlarda tutulur. Bu nedenle, karşıt iyonun değiştirilmesi de solvent gücünü ve genel numune retansiyonunu arttırmak veya azaltmak için kullanılabilir. Genel olarak, daha yüksek yüke sahip karşı iyonlar numune tutulumunu daha etkin bir şekilde azaltır. Bir iyonun daha güçlü bağlanma kapasitesi, numune retansiyonunu baskılama ve daha düşük k değerleri

sağlama yeteneği şu sıraya göre artar: Anyonlar; F^- (çözünenler için daha büyük k değerleri) $< OH^- < SCN^- < Br^- < NO_3^- < I^- < oksalat^{2-} < asetat < Cl^- < SO_4^{3-} < sitrat^{3-}$ (çözünenler için daha küçük k değerleri), katyonlar; Li^+ (çözünenler için daha büyük k değerleri) $< H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$ (çözünenler için daha küçük k değerleri). IC'de tutunma zamanını veya seçiciliği değiştirmek için genellikle değiştirilebilecek koşullar arasında; tuz veya tampon türü, mobil faza organik çözücü eklenmesi ve kolon sıcaklığının değiştirilmesi sayılabilir (Snyder vd., 2010).

4.1.1. Kolon Seçimi

Kolon seçimi yaparken, iyon değiştiriciler için bazı genel parametreler göz önünde bulundurulmalıdır. İyon değişim seçiciliği, iyon değişim gruplarının türüne, iyon değişim kapasitesine (ya da yüzeydeki yüklü grupların dağılımına), çözünen iyonlarla etkileşim açısından erişilebilirliğine ve belirli bir dereceye kadar sabit fazın matrisinin hidrofobikliğine bağlıdır. Ayrıca parçacık boyutu ve bağlı tabakanın yapısı, ayırıştırma verimliliğini de belirler (Paull & Nesterenko, 2005). Ticari olarak en yaygın bulunan kolonlar, polimetakrilat, polivinilalkol ve PS-DVB bazlı anyon değiştiricilerden oluşur (Paull & Nesterenko, 2013).

4.1.2. Mobil Faz Seçimi

İyon kromatografide kullanılan elüentlerin büyük bölümü sulu çözelti şeklinde olup ancak bazı özel durumlarda, istenmeyen hidrofobik etkileşimleri sıralama amacı ile düşük bir derişimde organik çözücü ilavesi yapılarak da oluşturulabilmektedir. Özellikle anyon analizlerinde kullanılmak üzere hazırlanan elüentler, seyreltilmiş elektrolit çözeltilerinden, çok bileşenli ve kompleks yapılarda tamponlara kadar hem inorganik hem de organik içeriğe sahip olabilmektedir. Yine anyon değişim kromatografisinde bir elüentin elüsyon gücü ve dolayısı ile çözünenin tutunma gücü, içerdiği rekabetçi iyon konsantrasyonuna ve bu anyonun belirli bir anyon değişim reçinesine (sabit faz) olan seçiciliğine bağlıdır (Fanali vd., 2013).

4.1.3. İyon Değiştirici Membran Baskılayıcılar (Suppressor)

İyon baskılama sistemleri yalnızca analiz edilen iyonların baskılanmış iletkenlik dedeksiyonu ile tespit edileceği durumlarda kullanılmaktadır. Örnek olarak, katyon değişim kromatografisinde baskılayıcının membranlarından geçen H^+ iyonları, elüent

içerisindeki bazik formu zayıf bir aside dönüştürür ve bu sırada elektrokimyasal nötrlüğü korumak için eşdeğer miktarda elüent katyonu membran boyunca ters yönde hareket eder. Elüentin H^+ iyonu, bir anyon değişim membranından geçen bazik bir rejenerantın OH^- iyonları ile eşleşir (Fritz & Gjerde, 2009). Modern membran baskılayıcılar ise yüksek elüent konsantrasyonlarında çalışabilen ve düşük ölü hacme sahip yapılarda üretilmektedir (Nair & Saari-Nordhaus, 1998).

İyon kromatografide baskılayıcıların rolü, elüenti ve numunedeki karşı iyonları uzaklaştırmak ve bunları rejenerant iyonları ile değiştirerek elüenti, dedeksiyon öncesinde zayıf bir şekilde ayrışan forma dönüştürmektir. Bu sayede, özellikle iletkenlik dedeksiyonu kullanıldığında, analiz edilen iyonların düşük arka plan sinyallerine karşı tespit edilmesi mümkün hale gelir (Thermo Fisher Scientific, 2017; Weiss, 2004).

4.1.4. İletkenlik Dedektörleri

Analitler, akış boyunca ilerlemeleri esnasında baskılayıcının ardından dedektör ünitesine iletilirler. İyon kromatografide kullanılan iletkenlik, amperometrik, potansiyometrik, spektrofotometrik veya floresans gibi çeşitli dedektör türleri bulunmaktadır (K. Zhang vd., 2019). İyon kromatografide iletkenlik dedektörleri, anyon ve katyonların elektriksel iletkenlikleri sayesinde tayin edilebilmelerine izin veren ve sık kullanılan dedektör türüdür (R. Q. Zhang vd., 2013).

İletkenlik dedektörleri, dedeksiyon hücresinde bulunan iki elektrot arasında, elüent akışının direnç ölçümüne dayanan bir tekniktir. İletkenlik dedektörleri, kümülatif bir direnç değeri ölçümüne dayandığından, mobil fazın iletkenlik değerinin düşük tutulması en yüksek duyarlılık açısından oldukça önemlidir. Ancak bu durumun tersi olarak iyon kromatografisinde çoğu zaman yüksek iletkenlikli, güçlü elektrolit çözeltileri mobil faz olarak kullanılır (Fanali vd., 2013; Snyder vd., 2010).

Günümüzde kullanılan otomatik elektrokimyasal rejenerasyon sistemlerine sahip membran bazlı reçine sistemleri, önceki nesil baskılama ünitelerinde bulunan, düşük baskılama kapasitesi, yüksek rejenerasyon gereksinimi ve rejenerasyon solüsyonu tüketimi gibi dezavantajların önüne geçerek analizcinin minimum düzeyde müdahalesi ve cihazın kullanım dışı kalma süresini düşürmesi ile oldukça hassas analizlerin gerçekleştirilmesine olanak tanımaktadır (Haddad vd., 2003).

BÖLÜM 5

LİTERATÜR TARAMASI

Literatürde bulunan, bitkisel yağ matrikslerinde yapılan iyonların analizine ilişkin çalışmalara bu bölüm içerisinde yer verilmiştir.

İyon kromatografisi ile klorür, fosfat ve sülfat anyonlarının analizine yönelik bitkisel yağlar üzerine bir çalışma Buldini ve arkadaşları tarafından 1997 yılında yapılmıştır. Analitler öncelikle numunenin sabunlaştırılması ve ardından UV ışıması destekli ekstraksiyonu ile organik matriksten ayrıştırılmıştır. Prosedür oldukça yavaş olup sabunlaştırma için 1,5 saat, matriksin bozunması için ise 1 saat beklenmesi gerekmektedir (Buldini, Ferri, vd., 1997).

Bitkisel yağlarda (kanola, soya, ayçiçeği ve hindistancevizi yağı) sülfat içeriğinin iyon kromatografisi ile tayinini kapsayan bir çalışma 100 μgkg^{-1} hesaplama limitinde kükürt tayinine olanak vermekte olup, bitkisel yağ örneklerinde %93,3–97,5 arasında geri kazanım oranları sağlanmıştır. Elde edilen bulgulara göre, ham kanola yağı 25 mgkg^{-1} ile en yüksek kükürt içeriğine sahipken, diğer işlenmiş bitkisel yağlarda bu değer 2-6,1 mgkg^{-1} , arasında değişmiştir. Yöntem, uygulama kolaylığı, yüksek hassasiyeti sayesinde yağlarda kükürt tayini için güçlü bir analitik alternatif olarak sunulmuştur (Wijesundera vd., 1988).

Dugo vd., ticari tohum yağları ile geleneksel yöntemlerle üretilmiş sızma zeytinyağlarında bulunan inorganik anyonların tayini için iletkenlik detektörlü iyon değişim kromatografisi (IEC) yöntemi geliştirilmiş ve uygulamıştır. Florür, klorür, bromür, nitrit, nitrat, fosfat, sülfat ve iyodür gibi anyonların tayini için, yağ örnekleri pH 8’de karbonat/bikarbonat tamponu içeren sıcak su (70 °C) ile ultrasonik ekstraksiyona

tabi tutulmuş, ardından 0,2 µm filtre ile süzülerek analiz edilmiştir. Anyonların ayrımı, kuaterner amonyum polimetakrilat ile doldurulmuş Metrosep Anion Dual 1 kolonunda, karbonat/bikarbonat/aseton çözeltisiyle izokratik elüsyon uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yöntem 8,4-31 µgkg⁻¹ arasında değişen tespit limitlerine ve %6,5'ten düşük bağıl standart sapma değerlerine sahip olup geri kazanım oranları %88-103 arasında değişmiştir (Dugo vd., 2007).

Zhang vd., *Jatropha curcas* bitkisel yağı hammaddesinde format, asetat, nitrit, nitrat, sülfat, sülfat ve fosfat anyonlarının tayini için bir iyon kromatografisi yöntemi geliştirmiştir. Yöntem, numune matriks etkisini elimine edebilen bir IC akış programı kullanarak organik örneklerde doğrudan analiz yapmayı mümkün kılmıştır. Optimize edilmiş bir elüent profili (10 mM'den 45 mM'ye gradient) ile 23 dakikada tüm anyonların ayrımı sağlanmış ve kalibrasyon eğrilerinde format hariç tüm iyonlar için %99'un üzerinde lineer korelasyon elde edilmiştir. On üç farklı *Jatropha curcas* yağı örneğinde yapılan analizlerde, format (0-3000 mg kg⁻¹), nitrat (0-100 mg kg⁻¹) ve fosfatın (0-300 mg kg⁻¹) en yaygın anyonlar olduğu görülmüştür. Yöntemin tespit limitleri bromür ve sülfat için 0,1 ppm, iyodür için 0,2 ppm olarak bulunmuş, ancak fosfat tayininde doğruluk ve tekrarlanabilirliğin iyileştirilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır (Y. Zhang vd., 2014).

Yousef vd., gıda katkı maddesi olarak kullanılan bromlanmış bitkisel yağ (BVO, E443) tayini için basit, hızlı ve yüksek verimli bir iyon kromatografisi (IC) metodu geliştirilmiştir. Bu çalışmada, bromlanmış bitkisel yağın yapısındaki bromun inorganik bromüre dönüştürülmesi ve IC ile tayini esasına dayanan bir yöntem sunulmuştur. Metodun doğruluğu (%92,5-98,6 geri kazanım), tekrarlanabilirliği (CV <%5), lineerliği ($r^2=0,999$) ve düşük tespit sınırları (LOD: 250 µg/L, LOQ: 750 µg/L) validasyon çalışmaları ile kanıtlanmıştır. Kuveyt'te toplanan 56 örnek analizi sonucunda, örneklerin %8,9'unda 1,81–14,51 mg/L aralığında BVO tespit edilmiştir. IC ile uygulanan yöntem, GC tabanlı yöntemlere kıyasla daha az hata kaynağına sahip olduğu ve BVO'nun rutin taramalarında etkin bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir (Yousef vd., 2012).

Travassos Lemos ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada sızma zeytin yağındaki florür, klorür, nitrat ve sülfat gibi bazı inorganik anyonlar ile format anyonunun kapiler elektroforez temassız iletkenlik dedektörü (CE-C⁴D) ile tespiti için bir yöntem

geliştirmişlerdir. Analizi gerçekleştirilen beş analitten yalnızca format anyonu tayin edilmiştir (Travassos Lemos vd., 2015).

İyon kromatografisi ile atık yağlardan elde edilen biyodizel örneklerinde florür, klorür, bromür, nitrat, sülfat ve fosfat anyonlarının online kantitatif tayinin gerçekleştirildiği bir çalışmada, anyonların tespit limitleri 0,0012 ile 0,0267 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir. Kullanılan yöntemin, düşük hacimlerde su ile ekstraksiyonun uygulanması ve basitliği ile çevre dostu bir teknik olabileceği vurgulanmış ve biyodizel numunelerinde anyonların iyon kromatografisi ile tayini için uygulanabileceği raporlanmıştır (F. Li vd., 2016).

Campos ve Cassella, mısır, kanola, soya, ayçiçeği yağları ve zeytinyağında inorganik anyonların (klorür, sülfat ve fosfat) tayini için iyon kromatografisi tabanlı basit ve hızlı bir ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminin ardından sulu faz, IC analizine tabi tutulmuştur. Zeytinyağı örneklerinde ek bir temizleme adımı olarak C18 katı faz ekstraksiyon (SPE) kartuşu kullanılmıştır. Yöntemin validasyon parametreleri incelendiğinde, tespit limitleri (LOD) sırasıyla klorür için 0,005 $\mu\text{g g}^{-1}$, sülfat için 0,008 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve fosfat için 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Kantitasyon limitleri (LOQ) ise klorür için 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$, sülfat için 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve fosfat için 0,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ şeklinde hesaplanmıştır. Yöntemin doğrusalılığı, 0.9994-0.9996 aralığında yüksek korelasyon katsayıları (r^2) ile doğrulanmıştır. Geri kazanım testleri, %73,0-140 aralığında sonuçlar vermiş ve ortalama geri kazanım $\%94,8 \pm 10,1$ olarak bulunmuştur. Yöntemin tekrarlanabilirliği, bağıl standart sapma (RSD) değerlerinin %3,6-5,2 aralığında olmasıyla kanıtlanmıştır (Campos & Cassella, 2018).

Zeytinyağı örneklerindeki inorganik anyonların (sülfat, fosfat, nitrat, klorür, florür) zenginleştirme ve kantitatif analizinde faz dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (RP-DLLME) ile iyon kromatografisi kullanılarak hızlı ve hassas bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem ile anyonların su mikro-damlacıkları içerisine çekilerek IC'ye enjeksiyonları yapılmış ve optimize koşullarda 50 kata kadar zenginleştirme sağlanmıştır. Bu yöntemde araştırmacılar tarafından geri kazanımlar %103,3 ile %116,4; tespit limitleri ise 0,005 ile 0,014 mg L^{-1} aralığında tespit edilmiş ve yöntemin basit, hızlı, hassas ve duyarlı olduğu ve diğer metotlara göre daha üstün performans sağladığı rapor edilmiştir (Rezaeinejad & Hashemi, 2021).

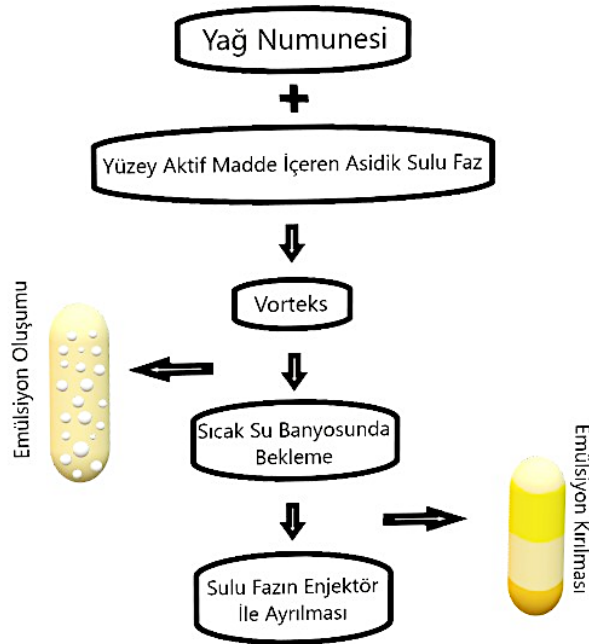
Emülsiyon kırma tekniği, yağ matrislerinde inorganik anyon analizi için avantajlı bir alternatif sunmaktadır. Geleneksel yöntemlere (ASTM D6470, 2020; ASTM D3230, 2019) kıyasla daha düşük numune hacmi gereksinimi ve organik solvent kullanımını ortadan kaldırması nedeniyle bu teknik; maliyet-etkin, çevre dostu ve pratik bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır (Robaina vd., 2016).

Bu tez çalışmasında, bitkisel yağların gıda güvenliği kapsamında değerlendirilmesi amacıyla, inorganik anyonların (florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, sülfat, fosfat) analizi yapılmıştır. Literatürde Emülsiyon Kırma ile Ekstraksiyon (EIEB) yönteminin yağlarda ağır metal analizinde yaygın olarak kullanıldığı (He vd., 2015), ancak inorganik anyon ekstraksiyonu için metodolojik bir boşluk bulunduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, EIEB'nin bitkisel yağ matrislerinden anyon ekstraksiyonu için optimize edilmesi ve iyon kromatografisi ile tayin edilmesi sağlanmıştır. Yöntemin geleneksel sulu ekstraksiyona kıyasla sağladığı avantajlar (düşük solvent tüketimi, yüksek verim) belirlenmiş; ayrıca elde edilen anyon profillerinin insan sağlığı ve gıda kalitesi açısından değerlendirmesi yapılmıştır. Çalışmanın özgün değeri, EIEB-iyon kromatografisi kombinasyonunun bitkisel yağlarda inorganik anyon analizi için sistematik olarak uygulanması ve bu alandaki literatür boşluğunu gidermesidir.

BÖLÜM 6

MATERYAL VE METOT

Tez çalışması kapsamında yenilebilir yağ numunelerinde inorganik anyonların ekstraksiyonu ve kantitatif tayinlerinde iyon kromatografisi ile tayini öncesi emülsiyon kırınım tekniği kullanılarak yöntem geliştirilmiş ve geliştirilen bu yöntem valide edilmiştir. Metot, yağ numunelerinin asidik bir sulu yüzey aktif madde ile karıştırılarak emülsifikasyona uğratılmaları ve ısı destekli emülsiyon kırılması sağlanarak ekstrakte edilen analit anyonlarını (florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat, sülfat) içeren sulu fazın, karışımdan ayrılarak iyon kromatografi ile analiz aşamalarını içermektedir. Şekil 6.1’de uygulanan ekstraksiyon tekniğine ait akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 6.1. EIEB yöntemine ait akış diyagramı.

Geliştirilen metot, piyasadan satın alınan 26 farklı bitkisel yağ ve 2 bitkisel maserasyon yağı örneği olmak üzere toplam 28 yenilebilir bitkisel yağın analizinde uygulanmıştır. Bu çalışmada analiz için kullanılan yağlar ve özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Analizlerde kullanılan yenilebilir bitkisel yağlar.

Yağ adı	Bitkinin Latince adı	Yağ türü	Elde yöntemi
Buğday yağı	<i>Triticum vulgare</i>	Sabit yağ	İnfüzyon
Aspir yağı	<i>Carthamus tinctorius</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Isırgan tohumu yağı	<i>Urtica dioica</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Avokado yağı	<i>Persea americana</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Kekik yağı	<i>Thymus vulgaris</i>	Esansiyel yağ	Distilasyon
Sarımsak yağı	<i>Allium sativum</i>	Sabit yağ	İnfüzyon
Nane yağı	<i>Mentha piperita</i>	Esansiyel yağ	Distilasyon
Çörekotu yağı	<i>Nigella sativa</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Lavanta yağı-1	<i>Lavandula angustifolia</i>	Esansiyel yağ	Distilasyon
Hardal yağı	<i>Sinapis arvensis</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Susam yağı	<i>Sesamum indicum</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Keten tohumu yağı	<i>Linum usitatissimum</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Ceviz yağı-1	<i>Juglans regia</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Defne meyvesi yağı	<i>Laurus nobilis</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Haşhaş yağı	<i>Papaver somniferum</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Tatlı badem yağı	<i>Prunus amygdalus dulcis</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Üzüm çekirdeği yağı	<i>Vitis vinifera</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Fındık yağı	<i>Corylus avellana</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Lavanta yağı-2	<i>Lavandula angustifolia</i>	Esansiyel yağ	Distilasyon
Kantaron yağı-1	<i>Hypericum perforatum</i>	Sabit yağ	Maserasyon
Kantaron yağı-2	<i>Hypericum perforatum</i>	Sabit yağ	Maserasyon
Okaliptus yağı	<i>Eucalyptus globulus</i>	Esansiyel yağ	Distilasyon
Ceviz yağı-2	<i>Juglans regia</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Hindistancevizi yağı	<i>Cocos nucifera</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Zeytinyağı	<i>Olea europea</i>	Sabit yağ	Soğuk sıkım
Mısır yağı	<i>Zea mays</i>	Sabit yağ	Rafinasyon
Ayçiçek yağı	<i>Helianthus annuus</i>	Sabit yağ	Rafinasyon
Lavanta yağı-3	<i>Lavandula angustifolia</i>	Esansiyel yağ	Distilasyon

Deneylerde kullanılan cihazların marka ve modelleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Laboratuvar çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Marka	Model
İyon kromatografi	Thermo Scientific	Dionex™ICS-5000
FT-IR Spektrometre	Shimadzu	IRAffinity-1S-QATR
Yakın IR Spektrometre	FOSS	DS2500L
Saf su cihazı	Thermo Scientific	Dionex™JCPure™
Mikropipet seti	Eppendorf	Research®Plus
Isıtmalı su banyosu	Lab Companion	BS-11
Vorteks cihazı	DLAB	MX-S
Analitik terazi	Shimadzu	ATX224R

Anyonların tayininde kullanılan iyon kromatografi cihazına ait çalışma koşulları, akış parametreleri ve değerleri Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.3. İyon kromatografisi cihazının çalışma koşulları.

Bileşen	Marka/Model/Özellik	Bileşen	Marka/Model/Özellik
IC Marka	Dionex/Thermo Scientific	Analitik Kolon	AS9-HC 4x250mm
IC Model	ICS-5000	Oto-örnekleyici	Dionex AS-DV12
Yazılım	Chromeleon®	Mobil Faz	Fluka 1N Na ₂ CO ₃
Dedektör	Dionex Conductivity Dedector®	Mobil Faz Der.	9 mM
Suppressor	AERS 500-4mm	Kalibrasyon Std.	Dionex Seven Anion Std. II
Gradient Mikser	GM 3-4mm	Sert. Ref. Mad.	Sigma-Aldrich Anions CRM
Guard Kolon	AG9-HC 4x50mm		

Çizelge 6.4. İyon kromatografi cihazında uygulanan akış parametreleri.

Parametre	Değer	Parametre	Değer
<i>Pompa</i>		<i>Baskılayıcı</i>	
Örnekleme hızı	4 mLdk ⁻¹	Tip	ASRS_4 mm
Örnekleme hacmi	125 µL	Akım	50 mA
Basınç alt-üst limiti	200-3500 psi	Karbonat	9 mM
<i>Dedektör</i>		<i>Kolon</i>	
Bölme Sıcaklığı	30 °C	Akış hızı	1 mLdk ⁻¹
Veri Toplama Hızı	5 Hz	Bölme Sıcaklığı	30 °C

Yenilebilir yağ örneklerinde tayin edilen anyonların ve matriks bileşenlerinin kolon tutunma zamanları Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.5. İyon kromatografide belirlenen anyonlara ait kolon tutunma zamanları.

Analit-Bileşen	Tutunma Zamanı (dk)
Florür	4,159
Klorür	6,587
Nitrit	7,885
Bromür	9,831
Nitrat	11,269
Fosfat	14,679
Sülfat	17,515
Format	5,09

Çizelge 6.6'da bu çalışmada kullanılan kimyasallara ait marka ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 6.6. Deneylerde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı	Marka	Özellik
Nitrik Asit	Supelco	EMSURE®
Hidroklorik Asit	Supelco	EMSURE®
Sülfürik Asit	Supelco	EMSURE®
Asetik Asit	Supelco	Suprapur®
Formik Asit	Supelco	Suprapur®
Triton X-100	Sigma-Aldrich	Laboratory Grade
Triton X-114	Sigma-Aldrich	Laboratory Grade
Seven Anion Standard II	Dionex	Calibration Standard
Anion Mix-CRM-QC1364	Sigma-Aldrich	Certified Reference Material
Florür Standard	SCP Science	Analytical Standard (1000 mgkg ⁻¹)
Klorür Standard	SCP Science	Analytical Standard (1000 mgkg ⁻¹)
Nitrit Standard	SCP Science	Analytical Standard (1000 mgkg ⁻¹)
Bromür Standard	SCP Science	Analytical Standard (1000 mgkg ⁻¹)
Nitrat Standard	SCP Science	Analytical Standard (1000 mgkg ⁻¹)
Sülfat Standard	SCP Science	Analytical Standard (1000 mgkg ⁻¹)
Fosfat Standard	SCP Science	Analytical Standard (1000 mgkg ⁻¹)
Sodyum Karbonat	Fluka® Analytical	1 N-Solution
Kloroform	Carlo Erba	For HPLC-Isocratic Grade
Potasyum Hidroksit Çözeltisi	Merck	0,5 N Titripur®-in ethanol
Etanol	Supelco	>%99,9-LiChrosolv®
Potasyum iyodür	Acros Organics	%99, extra pure

6.1.Fiziko-kimyasal Parametrelerin Analizleri

Bu çalışmada, 28 yenilebilir bitkisel yağ örneğinin çeşitli fiziko-kimyasal parametrelerinin (asitlik, toplam serbest yağ asidi, peroksit değeri, oleik asit, linoleik asit, L*, a*, b* parlaklık ve renk) analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin yanı sıra örnek hazırlama aşamasında kullanılan yüzey aktif maddelerin, çözelti ortamlarının ve numunelerin FTIR spektrumları alınmıştır.

Asitlik ve toplam serbest yağ asidi analizleri indikatör kullanılan sıcak etanol metodu ile yapılmıştır (TS EN ISO, 2020). Peroksit sayısı analizleri ise Türk Gıda Kodeksi Analiz Yönetmeliği'ne uygun olarak Uluslararası Zeytin Konseyi standardına göre yapılmıştır (COI, 2017). Oleik asit ve linoleik asit içeriği ile L*, a* ve b* renk parametrelerinin analizleri yakın infrared spektrometre (NIRS) ile yapılmıştır (Karn vd., 2017; Warner, 2024; X-Rite, 2016).

6.1.1. Yenilebilir Yağların Asitlik ve Serbest Yağ Asidi Analizleri

Asitlik deneylerinde, 10 g numune bir erlen içersine tartılmıştır. İkinci bir erlende 0,5 mL fenolftalein indikatörü içeren 50 mL etanol (70 °C), 0,05 M KOH çözeltisi ile

nötrleştirilmiştir. İlk erlendeki numune üzerine nötrleştirilmiş etanol çözeltisinin eklenmesinin ardından karışım kaynama noktasında 0,05 M KOH ile titre edilmiş ve hesaplamalar TS EN ISO 660, Hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlar için asit sayısı ve asitlik tayini standardına göre yapılmıştır (TS EN ISO, 2020).

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan sabit yağ ve maserasyon yağlarına ait analiz sonuçları Çizelge 6.7’de asitlik tayini için mgKOHg⁻¹, serbest yağ asidi için ise %oleik asit cinsinden verilmiştir. Esansiyel (uçucu) yağların asit kompozisyonlarının bileşim bakımından kısıtlı olması, ölçümleri doğruluk ve tekrarlanabilirlik açısından sınırlandırması sebebi ile analize dahil edilmemiştir.

Çizelge 6.7. Yenilebilir yağların asitlik ve serbest yağ asidi analiz sonuçları (n=3).

Yağ Türü	Asitlik (mg KOH/g)	FFA (% oleik asit)
Buğday Yağı	5,71±0,06	2,87±0,03
Isırgan Tohumu Yağı	4,12±0,04	2,07±0,02
Avokado Yağı	3,44±0,06	1,73±0,03
Aspir Yağı	9,95±0,12	5,01±0,06
Sarımsak Yağı	0,30±0,02	0,15±0,01
Defne Meyvesi Yağı	5,97±0,02	3±0,01
Susam Yağı	3,52±0,02	1,77±0,01
Keten Tohumu Yağı	3,74±0,07	1,88±0,04
Fındık Yağı	4,16±0,02	2,09±0,01
Üzüm Çekirdeği Yağı	4,97±0,02	2,5±0,01
Tatlı Badem Yağı	4,06±0,04	2,04±0,02
Hardal Tohumu Yağı	3,78±0,05	1,9±0,03
Ceviz Yağı-1	14,16±0,07	7,12±0,04
Haşhaş Tohumu Yağı	1,27±0,02	0,64±0,01
Çörekotu Yağı	11,26±0,1	5,66±0,05
Kantaron Yağı-1	9,31±0,04	4,68±0,02
Kantaron Yağı-2	9,65±0,08	4,85±0,04
Ceviz Yağı-2	0,2±0,04	0,1±0,02
Mısır Yağı	0,48±0,02	0,24±0,01
Zeytinyağı	0,72±0,02	0,36±0,01
Ayçiçeği Yağı	0,02±0,01	0,01±0

6.1.2. Yenilebilir Yağların Peroksit Sayısı Analizleri

Numune tartımları 5 g olacak şekilde yapılmış ve üzerine 10 mL kloroform ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Karışıma 15 mL CH_3COOH ve 1 mL doymuş KI çözeltisi ilave edilip 1 dk boyunca çalkalanmıştır, karanlıkta 5 dk bekletildikten sonra 75 mL saf su ilave edilmiş ve karışımda bulunan serbest iyot, 10 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titre edilmiştir. Hesaplamalar Türk Gıda Kodeksi Analiz Yönetmeliği'nde belirtilen standarda uygun şekilde yapılmıştır (COI, 2017). Analiz sonuçları $\text{meqO}_2\text{kg}^{-1}$ cinsinden Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.8. Yenilebilir bitkisel yağların peroksit değeri analiz sonuçları ($n=3$).

Yağ Türü	Peroksit Değeri ($\text{meqO}_2\text{kg}^{-1}$)	Yağ Türü	Peroksit Değeri ($\text{meqO}_2\text{kg}^{-1}$)
Buğday Yağı	10,7±0,3	Ceviz Yağı-1	3,26±0,37
Isırgan Tohumu Yağı	8,37±0,09	Haşhaş Tohumu Yağı	103,63±0,76
Avokado Yağı	27,83±0,14	Çörekotu Yağı	21,9±0,14
Aspir Yağı	92,04±4,91	Kantaron Yağı-1	14,91±0,24
Sarımsak Yağı	33,09±0,15	Kantaron Yağı-2	10±0,39
Susam Yağı	9,29±0,07	Ceviz Yağı-2	71,23±0,34
Keten Tohumu Yağı	7,4±0,28	Hindistancevizi Yağı	24,69±0,38
Fındık Yağı	12,91±0,12	Mısır Yağı	10,82±0,23
Üzüm Çekirdeği Yağı	8,59±0,26	Zeytinyağı	22,43±0,17
Tatlı Badem Yağı	11,08±0,18	Ayçiçeği Yağı	6,16±0,14
Hardal Tohumu Yağı	7,13±0,22		

6.1.3. Yenilebilir Yağların Oleik Asit ve Linoleik Asit Analizleri

Oleik ve linoleik asit oranı, yağların oksidatif stabilitesini ve besinsel değerini etkiler; bu nedenle, bu oran özellikle bitkisel yağların kalite kontrolü ve fonksiyonel gıda üretiminde dikkate alınır (Duru & Bozdoğan Konuşkan, 2014).

Analizler, yakın infrared spektrometre (NIRS) ile numunelere herhangi bir ön işlem uygulanmadan yapılmıştır. Küvetlere alınan numunelerin 400 ile 2500 nm arası infrared spektrumları alındıktan sonra cihaz arayüzü üzerinde bitkisel yağlar için kayıtlı bulunan kalibrasyon verileri ile oleik ve linoleik asit içerikleri hesaplanmıştır (Karn vd., 2017; Saha & Jackson, 2018). Oleik ve linoleik asitlere ait elde edilen sonuçlar Çizelge 6.9'da verilmiştir.

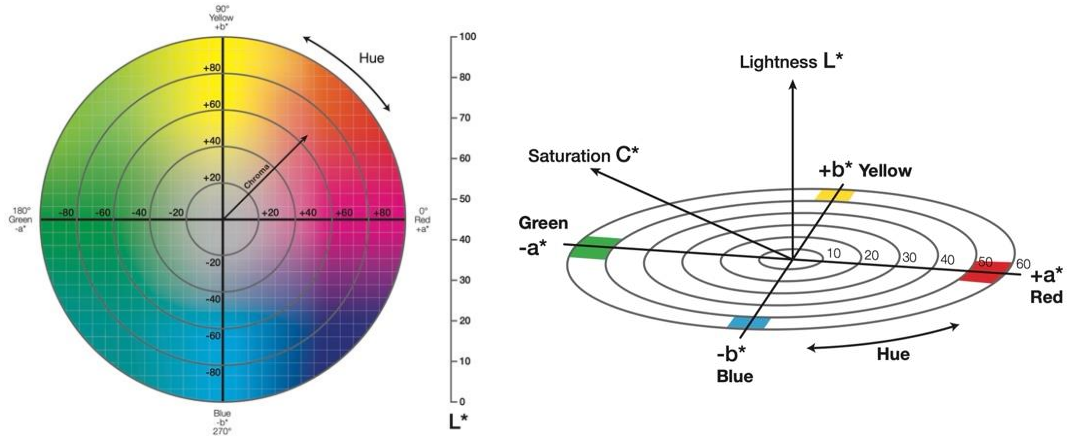
Çizelge 6.9. Yenilebilir bitkisel yağ örneklerinin linoleik asit (C18:2) ve oleik asit (C18:1) analiz sonuçları (n=3).

