

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PİRİNA KURUTMADA POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON (PAH)
OLUŞUM KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ**

Gizem GÖKER

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2018**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Gizem Göker tarafından hazırlanan “**Pirina Kurutmada Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Oluşum Kinetiğinin Belirlenmesi**” adlı tez çalışması 02/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Aziz TEKİN

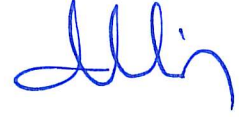


Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Behiç MERT
Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda
Mühendisliği Bölümü



Üye : Prof. Dr. Aziz TEKİN
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Aslı İŞÇİ YAKAN
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

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

02.07.2018



Gizem GÖKER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİRİNA KURUTMADA POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON (PAH) OLUŞUM KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Gizem GÖKER

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Bu çalışmada, pirina kurutmada farklı sıcaklık (170 °C, 200 °C ve 230 °C) ve nem uygulamalarıyla (yaklaşık olarak % 5, % 8, % 14 ve % 18) 15 polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) (piren, krisen, naftalin, antrasen, asenaften, floren, fenantren, floranten, benzo(a)piren, benzo(b)floranten, benzo(a)antrasen, benzo(k)floranten, benzo(g,h,i)perilen, dibenzo(a,h)antrasen, indeno(1,2,3-cd)piren) bileşiklerinin toplam oluşum kinetiği belirlenmiştir. Kurutma işlemi laboratuvar ölçekli fırında gerçekleştirilmiştir. Örneklerdeki yüzey sıcaklıklarının değişimi kızılötesi kamera kullanılarak elde edilmiştir. Kurutma sonrası solvent ekstraksiyonuyla pirina yağı elde edilmiştir. PAH analizleri, HPLC cihazında floresans dedektör ile gerçekleştirilmiştir. Oluşan PAH bileşiklerinin değerlendirilmesi amacıyla, her sıcaklık için toplam PAH oluşum kinetikleri oluşturulmuştur.

Kurutma işleminde en fazla toplam PAH oluşumunun (2224 µg/kg) 200 °C sıcaklıkta ve % 5 nem değerinde (40 dakika) gerçekleştiği bulunmuştur. Toplam PAH değeri % 5 nem değeri için 230 °C sıcaklıkta (27 dakika) 1957 µg/kg, 170 °C sıcaklıkta (47 dakika) 1359 µg/kg olarak belirlenmiştir. Yüzey sıcaklıkları % 5 nem değeri için 170 °C, 200 °C ve 230 °C’de sırasıyla 125.4 °C, 170.3 °C ve 148.6 °C olarak ölçülmüştür. PAH oluşumunda süre ve sıcaklığın önemli bir etken olduğu tespit edilmiştir. Kinetik parametrelerin belirlenmesinde birinci derece kinetik denklemi kullanılmıştır. Hız sabiti (k) ve determinasyon katsayısı (R^2) değerleri sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. Arrhenius eşitliği kullanılarak, aktivasyon enerjisi (E_a) ve kinetik oluşum sabitinin alabileceği en büyük değer (k_0) sırasıyla 45.98 kJ/mol ve 18125.95 dak⁻¹ olarak bulunmuştur.

Temmuz 2018, 70 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polisiklik aromatik hidrokarbon, pirina, pirina yağı, kurutma, kinetik

ABSTRACT

Master Thesis

KINETICS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON (PAH) FORMATION IN DRYING OF OLIVE POMACE

Gizem GÖKER

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

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKİN

In this study, formation kinetics of total 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) (naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthrene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(a)pyrene, benzo(k)fluoranthene, benzo(b)fluoranthene; dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1.2.3-cd)pyrene) during drying of olive pomace oil at 170 °C, 200 °C and 230 °C until the moisture contents of approximately 5 %, 8 %, 14 % ve 18 % were investigated. The drying was carried out in a lab scale oven. Surface temperature changes of the samples were monitored using an infrared camera. After the drying, olive pomace oil was obtained with solvent extraction. PAH analyses were realized by an HPLC equipped with a fluorescence detector. Kinetic of the formation total PAH was comprised to evaluate formation of PAH compounds for all three temperatures.

Results have shown that the highest formation of total PAH (2224 µg/kg) was observed at 200 °C and % 5 moisture content after 40 minutes. The total PAH content was found to be 1957 µg / kg at 230 °C after 27 minutes and 1359 µg/kg at 170 °C after 47 minutes for a moisture content of 5%. For a moisture content of 5%, surface temperatures of 170 °C, 200 °C and 230 °C were measured as 125.4 °C, 170.3 °C and 148.6 °C, respectively. It has been determined that the time and temperature have critical role for PAH formation. First order kinetic equations were used to determine kinetic parameters. Rate constants (k) and determination coefficients (R^2) increased depending on the temperature. Using the Arrhenius equation, the activation energy (E_a) and frequency factor (k_0) were found to be 45.98 kJ/mol and 18125.95 min⁻¹, respectively.

July 2018, 70 pages

Key Words: Polycyclic aromatic hydrocarbon, olive pomace, olive pomace oil, drying, kinetics

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesini esirgemeyen saygıdeğer danışmanım ve hocam Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı); çalışmalarımda bilgi ve tecrübesini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ferruh ERDOĞDU'ya (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı); yüksek lisansta çalışmalarına başlarken tezimin temeli olan PAH analizleri konusunda bilgi ve tecrübelerini paylaşan ve her zaman bana destek olan saygıdeğer Araş. Gör. Dr. S. Sezer KIRALAN'a (Sakarya Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı); tez çalışmalarım süresince bana destek olan Araş Gör. Necla ÖZDEMİR'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Araş. Gör. Fatmagül HAMZAOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı); yıllardır dostluğunu esirgemeyen, tezim boyunca hep yanımda olan canım dostum Beril SELÇUK'a; tüm hayatım boyunca benim yanımda olup, desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen sevgili annem Nilüfer GÖKER, babam Kazım Okan GÖKER ve biricik kardeşim Bora GÖKER'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, 17L0443017 nolu ve "Pirina Kurutmada Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Oluşum Kinetiğinin Belirlenmesi" konulu Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Gizem GÖKER
Ankara, Temmuz 2018

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Kurutma.....	3
2.2 Pirinanın Tanımı ve Kullanım Alanları.....	6
2.3 Pirinanın Kurutulması	11
2.4 Kimyasal Ekstraksiyon.....	11
2.5 Pirina Yağı.....	13
2.6 Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)	15
2.6.1 PAH’ların özellikleri.....	15
2.6.2 PAH’ların sağlık üzerine etkileri.....	18
2.6.3 PAH’lar için limitler	19
2.6.4 PAH’lar ve sıcaklık	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	22
3.1 Materyal	22
3.1.1 Kimyasallar.....	22
3.2 Yöntem	22
3.2.1 Pirinada toplam yağ ve nem tayini	22
3.2.2 Kurutma.....	23
3.2.2.1 Vakumlu etüvde kurutma	23
3.2.2.2 Fırında kurutma.....	23

3.2.3 Kuru pirinadan yağ eldesi.....	25
3.2.4 PAH tayini	25
3.2.5 Yüzey sıcaklıklarının ölçümü.....	35
3.2.6 Kinetik parametrelerin belirlenmesi	36
3.2.7 İstatistiki analiz	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	38
4.1 Genel Kurutma Eğrisi.....	38
4.2 Kurutmanın PAH'ların Oluşumu Üzerine Etkisi	39
4.3 Sürenin ve Yüzey Sıcaklığının PAH'ların Oluşumu Üzerine Etkisi	53
4.4 Farklı Sıcaklıklarda Pirina Kurutmanın PAH Oluşum Kinetiğine Etkisi	58
5. SONUÇ	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat
µg/kg	Mikrogram/kilogram
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
%	Yüzde
k	Reaksiyon hız sabiti
R ²	Determinasyon katsayısı
m ³	Metreküp
kcal/kg	Kilokalori/kilogram
mm	Milimetre
nm	Nanometre
m/s	Metre/saniye
m ² /s	Metrekare/saniye

Kısaltmalar

dak.	Dakika
EU	Commission Regulation (Avrupa Birliği Komisyonu)
FLD	Fluorescence Detector (Florasan dedektör)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi)
IARC	International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı)
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
SCF	Scientific Committee on Food (Gıda Bilimi Komitesi)
US-EPA	United States Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 İki fazlı üretim prosesi	7
Şekil 2.2 Üç fazlı üretim prosesi	8
Şekil 2.3 Pirina yağı üretiminde yan ürünlerinin kullanımı	10
Şekil 2.4 Pirina yağı üretim aşamaları	14
Şekil 3.1 Pirina örneklerinin kurutma işlemi aşamaları	24
Şekil 3.2 PAH analizinde kullanılan vakum monifoldu	26
Şekil 3.3 Naftalin standart eğrisi	28
Şekil 3.4 Asenaften standart eğrisi	28
Şekil 3.5 Floren standart eğrisi	29
Şekil 3.6 Fenantren standart eğrisi	29
Şekil 3.7 Antrasen standart eğrisi	30
Şekil 3.8 Floranten standart eğrisi	30
Şekil 3.9 Piren standart eğrisi	31
Şekil 3.10 Benzo(a)antrasen standart eğrisi	31
Şekil 3.11 Krisen standart eğrisi	32
Şekil 3.12 Benzo(b)floranten standart eğrisi	32
Şekil 3.13 Benzo(k)floranten standart eğrisi	33
Şekil 3.14 Benzo(a)piren standart eğrisi	33
Şekil 3.15 Dibenzo(a,h)antrasen standart eğrisi	34
Şekil 3.16 Benzo(g,h,i)perilen standart eğrisi	34
Şekil 3.17 Indeno(1,2,3,cd)piren standart eğrisi	35
Şekil 3.18 Yüzey sıcaklığını ölçmek için kullanılan kızılötesi kamera	35
Şekil 4.1 Pirina örneklerinin üç farklı sıcaklıktaki genel kurutma eğrileri	38
Şekil 4.2 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 5 nem değerindeki hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	40
Şekil 4.3 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 5 nem değerindeki ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	41
Şekil 4.4 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 8 nem değerindeki hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	43
Şekil 4.5 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 8 nem değerindeki ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	44
Şekil 4.6 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 14 nem değerindeki hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	45

Şekil 4.7 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 14 nem değerindeki ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	46
Şekil 4.8 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 18 nem değerindeki hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	48
Şekil 4.9 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 18 nem değerindeki ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)	49
Şekil 4.10 Kurutma işlemi sonrasında 170 °C fırın sıcaklığında oluşan PAH miktarları	50
Şekil 4.11 Kurutma işlemi sonrasında 200 °C fırın sıcaklığında oluşan PAH miktarları	51
Şekil 4.12 Kurutma işlemi sonrasında 230 °C fırın sıcaklığında oluşan PAH miktarları	51
Şekil 4.13 Termal çekim fotoğrafları.....	53
Şekil 4.14 Belirlenen üç sıcaklıktaki kurutma sonucunda elde edilen PAH ve süre ilişkisi.....	55
Şekil 4.15 Belirlenen üç sıcaklıkta elde edilen termal analiz sonuçları	55
Şekil 4.16 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrası 4PAH toplamındaki değişim.....	56
Şekil 4.17 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrası 4 ağır PAH çeşidindeki değişim	57
Şekil 4.18 Pirina örneklerinin 170 °C fırın sıcaklığında kurutulması sonucunda pirina yağındaki PAH oluşum hızına karşı süre grafiği.....	58
Şekil 4.19 Pirina örneklerinin 200 °C fırın sıcaklığında kurutulması sonucunda pirina yağındaki PAH oluşum hızına karşı süre grafiği.....	59
Şekil 4.20 Pirina örneklerinin 230 °C fırın sıcaklığında kurutulması sonucunda pirina yağındaki PAH oluşum hızına karşı süre grafiği.....	59
Şekil 4.21 PAH oluşum reaksiyonu için Ln k-1/T grafiği.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kurutma sırasında oluşan gıda kalitesindeki bozulmalar.....	4
Çizelge 2.2 Gıda için yeni ve geleneksel kurutma teknolojilerinden bazılarının özet.....	5
Çizelge 2.3 PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri.	17
Çizelge 2.4 Bazı PAH bileşikleri için toksik eşdeğerlik faktörleri (TEF)	19
Çizelge 2.5 Öncelikli kabul edilen 16 PAH	19
Çizelge 2.6 Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde belirlenen limit değerler (µg/kg).	20
Çizelge 3.1 Kurutma işlemindeki koşullar	25
Çizelge 3.2 PAH bileşikleri için yürütülen elüsyon profili	27
Çizelge 4.1 Belirlenen üç sıcaklıktaki nem, süre ve oluşan PAH miktarları	54
Çizelge 4.2 Üç ayrı fırın sıcaklığında hesaplanan PAH oluşum eşitlikleri	60

1. GİRİŞ

PAH bileşiklerii yüksek sıcaklıklarda organik maddelerin tamamlanmayan yanmaları ya da endüstriyel prosesler, egzoz gazları, atıkların yakılması ve doğal kaynaklar (orman yangınları gibi) oluşumlarında büyük öneme sahiplerdir (Barro vd. 2009).

PAH bileşiklerii çevrede mevcut olan kimyasal kanserojenik sınıfın büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Bazı PAH bileşiklerii ve onların epoksileri, mikroorganizmalara ve insanlara toksik, mutajenik ve kanserojeniktir. Bu bileşikler etkilerini gösterebilmeleri için elektrofilik metabolitlerin aktivasyonu gerekir (Abdel-Shafy ve Mansour 2016).

Canlı organizmalarda PAH'ların vücuda alımı, vücutta birikimi, dokulardaki kalıntı miktarı ve gıda ürünlerine transferinin insan sağlığını etkilediği belirtilmiştir. Canlı organizmaya alınan dozun, kimyasal davranış ve toksik etkiler gösterdiği vurgulanmıştır (Ramesh vd. 2012). Sağlık açısından risk taşıyan PAH bileşiklerii, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (International Agency for Research on Cancer, IARC) tarafından muhtemel kanserojen bileşikler olarak isimlendirilirler (Anonymous 2004).

Karbon ve hidrojen içeren bileşikler (organik maddeler) yüksek sıcaklıkta PAH öncüsü işlevi görebilirler. PAH bileşiklerii düşük sıcaklıklarda da oluşabilirler (Abdel-Shafy ve Mansour 2016). Pişirme yöntemlerinin (kızartma, ızgara, kaynatma veya fırında kızartma gibi) gıda maddeleri üzerine ve onların günlük alımlarında, PAH miktarı üzerindeki ilişkisine bakıldığında, PAH miktarının yalnızca pişirme yöntemleri ile ilgili olmadığı, gıdadaki her bir bileşenin karakteristiğinin de etkili olduğu kanıtlanmıştır (Domingo 2011).

Pirina yaklaşık olarak % 8 oranında yağ içeren mekanik zeytinyağı ekstraksiyonunun yan ürünüdür. Pirinadan yağın ekstrakte edilebilmesi için kurutulması gerekmektedir. Kurutma sonrası pirinadaki nem içeriği yaklaşık % 6 kadar olmalıdır (Freire vd. 1999).

Solvent ekstraksiyonu öncesi pirinanın kurutulması sırasında uygulanan yüksek sıcaklık PAH oluşumuna neden olmaktadır (Kıralan vd. 2017). Yapılan çalışmada çözgen ekstraksiyonu öncesi yapılan kurutma işleminin, yenilebilir yağlarda PAH bileşiklerinin içeriklerini önemli ölçüde etkilediği bildirilmiştir (Moret vd. 2000).

Literatürde bugüne kadar PAH'ların oluşum kinetikleri ile ilgili herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. PAH bileşiklerinin oluşumlarının belirli bir sıcaklığa kadar arttığı bilinmekle birlikte oluşumlarının sıcaklıkla ve süreyle nasıl ilişkilendiğine dair bilgiler yeterli değildir. Tez çalışması kapsamında, üç fazlı pirinanın kurutulması sonucunda, PAH miktarında meydana gelen artma ve buna bağlı olarak PAH oluşum kinetiğinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Kurutma

Kurutma, muhtemelen en eski gıda muhafaza metodudur. Güneşte meyvelerin kurutulması ve balıkların, etlerin tütsülenmesi antik çağlardan beri iyi bilinen işlemlerdir. Kurutulmuş bir gıda ürünü, ürünün taşınma maliyetini azaltıp ağırlığında azalma sağlar. Ancak kurutulan ürünün kalitesinde genellikle azalma vardır, çünkü geleneksel tekniklerin çoğunda kurutma işlemi sırasında yüksek sıcaklıklar kullanılır (Cohen ve Yang 1995).

Kurutma işleminin gıda işlemede ayrılmaz bir parçası olduğunu ve bu nedenle tüm termokimyasal süreçlerin de gıda işleminin temel gereklilikleri olarak görülmesi gerektiği anlaşılmıştır. Çoğu durumda kurutma işlemlerinin tam kontrolünü sağlamak için kurutma, sıcaklık, nem içeriği, kuruma süresi ve ürün kalite indeksi gibi proses değişkenlerini belirlemek için modeller geliştirilmiştir. Bununla birlikte kurutma esnasında nem giderme prosesleri ve bunların proses değişkenleri ile olan ilişkileri kurutma özellikleri açısından ifade edilmiştir (Bonazzi ve Dumoulin 2011). Zamana bağlı kurutma işlemleri şu şekilde ayrılabilir (Jumah vd. 1996, Chua vd. 2000):

- Aralıklı kurutma: Sıcaklık devamlı olmasından ziyade sadece aralıklı olarak sağlanır. Bu, hava akışının araya girmesi ile, bir “dinlenme” periyodu sağlamak için, ya da periyodik olarak ısıtılmış sürekli bir hava akışı ile veya hava akışının periyodik olarak azaltılmasıyla yapılabilir.
- Kuru havalandırma: Yüksek sıcaklık, kısa kurutma süresi, tavlama ve nihai kuruma ile yavaş soğutma kombinasyonunu içeren kurutma işlemidir.
- Tersinir hava akımı: Kurutma hava akışını bir süre bir yönde uygulanır ve bir sonraki periyot için akış yönü tersine çevirerek uygulanır.

- Esas olarak zamana bağlı kurutma: Döner, titreşimli akışkan yataklar, devridaimli tahıl kurutucuları gibi bazı kurutucular örnek verilebilir.

Kurutmada, uygun olan yöntemin doğru şekilde belirlenmesi için ürünün içeriğinin, rehidrasyon özelliği, ilk ve son nem değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Yoksa materyalin fiziksel ve mekanik özelliklerinde zarara yol açabilmektedir (Erbay ve Küçüköner 2008).

Çizelge 2.1 Kurutma sırasında oluşan gıda kalitesindeki bozulmalar (Ratti 2008)

FİZİKSEL	KİMYASAL/BESİNSEL	MİKROBİYOLOJİK
Gözeneklilik değişimleri	Enzimatik reaksiyonlar	Mikrobiyal sağkalım
Büzüşme	Lipit oksidasyonu	Aktivitede kayıp
Çözünürlükte değişim	Vitamin ve protein kayıpları	
Rehidrasyonda azalma	Esmerleşme reaksiyonu	
Sertleşme ve parçalanma	Nutrasötikal bileşiklerin parçalanması	
Aroma ve tat kaybı		

- Mevcut kurutma teknikleri şunlardır (Cohen ve Yang 1995):

Güneşte (açık hava) kurutma, tütsüleme, konveksiyonel kurutma, döner kurutma, püskürterek kurutma, akışkan yatakta kurutma, dondurarak kurutma gibidir.

- Yeni kurutma teknikleri ise şu şekildedir:

Mikrodalga ve dielektrik kurutma, mikrodalga dondurarak kurutma, santrifüj akışkan yatakta kurutma, sıvıların ultrasonik kurutulması gibidir.

Gıdada mevcut olan ve yeni kurutma yöntemlerinden bir kısmı alınarak çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Gıda için yeni ve geleneksel kurutma teknolojilerinden bazılarının özeti (Cohen ve Yang 1995)

TEKNOLOJİ	UYGUNLUK/MEVCUT KULLANIM	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Mikrodalga kurutma ve dielektrik kurutma	Yüksek katma değerli ürünler	Düşük sıcaklık, kesikli veya sürekli çalışma, kaliteli	Yavaş, pahalı
Mikrodalga destekli dondurarak kurutma	Yüksek katma değerli ürünler	Düşük sıcaklık, hızlı, iyi kalite	Pahalı
Santrifüjlü akışkan yatakta kurutma	Küçük parçacıklar, sebze parçaları, toz materyaller	Hızlı, kontrolü kolay	Ürün bütünlüğünün kaybı, gürültülü
Ultrasonik kurutma	sıvılar	hızlı	Az yağlı çözeltiler gerektirir
Güneşte (açık hava) kurutma	Meyve, et, balık, bitkiler	Basit, düşük fiyat	Geniş alan gereklidir, yoğun çalışma, kontrol edilmesi zor, yavaş
Tütsüleme	Et, balık	İlave edilmiş aromalar	Yavaş, kontrolü zor
Konveksiyonel Kurutma	Düşük değerli ürünler	devamlı	Kontrolü zor
Döner (Tambur) Kurutma	Jelatin, sıvılar	devamlı	Bazı sıvıların modifiyesi gerekebilir
Püskürtmeli kurutma	Sıvılar, hazır çay, kahve	Küresel ürünler	Bazı kalite kayıpları
Akışkan yataklı kurutma	Küçük eşit parçacıklar, küçük sebzeler	Genellikle kesikli işlem, eşit kurutma, hızlı	Parçacık boyutu üzerinde kısıtlama
Dondurarak kurutma	Katma değerli ürünler, meyve parçaları, hazır kahve	Sürekli işlemlerde kullanılabilir, partikül boyutu üzerinde kısıtlama olmaması, düşük sıcaklıkta kullanım	Yavaş, pahalı

Doymaz vd. (2006) yaptıkları çalışmada maydonuz ve derotu yapraklarının kurutulmasında konvensiyonel kurutma ile çıkan sonuçlarla birlikte şu çıkarımları yapmışlardır: Kurutma zamanı, yüksek sıcaklıkla önemli ölçüde azalır ve kurutma prosesi, azalan hız periyodunda oluşur. Dereotu ve maydonoş yaprakları için aktivasyon enerjileri sırasıyla 35.05 ve 43.92 kJ/mol olarak bulunmuştur.