Yağ Türü	Linoleik Asit %	Oleik Asit %	Linoleik + Oleik %
Buğday Yağı	47,24±0,24	34,32±0,35	81,56±0,32
Isırgan Tohumu Yağı	62,1±0,04	20,05±0,11	82,15±0,1
Avokado Yağı	26,07±0,17	49,13±0,09	75,2±0,21
Aspir Yağı	50,02±0,94	8,01±0,71	58,03±0,24
Sarımsak Yağı	55,69±0,03	11,95±0,14	67,64±0,17
Defne Meyvesi Yağı	1,12±0,06	35,09±0,23	36,21±0,2
Susam Yağı	40,42±0,13	35,97±0,15	76,39±0,02
Keten Tohumu Yağı	19,76±0,32	12,64±0,16	32,4±0,25
Fındık Yağı	22,78±0,13	58,99±0,14	81,77±0,27
Üzüm Çekirdeği Yağı	52,17±0,12	29,92±0,05	82,09±0,11
Tatlı Badem Yağı	24,27±0,08	63,06±0,07	87,33±0,08
Hardal Tohumu Yağı	26,62±0,2	57,64±0,05	84,26±0,25
Ceviz Yağı-1	52,38±0,07	19,3±0,12	71,68±0,08
Haşhaş Tohumu Yağı	53,68±0,18	25,68±0,43	79,36±0,57
Çörekotu Yağı	24,72±0,09	25,63±0,19	50,35±0,17
Kantaron Yağı-1	10,09±0,2	69,32±0,18	79,41±0,04
Kantaron Yağı-2	10,32±0,07	70,33±0,2	80,65±0,13
Ceviz Yağı-2	46,1±0,01	25,49±0,2	71,59±0,19
Mısır Yağı	49,46±0,04	30,7±0,15	80,16±0,12
Zeytinyağı	7,55±0,09	72,23±0,08	79,78±0,02
Ayçiçeği Yağı	51,63±0,11	33,31±0,15	84,94±0,24

6.1.4. Yenilebilir Yağların Renk Parametrelerinin Analizleri

Yağların renk özelliklerini değerlendirmek için kullanılan L^* , a^* , b^* renk parametreleri, yağ kalitesini ve görsel özelliklerini objektif olarak analiz etmek için önemli bir yöntemdir (Özdoğan, 2021; Warner, 2024). L^* değeri yağın aydınlık seviyesini ifade eder ve 0 (siyah) ile 100 (beyaz) arasında değişir. Yüksek L^* değerleri, yağın daha açık renkli olduğunu ve genellikle daha iyi rafine edildiğini gösterir. a^* değeri ise kırmızı-yeşil ekseninde bir değerlendirme sağlar; negatif a^* değerleri yeşil tonlarını, pozitif a^* değerleri, kırmızı tonlarını ifade eder (X-Rite, 2016). Bu parametre, özellikle oksidasyon süreçlerinin veya doğal pigmentlerin varlığının izlenmesi için kullanılır. Örneğin, oksidasyona uğramış yağlarda a^* değeri genellikle artar. b^* değeri ise sarı-mavi eksenindeki değişimi yansıtır; negatif b^* değerleri mavi tonlarını, pozitif değerler ise sarı tonlarını ifade eder. Yağların doğal karotenoid içeriği b^* değerini artırır ve özellikle bitkisel yağlarda bu değer kalite göstergesi olarak önem taşır (Warner, 2024).

Şekil 6.2’de CIELAB renk (a^* , b^*) ve parlaklık (L^*) değerlerinin değişimine ait skala verilmiştir.



Şekil 6.2. CIELAB 1976 renk skalası (Commission Internationale de l’Eclairage/The International Commission on Illumination) (X-Rite, 2016).

Yağların depolanması ve işlenmesi sırasında, L^* , a^* , b^* değerlerindeki değişimler, renk stabilitesini ve işleme koşullarının etkinliğini anlamak için kritik ipuçları sağlayabilir (Özdoğan, 2021). Örneğin, rafinasyon sırasında pigmentlerin uzaklaştırılması ile yağın rengi açılır (Karaali, 1981), bu da L^* değerinde artış ve a^* ile b^* değerlerinde azalış olarak gözlemlenir. L^* , a^* , b^* değerleri, yalnızca görsel kaliteyi değil, aynı zamanda yağların kimyasal özelliklerini, oksidasyon seviyesini ve kararlılığını da yansıtarak, tüketici algısını ve pazarlanabilirliği doğrudan etkiler (Özdoğan, 2021).

Yakın infrared spektrometre ile yapılan ölçümlerden elde edilen L^* , a^* , b^* değerlerine ait sonuçlar Çizelge 6.10’da verilmiştir.

Çizelge 6.10. Bitkisel yağ örneklerinin L*, a* ve b* değerlerinin ölçüm sonuçları (n=3).

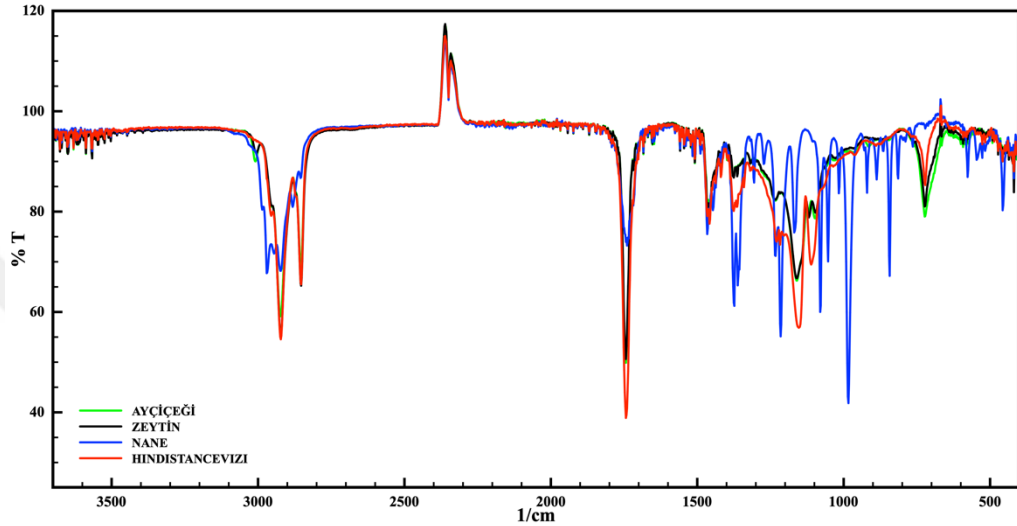
Yağ Türü	L*	a*	b*
Buğday Yağı	94,76±0,58	-3,7±0,1	32,09±0,26
Isırgan Tohumu Yağı	68,72±0,05	6,12±0,05	46,39±0,05
Avokado Yağı	92,34±0,54	-6,53±0,12	47,66±0,24
Aspir Yağı	98,8±0,27	-2,77±0,02	2,39±0,07
Sarımsak Yağı	99,03±0,27	-2±0,02	2,37±0,02
Kekik Yağı	94,61±0,23	-3,94±0,04	27,58±0,29
Defne Meyvesi Yağı	46,62±0,07	17,74±0,07	30,65±0,13
Susam Yağı	94,99±0,03	-2,4±0,05	23,7±0,11
Keten Tohumu Yağı	85,13±0,11	7,08±0,12	83,3±0,1
Fındık Yağı	95,95±0,14	-4,25±0,02	21,26±0,02
Üzüm Çekirdeği Yağı	89,69±0,27	-5,37±0,04	41,2±0,1
Tatlı Badem Yağı	96,67±0,04	-3,29±0,04	16,58±0,08
Hardal Tohumu Yağı	90,77±0,1	-0,38±0,11	70,21±0,19
Ceviz Yağı-1	92,73±0,11	-3,45±0,04	32,34±0,1
Haşhaş Tohumu Yağı	98,76±0,12	-2,24±0,03	3,33±0,07
Çörekotu Yağı	80,89±0,06	11,23±0,08	76,45±0,08
Lavanta Yağı-1	99,05±0,03	-1,86±0,02	1,13±0,01
Kantaron Yağı-1	78,73±0,43	6,95±0,07	12,83±0,14
Lavanta Yağı-2	99,12±0,21	-3,95±0,03	6,17±0,01
Okaliptus Yağı	99,29±0,21	-0,92±0,05	-1,45±0,11
Lavanta Yağı-3	98,89±0,23	-2,56±0,04	3,46±0,05
Kantaron Yağı-2	79,39±0,41	5,95±0,02	13,14±0,07
Ceviz Yağı-2	90,85±0,11	2,95±0,4	41,69±0,88
Hindistancevizi Yağı	98,67±0,81	-0,78±0,04	-1,49±0,09
Mısır Yağı	97,16±0,19	-3,88±0,04	15,54±0,04
Zeytinyağı	91,79±0,15	-3,18±0,07	50,21±0,01
Ayçiçeği Yağı	98,17±0,48	-1,99±0,03	2,11±0,21
Mineral Yağ	99,51±0,11	-0,83±0,01	-1,89±0,03

6.1.5. Yüzey Aktif Madde ve Çözelti Ortamlarının FTIR Spektrumları

Çalışmalar kapsamında bitkisel yağların FTIR spektrumları alınmış olup yapılmış olan tüm analiz sonuçlarının bir arada değerlendirilmesi ve yorumlanması esnasında, yağların kimyasal bileşimini, saflık seviyesini ve herhangi bir bozunma veya oksidasyon durumunu belirlemede katkı sağlayacak veriler elde edilmiştir.

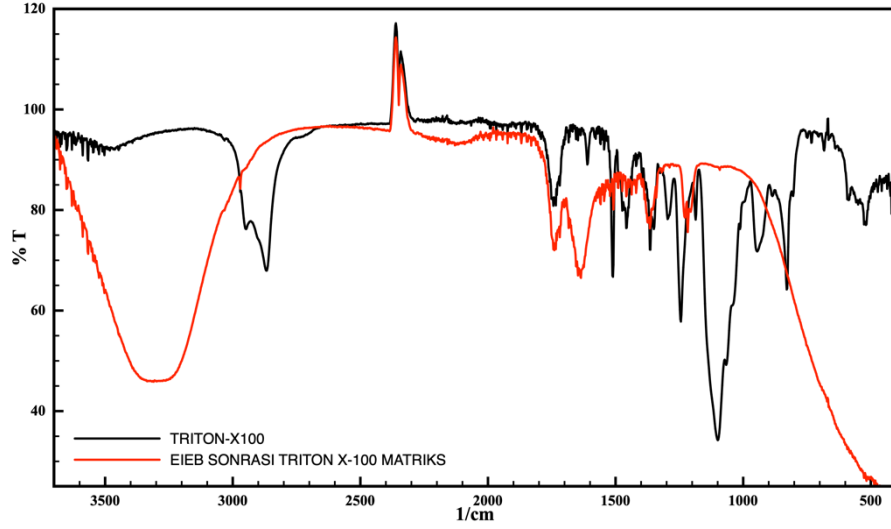
FTIR ölçümleri, yağların içerdiği ana bileşenler (trigliseritler, serbest yağ asitleri) ve fonksiyonel gruplar (C-H, C=O, C-O) hakkında bilgi sağlayabileceği gibi bu yöntem ayrıca, trans yağların tespiti, karışımların analizi ve depolama veya işlem sırasında meydana gelen kimyasal değişikliklerin izlenmesi için kullanılabilir. Ayrıca FTIR

spektroskopisinin, yağların içerdiği inorganik anyonlar hakkında da bazı veriler sunabildiği, özellikle FTIR spektrumunda belirgin bazı gruplardan olan Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- veya PO_4^{3-} gibi anyonların, karakteristik titreşimlere sahip olabildiği bilinmektedir. Bu grupların IR spektrumundaki pikleri, yağın içerdiği inorganik maddeler hakkında bilgi verebileceğinden ölçümler dahilinde bu parametrelere de yer verilmiştir. Bitkisel yağ örneklerine ait alınan FTIR spektrumlarına ait bazı örnekler Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3. Ayçiçeği, zeytin, nane ve hindistancevizi yağlarına ait FTIR spektrumları.

Bitkisel yağlara ait FTIR spektrumları incelendiğinde genel özellikler bakımından 3000-2800 cm^{-1} bölgesinde C-H gerilme titreşimleri ile yağ asitlerinin karakteristik CH_3 - CH_2 yapılarına işaret etmekte olup 1740 cm^{-1} 'de C=O gerilme titreşimi trigliseritlerin ana yapısı ester bağlarının bir göstergesidir. 1150-1050 cm^{-1} C-O gerilme titreşimleri ile gliserol omurgası olan yine ester yapılarından ile gelir. Ayrıca 720 cm^{-1} bölgesinde CH_2 rocking (sallanma) bandı ile uzun zincirli yağ asitlerinin ana kristal yapısını göstermektedir (Naumann, 2001). Bunun dışında zeytinyağında 3008 cm^{-1} civarı zayıf sinyal tepesi oleik asit gibi tekli doymamış yağ asitlerinin (C=C-H) varlığının göstergesidir (Guillén & Cabo, 1997). Yine nane yağında 1640 cm^{-1} civarında C=C gerilme titreşimleri terpenler ve aromatik bileşiklerin belirtisi olarak yorumlanabilir (Schulz vd., 2005). Ayrıca hindistancevizinde bulunan 1740 cm^{-1} bölgesinde yoğun C=O bandı ve 720 cm^{-1} civarı rocking bandı yüksek doymuş yağ asidi (laurik) ile 2850-2920 cm^{-1} bölgesinde güçlü CH_2 bantları ise kısa ve orta zincirli yağ asitleri ile ilişkilendirilebilir (Silverstein & Bassler, 1962).

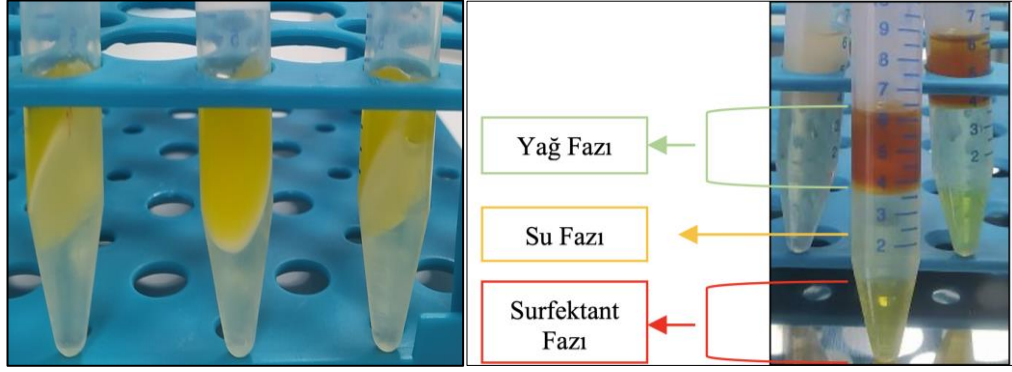


Şekil 6.4. Triton X-100 yüzey aktif madde ve EIEB sonrası kör örnekten elde edilmiş sulu faza ait FTIR spektrumu.

Şekil 6.4'te verilen, ekstraksiyonda kullanılan yüzey aktif madde ve bu yüzey aktif ile gerçekleştirilen emülsiyon kırınımı sonrası elde edilen sulu matrikse ait spektrumlar bulunmaktadır. Triton X-100'de görülen 2960-2850 cm^{-1} , simetrik ve asimetrik CH_2 titreşimleri ile uzun karbon zincirinin karakteristik bölgesidir. 1000-1100 cm^{-1} ise C-O-C gerilme titreşimleri ile Triton X-100'ün polietoksilat kısmının eter bağlarının ana göstergesidir. Prosedür sonrası elde edilen FTIR'da Triton X-100'e ait karakteristik titreşimlerin kaybolması net bir faz ayrımına işaret etmekte ve yüzey aktif maddenin beklenildiği gibi ortamdan ayrıldığını göstermektedir.

6.2.EIEB Metodu

Metot geliştirme ve optimizasyon çalışmalarında, ekstraksiyon verimini doğrudan etkileyen bazı parametrelerin (numune miktarı, yüzey aktif madde türü ve derişimi, asit türü ve derişimi, emülsiyon kırma sıcaklığı ve süresi, sulu faz miktarı gibi) ekstraksiyon verimlerine olan etkileri araştırılmıştır. Metot geliştirme ve optimizasyon çalışmalarında zeytinyağı, mısır yağı ve sentetik mineral yağ numuneleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda farklı yağ ve su miktarları ile oluşturulan hem Y/S hem de S/Y tipi emülsiyonlar incelenmiştir. Oluşan emülsiyonların kırılmasında ısıtma ve santrifüjleme teknikleri uygulanmıştır. Sulu faz, diğer fazlardan ısıtma ile ayrılmıştır. Şekil 6.5'te santrifüj ile ayrılan ikili faz ve ısıtma ile ayrılan üçlü faza ait görseller bulunmaktadır.

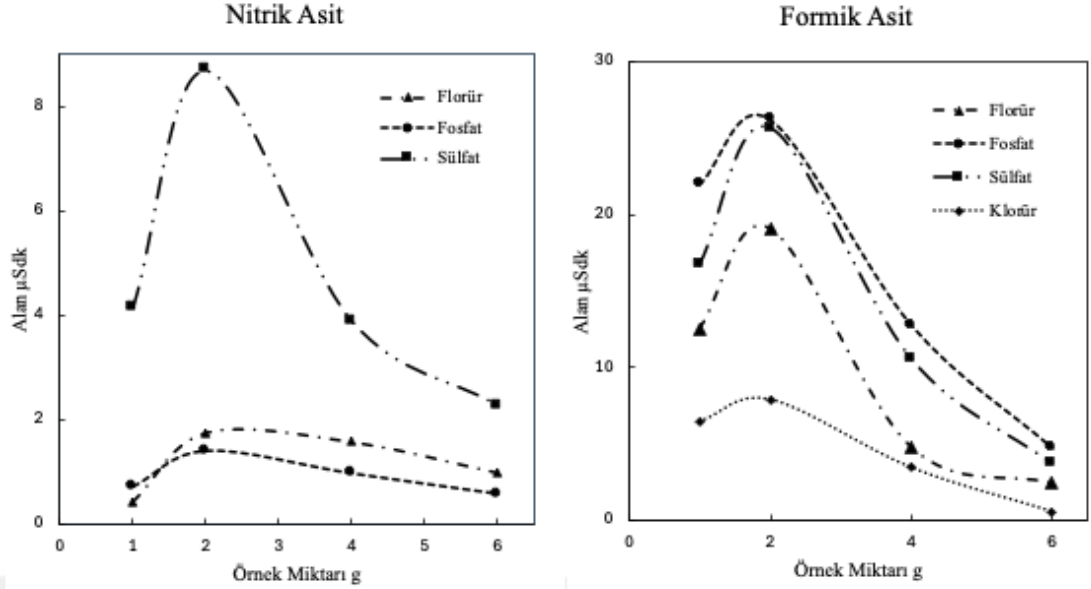


Şekil 6.5. Santrifüjleme ile oluşturulan 2 fazlı (sol görsel) ve ısıtma ile 85 °C sıcaklıkta oluşturulan 3 fazlı (sağ görsel), emülsiyon kırılması.

Bu çalışmada önerilen metot optimizasyonu, bazı değişkenlerin ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi temel alınarak yapılmıştır. Bu değişkenler: i) numune miktarı, ii) emülsiyon kırınım sıcaklığı, süresi ve yağ fazı/sulu faz oranı, iii) asit türü ve konsantrasyonu, iv) yüzey aktif madde türü ve konsantrasyonudur.

6.2.1. Numune Miktarının Anyon Ekstraksiyonuna Etkisi

Numune miktarının ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisini değerlendirmek için bu çalışmada 1 g, 2 g, 4 g ve 6 g numune miktarları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Asit derişimleri %10 (h/h) sabit tutulduğunda kromatogramlarda baskın şekilde nitrat ve format anyonlarına ait pikler bulunmuştur. Bu nedenle değerlendirme yapılırken formik asitli ortamda klorür, florür, fosfat ve sülfat anyonlarına, nitrik asitli ortamda ise florür, fosfat ve sülfat anyonlarına ait geri kazanım sinyalleri değerlendirilmiştir. Şekil 6.6'da farklı numune miktarları çalışıldığında elde edilen geri kazanım değerlerine ait grafikler verilmiştir.



Şekil 6.6. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra nitrik asit ve formik asitli ortamda florür, klorür, fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi (yüzey aktif madde; Triton X-100 %7 (a/h), HNO_3 %10 (h/h), HCOOH %10 (h/h), çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat)

Analit kromatogram alanları hesaplandığında en yüksek sinyal bollukları, 2 g madde miktarı ile yapılan deneylerde elde edilmiştir. Elde edilen farklı anyon türüne ait değerler birbirine paralellik göstermekte olup formik asit ile yapılan çalışmada kromatogram baskılamasının daha düşük olması sebebi ile daha yüksek sinyal bolluklarına ulaşılmıştır. Bu durum asit türü konusunda da organik yapıya zayıf iyonlaşma gösteren asitlerin iletkenlik dedektörü ile yapılan analizlerde daha yararlı olacağını göstermektedir. Nitrik asit ortamında gerçekleştirilen deneylerde nitrat anyonunun yüksek çözünürlüğü ve kromatogram sinyalinin konumu sebebi ile komşu iyonlar (nitrit, bromür, klorür) için yüksek girişimlere neden olmuştur. Bu durum nitrat iyonu ile beraber komşu diğer üç iyonun da belirlenmesini güçleştirmiştir.

Formik asit ortamında yapılan deneylerinin kromatogram zemin sinyali, nitrik aside göre çok daha az etkilenmiş (yaklaşık 1/3 oranla) ve analit sinyallerinin S/N oranları çok daha yüksek tespit edilmiştir. Bu durumda düşük analit derişimlerine sahip örneklerin analizlerinde, dedeksiyon limitlerinin daha düşük değerlere indirilebilmesi mümkün olmaktadır.

6.2.2. Emülsiyon Kırınım Sıcaklığı, Süresi ve Yağ Fazı/Sulu Faz Oranı Etkisi

Emülsiyon kırılma koşulları için 45 °C, 65 °C ve 85 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık kullanılarak deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde %10'luk HNO₃ içerisinde %7 Triton X-100 (a/h) çözeltisi sulu faz olarak kullanılmış ve emülsiyon oluşturma koşulları; beş dakika oda sıcaklığında çalkalama ve ardından beş dakika vorteks işlemi olarak uygulanmıştır. Değişken olarak yağ fazı/sulu faz oranı denemeleri yapılmış olup bunlar 2 g yağ (zeytinyağı) örneğine karşılık 2 mL, 4 mL ve 6 mL sulu yüzey aktif madde fazı miktarlarını içermektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, artan bekleme sıcaklığı ve süresi ile birlikte emülsiyon kırınımının da kolaylaştığı ve daha verimli şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Literatürde bu durumu destekleyen çalışmalar bulunmaktadır (Adolfo & Nascimento, 2023; Herrera, 2012; McClements, 2015; Schramm, 2006). 65 °C bekleme koşullarında üçlü fazın oluşmaya başlaması, ancak yüzey aktif madde fazının dağınık halde görülmesi ve 85 °C bu dağınıklığın olmaması ve yüzey aktif madde misellerinin tüpün dibinde birikim göstermesi bu sonucu desteklemiştir. Ayrıca çok büyük bir fark olmamakla birlikte Triton X-100 ile oluşturulan karışımlarda emülsiyon stabilitesinin daha yüksek olduğu bilinse de 85 °C HNO₃'lü ortamdaki 3 fazlı kırınım tüm karışım oranları için Triton X-100'de sağlanmıştır.

Analizi yapılmak istenen iyonların, kullanılan asidin konjuge baz anyonlarından (nitrat) birisi olduğu durum için farklı asit türlerinin optimizasyonunda 85 °C sıcaklık için HNO₃ yerine HCl ile aynı deneyler tekrarlanmıştır. Benzer şekilde hazırlanan, yüzey aktif madde içeren asidik faz için yine %10'luk HCl çözeltisi ile yapılan deneylerde Triton X-100 yüzey aktif maddesi ile 1:1, 1:2 ve 1:3 yağ/yüzey aktif madde fazı uygulamaları denenmiştir. Her üç oranda ikili faz ayrımı gerçekleşmiş olup yüzey aktif maddeli fazın yağ içerisinde dağılmış şekilde kaldığı görülmüştür. Deneme süresi 24 saate kadar devam ettirilmiş ancak yüzey aktif madde ile yağ fazı arasında arayüzey oluşumu gözlenmiş ve sulu fazın altında herhangi bir birikim oluşmamıştır. Bu duruma sebep olabilecek etmenlerden biri asit çözeltilerinin yüzey gerilimleri arasındaki fark olduğu söylenebilir (20°C'de, γ_{HCl} =65,95 dyn/cm; γ_{HNO_3} =41,15 dyn/cm; $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ =72,8 dyn/cm). Bu deneyin tekrarında HCl'in daha yüksek derişimlerdeki çözeltileri kullanılabileceği gibi yüzey aktif madde miktarı da arttırılarak yüzey geriliminin düşürülmesi de sağlanabilir. Triton

X-114'ün HCl içerisindeki çözeltisinin kullanıldığı denemelerde ise yine Triton X-100'de olduğu gibi istenilen şekilde üçlü faz ayırma ulaşılamamıştır. Ancak bu denemelerde 8. saat itibarıyla net bir yağ/asidik-yüzey aktif madde içeren sulu faz sıralaması belirmiş olup 12-24 saat aralığında değişmeden kalmıştır. Bu durum Triton X-114'ün daha kolay miselleşmesi ve faz kırılmasına uğraması sebebiyle olduğu düşünülmektedir. (Church vd., 2017; Liu & McGrath, 2005; Stubičar vd., 1989). İstenilen şekilde dipte olmaması ise yine kullanılan asidin fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak yüzey gerilimleri ve difüzyon katsayıları farkı ile açıklanabileceği gibi farklı sebepler de tartışılmaya açıktır (Da Silva vd., 2014).

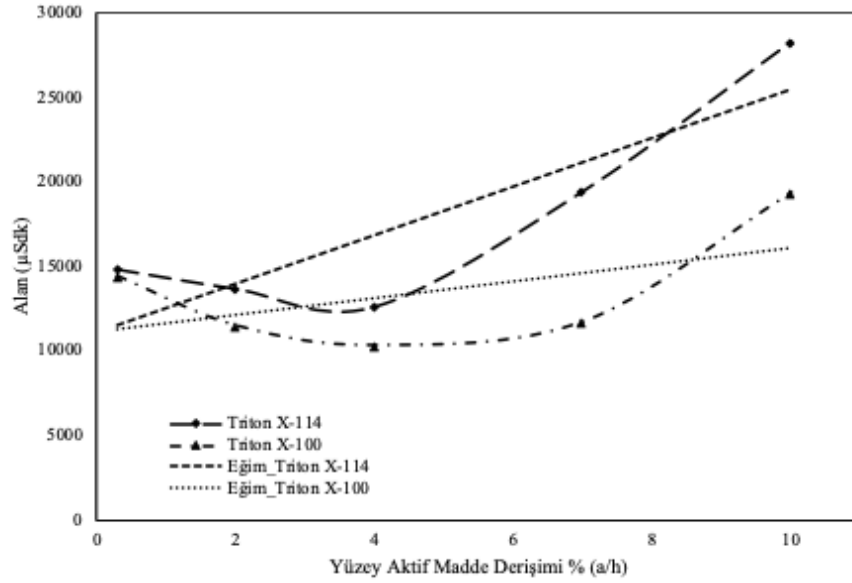
Farklı sulu faz oranlarında yapılan denemelerde 24 saatlik bir optimum bekleme süresinin ardından üçlü faz kırılmaları aynı şartlarda aynı şekilde gerçekleşmiştir. Bu sebeple hem yüksek kimyasal sarfiyatının önlenmesi hem de analiz sonuçlarının hesaplamalarına ekstra bir seyreltme faktörü çarpanı eklenmemesi adına çalışmalarda 1:1 numune/sulu faz oranı ile uygulamaların sağlanması mümkündür.

6.2.3. Yüzey Aktif Madde Türü ve Derişimi

EIEB yönteminin uygulandığı çalışmalarda farklı yüzey aktif maddelerin emülsiyon kararlılığı sağladığı ve ekstraksiyon verimini arttırdığı görülmüştür. Bu yüzey aktif maddelerin içerisinde Triton X-100 (Bakırcıoğlu vd., 2013, 2014; Cassella vd., 2010, 2012, 2018; T. Pereira & Cassella, 2022; Ramos vd., 2020), Triton X-114 (Bakırcıoğlu vd., 2014; Caldas vd., 2013; Cassella vd., 2010, 2011; Robaina vd., 2016), TWEEN-20 (Cassella vd., 2018), TWEEN-40 (Bakırcıoğlu Kurtuluş vd., 2020), TWEEN-80 (Bakırcıoğlu Kurtuluş vd., 2020), sodyum dodesilsülfat'ın (Cassella vd., 2018) bulunduğu birçok çalışma literatürde bulunmaktadır. Tüm çalışmalar içerisinde en sık kullanılan yüzey aktif maddeler ise Triton X-100 ve Triton X-114 olmaktadır. Özellikle kararlı emülsiyonların oluşturulmasındaki rollerinin yanında non-iyonik olmaları sebebi ile çözelti ortamını girişim oluşturabilecek iyon yükü açısından zenginleştirmemeleri başlıca tercih sebeplerinden olmuştur.

Yüzey aktif madde derişimin belirlenmesi için Triton X-100 ve Triton X-114'ün farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerinin asidik ortamda (nitrik asit ve formik asit) kromatogram sinyalleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Her iki yüzey aktif madde için de %0, %3, %2, %4, %7 ve %10'luk (a/h) derişimlerinde çözelti ile emülsiyonlar

oluşturulmuş, 85 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca su banyosunda bekletilerek emülsiyon kırılması sağlanmıştır. Son olarak sulu fazda bulunan anyonlar iyon kromatografide analiz edilmiştir. Deneyler nitrik asitli ortamda gerçekleştirildiğinde 11-14. dakikalar arası nitrata ait kromatogram sinyalinin oldukça güçlü olduğu ve artan yüzey aktif madde konsantrasyonunun bu gürültüyü daha da yukarı taşıma eğiliminde bulunduğu belirlenmiştir. Şekil 6.7’de verilen grafik, kromatogram sinyallerinin toplam alanları üzerinden elde edilmiştir.

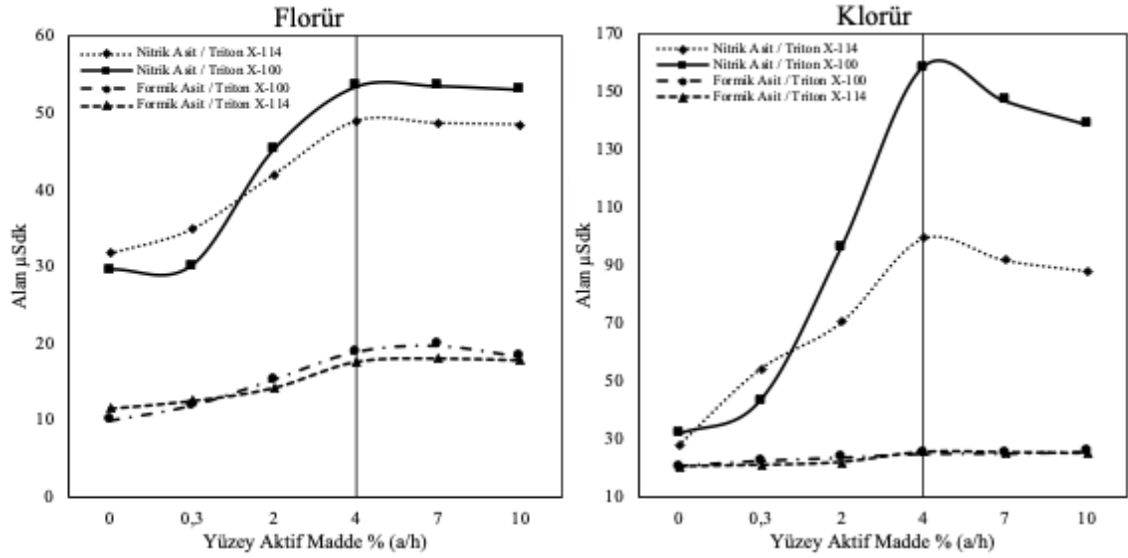


Şekil 6.7. Zeytinyağı örneğinde emülsiyon kırınım metodunun uygulanmasından sonra nitrat anyonları ekstraksiyonuna yüzey aktif madde derişiminin etkisi (numune miktarı: 2 g, HNO₃: %10 (a/h) 2 mL, çalkalama ve vorteks: 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).

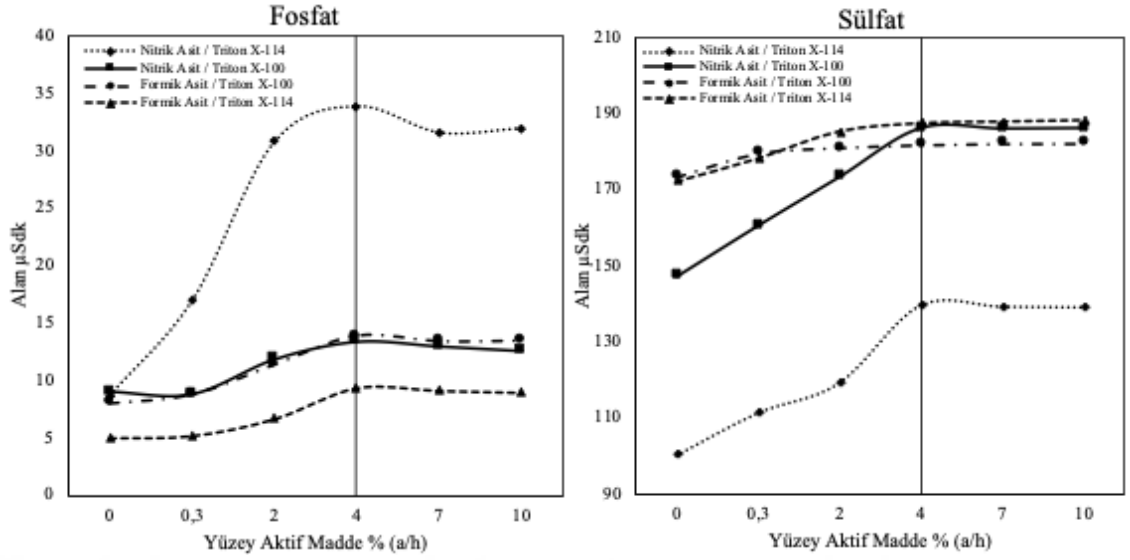
Şekilde görüldüğü gibi %4 (a/h) yüzey aktif madde derişime kadar kromatogram sinyallerinin gürültüsünde azalma devam etmiş ve analitlere ait S/N oranları yükselmiştir. Ancak bu derişimin üzerine çıkıldığında özellikle zemin sinyalinin yükselmesi ile S/N oranının gitgide azaldığı tespit edilmiş ve analitlere ait sinyallerin alanları bu nedenle düşük olduğundan grafikte gürültü sinyallerinin baskın olduğu tespit edilmiştir. Düşük derişimlerde ise gürültü yükselmesinin sebebi olarak yüzey aktif maddenin tam olarak çökmemesi sonucu emülsiyon kırılmasının istenilen şekilde gerçekleşmediği düşünülmektedir. Gürültüye ait sinyaller elimine edildikten ve analit sinyallerinin integrasyon ile alanları ayrı ayrı belirlendikten sonra florür, klorür, fosfat ve sülfata ait Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’daki grafiklerde %4 (a/h) yüzey aktif madde derişimli örneklerin

alanlarının maksimum seviyelerde bulunduğu tespit edilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde %4 (a/h)'lük yüzey aktif madde derişiminin üzerinde analit sinyallerini negatif yönde etkilediği anlaşılmaktadır. Bu durum matriks etkisinden ve aynı zamanda yüksek derişimde yüzey aktif madde içeriğinin emülsiyon kararlılığını arttırdığı dolayısı ile ekstraksiyon veriminin etkilendiği düşünülmektedir.

Yapılan deneylerde nitrik asit ve formik asitten kaynaklanan konjuge anyonların şiddetli sinyalleri kromatogramda nitrit, nitrat ve bromür anyonlarının tutunma zamanlarına yakın bölgelerde zemin sinyalinin yükselmesine neden olarak girişim etkisinde bulunmaktadır. Bu sebeple en uygun yüzey aktif madde derişimi belirlenirken, sinyallerin değerlendirilmesinde girişimden etkilenmeyen florür, klorür, sülfat ve fosfat anyonlarına ait veriler kullanılmıştır.

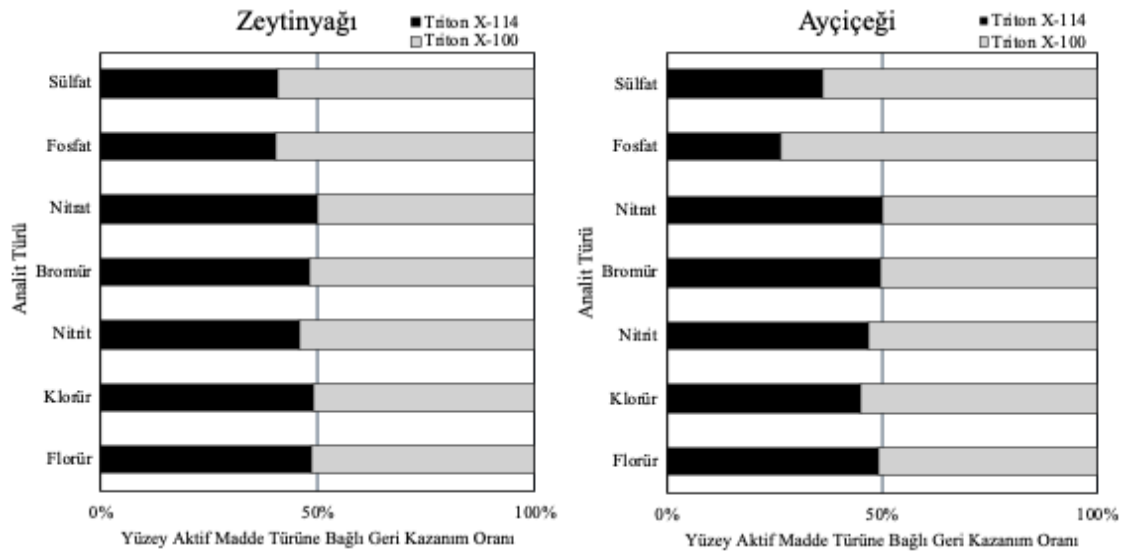


Şekil 6.8. Zeytinyağı örneğinde emülsiyon kırınımı metodunun uygulanmasından sonra florür ve klorür anyonları ekstraksiyonuna yüzey aktif madde derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; Triton X-100 ve Triton X-114, HNO₃; %10 (h/h) 2mL, HCOOH; %10 (h/h) 2 mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat)

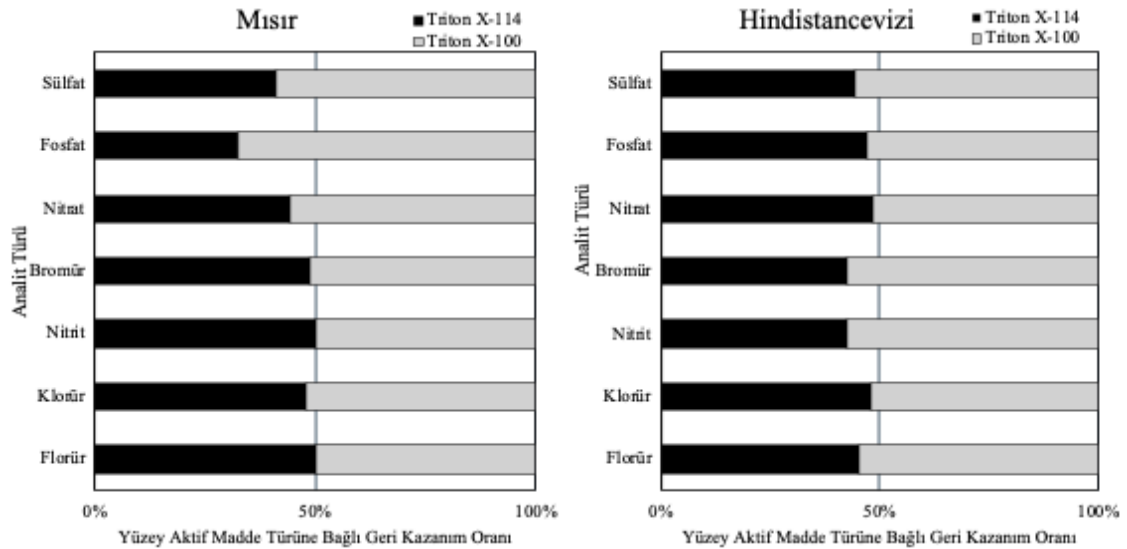


Şekil 6.9. Zeytinyağı örneğinde emülsiyon kırınımı metodu uygulanmasından sonra fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna yüzey aktif madde derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; Triton X-100 ve Triton X-114, HNO₃ ve HCOOH; %10 (h/h) 2mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).

Emülsiyon oluşturma basamağında öncelikli amaç maksimum damlacık sayısı yani maksimum yüzey alanı oluşturmak ikinci olarak ise faz kırılmasının tam olarak sağlanarak analiti geri kazanmaktır. Bu süreç içerisinde en büyük yüzey alanının sağlanabilmesi için yüksek devirli bir çalkalama ve emülsiyonun kırılmadan önce mümkün olan en uzun süre kadar stabil kalması gereklidir. Buda teorik olarak ekstraksiyon verimini de arttıracaktır (Liu & McGrath, 2005). Bu çalışmada, metot optimizasyonu deneylerinde Triton X-114 ve Triton X-100 aktif madde türleri çalışılmış olup deney sonuçları aşağıda Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de verilmiştir.



Şekil 6.10. Zeytinyağı ve ayçiçeği yağı numunesine emülsiyon kırınımı metodunun uygulanmasından sonra bazı anyonların ekstraksiyonuna yüzey aktif madde türü etkisi (numune miktarı: 2 g, çalkalama ve vorteks: 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).



Şekil 6.11. Mısır yağı ve hindistancevizi yağı numunesine emülsiyon kırınımı metodunun uygulanmasından sonra bazı anyonların ekstraksiyonuna yüzey aktif madde türü etkisi (numune miktarı: 2 g, çalkalama ve vorteks: 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).

Tüm matriks ortamlarında numunelere florür, klorür, nitrit, nitrat, fosfat ve sülfat standart karışımı ilavesi yapılarak geri kazanımlar tayin edilmiştir. Triton X-114 kullanıldığında faz ayırımının daha hızlı gerçekleştiği ve daha az kararlı emülsiyonların oluştuğu söylenebilir. Ekstraksiyonda kullanılacak en uygun yüzey aktif maddenin ve

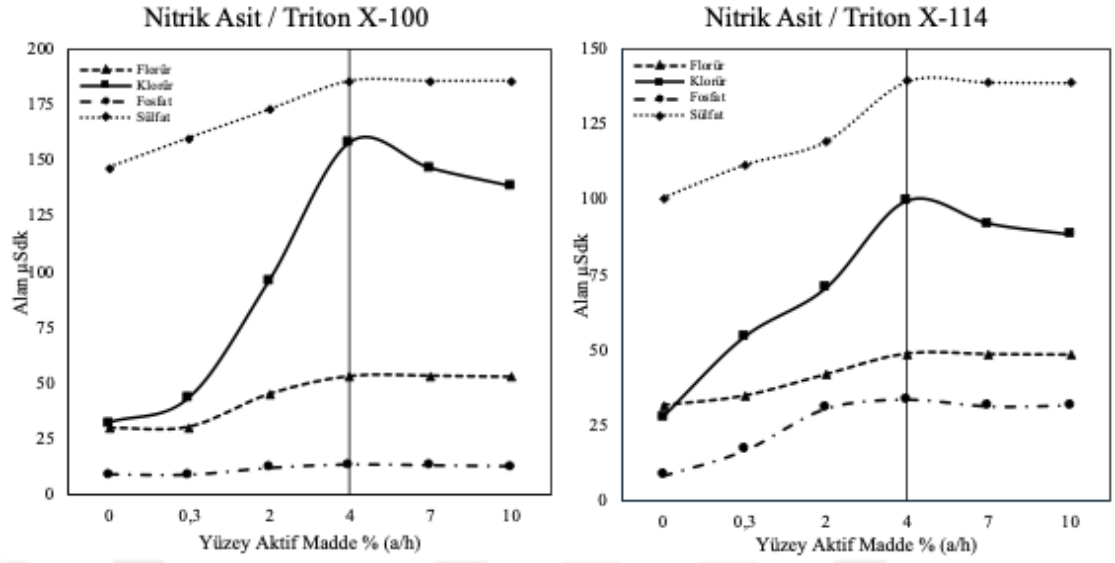
derişiminin belirlenmesi için yapılan deneylere göre %4 (a/h)'lük Triton X-100 çözelti ortamında emülsiyon kırılmasından önce küçük damlacık boyutu ve büyük yüzey alanı ile ekstraksiyon veriminin yüksek olduğu görülmüştür.

6.2.4. Asit Türü ve Konsantrasyonu

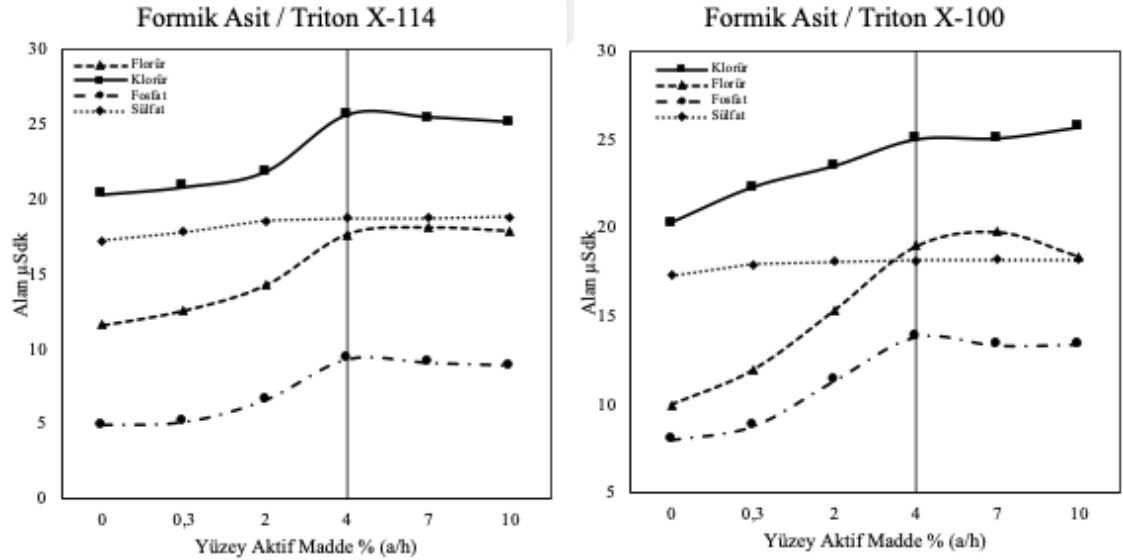
EIEB metodu ile ekstraksiyonda özellikle asidik sulu matriks ortamı hem ekstraksiyon verimini arttırmakta hem de ekstrakte edilen inorganik türlerin stabilizasyonunu sağlamaktadır. Asidik ortam serbest formdaki analitlerin organik faza oranla sulu faza olan afinitelerini yükselterek fazlar arasındaki geçişi kolaylaştırmaktadır (He vd., 2014). EIEB metodu uygulanarak inorganik iyonik türlerin tayininde asidik sulu faz kullanımıyla girişimlerin elimine edildiği ve ekstraksiyon veriminin arttırdığına dair bulgular literatürde bulunmaktadır (Ramos vd., 2020).

Bu çalışmada sulu fazda kullanılacak olan en uygun asit türünün belirlenmesi amacı ile farklı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde HNO_3 , HCl ve H_2SO_4 'ten oluşan mineral asit grubu ve HCOOH ve CH_3COOH 'tan oluşan organik asit ile çalışmalar yapılmıştır. Mineral asit olarak nitrik kullanılan deneylerde emülsiyon kırılımı sonucu faz ayrımı gözlenmiştir. Triton X-100 kullanılarak CH_3COOH ve HCOOH asit ile yapılan deneylerde, CH_3COOH ile sulu fazın üçüncü faza kırılmadığı gözlemlenmiştir. Triton X-114 ile yapılan deneylerde ise hem CH_3COOH hem de HCOOH içeren emülsiyonlar üç faza ayrıldığı görülmüştür. Bu durumda, yüzey aktif maddelerin emülsiyon kararlılıklarını farklı şekilde etkilediği ve Triton X-114 ile kırılmanın daha kolay gerçekleştiği sonucuna ulaşılmaktadır.

Geri kazanım çalışmaları inorganik asitlerden HNO_3 ve organik asitlerden HCOOH ile yapılmıştır. Ekstraksiyon verimleri değerlendirildiğinde, HCOOH ile yapılan çalışmaların sonuçlarının hem verim hem de kromatogramda düşük girişim etkileri sebebi ile daha iyi performans gösterdiğini görülmüştür. Nitrik asit ve formik asit türünün kromatogram sinyalleri ve zemin sinyali üzerinde oluşturdıkları girişim etkileri gösteren grafikler Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'te verilmiştir.



Şekil 6.12. Zeytinyağı numunesine emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra florür, klorür, fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna nitrik asitli ortamda Triton X-100 ve Triton X-114 derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; Triton X-100 ve Triton X-114, HNO₃; %10 (h/h) 2mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat)

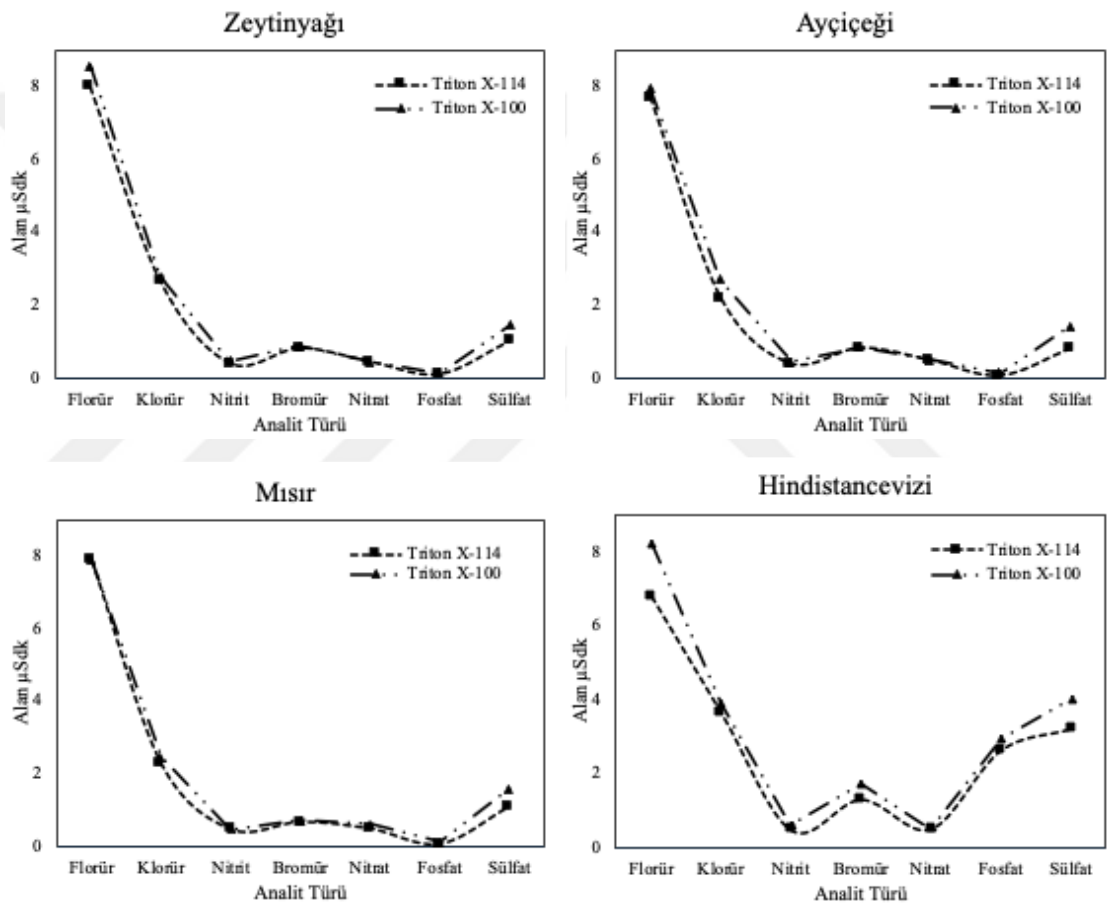


Şekil 6.13. Zeytinyağı numunesine emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra florür, klorür, fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna formik asitli ortamda Triton X-100 ve Triton X-114 derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; Triton X-100 ve Triton X-114, HCOOH; %10 (h/h) 2mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).

Nitrik asidin, kromatogram üzerinde oldukça yüksek baskılama özelliği yüzünden analit sinyallerini olumsuz şekilde etkilediği görülmüş ve formik asidin deneylerde

kullanılmasının tekrarlanabilirlik açısından daha faydalı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Formik asit derişimleri değeriendirildiğinde ise sinyaller üzerinde en az baskılananın olduğu ve analit sinyallerinin en yüksek olduğu %0,1 (h/h) derişiminde kullanılması uygun görülmüştür.

Yüzey aktif madde derişiminin sinyal bolluğu üzerine yapılan çalışmalar sonucu %4 (a/h)'lük Triton X-100 derişimde verimli sinyaller elde dilmişti. Formik asidin Triton X-100 ve Triton X-114 üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçları Şekil 6.14'te verilmiştir.



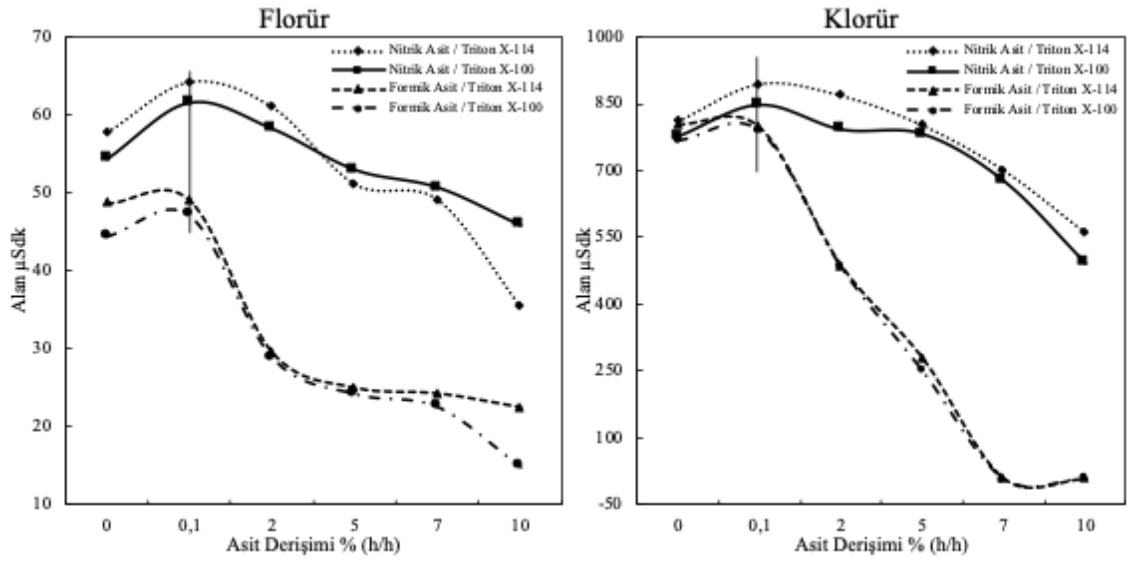
Şekil 6.14. Zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısır yağı ve hindistancevizi yağı ile formik asitli ortamda yapılan deneylerde Triton X-100 ve Triton X-114 ile elde edilen analitlerin geri kazanım sinyallerine ait grafikler (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h) Triton X-100 ve Triton X-114, HCOOH; %0,1 (h/h) 2mL, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).

İyon kromatografik analizde en büyük etkenlerden biri olan numune matriksinin elektriksel iletkenlik değeriinin çok yüksek olmamakla birlikte (genel kanı $\leq 500 \mu\text{S}/\text{cm}$)

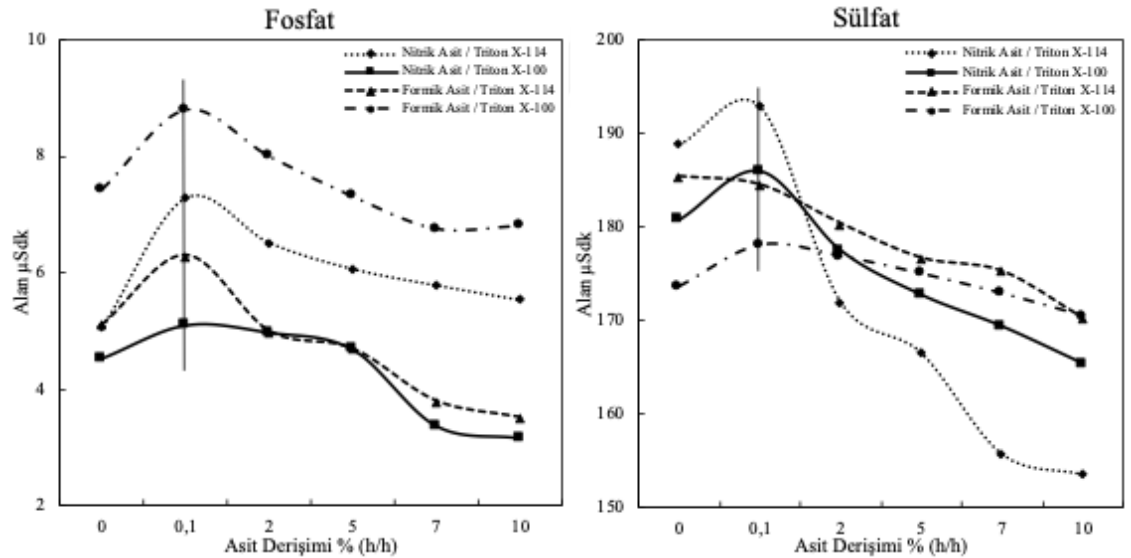
stabil olması da beklenmektedir. Bu aşamada oluşturulan emülsiyon ortamında her ne kadar iyonik olmayan yüzey aktif maddeler kullanılsa da ekstraksiyon verimini artırma amacı ile asidik ortam oluşturulması için farklı asitlerin çözeltileri de kullanılmıştır. Asit çözeltileri beklenildiği gibi çözelti ortamında iyon derişimini arttırdığından elektriksel iletkenlik değerini de arttırarak elde edilen kromatogramda zemin sinyalinin yükselmesine ve ayrıca mevcut anyonları da zenginleştirerek kromatogramda çeşitli girişimlere sebep olmaktadır. Nitrik, hidroklorik ve sülfürik asit içerdikleri anyon ile aynı anyonların sinyallerini tespit edilemeyecek düzeylerde zenginleştirmektedir. Yapılan deneylerde organik asitli matriks ortamlarının kromatogramları bu durumun üstesinden gelinebileceğini de göstermiştir. Kromatogram sinyallerinin analize uygun S/N oranlarında olabilmesi ve emülsiyon kırınımında istenilen düzeyde gerçekleşebilmesi istenmesi dolayısı ile özellikle formik asit ile yapılmış çalışmalar daha ön plana çıkmaktadır. Asetik asitli deneylerde üçlü faz ayrımlarının net şekilde görülememesi sulu fazın karışımdan ayrılmasını güçleştirmekte ve yapılan enjeksiyonlarda sürekli olarak yüzey aktif maddenin de cihaza verilmesine sebep olmuştur. İnorganik asitlerden hidroklorik asit ve sülfürik asit için emülsiyon kırılma ve üçlü faz oluşturma aşamalarında her ne kadar başarı elde edilmiş olsa bile nitrik asitli denemeler ile karşılaştırıldığında faz ayrımlarının netliği oldukça düşüktür.

Çalışmaların devamında nitrik asit ve formik asit ortamları ile deneylere devam edilmiştir. Nitrik asidinde çalışmalarda kullanılmasının nedeni önceki literatür çalışmalarında inorganik yapıların ekstraksiyonunda oldukça iyi sonuçların elde edildiğinin bilinmesidir (Bakırcıoğlu vd., 2015, 2022; Bakırcıoğlu Kurtuluş vd., 2020; Cassella vd., 2018; Cerqueira vd., 2022; L. B. Guimarães vd., 2022; T. Pereira & Cassella, 2022; Ramos vd., 2020; Valasques vd., 2020).

Formik asit ve nitrik asit derişimlerinin optimizasyonu sırası ile %0, %1, %2, %5, %7, %10 (h/h) olarak çalışılmıştır. Geri kazanımların hesaplanması için numunelere, ekstraksiyon öncesi anyonların karışımını içeren sertifikalı referans materyal CRM-QC1364 eklenmiştir. Referans materyal ilave edilen örnekler EIEB metodu uygulanarak analize hazırlanmış ve yapılan analizlerden alınan kromatogram alanlarına karşılık belirlenen sonuçları grafikleri Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmiştir.



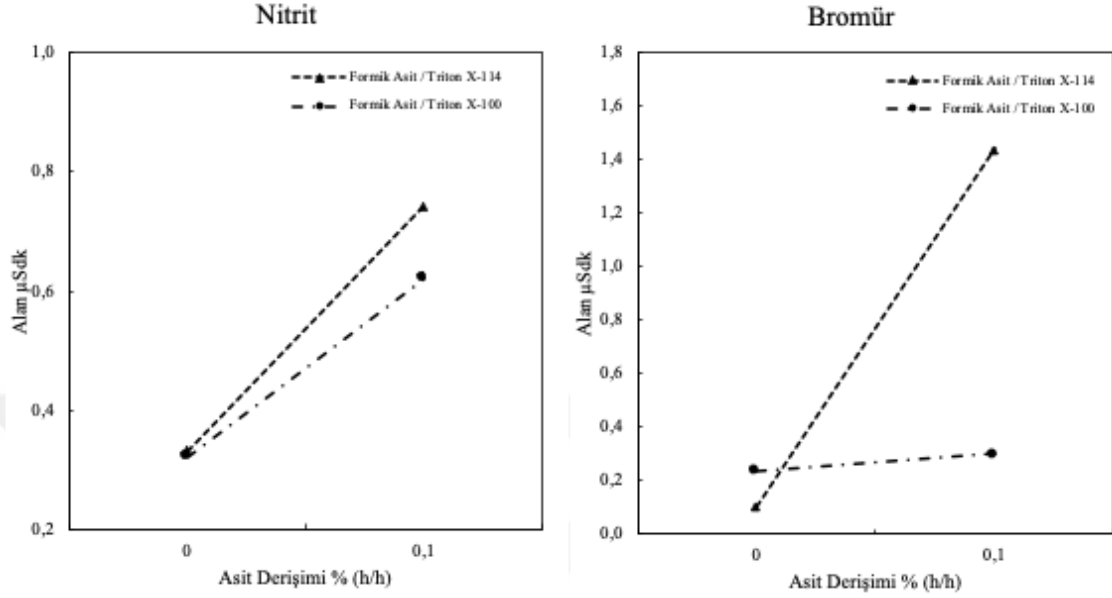
Şekil 6.15. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra florür ve klorür anyonları ekstraksiyonuna asit türü ve derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h) Triton X-100 ve Triton X-114, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).



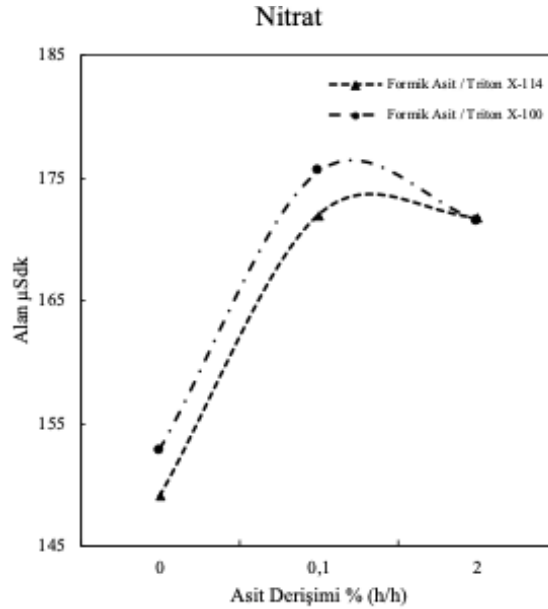
Şekil 6.16. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra fosfat ve sülfat anyonları ekstraksiyonuna asit türü ve derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h) Triton X-100 ve Triton X-114, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).

Yukarıda verilen grafikler, formik asit ve nitrik asidin Triton X-100 ve Triton X-114 ile farklı asit derişimine ait geri kazanım miktarları analizlerinden elde edilmiştir. Asit derişiminin artışı ile nitrik asit için nitrat bölgesinde, formik asit için ise format anyonunun tutunma zamanında kromatogramda meydana gelen yüksek girişim sebebi ile

komşu sinyaller olan nitrit, bromür ve nitratin kromatogram alanları değerlendirilememiştir. Ancak bu üç anyon için ölçümün sağlanabildiği düşük derişimlere ait geri kazanım sonuçlarının grafikleri Şekil 6.17 ve Şekil 6.18’de verilmiştir.



Şekil 6.17. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra nitrit ve bromür anyonları ekstraksiyonuna formik asit derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h) Triton X-100 ve Triton X-114, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).



Şekil 6.18. Zeytinyağı numunesinde emülsiyon kırınım metodu uygulandıktan sonra nitrat anyonu ekstraksiyonuna formik asit derişiminin etkisi (numune miktarı; 2 g, yüzey aktif madde; %4 (a/h) Triton X-100 ve Triton X-114, çalkalama ve vorteks; 5 dk, emülsiyon kırınım sıcaklığı: 85 °C ve emülsiyon kırınım süresi: 24 saat).

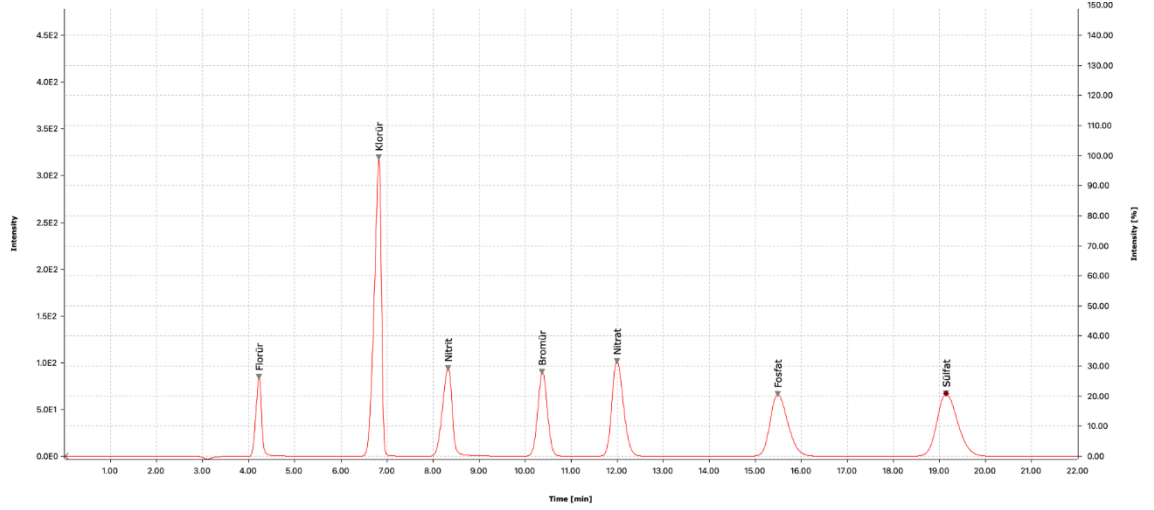
Girişimlerden etkilenmeyen florür, klorür, fosfat ve sülfat anyonlarının geri kazanım sonuçları değerlendirildiğinde en düşük asit derişim değeri olan %1'lik (h/h)'lik denemede hiç asit olamadığı duruma göre geri kazanım değeri daha yüksek bulunmuştur. Buna karşın her iki asit türünde yapılan deneylerde de asit derişiminin artmasıyla ekstrakte edilen analit konsantrasyonunda düşüşler görülmektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde en uygun asit derişiminin %1 (h/h) optimum olduğu söylenebilir.

6.3. Metot Validasyon Çalışmaları

Analizi yapılacak olan yenilebilir yağ numuneleri için dört farklı matriks gruplaması yapılmış olup tohum yağları, meyve yağları, oda sıcaklığında katı yağlar ve uçucu yağlar (ayçiçeği, zeytin, hindistancevizi ve nane yağları) numune olarak seçilmiştir. Seçilen numunelere herhangi bir işlem uygulanmadan önce florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat ve sülfat anyonları içeren stok standart çözeltisi ilavesi yapılmış ve ardından EIEB metodu uygulanmıştır. İlave edilen stok standart hacmi, EIEB sonrası elde edilen 2 mL'lik sulu faz içerisinde her bir anyonun kalibrasyon eğrisinde kullanılan en düşük derişimlerine (florür için 0,08 mgkg⁻¹, klorür, nitrit, bromür, nitrat ve sülfat için 0,4 mgkg⁻¹, fosfat için 0,8 mgkg⁻¹) denk gelecek şekilde belirlenmiştir. Aynı zamanda florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat ve sülfat anyonları için sonuçların ortalamalara göre dağılımları ve uç değer analizleri yapılmış ve Grubbs ve Dixon Q testlerinde uygun sonuçların olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca her analite ait farklı matriks ortamlarındaki sonuçların karşılaştırmalı varyans analizleri single factor ANOVA ile yapılmış olup sonuçlar aşağıda verilmiştir.