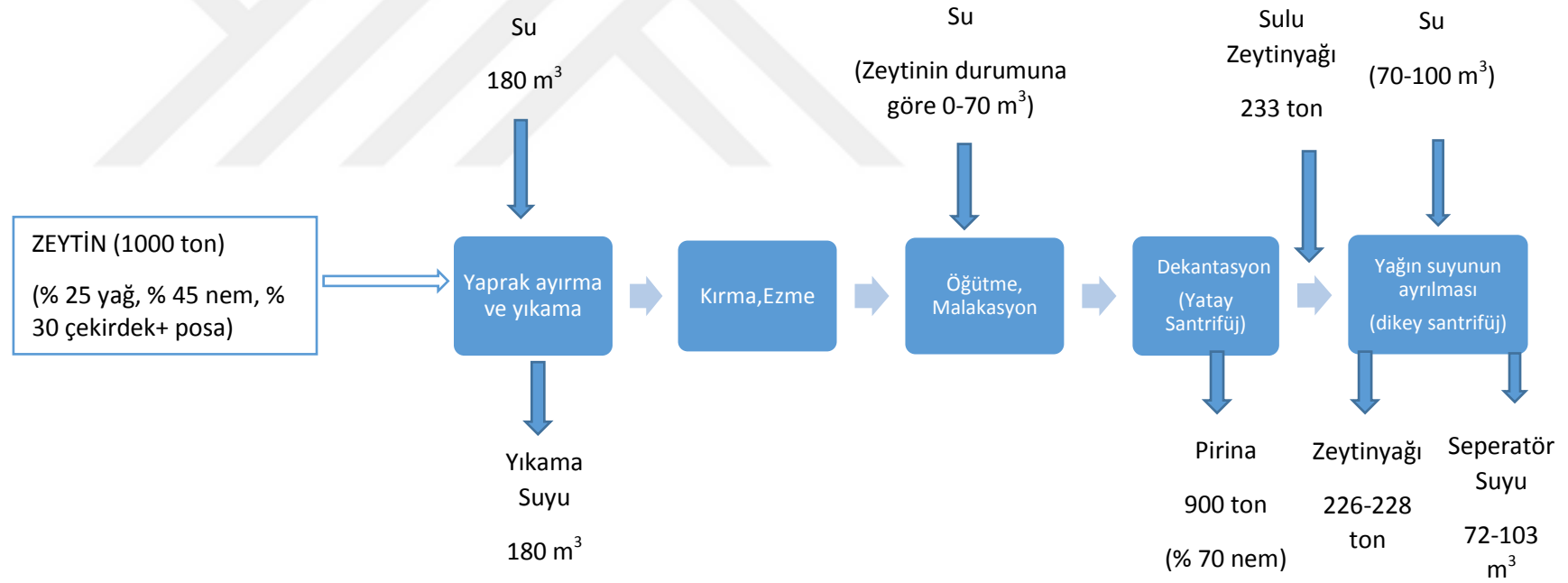
Yapılan bir diğer çalışmada yaklaşık olarak % 44.78 nem içeriğine sahip pirina yaklaşık % 5 neme kadar; geniş sıcaklık aralığında (50-110 °C), sabit kalınlıkta ve sabit hava hızında (1.2 m/s) laboratuvar skalalı kurutucuda kurutulmuştur. Pirinanın kurutma eğrisi için birçok model denenmiş olup logaritmik model daha uygun gelmiştir. Difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlılığı Arrhenius tipi eşitlikle açıklanmıştır. Difüzyon katsayısı (D_{eff}) değerleri 0.3×10^{-8} ile 1.1×10^{-8} m²/s arasında ve aktivasyon enerjisi (E_a) 17.97 kJ/mol olarak bulunmuştur (Akgün ve Doymaz 2005).

2.2 Pirinanın Tanımı ve Kullanım Alanları

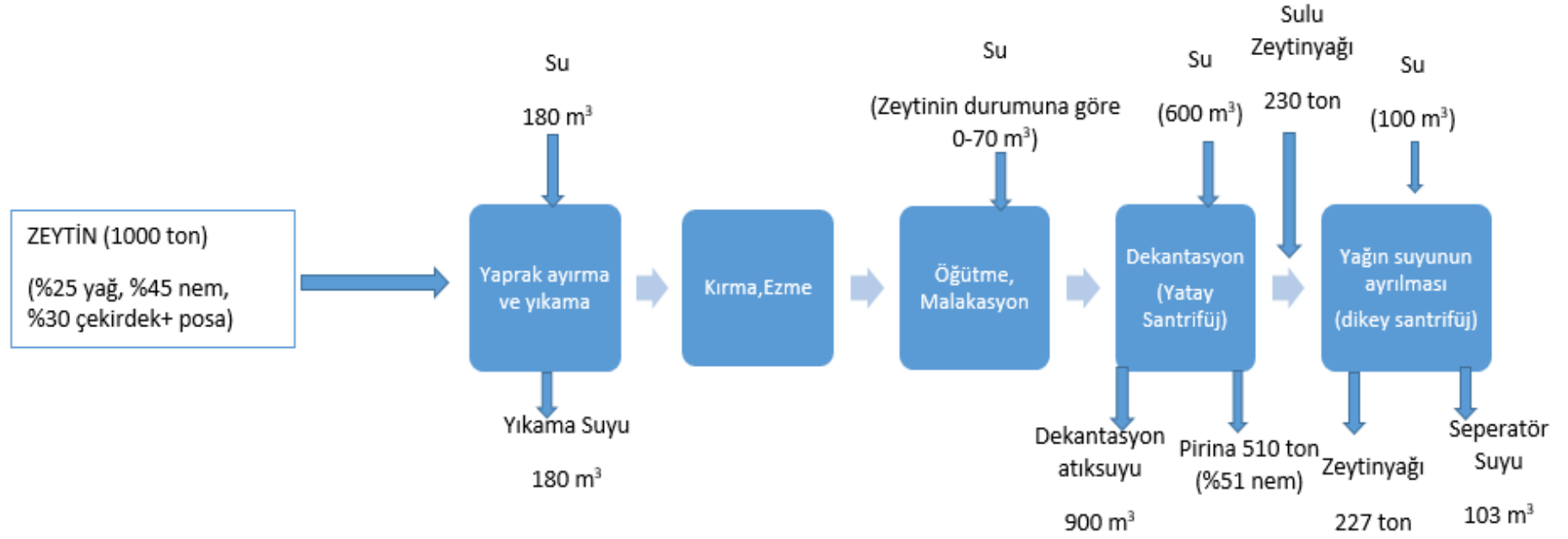
Zeytin pirinası, zeytinyağının ekstraktından elde edilen katı bir yan üründür. Pirina; bir miktar kabuk, posa, çekirdek parçalarından oluşur. Yan ürünleri yağ değirmeninden tamamen uzaklaştırmak, zeytinyağı üretimi prosesinde çevresel bir sorundur (Moral ve Méndez 2006).

Faz sistemlerindeki ana farklılığın nedeni, ham maddenin içerdiği su miktarındandır. 2 fazlı pirinada nem içeriği yaklaşık % 70 iken (Şekil 2.1); geleneksel pirinada (presleme ile üretilen) nem oranı % 25-30 ve 3 fazlı pirinada (Şekil 2.2) ise yaklaşık % 45'tir (Moral ve Méndez 2006).

2 fazlı sistemde oluşan pirinanın nem içeriğinin yüksek olmasından dolayı depolama, taşıma ve kurutmada ekonomik olarak sorunlar yaşanmaktadır (Baysan vd. 2017). 2 fazlı sistem, çevreye zarar vermemektedir (Ranelli ve Martinelli 1995). Pirina kurutma prosesinde 3 fazlı sistemdeki karasuyu çevre kirliliğine sebep olabilmektedir (Baysan vd. 2017).



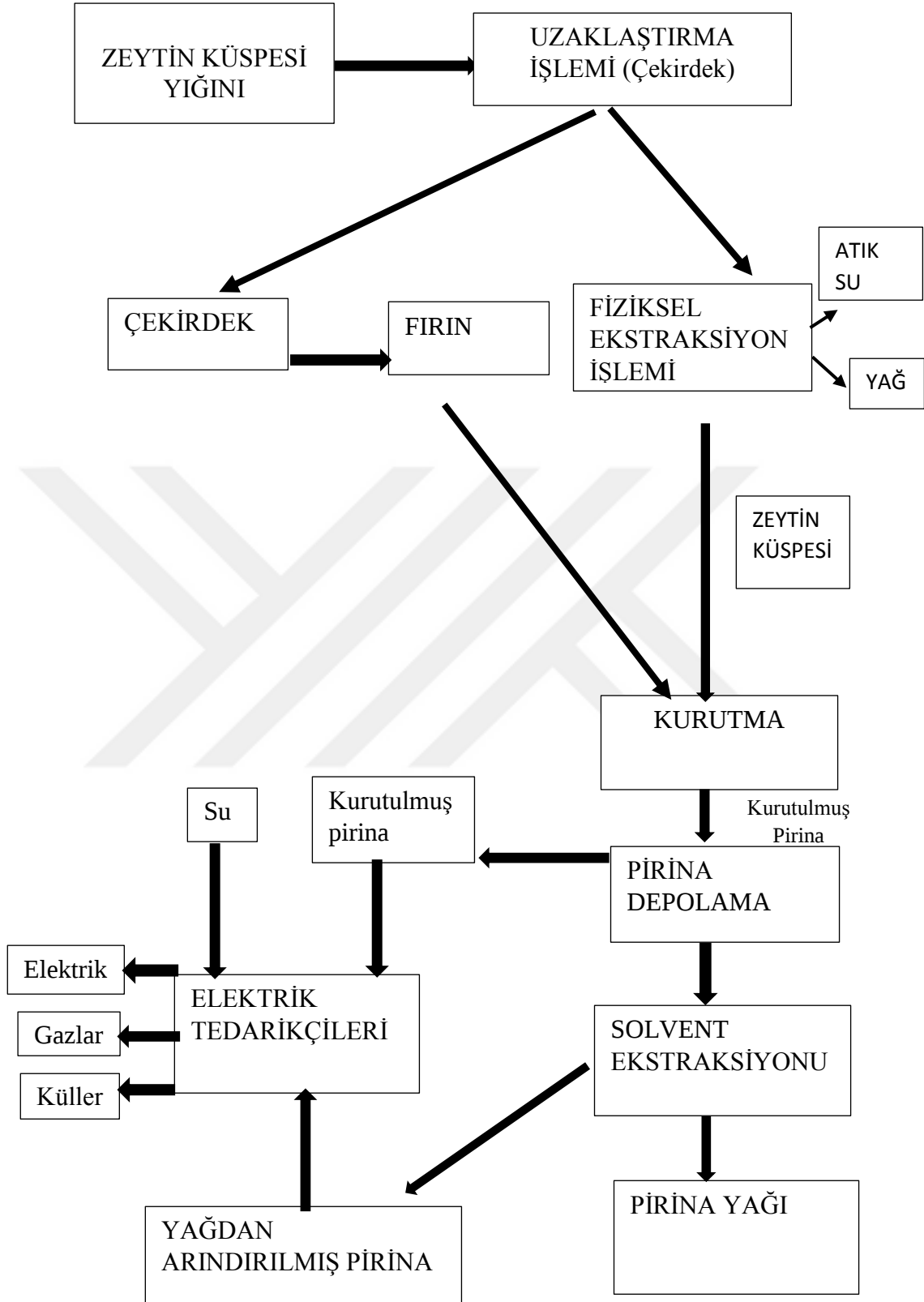
Şekil 2.1 İki fazlı üretim prosesi (<http://zeytinay.csb.gov.tr>, 2015)



Şekil 2.2 Üç fazlı üretim prosesi (<http://zeytinay.csb.gov.tr>, 2015)

Biyolojik humus, pirina ve hasat kalıntılarıyla gübrelenerek elde edilmiştir. Böylece kimyasal gübrelemeden daha ekonomik olduğu bulunmuştur (Rautenstrauch vd. 2014). Kompozit malzeme yapımı için pirina tekrar değerlendirilmektedir (Çelen vd. 2015).

Pirina yağı üretimi sırasında yan ürünlerin kullanımı şekil 2.3'te verilmiştir. Elde edilen yan ürünler çekirdek, yağdan arındırılmış pirina ve arta kalan atık sudur. Yakıt olarak kullanımlarına ek olarak çekirdekler, duvarların temizlenmesi için aşındırıcı malzeme olarak, furfural üretiminde, gazların, suyun arıtılması veya diğer özel uygulamalar için aktif karbon üretiminde kullanılır. İçerik yönünden zengin olan atık suyu elde edilebilir. Bu da hayvan yemi ve organik- mineral gübre olarak kullanımından dolayı yüksek ticari değere sahiptir. Yanma sonucu oluşan küller yüksek çözünür potasyum içeriğinden dolayı gübre üretimi için kullanılır. Oluşan yan ürünleri; elektrik enerjisi üretilmesi, solvent ekstraksiyonu ve kurutma aşamaları için geriye kalan termal enerjiden faydalanılabilir. (Moral ve Méndez 2006).



Şekil 2.3 Pirina yağı üretiminde yan ürünlerinin kullanımı (Moral ve Méndez 2006)

2.3 Pirinanın Kurutulması

Yağda bulunan asit miktarı durdukça artacağından dolayı pirinanın kısa sürede kurutma işlemleri ve koşulları sağlanarak kurutulması gereklidir (Çelen vd. 2015). Pirinanın kurutulması, yüksek sıcaklık (sıcak gazlar 800 °C'ye kadar ulaşabilir) ve enerjiye maruz kalan işlemlerden biridir (Moral ve Méndez 2006).

50-110 °C sıcaklık aralığında kabin kurutucu kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada, nem içeriği % 44.78 ve yağ içeriği % 12.5 olan pirinada çekirdekteki ısı değer 4674 kcal/kg; etli kısım 5302 kcal/kg ve pirina 5000 kcal/kg olarak bulunmuştur. Yapılan çalışma sonucu, pirinanın ısı değerine en büyük katkı etli kısımdan kaynaklandığı belirlenmiştir (Görel vd. 2003).

Pirina ekstraksiyon teknolojisine bağlı olarak % 4-12 oranında yağ içerir. Kalıntı yağ ekonomik bir şekilde çözücü ekstraksiyon prosesleriyle pirinadan ayrılabilir. Bu işlem öncesi pirina kurutularak nem içeriği % 5-10 arasına getirilir (Meziane ve Kadi 2008).

2.4 Kimyasal Ekstraksiyon

Çözücü kullanılarak yapılan ekstraksiyon şu aşamalarla gerçekleşir (Ortega vd. 2001):

- Yağlı küspenin hazırlanması,
- Hekzan ile ekstraksiyon,
- Ekstrakte edilen küspeden kimyasal çözücüyü uzaklaştırma,
- Çözücü-yag karışımının destilasyonu

Kurutma işleminden sonra pirinanın ekstraksiyon verimliliğini maksimum hale getirebilmek için bazı hazırlıklar gerekmektedir. Kurutulmuş küspe direkt olarak ekstraksiyona uygun değildir. Perkolasyon işleminin çok yavaş gerçekleşmesidir. Bu problemin önlenmesi için de uygun bir yağ ekstraksiyonu, ardından çözücüyü

ayırma işlemi ve ekstraktörün tahliyesi gerekir. Yapılan hazırlıkta küspe bu işlem için kullanılan makinelerle ufalanmalıdır. Ancak yağlı küspede, yağ oranı yüksek olduğundan bu işlem kolay değildir (Moral ve Méndez 2006). Kimyasal yöntem kullanılarak yapılan ekstraksiyonda 3 çeşit ekstraktör vardır (Moral ve Méndez 2006).

- ✓ Sürekli olmayan: Kolay bir ekipmana sahiptir. Elde edilen çözücü-yag karışımının ekstraksiyon ve destilasyon işlemleri kesik düzende devam eder. Ekonomik, teknik ve güvenlik nedenleriyle artık kullanılmamaktadır.
- ✓ Yarı-sürekli sistem: Pirina yağı sanayinde en yaygın sistemdir. Ekstraksiyon, sabit tabakalar ile çoklu temas sistemi kullanılan miselin kademeli olarak zenginleştirilmesiyle yapılır. Bu süreksiz ekstraktörlerde gerçekleşir, ancak destilasyon işlemi devamlıdır.
- ✓ Sürekli sistem: Bu sistemde, katı-sıvı ekstraksiyonunun temel işlemi, karşı akımdaki çoklu etkileşimler vasıtasıyla gerçekleştirilir. Giren ve çözücü, zıt uçlarda ekstraksiyon aşamasında sistemine girer. Akışa karşı çoklu temas sistemi ile, katı ilk aşamadan son aşamaya kadar yağ içeriği bakımından kademeli olarak yoksullaşırken, hekzan içeren çözücü- yağ karışımı son aşamadan birinci aşamaya kademeli olarak zenginleştirilir. Sürekli sistemdeki ayırma verimi diğer yöntemlere göre daha fazladır.

Çözücü-yag karışımında destilasyon yapılmasının amacı yağdan çözücünün ayrılmasıdır (kaynama noktası farkı kullanılarak). Bu proses boyunca (Moral ve Méndez 2006);

- 1) Hekzan, işlemi yeniden dahil etmek için geri kazanılmalıdır.
- 2) Sonraki işlemde (depolama ve rafine etme) riski önlemek için yağın hekzan içermemesi gerekir.

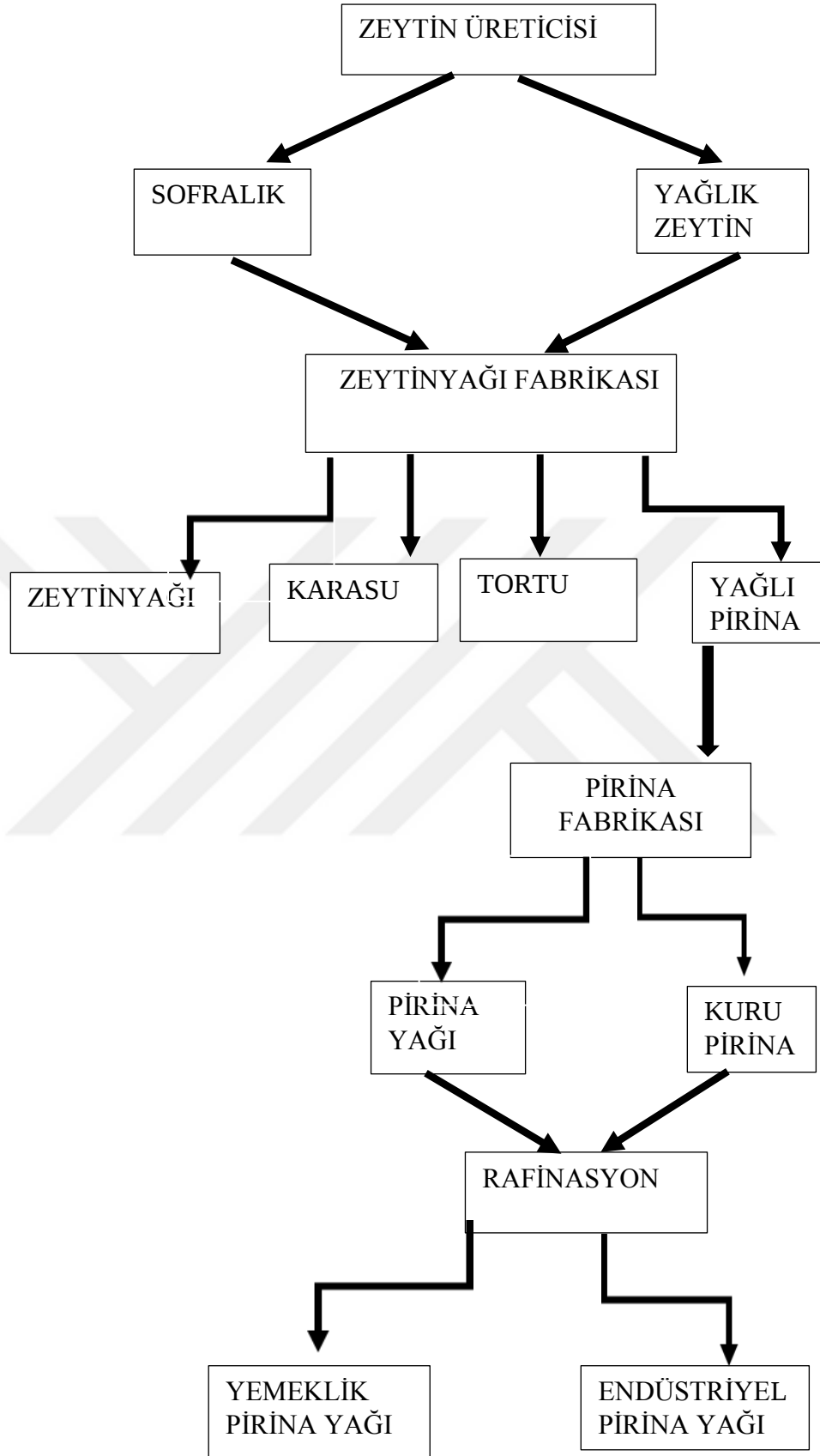
2.5 Pirina Yağı

Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne göre yapılan tanımlar aşağıdaki gibidir (<http://www.resmigazete.gov.tr>, 2017);

Ham pirina yağı: Pirinanın çözücülerle ekstraksiyonu veya diğer fiziksel işlemler sonucu elde edilen, reesterifikasyon işleminden geçmemiş, diğer yağlar ve karışımları ile karıştırılmamış, doğrudan tüketime uygun olmayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağdır.

Pirina yağı: Rafine pirina yağı ve doğrudan tüketime uygun natürel zeytinyağları karışımından oluşan, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1.0 gramdan fazla olmayan yağdır.

Ham pirina yağı, düşük kalite olarak düşünülür ve sabun, endüstriyel amaç için ham materyal olarak kullanılır. Ayrıca, rafinasyon işleminden sonra insan tüketimi için de kullanılır ancak natürel birinci zeytinyağının belli miktarda karışması şartı vardır (Meziane ve Kadi 2008). Pirina yağı tıpkı zeytin ve diğer natürel birinci zeytinyağı gibi farklı açıl grupları içerir. Oleik asit bakımından daha az; doymuş açıl grupları ile linoleik asit bakımından daha zengindir (Guille'n ve Ruiz 2003). Pirina yağındaki toplam polifenol antioksidan maddeleri (rafinasyon işleminden dolayı) natürel birinci zeytinyağından nispeten daha azdır (Garcia vd. 2003). Üretilen pirina yağı, ABD ve Avrupa ülkeleri gibi bazı dış pazarlara zeytinyağından önce yemeklik pirina girmektedir. Bunun sebebi ise yemeklik pirina yağının, tadı hafif, ucuz ve zeytinyağının türevi olan bir yağ olmasıdır (Şekil 2.4). Türkiye' de klasik ve modern sistemde üretilmektedir. Klasik yöntemde yağlı pirina açıkta alevde kurutulularak üretilir ve elde edilen pirina yağı kokuludur (Tunalıoğlu 2004).



Şekil 2.4 Pirina yağı üretim aşamaları (Tunalıoğlu 2004)

2.6 Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)

Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH), karbon ve hidrojen bileşiklerinden meydana gelen; üç ya da daha fazla kaynaşmış benzen halkalarından oluşmaktadırlar. PAH'lar organik maddelerin yüksek sıcaklığa maruz kalmaları sonucu oluşmaktadırlar (Blumer 1976).

PAH'ların oluşumu doğal ve insan kaynaklıdır. Doğal kaynaklar arasında volkanik patlamalar, kır ve orman yangınları vardır (O'Mahony vd. 2006). İnsan kaynaklı olarak; fosil yakıtların yanması, petrol kaynaklı girdiler (petrol ürünleri), sigara dumanları, motor egzoz dumanları, petrol damıtıkları ve kömür türevi ürünler yanma kaynaklı olarak PAH bileşiklerini oluşturan başlıca unsurlardır (Wang vd. 2001, Blumer 1976, Henner vd. 1997).

2.6.1 PAH'ların özellikleri

PAH'lar hafif ve ağır; kanserojenik ve olmayan; nispeten uçucu ve uçucu olmayan; nispeten suda çözünebilir-çözünmeyen olmak üzere gruplandırılabilir (Mocek ve Ciemniak 2016). PAH'ların kimyasal yapısında 2 veya 2'den fazla benzen halkası bulunur. 4'ten daha az halka içerenler hafif PAH; 4'ten daha fazla halka içerenler ise ağır PAH olarak tanımlanır (Antonopoulos vd. 2006).

PAH'lar nispeten nötr ve kararlı birleşiklerdir. Su-oktanol ayrılma katsayısı (K_{ow}) tarafından ölçülen lipofilik özellikleri yüksektir (Henner vd.1997). Hafif PAH'lar ağır PAH'lara göre daha fazla uçucu ve suda çözünür olup daha az lipofilik özelliktedirler (Ferrarese vd. 2008) ve çizelge 2.3'de bazı fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir. PAH bileşiklerinin tanımlanmasında ultraviyole dedektörlü HPLC ya da gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi ile iyi sonuçlara ulaşılır (Henner vd.1997, Taghvaei vd. 2016).

PAH'lar, organik moleküllerin termal parçalanması boyunca ve onların daha sonra yeniden birleşmeleriyle oluşurlar. Yüksek sıcaklıkta (500-800  C) tamamlanmamış yanma veya organik maddelerin uzun süre için düşük sıcaklıkta (100-300  C) tutulmaları PAH oluşumuyla sonuçlanır. PAH bileşiklerinin moleküler ağırlığının artması ile sudaki çözünürlükleri azalır; erime ve kaynama noktaları artar (Clar 1964, Patnaik 1999, Haritash ve Kaushik 2009). PAH'lar atmosferde; uzaklaşma (kurutma ile), taşınma, parçalanma (fiziko-kimyasal reaksiyonlar) ile serbest kalabilirler (Baek vd. 1991).



Çizelge 2.3 PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri

PAH	**Kısaltma	**Kimyasal Formül	*Molekül Ağırlığı	*Ayrılma Katsayısı Log (K_{ow})	*Aromatik Halka Sayısı	**Erime Noktası (°C)	**Kaynama Noktası (°C)
Naftalin	Np	C ₁₀ H ₈	128.2	3.28	2	80.2	217.9
Asenaftelen	Ane	C ₁₂ H ₈	152.2	4.07	2	92-93	265-275
Asenaften	Anp	C ₁₂ H ₁₀	154.2	3.98	3	95	96.2
Floren	Flr	C ₁₃ H ₁₀	166.2	4.18	3	116-117	295
Fenantren	Phe	C ₁₄ H ₁₀	178.2	4.45	3	100	340
Antrasen	Ant	C ₁₄ H ₁₀	178.2	4.45	3	218	342
Floranten	Flu	C ₁₆ H ₁₀	202.3	4.90	4	109	375
Piren	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202.3	4.88	4	156	393-404
Krisen	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228.3	5.16	4	255-256	448
Benzo(a)antrasen	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228.2	5.61	4	159-162	400
Benzo(b)floranten	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252.3	6.04	5	168.3	481
Benzo(k)floranten	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252.3	6.06	5	215.7	480
Benzo(a)piren	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252.3	6.06	5	179	495
Dibenzo(a,h)antrasen	DahA	C ₂₂ H ₁₄	278.4	6.84	6	262	-
Benzo(g,h,i)perilen	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.3	6.50	6	273	550
Indeno(1,2,3-cd)piren	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276.3	6.58	6	163.6	530

* Ferrarese vd. 2008

**Alver vd. 2012

2.6.2 PAH'ların sağlık üzerine etkileri

PAH bileşiklerinin kanserle ilişkili olan tarihçesi ilk olarak, 1775 yılında kimyasalların kansere neden olduğu Percival Pott'un araştırmalarıyla ortaya çıkmıştır.1920'de Japon işçiler is kalıntılarının farelerin derisine dökülmesinin cilt tümörlerine neden olduğunu keşfetmişlerdir. 1929'de Kennaway tarafından is kalıntısından ilk saf kanserojenik kimyasal DahA izole edilmiştir. 1953'de Doll'un araştırmalarıyla sigara içmenin akciğer kanserinin ana nedeni olduğunu kanıtlanmıştır ve sigaradan elde edilen dumanın ve katranın analiziyle birçok kanserojenik PAH bileşiğı içerdigi gösterilmiştir (Şimko 2002).

PAH'ların alımı, hayvan dokularında birikimi, kalıcı izleri ile gıda ürünlerine transferi insan sağlığını etkiler. Net absarbsiyon, iç dozu kontrol eden kritik faktördür. PAH'lar yağ ile birlikte absorbe edilir. Hayvanlara verilen yem katkı maddelerindeki bazı maddeler yağ içerir ve hayvanın daha besili olmasını sağlar. Bunlar hayvanda oluşan yağlarda PAH birikimine sebep olabilir. Çevrede, PAH bileşikleri kirleticilerle (nitrojen oksitler ve klor gibi) tepkimeye girebilirler. Bunun sonucunda nitro ve klorlu PAH türeyebilir (Ramesh vd. 2012).

PAH ve HAC (heterosiklik aromatik hidrokarbonlar) çevrede mevcut olan kimyasal kanserojenik bileşiklerin büyük bir sınıfını oluşturur. Bu bileşikler kanserojenik ve mutajenik etkilerini ortaya koyabilmeleri için elektrofilik metabolitlerin aktivasyonu gereklidir. Bunun üç yolu vardır; P450 sitokrom enzimi tarafından dihidrodiol epoksit yolu, bir elektron oksidasyonu tarafından radikal katyon yoluyla ve dihidrodiol dehidrojenaz tarafından orto kinon yoludur. Bu majör yollara ek olarak birincil benzilik alkolik grup veya ikincil hidroksil grup içeren PAH bileşiklerinin de minör yol olarak etkileri vardır (Xue ve Warshawsky 2005).

PAH'lara maruz kalmanın ana etkenleri genel olarak soluma ortamı ve kapalı ortam havası, egzoz dumanı, PAH içeren gıda tüketimi, sigara içme ya da dumanını solumadır (Baek vd. 1991, Abdel-Shafy ve Mansour 2016). İnsanların kapalı ortam havası, yerleşmiş ev tozları ve gıdalardan PAH bileşiklerine maruz kaldıkları belirtilmiştir (Ma

ve Harrad 2015). Uzun dönem etkileri arasında ciğer hasarları, soluma problemleri ve akciğer işlevinde anormallikler görülebilir (Olsson vd. 2010). PAH bileşiklerine solunum yoluyla maruz kalan insanlarda yapılan araştırmada bu bileşiklerin akciğer kanseriyle olan ilişkisi tespit edilmiştir (Armstrong vd. 2004). Bazı PAH bileşiklerinin toksik etki değerleri çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Bazı PAH bileşikleri için toksik eşdeğerlik faktörleri (TEF) (Antonopoulos vd. 2006)

BİLEŞİK	TEF	SINIF
Dibenzo(a,h)antrasen	5.0	Ağır
Benzo(a)piren	1.0	Ağır
Benzo(a)antrasen	0.1	Hafif
Antrasen	0.01	Hafif
Naftalin	0.001	Hafif
Piren	0.001	Hafif

2.6.3 PAH’lar için limitler

Kanserojenik ve mutajenik potansiyellerine göre Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US–EPA) tarafından 16 tane PAH bileşiğini öncelikli kirletici olarak çizelge 2.5’deki gibi listelemiştir (Keith ve Telliard 1979, Alver vd. 2012).

Çizelge 2.5 Öncelikli kabul edilen 16 PAH

Naftalin	Benzo(a)piren
Asenaften	İndeno(1,2,3-cd)piren
Fenantren	Asenaftelen
Floranten	Floren
Benzo(a)antrasen	Antrasen
Benzo(b)floranten	Piren
Krisen	Benzo(k)floranten
Dibenzo(a,h)antrasen	Benzo(g,h,i)perilen

İnsanlar için kanserojenik (IARC kategorisinde 1.grup olarak sınıflandırılan) olan benzo(a)piren, Gıda Bilimi Komitesi (SCF) tarafından bir gösterge olarak kullanılabileceğini kabul etmiştir (Anonymous 2002). 2011 yılında Avrupa Birliği Komisyonu 8 PAH bileşiğini (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, BgiP, IcdP) gıdalarda olası kanserojen belirleyicisi olarak kabul etmiştir (Anonymous 2011). Türkiye’de belirlenen limit değerler çizelge 2.6 verilen Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği’nde yer almaktadır:

Çizelge 2.6 Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği’nde belirlenen limit değerler (µg/kg) (<http://www.resmigazete.gov.tr>, 2011)

BULAŞAN	GIDA	Maksimum limit
PAH (benzo(a)piren, benzo(a)antrasen, benzo(b)floranten ve krisen)	Katı ve sıvı yağlar (doğrudan insan tüketimine sunulan ya da gıda bileşeni olarak kullanılan)	10 (µg/kg)
PAH (benzo(a)piren)	Katı ve sıvı yağlar (doğrudan insan tüketimine sunulan ya da gıda bileşeni olarak kullanılan)	2 (µg/kg)

2.6.4 PAH’lar ve sıcaklık

PAH organik maddelerin tamamlanmamış şekilde yanması veya ısıtılma işlemi sonucunda oluşur (Phillips 1999, Janoszka vd. 2004). Artan sıcaklıklardaki (250 °C’den 300 °C’e kadar) ekstraksiyonda tüm PAH bileşikler bir miktar artar (Yang vd. 1997).

Odun dumanıyla kurutulmuş olan ette yapılan bir çalışmada yüksek seviyede karsinojenik benzo(a)pirenin yanı sıra büyük miktarda sekiz tane diğer PAH bileşiklerinden bulunmuştur. Bu yüksek PAH’ların olmasının sebebi ise yüksek kızdırma (yaklaşık 926 °C) ve dumanlama (yaklaşık 191.5 °C) işlemleri olarak gösterilmiştir (Alonge 1988).

PAH oksiradikallerinin termal ayrışmasını inceleyen bir çalışmada 5 halkalı bir PAH oksiradikali 6 halkalıdan daha kolay ayrışmaktadır. 5 halkalı oksiradikallerin ayrışmasıyla 4 halkalı oksiradikaller bulunmuştur (Liu vd. 2014).



3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada araştırma materyali olarak Verde Yağ, Besin Maddeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş.(İzmir, TÜRKİYE)’den temin edilen üç fazlı zeytin pirinası kullanılmıştır.

3.1.1 Kimyasallar

PAH standartları (asenaftelen, antrasen, benzo[a]antrasen, benzo[a]piren, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[g,h,i]perilen, dibenzo[a,h]antrasen, fenantren, floranten, floren, indeno[1,2,3-cd]piren, krisen, naftalin, piren) Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany) firmasından, HPLC saflığındaki hekzan ve diklorometan Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, USA), HPLC saflığındaki asetonyitril ve su ise J. T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA) firmasından temin edilmiştir. Analitik saflıkta hekzan Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, USA) firmasından temin edilmiştir.

PAH analizi için kullanılan tek kullanımlık SPE kartuşlar (Mega Bond Elut, 20 mL, Varian, Polo Alto, CA, USA) firmasından temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Pirinada toplam yağ ve nem tayini

Üç fazlı zeytin pirinası örneklerinde nem tayini methodu yapılmış ve örnekler (yaklaşık 50 gram) 105 ± 1 °C’de sabit ağırlığa gelinceye kadar etüvde kurutulmuştur. Kurutulan pirina örnekleri, desikatörde soğuduktan sonra tekrar tartılıp nem oranı hesaplanmış ve % olarak belirtilmiştir.

Etüvde kurutulan örnekler, çözücü olarak n-hekzan kullanılarak Soxhlet yöntemiyle yaklaşık olarak 6 saat ekstrakte edilmiştir. Elde edilen pirina yağındaki n-hekzanı

uçurmak için rotary evaporatör (Heidolph G1, Schwabach, Germany) kullanılmıştır. Örneklerin yağ miktarı “%” olarak verilmiştir.

3.2.2 Kurutma

Pirina örneklerinde PAH oluşumunun sıcaklıkla ilişkisini belirlemek amacıyla, örnekler farklı sıcaklıklarda, belirli nem değerlerine kadar kurutulmuştur. İki farklı kurutma methodu uygulanmıştır.

3.2.2.1 Vakumlu etüvde kurutma

Kontrol örneği için, vakum uygulanan etüvde (Vaciotem T, JP Selecta, Spain) yaklaşık 50 °C’de 4 saat kurutma yapılmıştır.

3.2.2.2 Fırında kurutma

Pirina örnekleri laboratuvar ölçekli fırında (MF 35 B, Arçelik, Turkey) 3 farklı sıcaklıkta (170 °C, 200 °C ve 230 °C), farklı nem içeriklerine (% 5, % 8, % 14 ve % 18) kadar kurutulmuştur (Şekil 3.1). Fırında hava akışı homojen olmadığından örnekler ayrı ayrı kurutulmuştur. Pirina örnekleri homojen olarak alınarak yaklaşık olarak 50 gram tartıldıktan sonra derinlikleri 1 cm kadar olan petrilere yerleştirilmiş ve yukarıda verilen sıcaklıklarda kurutma yapılmıştır. Kurutma sırasında sıcaklık değişimi takip edilmiştir. Kurutulan pirina örnekleri desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Örneklerin nem miktarları “%” olarak hesaplanmıştır.

Her bir sıcaklık için dört farklı nem değerine (% 5, % 8, % 14 ve % 18) kadar kurutma yapılmıştır. Elde edilen nem miktarları ve işlem koşulları çizelge 3.1’de verilmiştir. PAH tayini için kullanılacak örneklerde paraleller arası nem farkı % 1.6’ya kadar kabul edilmiştir. Analizler iki paralel olarak yürütülmüştür. Belirlenen nem değerlerine ulaşma sürelerinin hesaplanması için söz konusu 3 sıcaklıkta genel kurutma işlemleri yapılmıştır.



Şekil 3.1 Pirina örneklerinin kurutma işlemi aşamaları

Çizelge 3.1 Kurutma işlemindeki koşullar

Sıcaklık°C	170			
Nem (%)	5.0	9.1	14.9	18.1
Süre (dak.)	47	43.5	41.5	39.5
Sıcaklık°C	200			
Nem (%)	5.5	8.1	14.2	18.2
Süre(dak.)	40	34.5	32	27.5
Sıcaklık°C	230			
Nem(%)	5.2	7.8	14.3	18.2
Süre(dak.)	27	25.5	24.5	22.5

3.2.3 Kuru pirinadan yağ eldesi

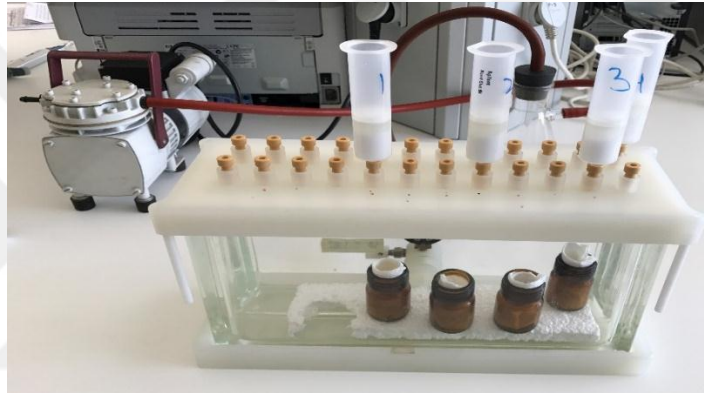
Kuru pirinadan yağ eldesi, Soxhlet yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen pirina yağındaki n-hekzanı uçurmak için rotary evaporatör kullanılmıştır. Yağ örnekleri analiz yapılana kadar + 4 °C’de muhafaza edilmiştir.

3.2.4 PAH tayini

Pirina yağı örneklerindeki PAH miktarını belirlemek için aşağıdaki aşamalar uygulanmıştır:

Ekstraksiyon: Moret ve Conte (2002) tarafından yayınlanan yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Pirina yağı örneklerinden yaklaşık 0.25 gram 10 mL’ lik balon jojeye tartılmış ve üzerine işaret çizgisine kadar n-hekzan konulmuştur. Homojen oluncaya kadar titreşimli karıştırıcıda karıştırılıp analize kadar ışık görmeyen ortamda muhafaza edilmiştir. Safılaştırma işlemi için, vakum manifoldu (Supelco, USA) kullanılarak kartuşlar şartlandırılmıştır. Şartlandırmada 10’ar mL n-hekzan ve diklorometan kullanılmış ve bu işlem iki sefer gerçekleştirilmiştir (toplamda 20’şer mL). Çözücü akış

hızı 1 damla/saniye olarak ayarlanmıştır. Kartuş şartlandıktan sonra, karanlıkta bekletilen örnekten 1 mL alınarak kartuşa aktarılmıştır. Üzerine 70/30 (v/v) oranında n-hekzan/diklorometan karışımından 6 mL eklenilmiştir. Akış hızı 1 damla/saniye olarak ayarlanılmıştır. Akış işlemi bittikten sonra atık kabında biriken çözelti atılmıştır. Yerine temiz cam deney tüpü konulmuştur. Kartuşa n-hekzan/diklorometan karışımından 10 mL konularak akış işlemi (akış hızı 1 damla/saniye) yapılmış ve cam deney tüpünde PAH bileşikleri toplanmıştır. Tüpteki karışımın uzaklaştırılması için azot gazı uygulanmıştır. HPLC analizi için deney tüpüne 1 mL'lik asetonitril ilave edilerek titreşimli karıştırıcıda karıştırılmış ve HPLC'ye enjekte edilmiştir.



Şekil 3.2 PAH analizinde kullanılan vakum monifoldu

Yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı (HPLC) (Shimadzu, Kyoto, Japonya) koşulları:

- ❖ **Kolon:** Pinnacle II PAH (50 mm uzunluğunda, 2.1 mm çapında, film kalınlığı 4µm)
- ❖ **Dedektör:** Floresan (RF-20AXs, fluorescence dedector)
- ❖ **Akış hızı:** 0.2 mL dak.⁻¹
- ❖ **Elüsyon süresi:** 34 dak.
- ❖ **Enjeksiyon hacmi:** 20 µL
- ❖ **Dalga boyu 1:** Yayınım (nm): 260
Uyarım (nm): 375
- ❖ **Dalga boyu 2:** Yayınım (nm): 260
Uyarım (nm): 460

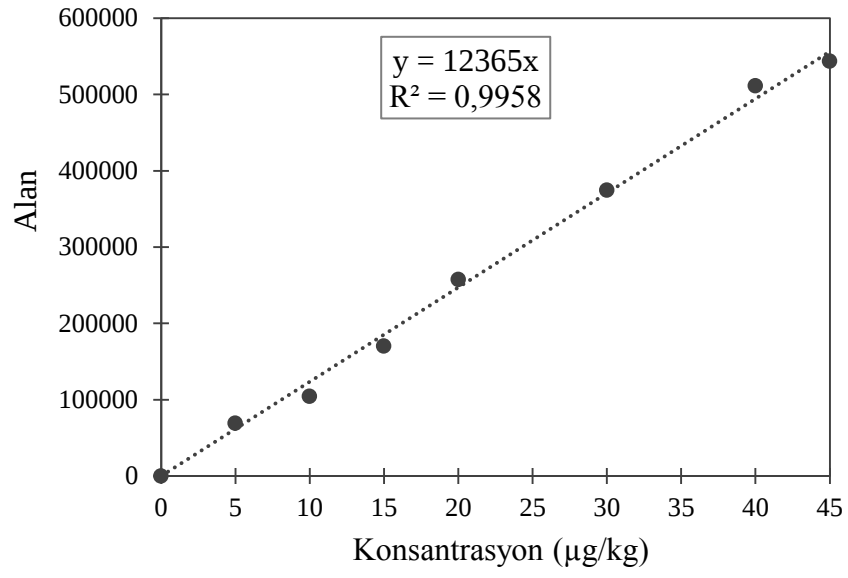
❖ **Kolon sıcaklığı:** 18°C

❖ **Mobil faz:** Asetonitril (A bloğu), su (B bloğu) Gradyent akış uygulanmış ve çizelge 3.2’de görüldüğü gibi, Moret ve Conte (2002) tarafından önerilen elüsyon profili modifiye edilmiştir.

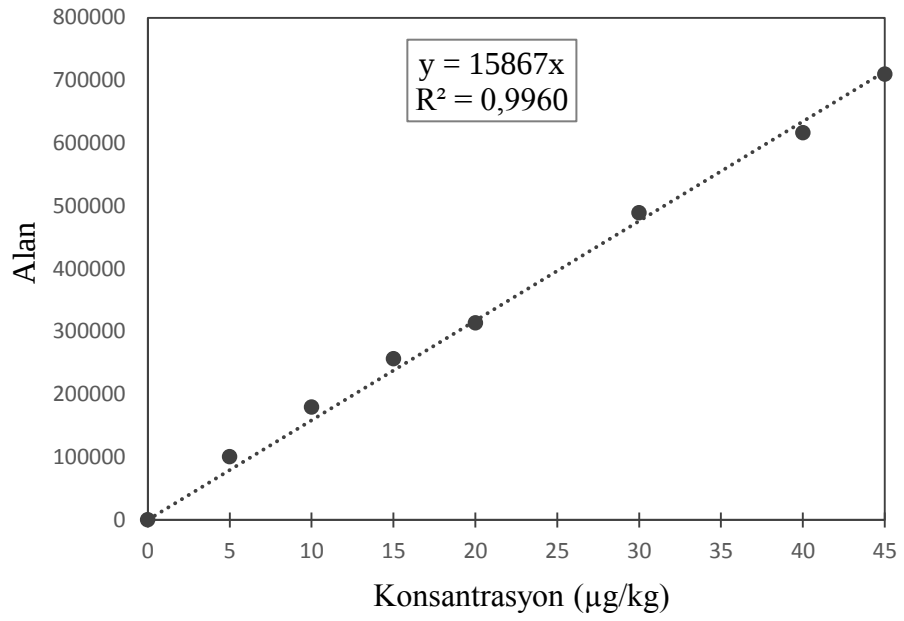
Çizelge 3.2 PAH bileşikleri için yürütülen elüsyon profili

Süre (dak.)	A%	B%
0	60	40
3	60	40
14	90	10
26	100	0
28	60	40
30	60	40
34	60	40

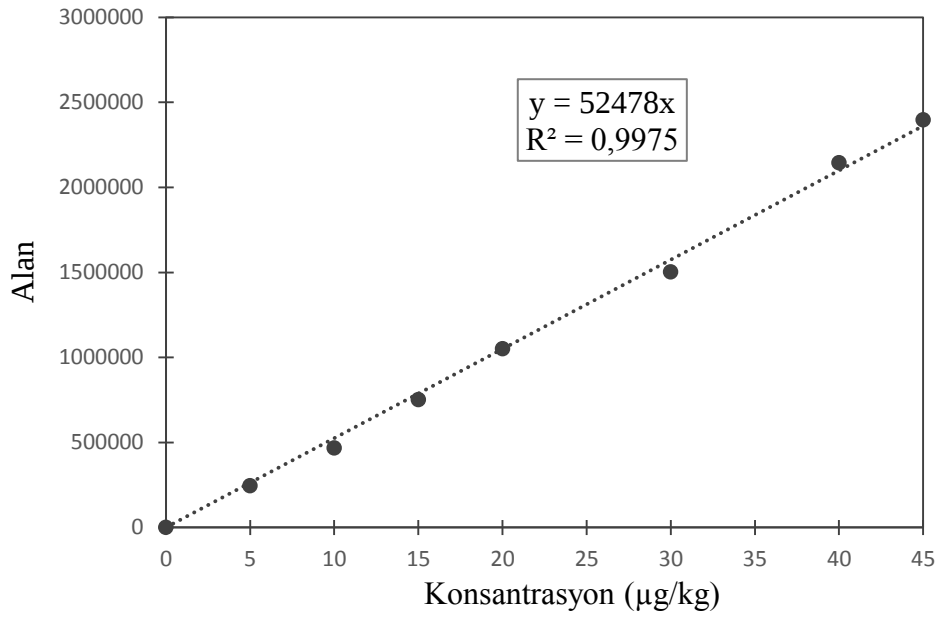
Tanımlama ve hesaplama: Kromatogramlarda bulunan PAH pikleri, standart maddelerin floresan dedektöründe tespit edilen geliş sürelerinin karşılaştırılmasıyla tanımlanmıştır. Örneklerdeki 15 adet PAH bileşiği, PAH standartlarının (piren, krisen, naftalin, antrasen, asenaften, floren, fenantren, floranten, benzo(a)piren, benzo(b)floranten, benzo(a)antrasen, benzo(k)floranten, benzo(g,h,i)perilen, dibenzo(a,h)antrasen, indeno(1,2,3-cd)piren) her biriyle hazırlanan, en az 7 noktadan oluşan standart eğrilerden (Şekil 3.3-3.17), örneğin seyreltme faktörü dikkate alınarak hesaplanmıştır.