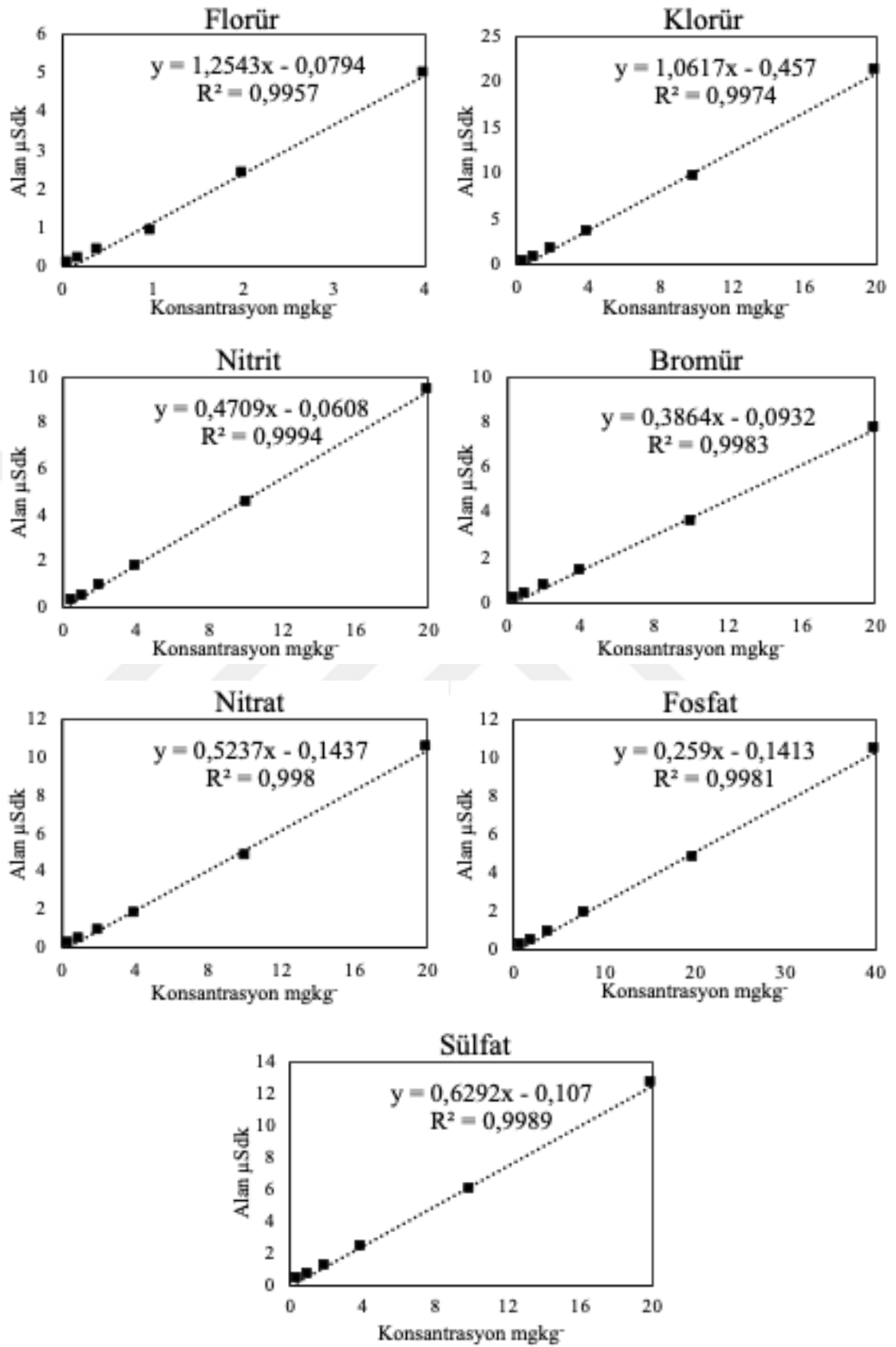
6.3.1. Kalibrasyon

Kalibrasyon çalışmalarında stok standart olarak Thermo Scientific marka Dionex yedi anyon standart karışımı kullanılmıştır. Stok standart içerisinde bulunan anyonların derişimleri: florür; 20 mgkg⁻¹, klorür; 100 mgkg⁻¹, nitrit; 100 mgkg⁻¹, bromür; 100 mgkg⁻¹, nitrat; 100 mgkg⁻¹, fosfat; 200 mgkg⁻¹, sülfat; 100 mgkg⁻¹'dir. Şekil 6.19'da stok standardın 1/2 oranında seyreltilmiş sulu çözeltisine ait kromatogram verilmiştir.



Şekil 6.19. Stok standart çözeltinin deiyonize saf su ile 1/2 oranında seyreltilmesi ile elde edilen kromatogram (çözelti: 1 mL stok standart + 1 mL deiyonize saf su, iyon kromatografi şartları: akış hızı; 1 mLdk⁻, program süresi; 22 dk, mobil faz: 9mM Na₂CO₃ çözeltisi, baskılayıcı akımı: 45mA).

Bu stok standardın 1/5, 1/10, 1/20, 1/50, 1/100 ve 1/250 oranında seyreltilmesi ile kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Seyreltme işlemlerinde %0,1 (h/h) formik asit ve %4 (a/h) Triton X-100 yüzey aktif madde içeren çözeltinin 24 saat 85 °C sıcaklıkta emülsiyon kırılması ile yüzey aktif maddeden ayrılan sulu faz kullanılmıştır. Bu sayede seyreltme işlemlerinde, gerçek örneklerin analizinde uygulanan metot ile aynı koşullarda elde edilmiş matriks çözeltisi kullanılarak matriks girişimlerinin engellenmesi ve analitlerin tutunma zamanlarına olan etkilerinin anlaşılması amaçlanmış olup sonuçların doğruluğun da artırılması sağlanmıştır. Şekil 6.20’de standart çözeltilere ait kalibrasyon grafikleri verilmiştir.



Şekil 6.20. Çalışılan anyonlara ait kalibrasyon grafikleri.

Kalibrasyon eğrilerinin grafiklerinin hazırlanmasında kullanılan kromatogram alanlarına ait veriler doğru denklemi parametreleri Çizelge 6.11’de verilmiştir.

Çizelge 6.11. Kalibrasyona ait kromatogram alanları ve doğru denklemi verileri.

Kalibrasyon Verileri									
Std Der.	0,08	0,2	0,4	1	2	4	R^2	a (eğim)	b (kes.nok.)
Florür	0,1112	0,2409	0,4643	0,9316	2,4096	4,9989	0,9957	1,2543	-0,0794
Std Der.	0,4	1	2	4	10	20			
Klorür	0,377	0,8264	1,6434	3,4357	9,5434	21,1381	0,9974	1,0617	-0,457
Nitrit	0,2154	0,4452	0,8807	1,7555	4,5184	9,4332	0,9994	0,4709	-0,0608
Bromür	0,1674	0,3525	0,6856	1,37	3,5715	7,7453	0,9983	0,3864	-0,0932
Nitrat	0,2196	0,472	0,9046	1,8356	4,801	10,4928	0,998	0,5237	-0,1437
Std Der.	0,8	2	4	8	20	40			
Fosfat	0,2196	0,4566	0,9012	1,8165	4,7556	10,3739	0,9981	0,259	-0,1413
Std Der.	0,4	1	2	4	10	20			
Sülfat	0,2844	0,6006	1,1477	2,3164	5,9178	12,6223	0,9989	0,6292	-0,107

Standart derişimleri: mgkg⁻¹

Alan: $\mu\text{S}^*\text{dk}$.

6.3.2. Geri Kazanım

Geri kazanım çalışmalarında belirlenen matriks grupları olan tohum yağları, meyve yağları, oda sıcaklığında katı yağlar ve uçucu yağlar için temsili olarak ayçiçeği, zeytin, hindistancevizi ve nane yağları seçilmiştir. Geri kazanım oranının belirlenmesi için seçilen numunelere standart ilavesi yapılarak ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Bu aşamada florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, sülfat ve fosfat anyonları için 1000 mgL⁻¹ derişimde temin edilen stok standart çözeltilerden 100 mL’lik bir ara stok standart karışımı hazırlanmıştır. Ara stoğun hazırlanması için ana stok çözeltilerden florür; 0,16 mL, fosfat; 1,6 mL, klorür, nitrit, bromür, nitrat ve sülfat; 0,8 mL alınmış ve oda sıcaklığında 100 mL’ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan ara stok derişimleri florür için 1,6 mgL⁻¹, fosfat için 16 mgL⁻¹, klorür, nitrit, bromür, nitrat ve sülfat için 8 mgL⁻¹’dir. Geri kazanım için hazırlanan numuneler üzerine ara stok çözeltilisinden 100 μL ilave edilerek EIEB metodunun uygulanmasına geçilmiştir. Ekstraksiyon aşamasında karışımda bulunan sulu faz hacmi 2 mL olduğundan eklenen ara stok standartların son derişimleri en düşük kalibrasyon noktasında bulunan derişim değerlerine seyrelmiştir (florür: 0,08 mgL⁻¹, klorür, nitrit, bromür, nitrat ve sülfat: 0,4 mgL⁻¹, fosfat: 0,8 mgL⁻¹).

Hazırlanan karışımlara EIEB prosedürünün uygulandıktan sonra elde edilen sulu fazlar ayrılarak iyon kromatografi ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Analitlere ait elde edilen kromatogram alanları üzerinden kalibrasyon eğrileri kullanılarak derişimler hesaplanmıştır. Elde edilen geri kazanım değerleri, Association of Official Analytical

Chemists International (AOAC), (2016) “Standart Metot Performans Kriterleri için Yönergeler (Guidelines for Standard Method Performance Requirements)” dokümanında (AOAC International, 2016) belirtilen 0,1-10 ppm analit konsantrasyonu arasında beklenen ortalama geri kazanım değeri olan %80 ile %110 arasında kabul kriteri ile değerlendirilmiş ve tüm geri kazanımlar uygun bulunmuştur.

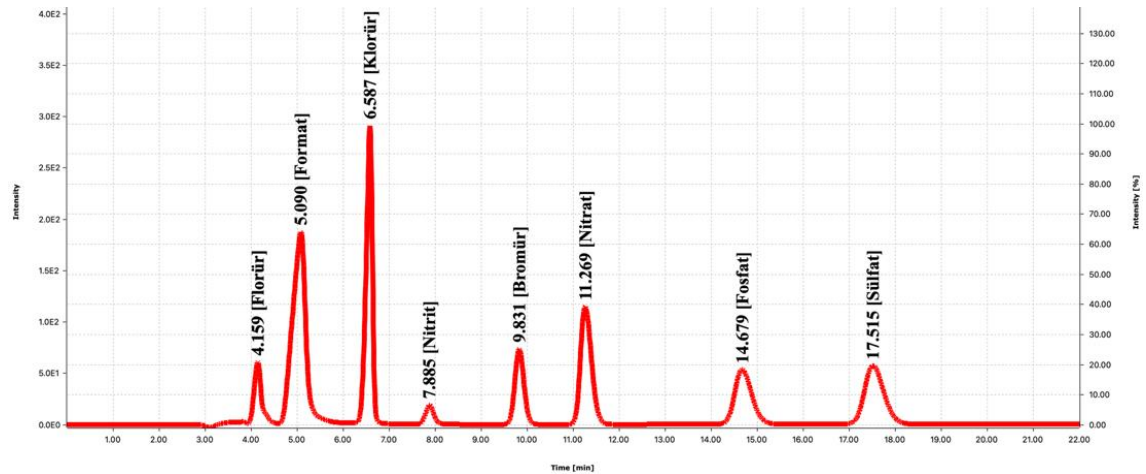
Geri kazanım değerleri Çizelge 6.12’de sunulmuştur. Geri kazanım sonuçlarının hesaplamasında kullanılan tüm veriler ve kabul kriterleri *Ek-1*’de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Farklı matriks ortamında geri kazanım değerleri ($n=6$).

Analit	Hindistancevizi yağı *	Nane Yağı *	Ayçiçeği Yağı *	Zeytinyağı *
Florür	106,8	104,1	103,5	97,2
Klorür	101,4	97,7	100,1	98,4
Nitrit	99,6	102,8	101,3	103,3
Bromür	100,1	95,4	100,1	105,2
Nitrat	98,6	102,1	99,2	102,6
Fosfat	99,3	108,4	99,3	102
Sülfat	104,5	97	100,4	98,0

*: %

Şekil 6.21’de standart ekleme ile analizi yapılan numuneye ait örnek bir iyon kromatogramı verilmiştir.



Şekil 6.21. Ayçiçeği yağı örneğine standart ekleme ile EIEB sonrası elde edilen kromatogram (iyon kromatografisi şartları: akış hızı; 1 mLdk⁻¹, program süresi; 22 dk, mobil faz: 9mM Na₂CO₃ çözeltisi, baskılayıcı akımı: 45mA).

Kromatogramda belirlenen analit iyonlarına ait sinyallerin base-to-base (zeminden zemine) integrasyonu ile alanları belirlenerek Çizelge 6.11’de verilen

kalibrasyonlara ait doğru denklemleri üzerinden analit konsantrasyonları hesaplanmıştır. Kromatogramda 5. dakikada format anyonuna ait bir sinyal gözlemlenmiştir. Formatın analiz ortamında bulunması, formattan daha uzun tutunma süresine sahip diğer anyonların tutunma zamanlarının kısalmasına neden olmuş ve bu durum matriks etkisi olarak değerlendirilmiştir. Bu etki, Şekil 6.19'daki matriks içermeyen kromatogram ile karşılaştırıldığında açık bir şekilde ortaya konmuştur. Bu nedenle, kalibrasyon çözeltilerinin saf suda seyreltilmesi yerine, matriks eşleme (matrix matching) yöntemiyle hazırlanması, analiz sonuçlarının doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini önemli ölçüde artırmıştır.

6.3.3. Tespit Tayin Limitleri ve Tekrarlanabilirliğin Belirlenmesi

Geri kazanım çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen farklı matrikslere (zeytinyağı, ayçiçeği yağı, hindistancevizi yağı ve nane yağı) ait sonuçlar üzerinden; ortalama, standart sapma (SD), tespit limiti (LOD), hesaplama limiti (LOQ), relatif standart sapma yüzdesi (%RSD) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlar validasyonda çalışılan her matriks için Çizelge 6.13, 6.14, 6.15 ve 6.16'da verilmiştir.

Çizelge 6.13. Zeytinyağı matriksinde EIEB metodu ve iyon kromatografi ile analiz edilen anyonlar için analitik performans parametreleri ($n=6$).

	Florür*	Klorür*	Nitrit*	Bromür*	Nitrat*	Fosfat*	Sülfat*
1	0,0749	0,3836	0,4162	0,4180	0,4191	0,8145	0,373
2	0,0796	0,3718	0,406	0,411	0,4065	0,7959	0,3784
3	0,0701	0,4046	0,4152	0,4317	0,4338	0,8396	0,3924
4	0,0828	0,3775	0,4171	0,4226	0,4193	0,7974	0,414
5	0,082	0,409	0,4162	0,425	0,4019	0,7832	0,407
6	0,0771	0,4147	0,4096	0,4162	0,3809	0,8677	0,3875
Ortalama	0,0778	0,3935	0,4134	0,4207	0,4103	0,8164	0,3921
SD	0,0044	0,0165	0,0041	0,0066	0,0166	0,029	0,0146
%RSD	5,629	4,2	0,992	1,58	4,053	3,556	3,72
LOD (3*SD)	0,0131	0,0496	0,0123	0,0199	0,0499	0,0871	0,0438
LOQ (10*SD)	0,0438	0,1653	0,041	0,0665	0,1663	0,2903	0,1458

*: mgkg⁻¹

Çizelge 6.14. Ayçiçeği yağı matriksinde EIEB metodu ve iyon kromatografi ile analiz edilen anyonlar için analitik performans parametreleri (n=6).

	Florür*	Klorür*	Nitrit*	Bromür*	Nitrat*	Fosfat*	Sülfat*
1	0,0823	0,4131	0,4077	0,3993	0,4063	0,8148	0,3878
2	0,0829	0,386	0,4116	0,4032	0,3863	0,7855	0,4061
3	0,0854	0,3982	0,4009	0,4045	0,3897	0,7997	0,3967
4	0,0844	0,4089	0,4096	0,3983	0,4124	0,7816	0,4099
5	0,0805	0,3791	0,4018	0,3949	0,3974	0,797	0,4264
6	0,0812	0,4174	0,3997	0,4032	0,3882	0,7862	0,3838
Ortalama	0,0828	0,4005	0,4052	0,4005	0,3967	0,7941	0,4018
SD	0,0017	0,0141	0,0046	0,0034	0,0098	0,0113	0,0143
%RSD	2,055	3,516	1,136	0,840	2,458	1,419	3,571
LOD (3*SD)	0,0051	0,0422	0,0138	0,0101	0,0293	0,0338	0,043
LOQ (10*SD)	0,017	0,1408	0,046	0,0337	0,0975	0,1127	0,1435

*: mgkg⁻¹

Çizelge 6.15. Hindistancevizi yağı matriksinde EIEB metodu ve iyon kromatografi ile analiz edilen anyonlar için analitik performans parametreleri (n=6).

	Florür*	Klorür*	Nitrit*	Bromür*	Nitrat*	Fosfat*	Sülfat*
1	0,0859	0,4228	0,4023	0,4357	0,4012	0,8077	0,4159
2	0,088	0,3726	0,4006	0,408	0,4064	0,8023	0,4177
3	0,0835	0,42	0,3919	0,385	0,3867	0,783	0,3934
4	0,0867	0,4285	0,4023	0,3832	0,3717	0,7923	0,4393
5	0,085	0,4074	0,3959	0,363	0,3913	0,7907	0,4315
6	0,0837	0,3831	0,398	0,4264	0,4083	0,7892	0,4099
Ortalama	0,0855	0,4057	0,3985	0,4002	0,3943	0,7942	0,4179
SD	0,0016	0,0209	0,0037	0,0255	0,0127	0,0083	0,0148
%RSD	1,848	5,156	0,937	6,382	3,225	1,047	3,539
LOD (3*SD)	0,0047	0,0628	0,0112	0,0766	0,0381	0,0249	0,0444
LOQ (10*SD)	0,0158	0,2092	0,0374	0,2554	0,1272	0,0831	0,1479

*: mgkg⁻¹

Çizelge 6.16. Nane yağı matrisinde EIEB metodu ve iyon kromatografi ile analiz edilen anyonlar için analitik performans parametreleri (n=6).

	Florür*	Klorür*	Nitrit*	Bromür*	Nitrat*	Fosfat*	Sülfat*
1	0,0836	0,3889	0,4107	0,3894	0,4043	0,8693	0,4009
2	0,084	0,3741	0,4118	0,3951	0,3787	0,8782	0,3722
3	0,0808	0,4089	0,4109	0,3690	0,4278	0,8547	0,4369
4	0,0832	0,364	0,412	0,3892	0,4396	0,8794	0,3903
5	0,0871	0,4302	0,4103	0,3713	0,4198	0,8504	0,3521
6	0,081	0,3778	0,4124	0,3762	0,3814	0,8693	0,3762
Tüm ortalama	0,0833	0,3906	0,4113	0,3817	0,4086	0,8669	0,3881
SD	0,0021	0,0226	0,0008	0,0100	0,0228	0,0109	0,0266
%RSD	2,515	5,773	0,184	2,609	5,57	1,261	6,849
LOD (3*SD)	0,0063	0,0677	0,0023	0,0299	0,0683	0,0328	0,0797
LOQ (10*SD)	0,0209	0,2255	0,0076	0,0996	0,2276	0,1093	0,2658

*: mgkg⁻¹

6.3.4. İstatistiksel Çalışmalar

Yapılan analizlerde analitik performans parametrelerinin hesaplamasında kullanılan verilerin tekrar serilerinde diğerlerinden farklı görünen veya şüpheli olan sonuçların kullanılmasının uygunluğunun değerlendirilmesi açısından Dixon'Q-Testi kullanılmıştır. Ayrıca büyük veya küçük uç değerlerin diğer sonuçlardan belirgin farklılıklar gösterip göstermediği ve aynı Q-testinde olduğu gibi gruptan çıkarılmasının değerlendirilmesi için analiz sonuçlarına Grubbs aykırı değer testi uygulanmıştır. Uygulanan Q-Testi ile Grubbs testinde kritik değerler %95 güven seviyesinde değerlendirilmiştir.

Şüpheli değerlerin kabulüne dair yapılan hesaplamalara ait sonuçlar Çizelge 6.17, 6.18, 6.19 ve 6.20'te verilmiştir. Her bir çizelge bulunan sonuçlar farklı matris ortamlarında yapılan analitik performans parametrelerinin hesaplandığı veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.17. Zeytinyağı matriksinde yapılan analizlerde belirlenen şüpheli sonuçlara ait Q-testi ve G-testi kritik değerleri ve kabul koşulları (n=6).

	Florür	Klorür	Nitrit	Bromür	Nitrat	Fosfat	Sülfat
Max.	0,0828	0,4147	0,4171	0,4317	0,4338	0,8677	0,414
Min.	0,0701	0,3718	0,406	0,411	0,3809	0,7832	0,373
GL-Düşük	1,757	1,317	1,794	1,467	1,765	1,143	1,306
GH-Yüksek	1,156	1,281	0,897	1,648	1,416	1,769	1,506
GK-Kritik*	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
GK-Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
Dixon Q Küçük Şüpheli	0,407	0,154	0,354	0,37	0,547	0,226	0,159
Dixon Q Büyük Şüpheli	0,101	0,154	0,114	0,433	0,455	0,392	0,196
Dixon Kritik**	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
Dixon Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

*G-Testi: %95 güven seviyesi.

**Q-Testi: %95 güven seviyesi.

Çizelge 6.18. Ayçiçeği yağı matriksinde yapılan analizlerde belirlenen şüpheli sonuçlara ait Q-testi ve G-testi kritik değerleri ve kabul koşulları (n=6).

	Florür	Klorür	Nitrit	Bromür	Nitrat	Fosfat	Sülfat
Max.	0,0854	0,4174	0,4116	0,4045	0,4124	0,8148	0,4264
Min.	0,0805	0,3791	0,3997	0,3949	0,3863	0,7816	0,3838
GL-Düşük	1,330	1,516	1,208	1,679	1,070	1,113	1,252
GH-Yüksek	1,528	1,206	1,377	1,166	1,612	1,833	1,717
GK-Kritik*	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
GK-Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
Dixon Q Küçük Şüpheli	0,173	0,202	0,128	0,406	0,095	0,213	0,152
Dixon Q Büyük Şüpheli	0,229	0,138	0,180	0,208	0,252	0,513	0,428
Dixon Kritik**	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
Dixon Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

*G-Testi: %95 güven seviyesi.

**Q-Testi: %95 güven seviyesi.

Çizelge 6.19. Hindistancevizi yağı matriksinde yapılan analizlerde belirlenen şüpheli sonuçlara ait Q-testi ve G-testi kritik değerleri ve kabul koşulları (n=6).

	Florür	Klorür	Nitrit	Bromür	Nitrat	Fosfat	Sülfat
Max.	0,0880	0,4285	0,4023	0,4357	0,4083	0,8077	0,4393
Min.	0,0835	0,3726	0,3919	0,3630	0,3717	0,7830	0,3934
GL-Düşük	1,231	1,585	1,772	1,457	1,779	1,347	1,662
GH-Yüksek	1,586	1,090	1,014	1,390	1,104	1,625	1,443
GK-Kritik*	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
GK-Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
Dixon Q Küçük Şüpheli	0,070	0,210	0,388	0,318	0,434	0,320	0,433
Dixon Q Büyük Şüpheli	0,302	0,127	0,000	0,177	0,088	0,292	0,265
Dixon Kritik**	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
Dixon Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

*G-Testi: %95 güven seviyesi.

**Q-Testi: %95 güven seviyesi.

Çizelge 6.20. Nane yağı matrisinde yapılan analizlerde belirlenen şüpheli sonuçlara ait Q-testi ve G-testi kritik değerleri ve kabul koşulları (n=6).

	Florür	Klorür	Nitrit	Bromür	Nitrat	Fosfat	Sülfat
Max.	0,0871	0,4302	0,4124	0,3951	0,4396	0,8794	0,4369
Min.	0,0808	0,3640	0,4103	0,3690	0,3787	0,8504	0,3521
GL-Düşük	1,165	1,183	1,405	1,278	1,313	1,507	1,354
GH-Yüksek	1,827	1,754	1,405	1,347	1,363	1,142	1,835
GK-Kritik*	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
GK-Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
Dixon Q Küçük Şüpheli	0,051	0,224	0,250	0,114	0,054	0,153	0,412
Dixon Q Büyük Şüpheli	0,517	0,379	0,250	0,239	0,203	0,047	0,557
Dixon Kritik**	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
Dixon Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

*G-Testi: %95 güven seviyesi.

**Q-Testi: %95 güven seviyesi.

Ayrıca belirlenen dört farklı matris grubunda yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar ile single-factor ANOVA ile F ve p değerleri %95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. Kritik değerler Çizelge 6.21’de verilmiştir. Dört farklı ortamda ölçülen florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, sülfat ve fosfat anyonlarının konsantrasyonları, tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile karşılaştırılmıştır. ANOVA, gruplar arasındaki ortalama farklılıkların istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen F ve p değerleri, anyonların ortamlar arasındaki dağılımına ilişkin önemli bulgular sunmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, florür ($F=7,297$; $p=0,00171$), nitrit ($F=17,16$; $p=9,9 \times 10^{-6}$), bromür ($F=9,296$; $p=4,70 \times 10^{-6}$) ve fosfat ($F=20,3$; $p=2,78 \times 10^{-6}$) için p değerleri 0,05’ten küçük olarak belirlenmiştir. Bu durum, söz konusu anyonların konsantrasyonlarının dört ortam arasında istatistiksel olarak anlamlı şekilde farklılaştığını göstermektedir. Özellikle nitrit ve fosfat için p değerlerinin çok düşük olması ($p<0,001$), bu anyonların ortamlar arasında çok belirgin farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır. Buna karşılık, klorür ($F=0,6546$; $p=0,5895$) ve nitrat ($F=1,26$; $p=0,3148$) için p değerleri 0,05’ten büyük tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, bu anyonların konsantrasyonlarının dört ortam arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermediğini ifade etmekte olup sülfat ($F=2,478$; $p=0,0908$) için ise p değeri, klorür ve nitrat kadar yüksek olmasa da 0,05’ten büyük bulunmuştur. Klorür ve nitrat için p değerlerinin yüksek bulunması, bu anyonların konsantrasyonlarının ortamlar arasında önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir. Dolayısıyla, bu anyonlar için ek validasyon çalışmalarına öncelik verilmesine gerek olmadığı düşünülmektedir. Sülfat için ise durum

daha belirsiz olup p değerinin klorür ve nitrata göre 0,05'e daha yakın olması, ek analizlerle desteklenmesi gerektiğini düşündürmektedir.

Çizelge 6.21. Farklı matriks ortamındaki iyonların analiz sonuçlarına ait ANOVA (single-factor) *F* ve p değerleri tablosu (*n*=6).

Anyon	<i>F</i>	p-değer
Florür	7,297	1,71E-03
Klorür	0,6546	0,5895
Nitrit	17,16	9,393E-06
Bromür	9,296	4,70E-06
Nitrat	1,26	0,3148
Fosfat	20,3	2,7807E-06
Sülfat	2,478	9,08E-02

%95 güven aralığı

6.3.5. Gerçek Örneklerin Analizleri

Çalışılan yenilebilir yağ örneklerinin 16'sı soğuk sıkım (aspir, ısırgan, avokado, çörekotu, hardal, susam, keten tohumu, ceviz [2], defne meyvesi, haşhaş tohumu, tatlı badem, üzüm çekirdeği, fındık, hindistancevizi, zeytin), 6'sı distilasyon (kekik, nane, lavanta [3], okaliptüs), 2'si infüzyon (buğday, sarımsak), 2'si rafinasyon (mısır, ayçiçeği), 2'si ise maserasyon (kantaron [2]) yöntemleri ile elde edilmiş olup toplam 22 sabit yağ, 6 esansiyel yağ (distilasyon ile elde edilen yağların tümü) örneği bulunmaktadır.

Piyasadan toplanan numuneler laboratuvara getirildikten sonra analiz işlemine kadar +4 °C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. Ardından numune hazırlama aşamasına geçilmiş ve yağ numuneleri 15 mL santrifüj tüpleri içerisine 2 g tartılmıştır. Tartım işleminin ardından 100 mL balon joje içerisinde hazırlanan %0,1 (v/v) formik asit ve %4 (w/v) Triton X-100 içeren sulu fazdan her bir örneğe 2 mL olacak şekilde ilave edilmiştir. Ardından karışım 5 dakika çalkalama ve 5 dakika vorteks uygulaması ile karıştırılmış ve emülsiyon oluşturulmuştur. Ekstraksiyon işlemi bu aşamada tamamlanarak emülsiyonların kırılması için 85 °C sıcaklıkta hazırlanmış su banyosu içerisinde beklemeye alınmıştır. 24 saat beklemenin ardından emülsiyon kırılmaları tamamlanarak üç fazlı karışım içerisinde orta sulu faz 5 mL enjektör yardımı ile toplanmıştır. Son olarak hazırlanan örnekler iyon kromatografi cihazına enjekte edilerek analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre örneklerde tespit edilen inorganik anyonlara ait konsantrasyonlar Çizelge 6.22 ve Çizelge 6.23'te verilmiştir.

Çizelge 6.22. Yenilebilir sabit yağ örneklerinde iyon kromatografi ile yapılan inorganik anyonlara ait analiz sonuçları (mgkg⁻¹) (n=3).

Yağ Türü	Florür (F ⁻)	Klorür (Cl ⁻)	Nitrit (NO ₂ ⁻)	Bromür (Br ⁻)	Nitrat (NO ₃ ⁻)	Fosfat (PO ₄ ³⁻)	Sülfat (SO ₄ ²⁻)
Çörekotu Yağı	2,647±0,017	0,8564±0,0052	0,3633±0,014	0,5541±0,0071	0,32±0,0137	11,11±0,2101	1,846±0,0058
Susam Yağı	2,498±0,1991	0,7999±0,0124	0,1806±0,0102	4,496±0,1176	0,3725±0,0241	37,49±0,5944	2,108±0,1627
Buğday Yağı	2,786±0,1221	0,6504±0,0078	0,2157±0,0029	0,5156±0,0391	0,3548±0,0288	8,82±0,1187	1,779±0,005
Ayçiçeği Yağı	1,792±0,0149	0,5731±0,0121	0,1488±0,0016	0,1753±0,004	0,481±0,003	0,52±0,0071	1,577±0,0139
Haşhaş Tohumu Yağı	2,6±0,1733	0,8901±0,0224	0,2176±0,0088	0,3002±0,007	0,3968±0,0077	9,05±0,0022	1,774±0,1513
Keten Tohumu Yağı	2,482±0,0824	0,7056±0,002	0,1566±0,0165	1,318±0,0957	0,3598±0,0096	14,02±0,9909	2,252±0,0491
Hardal Tohumu Yağı	2,849±0,0277	0,7106±0,021	0,2076±0,0097	1,232±0,0581	0,3657±0,0576	8,73±0,2276	2,381±0,099
Isırgan Tohumu Yağı	3,552±0,1037	1,0866±0,041	0,2122±0,0016	4,362±0,1195	1,028±0,0149	20,33±0,0447	2,823±0,0499
Üzüm Çekirdeği Yağı	3,233±0,0274	0,6785±0,0173	0,1951±0,0015	0,259±0,0049	0,3349±0,0336	2,14±0,0427	1,822±0,2867
Aspir Yağı	4,999±0,211	1,1735±0,0278	0,1633±0,0013	TE	0,3303±0,0064	1,47±0,0055	1,974±0,0372
Mısır Yağı	2,624±0,0836	0,7021±0,0108	0,2086±0,0057	TE	0,3497±0,0079	1,04±0,0255	2,125±0,0412
Fındık Yağı	2,918±0,1094	0,6786±0,004	0,1945±0,0062	0,795±0,0154	0,3659±0,0177	11,48±0,2669	2,044±0,1232
Ceviz Yağı-1	5,129±0,1072	0,6455±0,0119	0,1719±0,0372	4,058±0,5926	0,3541±0,0246	41,48±0,6009	1,978±0,0359
Ceviz Yağı-2	2,585±0,0739	0,695±0,0114	0,2158±0,0022	TE	0,6471±0,0111	1,51±0,0112	2,047±0,057
Tatlı Badem Yağı	3,448±0,034	0,6981±0,0117	0,2223±0,0053	4,236±0,2273	0,4148±0,0315	30,33±0,9453	4,688±0,161
Sarımsak Yağı	2,538±0,0473	3,022±0,0718	0,2313±0,0077	TE	0,3295±0,0203	1,093±0,0786	5,413±0,0778
Avokado Yağı	2,611±0,0261	0,6291±0,0094	0,218±0,0018	0,3365±0,0124	0,3468±0,0041	3,805±0,0805	1,947±0,0104
Defne Meyvesi Yağı	6,779±0,048	1,017±0,0338	0,1772±0,0093	2,529±0,2348	0,3775±0,0127	29,39±0,3332	2,846±0,0157
Hindistancevizi Yağı	2,439±0,0145	0,9971±0,0017	0,1949±0,0042	0,9801±0,0068	0,5716±0,0014	6,653±0,1267	2,431±0,0399
Zeytinyağı	2,066±0,0034	0,5428±0,0037	0,1351±0,0014	0,1258±0,0016	0,4319±0,0005	0,7454±0,0387	1,545±0,023
Kantaron Yağı-1	3,293±0,1469	0,7488±0,0117	0,1936±0,0022	TE	0,4119±0,0017	1,339±0,0408	1,69±0,0706
Kantaron Yağı-2	3,309±0,0449	0,7131±0,0129	0,1973±0,0013	TE	0,3471±0,0338	1,202±0,2065	1,555±0,0127

TE: Tespit Edilemedi.

Çizelge 6.23. Yenilebilir esansiyel yağ örneklerinde iyon kromatografi ile yapılan inorganik anyonlara ait analiz sonuçları (mgkg⁻¹) (n=3).