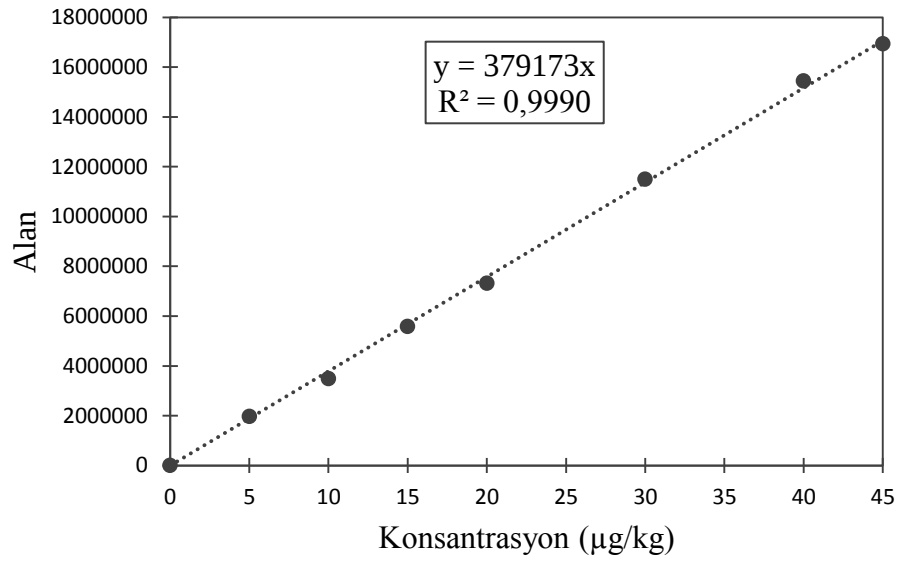
Şekil 3.3 Naftalin standart eğrisi



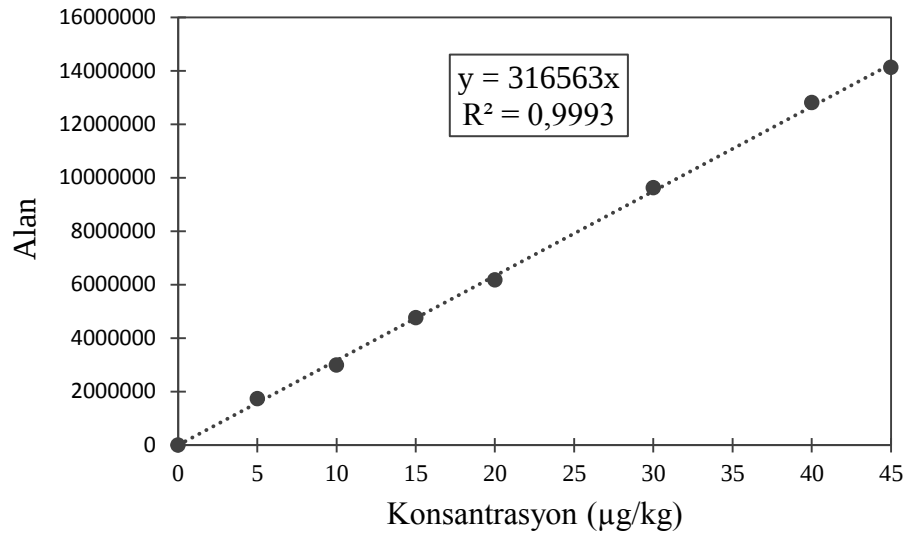
Şekil 3.4 Asenaften standart eğrisi



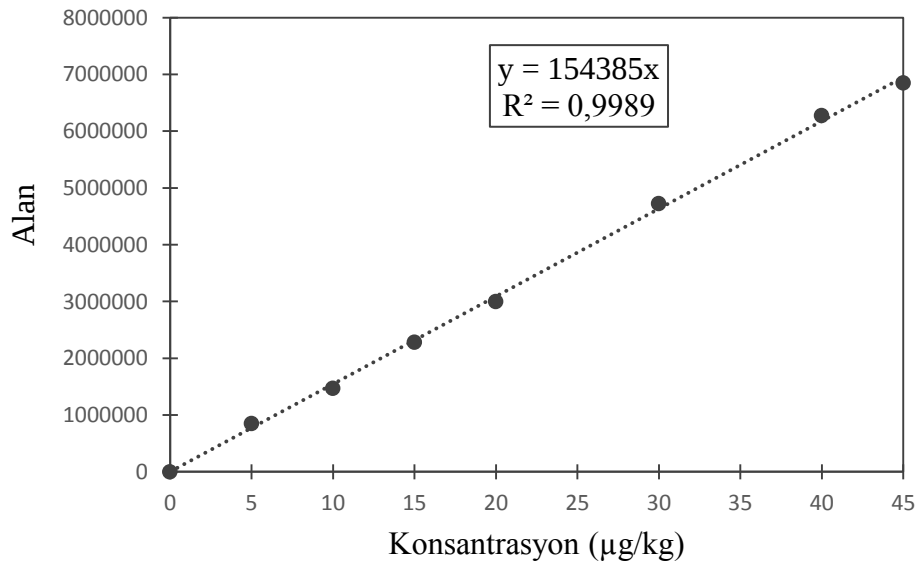
Şekil 3.5 Floren standart eğrisi



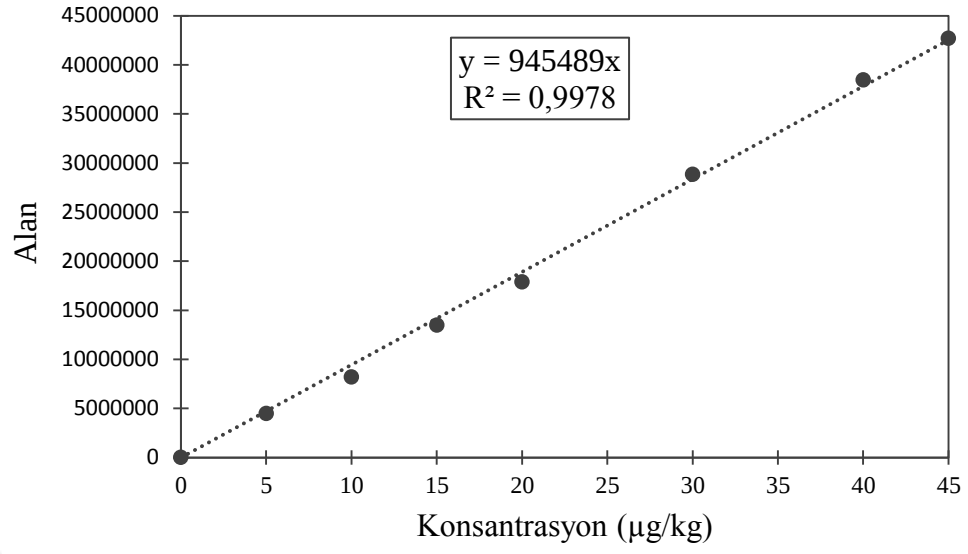
Şekil 3.6 Fenantren standart eğrisi



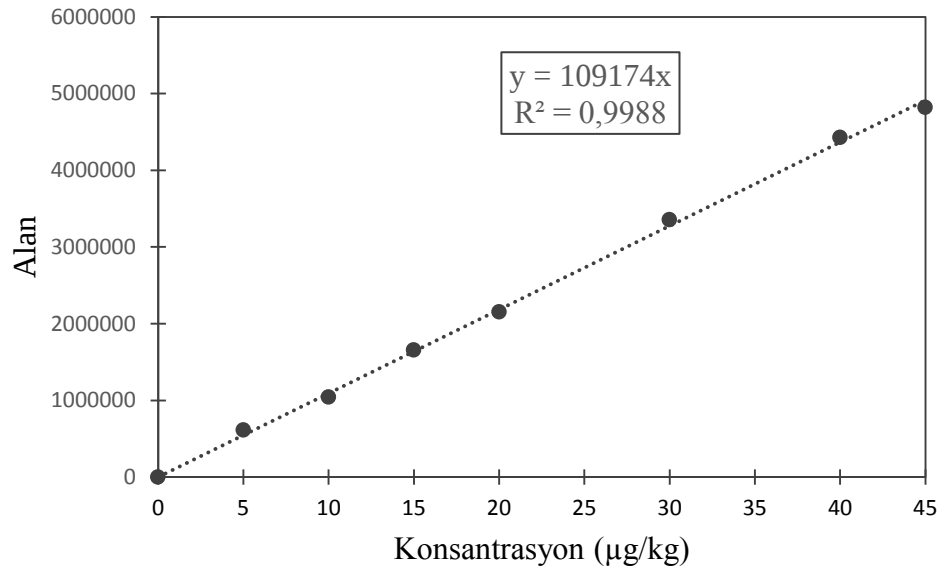
Şekil 3.7 Antrasen standart eğrisi



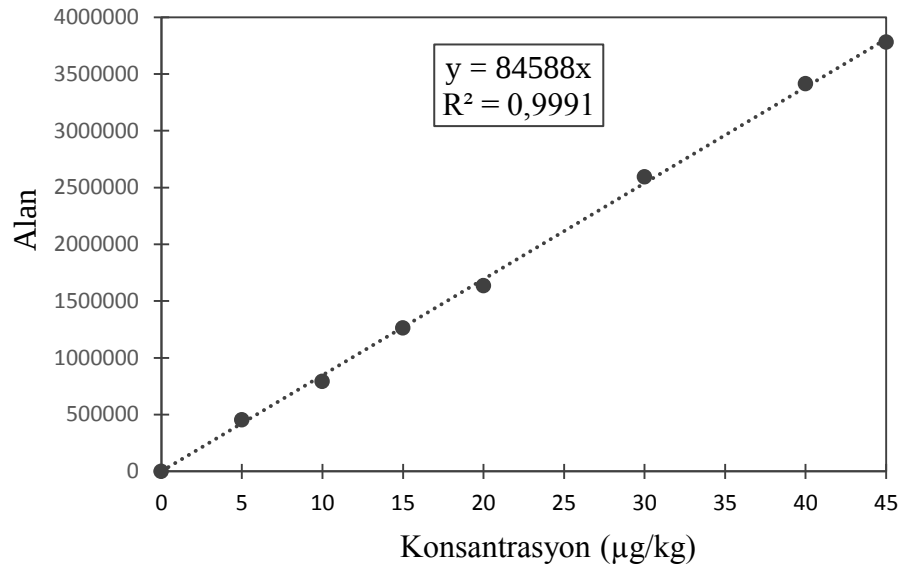
Şekil 3.8 Floranten standart eğrisi



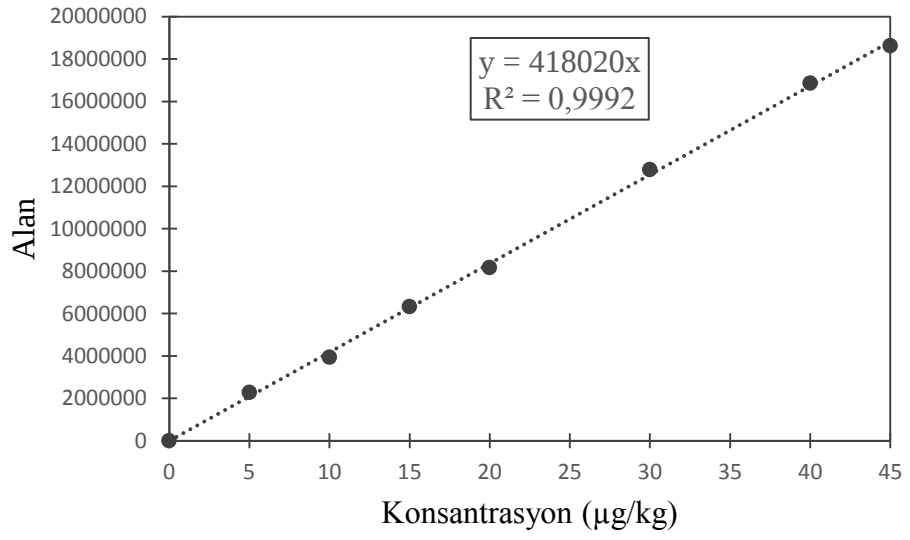
Şekil 3.9 Piren standart eğrisi



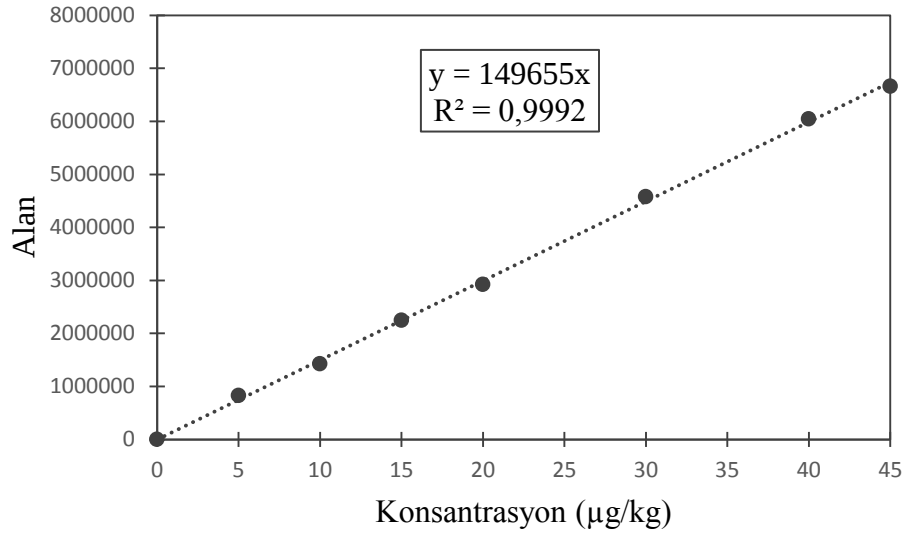
Şekil 3.10 Benzo(a)antrasen standart eğrisi



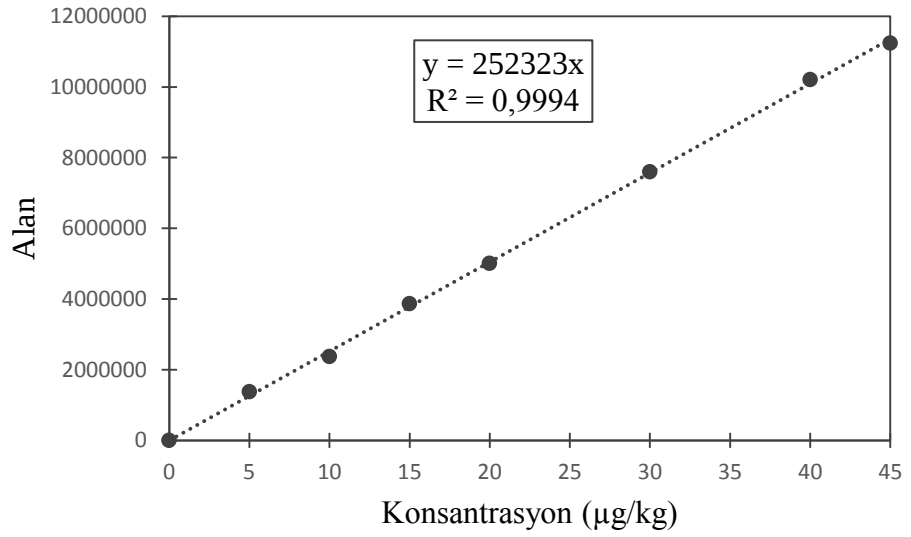
Şekil 3.11 Krişen standart eğrisi



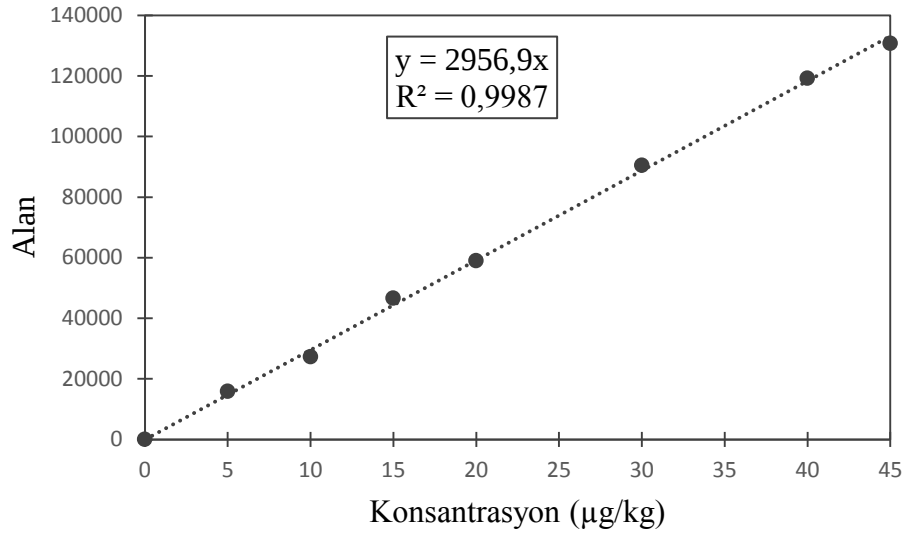
Şekil 3.12 Benzo(b)floranten standart eğrisi



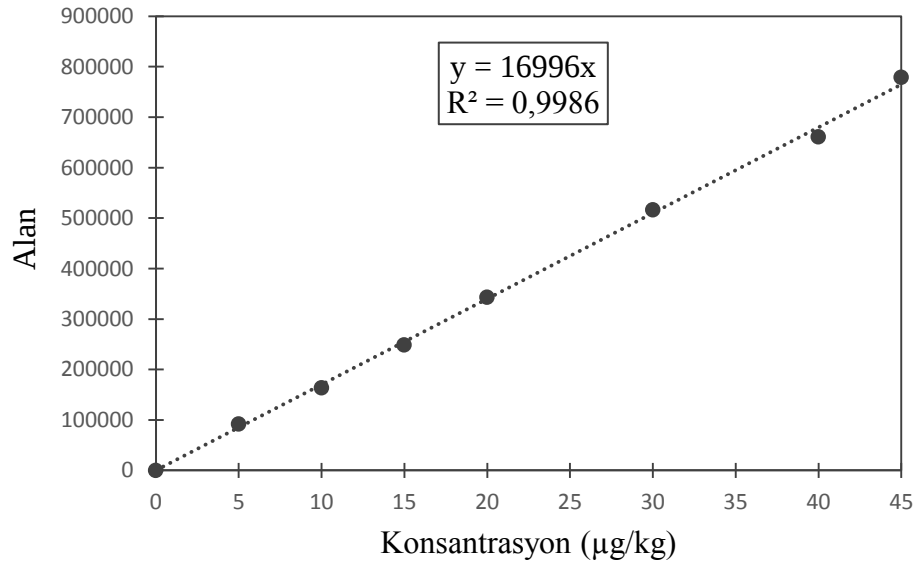
Şekil 3.13 Benzo(k)loranten standart eğrisi



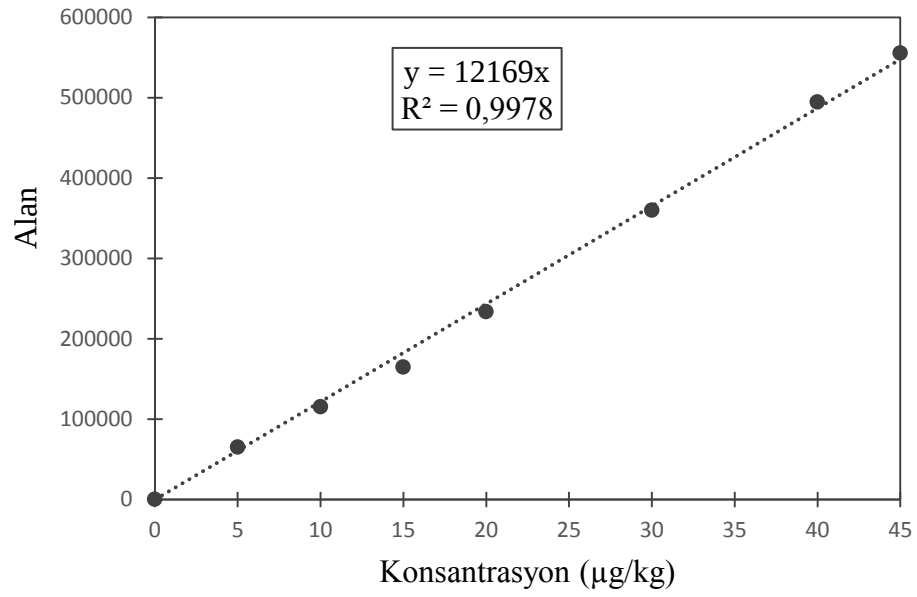
Şekil 3.14 Benzo(a)piren standart eğrisi



Şekil 3.15 Dibenzo(a,h)antrasen standart eğrisi



Şekil 3.16 Benzo(g,h,i)perilen standart eğrisi



Şekil 3.17 Indeno (1,2,3-cd)piren standart eğrisi

3.2.5 Yüzey sıcaklıklarının ölçümü

Kurutma öncesi ve kurutma sonrası pirina örneklerinin yüzey sıcaklıklarını belirlemek için Fluke Ti105-9 Hz kızılötesi kamera (Fluke Thermography, Plymouth, MN) ve görüntü analizi için Fluke SmartView (Version 4.3, Fluke Thermography, Plymouth, MN) kullanılmıştır. Üç farklı sıcaklıkta belirlenen süreler (Çizelge 3.1) temel alınarak ayrı bir kurutma işlemi yapılmıştır. Her sıcaklık için analiz 2 paralel yürütülmüş olup örnekler belirlenen sürelerde fırından çıkartılıp kamera ile çekim yapılmıştır.



Şekil 3.18 Yüzey sıcaklığını ölçmek için kullanılan kızılötesi kamera

3.2.6 Kinetik parametrelerinin belirlenmesi

Pirinanın farklı sıcaklıklarda kurutulması sonrasında elde edilen pirina yağında PAH oluşum kinetiği incelenmiştir. Kurutma sonrası PAH oluşum kinetiğinin konsantrasyona bağlı olarak birinci dereceden kinetik modeline uygun olarak geliştiği belirlenmiştir. Birinci dereceden model için 3.1 No'lu eşitlik kullanılmıştır (Toledo 1991). $C^* = C_{\infty}$ olarak kabul edilmiş ve C^* için farklı sıcaklıklardaki kurutma sonrası elde edilen en yüksek PAH değerinin bulunduğu % 5 nem değerlerindeki veriler alınmıştır.

$$-\ln (1-C/C^*) = k \times t \quad (3.1)$$

Burada;

C^* : İncelenen bileşenin maksimum konsantrasyonu (% 5 nem değerindeki PAH miktarı- $\mu\text{g/kg}$),

C : İncelenen bileşenin t süre sonundaki konsantrasyonu ($\mu\text{g/kg}$),

k : Reaksiyon hız sabiti (dak.^{-1}),

t : Süre (dak.).

Her sıcaklık için yukarıdaki eşitliği kullanarak yapılan hesaplamalardan sonra 'x' eksenine süre (dak.); 'y' eksenine $-\ln (1-C/C^*)$ değerleri yerleştirilerek her bir sıcaklık değeri için grafik elde edilmiştir. Elde edilen grafiklerin denklemlerinden eğim değerleri bulunup her sıcaklık için hız sabitleri (k) hesaplanmıştır.

Arrhenius eşitliğinden (3.2) yararlanılarak (Toledo 1991) aktivasyon enerjisi (E_a) ve kinetik oluşum sabitinin alabileceği en büyük değer (k_0) bulunmuştur:

$$\ln k = \ln k_0 + (-E_a/RT) \quad (3.2)$$

Burada;

k: Reaksiyon hız sabiti, dak.^{-1} ,

k_0 : Kinetik oluşum sabitinin alabileceği en büyük değer, dak.^{-1} ,

E_a : Reaksiyonun aktivasyon enerjisi, J/mol,

R: Gaz sabiti, 8.314 J/(mol K),

T: Mutlak sıcaklık, K.(Belirlenen üç sıcaklık değeri) [$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15$]

Arrhenius eşitliğine göre sıcaklık değerleri istenilen birime çevrildikten sonra; $1/T$ değerlerine karşılık $\ln k$ değerleri grafiğe aktarılmıştır. Oluşan doğrusal eğrinin eğimi ' $-E_a/R$ ' ye eşittir. Bulunan eğrinin eğimi, gaz sabiti R ile çarpılıp aktivasyon enerjisi (E_a) değeri hesaplanmıştır. Ayrıca grafikteki denklemden ($y=ax+b$) elde edilen b değeri $\ln k_0 = b$ ifadesinden, kinetik oluşum sabitinin alabileceği en büyük değer (k_0) elde edilmiştir.