Yağ Türü	Florür (F ⁻)	Klorür (Cl ⁻)	Nitrit (NO ₂ ⁻)	Bromür (Br ⁻)	Nitrat (NO ₃ ⁻)	Fosfat (PO ₄ ³⁻)	Sülfat (SO ₄ ²⁻)
Nane Yağı	1,191±0,0058	0,6686±0,0126	0,1735±0,0156	0,1698±0,0007	0,3511±0,0252	0,7213±0,002	4,593±0,0264
Kekik Yağı	10,12±0,1616	0,9177±0,0229	0,1544±0,0053	TE	0,4545±0,0077	1,032±0,032	1,419±0,0333
Okaliptüs Yağı	4,047±0,019	1,021±0,0394	0,1509±0,0027	TE	0,3492±0,0166	1,004±0,0557	4,686±0,2668
Lavanta Yağı-1	12,1±0,3627	0,9362±0,0167	0,1492±0,011	TE	0,3533±0,0079	1,019±0,0269	1,292±0,039
Lavanta Yağı-2	21,57±0,1148	0,7356±0,0039	0,1526±0,002	TE	0,3794±0,0055	1,042±0,0374	1,764±0,0146
Lavanta Yağı-3	20,64±0,0969	0,6941±0,004	0,5057±0,0288	TE	0,3456±0,0173	0,6734±0,0209	1,559±0,0221

TE: Tespit Edilemedi.

BÖLÜM 7

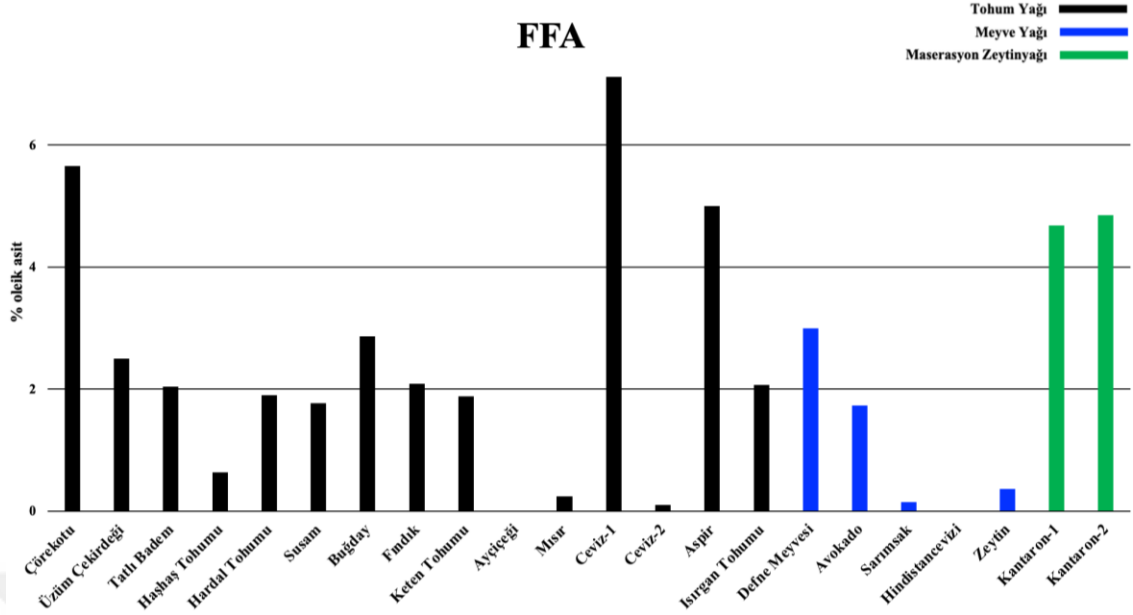
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

EIEB ile gerçekleştirilen anyon analizlerinin yanında, yenilebilir bitkisel yağların bazı fiziksel ve kimyasal parametrelerinin ölçüm ve analizleri yapılmış ve bu veriler ile yağların özelliklerine etkiyebilecek şartların değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Serbest yağ asidi, peroksit, oleik ve linoleik yağ asitleri profilleri yağların orijinleri, elde ediliş yöntemleri ve saklama koşullarından etkilenebilen bazı gösterge parametrelerdir.

Serbest yağ asitliği gıdalarda hidrolitik bozunma kaynaklı oluşan ve sonrasında lipoksijenaz gibi oksidatif bozunmadan sorumlu enzimler için de bir substrat gibi davranan ve lipit oksidasyon ürünleriyle birlikte değerlendirilen bir parametredir. Ayrıca ham gıda ürünlerinde gerçekleşen lipoliz süreci ile de oluşabilmektedir (Irwin & Hedges, 2004). Serbest yağ asitliği; depolama kararlılığını, ham madde kalitesini ve son ürünün tat, koku gibi duyuşal özelliklerini ve kalitesini değerlendirmede önemli bir etkidir (Narasimhan vd., 2001).

Çoğu tohum yağı için serbest yağ asitlerinin oranı 0,5 ile 1,5 arasında değişmekte olup bu değerlerin bitkisel orijinin türüne göre farklılık gösterdiği de bilinmektedir. Örneğin ham palmiye yağı için bu değer 1-4%, pamuk tohumu yağı için 0,5-3%, natürel sızma zeytin yağı için <0,8% gibi farklı aralıklar üzerinden değerlendirme yapılması mümkündür (Gupta, 2017).

Serbest yağ asidi ölçüm sonuçlarına ait grafik Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1. Yenilebilir yağların serbest yağ asidi analiz sonuçları.

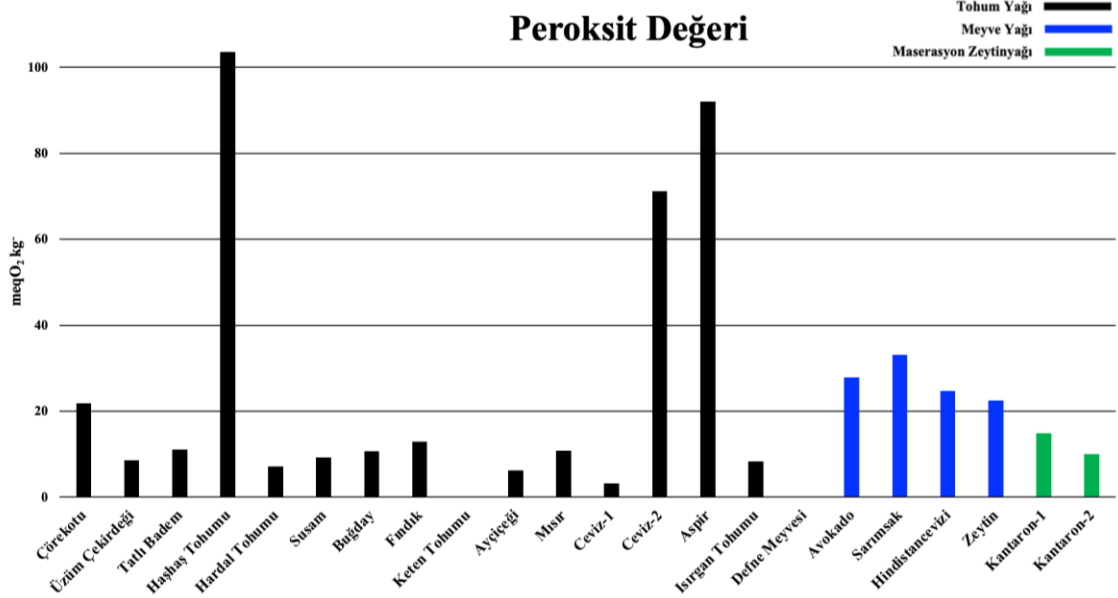
Yapılan analizlerde çoğu tohum yağının serbest yağ asidi içeriğinin %2'den düşük veya yaklaşık 2% kadar olduğu görülmekle birlikte çörekotu, aspir ve ceviz yağlarından biri için serbest yağ asidi içeriğinin >4% olduğu görülmüştür. Çörekotu (*Nigella sativa*) yağı için 2019 yılında yayınlanan bir patent çalışmasında farklı sıkım teknikleri ile elde edilen çörekotu yağlarının serbest yağ asidi içeriklerinin 4,7% ile 8,2% arasında değiştiği belirtilmiştir (Albert vd., 2019). Bu koşullarda çörekotu yağı için tespit edilen serbest yağ asidi değerinin normlar aralığında olduğu söylenebilir. Yine benzer farklılık ceviz yağı için de belirlenmiş olup iki farklı ceviz yağı örneğinde oldukça farklı sonuçlar ile karşılaşılmıştır. Prasad, (2003) çalışmasında ceviz yağı için asit değerinin 0,5 ile 10% arasında değiştiğini söylemekle birlikte bu değer serbest yağ asidi cinsinden yaklaşık olarak <%5 oleik asit olarak alınabilir. Ayrıca Martínez vd., (2010) çalışmasında farklı çeşitlerde cevizlerden elde edilen yağların taze sıkım işlemlerinin ardından peroksitler, fosfatidler ve serbest yağ asidi içeriklerinin oldukça düşük olduğunu (<0,5% oleik asit cinsinden) belirtmiş ve Khir & Pan, (2019) ise Codex Alimentarius çerçevesinde serbest yağ asidi içeriğine dair bir tanımlama olmamakla birlikte rafinasyona gerek duyulmadan ham olarak tüketilebildiğini vurgulamıştır. Bu açıdan değerlendirildiğinde analizi yapılan mevcut ceviz yağı örneklerinden birinin yüksek serbest yağ asidi içeriği sebebi ile uygun olmayan koşullarda beklemiş olabileceği ve sıkım zamanının düşük olan yağa göre daha eski olduğu değerlendirilmiştir. Aspir yağında ise belirlenen yaklaşık %5 oleik asit

cinsinden serbest yağ asidi içeriği ile ilgili literatür çalışmalarında değerlendirilen <1% değerinin ve Türk Gıda Kodeksi'nde kalite kriterleri çerçevesinde kabul edilen asit sayısı değerine (4 mgKOH/g yağ) oranla oldukça yüksek olduğu belirlenmiş ve aspir yağı tazelik ve uygun saklama koşulları açısından olumsuz değerlendirilmiştir (TGK, 2012). Kantaron yağında ise serbest yağ asidi içeriği yüksek olarak belirlenmiş olsa da Gölükcü vd., (2024) çalışmalarında belirledikleri gibi maserasyonda kullanılan zeytin yağının düşük serbest yağ asidi içeriğine karşın kantaron otunun ilavesi ile bekletme koşulları ve süresine bağlı olarak bu değerin arttığı ve 120 günlük bir maserasyon süresinin ardından çalışmamızda da belirlediğimiz değere oldukça yakın olarak %4,81'e kadar yükseldiği görülmüştür. Bu sebeple belirlenen değerlerin uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Peroksit değeri, doymamış yağlarda bulunan çift bağların parçalanarak peroksitlerin oluşması ile sonuçlanan bir kimyasal sürecin ifadesidir. Oksidatif bozunma olarak da ifade edilen bu sürecin sonucunda yağda acılaşmaya sebep olan daha kısa zincirli uçucu bileşikler meydana gelir (Canneddu vd., 2016). Peroksit değeri, yenilebilir yağlarda yağın oksidasyon derecesini ifade ederken, yüksek peroksit değeri yağın kararsızlığının ve acılaşmaya yatkın olduğunun göstergesidir. Buna karşın peroksit değerinin düşük olması ile yağın oksidasyona karşın daha dayanıklı olduğu kabul edilir (Borompichaichartkul vd., 2013). Dolayısıyla, peroksit değeri, yağların kalite değerlendirmesinde temel bir ölçüt olarak kullanılabilir. Yapılan çalışmada kalite parametrelerinden biri olarak yenilebilir yağlarda peroksit değeri analizleri gerçekleştirilmiştir.

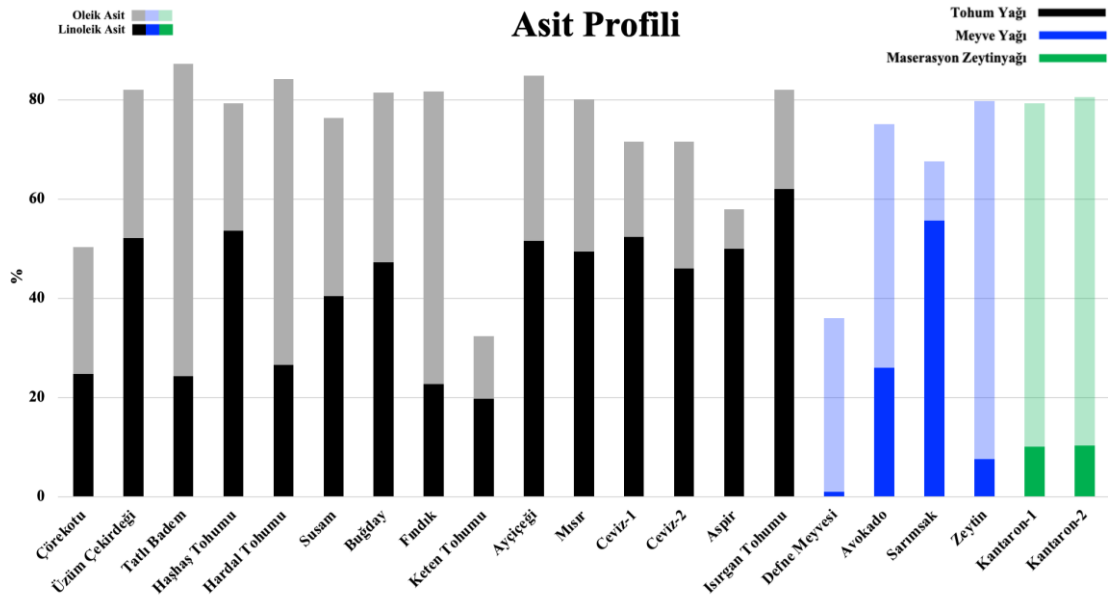
Peroksit analiz sonuçlarına ait grafik Şekil 7.2'de verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi bitkisel yağların kalite kriterleri çerçevesinde belirtilen rafine yağlar için en çok 10 meqO₂kg⁻¹ ve soğuk sıkılmış veya preslenmiş yağlarda ise 15 meqO₂kg⁻¹ peroksit değeri limitleri ile karşılaştırıldığında dört adet tohum yağı ile birlikte defne hariç diğer meyve yağları limitlerin dışında belirlenmiştir. Haşhaş tohumu yağı, aspir yağı ve 2 kodlu ceviz yağı haricinde limit dışında belirlenen diğer yağların peroksit değerleri arasında dramatik farklar bulunmamaktadır. Ancak literatür de bulunan kaynaklar taze yağlar için 10 meqO₂kg⁻¹'in altında, bozulmaya başlayan ve acılaşmış yağlar için 30 meqO₂kg⁻¹'in üzerinde peroksit değerleri sunulurken 100 meqO₂kg⁻¹'i aşan peroksit değerlerinde tüketim sonucu gıda zehirlenmelerine sebep olabilen vakaların oluşabileceği raporlanmıştır (Gordon, 2001; Gotoh & Wada, 2006). Bu şartlar altında piyasa

koşullarında temin edilen yenilebilir yağlardan haşhaş tohumu, ceviz ve aspir yağının peroksit değeri açısından değerlendirildiğinde gıda amaçlı tüketimlerinin sağlık riskleri doğurabileceği söylenebilmektedir.



Şekil 7.2. Yenilebilir yağların peroksit değeri analizi sonuçları.

Asit profili içerisinde bitkisel yağlarda en sık bulunan oleik ve linoleik asit parametrelerinin analizleri gerçekleştirilmiş ve tespit edilen sonuçlara ait grafik Şekil 7.3'te verilmiştir.



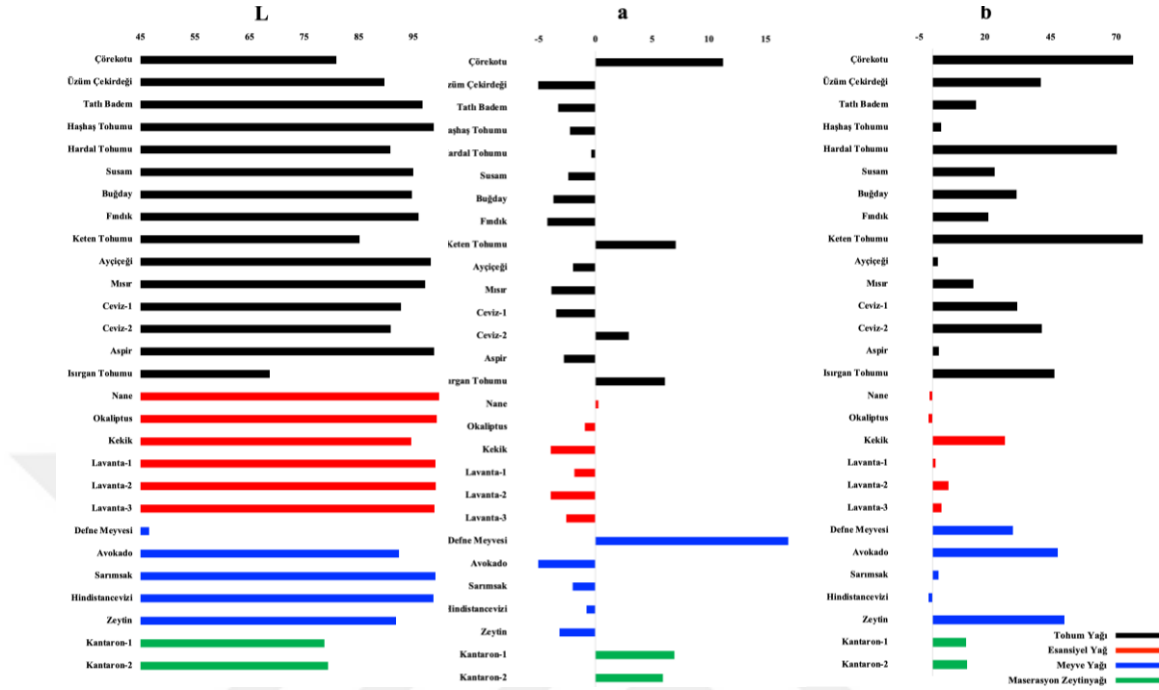
Şekil 7.3. Yenilebilir yağların oleik ve linoleik yağ asidi analiz sonuçları.

Oleik asit (C18:1), tekli doymamış yağ asidi olarak bilinir ve zeytinyağı gibi bazı yağlarda bulunan ana yağ asididir. Antioksidan aktivitesi yüksek olan fenolik bileşikler ile yağın oksidatif bozunmasına karşı direncin artmasına katkıda bulunur (Gnoni vd., 2010). Linoleik asit ise bitkisel yağlarda en çok bulunan çoklu doymamış (C18:2) yağ asitlerinden biridir. Çoklu doymamış yapısı nedeni ile oksidasyona karşı yüksek hassasiyet gösterir ve bu sebeple yağı oksidatif bozunmaya daha yatkın bir hale getirebilir (Frankel, 2012). Bu özellikleri nedeni ile bitkisel yağların fiziksel, kimyasal ve besleyici özelliklerini belirlemede önemli rolü olan iki yağ asidinin değerlendirilmesi amacı ile analizleri yapılmıştır.

Analizleri gerçekleştirilen bitkisel yağlar içerisinde fındık, üzüm çekirdeği, haşhaş tohumu, çörekotu, ceviz-2, buğday ve keten tohumu yağlarının dışında diğer yağlar hem literatür verileri hem de Türk Gıda Kodeksi limitlerinde sunulan oleik ve linoleik asit profillerine uygun belirlenmiştir. Fındık, buğday, keten tohumu, ceviz ve üzüm çekirdeği yağı için belirlenen değerler ise standart sapma ve ölçüm belirsizliği hesaba katıldığında TGK ile belirlenen limitlerin ya içerisinde ya da çok yakın değerlerine erişmektedir (TGK, 2012). Ancak aspir ve haşhaş yağı için belirlenen düşük linoleik asit değerleri için aynı yağların yüksek peroksit değeri sebebi ile oksidasyona uğramış olabileceği güçlü şekilde desteklenmektedir (Francke & Schulz, 1999; Frankel, 2012; Hatanaka, 1999). Bunların yanında çörekotu yağında belirlenen linoleik asit değeri ise hem literatür verilerinin hem de TGK tebliğinin oldukça altında tespit edilmiştir (Kiani vd., 2020; TGK, 2012). Yine yapılan çalışmalar ile farklı yetiştirme, işleme ve depolama şartlarında çörekotu yağının yağ asidi kompozisyonunun ve özellikle ana bileşiklerden biri olan linoleik asit içeriğinin oldukça geniş bir aralıkta değişebileceği de ortaya konulmuştur (Sıcak & Erdoğan Eliuz, 2019; Üstun vd., 1990). Buna örnek olarak Sıcak & Erdoğan Eliuz, (2019) çalışmalarında Köyceğiz bölgesinde yetişen *Nigella sativa* tohumu yağında linoleik asit oranını %8,05 olarak belirlemiştir. Yine farklı bir çalışmada Pehlivanoğlu vd., (2021) piyasa koşullarında satılan soğuk sıkım çörekotu yağlarında linoleik asit içeriklerini %27,69 ile %46,36 aralığında belirlemişlerdir. Bu veriler ışığında değerlendirildiğinde tespit edilen %24,72 linoleik asit içeriği, literatür çalışmaları ile tespit edilen değerler aralığında olağan kabul edilebilir.

Bitkisel yağların renk ve parlaklıklarına dair fiziksel özelliklerinin belirlenmesi, ürün kalitesi ve tüketici tarafından kabul edilebilirliğinin değerlendirilmesinde önemli bir

parametredir (Dedebaş, 2018). Şekil 7.4'te CIE Lab renk uzayına ait analiz sonuçları verilmiştir.

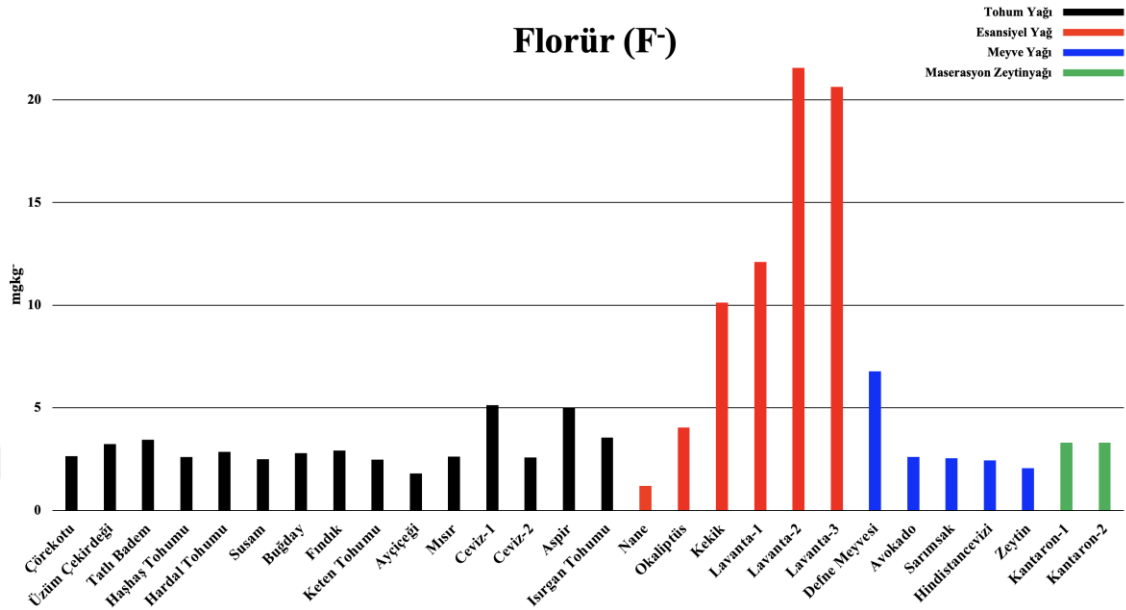


Şekil 7.4. Yenilebilir yağların L*, a*, b* parlaklık ve renk özellikleri.

Analizi yapılan yağlar içerisinde Defne meyvesi ve ısrırgan tohumu yağı çıplak gözle de görülebilir şekilde koyu renkli olup bu L* değerleri ile de açıkça belirlenmiştir. Bunların dışında kantaron, keten tohumu ve çörekotu yağlarının da L* değerlerinin düşük olarak belirlenmesi yağların orijinleri ve işlenme yöntemleri (kantaron için maserasyon işlemi sebebi ile) kaynaklı olarak daha karanlık görünmektedir. Yine L* değerlerinin düşük olarak belirlendiği tüm yağlarda a* değerinin pozitif bölgede kırmızı renkte olduğu bu yağlara ek olarak peroksit değerinin yüksek tespit edildiği ceviz-2 yağının da oksidatif bozulma sebebi ile +a değerlerinde bulunduğu belirlenmiştir. Nane, okaliptüs ve hindistancevizi yağlarının negatif bölgede b* değerlerinde bulunması sebebi ile hafif mavi renkte olduğu diğer tüm yağların ise +b değerleri ile sarı tonları renkte oldukları tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında asıl amaçlanan EIEB metodu uygulanarak florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat ve sülfat iyonları gibi bazı inorganik anyonların iyon kromatografisi ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Tayin edilen florür konsantrasyonlarının

üç lavanta yağı başta olmak üzere kekik, defne meyvesi, ceviz-1 ve aspir yağında 5 mgkg⁻¹ üzerinde sonuçlar elde edilmiştir. Florür analiz sonuçları Şekil 7.5'te verilmiştir.

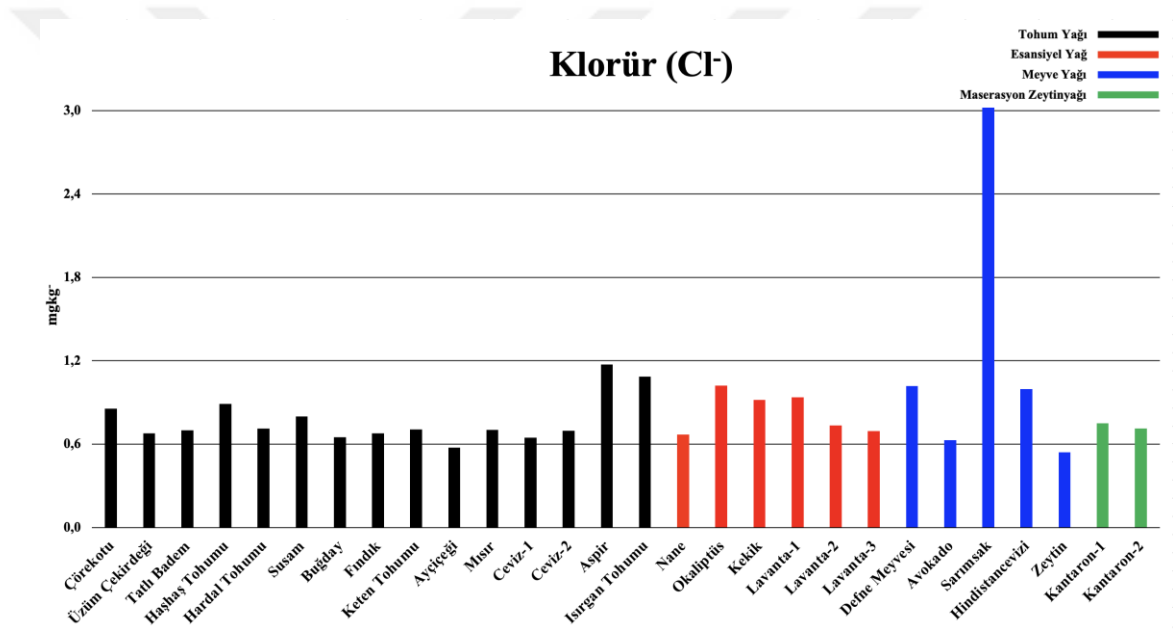


Şekil 7.5. EIEB ile tayin edilen florür (F⁻) değerleri.

Bitkisel yağlarda florür içeriğinin ana kaynağı olarak bitkinin yetiştirilmesinde maruz kaldığı sulama ve gübreleme materyalleri olduğu düşünülmektedir (Aydın, 2017; Tongesayi & Tongesayi, 2015). Yine, florür iyon kaynağı olarak tarımsal üretimde kullanılan oxyfluorfen, pyroxsulam, quinmerac, sulfuryl fluoride gibi pestisit etkenlerinin de olduğu bilinmektedir ve Avrupa Birliği florür iyonu için yağlı tohum ve meyvelerde 2 mgkg⁻¹, yağlı yemişlerde ise 30 mgkg⁻¹ maksimum limitlere izin vermiştir (European Commission, 2022). Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) hem çocuklar hem de tüm yetişkinler için tüm kaynaklardan florürün kabul edilebilir alım değerini günde 0,05 mg/kg vücut ağırlığı olarak sınırlandırmıştır (EFSA, 2013). IOM, (1997) (Institute of Medicine Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes) ise 9-70+ yaş aralığı için günlük alım miktarını 10 mg olarak belirtmiştir. Zeytinyağında inorganik anyonların analizi için yapılan bir çalışmada, ters faz dispersif sıvı-sıvı mikro-ekstraksiyon (RP-DLLME) yöntemi iyon kromatografisi ile birleştirilmiş ve üçü ticari biri ise ev yapımı olan zeytinyağlarında inorganik anyonlara ait içerikler belirlenmiştir ve çalışmada florür iyonu için ticari çeşitlerin birinde 1,57±0,07 mgL⁻¹ olarak belirlenmiştir (Rezaeinejad & Hashemi, 2021). Akut florür toksisitesinin mide ve bağırsak rahatsızlıkları, nörolojik bazı sorunlar ve böbrek hasarı gibi sonuçlar doğurabileceğine

dair çalışmalar bulunmaktadır (Buzalaf & Whitford, 2011). Bu şartlarda Lavanta yağları, kekik ve defne meyvesi için sürekli tüketim halinde potansiyel bir sağlık riskinin oluşma olasılığı bulunmasının yanında ceviz-1 ve aspir yağı için ise yine risk potansiyeli taşıdığı belirtilebilir.

Klorür iyonu analiz sonuçları değerlendirildiğinde özellikle sarımsak yağında belirlenen 3,022 mgkg⁻¹ diğer sonuçların oldukça üzerinde bulunmaktadır. Bu durumun sebebinin bitkinin yetiştirme koşullarına bağlı olduğuna ve sarımsak bitkisinde klorür iyon yüksekliğinin toprak tuzluluğu ile doğrudan ilişkili olduğuna dair çalışmalar bulunmaktadır (Ghassemi & Raei, 2021). Klorür iyonu analiz sonuçları Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.6. EIEB ile belirlenen klorür (Cl⁻) değerlerin.

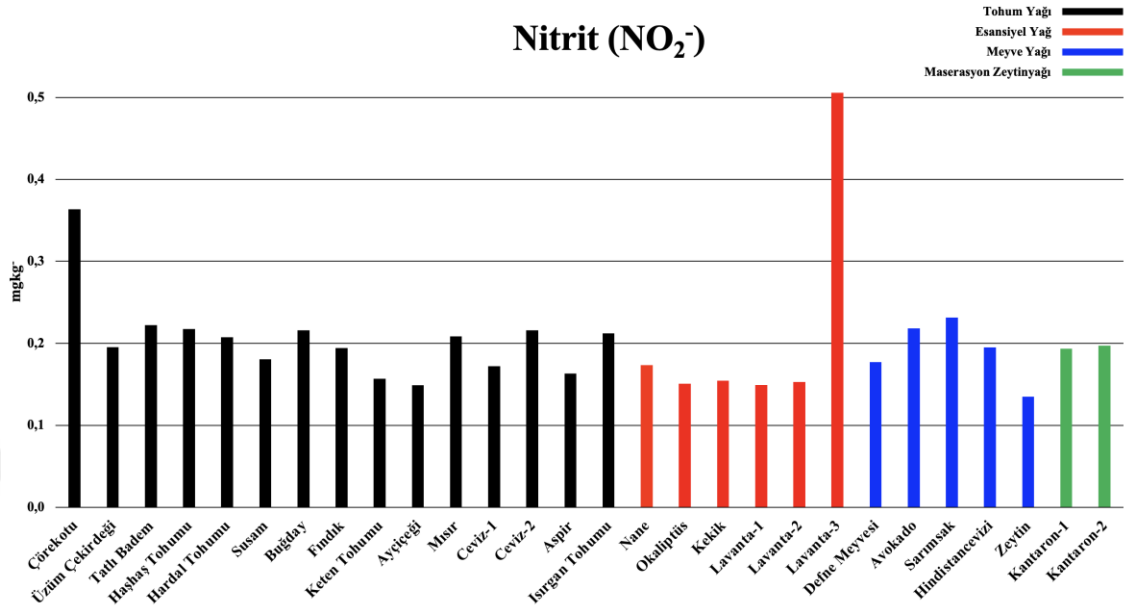
Isırgan tohumu, aspir, okaliptüs ve defne meyvesi yağlarının klorür içerikleri ise 1 mgkg⁻¹'in üzerine çıkmıştır. Bunun dışında tüm yağlarda klorür içerikleri 1 mgkg⁻¹ değerinin altında bulunmuştur. Klorürün mevcut gıda güvenliği standartlarında bitkisel yağlarda bulunabilir miktarlarına yönelik bir kriter bulunmamakla birlikte, dolaylı olarak bazı referanslar baz alınabilir. Bunlar içerisinde Dünya Sağlık Örgütünün günlük 5 g olarak belirlenen NaCl tüketimi ele alınabilirken çalışma çerçevesinde tespit edilen değerler bu limitlere uygun olarak değerlendirilebilir (WHO, 1998). Ayrıca EFSA Beslenme, Yeni Gıdalar ve Gıda Alerjenleri (NDA) Paneli, klorür için diyet referans değerlerini (DRV), çocuklarda günlük 1,7 g ve hamile ve emziren kadınlar da dahil olmak

üzere yetişkinler için 3,1 g olarak belirlemiştir (Turck vd., 2019). Yapılmış literatür çalışmalarına bakıldığında Dugo vd., (2007) ticari tohum yağlarında yaptıkları analizler ile klorür iyonunu en düşük fıstık yağında 1,04 mgkg⁻¹, en yüksek mısır yağında 6,31 mgkg⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada zeytinyağında yapılan analizlerde çekirdeksiz zeytin örneklerinden elde edilen yağlarda 4,55 ve 7,6 mgkg⁻¹, tüm meyveden elde edilen yağda ise 18,2 mgkg⁻¹ klorür iyonu derişimi bildirmişlerdir (Dugo vd., 2007). Farklı bir çalışmada ise yine zeytinyağında yapılan analizlerde incelenen dört farklı çeşit içerisinde klorür iyonu 0,83 mgkg⁻¹ ile 1,83 mgkg⁻¹ aralığında tespit edilmiştir (Rezaeinejad & Hashemi, 2021). Çalışmada belirlenen klorür içerikleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında ise çoğu belirlenen değerin altında olduğu görülmektedir. Bu durum özellikle ısı rafinasyon işlemleri görmeyen natürel sızma zeytinyağları gibi soğuk sıkım yağlarda (Guirrou vd., 2024) ve temizleme proseslerinde iyi yıkanmış yağlarda (Lakshmanan & Yung, 2021) klorür miktarlarının azalabileceğine dair önceki çalışmalar ile açıklanabilmektedir.

Klorür iyonlarının yenilebilir bitkisel yağların içeriğinde bulunabilmesinin yolları olarak özellikle bitkinin yetiştirme döneminde yapılan uygulamalar ve sulama sularının tuzluluk gibi parametrelerinin yüksek olması sonucu gerçekleşebildiği gibi rafinasyon işlemlerinde kullanılan kimyasallar ve klorlu bileşikler sebebi ile de olabileceği vurgulanmıştır (Buldini, Ferri, vd., 1997; Dugo vd., 2007). Klorürün fizyolojik olarak ozmotik basıncın düzenlenmesi, asit-baz dengesinin korunması, hücre zarı potansiyelinin sürdürülmesi ve besin, atık ürün taşınımında kritik rol oynaması gibi insan vücudunda kritik rolleri bulunmakla birlikte klorür dengesizliği sonucu metabolik asidoz, organ disfonksiyonu ve hemodinamik instabilite gibi olumsuzluklara yol açabileceği bildirilmiştir (Sagar & Lohiya, 2024).

Bitkisel yağlarda yapılan nitrit analizlerine ait sonuçlar incelendiğinde yalnızca çörekotu yağı ve lavanta-3 yağında 0,3 mgkg⁻¹'nin üzerinde derişimler belirlenmiştir. Lavanta-3 yağında bu değer 0,5 mgkg⁻¹'nin üzerine çıkmakta bunun dışında kalan tüm yağlarda ise yaklaşık 0,2 mgkg⁻¹ düzeyinde veya altında NO₂⁻ derişimi bulunmaktadır. Belirlenen nitrit değerleri Şekil 7.7'de verilmiştir. Nitrit iyonu için olası bulaşı kaynakları olarak nitratlı gübrelerin bitkilerce nitrite redüksiyonu, toprak ve sulama suyu kirliliği gibi faktörlerin yanında yağ çıkarma süreçlerinde gerçekleşen enzimatik veya mikrobiyal

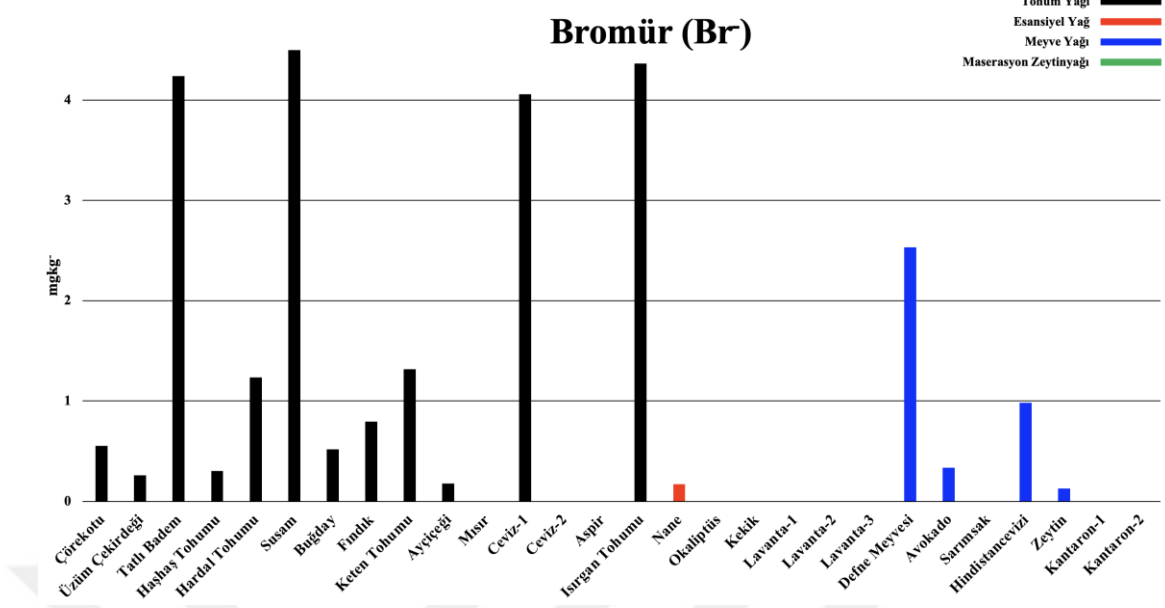
aktivite ve ısı, ışık etkenleri gibi depolama koşullarında oluşan dış faktörler sayılabilir (FAO & WHO, 2017; Hord vd., 2009; ISO, 1984; Schrenk vd., 2020; WHO, 1998).



Şekil 7.7. EIEB ile belirlenen nitrit (NO₂⁻) değerleri.

Nitrit iyonunun insan sağlığına olası birtakım etkileri bulunmaktadır. Bu etkiler arasında methemoglobinemi (mavi bebek sendromu) (WHO, 1998), kanserojen N-nitrozoamin oluşumu (WHO, 1998), nitrik oksit öncülü olması vesilesi ile vazodilatasyon (damar genişlemesi) ve hipotansiyona yol açması (Lundberg vd., 2008) ve nörotoksik etkiler (Gunasekar vd., 2001) sayılabilir. Nitrit için günlük alım değeri WHO tarafından yaş grubu gözetmeksizin tüm çocuk (3 aydan küçük bebekler hariç) ve yetişkinlerde 0,07 mg/kg vücut ağırlığı/gün olarak belirlenmiştir (FAO & WHO, 2017). Bu şartlar altında yağ içeriklerinde belirlenen 0,1-0,5 mgkg⁻¹ nitrit derişimi 15 g yağ tüketimine karşılık günlük alım değerinin %1'inden azını oluşturmaktadır. Bu açıdan yağ içeriklerinde tespit edilen nitrit değerlerinin sağlık açısından risk taşımadığı söylenebilir.

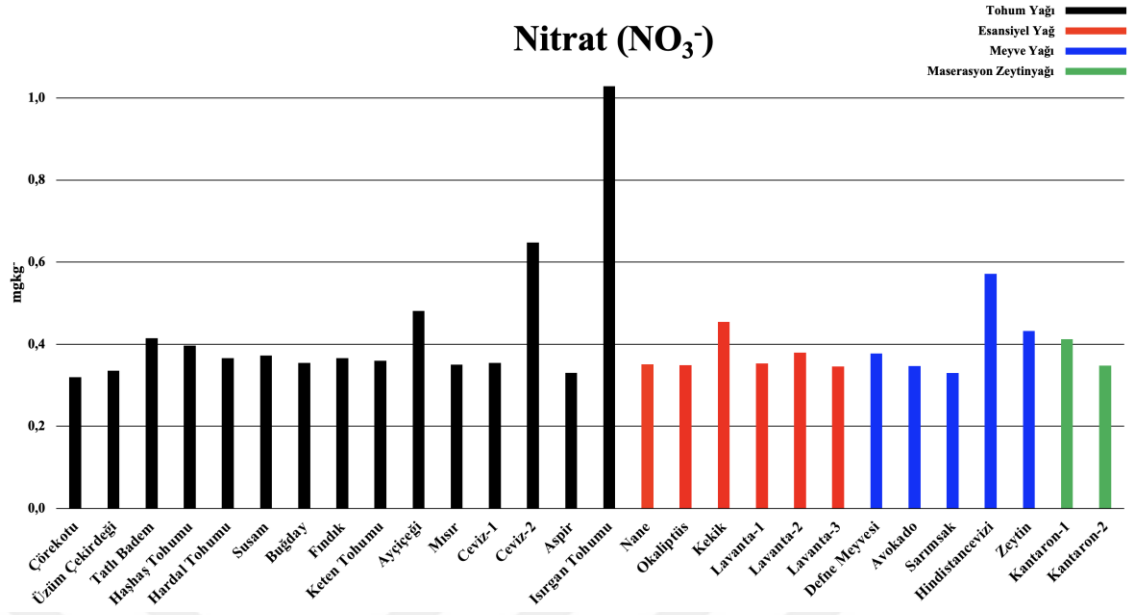
Bromür analiz sonuçlarına bakıldığında özellikle susam, ısırgan tohumu, tatlı badem ve ceviz-1 yağında 4 mgkg⁻¹ derişiminin üzerinde tespit edildiği görülmektedir. Bunun yanında tespit edilen en düşük miktar 0,126 mgkg⁻¹ ile zeytinyağında belirlenmiştir. Ortalama aralık ise çoğu bitkisel yağ için 0,1 ile 2,5 mgkg⁻¹ arasında değişmektedir. Analiz sonuçlarına ait grafik Şekil 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7.8. EIEB ile belirlenen bromür (Br⁻) değerleri.

Bromür için kabul edilebilir günlük alım değeri EFSA tarafından 0,4 mg/kg vücut ağırlığı/gün düzeyinde olduğu tespit edilmiştir. Bu değer, genel insan popülasyonu için geçerli olup özellikle hamile ve emziren kadınların fetüsleri ve bebekleri dahil olmak üzere nörogelişimsel etkileri önlemeyi hedeflemektedir (Bennekou vd., 2025). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre bitkisel yağlarda belirlenen bromür derişimlerinin yetişkin insanlarda toksik etki göstermeyecek seviyelerde olduğu söylenebilmektedir.

Bitkisel yağlarda belirlenen nitrat düzeyleri incelendiğinde ısırgan tohumu (1,028 mgkg⁻¹), hindistancevizi (0,5716 mgkg⁻¹) ve ceviz-2 yağı (0,6471 mgkg⁻¹) örneklerinin en yüksek içeriklere sahip olduğu görülmektedir. Diğer bitkisel yağ içeriklerinde ise nitrit derişimi 0,32 ile 0,48 mgkg⁻¹ aralığında değişmektedir. Bitkisel ürünlerdeki nitrat içeriğinin başlıca kaynağının toprak olduğu bilinmektedir (Bowles vd., 2024; Özdestan & Üren, 2010). Özellikle azotlu gübre kullanımları ve toprakta potasyum eksikliği sebebi ile bitkilerde nitrat redüktaz enziminin deaktivasyonu nitrat birikimine sebep olabilmekte (Özdestan & Üren, 2010) ve tespit edilen içeriklerin bu ilişkilerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Belirlenen nitrat derişimlerine ait görsel grafik Şekil 7.9’da verilmiştir.

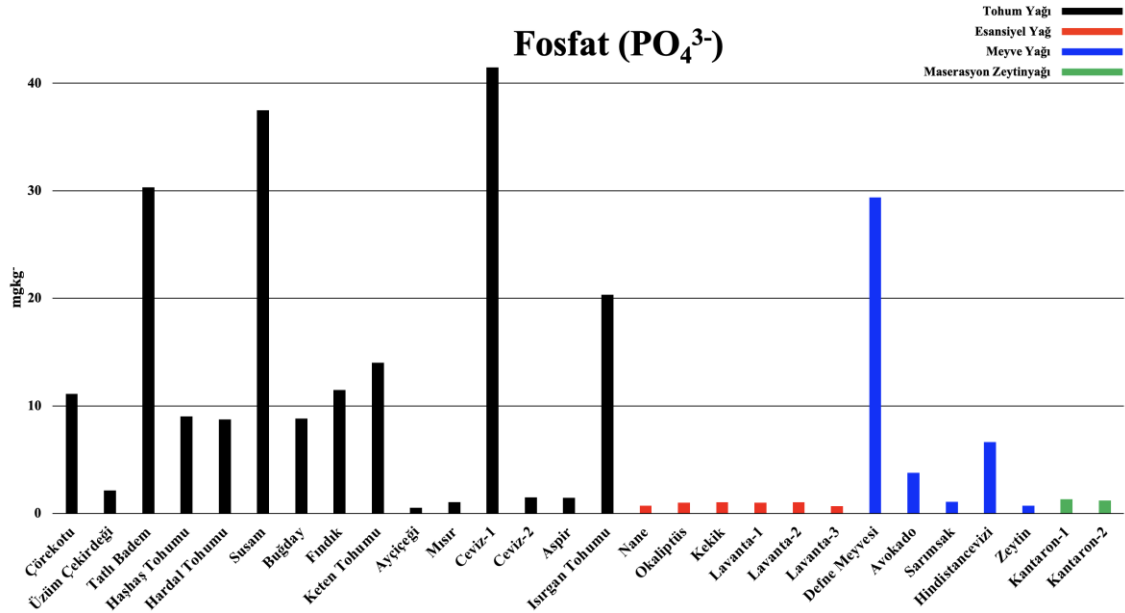


Şekil 7.9. EIEB ile belirlenen nitrit (NO₃⁻) değerleri.

EFSA'nın nitrat için belirlediği gıda ile alınabilen kabul edilebilir günlük miktarı (ADI) değeri 0-3,7 mgNO₃⁻kg⁻¹'dir. Yetişkinler için maksimum limit (60 kg) ise 222 mg olarak belirtilmektedir (Mortensen vd., 2017). WHO tarafından toksik doz olarak belirtilen LD₅₀, sıçanlarda 3,7 gkg⁻¹ (WHO, 1998) derişimde belirlenmiş olup bitkisel yağlarda tespit edilen değerler günlük 15 g tüketim miktarlarında en yüksek %0,007 ADI değerine ulaşmakta (1,028 mgkg⁻¹ derişim ile ısırgan tohumu yağı için hesaplanmıştır) ve toksik olarak değerlendirilmemektedir. Gıda ürünlerin en yüksek nitrat bulaşı kaynağı olarak nitratlı gübre kullanımı ile toprak ve sulama suyundaki birikim düzeylerinin olduğu dikkate alınmaktadır. Yine bazı bitkilerin nitrat biriktirme eğiliminde olmaları ile yağ çıkarma süreçlerinde bitki dokularından nitrat geçişi de diğer bulaşı yolları olarak kabul edilebilir (Mortensen vd., 2017). Rezaeinejad & Hashemi, çalışmasında zeytinyağı örneklerinde araştırdıkları nitrat içeriklerini en düşük 0,1 mgL⁻¹ ile en yüksek 0,42 mgL⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Rezaeinejad & Hashemi, 2021). Çalışma kapsamında belirlenen nitrat içeriklerinin hem literatür değerleri ile hem de uluslararası otoritelerin (EFSA) belirlediği gıda ile alınabilir nitrat limit değerleri ile uyumlu olduğu değerlendirilmiştir.

Fosfat anyonu analiz sonuçlarına ait grafik Şekil 7.10'da verilmiştir. Fosfat anyonu analiz sonuçlarına göre bitkisel yağların içerik bakımında üç gruba ayrılabilceği görülmektedir. Bu durumda ceviz, susam, tatlı badem, defne meyvesi ve ısırgan tohumu yağlarını 20 mgkg⁻¹ derişimin üzerinde yüksek fosfatlılar, keten tohumu, çörekotu, fındık,

haşhaş yağlarını 5 ile 20 20 mgkg⁻¹ aralığında orta seviye fosfat içeren yağlar ve zeytinyağı, ayçiçeği, üzüm, avokado ve esansiyel yağlar 5 mgkg⁻¹ derişimin altında düşük fosfor içeren yağlar olarak gruplandırmak değerlendirme açısından kolaylık sağlamaktadır.

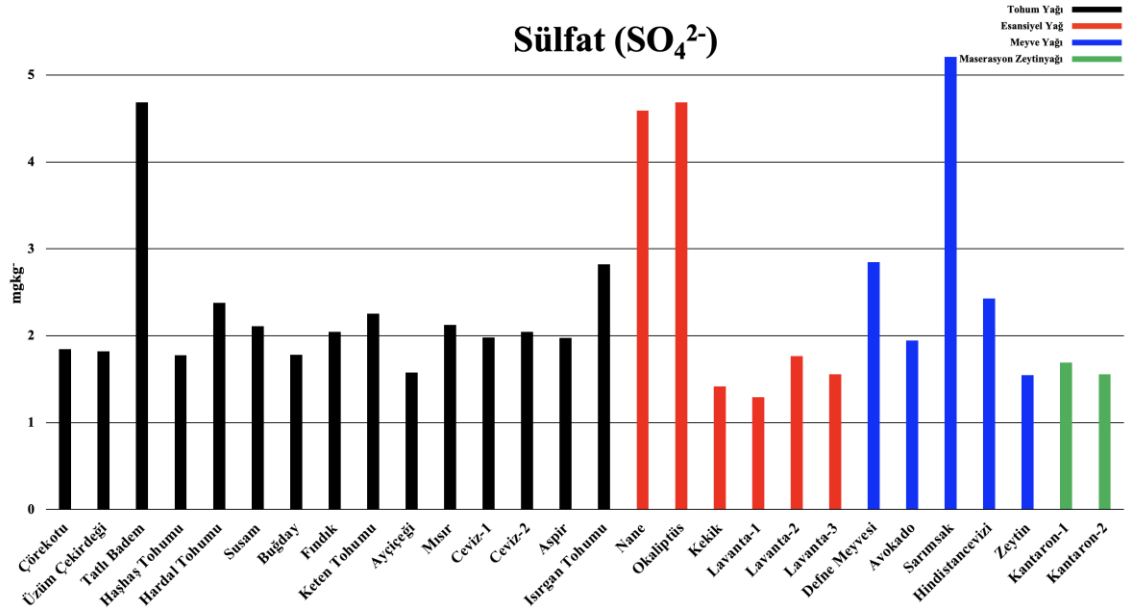


Şekil 7.10. EIEB ile belirlenen fosfat (PO₄³⁻) değerleri.

Fosfor ve fosforlu bileşikler için gıda katkı maddelerinde EFSA'nın belirlediği kabul edilebilir günlük alım miktarı (ADI) 40 mg/kg vücut ağırlığı/gün fosfat olarak sınırlandırılmış olup bu değer genel insan popülasyonu için geçerlidir (Younes vd., 2019). EFSA, gıda olarak tüketim referans değerini fosfor formu olarak farklı fizyolojik ihtiyaçlara göre 18 yaşından büyük hamile ve emzirenler dahil olmak üzere tüm kadın ve erkekler için 550 mg/gün, bebekler için 160 mg/gün, çocuklar için 440 mg/gün, ergenler için 640 mg/gün olarak önermiştir (EFSA, 2015). Yüksek tüketim miktarlarında fosfat iyonunun kronik böbrek hastalarında hiperfosfatemi riski oluşturabileceği ve vücutta kalsiyum fosfor dengesinin bozulmasına sebep olarak osteoporoza sebep olabileceği raporlanmıştır (Beloosesky vd., 2003; Slinin vd., 2011). Buldini vd., çalışmasında zeytin, fıstık, soya, ayçiçeği ve margarin yağlarında iyon kromatografi ile belirlenen fosfat içerikleri fosfor cinsinden en düşük zeytinyağında <10 µgkg⁻¹, en yüksek ise soya fasulyesi yağında 530 mgkg⁻¹ olarak raporlanmıştır (Buldini, Ferri, vd., 1997). Zeytinyağında fosfat anyonunun tayinine yönelik farklı bir çalışmada ise dört farklı zeytinyağı örneğinde fosfat içeriği H₂PO₄⁻ cinsinden 0,48 ile 3,13 mgL⁻¹ derişimde belirlenmiştir (Rezaeinejad &

Hashemi, 2021). Campos & Cassella, (2018) ise altı farklı bitkisel yağda fosfat anyonunu en yüksek zeytinyağı numunesinde 0,84 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir. Yine Dugo vd., üç farklı zeytin ve dört çeşit tohum yağı örneğinde yaptıkları çalışma ile fosfat anyonunu en düşük zeytin ve fıstık yağında 0,22 mg kg^{-1} , en yüksek ise mısır yağında 0,87 mg kg^{-1} olarak rapor etmişlerdir (Dugo vd., 2007). Literatür çalışmaları ve belirlenen limit değerler açısından, bitkisel yağlarda belirlenen fosfat anyonu derişimlerinin hem limit değerlerine uygun olup sağlık riski taşımadığı hem de literatür değerlerine paralellik göstermesi açısından uygun olduğu değerlendirilmiştir.

Sülfat anyonu sonuçlarına bakıldığında ise tatlı badem, nane ve okaliptüs yağının 4 mg kg^{-1} , sarımsak yağının ise 5 mg kg^{-1} derişiminin üzerinde tespit edildiği görülmektedir. Bu dört yağın dışında kalan diğer tüm yağlarda sülfat miktarı ise 1-3 mg kg^{-1} derişim aralında bulunmaktadır. Bitkisel yağlarda belirlenen sülfat anyonlarına ait sonuçlar Şekil 7.11’de verilmiştir.



Şekil 7.11. EIEB ile belirlenen sülfat (SO₄²⁻) değerleri.

Özellikle esansiyel yağlarda belirlenen sülfat içeriklerinin esansiyel yağ eldesinde kullanılan su buharı distilasyonu sonrasında suyun ayrılması için kullanılan sodyum sülfat bileşiği kaynaklı olduğu düşünülmekte olup bu durum farklı literatür çalışmaları ile desteklenmektedir. Bunun yanında yine bazı çalışmalar bitkisel yağların rafinasyonu ve işlenmesi esnasında ağartma amaçlı bazı sülfatlı kimyasal bileşiklerin kullanıldığını da göstermektedir (Chakawa vd., 2019). Ayrıca sarımsak yağı gibi bazı bitkisel yağların

doğal olarak bünyesinde barındırdığı sülfat içerikli biyoaktif bileşenlerin de yağa geçmiş olabildiği mümkündür (Shang vd., 2019).

Yüksek sülfat düzeylerinin insan vücudunda gastrointestinal irritasyona bağlı mide rahatsızlıklarına sebep olabileceği bilinmek ile birlikte Dünya Sağlık Örgütü gıda yolu ile günlük sülfat alım miktarını 500 mg olarak sınırlandırmıştır (WHO, 1998). Yine WHO raporuna göre sülfat için bazı deney hayvanları ve gönüllü insan çalışmaları ile laksatif (müshil) etki gösterebilen doz miktarını 1000-1200 mgL⁻ konsantrasyonlarda olduğu bildirmiştir (WHO, 1998). EFSA sülfat için kabul edilebilir günlük alım (ADI) değerini yaş grubu ve cinsiyete bağlı olmayarak 100 mg/kg vücut ağırlığı (60 kg insan için 6g/gün) olarak önermiştir (EFSA, 2008). Yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında, Scheffrahn vd., sülfürlü florür (zirai uygulamalarda fumigant) uygulanan gıda örneklerinde florür ve sülfat iyon birikimlerini araştırdıkları bir çalışmada proses öncesi yemeklik yağ içeriğinde 44,8 mgkg⁻ sülfat iyonu belirlemişlerdir (Scheffrahn vd., 1989). Farklı bir çalışmada ise soya fasulyesi, mısır, kanola, ayçiçeği ve iki çeşit zeytinyağında iyon kromatografi ile sülfat derişimleri en düşük mısır yağında 0,079 µgg⁻, en yüksek ise soya fasulyesi yağında 0,39 µgg⁻ olarak belirlenmiştir (Campos & Cassella, 2018). Rezaeinejad & Hashemi, farklı çeşit zeytinyağlarında sülfat bileşimini 0,19 ile 0,33 mgL⁻ aralığında belirlemişlerdir (Rezaeinejad & Hashemi, 2021). Yenilebilir bitkisel yağlarda inorganik anyonların araştırıldığı bir çalışmada yedi farklı bitkisel yağ örneğinde sülfat derişimleri fıstık yağında en düşük 0,29 mgkg⁻ ve çekirdekli zeytinden elde edilen yağda en yüksek 3,13 mgkg⁻ derişim değerleri tespit edilmiştir (Dugo vd., 2007). IOM (Institute of Medicine, USA) raporunda da belirtilen günlük sülfat alım düzeyi gıdalar üzerinden 0,2 g/gün ile 1,5 g/gün (2,1-15,8 mmol/gün) arasında derişirken toplam miktarın ise 3,25-5,55 g olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında laksatif etkiye sebep olabilen miktarlar ise dünya sağlık örgütü verilerine paralel şekilde değerlendirilen çalışmalar ile desteklenmiştir (Institute of Medicine, 2005). Çalışma çerçevesinde incelenen bitkisel yağlarda belirlenmiş olan sülfat derişimleri, uluslararası otoritelerin sunduğu kriterler ve uyarılar dikkate alındığında aynı şekilde literatürdeki benzer veriler ile paralellik göstermekte ve sağlık açısından sülfat derişimine bağlı risk faktörü görülmemektedir.

Bu çalışma ile bitkisel yağlarda inorganik anyonların tayini için geliştirilen EIEB metodunun analitik yöntem ve validasyon parametreleri açısından literatürde bulunan geçmiş çalışmalar ile karşılaştırılması Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Yağlı matrikslerde inorganik anyonların ekstraksiyonu ve tayini için geliştirilen yöntemler arası karşılaştırma tablosu.

Örnek	Anyon	Ekstraksiyon Yöntemi	Analitik Teknik	Tespit Limiti μgkg^{-1}	Lineer Aralık μgkg^{-1}	RSD %	Ekstraksiyon Süresi dk	Referans
Zeytinyağı	F ⁻	TF-DSSME	IC	8	1000-40000	4,3	10	(Rezaeinejad & Hashemi, 2021)
Zeytinyağı	F ⁻	USD-SSE	CE	40	4200-21000	1,6	30	(Travassos Lemos vd., 2015)
Bitkisel yağ (Fıstık, mısır, ayçiçeği, soya, zeytinyağı)	F ⁻	USD-SSE	IEC	9,3	0-100000	0,852	45	(Dugo vd., 2007)
Zeytinyağı	F ⁻	EIEB	IC	13,1	80-4000	5,629	-	Bu çalışma.
Ayçiçek yağı	F ⁻	EIEB	IC	5,1	80-4000	2,055	-	Bu çalışma.
Nane yağı	F ⁻	EIEB	IC	6,3	80-4000	2,515	-	Bu çalışma.
Hindistancevizi yağı	F ⁻	EIEB	IC	4,7	80-4000	1,848	-	Bu çalışma.
Zeytinyağı	Cl ⁻	TF-DSSME	IC	8	1000-40000	12,9	10	(Rezaeinejad & Hashemi, 2021)
Zeytinyağı	Cl ⁻	USD-SSE	CE	20	0-23400	7,8	30	(Travassos Lemos vd., 2015)
Bitkisel yağ (Mısır, kanola, ayçiçeği, soya, zeytinyağı)	Cl ⁻	SSE/KFE	IC	5	50-500	5,2	45	(Campos & Cassella, 2018)
Bitkisel yağ (Fıstık, mısır, ayçiçeği, soya, zeytinyağı)	Cl ⁻	USD-SSE	IEC	10	0-100000	1,171	45	(Dugo vd., 2007)
Bitkisel yağ (Zeytinyağı, fıstık, soya, ayçiçeği, margarin)	Cl ⁻	Sabunlaştırma/UV-kataliz	IC	10	20-2000	<3	100	(Buldini, Ferri, vd., 1997)
Zeytinyağı	Cl ⁻	EIEB	IC	49,6	400-20000	4,2	-	Bu çalışma.
Ayçiçek yağı	Cl ⁻	EIEB	IC	42,2	400-20000	3,516	-	Bu çalışma.
Nane yağı	Cl ⁻	EIEB	IC	67,7	400-20000	5,773	-	Bu çalışma.
Hindistancevizi yağı	Cl ⁻	EIEB	IC	62,8	400-20000	5,156	-	Bu çalışma.
Bitkisel yağ (Fıstık, mısır, ayçiçeği, soya, zeytinyağı)	Br ⁻	USD-SSE	IEC	8,4	0-100000	10,84	45	(Dugo vd., 2007)
Zeytinyağı	Br ⁻	EIEB	IC	19,9	400-20000	1,58	-	Bu çalışma.
Ayçiçek yağı	Br ⁻	EIEB	IC	10,1	400-20000	0,84	-	Bu çalışma.
Nane yağı	Br ⁻	EIEB	IC	29,9	400-20000	2,609	-	Bu çalışma.
Hindistancevizi yağı	Br ⁻	EIEB	IC	76,6	400-20000	6,382	-	Bu çalışma.
Zeytinyağı	SO ₄ ²⁻	TF-DSSME	IC	5	1000-40000	3,7	10	(Rezaeinejad & Hashemi, 2021)
Zeytinyağı	SO ₄ ²⁻	USD-SSE	CE	20	0-48200	11,7	30	(Travassos Lemos vd., 2015)
Bitkisel yağ (Zeytinyağı, mısır, kanola, ayçiçeği, soya)	SO ₄ ²⁻	SSE/KFE	IC	8	50-500	4,8	45	(Campos & Cassella, 2018)
Bitkisel yağ (Kurkas)	SO ₄ ²⁻	Çözünürleştirme	IC	-	200-3000	<17,1	-	(Y. Zhang vd., 2014)
Bitkisel yağ (Fıstık, mısır, ayçiçeği, soya, zeytinyağı)	SO ₄ ²⁻	USD-SSE	IEC	25	0-100000	4,04	45	(Dugo vd., 2007)
Bitkisel yağ (Zeytinyağı, fıstık, soya, ayçiçeği, margarin)	SO ₄ ²⁻	Sabunlaştırma/UV-kataliz	IC	30	40-2000	<3	100	(Buldini, Ferri, vd., 1997)
Zeytinyağı	SO ₄ ²⁻	EIEB	IC	43,8	400-20000	3,72	-	Bu çalışma.

Ayçiçek yağı	SO ₄ ²⁻	EIEB	IC	43	400-20000	3,571	-	Bu çalışma.
Nane yağı	SO ₄ ²⁻	EIEB	IC	79,7	400-20000	6,849	-	Bu çalışma.
Hindistancevizi yağı	SO ₄ ²⁻	EIEB	IC	44,4	400-20000	3,539	-	Bu çalışma.
Zeytinyağı	H ₂ PO ₄ ⁻	TF-DSSME	IC	15	1000-40000	6,3	10	(Rezaeinejad & Hashemi, 2021)
Bitkisel yağ (Zeytinyağı, mısır, ayçiçeği, kanola, soya)	PO ₄ ³⁻	SSE/KFE	IC	20	60-500	3,6	45	(Campos & Cassella, 2018)
Bitkisel yağ (Kurkas)	PO ₄ ³⁻	Çözünürleştirme	IC	-	200-3000	<66,8	-	(Y. Zhang vd., 2014)
Bitkisel yağ (Fıstık, mısır, ayçiçeği, soya, zeytinyağı)	PO ₄ ³⁻	USD-SSE	IEC	29	0-100000	1,927	45	(Dugo vd., 2007)
Bitkisel yağ (Zeytinyağı, fıstık, soya, ayçiçeği, margarin)	PO ₄ ³⁻	Sabunlaştırma/ UV-kataliz	IC	35	50-1500	<4	100	(Buldini, Ferri, vd., 1997)
Zeytinyağı	PO ₄ ³⁻	EIEB	IC	87,1	800-40000	3,556	-	Bu çalışma.
Ayçiçek yağı	PO ₄ ³⁻	EIEB	IC	33,8	800-40000	1,419	-	Bu çalışma.
Nane yağı	PO ₄ ³⁻	EIEB	IC	32,8	800-40000	1,261	-	Bu çalışma.
Hindistancevizi yağı	PO ₄ ³⁻	EIEB	IC	24,9	800-40000	1,047	-	Bu çalışma.
Zeytinyağı	NO ₃ ⁻	TF-DSSME	IC	10	1000-40000	11,9	10	(Rezaeinejad & Hashemi, 2021)
Zeytinyağı	NO ₃ ⁻	USD-SSE	CE	20	0-34000	3,8	30	(Travassos Lemos vd., 2015)
Bitkisel yağ (Kurkas)	NO ₃ ⁻	Çözünürleştirme	IC	-	130-5000	<33,4	-	(Y. Zhang vd., 2014)
Bitkisel yağ (Fıstık, mısır, ayçiçeği, soya, zeytinyağı)	NO ₃ ⁻	USD-SSE	IEC	20,2	0-100000	4,11	45	(Dugo vd., 2007)
Zeytinyağı	NO ₃ ⁻	EIEB	IC	49,9	400-20000	4,053	-	Bu çalışma.
Ayçiçek yağı	NO ₃ ⁻	EIEB	IC	29,3	400-20000	2,458	-	Bu çalışma.
Nane yağı	NO ₃ ⁻	EIEB	IC	68,3	400-20000	5,57	-	Bu çalışma.
Hindistancevizi yağı	NO ₃ ⁻	EIEB	IC	38,1	400-20000	3,225	-	Bu çalışma.
Bitkisel yağ (Kurkas)	NO ₂ ⁻	Çözünürleştirme	IC	-	130-5000	<37,4	-	(Y. Zhang vd., 2014)
Bitkisel yağ (Fıstık, mısır, ayçiçeği, soya, zeytinyağı)	NO ₂ ⁻	USD-SSE	IEC	8,5	0-100000	9,17	45	(Dugo vd., 2007)
Zeytinyağı	NO ₂ ⁻	EIEB	IC	12,3	400-20000	0,992	-	Bu çalışma.
Ayçiçek yağı	NO ₂ ⁻	EIEB	IC	13,8	400-20000	1,136	-	Bu çalışma.
Nane yağı	NO ₂ ⁻	EIEB	IC	2,3	400-20000	0,184	-	Bu çalışma.
Hindistancevizi yağı	NO ₂ ⁻	EIEB	IC	11,2	400-20000	0,937	-	Bu çalışma.

SSE: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon. USD: Ultra-Ses Destekli. TF-DSSME: Ters Faz-Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyon. KFE: Katı Faz Ekstraksiyon. EIEB: Ekstraksiyon İndüklemeli Emülsiyon Kırınımı. IC: İyon Kromatografi. CE: Kapiler Elektroferez. IEC: İyon Değişim Kromatografi.

Bu çalışmada uygulanan EIEB yöntemi, fazlar arası yüksek temas yüzeyi alanı ve faz ayrımı etkinliği sağlamaktadır. Literatürde yaygın olarak kullanılan TF-DSSME, USD-SSE ve SSE/KFE gibi yöntemlerle kıyaslandığında EIEB, daha zahmetsiz ekstraksiyon imkânı ve çözücü tüketiminin azaltılması gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca yöntemin matriks çeşitliliğine karşı yüksek tolerans göstermesi, farklı yağ türlerinde benzer tekrarlanabilirlik değerleriyle ortaya konmuştur. Analitik teknik olarak iyon kromatografisi (IC) kullanılması, çoklu anyon analizine olanak tanırken yüksek doğruluk ve geniş lineer aralık sağlamaktadır.