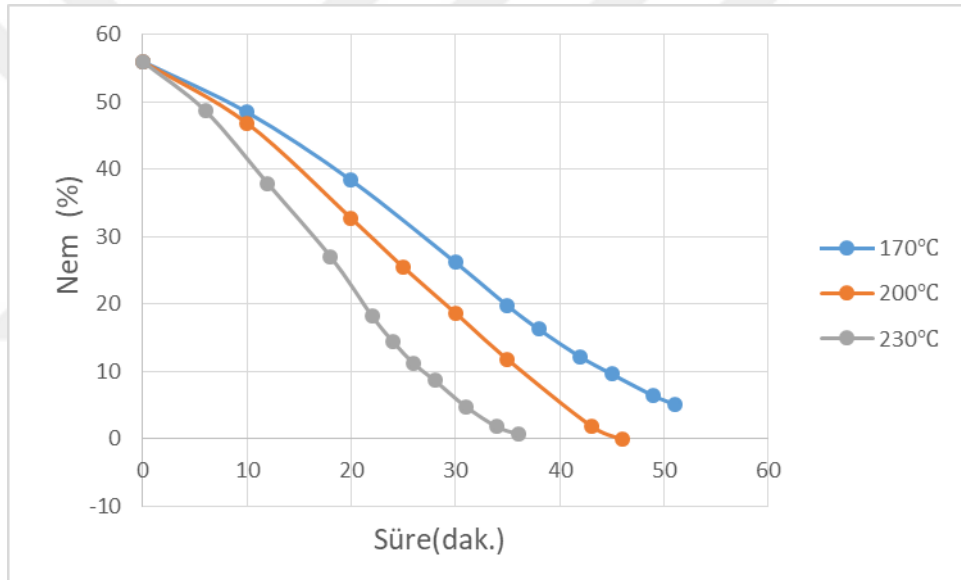
3.2.7 İstatistikî analiz

Yapılan çalışmadaki pirina örneklerinde sıcaklık farklılığının dört farklı nem oranında elde edilen PAH'ların üzerine etkisi ile ilgili veriler varyans analizi (One-way-ANOVA) tekniğine göre değerlendirilmiştir. Varyans analiz sonucuna göre, Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılarak bu farklılığın önemlilik derecesi incelenmiştir. İstatistikî testler için SPSS 23.0 paket program kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Genel Kurutma Eğrisi

Üç fazlı pirina örneğinin başlangıç nem oranı % 56, yağ oranı ise % 9 olarak tespit edilmiştir. Kurutma işlemleri sonunda belirlenen 4 nem değeri için gerekli olan sürelerin bulunması ‘3.2.2.2 Fırında kurutma’ kısmında açıklanmıştır. Pirina örneklerinde % 56 başlangıç nem oranı esas alınarak genel kurutma eğrileri çizilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Pirina örneklerinin üç farklı sıcaklıktaki genel kurutma eğrileri

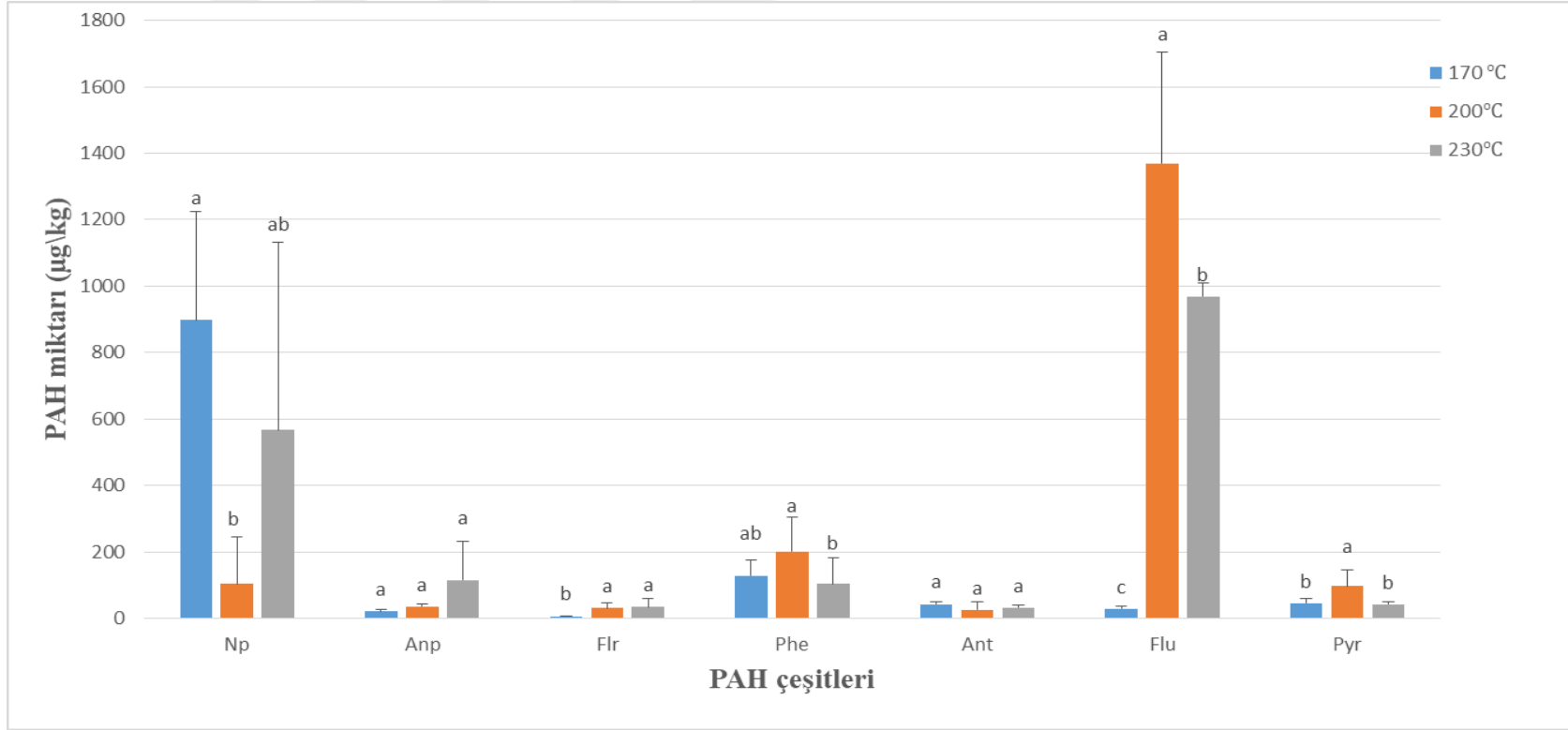
Şekil 4.1'deki grafiğe göre 230 °C'de % 10 nem değerinin altına düşülmesi için geçen süre yaklaşık olarak 28 dakika (% 8.7 nem değeri) ile en az; 170 °C'de ise yaklaşık olarak 45 dakika (% 9.6 nem değeri) ile en fazla olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça kurutma süresinin azaldığı gözlemlenmiştir.

4.2 Kurutmanın PAH'ların Oluşumu Üzerine Etkisi

Başlangıç PAH miktarının belirlenmesi amacıyla pirina örneği yaklaşık olarak 50°C'de 4 saat kurutulmuş ve başlangıç PAH miktarı 489 µg/kg (Np 0 µg/kg, Anp 7 µg/kg, Flr 5 µg/kg, Phe 209 µg/kg, Ant 7 µg/kg, Flu 72 µg/kg, Pyr 83 µg/kg, BaA 3 µg/kg, Chr 43 µg/kg, BbF 3 µg/kg, BkF 0 µg/kg, BaP 3 µg/kg, DahA 25 µg/kg, BghiP 30 µg/kg ve IcdP 0 µg/kg) olarak bulunmuştur. Daha sonra pirina örnekleri 3 farklı sıcaklıkta (170 °C, 200 °C ve 230 °C) hedeflenen nem değerlerine (% 5, % 8, % 14 ve % 18) kadar kurutularak, PAH oluşumundaki değişim izlenmiştir.

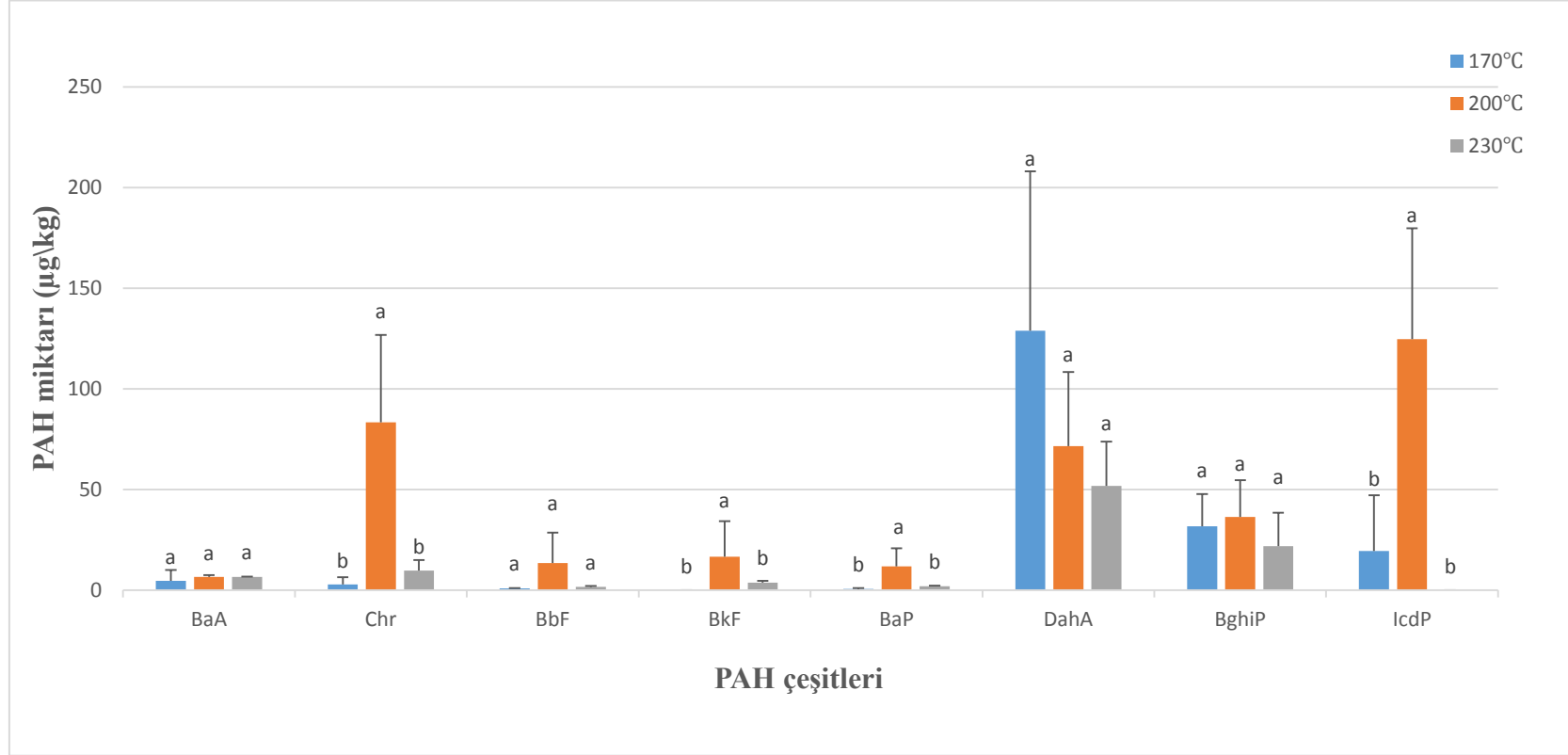
PAH'lar, organik moleküllerin termal parçalanması süresince oluşurlar. Yüksek sıcaklık ya da uzun süre düşük sıcaklıkta tutulmaları sonucunda PAH oluşumu gözlenir (Clar 1964, Patnaik 1999, Haritash ve Kaushik 2009). Uygulanan 3 farklı sıcaklıkta % 5 nem değerine düşüldükten sonra ölçülen hafif PAH miktarları şekil 4.2'de verilmiştir. Buna göre, farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında Anp ve Ant dışındaki tüm hafif PAH çeşitleri miktarındaki değişim önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Kurutma işlemi sonucunda en yüksek hafif PAH 200 °C'de 1370 µg/kg ile Flu' dur. Bu PAH çeşidi, 230 °C'de 969 µg/kg ve 170 °C'de 28 µg/kg bulunmuştur.

Kurutma sırasında % 5 nem değerine düşüldükten sonra elde edilen ağır PAH miktarları ise şekil 4.3'te verilmiştir. Buna göre BaA, BbF, DahA ve BghiP dışındaki tüm ağır PAH miktarlarındaki değişim önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Yapılan kurutma işlemi sonucunda en yüksek ağır PAH 170 °C'de 129 µg/kg ile DahA' dır. İkinci ve üçüncü sırada sırasıyla 200 °C'de IcdP (125 µg/kg) ve Chr (83 µg/kg) yer almaktadır. Bazı ağır PAH çeşitlerinde (BbF, BkF, BaP) meydana gelen değişimin birbiriyle benzerlik göstermesinin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Çizelge 2.3).



Şekil 4.2 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 5 nem değerindeki hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama± standart sapma olarak verilmektedir)

*Nem oranı tüm paraleller için % 5 olarak kabul edilip hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 4.3 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 5 nem değerinde ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama± standart sapma olarak verilmektedir)

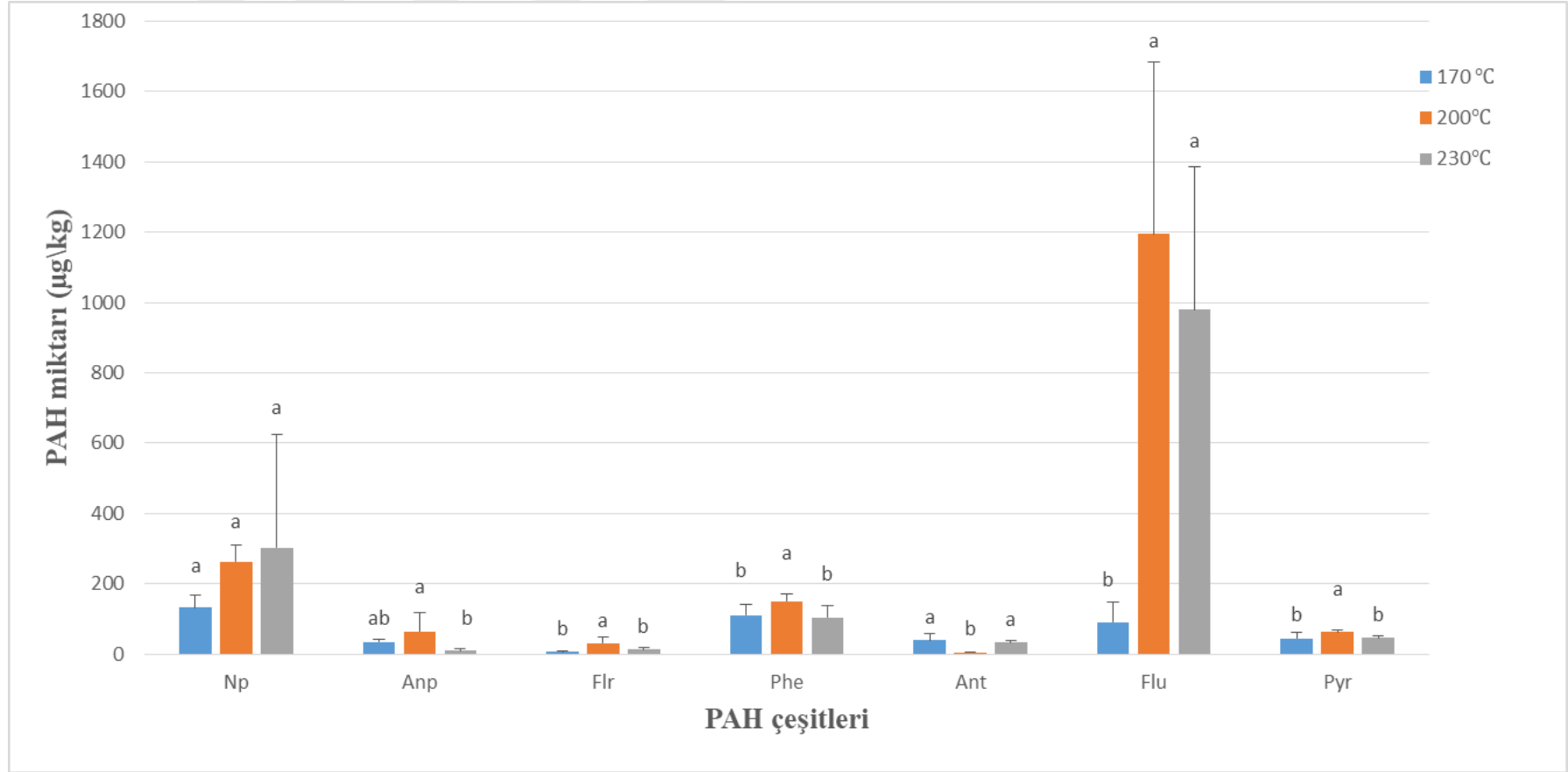
*Nem oranı tüm paraleller için % 5 olarak kabul edilip hesaplamalar yapılmıştır.

Farklı sıcaklık uygulamalarıyla kurutulan pirinada % 8 nem değerindeki hafif PAH miktarları şekil 4.4'te verilmektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde, Np dışında tüm hafif PAH miktarlarındaki değişimin önemli olduğu görülmektedir ($p<0.05$). Uygulama sonucunda en yüksek hafif PAH 200 °C'de 1195 µg/kg ile Flu' dur. Bu PAH çeşidinin miktarı, 230 °C'de 980 ve 170 °C'de 91 µg/kg bulunmuştur.

Şekil 4.5'de % 8 nem oranında elde edilen ağır PAH miktarları görülmektedir. Buna göre, BaA, BaP, BghiP ve IcdP PAH çeşitlerinin miktarlarında meydana gelen değişim önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). Diğer tüm ağır PAH çeşitleri miktarlarındaki değişim önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Yapılan kurutma işlemi sonucunda en yüksek ağır PAH 170 °C'de 178 µg/kg ile DahA'dır.

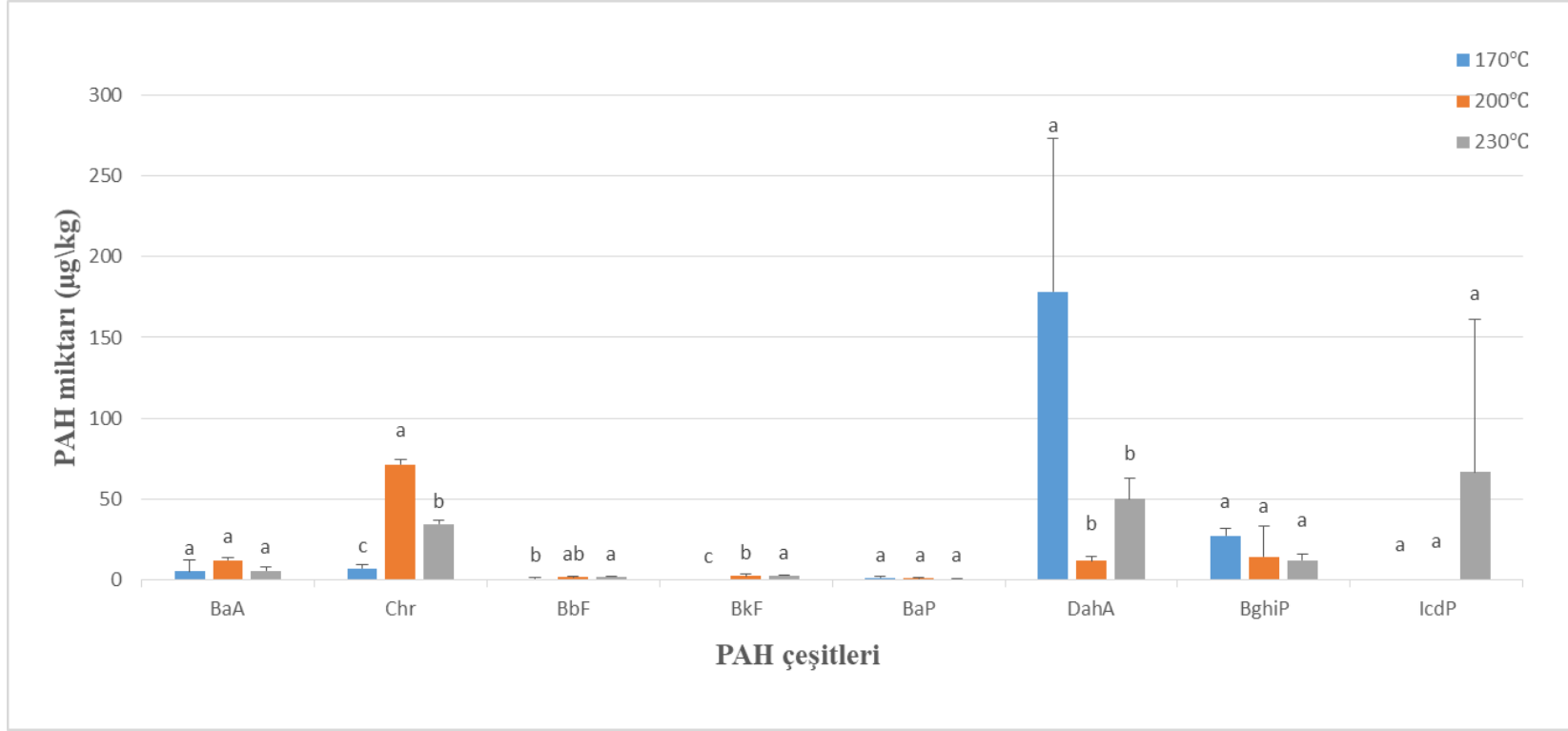
Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında % 14 nem değerinde elde edilen bulgular şekil 4.6'da verilmiştir. Buna göre, tüm hafif PAH çeşitleri miktarındaki değişim önemli bulunmuştur ($p<0.05$). En yüksek miktara ulaşan hafif PAH bileşiği 200 °C'de 976 µg/kg ile Flu'dur. Uygulanan sıcaklık işlemleri sonucunda en yüksek ikinci hafif PAH bileşiği Np'dir. Bu bileşiğin miktarı, 200 °C'de 58 µg/kg; 230 °C'de 964 µg/kg ve 170 °C'de 168 µg/kg olarak bulunmuştur.

Kurutma işlemleri sonucunda % 14 nem değerine düştüğünde oluşan ağır PAH miktarları şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde, Chr, BbF ve BkF dışındaki tüm ağır PAH çeşitleri miktarındaki değişim önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Yapılan işlem sonucunda en yüksek ağır PAH 230 °C'de 94 µg/kg ile DahA'dır. IcdP bileşiği ise tespit edilememiştir.