Florür anyonu için elde edilen LOD değerleri 4,7–13,1 μgkg^{-1} arasında değişmekte olup hindistancevizi yağı (4,7 μgkg^{-1}), ayçiçek yağı (5,1 μgkg^{-1}) ve nane yağı (6,3 μgkg^{-1}) matriks ortamlarında, literatürde raporlanan 8 μgkg^{-1} (Rezaeinejad & Hashemi, 2021), 9,3 μgkg^{-1} (Dugo vd., 2007) ve 40 μgkg^{-1} (Travassos Lemos vd., 2015) LOD değerlerinden daha düşük tayin edilmiştir. Ayrıca %RSD değerleri (1,848–5,629) literatür çalışmaları ile uyumda olup yalnızca zeytinyağı matriksi için %5,629 diğer çalışmalardan yüksek bulunmuştur. Ayrıca florür matriksi için doğrusal aralığın 80–4000 μgkg^{-1} aralığında olması yöntemi, diğer çalışmalara göre düşük tespit limitlerinde daha pratik kılmaktadır. Klorür için bu çalışmada elde edilen LOD değerleri 42,2–67,7 μgkg^{-1} olup en iyi literatür değerlerine kıyasla daha yüksektir (Campos & Cassella, 2018: 5 μgkg^{-1}). Ancak %RSD değerlerinin %6'nın altında kalması (ayçiçek yağı: %3,516), yöntemin yüksek tekrarlanabilirlik sunduğunu göstermektedir. EIEB yöntemi, özellikle matris etkisi altında kararlılık açısından literatürdeki diğer yöntemlerin önüne geçmektedir. Bromür için ise 10,1–76,6 μgkg^{-1} aralığında LOD elde edilmiş, ayçiçek yağı örneğiyle en düşük değer sağlanmıştır. Literatürdeki düşük LOD değerlerine (Dugo vd., 2007: 8,4 μgkg^{-1}) yaklaşan bu değerle birlikte, %RSD bakımından ayçiçek yağında %0,84 ile oldukça iyidir. Bu durum, yöntemin hem duyarlılık hem de tekrarlanabilirlik açısından dengeli olduğunu göstermektedir. Sülfat için tespit limitleri 43,0–79,7 μgkg^{-1} aralığında olup literatürde bulunan 5 μgkg^{-1} gibi düşük LOD'lara göre daha yüksek olsa da (Rezaeinejad & Hashemi, 2021), 30 μgkg^{-1} rapor edilen LOD değerine de yakındır (Buldini, Ferri, vd., 1997). Sülfat için %RSD değerleri ise %4'ün altında kalmakta (hindistancevizi yağı: %3,539), bu da analiz güvenilirliği açısından yöntemi güçlü kılmaktadır. Fosfat tayininde LOD değerleri 24,9–87,1 μgkg^{-1} arasında değişmektedir. Yöntem, Dugo ve diğerlerinden sonra 800–40000 μgkg^{-1} ile en geniş ikinci doğrusal aralığı sunmakta olup bu durum yüksek

konsantrasyonlu örnekler için avantaj sağlamaktadır (Dugo vd., 2007). %RSD değerleri ise farklı matrikslerde %1,047-%3,556 aralığında değişirken yüksek tekrarlanabilirliği desteklemektedir. Nitrat analizinde elde edilen LOD değerleri (29,3–68,3 μgkg^{-1}), düşük seviye duyarlılık gerektiren uygulamalarda sınırlı olabilir. Bu surum matriks etkisi sebebi ile zemin sinyalinin yükselmesi sonucu S/N oranının artması ile açıklanmıştır. Ancak %RSD değerlerinin büyük oranda %5'in altında olması yöntemin güvenilirliğini göstermekte olup Ayçiçek yağında tespit edilen %2,458 %RSD değeri ile literatürdeki birçok çalışmanın altında bulunmaktadır (Dugo vd., 2007: %4,11; Rezaeinejad & Hashemi, 2021: %11,9; Travassos Lemos vd., 2015: %3,8; Y. Zhang vd., 2014: %33,4). Nitrit analizinde nane yağı için elde edilen 2,3 μgkg^{-1} LOD değeri, literatürde bildirilen değerlerden daha iyidir. Ayrıca %RSD değerlerinin %1'in altında kalması (ayçiçek yağı hariç, %1,136), yöntemin hem duyarlılık hem de doğruluk açısından güçlü olduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışmada doğrusal aralıklar genellikle 400–20000 μgkg^{-1} arasında değişmekte olup, literatürde bildirilen 50–500 μgkg^{-1} (Campos & Cassella, 2018), 40-2000 μgkg^{-1} (Buldini, Ferri, vd., 1997), 200-3000 μgkg^{-1} (Y. Zhang vd., 2014) gibi sınırlı aralıklara göre daha geniştir. Bu durum, farklı konsantrasyon düzeylerindeki numunelerin ön işleme gerek kalmaksızın analiz edilebilmesine olanak tanımaktadır.

Bu çalışmada elde edilen %RSD değerleri genel olarak literatürdeki birçok çalışmadan daha düşüktür. Bu sonuç, faz karışımı ve ayrışmasının kontrollü olması, her ekstraksiyonda benzer koşulların sağlanmasını kolaylaştırması gibi bazı avantajlarıyla ilişkilendirilebilir. Örneğin nane yağı ve hindistancevizi yağı gibi kompleks ve viskoz matrikslerde dahi %1'in altında RSD değerleri elde edilmesi, yöntemin matriks etkisine karşı dayanıklı olduğunu göstermektedir. EIEB-IC yöntemi, çoklu anyon analizi, yüksek tekrarlanabilirlik, geniş doğrusal aralık, kısa ekstraksiyon süresi ve farklı yağlı matrikslerde başarıyla uygulanabilirliği ile literatürdeki yöntemlere güçlü bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Geliştirilen yöntem, analiz performans parametreleri açısından literatürdeki birçok yöntemle karşılaştırıldığında özellikle yüksek örnek sayısına sahip rutin laboratuvar uygulamalarında veya matriks çeşitliliği içeren yağ ve yağ içerikli gıda analizlerinde geniş bir potansiyel kullanım alanı sunmaktadır.

KAYNAKLAR

Adolfo, F. R., & Nascimento, P. C. do. (2023). Extraction Induced by Emulsion and Microemulsion Breaking for Metal Determination by Spectrometric Methods – A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 53(6), 1374-1392. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.2023352>

Albert, R., Albert, G., Rapaport, D., & Zeilkha, M. (2019). *Nigella sativa oil composition* (Patent WO 2019/180719 A1). <https://patentimages.storage.googleapis.com/01/7b/10/edb73b9f2eca90/WO2019180719A1.pdf>

AOAC International. (2016). Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. İçinde *AOAC Official Methods of Analysis*. AOAC International.

ASTM D3230 Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method), Pub. L. No. D3230-13R18, ASTM International (2019).

ASTM D6470 Standard Test Method for Salt in Crude Oils, Pub. L. No. D6470-99R20, ASTM International (2020).

Aydın, F. (2017). Van Çaldıran Ovası Yüzey Sularının İçme ve Sulama Suyu Açısından İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3, 171-179.

Baba, Y., & Kura, G. (1991). Computer-assisted retention prediction system for inorganic cyclic polyphosphates and its application to optimization of gradients in anion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A*, 550(C). [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)88526-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)88526-5)

Bakırcıoğlu, D., Bakırcıoğlu Kurtuluş, Y., & Topraksever, N. (2022). Extraction induced by emulsion breaking for Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, and Zn determination in chocolate

by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 105(5), 1299-1308. <https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsac048>

Bakırcıoğlu, D., Kurtuluş, Y. B., & Yurtsever, S. (2013). Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES. *Food Chemistry*, 138(2-3), 770-775. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.089>

Bakırcıoğlu, D., Topraksever, N., & Kurtuluş, Y. B. (2014). Determination of zinc in edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure. *Food Chemistry*, 151, 219-224. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.069>

Bakırcıoğlu, D., Topraksever, N., & Kurtuluş, Y. B. (2015). Separation/preconcentration system based on emulsion-induced breaking procedure for determination of cadmium in edible oil samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry. *Food Analytical Methods*, 8(9), 2178-2184. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0112-z>

Bakırcıoğlu Kurtuluş, Y., Bakırcıoğlu, D., Babac, A. C., Yurtsever, S., & Topraksever, N. (2020). Extraction of Cu, Fe, Mn, and Ni from margarine samples using extraction induced by emulsion breaking procedure prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry and comparison of results to provisional tolerable daily intake values. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 103(5), 1256-1263. <https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsaa028>

Beloosesky, Y., Grinblat, J., Weiss, A., Grosman, B., Gafter, U., & Chagnac, A. (2003). Electrolyte disorders following oral sodium phosphate administration for bowel cleansing in elderly patients. *Archives of Internal Medicine*, 163(7), 803. <https://doi.org/10.1001/archinte.163.7.803>

Bennekou, S. H., Allende, A., Bearth, A., Casacuberta, J., Castle, L., Coja, T., Crépet, A., Halldorsson, T., Hoogenboom, L. (Ron), Knutsen, H., Koutsoumanis, K., Lambré, C., Nielsen, S., Turck, D., Civera, A. V., Villa, R., Zorn, H., Bampidis, V., Castenmiller, J., ... Benford, D. (2025). Risks to human and animal health from the presence of bromide in food and feed. *EFSA Journal*, 23(1). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2025.9121>

Bockisch, M. (1998). *Fats and Oils Handbook*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-02417-0>

Borompichaichartkul, C., Chinprahast, N., Devahastin, S., Wiset, L., Poomsa-Ad, N., & Ratchapo, T. (2013). Multistage heat pump drying of macadamia nut under modified atmosphere. *International Food Research Journal*, 20(5).

Bowles, E. F., Burleigh, M., Mira, A., Van Breda, S. G. J., Weitzberg, E., & Rosier, B. T. (2024). Nitrate: “the source makes the poison”. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1-27. <https://doi.org/10.1080/10408398.2024.2395488>

Buldini, P. L., Cavalli, S., & Trifirò, A. (1997). State-of-the-art ion chromatographic determination of inorganic ions in food. *Journal of Chromatography A*, 789(1-2), 529-548. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00963-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00963-1)

Buldini, P. L., Ferri, D., & Sharma, J. L. (1997). Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 789(1-2), 549-555. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00822-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00822-4)

Buzalaf, M. A. R., & Whitford, G. M. (2011). Fluoride Metabolism. İçinde M. A. R. Buzalaf (Ed.), *Fluoride and the Oral Environment* (ss. 20-36). Monographs in oral science. <https://doi.org/10.1159/000325107>

Caldas, L. F. S., Brum, D. M., de Paula, C. E. R., & Cassella, R. J. (2013). Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 110, 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.017>

Campos, A. F., & Cassella, R. J. (2018). Development of an extraction method for the determination of inorganic anions (chloride, sulfate and phosphate) in edible oils from different origins by ion chromatography. *Journal of Food Science and Technology*, 55(10). <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3317-5>

Canneddu, G., Júnior, L. C. C., & de Almeida Teixeira, G. H. (2016). Quality evaluation of shelled and unshelled Macadamia nuts by means of near-infrared spectroscopy (NIR). *Journal of Food Science*, 81(7). <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13343>

Cassella, R. J., Brum, D. M., de Paula, C. E. R., & Lima, C. F. (2010). Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(11), 1704. <https://doi.org/10.1039/c0ja00035c>

Cassella, R. J., Brum, D. M., Lima, C. F., Caldas, L. F. S., & de Paula, C. E. R. (2011). Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking. *Analytica Chimica Acta*, 690(1), 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.01.059>

Cassella, R. J., Brum, D. M., Robaina, N. F., & Lima, C. F. (2018). Extraction induced by emulsion breaking: A model study on metal extraction from mineral oil. *Fuel*, 215, 592-600. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.102>

Cassella, R. J., Brum, D. M., Robaina, N. F., Rocha, A. A., & Lima, C. F. (2012). Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(2). <https://doi.org/10.1039/c2ja10279j>

Cater, C. M., Rhee, K. C., Hagenmaier, R. D., & Mattil, K. F. (1974). Aqueous extraction-An alternative oilseed milling process. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 51(4). <https://doi.org/10.1007/BF02639723>

Cerqueira, U. M. F. da M., Valasques, G. S., de Souza, C. T., Araújo, S. A., Bezerra, M. A., & Novaes, C. G. (2022). Extraction induced by emulsion breaking for Ca, Fe, Mg, and Zn determination in edible oils using high-resolution continuous source flame atomic absorption spectrometry. *Food Analytical Methods*, 15(4), 1098-1106. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02216-9>

Chakawa, D. P., Nkala, M., Hlabangana, N., & Muzenda, E. (2019). The use of calcium sulphate dihydrate (CaSO₄.2H₂O) as a bleaching agent for crude soya bean vegetable oil. *Procedia Manufacturing*, 35, 802-807. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.07.014>

Church, J., Paynter, D. M., & Lee, W. H. (2017). In situ characterization of oil-in-water emulsions stabilized by surfactant and salt using microsenors. *Langmuir*, 33(38), 9731-9739. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01558>

COI, Pub. L. No. COI/T.20/Doc. No 35/Rev.1 2017, International Olive Council (2017).

Da Silva, E. B., Santos, D., de Brito, M. P., Guimarães, R. C. L., Ferreira, B. M. S., Freitas, L. S., de Campos, M. C. V., Franceschi, E., Dariva, C., Santos, A. F., & Fortuny, M. (2014). Microwave demulsification of heavy crude oil emulsions: Analysis of acid species recovered in the aqueous phase. *Fuel*, 128, 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.076>

Dalgleish, D. G. (2004). Food emulsions: Their structures and properties. İçinde S. E. Friberg, K. Karsson, & J. Sjöblom (Ed.), *Food emulsions* (Fourth Edition). Marcel Dekker.

Dedebaş, T. (2018). *Türkiye’de ticari olarak üretilen bazı uçucu yağlar ve tohum yağlarının depolama süresince oksidatif stabiliteilerinin belirlenmesi* [Doktora Tezi]. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Demirci, M. (2003). *Beslenme*. Rebel Yayıncılık.

Dugo, G., Pellicano, T., Pera, L., Turco, V., Tamborrino, A., & Clodoveo, M. (2007). Determination of inorganic anions in commercial seed oils and in virgin olive oils produced from de-stoned olives and traditional extraction methods, using suppressed ion exchange chromatography (IEC). *Food Chemistry*, 102(3), 599-605. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.05.039>

Duru, S., & Bozdoğan Konuşkan, D. (2014). Increasing level of oleic acid in vegetable oil and it’s effects on oil quality. *Gıda/ The Journal of Food*, 39(6), 1. <https://doi.org/10.15237/gida.gd14026>

EFSA. (2008). Calcium sulphate for use as a source of calcium in food supplements - Scientific opinion of the Scientific Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to food. *EFSA Journal*, 6(10). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.814>

EFSA. (2013). Scientific Opinion on Dietary Reference Values for fluoride. *EFSA Journal*, 11(8), 3332. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3332>

EFSA. (2015). Scientific opinion on dietary reference values for phosphorus. *EFSA Journal*, 13(7). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4185>

Ellinger, R. H. (1972). Phosphates in food processing. İçinde T. E. Furia (Ed.), *CRC Handbook of Food Additives* (2. bs, s. 617). The Chemical rubber Co.

European Commission. (2022). Commission Regulations (EU) 2022/1321 amending Annexes II and III to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for fluoride ion, oxyfluorfen, pyroxsulam, quinmerac and sulfuryl fluoride in or on certain products. *Official Journal of the European Union*, 200.

Fanali, S., Haddad, P. R., Poole, C. F., Schoenmakers, P., & Lloyd, D. (2013). Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation. İçinde *Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-68614-7>

FAO & WHO. (1999). Standard for named vegetable oils. *Codex Alimentarius*, CXS-210-19.

FAO & WHO. (2017). Joint fao/who food standards programme Codex committee on food additives, Discussion paper on the use of nitrates and nitrites. İçinde *Codex Alimentarius Commision*. WHO.

Fifield, F. W., & Kealey, D. (2000). Principles and Practice of Analytical Chemistry. İçinde *Analytica Chimica Acta* (5. bs). Blackwell Science Ltd. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)82583-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82583-0)

Francke, W., & Schulz, S. (1999). Pheromones. İçinde *Comprehensive Natural Products Chemistry* (ss. 197-261). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-091283-7.00052-7>

Frankel, E. N. (1984). Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids. *Progress in Lipid Research*, 23(4). [https://doi.org/10.1016/0163-7827\(84\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0163-7827(84)90011-0)

Frankel, E. N. (2012). Foods. İçinde *Lipid Oxidation* (ss. 299-354). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857097927.299>

Frigo, D. E., Burow, M. E., Mitchell, K. A., Chiang, T. C., & McLachlan, J. A. (2002). DDT and its metabolites alter gene expression in human uterine cell lines through estrogen receptor-independent mechanisms. *Environmental Health Perspectives*, 110(12), 1239-1245. <https://doi.org/10.1289/ehp.021101239>

- Fritz, J. S., & Gjerde, D. T. (2009). *Ion Chromatography* (4th bs). Wiley-VCH.
- Gaonkar, A. G. (1989). Interfacial tensions of vegetable oil/water systems: Effect of oil purification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(8), 1090-1092. <https://doi.org/10.1007/BF02670090>
- Ghassemi, S., & Raei, Y. (2021). Evaluation of ion content, productivity and essential oil quality of garlic under saline conditions and biochar and polyamine treatments. *Journal of Food Composition and Analysis*, 96, 103720. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103720>
- Ginter, E., & Simko, V. (2016). New data on harmful effects of trans-fatty acids. *Bratislava Medical Journal*, 117(05), 251-253. https://doi.org/10.4149/BLL_2016_048
- Gnoni, G. V., Natali, F., Geelen, M. J. H., & Siculella, L. (2010). Oleic Acid as an Inhibitor of Fatty Acid and Cholesterol Synthesis. İçinde *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention* (ss. 1365-1373). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374420-3.00152-2>
- Gordon, M. H. (2001). Measuring antioxidant activity. İçinde *Antioxidants in Food* (ss. 71-84). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/9781855736160.1.71>
- Gotoh, N., & Wada, S. (2006). The importance of peroxide value in assessing food quality and food safety. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(5), 473-474. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1229-4>
- Gölkücü, M., Uysal Bayar, F., Bayram, E., Çınar, O., Tokgöz, H., Bayır Yeğin, A., & Yüceol, F. (2024). Kantaron Yağı Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu. *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 38(2), 421-435. <https://doi.org/10.20479/bursauludagziraat.1508349>
- Gönül, N. (2000). *Çok Fazlı Sistemler II: Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi*. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi.
- Guillén, M. D., & Cabo, N. (1997). Characterization of edible oils and lard by fourier transform infrared spectroscopy. Relationships between composition and frequency of concrete bands in the fingerprint region. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(10). <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0058-4>

Guimarães, G. B., Guimarães, L. B., Romero, J. C., Queiroz, S. M. S., Lima, D. C., Santos, L. N., da Silva, E. G. P., de Jesus, R. M., Dias, F. S., Lepri, F. G., Silva, A. G., & Amorim, F. A. C. (2024). Development of simple method for multi-elemental determination of inorganic elements in handmade chocolate employing extraction induced by emulsion breaking and MIP OES. *Food Analytical Methods*, 17(11), 1559-1570. <https://doi.org/10.1007/s12161-024-02674-x>

Guimarães, L. B., Romero, J. C., Queiroz, S. M. S., da Silva, E. G. P., Lima, D. C., Coutinho, J. P., Dias, F. S., Bezerra, M. A., & Amorim, F. A. C. (2022). A new method for determination of Mg, Ca, Zn, and Na in cocoa butter by FAAS employing extraction induced by emulsion breaking and multivariate optimization. *Food Analytical Methods*, 15(2), 458-467. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02123-z>

Guirrou, I., El Antari, A., El Harrak, A., & Nabloussi, A. (2024). Formulation of a High-Quality Cold-Pressed Vegetable Oil (Virgin) Based on a Blend of Four Oilseeds. *Foods*, 13(21), 3347. <https://doi.org/10.3390/foods13213347>

Gunasekar, P., Li, L., Prabhakaran, K., Eybl, V., Borowitz, J. L., & Isom, G. E. (2001). Mechanisms of the Apoptotic and Necrotic Actions of Trimethyltin in Cerebellar Granule Cells. *Toxicological Sciences*, 64(1), 83-89. <https://doi.org/10.1093/toxsci/64.1.83>

Gunstone, F. D. (2011). Production and Trade of Vegetable Oils. İçinde F. D. Gunstone (Ed.), *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses, Second Edition*. <https://doi.org/10.1002/9781444339925.ch1>

Gupta, M. K. (2017). Basic Oil Chemistry. İçinde *Practical Guide to Vegetable Oil Processing* (ss. 7-25). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-63067-050-4.00002-7>

Gustafson, E. H. (1976). Loading, unloading, storage, drying, and cleaning of vegetable oil-bearing materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53(6). <https://doi.org/10.1007/BF02605693>

Haddad, P. R., Jackson, P. E., & Shaw, M. J. (2003). Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity

detection. *Journal of Chromatography A*, 1000(1-2), 725-742.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01999-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01999-4)

Harvey, D. (2000). Modern Analytic Chemistry. *The McGraw-Hill Companies*.

Hasenhuettl, G. L. (2005). Fats and Fatty Oils. İçinde *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.0601201908011905.a01.pub2>

Hatanaka, A. (1999). Biosynthesis of So-called “Green Odor” Emitted by Green Leaves. İçinde *Comprehensive Natural Products Chemistry* (ss. 83-115). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-091283-7.00003-5>

He, Y. M., Chen, J. J., Zhou, Y., Wang, X. J., & Liu, X. Y. (2014). Extraction induced by emulsion breaking for trace multi-element determination in edible vegetable oils by ICP-MS. *Analytical Methods*, 6(14). <https://doi.org/10.1039/c4ay00218k>

Hernandez, E. M., & Kamal-Eldin, A. (2013). Chemical and Physical Properties of Lipids. İçinde *Processing and Nutrition of Fats and Oils*.
<https://doi.org/10.1002/9781118528761.ch2>

Herrera, M. L. (2012). Analytical techniques for studying the physical properties of lipid emulsions. İçinde *Analytical Techniques for Studying the Physical Properties of Lipid Emulsions*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3256-2_1

Hord, N. G., Tang, Y., & Bryan, N. S. (2009). Food sources of nitrates and nitrites: the physiologic context for potential health benefits. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 90(1), 1-10. <https://doi.org/10.3945/ajcn.2008.27131>

Hu, A. P., Liu, Y. L., & Shi, L. K. (2016). Widespread occurrence of phthalic acid esters in raw oilseeds in China used for edible vegetable oil production. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 33(9), 1421-1427.
<https://doi.org/10.1080/19440049.2016.1222631>

Institute of Medicine. (2005). Sulfate. İçinde *Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride, and Sulfate* (ss. 424-448). The National Academies Press.
<https://doi.org/10.17226/10925>

Irwin, J. W., & Hedges, N. (2004). Measuring Lipid Oxidation. İçinde *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food* (ss. 289-316). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781855739024.2.289>

ISO. (1984). Vegetables and derived products-Determination of nitrite and nitrate content-Molecular absorption spectrometric method. *International Organization for Standardization, Geneva (Switzerland), ISO, 6635, 1984.*

Ji, N., Diao, E., Li, X., Zhang, Z., & Dong, H. (2016). Detoxification and safety evaluation of aflatoxin B1 in peanut oil using alkali refining. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(12), 4009-4014. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7592>

Karaali, A. (1981). *Ayçiçek yağının rafinasyonu sırasında bileşiminde meydana gelen değişimler*. <https://aperta.ulakbim.gov.tr/record/1239>

Karn, A., Heim, C., Flint-Garcia, S., Bilyeu, K., & Gillman, J. (2017). Development of rigorous fatty acid near-infrared spectroscopy quantitation methods in support of soybean oil improvement. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(1), 69-76. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2916-4>

Kaufmann, H. P. (1954). Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte I: Fetterzeugung und Fettbedarf. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 56(5). <https://doi.org/10.1002/lipi.19540560513>

Kayahan, M. (2003). *Yağ Kimyası*. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık.

Kemal, C., Louis-Flamberg, P., Krupinski-Olsen, R., & Shorter, A. L. (1987). Reductive inactivation of soybean lipoxygenase-1 by catechols: A possible mechanism for regulation of lipoxygenase activity. *Biochemistry*, 26(22). <https://doi.org/10.1021/bi00396a031>

Khair, R., & Pan, Z. (2019). Walnuts. İçinde *Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products* (ss. 391-411). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814138-0.00016-2>

Kiani, M., Alahdadi, I., Soltani, E., Boelt, B., & Benakashani, F. (2020). Variation of seed oil content, oil yield, and fatty acids profile in Iranian *Nigella sativa* L. landraces. *Industrial Crops and Products*, 149, 112367. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112367>

Kim, S. K., & Karadeniz, F. (2012). Biological Importance and Applications of Squalene and Squalane. İçinde *Advances in Food and Nutrition Research* (C. 65, ss. 223-233). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416003-3.00014-7>

Lakshmanan, S., & Yung, Y. L. (2021). Chloride reduction by water washing of crude palm oil to assist in 3-monochloropropane-1, 2 diol ester (3-MCPDE) mitigation. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 38(3), 371-387. <https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1842516>

Li, F., Feng, Z., Wang, C., Liang, Z., Gao, J., Wang, Q., & Hu, J. (2016). Simultaneous quantitative analysis of inorganic anions in commercial waste-oil biodiesel using suppressed ion exchange chromatography. *Bulgarian Chemical Communications*, 48(Special Edition D), 30-35.

Li, L., Sun, Q. J., Xin, S. G., Yu, L., & Jiang, Z. L. (2013). Detection of Phthalate Esters from Plastic Packaging Materials into Edible Oil by Gas Chromatography-Mass. *Applied Mechanics and Materials*, 395-396, 355-358. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.395-396.355>

Liu, E.-H., & McGrath, K. M. (2005). Emulsion microstructure and energy input, roles in emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 262(1-3), 101-112. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.04.015>

Lundberg, J. O., Weitzberg, E., & Gladwin, M. T. (2008). The nitrate–nitrite–nitric oxide pathway in physiology and therapeutics. *Nature Reviews Drug Discovery*, 7(2), 156-167. <https://doi.org/10.1038/nrd2466>

Mao, R., Lang, M., Yu, X., Wu, R., Yang, X., & Guo, X. (2020). Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122515. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122515>

Martínez, M. L., Labuckas, D. O., Lamarque, A. L., & Maestri, D. M. (2010). Walnut (*Juglans regia* L.): genetic resources, chemistry, by-products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4059>

Matthäus, B., & Brühl, L. (2003). Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany. *Food / Nahrung*, 47(6), 413-419. <https://doi.org/10.1002/food.200390092>

McClements, D. J. (2015). Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques, Third Edition. İçinde *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques, Third Edition*. <https://doi.org/10.1201/b18868>

McLachlan, M. S. (1996). Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains. *Environmental Science & Technology*, 30(1), 252-259. <https://doi.org/10.1021/es9502738>

Morales-Rubio, Á., & de la Guardia, M. (2015). Ion chromatography. İçinde M. de la Guardia & S. Garrigues (Ed.), *Handbook of Mineral Elements in Food* (ss. 313-374). Wiley Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9781118654316.ch16>

Mortensen, A., Aguilar, F., Crebelli, R., Di Domenico, A., Dusemund, B., Frutos, M. J., Galtier, P., Gott, D., Gundert-Remy, U., Lambré, C., Leblanc, J., Lindtner, O., Moldeus, P., Mosesso, P., Oskarsson, A., Parent-Massin, D., Stankovic, I., Waalkens-Berendsen, I., Woutersen, R. A., ... Younes, M. (2017). Re-evaluation of sodium nitrate (E 251) and potassium nitrate (E 252) as food additives. *EFSA Journal*, 15(6). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4787>

Nair, L. M., & Saari-Nordhaus, R. (1998). Recent developments in surfactant analysis by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 804(1-2). [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)01242-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)01242-9)

Narasimhan, S., Rajalakshmi, D., Chand, N., Mahadeviah, B., & Indiramma, A. R. (2001). Palm oil quality in different packaging materials-sensory and physicochemical parameters. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(3). <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0254-7>

Nas, S., Gökalp, H. Y., & Ünsal, M. (2001). *Bitkisel Yağ Teknolojisi*. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.

Naumann, D. (2001). FT-infrared and FT-Raman spectroscopy in biomedical research. İçinde *Applied Spectroscopy Reviews* (C. 36, Sayı 2-3). <https://doi.org/10.1081/ASR-100106157>

O'Brien, R. D., Jones, L. A., King, C. C., Wakelyn, P. J., & Wan, P. J. (2005). Cottonseed Oil. İçinde F. Shahidi (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (6. bs, C. 2). John Wiley & Sons.

Ohlson, J. S. R. (1976). Processing effects on oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53(6). <https://doi.org/10.1007/BF02605707>

Öcal, N., & Aydoğan, F. (2007). *Organik Laboratuvar Teknikleri* (3. Baskı). Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi.

Özdestan, Ö., & Üren, A. (2010). Gıdalarda nitrat ve nitrit. *Akademik Gıda*, 8(6), 35-43.

Özdoğan, G. (2021). Gıdalarda Kullanılan Renk Analizleri. İçinde E. Hastaoğlu (Ed.), *Gıdalarda Renk*. Akademisyen Kitabevi. <https://doi.org/10.37609/akya.78>

Özkaynak, S. (2014). *Türkiye’de tüketilen bazı baklagil, kuruyemiş ve şifalı bitkilerde grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri ile eser element tayini* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Paull, B., & Nesterenko, P. N. (2005). Novel ion chromatographic stationary phases for the analysis of complex matrices. *Analyst*, 130(2). <https://doi.org/10.1039/b406355b>

Paull, B., & Nesterenko, P. N. (2013). Ion Chromatography. İçinde S. Fanali, P. R. Haddad, C. F. Poole, P. Schoenmakers, & D. Lloyd (Ed.), *Liquid Chromatography* (ss. 157-191). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415807-8.00008-0>

Pehlivanoğlu, H., Önder, E., & Kırtıl, H. E. (2021). İstanbul Piyasasında Satılan Soğuk Pres Yağların Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 31(3), 644-654. <https://doi.org/10.29133/yyutbd.780205>

Pereira, F. M., Brum, D. M., Lepri, F. G., & Cassella, R. J. (2014). Extraction induced by emulsion breaking as a tool for Ca and Mg determination in biodiesel by fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) using Co as internal standard. *Microchemical Journal*, 117. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.026>

Pereira, T., & Cassella, R. (2022). Simple Spectrophotometric determination of iron in diesel oil after sample preparation employing extraction induced by emulsion breaking. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220046>

Prasad, R. B. N. (2003). Walnuts and pecans. İçinde *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (ss. 6071-6079). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/01269-4>

Princen, L. H., & Rothfus, J. A. (1984). Development of new crops for industrial raw materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(2), 281-289. <https://doi.org/10.1007/BF02678782>

Pryde, E. H. (1981). *New sources of fats and oils* (C. 9). The American Oil Chemists Society.

Puch, F., Samson Villeger, S., Guyonnet, D., Blachon, J. L., Rawlings, A. V., & Lassel, T. (2008). Consumption of functional fermented milk containing borage oil, green tea and vitamin E enhances skin barrier function. *Experimental Dermatology*, 17(8), 668-674. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0625.2007.00688.x>

Ramos, A. C. de O. P., Caldeira, G. R. F., Nunes, C. R. de O., Terra, W. da S., & Souza, M. de O. (2020). Optimization of extraction induced by emulsion breaking variables for subsequent determination of crude oil salinity by ion chromatography. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, 7(27). <https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.AR-15-2020>

Rezaeinejad, S., & Hashemi, P. (2021). Rapid and sensitive quantitation of inorganic anions in olive oil by coupling reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction and ion chromatography. *Food Analytical Methods*, 14(12), 2461-2468. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02071-8>

Robaina, N. F., Brum, D. M., & Cassella, R. J. (2012). Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of chromium and manganese in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 99, 104-112. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.025>

Robaina, N. F., Feiteira, F. N., Cassella, A. R., & Cassella, R. J. (2016). Determination of chloride in brazilian crude oils by ion chromatography after extraction induced by emulsion breaking. *Journal of Chromatography A*, 1458. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.066>

Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C., & Stanga, F. (2001). The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(10), 1051-1055. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0387-8>

Rueda, A., Seiquer, I., Olalla, M., Giménez, R., Lara, L., & Cabrera Vique, C. (2014). Characterization of Fatty Acid Profile of Argan Oil and Other Edible Vegetable Oils by Gas Chromatography and Discriminant Analysis. *Journal of Chemistry*, 2014, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2014/843908>

Sagar, N., & Lohiya, S. (2024). A comprehensive review of chloride management in critically ill patients. *Cureus*. <https://doi.org/10.7759/cureus.55625>

Saha, U., & Jackson, D. (2018). Analysis of moisture, oil, and fatty acid composition of olives by near-infrared spectroscopy: development and validation calibration models. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(5), 1821-1831. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8658>

Schaich, K. M. (1980). Free radical initiation in proteins and amino acids by ionizing and ultraviolet radiations and lipid oxidation part III: Free radical transfer from oxidizing lipids. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 13(3). <https://doi.org/10.1080/10408398009527290>

Scheffrahn, R. H., Hsu, R. ching, Osbrink, W. L. A., & Su, N. yao. (1989). Fluoride and sulfate residues in foods fumigated with sulfuryl fluoride. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(1). <https://doi.org/10.1021/jf00085a046>

Schramm, L. L. (2006). Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. İçinde *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1002/3527606750>

Schrenk, D., Bignami, M., Bodin, L., Chipman, J. K., del Mazo, J., Grasl-Kraupp, B., Hoogenboom, L. (Ron), Leblanc, J., Nebbia, C. S., Nielsen, E., Ntzani, E., Petersen, A., Sand, S., Schwerdtle, T., Vleminckx, C., Wallace, H., Bampidis, V., Cottrill, B., Frutos, M. J., ... Hogstrand, C. (2020). Risk assessment of nitrate and nitrite in feed. *EFSA Journal*, 18(11). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6290>

Schulz, H., Özkan, G., Baranska, M., Krüger, H., & Özcan, M. (2005). Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 39(2). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.04.009>

Shang, A., Cao, S.-Y., Xu, X.-Y., Gan, R.-Y., Tang, G.-Y., Corke, H., Mavumengwana, V., & Li, H.-B. (2019). Bioactive compounds and biological functions of garlic (*Allium sativum* L.). *Foods*, 8(7), 246. <https://doi.org/10.3390/foods8070246>

Sıcak, Y., & Erdoğan Eliuz, E. A. (2019). Chemical Content and Biological Activity Spectrum of *Nigella sativa* Seed Oil. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 22(6), 928-934. <https://doi.org/10.18016/ksutarimdogavi.537674>

Silverstein, R. W., & Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11). <https://doi.org/10.1021/ed039p546>

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). Principles of Instrumental Analysis sixth edition-Brooks Cole. İçinde *Analytica Chimica Acta* (6. bs). Thomson Brooks/Cole.