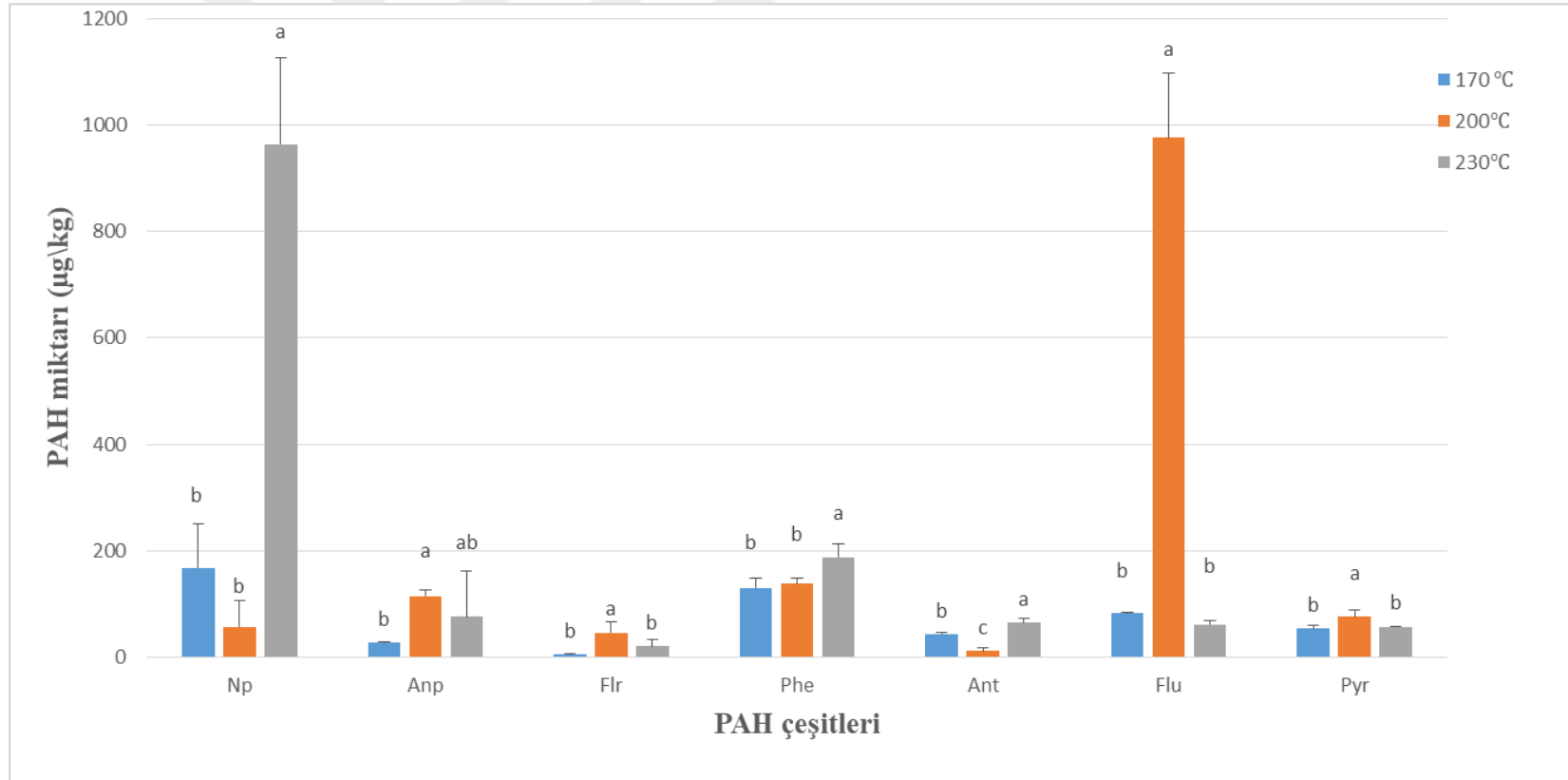
Şekil 4.4 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 8 nem değerindeki hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmektedir)

*Nem oranı tüm paraleller için % 8 olarak kabul edilip hesaplamalar yapılmıştır.



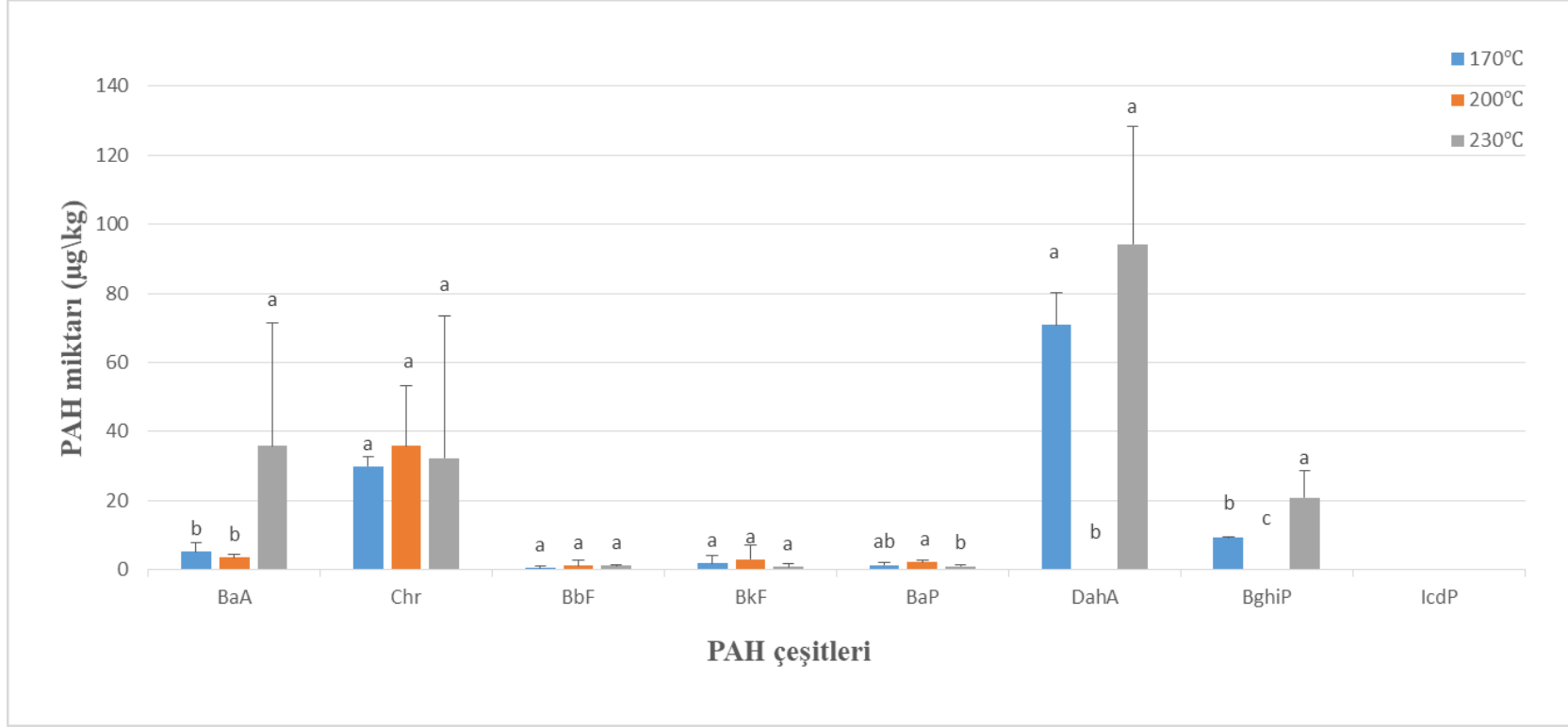
Şekil 4.5 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 8 nem değerinde ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama± standart sapma olarak verilmektedir)

*Nem oranı tüm paraleller için % 8 olarak kabul edilip hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 4.6 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 14 nem değerindeki hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama± standart sapma olarak verilmektedir)

*Nem oranı tüm paraleller için % 14 olarak kabul edilip hesaplamalar yapılmıştır.

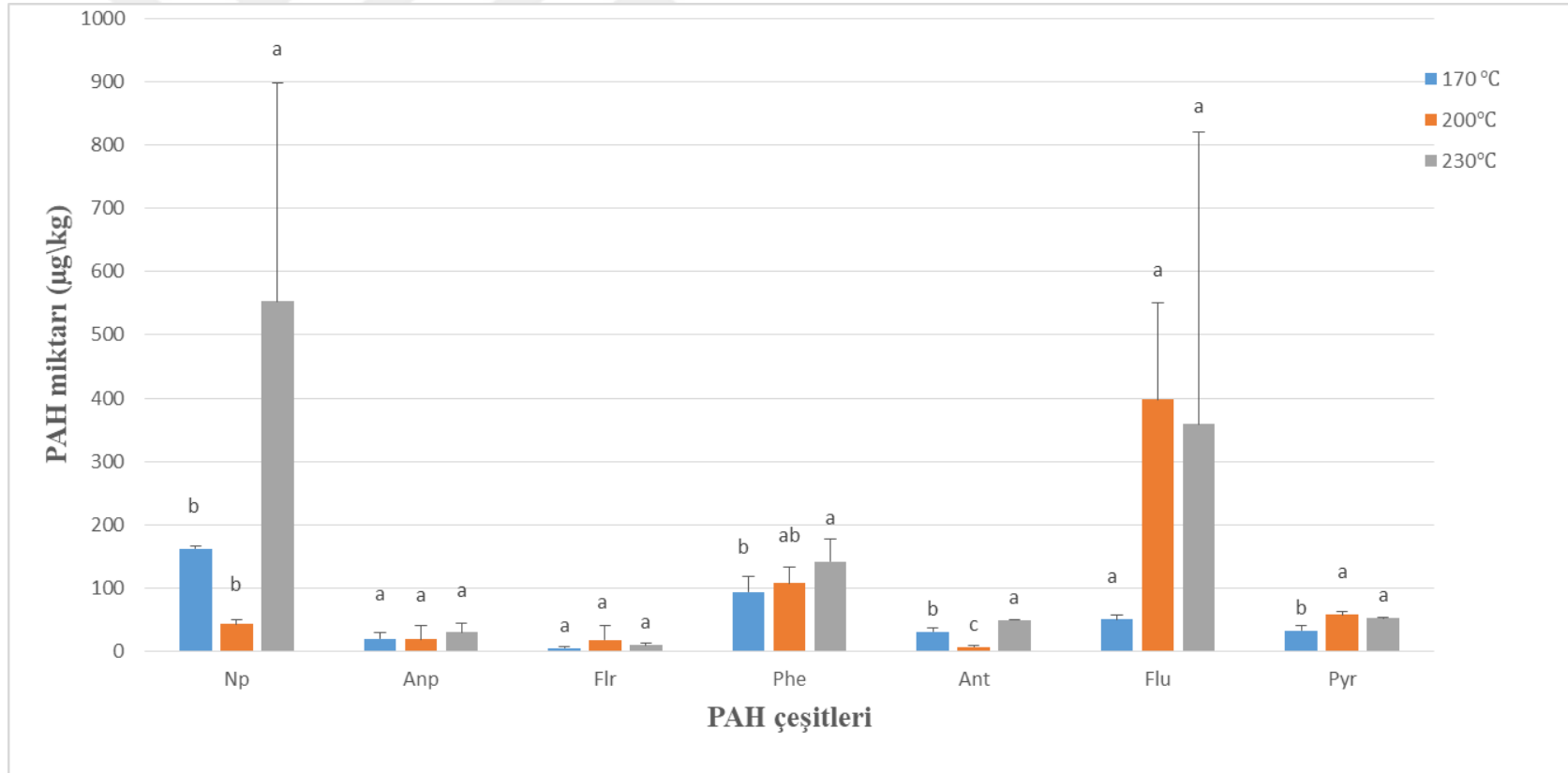


Şekil 4.7 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 14 nem değerinde ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama± standart sapma olarak verilmektedir)

*Nem oranı tüm paraleller için % 14 olarak kabul edilip hesaplamalar yapılmıştır.

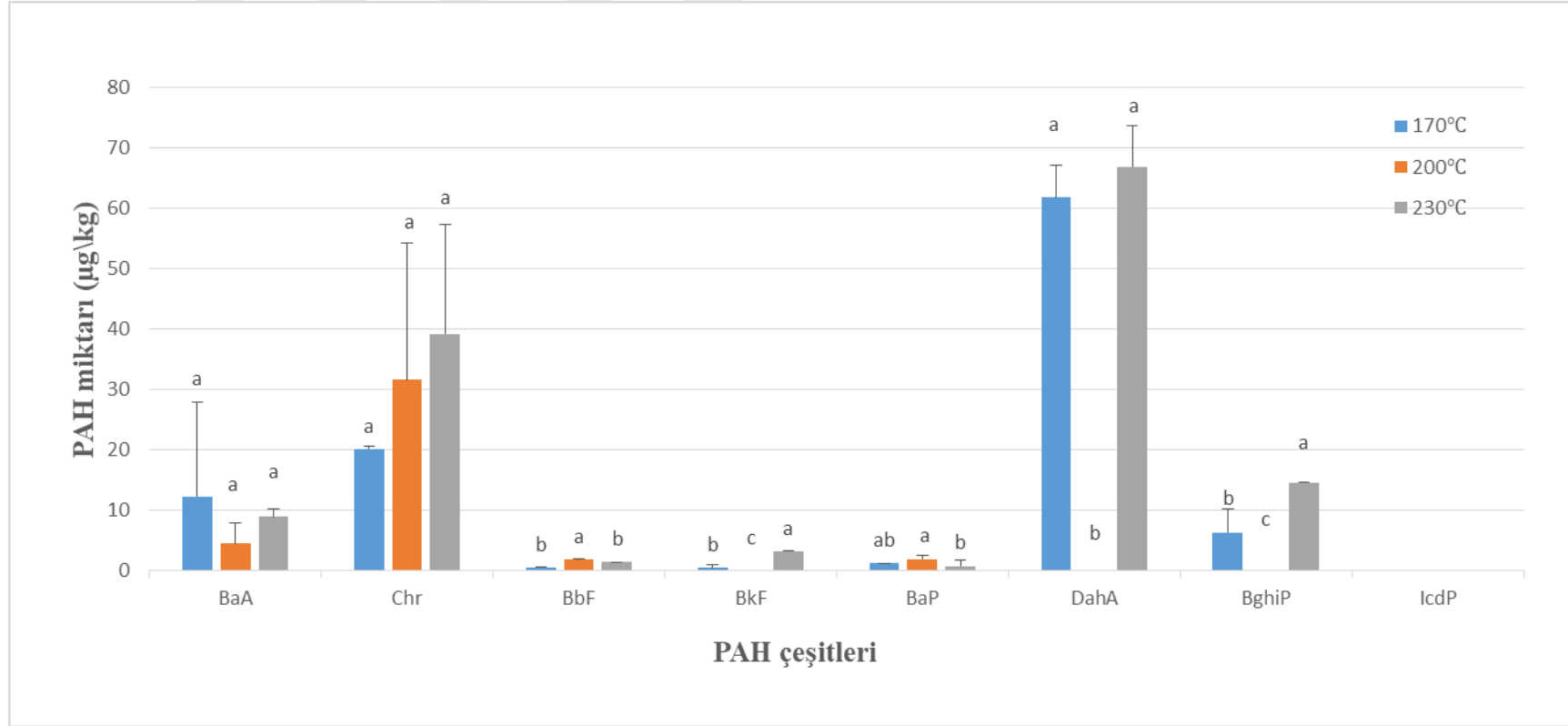
Pirinin farklı sıcaklıklarda kurutulması sonucunda, % 18 nem değerine ulaşıldığında, elde edilen hafif ve ağır PAH miktarları sırasıyla şekil 4.8 ve şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde, Anp, Flr ve Flu dışındaki tüm hafif PAH çeşitlerindeki değişim önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bu nem oranında en yüksek oluşan hafif PAH, 230 °C'de 553 µg/kg ile Np'dir. Np bileşiği, 200 °C'de 43 µg/kg ve 170 °C'de 162 µg/kg olarak bulunmuştur. İkinci olarak en yüksek oluşan hafif PAH ise Flu' dur. Bu PAH bileşiği de, 200 °C'de 398 µg/kg; 230 °C'de 359 µg/kg ve 170 °C'de 51 µg/kg olarak bulunmuştur. Şekil 4.9'da, farklı sıcaklıklarda % 18 nem değerine ulaşıldığında pirina yağında ölçülen ağır PAH miktarları görülmektedir. Buna göre, BaA ve Chr dışındaki tüm ağır PAH miktarlarındaki değişim önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Yapılan kurutma işlemi sonucunda oluşan en yüksek ağır PAH 230 °C'de 67 µg/kg ile DahA'dır. IcdP bileşiği ise tespit edilememiştir.

Bazı PAH bileşiklerinde gözlenen yüksek standart sapmaların, fırındaki hava sirkülasyonunun homojen olarak dağılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



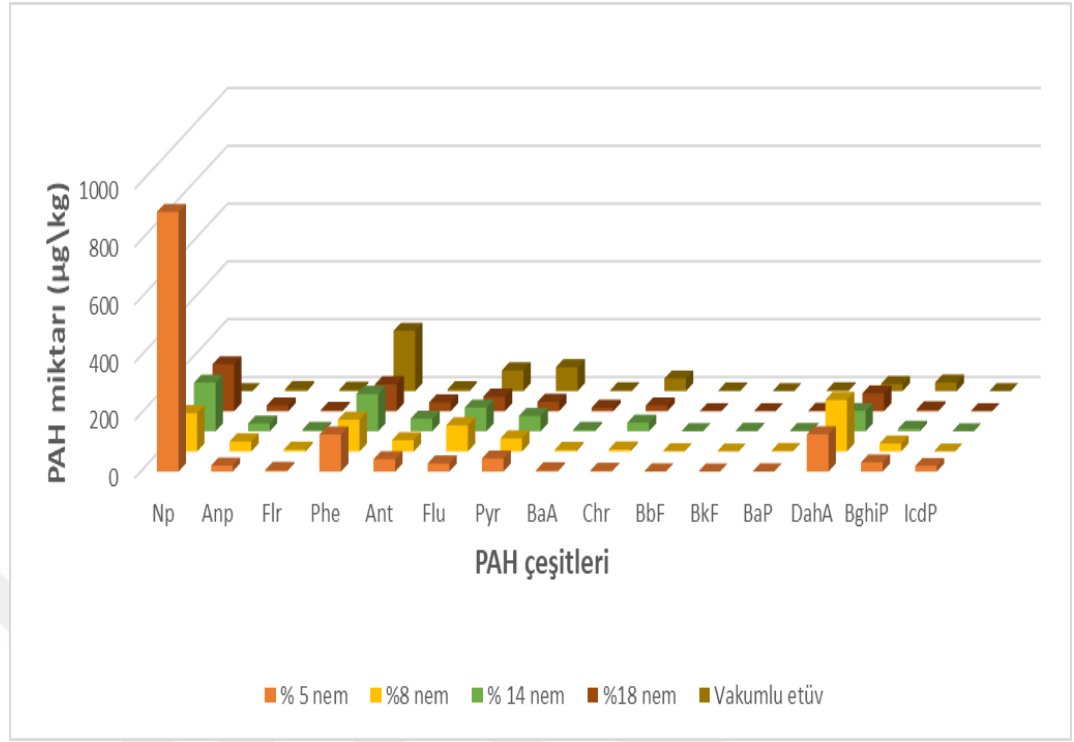
Şekil 4.8 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 18 nem değerindeki hafif PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama± standart sapma olarak verilmektedir)

*Nem oranı tüm paraleller için % 18 olarak kabul edilip hesaplamalar yapılmıştır.



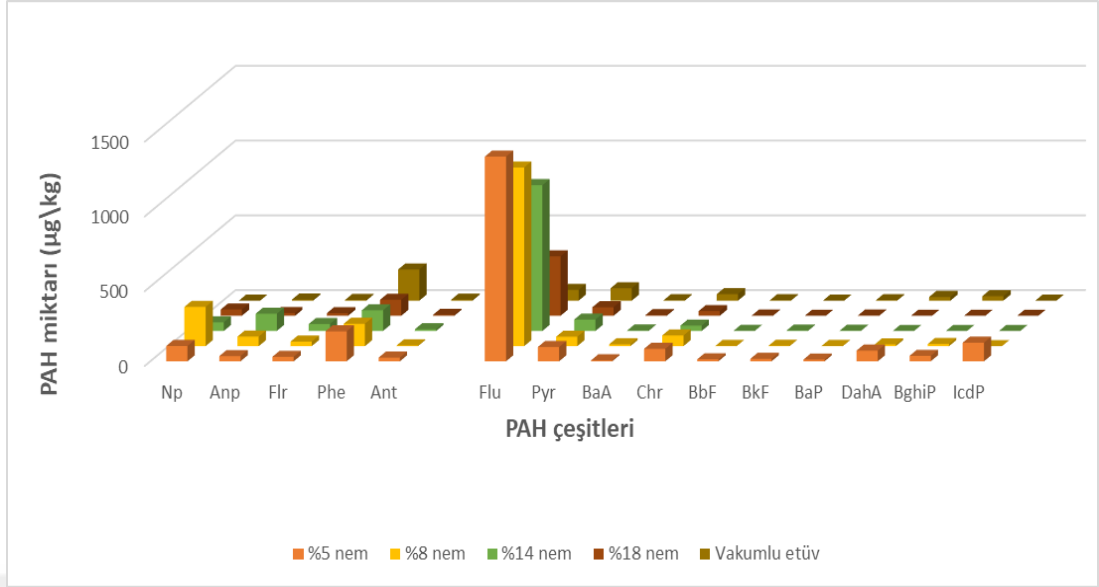
Şekil 4.9 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrasında, % 18 nem değerinde ağır PAH miktarlarındaki değişim (sonuçlar ortalama± standart sapma olarak verilmektedir)

*Nem oranı tüm paraleller için % 18 olarak kabul edilip hesaplamalar yapılmıştır.



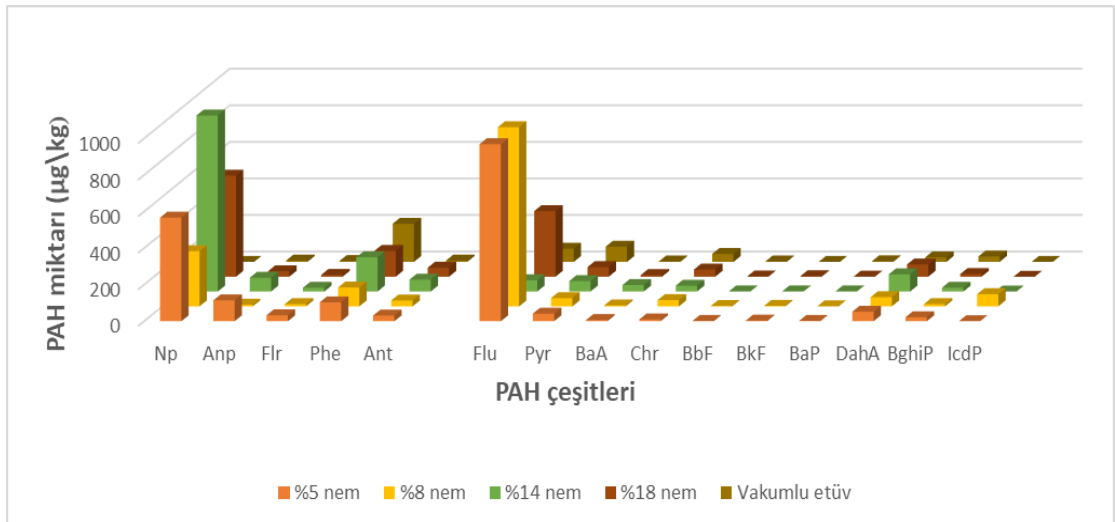
Şekil 4.10 Kurutma işlemi sonrasında 170 °C fırın sıcaklığında oluşan PAH miktarları

Uygulanan kurutma işlemi sonrasında 170 °C fırın sıcaklığında dört farklı nem değerinde oluşan PAH miktarları şekil 4.10'da görülmektedir. % 5 nem değerinde en fazla 898 µg/kg ile Np oluşumu, % 8 nem değerinde en fazla 178 µg/kg ile DahA oluşumu, % 14'de en fazla 168 µg/kg ile Np oluşumu ve % 18 nem değerinde en fazla 162 µg/kg ile Np oluşumu tespit edilmiştir. Vakumlu etüv sonuçlarıyla kıyaslandığında, Np değeri uygulama öncesi 0 µg/kg iken; kurutma sonrası oldukça yüksek değerlere (% 5, % 8, % 14 ve % 18 nem değerinde sırasıyla 898, 133, 168 ve 162 µg/kg) ulaşmıştır.



Şekil 4.11 Kurutma işlemi sonrasında 200 °C fırın sıcaklığında oluşan PAH miktarları

Uygulanan kurutma işlemi sonrasında 200 °C fırın sıcaklığında dört farklı nem değerlerinde oluşan PAH miktarları şekil 4.11’de görülmektedir. Bu sıcaklıkta % 5 nem değerinde en yüksek PAH 1370 µg/kg ile Flu’dur. Ayrıca diğer tüm nem değerlerinde de en yüksek miktarda oluşan PAH Flu bileşiğidir (% 8, % 14 ve % 18 nem değerinde sırasıyla 1195, 976 ve 398 µg/kg).



Şekil 4.12 Kurutma işlemi sonrasında 230 °C fırın sıcaklığında oluşan PAH miktarları

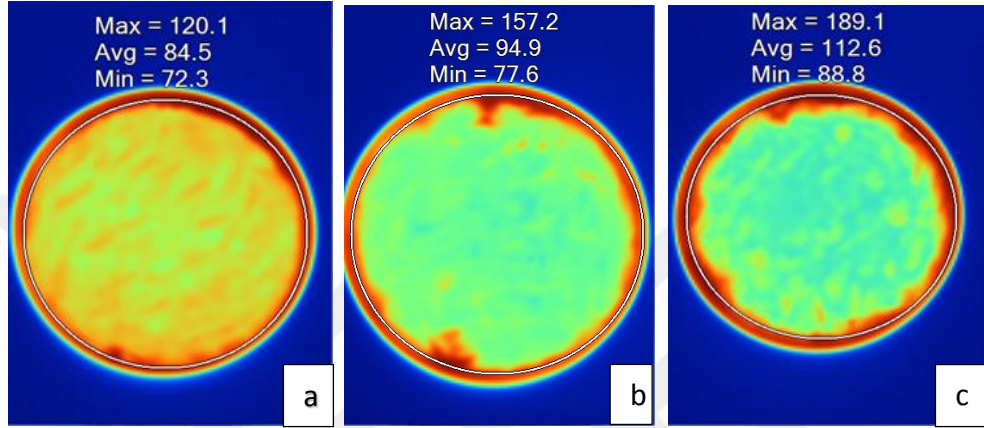
Kurutma işlemi sonrasında 230 °C fırın sıcaklığında dört farklı nem değerinde oluşan PAH miktarları şekil 4.12’de görülmektedir. Kurutma sonrasında özellikle Np ve Flu bileşiklerinde önemli bir artış olmuştur. Np bileşiğinin en yüksek değeri % 14 nem değerinde 964 µg/kg iken; Flu bileşiğinin en yüksek değeri % 8 nem değerinde 980 µg/kg’dır.

Yukarıdaki şekillere göre artışın büyük bir kısmının hafif PAH’lardan kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Ağır PAH’lar da artış göstermesine rağmen, söz konusu artışlar hafif PAH bileşikleri kadar değildir. PAH bileşiklerinin moleküler ağırlığın artması ile sudaki çözünürlükleri azalır; erime ve kaynama noktaları artar (Clar 1964, Patnaik 1999, Haritash ve Kaushik 2009). Buna göre ağır PAH bileşiklerinin hafif PAH’lar kadar oluşmamasının sebebi, kurutma sıcaklığı ve süresinin yeterli olmaması olarak düşünülmektedir. Ayrıca bazı ağır PAH çeşitlerinde (BbF, BkF, BaP) meydana gelen artmanın birbiriyle benzerlik göstermesinin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 2.3).

Diğer taraftan, sıcaklık etkisiyle PAH bileşiklerinin birbirlerine dönüşümleri de söz konusu olabilir. Literatürde de buna benzer veriler yer almaktadır. PAH’lar atmosferdeki diğer gazlar ile kimyasal-fotokimyasal reaksiyonlara ve dönüşümlere maruz kalabilir (Baek vd. 1991). PAH’ların karşılıklı dönüşümleri söz konusudur. Buna göre yüksek moleküllü PAH’lar ısıtılma işlemleri sırasında düşük moleküllü PAH’lara ayrışır, küçük moleküllü PAH’lar (naftalin zikzak reaksiyonu) ise, ilave reaksiyonlarla yüksek moleküllü PAH’ları oluşturabilir. Birinci durum; artan sıcaklık ve alıkoyma süresi ile 3 ve 4 halkalı PAH’ların azalmasıyla açıklanabilmektedir ve yüksek sıcaklık ile uzun süreli alıkoyma süresi yüksek moleküllü PAH’ların ayrışmasında itici etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. İkinci duruma göre 5 ve 6 halkalı PAH’ların yüksek sıcaklık ve alıkoyma süresi ile arttığı açıklanmıştır. Yüksek sıcaklık ve uzun alıkoyma süresi küçük moleküllü PAH’ların yeniden birleşmesini destekleyebilmektedir (Sullivan vd. 1989, Li vd. 2017).

4.3 Sürenin ve Yüzey Sıcaklığının PAH Oluşumu Üzerine Etkisi

Kurutulmuş pirina örneklerinin yüzey sıcaklığının ölçülmesi ve analizi ‘3.2.5 Yüzey sıcaklıklarının ölçümü’ kısmında açıklanmıştır. Şekil 4.13’de üç farklı sıcaklık için termal çekim fotoğraf örnekleri verilmiştir.



Şekil 4.13 Termal çekim fotoğrafları
a. 170 °C-20.dak., b. 200 °C-20.dak., c. 230 °C-20.dak

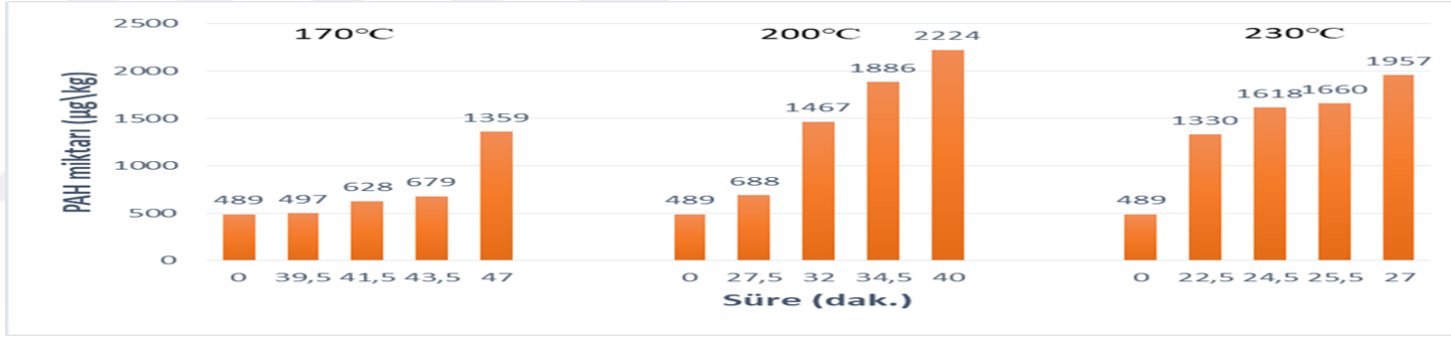
Süre ve yüzey sıcaklığının PAH oluşumuna etkisi şekil 4.14 ve 4.15’de açıklanmıştır. Şekil 4.14’de bulunan PAH değerleri, çizelge 4.1’deki koşullar altında bulunmuştur. Şekil 4.14’de görüldüğü gibi en fazla PAH oluşumu 40. dakikada 2224 µg/kg ile 200 °C’de gerçekleşmiştir. En düşük PAH oluşumu ise 47.dakikada 1359 µg/kg ile 170 °C’de gerçekleşmiştir. Şekil 4.15’e bakıldığında ise bu durumun termal analiz sonuçlarıyla paralellik gösterdiği görülmektedir. Termal kamera analiz sonuçlarına göre pirina örneklerinin işlem öncesi yüzey sıcaklığı yaklaşık 15 °C iken; kurutma sonrası 200 °C’de 40. dakikada yüzey sıcaklığı 170.3 °C; 230 °C’de 27. dakikada 148.6 °C ve 170 °C’de 47. dakikada 125.4 °C olarak ölçülmüştür. 200 °C’de PAH oluşumunun en fazla olmasının nedeni pirina yüzey sıcaklığının diğer iki fırın sıcaklığında bulunan sonuçlara göre fazla olmasıdır. Ayrıca 230 °C en yüksek sıcaklık değeri olmasına rağmen, % 5 nem değeri için gerekli süre 27 dakika, 200 °C’de ise 40 dakikadır. 230 °C’de süre daha az olduğu için örneğin yüzey sıcaklığı ve PAH oluşumu daha azdır. 170 °C’de ise % 5 nem için gerekli süre 47 dakikadır. 170 °C en fazla süreye sahip olmasına

rağmen bu nem değeri için ölçülen yüzey sıcaklığı en düşüktür ve PAH oluşumu da bu nedenle azdır.

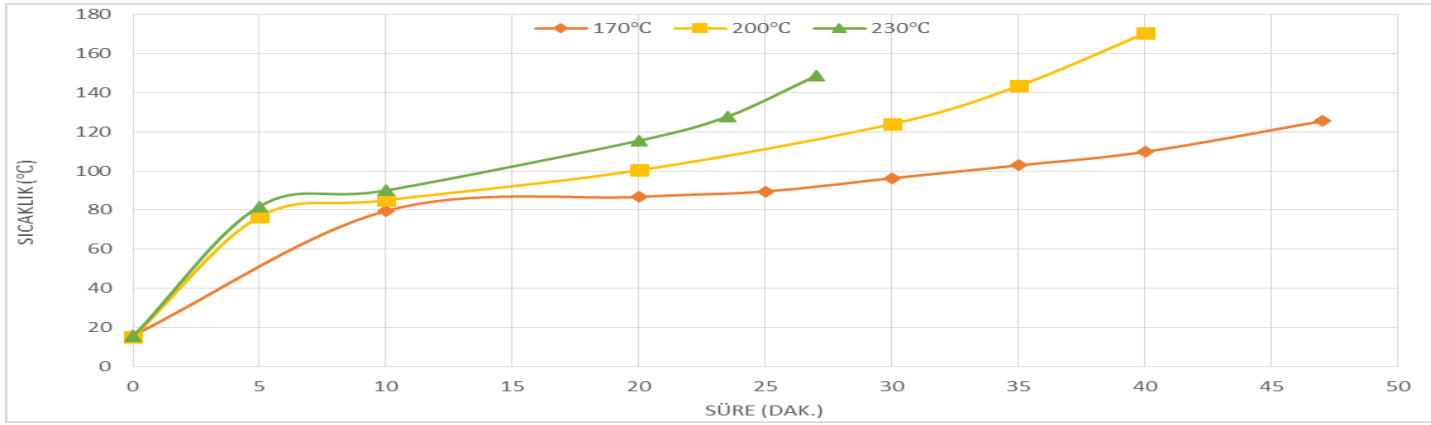
Çizelge 4.1 Belirlenen üç sıcaklıktaki nem, süre ve oluşan PAH miktarları

Sıcaklık (°C)	170			
Nem (%)	5.0	9.1	14.9	18.1
Süre (dak.)	47	43.5	41.5	39.5
Oluşan PAH miktarı (µg/kg)	1359	679	628	497
Sıcaklık (°C)	200			
Nem (%)	5.5	8.1	14.2	18.2
Süre (dak.)	40	34.5	32	27.5
Oluşan PAH miktarı (µg/kg)	2224	1886	1467	688
Sıcaklık (°C)	230			
Nem (%)	5.2	7.8	14.3	18.2
Süre (dak.)	27	25.5	24.5	22.5
Oluşan PAH miktarı (µg/kg)	1957	1660	1618	1330

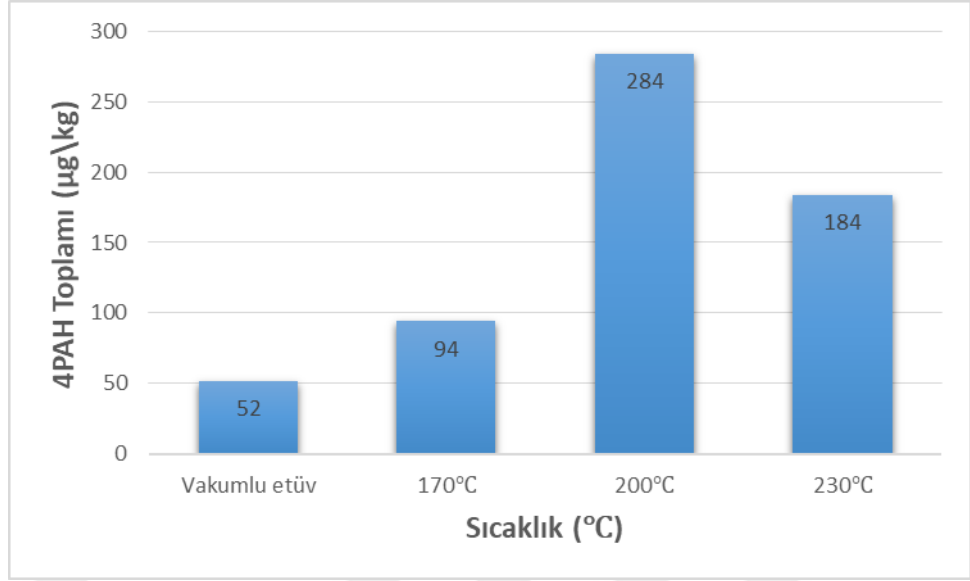
Kurutma işleminde PAH oluşumu-sıcaklık ilişkisi literatürde yer almaktadır. Kurutma prosesinde, sıcaklık yüksek süre uzun olduğunda, pirina yağındaki PAH bileşiklerinin oranı da artabilmektedir (Ergönül ve Sánchez 2013). Kiralan vd. (2017) pirina örneğinin başlangıç PAH içeriğini belirlemek amacıyla vakumlu etüvde kurutma yapmışlardır. Elde edilen pirina yağındaki 15 PAH bileşiğinin toplamı miktarı 815 ± 246 µg/kg bulunurken, pirina örneğinin 200 °C’de 40 dakika konvansiyonel bir fırında kurutulması sonrasında elde edilen pirina yağındaki miktar ise, 3471 ± 993 µg/kg olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.14 Belirlenen üç sıcaklıktaki kurutma sonucunda elde edilen PAH ve süre ilişkisi



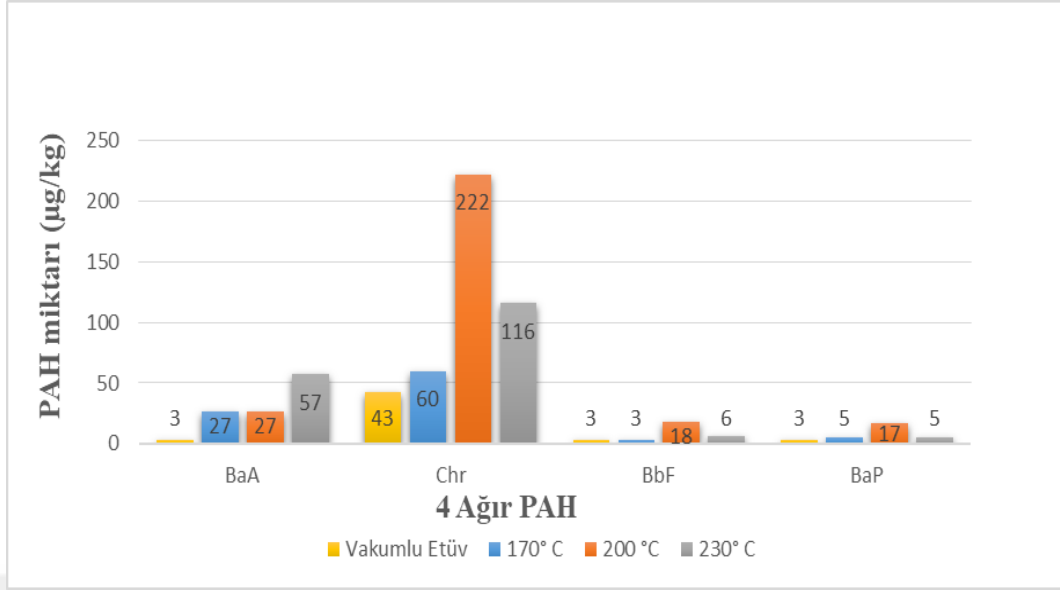
Şekil 4.15 Belirlenen üç sıcaklıkta elde edilen termal analiz sonuçları



Şekil 4.16 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrası 4PAH toplamındaki değişim

Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'ne göre katı ve sıvı yağlar (doğrudan insan tüketimine sunulan) için belirlenen en yüksek benzo(a)piren miktarı 2 µg/kg ve toplam 4PAH (benzo(a)piren, benzo(a)antrasen, benzo(b)floranten, krisen) toplamının en yüksek limiti ise 10 µg/kg olarak belirlenmiştir (<http://www.resmigazete.gov.tr>, 2011).

Belirlenen dört farklı nem değerindeki (% 5, % 8, % 14 ve % 18) söz konusu toplam ağır PAH miktarları her üç sıcaklık için hesaplanmış ve şekil 4.16'da verilmiştir. Kurutma işlemleri öncesinde vakumlu etüv ile elde edilen 4PAH toplamı miktarı 52 µg/kg'dır. Pirininin farklı sıcaklıklarda kurutulması sonucunda söz konusu PAH'ların miktarlarının her sıcaklıkta arttığı görülmüştür. Belirlenen dört nem değeri için üç farklı sıcaklıktaki kurutma işlemleri sonrasında en yüksek 4PAH toplamı 200 °C'de 284 µg/kg bulunmuştur. En az ise 170 °C'de 94 µg/kg'dır. Bu artışa, 200 °C'de sıcaklık ve sürenin birlikte etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.17 Farklı sıcaklık uygulamaları sonrası 4 ağır PAH çeşidindeki değişim

Belirlenen dört farklı nem değerindeki (% 5, % 8, % 14 ve % 18) toplam ağır PAH değerleri toplanarak her üç sıcaklık için hesaplanmış ve elde edilen değerler şekil 4.17’de verilmiştir. Chr bileşiğinin üç farklı sıcaklık karşılaştırılmasında en fazla arttığı sıcaklık 200 °C olduğu görülmüştür.

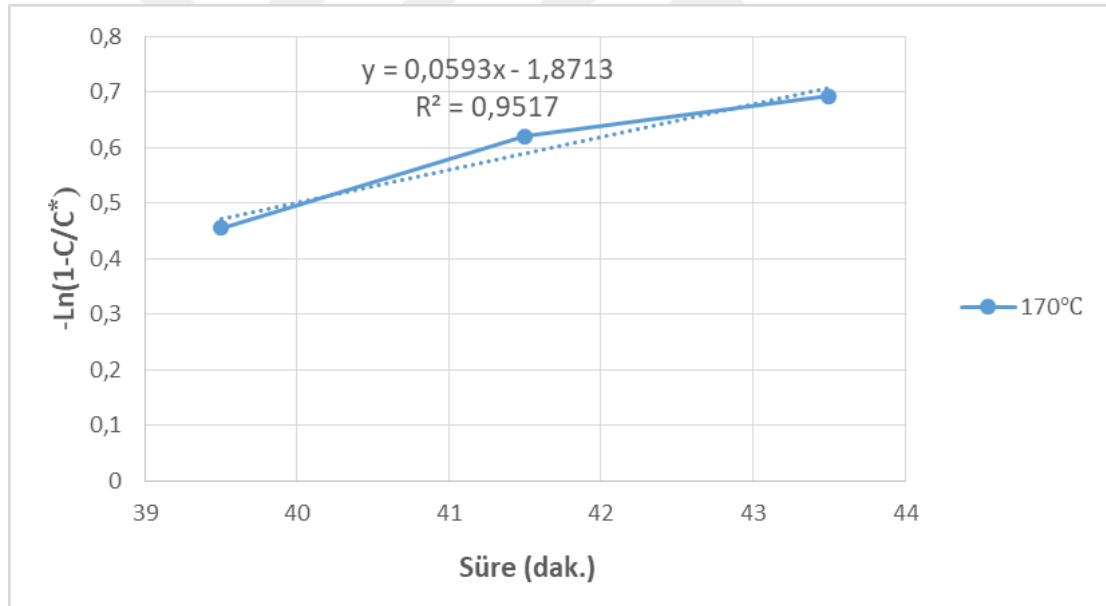
Ağır PAH bileşiklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini içeren bazı çalışmalar yayınlanmıştır. Susam tohumu yağı eldesi için susam tohumunun kavrulması süresince benzo(a)piren miktarı oluşumu incelenmiştir. Sıcak ve soğuk preslenmiş susam tohumu yağında benzo(a)pirenin oluşumu ve yağ teknolojisiyle ilişkisi değerlendirilmiştir. Sonuçta süreye (10 dakikadan 50 dakikaya kadar) ve sıcaklığa (80 °C ile 280 °C arasında) bağlı olarak miktarının değiştiği gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla benzo(a)piren miktarı artmıştır. Ayrıca, proteinin ve triaçilgliserollerin proliz ürünlerinin muhtemelen benzo(a)piren için önemli öncüler olduğu belirtilmiştir (Cheng vd. 2015).

Üzüm çekirdeği yağı üretiminde PAH’lar kurutma işlemi boyunca yanma gazlarıyla (650-750 °C) doğrudan temas ettiğinden, insan sağlığı için tehlikeli seviyelere sahip olabileceği vurgulanmıştır. Bunun için üzüm çekirdeğinden ekstrakte edilen yağ

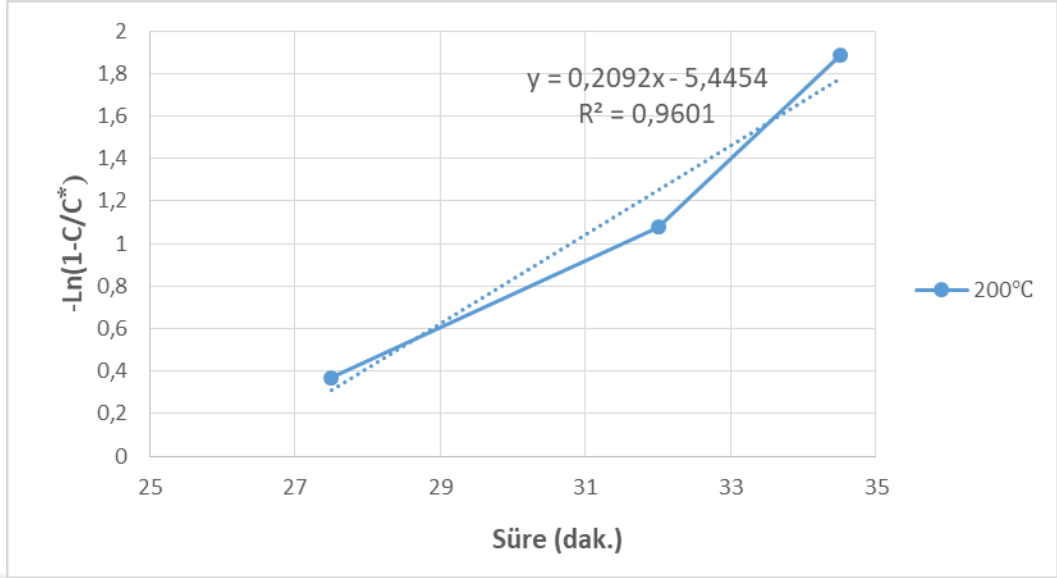
örnekleri kurutma öncesi ve sonrası PAH miktarı için incelenmiştir. Benzo(a)piren kurutma öncesi 0.9-2.4 ppb aralığında ve ortalama içeriği 1.4 ppb iken, kurutma sonrasında ortalama içeriği 20.2 ppb bulunmuştur. En yüksek artış bu bileşikte meydana gelmiştir (Moret vd. 2000).