Slinin, Y., Blackwell, T., Ishani, A., Cummings, S. R., & Ensrud, K. E. (2011). Serum calcium, phosphorus and cardiovascular events in post-menopausal women. *International Journal of Cardiology*, 149(3), 335-340. <https://doi.org/10.1016/j.ijcard.2010.02.013>

Snyder, L. R., Kirkland, J. J., & Dolan, J. W. (2010). Introduction to Modern Liquid Chromatography. İçinde *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. <https://doi.org/10.1002/9780470508183>

Stevenson, E. M., Horne, D. S., & Leaver, J. (1997). Displacement of native and thiolated β -casein from oil-water interfaces - Effect of heating, ageing and oil phase. *Food Hydrocolloids*, 11(1). [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(97\)80003-3](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(97)80003-3)

Stubičar, N., Matejaš, J., Zipper, P., & Wilfing, R. (1989). Size, Shape and Internal Structure of Triton X-100 Micelles Determined by Light and Small-Angle X-Ray Scattering Techniques. İçinde *Surfactants in Solution*. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7984-7_10

Suetrong, B., Pisitsak, C., Boyd, J. H., Russell, J. A., & Walley, K. R. (2016). Hyperchloremia and moderate increase in serum chloride are associated with acute kidney injury in severe sepsis and septic shock patients. *Critical Care*, 20(1), 315. <https://doi.org/10.1186/s13054-016-1499-7>

Sungur, S., Okur, R., Turgut, F. H., Ustun, I., & Gokce, C. (2015). Migrated phthalate levels into edible oils. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 8(3), 190-194. <https://doi.org/10.1080/19393210.2015.1041065>

Şahan, Y., Başoğlu, F., & Güçer, Ş. (2007). ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey. *Food Chemistry*, 105(1), 395-399. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.026>

Tadros, T. F. (2009). Emulsion Science and Technology. İçinde *Emulsion Science and Technology*. <https://doi.org/10.1002/9783527626564>

TGK, Pub. L. No. 28262, Türkiye Cumhuriyeti Resmi Gazete (2012).

Thermo Fisher Scientific. (2017, Ocak). *Dionex ERS 500 Suppressor*. <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/Man-031956-IC-Dionex-ERS-Suppressor-Man031956-EN.pdf>

Thomas, A., Matthäus, B., & Fiebig, H. J. (2015). Fats and fatty oils. İçinde *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (ss. 1-84). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_173.pub2

Timms, R. E. (1985). Physical properties of oils and mixtures of oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62(2). <https://doi.org/10.1007/BF02541385>

Tongesayi, T., & Tongesayi, S. (2015). Contaminated Irrigation Water and the Associated Public Health Risks. İçinde *Food, Energy, and Water: The Chemistry Connection*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800211-7.00013-2>

Topraksever, N. (2019). *Bazı eser elementlerin çeşitli ekstraksiyon teknikleri ile zenginleştirilmesi/ayrılması ve AAS ile tayini* [Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi]. <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/407836>

Travassos Lemos, M. A., Cassella, R. J., & de Jesus, D. P. (2015). A simple analytical method for determining inorganic anions and formate in virgin olive oils by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. *Food Control*, 57. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.04.026>

TS EN ISO, Pub. L. No. TS EN ISO 660, Türk Standartları Enstitüsü (2020).

Turck, D., Castenmiller, J., de Henauw, S., Hirsch-Ernst, K., Kearney, J., Knutsen, H. K., Maciuk, A., Mangelsdorf, I., McArdle, H. J., Pelaez, C., Pentieva, K., Siani, A., Thies, F., Tsabouri, S., Vinceti, M., Aggett, P., Fairweather-Tait, S., Martin, A., Przyrembel, H., ... Naska, A. (2019). Dietary reference values for chloride. *EFSA Journal*, 17(9). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5779>

Tyagi, V. K., & Vasishta, A. K. (1996). Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(4). <https://doi.org/10.1007/BF02523926>

Üstbaş, Y., Taşan, M., & Geçgel, Ü. (2009). Trakya Bölgesi'nde üretilen ayçiçeği tohumu (*Helianthus annuus* L.) yağlarında bakır, demir, kadmiyum ve kurşun içeriklerinin belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6(1), 55-63.

Üstun, G., Kent, L., Çekin, N., & Civelekoglu, H. (1990). Investigation of the technological properties of *Nigella sativa* (black cumin) seed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67(12), 958-960. <https://doi.org/10.1007/BF02541857>

Valasques, G., dos Santos, A. M. P., S. de Souza, V., S.G. Teixeira, L., P.S. Alves, J., de Jesus Santos, M., P.C dos Santos, W., & A. Bezerra, M. (2020). Multivariate optimization for the determination of cadmium and lead in crude palm oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion breaking. *Microchemical Journal*, 153, 104401. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104401>

Wang, Y., Jiao, A., Chen, H., Ma, X., Cui, D., Han, B., Ruan, R., Xue, D., & Han, L. (2018). Status and factors influencing on-farm conservation of Kam Sweet Rice (*Oryza sativa* L.) genetic resources in southeast Guizhou Province, China. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 14(1), 76. <https://doi.org/10.1186/s13002-018-0256-1>

Wang, Y., Zhu, M., Mei, J., Luo, S., Leng, T., Chen, Y., Nie, S., & Xie, M. (2019). Comparison of Furans Formation and Volatile Aldehydes Profiles of Four Different

Vegetable Oils During Thermal Oxidation. *Journal of Food Science*, 84(7), 1966-1978. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14659>

Warner, R. D. (2024). Measurements of water-holding capacity and color: Objective and subjective. İçinde *Encyclopedia of Meat Sciences*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85125-1.00072-7>

Weiss, J. (2004). Handbook of Ion Chromatography (T. Weiss, Çev.). İçinde *Handbook of Ion Chromatography* (3. bs). WILEY-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527619610>

WHO. (1998). *Guidelines for drinking-water quality* (World Health Organization).

Wijesundera, R. C., Ackman, R. G., Abraham, V., & deMan, J. M. (1988). Determination of sulfur contents of vegetable and marine oils by ion chromatography and indirect ultraviolet photometry of their combustion products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65(9), 1526-1530. <https://doi.org/10.1007/BF02898321>

X-Rite. (2016). A Guide to Understanding Color. İçinde *X-Rite PENTONE®* (ss. 11-13). www.xrite.com © X-Rite, Inc. https://www.xrite.com/-/media/xrite/files/whitepaper_pdfs/l10-001_a_guide_to_understanding_color_communication/l10-001_understanding_color_en.pdf

Younes, M., Aquilina, G., Castle, L., Engel, K., Fowler, P., Frutos Fernandez, M. J., Fürst, P., Gürtler, R., Husøy, T., Mennes, W., Moldeus, P., Oskarsson, A., Shah, R., Waalkens-Berendsen, I., Wölfle, D., Aggett, P., Cupisti, A., Fortes, C., Kuhnle, G., ... Gundert-Remy, U. (2019). Re-evaluation of phosphoric acid–phosphates – di-, tri- and polyphosphates (E 338–341, E 343, E 450–452) as food additives and the safety of proposed extension of use. *EFSA Journal*, 17(6). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5674>

Yousef, A. A., Abbas, A. B., Badawi, B. Sh., Al-Jowhar, W. Y., Zain, E. A., & El-Mufti, S. A. (2012). Rapid quantitative method for total brominated vegetable oil in soft drinks using ion chromatography. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 29(8), 1239-1243. <https://doi.org/10.1080/19440049.2012.689373>

Zhang, K., Kurita, K. L., Venkatramani, C., & Russell, D. (2019). Seeking universal detectors for analytical characterizations. *Içinde Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (C. 162). <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.09.029>

Zhang, R. Q., Yu, H., & Sun, X. J. (2013). Separation and determination of pyrrolidinium ionic liquid cations by ion chromatography with direct conductivity detection. *Chinese Chemical Letters*, 24(6), 503-505. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2013.03.033>

Zhang, Y., Thepsithar, P., Jiang, X., & Tay, J. H. (2014). Simultaneous determination of seven anions of interest in raw *Jatropha curcas* oil by ion chromatography. *Energy & Fuels*, 28(4), 2581-2588. <https://doi.org/10.1021/ef402451t>

Zhou, Y., Zhao, W., Lai, Y., Zhang, B., & Zhang, D. (2020). Edible plant oil: global status, health issues, and perspectives. *Frontiers in Plant Science*, 11. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.01315>

EKLER

Ek-1a. Hindistancevizi yağı matriksinde geri kazanım analizlerine ait sonuçlar.

min%		80					
max%		110					
spike mgL-		0,08					
Florür-Hindistancevizi Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	2,4093	0,08	2,4952	0,0859	107,4	Uygun
	2	2,4093	0,08	2,4972	0,0880	110,0	Uygun
	3	2,4093	0,08	2,4928	0,0835	104,4	Uygun
	4	2,4093	0,08	2,4960	0,0867	108,4	Uygun
	5	2,4093	0,08	2,4942	0,0850	106,2	Uygun
	6	2,4093	0,08	2,4930	0,0837	104,7	Uygun
Ortalama		2,4093	0,08	2,4947	0,0855	106,8	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%		80					
max%		110					
spike mgL-		0,4					
Klorür-Hindistancevizi Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,9972	0,4	1,4200	0,4228	105,7	Uygun
	2	0,9972	0,4	1,3698	0,3726	93,1	Uygun
	3	0,9972	0,4	1,4172	0,4200	105,0	Uygun
	4	0,9972	0,4	1,4257	0,4285	107,1	Uygun
	5	0,9972	0,4	1,4046	0,4074	101,9	Uygun
	6	0,9972	0,4	1,3803	0,3831	95,8	Uygun
Ortalama		0,9972	0,4	1,4029	0,4057	101,4	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%		80					
max%		110					
spike mgL-		0,4					
Nitrit-Hindistancevizi Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,1976	0,4	0,5999	0,4023	100,6	Uygun
	2	0,1976	0,4	0,5982	0,4006	100,1	Uygun
	3	0,1976	0,4	0,5895	0,3919	98,0	Uygun
	4	0,1976	0,4	0,5999	0,4023	100,6	Uygun
	5	0,1976	0,4	0,5935	0,3959	99,0	Uygun
	6	0,1976	0,4	0,5957	0,3980	99,5	Uygun
Ortalama		0,1976	0,4	0,5961	0,3985	99,6	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,4						
Bromür-Hindistancevizi Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,9716	0,4	1,4073	0,4357	108,9	Uygun
	2	0,9716	0,4	1,3797	0,4080	102,0	Uygun
	3	0,9716	0,4	1,3566	0,3850	96,3	Uygun
	4	0,9716	0,4	1,3548	0,3832	95,8	Uygun
	5	0,9716	0,4	1,3346	0,3630	90,8	Uygun
	6	0,9716	0,4	1,3980	0,4264	106,6	Uygun
Ortalama		0,9716	0,4	1,3719	0,4002	100,1	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,4						
Nitrat-Hindistancevizi Yağı	Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110	
Tekrar Sayısı	1	0,5747	0,4	0,9759	0,4012	100,3	Uygun
	2	0,5747	0,4	0,9811	0,4064	101,6	Uygun
	3	0,5747	0,4	0,9614	0,3867	96,7	Uygun
	4	0,5747	0,4	0,9463	0,3717	92,9	Uygun
	5	0,5747	0,4	0,9660	0,3913	97,8	Uygun
	6	0,5747	0,4	0,9830	0,4083	102,1	Uygun
Ortalama	0,5747	0,4	0,9690	0,3943	98,6	Uygun	
Değerlendirme	Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR						

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,8						
Fosfat-Hindistancevizi Yağı	Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110	
Tekrar Sayısı	1	6,6286	0,8	7,4363	0,8077	101,0	Uygun
	2	6,6286	0,8	7,4309	0,8023	100,3	Uygun
	3	6,6286	0,8	7,4116	0,7830	97,9	Uygun
	4	6,6286	0,8	7,4208	0,7923	99,0	Uygun
	5	6,6286	0,8	7,4193	0,7907	98,8	Uygun
	6	6,6286	0,8	7,4178	0,7892	98,6	Uygun
Ortalama	6,6286	0,8	7,4228	0,7942	99,3	Uygun	
Değerlendirme	Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR						

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,4						
Sülfat-Hindistancevizi Yağı	Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110	
Tekrar Sayısı	1	2,4170	0,4	2,8330	0,4159	104,0	Uygun
	2	2,4170	0,4	2,8347	0,4177	104,4	Uygun
	3	2,4170	0,4	2,8104	0,3934	98,3	Uygun
	4	2,4170	0,4	2,8563	0,4393	109,8	Uygun
	5	2,4170	0,4	2,8485	0,4315	107,9	Uygun
	6	2,4170	0,4	2,8269	0,4099	102,5	Uygun
Ortalama	2,4170	0,4	2,8350	0,4179	104,5	Uygun	
Değerlendirme	Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR						

Ek-1b. Nane yağı matriksinde geri kazanım analizlerine ait sonuçlar.

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,08						
Florür-Nane Yağı	Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110	
Tekrar Sayısı	1	1,1938	0,08	1,2774	0,0836	104,4	Uygun
	2	1,1938	0,08	1,2778	0,0840	104,9	Uygun
	3	1,1938	0,08	1,2747	0,0808	101,1	Uygun
	4	1,1938	0,08	1,2770	0,0832	104,0	Uygun
	5	1,1938	0,08	1,2809	0,0871	108,9	Uygun
	6	1,1938	0,08	1,2748	0,0810	101,3	Uygun
Ortalama	1,1938	0,08	1,2771	0,0833	104,1	Uygun	
Değerlendirme	Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR						

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,4						
Klorür-Nane Yağı	Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110	
Tekrar Sayısı	1	0,6666	0,4	1,0556	0,3889	97,2	Uygun
	2	0,6666	0,4	1,0407	0,3741	93,5	Uygun
	3	0,6666	0,4	1,0755	0,4089	102,2	Uygun
	4	0,6666	0,4	1,0306	0,3640	91,0	Uygun
	5	0,6666	0,4	1,0968	0,4302	107,5	Uygun
	6	0,6666	0,4	1,0445	0,3778	94,5	Uygun
Ortalama	0,6666	0,4	1,0573	0,3906	97,7	Uygun	
Değerlendirme	Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR						

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,4						
Nitrit-Nane Yağı	Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110	
Tekrar Sayısı	1	0,1735	0,4	0,5842	0,4107	102,7	Uygun
	2	0,1735	0,4	0,5853	0,4118	102,9	Uygun
	3	0,1735	0,4	0,5844	0,4109	102,7	Uygun
	4	0,1735	0,4	0,5855	0,4120	103,0	Uygun
	5	0,1735	0,4	0,5838	0,4103	102,6	Uygun
	6	0,1735	0,4	0,5859	0,4124	103,1	Uygun
Ortalama	0,1735	0,4	0,5848	0,4113	102,8	Uygun	
Değerlendirme	Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR						

min%	80
max%	110
spike mgL-	0,4

Bromür-Nane Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,1701	0,4	0,5595	0,3894	97,4	Uygun
	2	0,1701	0,4	0,5652	0,3951	98,8	Uygun
	3	0,1701	0,4	0,5391	0,3690	92,2	Uygun
	4	0,1701	0,4	0,5593	0,3892	97,3	Uygun
	5	0,1701	0,4	0,5414	0,3713	92,8	Uygun
	6	0,1701	0,4	0,5463	0,3762	94,1	Uygun
Ortalama		0,1701	0,4	0,5518	0,3817	95,4	Uygun
Değerlendirme			Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR				

min%	80
max%	110
spike mgL-	0,4

Nitrat-Nane Yağı	Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,3511	0,4	0,7554	101,1	Uygun
	2	0,3511	0,4	0,7298	94,7	Uygun
	3	0,3511	0,4	0,7789	106,9	Uygun
	4	0,3511	0,4	0,7907	109,9	Uygun
	5	0,3511	0,4	0,7709	104,9	Uygun
	6	0,3511	0,4	0,7325	95,3	Uygun
Ortalama	0,3511	0,4	0,7597	0,4086	102,1	Uygun
Değerlendirme	Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%	80
max%	110
spike mgL-	0,8

Fosfat-Nane Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,7214	0,8	1,5907	0,8693	108,7	Uygun
	2	0,7214	0,8	1,5996	0,8782	109,8	Uygun
	3	0,7214	0,8	1,5761	0,8547	106,8	Uygun
	4	0,7214	0,8	1,6008	0,8794	109,9	Uygun
	5	0,7214	0,8	1,5718	0,8504	106,3	Uygun
	6	0,7214	0,8	1,5907	0,8693	108,7	Uygun
Ortalama		0,7214	0,8	1,5883	0,8669	108,4	Uygun
Değerlendirme			Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR				

min%	80
max%	110
spike mgL-	0,4

Sülfat-Nane Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	4,5118	0,4	4,9127	0,4009	100,2	Uygun
	2	4,5118	0,4	4,8840	0,3722	93,1	Uygun
	3	4,5118	0,4	4,9487	0,4369	109,2	Uygun
	4	4,5118	0,4	4,9021	0,3903	97,6	Uygun
	5	4,5118	0,4	4,8639	0,3521	88,0	Uygun
	6	4,5118	0,4	4,8880	0,3762	94,0	Uygun
Ortalama		4,5118	0,4	4,8999	0,3881	97,0	Uygun
Değerlendirme			Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR				

Ek-1c. Ayçiçeği yağı matriksinde geri kazanım analizlerine ait sonuçlar.

min%		80					
max%		110					
spike mgL-		0,08					
Florür-Ayçiçeği Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	1,7996	0,08	1,8819	0,0823	102,8	Uygun
	2	1,7996	0,08	1,8825	0,0829	103,6	Uygun
	3	1,7996	0,08	1,8850	0,0854	106,7	Uygun
	4	1,7996	0,08	1,8841	0,0844	105,5	Uygun
	5	1,7996	0,08	1,8802	0,0805	100,7	Uygun
	6	1,7996	0,08	1,8808	0,0812	101,5	Uygun
Ortalama		1,7996	0,08	1,8824	0,0828	103,5	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%		80					
max%		110					
spike mgL-		0,4					
Klorür-Ayçiçeği Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,5784	0,4	0,9915	0,4131	103,3	Uygun
	2	0,5784	0,4	0,9644	0,3860	96,5	Uygun
	3	0,5784	0,4	0,9766	0,3982	99,6	Uygun
	4	0,5784	0,4	0,9873	0,4089	102,2	Uygun
	5	0,5784	0,4	0,9575	0,3791	94,8	Uygun
	6	0,5784	0,4	0,9959	0,4174	104,4	Uygun
Ortalama		0,5784	0,4	0,9789	0,4005	100,1	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%		80					
max%		110					
spike mgL-		0,4					
Nitrit-Ayçiçeği Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,1495	0,4	0,5572	0,4077	101,9	Uygun
	2	0,1495	0,4	0,5611	0,4116	102,9	Uygun
	3	0,1495	0,4	0,5504	0,4009	100,2	Uygun
	4	0,1495	0,4	0,5591	0,4096	102,4	Uygun
	5	0,1495	0,4	0,5513	0,4018	100,4	Uygun
	6	0,1495	0,4	0,5492	0,3997	99,9	Uygun
Ortalama		0,1495	0,4	0,5547	0,4052	101,3	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,4						
Bromür-Ayçiçeği Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,173	0,4	0,572	0,399	99,8	Uygun
	2	0,173	0,4	0,576	0,403	100,8	Uygun
	3	0,173	0,4	0,577	0,404	101,1	Uygun
	4	0,173	0,4	0,571	0,398	99,6	Uygun
	5	0,173	0,4	0,568	0,395	98,7	Uygun
	6	0,173	0,4	0,576	0,403	100,8	Uygun
Ortalama		0,173	0,4	0,573	0,401	100,1	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,4						
Nitrat-Ayçiçeği Yağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,484	0,4	0,890	0,406	101,6	Uygun
	2	0,484	0,4	0,870	0,386	96,6	Uygun
	3	0,484	0,4	0,873	0,390	97,4	Uygun
	4	0,484	0,4	0,896	0,412	103,1	Uygun
	5	0,484	0,4	0,881	0,397	99,3	Uygun
	6	0,484	0,4	0,872	0,388	97,0	Uygun
Ortalama		0,484	0,4	0,88	0,397	99,2	Uygun
Değerlendirme			Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR				

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,8						
Fosfat-Ayçiçeği Yağı	Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110	
Tekrar Sayısı	1	0,52	0,8	1,3347	0,8148	101,8	Uygun
	2	0,52	0,8	1,3054	0,7855	98,2	Uygun
	3	0,52	0,8	1,3197	0,7997	100,0	Uygun
	4	0,52	0,8	1,3015	0,7816	97,7	Uygun
	5	0,52	0,8	1,3170	0,7970	99,6	Uygun
	6	0,52	0,8	1,3062	0,7862	98,3	Uygun
Ortalama	0,52	0,8	1,3141	0,7941	99,3	Uygun	
Değerlendirme	Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR						

min%	80						
max%	110						
spike mgL-	0,4						
Sülfat-Ayçiçeği Yağı	Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110	
Tekrar Sayısı	1	1,574	0,4	1,962	0,388	96,9	Uygun
	2	1,574	0,4	1,980	0,406	101,5	Uygun
	3	1,574	0,4	1,971	0,397	99,2	Uygun
	4	1,574	0,4	1,984	0,410	102,5	Uygun
	5	1,574	0,4	2,000	0,426	106,6	Uygun
	6	1,574	0,4	1,958	0,384	96,0	Uygun
Ortalama	1,574	0,4	1,976	0,402	100,4	Uygun	
Değerlendirme	Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR						

Ek-1d. Zeytinyağı matriksinde geri kazanım analizlerine ait sonuçlar.

min%		80					
max%		110					
spike mgL-		0,08					
Florür-Zeytinyağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	2,0656	0,08	2,1406	0,0749	93,7	Uygun
	2	2,0656	0,08	2,1453	0,0796	99,6	Uygun
	3	2,0656	0,08	2,1357	0,0701	87,6	Uygun
	4	2,0656	0,08	2,1484	0,0828	103,5	Uygun
	5	2,0656	0,08	2,1477	0,0820	102,5	Uygun
	6	2,0656	0,08	2,1427	0,0771	96,4	Uygun
Ortalama		2,0656	0,08	2,1434	0,0778	97,2	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%		80					
max%		110					
spike mgL-		0,4					
Klorür-Zeytinyağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,5440	0,4	0,9277	0,3836	95,9	Uygun
	2	0,5440	0,4	0,9158	0,3718	92,9	Uygun
	3	0,5440	0,4	0,9487	0,4046	101,2	Uygun
	4	0,5440	0,4	0,9215	0,3775	94,4	Uygun
	5	0,5440	0,4	0,9530	0,4090	102,2	Uygun
	6	0,5440	0,4	0,9587	0,4147	103,7	Uygun
Ortalama		0,5440	0,4	0,9376	0,3935	98,4	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%		80					
max%		110					
spike mgL-		0,4					
Nitrit-Zeytinyağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,1348	0,4	0,5511	0,4162	104,1	Uygun
	2	0,1348	0,4	0,5409	0,4060	101,5	Uygun
	3	0,1348	0,4	0,5500	0,4152	103,8	Uygun
	4	0,1348	0,4	0,5519	0,4171	104,3	Uygun
	5	0,1348	0,4	0,5511	0,4162	104,1	Uygun
	6	0,1348	0,4	0,5445	0,4096	102,4	Uygun
Ortalama		0,1348	0,4	0,5482	0,4134	103,3	Uygun
Değerlendirme		Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR					

min%	80
max%	110
spike mgL-	0,4

Bromür-Zeytinyağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,1291	0,4	0,5471	0,4180	104,5	Uygun
	2	0,1291	0,4	0,5401	0,4110	102,7	Uygun
	3	0,1291	0,4	0,5608	0,4317	107,9	Uygun
	4	0,1291	0,4	0,5518	0,4226	105,7	Uygun
	5	0,1291	0,4	0,5541	0,4250	106,2	Uygun
	6	0,1291	0,4	0,5453	0,4162	104,0	Uygun
Ortalama		0,1291	0,4	0,5499	0,4207	105,2	Uygun
Değerlendirme			Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR				

min%	80
max%	110
spike mgL-	0,4

Nitrat-Zeytinyağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,4319	0,4	0,8511	0,4191	104,8	Uygun
	2	0,4319	0,4	0,8385	0,4065	101,6	Uygun
	3	0,4319	0,4	0,8658	0,4338	108,5	Uygun
	4	0,4319	0,4	0,8513	0,4193	104,8	Uygun
	5	0,4319	0,4	0,8339	0,4019	100,5	Uygun
	6	0,4319	0,4	0,8129	0,3809	95,2	Uygun
Ortalama		0,4319	0,4	0,8422	0,4103	102,6	Uygun
Değerlendirme			Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR				

min%	80
max%	110
spike mgL-	0,8

Fosfat-Zeytinyağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	0,7882	0,8	1,6027	0,8145	101,8	Uygun
	2	0,7882	0,8	1,5842	0,7959	99,5	Uygun
	3	0,7882	0,8	1,6278	0,8396	104,9	Uygun
	4	0,7882	0,8	1,5857	0,7974	99,7	Uygun
	5	0,7882	0,8	1,5714	0,7832	97,9	Uygun
	6	0,7882	0,8	1,6560	0,8677	108,5	Uygun
Ortalama		0,7882	0,8	1,6046	0,8164	102,0	Uygun
Değerlendirme			Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR				

min%	80
max%	110
spike mgL-	0,4

Sülfat-Zeytinyağı		Okunan Numune	Teorik Spike	Spike Sonrası Okunan	Fark	% Geri Kazanım	80-110
Tekrar Sayısı	1	1,5720	0,4	1,9450	0,3730	93,3	Uygun
	2	1,5720	0,4	1,9504	0,3784	94,6	Uygun
	3	1,5720	0,4	1,9644	0,3924	98,1	Uygun
	4	1,5720	0,4	1,9860	0,4140	103,5	Uygun
	5	1,5720	0,4	1,9790	0,4070	101,8	Uygun
	6	1,5720	0,4	1,9595	0,3875	96,9	Uygun
Ortalama		1,5720	0,4	1,9641	0,3921	98,0	Uygun
Değerlendirme			Elde edilen %GK değeri UYGUNDUR				

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Barış Can KÖRÜKÇÜ

Öğrenim

Yüksek Lisans - 2018

KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ/FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ/KİMYA

Tez adı: Ergene–Meriç nehirleri ve baraj suyu ile sulanan çeltik alanlarındaki su, sediment ve pirinçteki bazı metal kalıntılarının spektroskopik yöntemlerle araştırılması

Tez Danışmanı:(Cemile Özcan)

Lisans - 2015

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ/MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ / KİMYA BÖLÜMÜ

Çalışma

Dokuz Eylül Üniversitesi Efes Meslek Yüksekokulu Gıda İşleme Bölümü – Öğretim Görevlisi – 2022/Devam Ediyor.

Tarım ve Orman Bakanlığı Kırklareli Atatürk Toprak Su ve Tarımsal Meteoroloji Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü – Kimyager – 2015/2022

Proje Görevleri

LABS BİLEŞENİNİN METOD OPTİMİZASYONU, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü; Cemile ÖZCAN, Araştırmacı; Barış Can KÖRÜKÇÜ, 11/09/2019 - 21/09/2021 (ULUSAL)

İZMİR-SELÇUK İLÇE MERKEZİ PEYZAJ ALANLARINDA YETİŞEN TURUNÇ (CİTRUS AURANTIUM) MEYVELERİNDE AÇIK ALAN İLAÇLAMASI KAYNAKLI İNSEKTİSİT BİRİKİM DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ, TÜBİTAK

PROJESİ, Yürütücü: Fadime Gül Avseven, Danışman: BARIŞ CAN KÖRÜKÇÜ, 22/03/2024 (Devam Ediyor) (ULUSAL)

İZMİR-SELÇUK İLÇESİNDE ÜRETİLEN BALLARIN ŞEKER PROFİLLERİNİN HPLC YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ, TÜBİTAK PROJESİ, Yürütücü: Yaren Alataş, Danışman: BARIŞ CAN KÖRÜKÇÜ, 9/04/2025 (Devam Ediyor) (ULUSAL)

ERGENE-MERİÇ NEHİRLERİ VE BARAJ SUYU İLE SULANAN ÇELTİK VE ALANLARINDAKİ SU, SEDİMENT VE PİRİNÇTEKİ AĞIR METAL VE BAZI PESTİSİT KALINTILARININ ARAŞTIRILMASI VE TAYİNİ, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı; Barış Can KÖRÜKÇÜ, 19/07/2017-31/12/2018 (ULUSAL)

MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ İLE ATIK SUDAN CR (III) VE CR (VI) AĞIR METALİNİN GİDERİMİ, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı; Barış Can KÖRÜKÇÜ, 18/07/2019-06/03/2020 (ULUSAL)

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

ALAN ÜMRAN, KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, KURŞUN BAYSAK FATMA, ÖZCAN CEMİLE (2023). Boron Recovery in Sediment and Plant by Pervaporation. Journal of Materials and Electronic Devices, 5(1), 48-51. (Yayın No: 8803563)

ÜNER OSMAN, KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, ÖZCAN CEMİLE (2021). Adsorption application of activated carbon from ripe black locust seed pods for wastewater taken from Ergene River, Turkey. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Doi: 10.1080/03067319.2021.1889533 (Yayın No: 7668054)

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler

KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, KARADEMİR DEMİR HASAN (2023). Comparison of Pesticide Loads and Degradation Potentials of Punica granatum L. Samples Collected from Two Different Regions in the South Aegean. 5th Eurasia Biochemical Approaches & Technologies (EBAT) Congress (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 8950541)

KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, KARADEMİR DEMİR HASAN (2023). Determination of Pesticide Residue Levels in Citrus Limon L. Samples by Tandem Mass Spectrometry Multiple Reaction Monitoring (MRM) Method. 5th Eurasia Biochemical Approaches & Technologies (EBAT) Congress (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 8950556)

KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, BAHAR ERDEM, ÖZER SELÇUK (2019). Evaluation and Mapping of Irrigation Water in Terms of Agriculture in Thrace Region. VI. International Participation Soil and Water Resources Congress (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 7668152)

KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, ÖZCAN CEMİLE (2019). Method Optimization of PAHs and Application to Real Samples. VI. International Participation Soil and Water Resources Congress (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 7668147)

TORLAK CİHAN, KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, KURŞUN BAYSAK FATMA, ÖZCAN CEMİLE (2018). Determination with Quechers Extraction Method of Imazamox in Root and Leaf of the Sunflower Plant by GC/MS. 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies, 99-107. (Tam Metin Bildiri/Poster) (Yayın No: 7668141)

KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, TORLAK CİHAN, ÇEBİ ÜLVİYE, ÖZCAN CEMİLE (2018). Investigation of Cu-Endosulfan Correlation in Water Samples by Using ICP-OES and GC-MS. 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (Özet Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No: 7668139)

TORLAK CİHAN, KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, KURŞUN BAYSAK FATMA, ÖZCAN CEMİLE (2018). Investigation of Correlation Between Nickel and Imazamox, in Soil Samples in Kırklareli and Kavaklı Regions. 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 7668134)

KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, TORLAK CİHAN, KURŞUN BAYSAK FATMA, ÖZCAN CEMİLE (2018). Optimization of Endosulfan Pesticide in Water Samples by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy. 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 7668132)

TORLAK CİHAN, KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, ÖZCAN CEMİLE (2017). Investigation of Beneficial Mineral Contents Such as Fe, Zn and Mn in Sunflower Cultivated in Different pH Media. V. Uluslararası Katılımlı Toprak ve Su Kaynakları Kongresi (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 7668126)

Yazılan ulusal/uluslararası kitaplardaki bölümler

SELÇUK - BİR UNESCO KENTİNE DİSİPLİNLERARASI BAKIŞ III, Bölüm adı:(Selçuk İlçe Peyzajının Simgesi Turunç (Citrus Aurantium) Bitkisinin Akademik Antolojisi) (2024)., KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, Çizgi Kitabevi, Editör:AVCI EDA, SUNNA ÇAĞDAŞ, Basım sayısı:1, Sayfa Sayısı 262, ISBN:978-625-396-367-5, Türkçe(Bilimsel Kitap) (Yayın No: 9539023)

EMERGING CONTAMINANTS, Bölüm adı: Determination of Concentration for Some Priority Substances in Paddy Fields of Ergene River, Meriç River, and Yenikarpuzlu Dam, Turkey. (2021)., KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, ÖZCAN CEMİLE, INTECHOPEN, Editör: AUREL NURO, Basım sayısı: 1, Sayfa Sayısı 332, ISBN: 978-1-83962-418-6, İngilizce (Bilimsel Kitap) (Yayın No: 7668109)

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, TORLAK CİHAN, ÖZCAN CEMİLE (2019). Ergene Nehri ile Sulanan Çeltik Tavalalarının Sediment ve Sulama Suyunda Kobalt (II) ve Nikel (II) Birikim Düzeyleri Analizi. Toprak Su Dergisi, 101-106., Doi: 10.21657/topraksu.655494 (Kontrol No: 7668081)

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, ÇEBİ ÜLVİYE, ÖZCAN CEMİLE (2022). Trakya Bölgesinde Yetiştirilen Pirinç (Oryza sativa L.) Numunelerinde İmidazolinone Grup Herbisitlerin Kalıntı Analizi. 10. Ulusal Analitik Kimya Kongresi (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 7791655)

KÖRÜKÇÜ BARIŞ CAN, ÖZCAN CEMİLE (2017). Trakya’da Pirinç Yetiştirilen Alanlardaki Toprak ve Sulama Sularında Ağır Metal Birikim Düzeyi Tespit Çalışması. Trakya Üniversiteler Birliği II. Lisansüstü Öğrenci Kongresi (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 7668121)

ÖZCAN CEMİLE, AKÖZCAN SERPİL, TORLAK CİHAN, KÖRÜKÇÜ
BARIŞ CAN (2016). Ni ve Cd'un Kuersetin Liğandı Kullanılarak Zenginleştirilmesi ve
AAS ile Tayini. IV. Eser Analiz Kongresi (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 7668115)