4.4 Farklı Sıcaklıklarda Pirina Kurutmanın PAH Oluşum Kinetiğine Etkisi

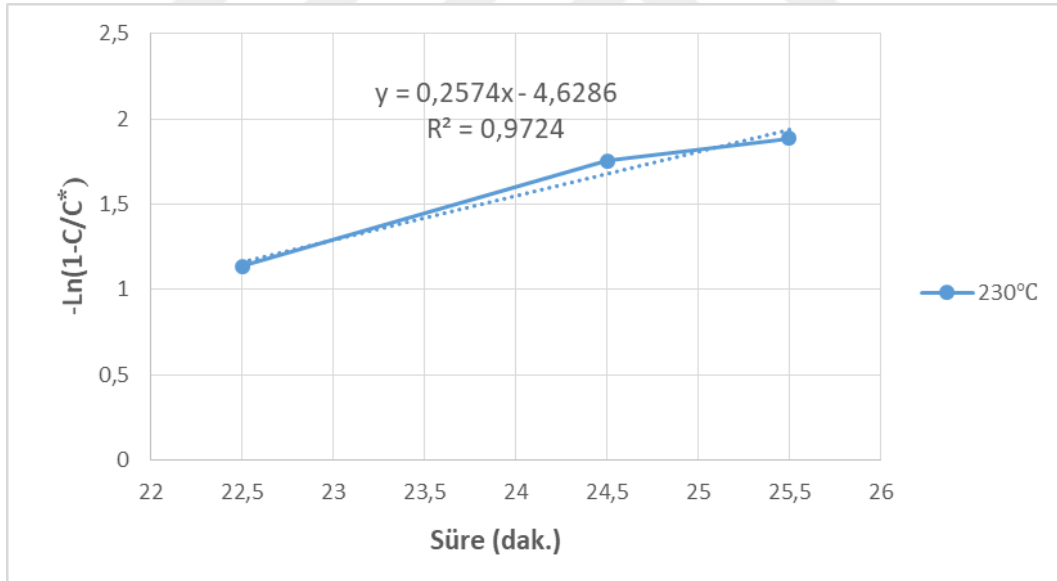
Üç farklı sıcaklık (170 °C, 200 °C ve 230 °C) ve dört farklı nem değerleri (% 5, % 8, % 14 ve % 18) için ayrı ayrı hesaplanan PAH değerlerine (Çizelge 4.1) göre elde edilen grafikler, şekil 4.18-4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.18 Pirina örneklerinin 170 °C fırın sıcaklığında kurutulması sonucunda pirina yağındaki PAH oluşum hızına karşı süre grafiği



Şekil 4.19 Pirina örneklerinin 200 °C fırın sıcaklığında kurutulması sonucunda pirina yağındaki PAH oluşum hızına karşı süre grafiği



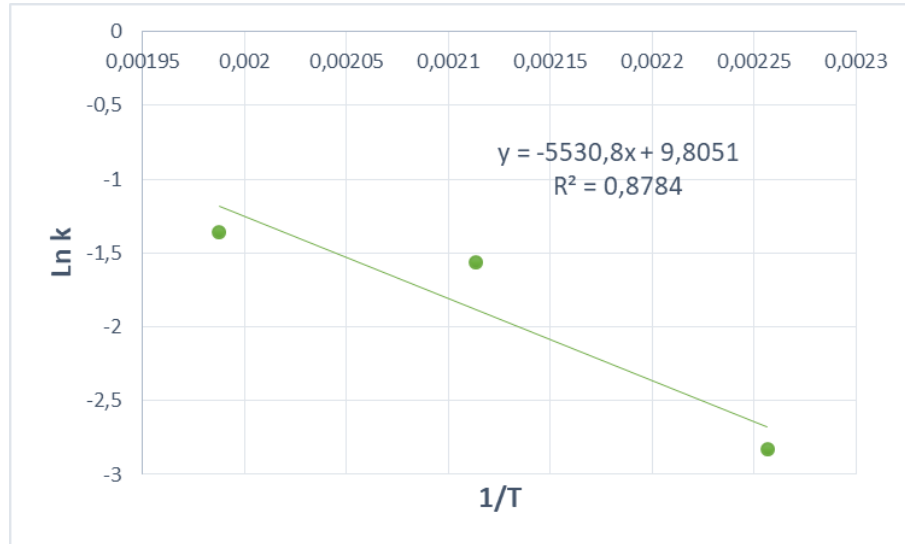
Şekil 4.20 Pirina örneklerinin 230 °C fırın sıcaklığında kurutulması sonucunda pirina yağındaki PAH oluşum hızına karşı süre grafiği

Verilen grafiklere göre farklı fırın sıcaklıklarında pirina örneklerinin kurutulması sonrasında pirina yağlarında tespit edilen PAH oluşum kinetiği birinci dereceden kinetik modelinde denenmiş olup iyi determinasyon katsayıları (R^2) elde edilmiştir (Çizelge 4.2). Elde edilen verilere göre sıcaklık arttıkça determinasyon katsayıları (R^2) ve reaksiyon hız sabiti (k) değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2 Üç ayrı fırın sıcaklığında hesaplanan PAH oluşum eşitlikleri

Sıcaklık (°C)	Eşitlik	Reaksiyon hız sabiti, k (dak ⁻¹)	Determinasyon Katsayısı, R^2
170	$y = 0,0593x - 1,8713$	0,0593	0,9517
200	$y = 0,2092x - 5,4454$	0,2092	0,9601
230	$y = 0,2574x - 4,6286$	0,2574	0,9724

3.2 No'lu Arrhenius eşitliğine göre çizelge 4.2'de verilen k değerleri kullanılarak, $1/T$ değerlerine karşılık (x eksen), $\ln k$ değerleri (y eksen) grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 PAH oluşum reaksiyonu için $\ln k$ - $1/T$ grafiği

Şekil 4.21’ de gösterilen grafikteki eğrinin eğimi -5530,8 olduğundan, aktivasyon enerjisi (E_a) 45983.07 J/mol ya da 45.98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca grafikteki denklemden bulunan b değeri kullanılarak k_0 değeri 18125.95 dak^{-1} olarak bulunmuştur.

Göğüş ve Maskan (2006) yaptığı bir çalışmada; sıcaklık, kalınlık ve partikül boyutunun zeytin küspesinin kurutma hızını etkilediği gözlemlenmiştir. Hem sıcaklık hem de partikül boyutunun artması, kurutma süresinin azalmasıyla sonuçlanmıştır. Öte yandan, kalın olan örnekler incelene göre tüm sıcaklıklarda daha uzun sürede kurumuştur. Doymaz (2007) kabak dilimlerini laboratuvar ölçekli kurutucuda sıcak hava ile kurutma kinetiğini incelemiştir. İnce tabaka kurutma 50 °C, 55 °C ve 60 °C’de; 1.0 m/s sabit hava hızı, % 15 ile 25 arasında bağıl nem altında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre kurutmanın azalan hız periyodunda gerçekleştiği belirtilmiştir. Kabak dilimlerinden nem transferi Fick’ in difüzyon modeline uygun bulunmuştur. Etkin difüzyon katsayısı (D_{eff}) değerleri 3.88×10^{-10} ile $9.38 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ arasındadır. Artan sıcaklıkla etkin difüzyon katsayısı artmış ve difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağıllığı Arrhenius tipi eşitlikle açıklanmıştır. Aktivasyon enerjisi 78.93 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Üretir vd. (1996) hava hızının ve sıcaklığının elma küplerinin kuruma hız sabitlerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, kuruma hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimlerini Arrhenius tipi eşitlikle açıklamışlardır. Birinci azalan hız periyodundaki kuruma hız sabitlerinin hava hızıyla arttığı gözlemlenmiştir. İkinci azalan hız periyodunda ise esas olan difüzyon hızı kontrollü bir süreç olduğu için bu periyoda bağlı kuruma hız sabitlerinin havanın akış hızından etkilenmediği sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇ

Çalışmamızda pirininin yüksek sıcaklıklarda kurutulması sonucu insan sağlığı için zararlı etkilere sahip olan PAH bileşiklerinin oluşum kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için, üç farklı sıcaklıkta kurutma işlemleri yapılmıştır. Her sıcaklık için belirlenen dört farklı nem oranında çözgen ekstraksiyonuyla elde edilen pirina yağlarındaki 15 PAH bileşiğinin toplam oluşum kinetiği araştırılmıştır. Ayrıca kurutma işlemlerindeki süreler temel alınarak örneklerin yüzey sıcaklıkları tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Pirininin kurutulmasında uygulanan yüksek sıcaklık ve sürenin, PAH bileşiklerinin oluşumu için oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir. Kontrol örneğinde bulunan (vakumlu etüv kurutma) 489 µg/kg toplam PAH miktarı kurutma işlemleri sonrasında önemli oranlarda artışlar göstermiştir. İşlemler sırasında en yüksek PAH miktarı 200 °C’de % 5 nem oranında elde edilmiştir. Örnekler, 200 °C’de % 5 nem için fırında 40 dakika tutulmuş ve 2224 µg/kg miktarında PAH elde edilmiştir. Aynı nem oranı için 170 °C’de 47 dakikada 1359 µg/kg; 230 °C’de 27 dakikada ise 1957 µg/kg PAH oluşmuştur. Termal kamera çekim sonuçlarına göre 200 °C’de 40. dakikada yüzey sıcaklığı 170.3 °C; 230 °C’de 27. dakikada 148.6 °C ve 170 °C’de 47. dakikada 125.4 °C olarak ölçülmüştür. Termal kamera ile yüzey sıcaklıklarının tespiti sayesinde PAH oluşumunun yüzey sıcaklığının yüksek olması ve belirlenen nem oranına gelmesi amacıyla fırın içinde tutulma süresinin uzun olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.
- Kurutma işlemi sonucuna göre sıcaklık arttıkça istenilen nem oranına gelme süresinin azaldığı sonucuna varılmıştır. Toplam PAH kinetiği belirlenmeye çalışılmış olup, bu çalışma için birinci derece kinetik denklemi kullanılmıştır. Determinasyon katsayıları (R^2) 0.95-0.97 arasında bulunmuş ve birinci dereceden kinetik modeli için uygun değerler elde edilmiştir. Hız sabitleri ve determinasyon katsayıları sıcaklık arttıkça artmıştır. Arrhenius eşitliği

uygulanarak toplam PAH oluşumu için aktivasyon enerjisi 45.98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

- Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'ne göre katı ve sıvı yağlar (doğrudan insan tüketimine sunulan) için belirlenen en yüksek benzo(a)piren miktarı 2 µg/kg ve 4 PAH (benzo(a)piren, benzo(a)antrasen, benzo(b)floranten, krisen) toplamının en yüksek limiti 10 µg/kg olarak belirlenmiştir (<http://www.resmigazete.gov.tr>, 2011). Bu değerler dikkate alınarak kurutma işleminin söz konusu ağır PAH'lara etkisi incelendiğinde en çok 200 °C'de % 5 nemde oluştukları gözlemlenmiştir. Bu PAH'ların miktarı vakumlu etüvde 52 iken, 170 °C'de 94 µg/kg; 230 °C'de 184 µg/kg ve 200 °C'de 284 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Pirina kurutmada yüksek sıcaklığın genel olarak ağır PAH bileşiklerinin oluşumu üzerinde oldukça önemli olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abdel-Shafy, H.I and Mansour, M.S.M. 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egyptian Journal of Petroleum, 25(1), 107-123.
- Akgün, N.A. and Doymaz, I. 2005. Modelling of olive cake thin-layer drying process. Journal of Food Engineering, 68, 455-461.
- Alonge, D.O. 1988. Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) determined in Nigerian kundi (smoke-dried meat). Journal of the Science of Food and Agriculture, 43(2), 167-172.
- Alver, E., Demirci, A. ve Özçimder, M. 2012. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3(1), 45-52.
- Anonim. 2011. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği. Web Adresi: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111229M3-8-1.pdf> Erişim Tarihi:14.11.2017.
- Anonim. 2015. Zeytinyağı üretim proseslerinin karşılaştırılması. Web Adresi: <http://zeytinay.csb.gov.tr/zeytinyagi-uretim-proseslerinin-karsilastirilmesi-i-5620> Erişim Tarihi: 12.11.2017.
- Anonim. 2017. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği (Tebliğ No: 2017/26) Web Adresi: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/09/20170917-9.htm> Erişim Tarihi: 15.11.2017.
- Anonymous. 2002. Opinion of the scientific committee on food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Report SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final (4 Dec 2002).
- Anonymous. 2004. Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man: certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds. International Agency for Research on Cancer (IARC). Vol. 3. Lyon, France. P 91-117.
- Anonymous. 2011. Maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. Commission Regulation (EU) No. 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No. 1881/2006. Official Journal of the European Union, L 215/4.
- Antonopoulos, K., Valet, N., Spiratos, D. and Siragokis, G. 2006. Olive oil and pomace olive oil processing. Grasas Y Aceites, 57(1), 56-67.

- Armstrong, B., Hutchinson, E., Unwin, J. and Fletcher, T. 2004. Lung Cancer Risk after Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review and Meta-Analysis. *Environmental Health Perspectives*, 112(9), 970–978.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J. N. and Perry, R. 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water Air and Soil Pollution*, 60(3-4), 279-300.
- Baysan, U., Koç, M. ve Kaymak-Ertekin, F. 2017. 2-Fazlı zeytin pirinasının değerlendirilmesinde kurutmanın önemi. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(2), 103-112.
- Bonazzi, C. and Dumoulin, E. 2011. Quality Changes in Food Materials as Influenced by Drying Processes. *Modern Drying Technology*, Volume 3: Product Quality and Formulation., E. Tsotsas and A. S. Mujumdar, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 244-245, Weinheim, Germany.
- Barro, R., Regueiro, J., Llompart, M. and Garcia-Jares, C. 2009. Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls., *Journal of Chromatography A*, 1216(3), 540–566.
- Blumer, M. 1976. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific American* 234 (3), 35–45.
- Çelen, S., Aktaş , T., Karabeyoğlu , S.S. ve Akyıldız, A. 2015. Zeytin Pirinasının Mikrodalga Enerjisi Kullanılarak Kurutulması ve Uygun İnce Tabaka Modelinin Belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 12 (02).
- Cheng, W., Xu, G.L., Liu , X.W. and Liu, B. 2015. Formation of Benzo(a)pyrene in Sesame Seeds During the Roasting Process for Production of Sesame Seed Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(11-12), 1725–1733.
- Chua, K.J., Chou, S.K., Ho, J.C., Mujumdar, A.S. and Hawlader, M.N.A 2000. Cyclic air temperature drying of guava pieces: Effects on moisture and ascorbic acid contents. *Food and Bioprocess Technology*, 78 (Part C), 72–78.
- Clar, E. 1964. *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, New York.
- Cohen, J.S. and Yang, T.C.S. 1995. Progress in food dehydration. *Trends in Food Science and Technology*, 6(1), 20-25.

- Domingo, J.L. 2011. Influence of cooking processes on the concentrations of toxic metals and various organic environmental pollutants in food: A review of the published literature. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(1), 29-37.
- Doymaz, İ., Tugrul , N. and Pala, M. 2006. Drying characteristics of dill and parsley leaves. *Journal of Food Engineering*, 77(3), 559-565.
- Doymaz, İ. 2007. The Kinetics of forced convective air-drying of pumpkin slices. *Journal of Food Engineering*, 79, 243-248.
- Erbay, B. ve Küçüköner E. 2008. Gıda Endüstrisinde Kullanılan Farklı Kurutma Sistemleri. Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.
- Ergönül, P.G. and Sánchez, S. 2013. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons content in different types of olive and olive pomace oils produced in Turkey and Spain. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(9), 1078-1084.
- Ferrarese, E., Andreottola, G. and Oprea, A.I. 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 128-139.
- Freire, F., Figueiredo, A. Ferrao, P. 1999. Thermal analysis and drying kinetics of olive bagasse. *Drying Technology* , 17(4-5), 895-907.
- Garcia, A., Brenes, M., Garcia, P., Romero, C. and Garrido, A. 2003. Phenolic content of commercial olive oils. *European Food Research and Technology*, 216, 520-525.
- Göğüş, F. and Maskan, M. 2006. Air drying characteristics of solid waste (pomace) of olive oil processing. *Journal of Food Engineering*, 72(4), 378-382.
- Görel, Ö., Doymaz, İ. ve Akgün, N. A. 2003. Zeytinyağı fabrikası atıklarının enerji amaçlı kullanımı. Web Adresi: http://www.emo.org.tr/ekler/3278625acee2118_ek.pdf Erişim Tarihi: 13.11.2017.
- Guille'n, M.D. and Ruiz, A. 2003. Rapid simultaneous determination by proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105(11), 688-696.
- Haritash, A.K. and Kaushik, C.P. 2009. Biodegradation Aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 1-15.
- Henner, P., Schiavon, M., Morel, J.L. and Lichtfouse, E. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods. *Analisis, EDP Sciences*, 25(9-10), M56-M59.

- Janoszka, B., Warzecha, L., Blaszczyk, U. and Bodzek, D. 2004. Organic Compounds Formed in Thermally Treated High-Protein Food Part I: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Acta Chromatographica*, 14, 115-128.
- Jumah, R.Y., Mujumdar, A.S. and Raghavan, G.S.V. 1996. A mathematical model for constant and intermittent batch drying of grains in a novel Rotating jet spouted bed. *Drying Technology*, 14 (3 – 4), 765–802.
- Keith, L.H. and Telliard, W.A. 1979. Priority pollutants: I—a perspective view. *Environmental Science & Technology* , 13 (4), 416–423.
- Kiralan, S.S., Erdogan, F., and Tekin, A. 2017. Reducing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Formation in Olive Pomace Oil Using Microwave Pre-heating of Olive Pomace. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119, 1600241-1600247.
- Li, Y., Zhai, Y., Zhu, Y., Peng, C., Wang, T., Zeng, G., Wu, D. and Zhao, X. 2017. Distribution and Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during the Hydrothermal Treatment of Sewage Sludge. *Energy&Fuels*, 31(9), 9542-9549.
- Liu , P., Lin, H., Yang, Y., Shao, C., Gu, C. and Huang, Z. 2014. New Insights into Thermal Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Oxyradicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(48), 11337-45.
- Ma, Y. and Harrad, S. 2015. Spatiotemporal analysis and human exposure assessment on polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air, settled house dust, and diet: a review. *Environment International*, 84, 7-16.
- Meziane, S. and Kadi, H. 2008. Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from Olive Cake. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85, 391–396.
- Mocek, K. and Ciemniak, A. 2016. Influence of physical factors on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in vegetable oils. *Journal of Environmental Science And Health, Part B*, 51(2), 96-102.
- Moral, P.S. and Méndez, V.R. 2006. Production of pomace olive oil. *Grasas y Aceites*, 57 (1), 47-55.
- Moret, S., Dudine, A. and Conte., L.S. 2000. Processing Effects on the Polyaromatic Hydrocarbon Content of Grapeseed Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12), 1289-1292.
- Moret, S. and Conte, L. S. 2002. A rapid method for polycyclic aromatic hydrocarbon determination in vegetable oils. *Journal of Separation Science*, 25(1- 2), 96-100.
- Olsson, A.C., Fevotte, J., Fletcher, T., Cassidy, A., 't Mannetje, A., Zaridze, D., Szeszenia-Dabrowska, N., Rudnai, P., Lissowska, J., Fabianova, E., Mates, D.,

- Bencko, V., Foretova, L., Janout, V., Brennan, P. and Boffetta, P. 2010. Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk: a multicenter study in Europe. *Occupational and Environmental Medicine*, 67(2), 98-103.
- O'Mahony, M.M., Dobson, A.D.W., Barnes, J.D. and Singleton, I. 2006. The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*, 63(2), 307–314.
- Ortega, A., Palomar, J.M., Mata, J.E., Cruz, F. and Montoro, V. 2001. Automatic control of extractors. *Alimentación Equipos y Tecnología*, 20, 139-149.
- Patnaik, P. 1999. *A Comprehensive Guide to the Properties of Hazardous Chemical Substances*, 2nd ed., John Wiley & Sons Publishers, New York.
- Phillips, D.H. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 443(1-2), 139–147.
- Ramesh, A., Archibong, A.E., Huderson, A.C., Diggs, D.L., Myers, J.N., Hood, D.B., Rekhadevi, P.V. and Niaz, M.S. 2012. Chapter 63 – Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Veterinary Toxicology (Second Edition)*, 797-809.
- Ranelli, A. and Martinelli, N. 1995. Integral centrifuges for olive oil extraction at the third millennium threshold, Transformation yield. *Grasas y Aceites*, 46 (4-5), 255-263.
- Ratti, C. 2008. *Advances in Food Dehydration*. CRC Press, 467, U.S.
- Rautenstrauch, J.C., Aguerre, R.N. and Mendez, H.F. 2014. Agronomic and Economic Benefits of the Application of Olive Pomace and Harvest Residues Composted with Bioaugmentation on Olive Orchards. VII International Symposium On Olive Growing Book Series: *Acta Horticulturae*, 1057, 301-307.
- Šimko, P. 2002. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *Journal of Chromatography B*, 770, 3-18.
- Sullivan, R.F., Boduszynski, M.M. and Fetzer, J.C. 1989. Molecular Transformations in Hydrotreating and Hydrocracking. *Energy Fuels*, 3, 603–612.
- Taghvaei, Z., Piravivanak, Z., Rezaei, K. and Faraji, M. 2016. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Olive and Refined Pomace Olive Oils with Modified Low Temperature and Ultrasound-Assisted Liquid–Liquid Extraction Method Followed by the HPLC/FLD. *Food Analytical Methods*, 9(5), 1220–1227.

- Toledo, R.T. 1991. Kinetics of chemical reactions in foods. In Fundamentals of Food Process Engineering, (R.T. Toledo, ed.),302-314, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Tunalıoğlu, R. 2004. Pirina Yağı. Web Adresi: <http://www.tepge.gov.tr/dosyalar/yayinlar/6179276160bb4e5eb30799db1073ca08.pdf> Erişim Tarihi: 12.10.2017.
- Üretir, G., Özilgen, M. and Katnaş, S. 1996. Effects of Velocity and Temperature of Air on the Drying Rate Constants of Apple Cubes. Journal of food engineering, 30, 339-350.
- Wang, X.C., Zhang, Y.X. and Chen, R.F. 2001.Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Different Size Fractions in Sediments from Boston Harbor, United States.Marine Pollution Bulletin , 42(11), 1139-1149.
- Xue, W. and Warshawsky, D. 2005. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. Toxicology and Applied Pharmacology, 206(1), 73-93.
- Yang,Y., Hawthorne, S.B. and Miller, D.J. 1997. Class-selective extraction of polar, moderately polar, and nonpolar organics from hydrocarbon wastes using subcritical water. Environmental Science and Technology, 31 (2), 430–437.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gizem GÖKER
Doğum Yeri : Bornova
Doğum Tarihi : 01.05.1992
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce, İtalyanca

Eğitim Durumu:

Lise : Ufuk Arslan Lisesi (2006-2010)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2010–2015)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2016 –Temmuz 2018)

Yayınlar

Çetinbaş, S., Kemeriz, F., **Göker, G.**, Biçer, İ., Velioğlu, Y.S. 2017. İnsan Mikrobiyomu: Beslenme ve Sağlık Üzerindeki Etkileri. Akademik Gıda, 15(4); 409-415.